



REPUBLIK
ÖSTERREICH
Patentamt

(10) Nummer: **AT 408 886 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 9058/97
US97009168
(22) Anmeldetag: 04.06.1997
(42) Beginn der Patentedauer: 15.08.2001
(45) Ausgabetag: 25.03.2002

(51) Int. Cl.⁷: **C08L 25/16**
C08L 23/18, 23/36

(30) Priorität:
11.06.1996 US 019556 beansprucht.

(73) Patentinhaber:
EXXON CHEMICAL PATENTS INC.
77520 BAYTOWN (US).

(54) POLYISOCYANAT-MODIFIZIERTE ISOMONOOLEFIN-PARAALKYLSTYROL-
ELASTOMERZUSAMMENSETZUNG

AT 408 886 B

(57) Diese Erfindung betrifft Elastomerzusammensetzungen und ein Verfahren zur Herstellung dieser Zusammensetzungen. Die erfindungsgemäße Elastomerzusammensetzung enthält das Reaktionsprodukt von einem oder mehreren, mit Isocyanat reaktionsfähige funktionelle Gruppen enthaltenden Elastomeren, einem oder mehreren Polyisocyanatverbindungen und einer oder mehreren, mit Isocyanat reaktionsfähige funktionelle Gruppen enthaltenden Coreaktant-Verbindungen.

Gebiet der Erfindung: Die Erfindung betrifft eine Elastomerzusammensetzung, die aus einem elastomeren Copolymer aus einem Isomonoolefin und para-Methylstyrol hergestellt ist, und ein Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung. Die erfindungsgemäße Elastomerzusammensetzung enthält das Reaktionsprodukt von einem oder mehreren Elastomeren, die mit Isocyanat reaktionsfähige funktionelle Gruppen enthalten, einer oder mehreren Polyisocyanatverbindungen und einer oder mehreren Coreaktant-Verbindungen, die mit Isocyanat reaktionsfähige funktionelle Gruppen enthalten.

Hintergrund der Erfindung: Auf Isocyanaten basierende Polymerprodukte, insbesondere Polyurethane, Polyharnstoffe und Polyamide, werden normalerweise als Beschichtungen, Klebstoffe, Elastomere, Fasern und Schaumstoffe verwendet. Diese Polymerprodukte werden als segmentierte Blockcopolymere mit harten und weichen Segmenten klassifiziert. Die harten Segmente sind normalerweise semikristalline oder amorphe polymere Isocyanatderivat-Segmente von Urethan-, Harnstoff- und/oder Amidgruppen. Diese harten Segmente werden als die hauptsächlich tragenden Komponenten segmentierter Blockcopolymerer betrachtet. Die weichen Segmente sind flexible polymere Materialien, die dem segmentierten Blockcopolymer Schlagzähigkeit verleihen. Die fertige Morphologie des segmentierten Blockcopolymer zeigt Mikrophasensegregation zwischen den harten und weichen Segmenten, da die weichen und harten Segmente chemisch verbunden, aber thermodynamisch inkompatibel sind.

Die am häufigsten verwendeten Vorläufer für weiche Segmente, Elastomere wie Polyether und Polyester, haben Sauerstoff in ihrer Hauptkette. Die diese weichen Segmente enthaltenden segmentierten Copolymere sind empfindlich gegenüber oxidativem und/oder hydrolytischem Abbau und haben geringe Alterungsbeständigkeit. Hydrophobe Materialien, wie Polybutadien mit Hydroxyl-Endgruppen, wurden verwendet, um Polyurethane und Polyharnstoffe herzustellen. Aufgrund der Gegenwart von Doppelbindungen in der Hauptkette dieser hydrophoben Elastomere haben sie jedoch sehr geringe Oxidations- und Wärmebeständigkeit.

US-PS 5162445 offenbart die Funktionalisierung von Isobutylen-co-para-Methylstyrol mit einer Anzahl nucleophiler Reagenzien, darunter Diethanolamin, was zu zwei Hydroxylgruppen pro funktionalisierter styrolhaltiger Einheit führt.

Diisocyanat wurde verwendet, um Copolymere aus Isobutylen und Styrol zu härten, wie in EP-A2-0325997 und EP-A2-0238001 beschrieben wird. Einige dieser Styroleinheiten sind durch Carbonsäurederivate und dann durch Aminoalkohole modifiziert, um die Härtung mit Isocyanat zu erleichtern. EP-A2-0325997 und EP-A2-0238001 offenbaren Diisocyanat-Härtung von Polymeren mit einem Molekulargewicht von 700 bis 200000. Keine dieser Offenbarungen erörtert jedoch die Verwendung von Isocyanaten in Kombination mit Coreaktanten, um segmentierte Copolymere zu erhalten.

Die Entwicklung einer segmentierten Blockcopolymerzusammensetzung, die die Festigkeits- und Tragfähigkeits-Charakteristika von polymeren Isocyanatderivat-Segmenten wie Polyurethan-, Polyharnstoff- oder Polyamidmaterialien sowie anderen Isocyanatderivaten aufweist, während die von einem Elastomer abgeleitete Flexibilität und Schlagzähigkeit vorhanden sind, wäre wünschenswert. Es wäre noch wünschenswerter, wenn das Elastomer gegen Degradation durch Oxidation oder Alterung beständig wäre und hohen Grad an Hydrolysebeständigkeit und Wärmebeständigkeit aufwiese. Es wäre auch wünschenswert, wenn das Elastomer in hohem Maß zu chemischer Bindung mit einem polymeren Isocyanatderivat-Segment befähigt wäre.

Zusammenfassung der Erfindung: Die Erfindung betrifft eine Elastomerzusammensetzung, umfassend ein Copolymer von Isomonoolefin mit 4 bis 7 Kohlenstoffatomen und para-Alkylstyrol, vernetzt mit einem polymeren Isocyanatderivat-Segment, und ein Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung. Die erfindungsgemäße Elastomerzusammensetzung wird gebildet durch Reaktion von einem oder mehreren Elastomeren mit mit Isocyanat reaktionsfähigen funktionellen Gruppen, einer oder mehreren Polyisocyanatverbindungen und einer oder mehreren Coreaktant-Verbindungen, die von dem Elastomer verschieden sind und auch funktionelle Gruppen aufweisen, die mit Isocyanat reagieren, aber vorzugsweise geringe oder keine Reaktivität mit den funktionellen Gruppen des Elastomers zeigen.

Die Elastomerzusammensetzung wird durch Umsetzung des funktionalisierten Elastomers, das mit Isocyanat reagierende Gruppen enthält, mit der Polyisocyanat- und der Coreaktant-Verbindung hergestellt. Die Polyisocyanatverbindung und die Coreaktant-Verbindung reagieren unter Bildung

von harten polymeren Isocyanatderivat-Segmenten. Die Polyisocyanatverbindung reagiert auch mit den funktionellen Gruppen des funktionalisierten Elastomers, was zu chemischer Bindung der harten Segmente an die Hauptkette des Elastomers führt. Diese chemische Bindung führt zur Pfropfung harter Segmente an das Elastomer und/oder Vernetzung des Elastomers.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung: Ausgangsmaterialien für die Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung schließen ein: das funktionalisierte Elastomer, eine Polyisocyanatverbindung und eine Coreaktant-Verbindung. Zusätzlich zu diesen Primärkomponenten kann die Zusammensetzung gegebenenfalls einen Katalysator und verschiedene Additive und Füllstoffe enthalten, die normalerweise beim Compoundieren von Gummi verwendet werden.

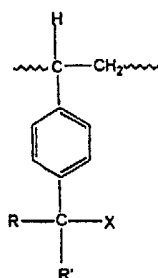
Funktionalisiertes Elastomer:

In einer Ausführungsform der Erfindung wird das funktionalisierte Elastomer durch nucleophile Substitution des Halogens eines halogenierten Elastomers durch eine nucleophile Verbindung hergestellt, die mit Isocyanat reaktionsfähige funktionelle Gruppe enthält. Bevorzugte nucleophile Verbindungen sind die, die nach der Bindung an das halogenierte Elastomer über nucleophile Substitution des Halogens nur eine mit einem Isocyanat reaktive Gruppe behalten.

Ein bevorzugtes halogeniertes Elastomer ist ein halogenhaltiges Copolymer von C₄- bis C₇-Isomonoolefin und para-Alkylstyrol (I-PAS)-Copolymer. Für elastomere Copolymerprodukte kann die para-Alkylstyroleinheit etwa 0,5 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-%, vorzugsweise etwa 1 bis etwa 25 Gew.-%, bevorzugter etwa 2 bis etwa 20 Gew.-% des Copolymers ausmachen. Der Halogengehalt des Copolymers kann über 0 bis etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,1 bis etwa 7,5 Gew.-%, bevorzugter etwa 0,2 bis etwa 5 Gew.-%, noch bevorzugter etwa 0,5 bis etwa 2 Gew.-% betragen. Das Halogen ist vorzugsweise Brom, Chlor oder Mischungen davon, bevorzugter Brom. Speziell bevorzugte Copolymere enthalten etwa 5 bis etwa 10 Gew.-% para-Alkylstyrol und etwa 1 bis etwa 2 Gew.-% Halogen, beispielsweise Brom.

Das bevorzugte Isomonoolefin ist Isobutylen. Das bevorzugte para-Alkylstyrol ist para-Methylstyrol. Bevorzugte I-PAS-Copolymere haben ein Zahlenmittel-Molekulargewicht (M_n) von mindestens etwa 25000, vorzugsweise mindestens etwa 30000, bevorzugter mindestens etwa 60000, noch bevorzugter mindestens etwa 80000. Die Copolymere haben vorzugsweise ein Verhältnis von Gewichtsmittel-Molekulargewicht (M_w) zu Zahlenmittel-Molekulargewicht (M_n), d.h. M_w/M_n , von weniger als etwa 6, vorzugsweise weniger als etwa 4, bevorzugter weniger als etwa 2,5, am bevorzugtesten etwa 2. Das durch Polymerisation dieser speziellen Monomere erhaltene bromierte I-PAS-Copolymer bildet Copolymere mit im wesentlichen homogener Zusammensetzungsverteilung. Wie durch Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurde, haben diese I-PAS-Copolymere enge Molekulargewichtsverteilungen und im wesentlichen homogene Zusammensetzungsverteilungen oder Einheitlichkeit hinsichtlich der Zusammensetzung über den gesamten Bereich der Molekulargewichte. Mindestens etwa 95 Gew.-% des I-PAS-Copolymerproduktes haben einen para-Alkylstyrolgehalt innerhalb von etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise innerhalb von etwa 7 Gew.-% des durchschnittlichen para-Alkylstyrolgehalts für die Gesamtzusammensetzung, und vorzugsweise mindestens etwa 97 Gew.-% des Copolymerproduktes haben einen para-Alkylstyrolgehalt innerhalb von etwa 10 Gew.-%, bevorzugter innerhalb von etwa 7 Gew.-% des durchschnittlichen para-Alkylstyrolgehalts für die Gesamtzusammensetzung. Diese I-PAS-Copolymere sind im wesentlichen statistische Copolymere, sodaß in einer speziellen Polymerkette die para-Alkylstyroleinheiten und die Isoolefineinheiten im wesentlichen über diese Kette zufällig verteilt sind.

Die für die Durchführung der gegenständlichen Erfindung nützlichen halogenhaltigen Copolymere haben eine im wesentlichen homogene Zusammensetzungsverteilung und enthalten die para-Alkylstyroleinheit, die durch die Formel



dargestellt wird, worin R und R' unabhängig aus der aus Wasserstoff und Alkylen bestehenden Gruppe ausgewählt sind, wobei die Alkyle vorzugsweise 1 bis 5 Kohlenstoffatome haben, und worin X ein Halogen ist, vorzugsweise ausgewählt aus der aus Brom, Chlor und Mischungen davon bestehenden Gruppe, bevorzugter Brom. Eine detaillierte Beschreibung dieser halogenhaltigen Copolymere eines C₄- bis C₇-Isomonoolefins und eines para-Alkylstyrols und eine Beschreibung eines Verfahrens zur Herstellung dieser Copolymere werden in US-PS 5162445 geoffenbart, das hier für Zwecke der US-Patentpraxis durch Bezugnahme vollständig zum Inhalt gemacht wird.

Die in dieser Erfindung verwendeten Copolymere umfassen normalerweise im wesentlichen das gleiche Verhältnis der Isoolefin- zu den para-Alkylstyrolkomponenten bei allen gewählten Fraktionen davon. Diese zufällige Verteilung von halogenierten para-Alkylstyrolmonomeren führt zu einer zufälligen Verteilung von Bindungsstellen für die polymeren Isocyanatderivat-Segmente entlang jeder I-PAS-Copolymerhauptkette und in der Endzusammensetzung. Die Hauptkette besteht primär aus einem Isoolefin mit 4 bis 7 Kohlenstoffatomen und einer zufälligen Verteilung von para-Alkylstyrolgruppen. Die Polymerhauptkette ist vollständig gesättigt und stark hydrophob. Aufgrund dieser Eigenschaften haben auf einer chemisch gebundenen Mischung von I-PAS-Copolymer und polymeren Isocyanatderivat-Segmenten basierende Zusammensetzungen verbesserte Oxidations-, Wärme- und Hydrolysebeständigkeit im Verhältnis zum Stand der Technik.

"Polymer", wie es in dieser Beschreibung und in den angehängten Ansprüchen in Verbindung mit Isocyanatderivat-Segment verwendet wird, bedeutet polymerähnlich oder mit sich wiederholenden Einheiten, wie ein Polymer. In dieser Hinsicht ist beabsichtigt, jedwedes Segment aus zwei oder mehr sich wiederholenden Einheiten einzuschließen. Beispielsweise liegt eine Diurethaneinheit innerhalb des Umfangs des Terminus "polymeres Isocyanatderivat-Segment". "Polyisocyanat" ist für die Zwecke dieser Beschreibung und der angehängten Ansprüche als Isocyanatverbindung mit zwei oder mehr Isocyanatgruppen definiert.

Aufgrund der einzigartigen Mikrostruktur des Polyisobutylenabschnitts der Hauptkette hat die Elastomerezusammensetzung dieser Erfindungsprodukte gute Dämpfungseigenschaften und niedrige Gasdurchlässigkeit. Weiters ist das Einbringen der gewünschten Funktionalitäten entlang der Polymerhauptkette erleichtert, wodurch die mit der nicht-quantitativen Natur der telechelen Endgruppenfunktionalisation zusammenhängenden Probleme überwunden werden. Das in dieser Erfindung verwendete I-PAS-Copolymer erleichtert das Einführen irgendeiner Anzahl funktioneller Gruppen entlang der Polymerhauptkette. Zwei oder mehr funktionelle Gruppen pro Hauptkette werden vorgezogen, um die chemische Bindung des Copolymers und der polymeren Isocyanatderivat-Segmente, wie Polyurethan, Polyharnstoff, Polyamide oder Mischungen davon, sicherzustellen.

Die Halogenierung eines Elastomers, gefolgt von nucleophiler Substitution des Halogens durch ein nucleophiles Reagenz, das eine mit Isocyanat reaktionsfähige funktionelle Gruppe enthält, ist ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung eines in dieser Erfindung nützlichen funktionalisierten Elastomers. Es versteht sich, daß jedwedes Verfahren, das ein Elastomer mit einer gesättigten Hauptkette und seitenständigen, mit Isocyanat reaktionsfähigen funktionellen Gruppen erzeugt, innerhalb des Umfangs dieser Erfindung liegt.

Die Reaktivität des verwendeten nucleophilen Reagenz und die Reaktionsbedingungen können variieren, wie auf diesem Gebiet gut bekannt ist. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die nucleophilen Substitutionsreaktionen vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von etwa 0°C bis etwa 200°C, bevorzugter etwa 10°C bis etwa 150°C durchgeführt, was durch die thermische Stabilität des nucleophilen Reagenz, des Basispolymers und des funktionalisierten Produktpolymers limitiert wird. Die Reaktionszeiten werden vorzugsweise so gewählt, daß die nucleophile Verdrängungsreaktion die elektrophilen Stellen des halogenierten Styrolcomonomers des elastomeren Copolymers oder das nucleophile Reagenz aufbraucht, und sie betragen normalerweise etwa 30 Sekunden bis etwa 1 Woche, vorzugsweise 5 Minuten bis etwa 24 Stunden.

Bevorzugte Lösungsmittel sind gesättigte C₄-C₇-Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe oder Tetrahydrofuran (THF). Oft ist es wünschenswert, ein polareres Co-Lösungsmittel, wie einen C₁-C₄-Alkohol, während der nucleophilen Verdrängungsreaktion hinzuzufügen, um das nucleophile Reagenz zu lösen und die Solvationsstabilisation für die nucleophile Verdrängungsreaktion vorzusehen. Aromatische Lösungsmittel, wie Benzol, Toluol und Chlorbenzol, sind bevorzugte Lösungsmittel für das Basispolymer über den gesamten Zusammensetzungsbereich und bieten ein vorteilhaftes Reaktionsmedium für viele nucleophile Verdrängungsreaktionen.

Für weitere Informationen über die Verfahren zur Herstellung dieser funktionalisierten Copolymere siehe US-PS 5162445, das für Zwecke der US-Patentpraxis hier durch Bezugnahme vollständig zum Inhalt gemacht wird.

Die den elastomeren I-PAS-Copolymeren angehängten funktionellen Gruppen sind jede Gruppe, die mit Isocyanat reaktionsfähig ist, vorzugsweise Hydroxyl-, Amin- und/oder Carboxylgruppen, bevorzugter Hydroxylgruppen. Geeignete Hydroxylgruppen enthaltende nucleophile Reagenzien sind aliphatischer Aminoalkohol, der primäre oder sekundäre Aminogruppen enthält, wie Ethanolamin, Diethanolamin, Diisopropanolamin, 2-(Methylamino)ethanol, 2-(Ethylamino)ethanol. Aliphatischer Aminoalkohol, der sekundäre Aminogruppen enthält, wird bevorzugt. Andere geeignete Hydroxylgruppen enthaltende nucleophile Reagenzien sind Alkylammonium- und/oder Metallphenolate, wie 2-(Hydroxyethoxy)phenolat, Benzylalkohol-Phenolat oder Carboxylat. Bevorzugte Aminogruppen enthaltende nucleophile Reagenzien sind aliphatische oder cycloaliphatische Amine wie Propylamin, Butylamin, Hexylamin oder Cyclohexylamin. Andere geeignete Aminogruppen enthaltende nucleophile Reagenzien sind Alkylammonium/Metallphenolate oder -carboxylate. Bevorzugte Carboxylgruppen enthaltende nucleophile Reagenzien sind Alkylammonium- und/oder Metallmonocarboxylate von Dicarbonsäuren, wie Tetramethyl-, Tetraethyl-, Tetrabutyl-ammoniummonocarboxylat von Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure. In einer Ausführungsform ist die Menge der von dem funktionalisierten Copolymer hängenden funktionellen Gruppen vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 5 Mol-%, bevorzugter 0,2 bis 2 Mol-%, noch bevorzugter 0,3 bis 1,5 Mol-% des funktionalisierten Copolymers. Der Halogengehalt des funktionalisierten Polymers beträgt vorzugsweise weniger als 2 Mol-%, bevorzugter weniger als 1 Mol-%, noch bevorzugter weniger als 0,1 Mol-%, am bevorzugtesten weniger als 0,01 Mol-% des funktionalisierten Copolymers.

In dieser Erfindung nützliche funktionalisierte Elastomere können auch nach anderen Verfahren hergestellt werden, wie - ohne darauf eingeschränkt zu sein - die oxidative Funktionalisierung von Alkylstyrol enthaltenden Copolymeren, geoffenbart in U.S.S.N. 08/628416, eingereicht am 5. April 1996, und die Funktionalisierung von Copolymeren durch Metallierung, geoffenbart in U.S.S.N. 08/444950, eingereicht am 19. Mai 1995, wobei diese Offenbarungen für Zwecke der US-Patentpraxis hier durch Bezugnahme vollständig zum Inhalt gemacht werden.

30 Polyisocyanatverbindung:

In dieser Erfindung nützliche Polyisocyanatverbindungen sind polyfunktionelle Isocyanatverbindungen, vorzugsweise organische Isocyanatverbindungen, die 2 bis 4 Isocyanatgruppen, vorzugsweise 2 Isocyanatgruppen enthalten. Bevorzugte organische Isocyanate schließen aliphatische Diisocyanate, cycloaliphatische Diisocyanate und aromatische Diisocyanate ein, sind aber nicht auf diese eingeschränkt. Aliphatische Diisocyanate sind Trimethylen-, Tetramethylen-, Pentamethylen-, Hexamethylen- und Dodecamethylen-diisocyanat. Beispiele für cycloaliphatische Diisocyanate sind 1,4-Diisocyanat-cyclohexan, 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat (auch Isophorondiisocyanat genannt) und 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat. Beispiele für aromatische Diisocyanate sind Tolylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Phenylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und Naphthalindiisocyanat. Unter den obigen organischen Polyisocyanaten werden die aliphatischen und cycloaliphatischen organischen Polyisocyanate vorgezogen.

Polymere Polyisocyanate, wie die, die Dimere und Trimere eines Isocyanats enthalten, können auch verwendet werden. Insbesondere polymere Polyisocyanate, wie die, die Dimere oder Trimere von Tolylendiisocyanat oder 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat enthalten, können auch verwendet werden. Solche dimeren Verbindungen enthalten Uretidindiongruppen, und die trimeren Verbindungen enthalten Triisocyanuratgruppen, erhalten durch Dimerisation oder Trimerisation von Isocyanat. Polymere Polyisocyanate wie Dimere, Trimere, Pentamere von Tolylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat sind ebenfalls geeignet.

Die bei der Durchführung dieser Erfindung verwendeten Polyisocyanate können freie oder blockierte Isocyanate sein. Für Zwecke dieser Beschreibung und der angehängten Ansprüche ist ein blockiertes Isocyanat ein Addukt einer Polyisocyanatverbindung mit einem Isocyanat-Blockiermittel in äquivalenten Molverhältnissen von Isocyanatgruppen zu blockierenden Gruppen. Ein unblockiertes Isocyanat ist eine -NCO-Gruppe, die in einer durch Wärme eingeleiteten Reaktion von ihrem blockierenden Mittel befreit wurde.

55 Typische blockierende Mittel sind Verbindungen, die ein aktives Wasserstoffatom enthalten,

wie die auf der Basis von Phenolen, Lactamen, Alkoholen, Mercaptanen, Imiden, Imidazolen, Aminen, Harnstoffen, Carbaminsäuresalzen, Oximen, Sulfiten, und aktives Methylen, z.B. Diethylmalonat, Ethylacetoacetat, Acetylaceton etc. Weiters sind geeignete Isocyanat-Blockiermittel typischerweise monofunktionelle, sauren Wasserstoff enthaltende Verbindungen oder aktives Methylen enthaltende Verbindungen, die mit Isocyanatgruppen reaktionsfähig sind und bei Temperaturen zwischen 100°C und 200°C die Blockierung der Isocyanatfunktion aufgeben. Geeignete blockierende Mittel sind beispielsweise auf Oximbasis, wie Acetoxim, Methylethylketoxim, Cyclohexanoxim, auf Lactambasis, wie ϵ -Caprolactam, δ -Valerolactam, γ -Butyrolactam, auf Phenolbasis, wie Phenol, Cresol, tert-Butylphenol, auf Imidbasis, wie Succinimid, Phthalimid, Maleimid, auf Carbamatbasis, wie Phenyl-N-phenylcarbammat, 2-Oxazolidon. Geeignete blockierende Mittel schließen auch Verbindungen auf der Basis von aktivem Methylen ein, wie Diethylmalonat, Ethylacetoacetat, Methylacetoacetat, Acetylaceton etc. Blockierte Isocyanate werden in "Progress in Organic Coatings", Vol. 3, pp. 73-79 (1975) und Vol. 9, pp. 3-28 (1981) von Z.W. Wicks jr. geoffenbart, das hier für Zwecke der US-Patentpraxis durch Bezugnahme zum Inhalt gemacht wird.

Wenig flüchtige, hochsiedende blockierende Mittel werden vorgezogen, um ihre Verflüchtigung während des Erhitzens und/oder Härtens zu minimieren. Die Art des zu verwendenden blockierenden Mittels wird auch bestimmt durch die Geschwindigkeit, mit der die Blockierung bei einer gegebenen Härtungstemperatur aufgehoben wird. Beispielsweise ist bekannt, daß auf Oxim basierende blockierende Mittel die Blockierung bei niedrigerer Temperatur aufgeben als Mittel auf Phenolbasis.

Ein sehr geeignetes blockierendes Mittel für die Verwendung in dieser Erfindung ist ϵ -Caprolactam.

Ein besonders geeignetes blockiertes Polyisocyanat ist 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat (auch Isophorondiisocyanat genannt und IPDI abgekürzt), und es enthält 15 Gew.-% Isocyanat, wobei alle Isocyanatfunktionen durch ϵ -Caprolactam blockiert sind. Solche Verbindungen werden im US-Patent 4302351 beschrieben, das hier für Zwecke der US-Patentpraxis vollständig zum Inhalt gemacht wird.

Coreaktant-Verbindung:

Der "Coreaktant" oder "Kettenverlängerer" ist ein relativ kleines, üblicherweise difunktionelles Molekül. Wenn der Coreaktant und das Polyisocyanat unter Reaktionsbedingungen vereinigt werden, reagieren sie unter Bildung von Strukturen, die reich an Isocyanatderivat-Einheiten sind, wie Urethan, Harnstoff oder Amid. Für weitere Informationen über Kettenverlängerer siehe Kap. 15 in "Rubber Technology", Morton, 3. ed., 1995.

In einer Ausführungsform ist die Coreaktant-Verbindung eine Verbindung mit niedrigem Molekulargewicht, vorzugsweise weniger als 1000 Dalton, die mindestens 2 oder bevorzugter 2 bis 4, vorzugsweise 2 mit Isocyanat reaktionsfähige funktionelle Gruppen enthält. Bevorzugte funktionelle Gruppen sind eine oder eine Mischung von Hydroxyl-, Amin- und Carboxylgruppen. Vorzugsweise wird die Coreaktant-Verbindung so ausgewählt, daß die funktionellen Gruppen des Coreaktanten nicht mit den funktionellen Gruppen des funktionalisierten Elastomers reaktionsfähig sind. Bevorzugte Coreaktanten sind Diole, Diamine, Dicarbonsäuren, Verbindungen mit gemischter Funktionalität, wie Aminoalkohole, oder Mischungen davon, mit der Maßgabe, daß bei Vorliegen einer Mischung die einzelnen Coreaktanten unter den Bedingungen, die für die Reaktion der Coreaktant-Verbindung mit dem Isocyanat angewendet werden, nicht untereinander reaktionsfähig sind.

Vorzugsweise ist der Coreaktant ein niedrig-molekulargewichtiger, kurzkettiger Alkohol, Amin, Aminoalkohol, Dicarbonsäure oder Mischungen davon, mit Isocyanat, aber nicht untereinander bei den für die zur Umsetzung der Coreaktant-Verbindung mit dem Polyisocyanat angewendeten Bedingungen reaktionsfähig. Bevorzugte Coreaktant-Verbindungen haben ein Molekulargewicht von etwa 60 bis etwa 500, bevorzugter etwa 70 bis etwa 400, noch bevorzugter etwa 80 bis etwa 350, am bevorzugtesten etwa 80 bis etwa 300. Bevorzugte Alkohole haben mindestens 2 Hydroxylgruppen und können 4 oder mehr haben. Bevorzugte Amine haben mindestens 2 Amingruppen und können 4 oder mehr haben. Bevorzugte Aminoalkohole enthalten mindestens eine funktionelle Amingruppe und mindestens eine funktionelle Hydroxylgruppe, und die Gesamtzahl der funktionellen Gruppen pro Molekül kann 4 oder mehr betragen.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform schließen die Coreaktanten folgende ein, ohne darauf eingeschränkt zu sein: Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 2-Methyl-1,3-propandiol, Neopentylglykol, 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, Cyclohexandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol und Dibutylenglykol, Hexantriol, Trimethylethan, Trimethy-

lolpropan, Pentaerythrit. Ethoxyliertes Diol oder Triol, wie ethoxyliertes Trimethylolpropan, können ebenfalls verwendet werden. Das sind durch Alkoxylierung eines Polyalkohols, wie Glycerol oder Sorbitol, mit Propylenoxid und Ethylenoxid hergestellte Polyether, sie enthalten mindestens zwei Hydroxylendgruppen, haben ein Molekulargewicht zwischen etwa 280 und etwa 6000 und sind gekennzeichnet durch eine Hydroxylzahl zwischen etwa 25 bis 600 mg KOH/g. Geeignete Polyether-Polyole in dieser Erfindung sind Verbindungen mit einem Molekulargewicht unter 500. Bevorzugte Coreaktanten sind die nichtalkoxylierten Polyole mit niedrigem Molekulargewicht, sie führen zu Polymersegmenten, die wegen der hohen Konzentration an in der Polymerkette durch Reaktion mit einem Polyisocyanat gebildeten Urethangruppen hart und steifer sind. Mischungen von zwei oder mehr Polyolen können ebenfalls verwendet werden.

Verfahren:

In einer bevorzugten Ausführungsform werden das Polyisocyanat und der Coreaktant zu einer Lösung von funktionalisiertem Elastomer unter Rühren zugesetzt. Jede Flüssigkeit, die ein Lösungsmittel für das funktionale Elastomer, aber nicht mit Isocyanat reaktionsfähig ist, kann verwendet werden. Nützliche Lösungsmittel für diesen Zweck sind polare Lösungsmittel, wie Tetrahydrofuran (THF), halogenierte Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel, wie Methylenchlorid, Chloroform, Chlorbenzol und dergleichen, oder nichtpolare Lösungsmittel, wie Aliphate, Cycloaliphate und aromatische Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel. Bevorzugte Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel sind Pentan, Hexan, Cyclohexan, Benzol, Toluol und Xylol. Die verwendete Menge Lösungsmittel ist so, daß die Viskosität der funktionalen Elastomerlösung nicht zu hoch ist, die Lösungskonzentration wird typisch 2 bis 50% sein, in Abhängigkeit vom Molekulargewicht des Elastomers.

Der Coreaktant und das Polyisocyanat können der funktionalen Elastomerlösung in irgendeiner Reihenfolge oder gleichzeitig zugesetzt werden. Vorzugsweise wird das Polyisocyanat der Elastomerlösung zuerst zugesetzt, gegebenenfalls mit einem Katalysator, und unter ausreichendem Rühren umgesetzt. Bevorzugte Reaktionsbedingungen beinhalten eine Reaktionszeit im Bereich von etwa 30 Sekunden bis 4 Stunden, vorzugsweise 1 Minute bis 5 Stunden, bevorzugter etwa 2 Minuten bis etwa 1 Stunde, am bevorzugtesten etwa 10 Minuten bis etwa 30 Minuten; eine Reaktionstemperatur von 150°C oder weniger, vorzugsweise 100°C oder weniger, bevorzugter 80°C oder weniger, um ein Elastomer herzustellen, das funktionelle Isocyanatgruppen enthält, bevor der Coreaktant zugegeben wird. Der Coreaktant wird unter Mischen zugesetzt, und die Reaktion wird etwa 30 Sekunden bis etwa 24 Stunden, vorzugsweise etwa 1 Minute bis etwa 10 Stunden, bevorzugter etwa 2 Minuten bis etwa 5 Stunden, noch bevorzugter etwa 10 Minuten bis etwa 4 Stunden bei 150°C oder weniger, vorzugsweise 100°C oder weniger, bevorzugter 80°C oder weniger fortgesetzt. Die Viskosität der Lösung steigt während der Reaktion kontinuierlich an. Nach der gewünschten Reaktionszeit, wie sie durch den Viskositätsanstieg der Mischung festgelegt wird, wird die Mischung dann in eine Form transferiert oder auf eine Fläche aufgetragen und das Lösungsmittel abgedampft. Das Material wird auf 50°C bis 120°C erhitzt, um alle Lösungsmittelsuren zu entfernen, wobei eine Elastomerzusammensetzung erhalten wird. Der Reaktionsdruck ist an keiner Stufe des Verfahrens kritisch, er ist typisch bei oder nahe Atmosphärendruck, aber in Anwendungen wie Formpressen und Spritzgießen können höhere Drücke angewendet werden.

Das Molverhältnis der Isocyanatgruppen zur Gesamtheit der mit Isocyanat reaktionsfähigen funktionellen Gruppen in der Coreaktant-Verbindung und in dem funktionalisierten Elastomer beträgt vorzugsweise etwa 0,9:1 bis etwa 1,2:1, bevorzugter 0,95:1 bis etwa 1,1:1, noch bevorzugter etwa 1:1 bis etwa 1,05:1.

Das Molverhältnis der Isocyanatgruppen zu den mit Isocyanat reaktionsfähigen funktionellen Gruppen in dem funktionalisierten Elastomer beträgt vorzugsweise mindestens 10:1, bevorzugter mindestens 15:1, noch bevorzugter mindestens 20:1.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform werden ein funktionalisiertes Elastomer, ein blockiertes Polyisocyanat und ein Coreaktant zuerst vermischt und danach bei erhöhter Temperatur umgesetzt. Wenn ein blockiertes Polyisocyanat verwendet wird, reagiert das Isocyanat nicht mit den funktionellen Gruppen des funktionalisierten Elastomers oder der Coreaktant-Verbindung, bis die Mischung der Komponenten auf eine Temperatur erhitzt wird, die über jener liegt, bei der die Blockierung des Isocyanats aufgehoben wird. Das ermöglicht, daß die Komponenten ohne Zugabe von Lösungsmittel in einer herkömmlichen Gummimischvorrichtung wie einem Brabender^R-Mischer oder einer Zweiwalzen-Gummimühle vermischt werden. Das funktionalisierte Elastomer wird

vorzugsweise zuerstzugegeben, dann können verschiedene Gummi-Compoundieradditive und Füllstoffe zugegeben werden, wie beispielsweise Ruß, Tone, Siliciumdioxid und dergleichen, die üblicherweise bei der Gummi-Compoundierung eingesetzt werden. Dann wird der Coreaktant vorzugsweise langsam und stufenweise zugesetzt, wobei zum kräftigen und gleichmäßigen Dispergieren des Coreaktanten und der anderen Komponenten ohne übermäßigen Wärmearaufbau gemischt wird. Die Mischzeit hängt von der Art der verwendeten Gummimischhausrüstung statt, und sie ist typisch etwa 4 bis etwa 10 Minuten bis zur Vollständigkeit. Das blockierte Polyisocyanat wird dann als letztes zugesetzt und das Mischen fortgesetzt, typischerweise etwa 1 bis etwa 3 Minuten, um gute Dispersion sicherzustellen. In diesem Mischungsschritt sollten die Komponenten auf eine Temperatur erhitzt werden, die nicht höher ist als die Temperatur, bei der die Blockierung des blockierten Isocyanats in signifikantem Ausmaß aufhört, vorzugsweise 150°C oder weniger, bevorzugter 140°C oder weniger, noch bevorzugter 130°C oder weniger. Danach wird die Mischung in eine beheizte Härtingsform transferiert, wo die Blockierung des Polyisocyanats entfernt und die Reaktion mit dem funktionalen Elastomer und Coreaktanten durchgeführt werden kann. Eine bevorzugte Temperatur für die Beseitigung der Blockierung und die Reaktion von Isocyanat liegt im Bereich von 150°C bis 200°C, bevorzugter im Bereich von 160°C bis 190°C, noch bevorzugter im Bereich von 170°C bis 180°C. Die Temperatur und die Zeit zum Beenden der Reaktion können unter Verwendung eines Monsanto Schwingrheometers und den in ASTM D 2084, die hier für Zwecke der US-Patentpraxis durch Bezugnahme zum Inhalt gemacht wird, im Detail beschriebenen Methoden bestimmt werden.

Wenn in Abwesenheit von Lösungsmittel gemischt wird, werden das funktionalisierte Elastomer, das blockierte Polyisocyanat und der Coreaktant in Anteilen vermischt und umgesetzt, sodaß der Gehalt an funktionalisiertem Elastomer 70 bis 95 Gew.-%, bevorzugter 80 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der vermischten Komponenten, beträgt.

Es kann auch ein Katalysator zugesetzt werden. Zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit des Isocyanats oder zur Senkung der Reaktionstemperatur nützliche Katalysatoren sind, ohne darauf eingeschränkt zu sein, u.a. tertiäre Amine, wie 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) oder N,N'-Dialkylpiperazin, N,N'-Dialkylpiperidin oder zinnhaltige Verbindungen, wie Dibutylzinndilaurat (DBTDL), Zinn(II)-octoat oder Dioctylzinnthiocarboxylat.

Geeignete Mengen des gegebenenfalls verwendeten Katalysators enthalten ein Molverhältnis von Katalysator zu Isocyanat, das in dem Härtungsmittel enthalten ist, von 0,01 bis 0,3, vorzugsweise von 0,05 bis 0,2. Wenn er verwendet wird, kann der Katalysator zuerst mit dem Polymer vermischt oder als letzter Bestandteil zugesetzt werden.

Verschiedene Gummi-Compoundieradditive und Füllstoffe können zu dem Polymer zugesetzt werden. Nicht einschränkende Beispiele enthalten Füllstoffe, wie Ruß, Talk, Tone, Siliciumdioxid, Pigmente und dergleichen, nichtreaktive Verarbeitungssöle und geeignete optionale Additive, darunter Antioxidantien, Antistatika, Verarbeitungshilfsstoffe, Weichmacher und dergleichen, die herkömmlich bei der Gummi-Compoundierung verwendet werden. Die Reihenfolge und die Bedingungen des Mischens, die angewendet werden, primär für Zwecke der gründlichen und gleichmäßigen Dispergierung aller Komponenten der Zusammensetzung in der Polymerlösung ohne übermäßigen Wärmearaufbau, sind auf diesem Gebiet gut bekannt.

Elastomerzusammensetzung:

Der Coreaktant reagiert mit Polyisocyanaten zur Bildung polymerer Isocyanatderivat-Segmente, die Urethan, Harnstoff, Amid oder eine Mischung von zwei oder mehreren dieser Einheiten enthalten, und die harten Segmente sind vorzugsweise Polyurethan, Polyharnstoff oder Polyamid. Die chemische Bindung zwischen der Elastomer-Hauptkette und den harten Segmenten erfolgt über die Reaktion zwischen den funktionellen Gruppen des Elastomers und den Isocyanatgruppen der Polyisocyanatverbindungen. Alkohole reagieren mit den Isocyanaten unter Bildung von Urethaneinheiten, Amine reagieren mit Polyisocyanaten unter Bildung von Harnstoffeinheiten und Carboxyle reagieren mit Polyisocyanaten unter Bildung von Amideinheiten.

Die resultierende Elastomerzusammensetzung, die mit blockierten oder freien Polyisocyanatderivaten hergestellt wird, hat vorzugsweise einen Gehalt an polymerem Isocyanatderivat-Segment im Bereich von etwa 1 bis etwa 50 Gew.-%, bevorzugter im Bereich von etwa 5 bis etwa 40 Gew.-%, noch bevorzugter im Bereich von etwa 10 bis etwa 30 Gew.-%.

Die resultierende Elastomerzusammensetzung hat vorzugsweise einen Elastomergehalt im

Bereich von etwa 50 bis etwa 99 Gew.-%, bevorzugter im Bereich von etwa 20 bis etwa 95 Gew.-%, noch bevorzugter im Bereich von etwa 70 bis etwa 90 Gew.-%.

Die resultierende Elastomerzusammensetzung ist zu mindestens 70 Gew.-% unlöslich, vorzugsweise mindestens 75 Gew.-% unlöslich, bevorzugter mindestens 80 Gew.-% unlöslich, noch bevorzugter mindestens 90 Gew.-% unlöslich, am bevorzugtesten mindestens 95% unlöslich, wenn in THF bei 50°C mindestens 48 Stunden eingeweicht wird.

Polymere Isocyanatderivat-Segmente der Elastomerzusammensetzung gemäß dieser Erfindung haben vorzugsweise einen Schmelzpunkt (T_m) gemäß Differentialscanningkalorimetrie (DSC) von mehr als 100°C, bevorzugter mehr als 150°C, noch bevorzugter mehr als 200°C.

Die Elastomerzusammensetzung hat vorzugsweise eine Glasübergangstemperatur (T_g) gemäß DSC von etwa -80°C bis etwa 0°C, vorzugsweise weniger als etwa -25°C, bevorzugter weniger als etwa -40°C, noch bevorzugter weniger als -50°C.

Die erfindungsgemäße Elastomerzusammensetzung hat einen dynamischen Elastizitätsmodul zwischen etwa 0°C, gemessen mit einem Polymer Labs™ Mark II DMTA Instrument bei einer Frequenz von 10 Hz, vorzugsweise größer als 1 MPa bis zu 1000 MPa, bevorzugter größer als 2 MPa, noch bevorzugter größer als 4 MPa, noch bevorzugter größer als 6 MPa, am bevorzugtesten größer als 10 MPa.

Zusätzlich zu dem Elastomer, dem Isocyanat und dem Coreaktanten können andere Verbindungen, die in den segmentierten/Copolymer-Zubereitungen, die zu den Elastomerzusammensetzungen führen, verwendet werden, Katalysator und Treibmittel einschließen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zeigen sehr gute Festigkeitseigenschaften, und dynamische mechanische Eigenschaften werden über einen breiten Temperaturbereich beibehalten. Diese Zusammensetzungen zeigen sehr geringes Quellen in Öl und haben somit nützliche Eigenschaften hinsichtlich der Ölbeständigkeit. Außerdem führt die gesättigte Kohlenwasserstoff-Hauptkette des elastomeren Copolymers zu verbesserter Oxidations- und Wärmebeständigkeit im Vergleich zu Polyestern und Polyethern. Die hydrophobe Natur des in dieser Erfindung verwendeten elastomeren Copolymers verleiht diesen Produkten auch ausgezeichnete Hydrolysebeständigkeit. Andere nützliche Eigenschaften der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind hohe Dämpfung der compoundingierten Elastomere und niedrige Gasdurchlässigkeit von Folien oder Membranen.

Diese Materialien sind für eine Vielzahl von Anwendungen nützlich, wie Weichschäume, Elastomere, Beschichtungen, Klebstoffe, Dichtungsmaterialien, Membranen, Bindemittel und dergleichen. Endverbraucheranwendungen enthalten Isolierungsmaterialien, Auskleidung für Behälterabschlußvorrichtungen, Schuhsohlen, Einbettungsverbindungen oder Schalldämpfungskissen.

Im folgenden finden sich Beispiele von Variationen innerhalb des Schutzbereichs der Erfindung. Die Isoolefin- und Alkylstyrolmonomere in dem elastomeren Copolymer können homogen über das gesamte Copolymer sein, oder sie sind Mischungen von Monomeren, die den angeführten Parametern entsprechen. Das elastomere Copolymer kann ein einziges Copolymer oder ein Blend elastomerer Copolymerer sein, wobei jede Blend-Komponente innerhalb der angeführten Parameter für das elastomere Copolymer liegt. Jede Komponente von Polyisocyanat und Coreaktant-Verbindung kann auch homogen sein oder eine Mischung von Verbindungen innerhalb der definierten

BEISPIELE

Die isobutylenhaltigen Ausgangspolymere für die Synthese der Polymere A, B, C, D und E, die in den Beispielen dieser Erfindung verwendet werden, sind Copolymere von Isobutylen, para-Methylstyrol (PMS) und Brom-para-methylstyrol (BrPMS). Es wurden drei Sorten für die Synthese der Polymere in den Beispielen dieser Erfindung verwendet. Die Sorten EDMX 89-1 und EDMX 90-10 werden von Exxon Chemical Europe, Inc. und Exxon Chemical Company (Houston, Texas) unter dem Markennamen EXXPRO™ vertrieben. Die Zusammensetzungen der EXXPRO™-Copolymere und des Copolymers X, die in dieser Erfindung verwendet werden, zeigt die Tabelle 1.

Tabelle 1
Ausgangspolymere

Copolymer	X	EDMX 89-1	EDMX 90-10
Isobutylen, Mol-% (Gew.-%)	97,88 (94,91)	97,47 (93,93)	96,29 (91,02)
para-Methylstyrol (PMS), Mol-% (Gew.-%)	1,53 (3,12)	1,85 (3,76)	2,51 (5,0)

Monobrom-PMS (BrPMS), Mol-% (Gew.-%)	0,59 (1,97)	0,68 (2,31)	1,2 (3,98)
Durchschnittl. Mw (GPC)	332.535	330.000	305.000
Durchschnittl. Mn (GPC)	90.980	125.000	161.000

Synthese von Polymer A

Das Polymer A ist ein Isobutylen-para-Methylstyrol(I-PMS)-Copolymer, das seitenständige Hydroxylfunktionalität aufweist, erhalten durch nucleophile Substitution am Copolymer X unter Verwendung von 2-(Methylamino)ethanol als nucleophilem Reagenz. Eine Portion von 10 g des Copolymers X wurde in einem 160 ml Toluol und 30 ml Tetrahydrofuran (THF) enthaltenden Lösungsmittelgemisch gelöst. Diese Polymerlösung wurde unter Rühren in ein Reaktionsgefäß gegeben, das 0,71 g 2-(Methylamino)ethanol (9,45 mol/mol Br) enthält. Das Reaktionsgemisch wurde 4 Stunden zwischen 60°C und 65°C gehalten. Dann wurde das Polymer durch Fällung in Methanol erhalten. Das Polymer wurde durch Waschen und Kneten in Methanol zur vollständigen Entfernung von nicht umgesetztem 2-(Methylamino)ethanol weiter gereinigt und dann bei 60°C unter Vakuum getrocknet. Das Polymer enthält kein Monobenzylbrom, und die Analyse, wie sie in der Tabelle 2 zusammengefaßt ist, zeigt im wesentlichen vollständige Umwandlung von Monobenzylbrom in Methylaminoethanol-Funktionalität.

Synthese von Polymer B

Das Polymer B ist ein I-PMS-Copolymer, das seitenständige Hydroxylfunktionalität aufweist, erhalten durch die gleiche Methode wie im Polymer A. Eine Portion von 5 g des Copolymers X wurde in 50 ml THF gelöst und auf 50°C bis 55°C erhitzt. Dann wurden 0,354 g 2-(Methylamino)ethanol (10 mol/mol Br) unter Rühren der Polymerlösung zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stunden zwischen 50°C und 55°C gehalten. Das Polymer wurde nach der beim Polymer A beschriebenen Methode gewonnen, getrocknet und gereinigt. Das Polymer B enthält gemäß ¹H-NMR-Analyse kein Monobenzylbrom. Die Analyse des Polymers B wird in der Tabelle 2 gezeigt.

Synthese von Polymer C

Eine 5-g-Portion des Copolymers EMDX 89-1 wurde in einem 80 ml Toluol und 20 ml THF enthaltenden Lösungsmittelgemisch gelöst. Es wurde eine 0,561-g-Portion 2-(Methylamino)ethanol (12,7 mol/mol Br) unter Rühren zu der Polymerlösung zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stunden zwischen 50°C und 55°C gehalten. Das Polymer wurde nach der gleichen Methode gewonnen, getrocknet und gereinigt, wie beim Polymer A beschrieben. Das Polymer enthält gemäß ¹H-NMR-Analyse kein Monobenzylbrom. Die Analyse des Polymers C wird in der Tabelle 2 gezeigt.

Synthese von Polymer D

Das Polymer D ist ein I-PMS-Copolymer, das seitenständige sekundäre Aminfunktionalität enthält, erhalten durch Substitution des Benzylbroms des Copolymers X durch Alkylamin. Eine 5,0-g-Portion des Copolymers X wurde in 100 ml THF gelöst, und diese Lösung wurde unter Rühren in ein Reaktionsgefäß zugegeben, das eine 0,5-g-Portion n-Hexylamin (10 mol/mol Br) enthält. Dieses Reaktionsgemisch wurde 15 Stunden zwischen 60°C und 63°C gehalten. Das Polymer wurde dann wie oben beschrieben gewonnen, gewaschen und getrocknet. Die Analyse des Polymers D wird in der Tabelle 2 gezeigt.

Synthese von Polymer E

Das Polymer E ist ein I-PMS-Copolymer, das seitenständige Hydroxylfunktionalität enthält, erhalten durch nucleophile Substitution des Monobenzylbroms mit 2-(2-Hydroxyethoxy)phenolat als nucleophilem Reagenz. 30 g EXXPRO™ EDMX 89-1 Copolymer wurden in 525 ml Cyclohexan gelöst. In einem separaten Behälter wurden 1,11 g 2-(2-Hydroxyethoxy)phenol (7,2 mmol, 2,05 mol pro mol Benzylbrom) in 10 ml Tetrahydrofuran (THF) gelöst, und zu dieser Lösung wurden 6,8 ml 1 M Methanollösung von Tetrabutylammoniumbromid (6,8 mmol, 1,934 mol pro mol Benzylbrom) zugesetzt. Diese Mischung wurde 15 min gerührt und zu der I-PMS-Copolymerlösung unter intensivem Rühren zugegeben. Der Behälter wurde mit weiteren 65 ml THF gespült, und die Waschflüssigkeit wurde zu der I-PMS-Copolymerlösung zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf 60°C bis 65°C erhitzt und 2-4 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Das funktionalisierte Polymer wurde dann durch Fällung in Methanol gewonnen. Das Polymer wurde weiter durch Waschen und Kneten in Methanol zur vollständigen Entfernung von nicht umgesetztem 2-(2-Hydroxyethoxy)phenolat und Tetrabutylammoniumhydroxid gereinigt und dann unter Vakuum bei 80°C getrocknet. Das Polymer enthält kein Monobenzylbrom, und die ¹H-NMR-Analyse, wie sie in der

Tabelle 2 zusammengefaßt ist, zeigt im wesentlichen vollständige Umwandlung des Monobenzylbroms in 2-(2-Hydroxyethoxy)phenoxy-Funktionalität.

Synthese von Polymer F

Das Polymer F ist ein I-PMS-Copolymer, das seitenständige Hydroxylfunktionalität enthält, erhalten durch nucleophile Substitution des Monobenzylbroms mit 2-(2-Hydroxyethoxy)phenolat als nucleophilem Reagenz. Eine 30-g-Portion EXXPRO™ EDMX 90-1 Copolymer wurden in 525 ml Cyclohexan gelöst. In einem separaten Behälter wurden 0,64 g 2-(2-Hydroxyethoxy)phenol (4,15 mmol, 0,685 mol pro mol Benzylbrom) in 10 ml THF gelöst, und zu dieser Lösung wurden 3,8 ml 1 M Methanollösung von Tetrabutylammoniumhydroxid (3,8 mmol, 0,627 mol pro mol Benzylbrom) zugesetzt. Diese Mischung wurde 15 min gerührt und zu I-PMS-Copolymerlösung unter intensivem Rühren zugegeben. Der Behälter wurde mit weiteren 65 ml THF gespült, und die Waschflüssigkeit wurde zu der I-PMS-Copolymerlösung zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2 Stunden zwischen 60°C und 65°C gehalten. Das funktionalisierte Polymer wurde dann durch Fällung in Methanol gewonnen. Das Polymer wurde weiter durch Waschen und Kneten in Methanol gereinigt und dann unter Vakuum bei 50°C getrocknet. Die ¹H-NMR-Analyse ist in der Tabelle 2 zusammengefaßt.

Synthese von Polymer G

Das Polymer G ist ein I-PMS-Copolymer, das seitenständige Carboxylfunktionalität enthält, erhalten durch nucleophile Substitution des Monobenzylbroms mit einem Monocarboxylat einer Dicarbonsäure als nucleophilem Reagenz. Eine 50-g-Portion EXXPRO™ EDMX 89-1 Copolymer wurde in 900 ml THF gelöst und die Lösung auf 60°C erhitzt. In einem separaten Behälter wurden 13,92 g Sebacinsäure (68,8 mmol, 11,74 mol pro mol Benzylbrom) in 250 ml THF gelöst. Dann wurde eine 20,65-ml-Portion einer 1 M Methanollösung von Tetrabutylammoniumhydroxid (20,65 mmol, 0,30 mol pro mol Disäure) unter Rühren zugesetzt. Diese Suspension wurde zu der Polymerlösung mit 60°C unter Rühren zugesetzt und 6 Stunden bei 60°C bis 65°C reagieren gelassen. Am Ende der Reaktion wurden 5 cm³ einer 37%igen wäßrigen Lösung HCl zugesetzt, um das Carboxylat in die Säure überzuführen. Das Polymer wurde dann durch Fällung in einem 50/50 Methanol/Aceton-Gemisch gewonnen. Das Polymer wurde weiter durch Waschen und Kneten in Methanol gereinigt und dann unter Vakuum bei 70°C getrocknet. Etwa 89% des Benzylbroms, das in dem para-Methylstyrol vorhanden war, ist in das Säurederivat als PMS-OCO-(CH₂)₈-COOH übergeführt.

Tabelle 2
Funktionalisierte Polymere

Polymer	A		B		C		D		E		F		G	
	Mol-%	Gew-%	Mol-%	Gew-%	Mol-%	Gew-%	Mol-%	Gew-%	Mol-%	Gew-%	Mol-%	Gew-%	Mol-%	Gew-%
¹ H-NMR														
Isobutylene	97,92	95,03	98,16	95,55	97,59	92,28	98,0	95,01	98,14	92,95	96,68	90,90	97,53	92,82
p-Methylstyrol (PMS)	1,51	3,10	1,31	2,70	1,77	3,60	1,48	3,03	1,85	3,75	2,09	4,13	1,78	3,57
Monobrom-PMS (BrPMS)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,48	1,59	0,077	0,26
Methylaminoethanol-PMS	0,57	1,88	0,53	1,75	0,642	2,12	0	0	0	0	0	0	0	0
n-Hexyl-NH-PMS	0	0	0	0	0	0	0,52	1,96	0	0	0	0	0	0
2-(2-Hydroxyethoxy)phenoxy-PMS	0	0	0	0	0	0	0	0	0,66	3,05	0,75	3,38	0	0
HOOC-(CH ₂) ₈ -COO-PMS	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,62	3,36

Polymer A enthielt 0,0983 mmol Hydroxylfunktionalität pro Gramm Polymer.

Polymer B enthielt 0,0941 mmol Hydroxylfunktionalität pro Gramm Polymer.

Polymer C enthielt 0,1117 mmol Hydroxylfunktionalität pro Gramm Polymer.

Polymer D enthielt 0,0902 mmol Aminfunktionalität pro Gramm Polymer.

Polymer E enthielt 0,1128 mmol Hydroxylfunktionalität pro Gramm Polymer.

Polymer F enthielt 0,1250 mmol Hydroxylfunktionalität pro Gramm Polymer.

Polymer G enthielt 0,1050 mmol Carboxylfunktionalität pro Gramm Polymer.

Gelpermeationschromatographie (GPC) wird herangezogen, um M_n und M_w der Ausgangsmaterialien zu messen. GPC-Daten wurden an einem Waters 150 C Chromatographen erhalten, der ausgestattet war mit Waters Ultrastaygel HT 103Å, 104Å, 105Å und HTGE Mischbettsäulen in THF bei 35°C und bei einer Fließrate von 1,0 ml/min., ausgestattet mit einem Brechungsindex(RI)- und UV-Detektor. Angegebene GPC-Werte sind Polystyrol-Äquivalent-Molekulargewichte, die nach der folgenden Formel in Polyisobutylen-Werte umgewandelt werden:

$$\log M_{\text{pib}} = 1,059 \log M_{\text{ps}} - 0,387$$

M_{pib} = Polyisobutylen-Äquivalent-Molekulargewicht

M_{ps} = Polystyrol-Äquivalent-Molekulargewicht

Protonen-Kernspinresonanz-Daten ($^1\text{H-NMR}$) wurden mit einem Varian 500 MHz Spektrometer erhalten.

Die Hydrolysebeständigkeit wird herangezogen, um Proben in Form von Zugproben zu messen, die 4 Tage bei 85°C in heißem Wasser suspendiert waren. Diese Proben wurden trockengeputzt, und ihre Zugfestigkeitseigenschaften wurden nach 24 Stunden gemessen. Diese Zugfestigkeitseigenschaften nach der Heißwasserbehandlung wurden mit den Zugfestigkeitseigenschaften unbehandelter Proben aus dem gleichen Material verglichen, um die prozentuelle Änderung der Zugfestigkeit und der Reißdehnung zu bestimmen. Eine geringere Verminderung der Zugfestigkeit entspricht einer besseren Hydrolysebeständigkeit des Materials.

Zugmessungen wurden bei Umgebungstemperatur an einem Instron Series IX Automated Materials Testing System 6.03.08 durchgeführt. Mikro-Zugproben (Hundeknochenform) mit einer Breite von 0,08 Inch (0,20 cm) und einer Länge von 0,2 Inch (0,05 cm) (zwischen zwei Laschen) wurden verwendet. Die Dicke der Proben variierte und wurde mit einem an den Systemcomputer angeschlossenen Mitutoyo Digimatic Indicator manuell gemessen. Die Proben wurden mit einer Geschwindigkeit des Kreuzkopfs von 20 Zoll/min (51 cm/min) gezogen, und die Spannung/Belastungs-Daten wurden aufgezeichnet. Der mittlere Spannung/Belastung-Wert von mindestens drei Proben ist angegeben.

Beispiel 1: Herstellung von Elastomerzusammensetzung

In einer Trockenbox wurden 2,4 g Elastomer-Hydroxylderivat (funktionalisiertes Elastomer; Polymer A in der Tabelle 2, 0,236 mmol -OH) in ein Reaktionsgefäß eingewogen, das einen Magnetrührer enthielt. Es wurde etwa 2,5 Stunden mit etwa 35 ml wasserfreiem THF bei 50°C gerührt, um eine homogene Lösung zu erhalten. In einem separaten Glasbehälter wurden 0,442 g des Polyisocyanats, 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat (MDI; 3,5 mmol NCO), in 4 ml THF gelöst, und diese Lösung wurde der intensiv umgerührten Polymerlösung bei Umgebungstemperatur zugesetzt. Es wurde zu erwärmen begonnen, und die Heizplattentemperatur wurde auf 70°C gehalten, was zu einer Temperatur des Reaktionsgemischs von etwa 50°C führte. Nach etwa 30 min Reaktion wurde dem Reaktionsgemisch ein Gemisch zugesetzt, das 0,155 g Coreaktant, Butandiol (3,45 mmol OH), und 2 ml 0,025 molare Lösung DABCO-Katalysator in THF enthielt, gefolgt von 3 ml THF. Das NCO/OH-Endverhältnis war 0,96 einschließlich der OH-Gruppen am Polymer A und dem Butandiol. Es wurde zu erwärmen begonnen, und die Heizplattentemperatur wurde auf 70°C gehalten, was zu einer Temperatur des Reaktionsgemischs von etwa 50°C führte. Die Viskosität des Gemischs stieg während der Reaktion kontinuierlich an. Nach etwa 4 Stunden Reaktion war die Viskosität des Gemischs sehr hoch. An diesem Punkt wurde das Reaktionsgemisch in eine Teflonform gegossen. Das Lösungsmittel wurde über Nacht bei Raumtemperatur verdampft. Die resultierende transparente Folie wurde bei etwa 110°C in einem Vakuumofen 24 Stunden weiter getrocknet.

Die resultierende Elastomerzusammensetzung enthält etwa 20 Gew.-% Urethan-haltige harte Segmente, bezogen auf die vereinigte Gewichtsfraction von MDI und Butandiol (BD). 18,9 Gew.-% der Elastomerzusammensetzung lösten sich bei 48 h THF-Extraktion bei 50°C.

Beispiel 2: Herstellung von Elastomerzusammensetzung

In einer Trockenbox wurden 2,0 g I-PAS-Copolymer-Hydroxylderivat (funktionalisiertes Elastomer; Polymer A in der Tabelle 2, 0,2 mmol OH) in ein Reaktionsgefäß eingewogen, das einen Magnetrührer enthielt. Es wurde etwa 2,5 Stunden mit 30 ml wasserfreiem THF bei 50°C gerührt, um eine homogene Lösung zu erhalten. In einem separaten Glasbehälter wurden 0,65 g MDI (5,2 mmol NCO) in 3 ml THF gelöst, und diese Lösung wurde der intensiv umgerührten Polymerlösung bei Umgebungstemperatur zugesetzt. Das Glasgefäß wurde mit weiteren 2 ml THF

gespült, und die Waschflüssigkeit wurde dem Reaktionsgemisch zugesetzt. Es wurde zu erwärmen begonnen, und die Heizplattentemperatur wurde auf 70°C gehalten, was zu einer Temperatur des Reaktionsgemischs von etwa 50°C führte. Nach 30 min Reaktion wurde dem Reaktionsgemisch ein Gemisch zugesetzt, das 0,225 g Butandiol (4,99 mmol OH) und 2 ml 0,025 molare Lösung DABCO-Katalysator in THF enthielt. Weitere 3 ml THF wurden dem Reaktionsgemisch zugesetzt. Das NCO/OH-Endverhältnis war 1,0 einschließlich der OH-Gruppen am Polymer A und dem Butandiol. Es wurde zu erwärmen begonnen, und die Heizplattentemperatur wurde auf 70°C gehalten, was zu einer Temperatur des Reaktionsgemischs von etwa 50°C führte. Die Viskosität des Gemischs stieg während der Reaktion kontinuierlich an. Es wurde beobachtet, daß nach 4,5 Stunden Reaktion die Viskosität des Gemischs sehr hoch war. An diesem Punkt wurde das Reaktionsgemisch in eine Teflonform gegossen. Das Lösungsmittel wurde über Nacht bei Raumtemperatur verdampft. Die resultierende transparente Folie wurde bei etwa 110°C in einem Vakuumofen 70 Stunden weiter getrocknet. Dieses Material enthält 30,4 Gew.-% harte Urethan-Segmente, bezogen auf die vereinigte Gewichtsfraktion von MDI und BD in der Zubereitung. THF-Extraktion bei 50°C für mindestens 48 Stunden ergab 7% lösliche Fraktion.

Beispiel 3: Herstellung von Elastomerzusammensetzung

In einer Trockenbox wurden 2,39 g Elastomer-Hydroxyderivat (Polymer B in der Tabelle 2, 0,22 mmol OH) in ein Reaktionsgefäß eingewogen, das einen Magnetrührer enthielt. Es wurde über Nacht mit 30 ml wasserfreiem THF bei Raumtemperatur gerührt, um eine homogene Lösung zu erhalten. Dieser Lösung wurden 1,8 ml einer 0,025 molaren Lösung DABCO-Katalysator in THF zugesetzt, und es wurde auf 50°C (Heizplattentemperatur 70°C) erhitzt. In einem separaten Glasbehälter wurden 0,453 g MDI (3,6 mmol NCO) und 0,153 g Butandiol (3,4 mmol OH) in 3 ml THF gelöst, und diese Lösung wurde der umgerührten Polymerlösung bei einer Temperatur von 50°C zugesetzt. Dem Reaktionsgemisch wurden weitere 5 ml THF zugesetzt. Das NCO/OH-Endverhältnis war 0,99 einschließlich der OH-Gruppen am Polymer B und dem Butandiol. Es wurde zu erwärmen begonnen, und die Heizplattentemperatur wurde auf 70°C gehalten, was zu einer Temperatur des Reaktionsgemischs von etwa 50°C führte. Die Viskosität des Gemischs stieg während der Reaktion kontinuierlich an. Es wurde beobachtet, daß nach 3 Stunden Reaktion die Viskosität des Gemischs sehr hoch war. An diesem Punkt wurde das Reaktionsgemisch in eine Teflonform gegossen. Das Lösungsmittel wurde über Nacht bei Umgebungstemperatur verdampft. Die resultierende Folie wurde bei 115°C in einem Vakuumofen 48 Stunden weiter getrocknet. Dieses Material enthält 20,3 Gew.-% harte Urethan-Segmente, bezogen auf die vereinigte Gewichtsfraktion von MDI und BD in der Zubereitung. THF-Extraktion bei 50°C für mindestens 48 Stunden ergab 4,3% lösliche Fraktion.

Beispiel 4: Herstellung von Elastomerzusammensetzung

In einer Trockenbox wurden 2,0 g Elastomer-Hydroxyderivat (Polymer C in der Tabelle 2, 0,223 mmol OH) in ein Reaktionsgefäß eingewogen, das einen Magnetrührer enthielt. Es wurde über Nacht mit 35 ml wasserfreiem THF bei Raumtemperatur gerührt, um eine homogene Lösung zu erhalten. Dieser Lösung wurden 2 ml einer 0,025 molaren Lösung DABCO-Katalysator in THF zugesetzt, und es wurde auf 50°C (Heizplattentemperatur 70°C) erhitzt. In einem separaten Glasbehälter wurden 0,651 g MDI (5,2 mmol NCO) und 0,219 g Butandiol (4,85 mmol OH) in 5 ml THF gelöst, und diese Lösung wurde der umgerührten Polymerlösung bei einer Temperatur von 50°C zugesetzt. Dem Reaktionsgemisch wurden weitere 5 ml THF zugesetzt. Das NCO/OH-Endverhältnis war 1,025 einschließlich der OH-Gruppen am Polymer C und dem Butandiol. Es wurde zu erwärmen begonnen, und die Heizplattentemperatur wurde auf 70°C gehalten, was zu einer Temperatur des Reaktionsgemischs von etwa 50°C führte. Die Viskosität des Gemischs stieg während der Reaktion kontinuierlich an. Es wurde beobachtet, daß nach 4 Stunden Reaktion die Viskosität des Gemischs sehr hoch war. An diesem Punkt wurde das Reaktionsgemisch in eine Teflonform gegossen. Das Lösungsmittel wurde über Nacht bei Umgebungstemperatur verdampft. Die resultierende Folie wurde bei 115°C in einem Vakuumofen 70 Stunden weiter getrocknet. Dieses Material enthält 30 Gew.-% harte Urethan-Segmente, bezogen auf die vereinigte Gewichtsfraktion von MDI und BD in der Zubereitung. THF-Extraktion bei 50°C für mindestens 48 Stunden ergab 2,3% lösliche Fraktion.

Vergleichsbeispiel 5C: Herstellung von Elastomerzusammensetzung

Es wurde eine Elastomerzusammensetzung unter Verwendung eines Polyether-Polyols anstel-

le eines I-PAS-Copolymers hergestellt. In einer Trockenbox wurden 7,014 g Voranol™ 232-034 Polyol (4,25 mmol OH) und 2,384 g MDI (19,1 mmol NCO) in 17 ml THF 15 min bei Raumtemperatur gemischt und gelöst. Zu dieser Lösung wurde ein Gemisch von 0,6245 g Butandiol (13,86 mmol OH) und 1 ml 0,025 molare Lösung DABCO-Katalysator in THF zugesetzt. Es wurden weitere 3 ml THF zu dem Reaktionsgemisch zugegeben. Das NCO/OH-Endverhältnis war 1,052 einschließlich der OH-Gruppen am Voranol™ 232-034 Polyol (ein Polyether-Polyol, erhältlich von Dow Chemical Co., Midland, Michigan, USA) und dem Butandiol. Es wurde zu erwärmen begonnen, und die Heizplattentemperatur wurde auf 70°C gehalten, was zu einer Temperatur des Reaktionsgemischs von etwa 50°C führte. Die Viskosität des Gemischs stieg während der Reaktion kontinuierlich an. Nach einer Stunde Reaktion wurde das Reaktionsgemisch in eine Teflonform gegossen. Das Lösungsmittel wurde über Nacht bei Umgebungstemperatur verdampft. Die resultierende Folie wurde bei 80°C in einem Vakuumofen 30 Stunden weiter getrocknet. Dieses Material enthält 30 Gew.-% harte Urethan-Segmente bezogen auf die vereinigte Gewichtsfraktion von MDI und BD in der Zubereitung und weiche Segmente des Polyether-Polyols. THF-Extraktion bei 50°C für mindestens 48 Stunden ergab 10,2% lösliche Fraktion.

Beispiel 6: Herstellung von Elastomerzusammensetzung

In einer Trockenbox wurden 2,42 g Elastomer-sekundäres Aminderivat (Polymer D in der Tabelle 2, 0,218 mmol -NH) in ein Reaktionsgefäß eingewogen, das einen Magnetrührer enthielt. Es wurde etwa 2,5 Stunden mit etwa 35 ml wasserfreiem THF bei 50°C gerührt, um eine homogene Lösung zu erhalten. In einem separaten Glasbehälter wurden 0,311 g 2,4-Toluoldiisocyanat (TDI; 3,57 mmol NCO) in 4 ml THF gelöst, und diese Lösung wurde der intensiv umgerührten Polymerlösung bei Umgebungstemperatur zugesetzt. Das Glasgefäß wurde mit weiteren 2 ml THF gespült, und die Waschflüssigkeit wurde dem Reaktionsgemisch zugesetzt. Nach etwa 20 Minuten Reaktion bei Umgebungstemperatur wurden dem Reaktionsgemisch 0,3140 g Diethyltoluoldiamin (DETDA; 3,52 mmol -NH₂) in 5 ml THF zugesetzt. Es wurde mit dem Erwärmen begonnen, und die Heizplattentemperatur wurde auf etwa 70°C gehalten, was zu einer Temperatur des Reaktionsgemischs von etwa 50°C führte. Das Endverhältnis NCO/NH + NH₂ war 0,955 einschließlich der NH-Gruppen am Polymer B und der NH₂-Gruppen am DETDA. Das Reaktionsgemisch wurde zwischen 50°C und 70°C gehalten. Die Viskosität des Gemischs stieg während der Reaktion kontinuierlich an. Es wurde beobachtet, daß nach 1,5 Stunden Reaktion die Viskosität des Gemischs sehr hoch war. An diesem Punkt wurde das Reaktionsgemisch in eine Teflonform gegossen. Das Lösungsmittel wurde über Nacht bei Umgebungstemperatur verdampft. Die resultierende Folie wurde bei 110°C in einem Vakuumofen 24 Stunden weiter getrocknet.

Diese Elastomerzusammensetzung enthält etwa 29 Gew.-% harnstoffhaltige harte Segmente, bezogen auf die vereinigte Gewichtsfraktion von 2,4-TDI und DETDA in der Zubereitung. 1,64 Gew.-% der Elastomerzusammensetzung waren in THF nach Extraktion für 48 Stunden bei 50°C gelöst, was einen hohen Grad der Umsetzung zwischen dem funktionalen Elastomer, dem Coreaktanten und dem Polyisocyanat anzeigt.

Beispiel 7: Herstellung von Elastomerzusammensetzung

In einer Trockenbox wurden 2,0 g Elastomer-sekundäres Aminderivat (Polymer B in der Tabelle 2, 0,18 mmol -NH) in ein Reaktionsgefäß eingewogen, das einen Magnetrührer enthielt. Es wurde etwa 2,5 Stunden mit etwa 30 ml wasserfreiem THF bei 50°C gerührt, um eine homogene Lösung zu erhalten. In einem separaten Glasbehälter wurden 0,6252 g MDI (5,0 mmol NCO) in 5 ml THF gelöst, und diese Lösung wurde der intensiv umgerührten Polymerlösung bei Umgebungstemperatur zugesetzt. Nach etwa 10 Minuten Reaktion bei Umgebungstemperatur wurden dem Reaktionsgemisch 0,2215 g Butandiol (4,92 mmol OH) in 2 ml THF zugesetzt. Es wurde mit dem Erwärmen begonnen, und die Heizplattentemperatur wurde auf etwa 70°C gehalten, was zu einer Temperatur des Reaktionsgemischs von etwa 50°C führte. Das Endverhältnis NCO/(NH+OH) war 0,98, bezogen auf die NH- und OH-Gruppen im Polymer B bzw. Butandiol. Das Reaktionsgemisch wurde zwischen 50°C und 70°C gehalten. Die Viskosität des Gemischs stieg während der Reaktion kontinuierlich an. Es wurde beobachtet, daß nach 3,0 Stunden Reaktion die Viskosität des Gemischs sehr hoch war. An diesem Punkt wurde das Reaktionsgemisch in eine Teflonform gegossen. Das Lösungsmittel wurde über Nacht bei Umgebungstemperatur verdampft. Die resultierende transparente Folie wurde bei 110°C in einem Vakuumofen 24 Stunden weiter getrocknet.

Dieses Material enthält etwa 30 Gew.-% Urethan/Harnstoff-haltige harte Segmente, bezogen

auf die vereinigte Gewichtsfraktion von MDI und Butandiol in der Zubereitung. 10,6 Gew.-% der Elastomerzusammensetzung waren in THF nach Extraktion für 48 Stunden bei 50°C gelöst.

Tabelle 3

5	Beisp. Nr.	Spannung/Belastung-Eigenschaften von Polyurethan/Harnstoff-Produkten				
		Gew.-% ¹ PU und/oder PH	Young- Modul psi (Mpa)	Zugfestigkeitseigenschaften		
				Spannung b. 100% Belastung psi (Mpa)	Zugfestig- keit psi (Mpa)	% Belastung beim Bruch
	1	20 (PU)	370 (2,55)	333 (2,30)	2510 (17,3)	1180
10	2	30 (PU)	1151 (7,94)	889 (6,13)	2350 (16,2)	773
	6	20 (PH)	510 (3,52)	500 (3,45)	2620 (18,1)	790
	7	30 (PU+PH)	1200 (8,27)	970 (6,69)	2240 (15,4)	570

¹PU = Polyurethan; PH = Polyharnstoff.

Die Beispiele 1, 2, 6 und 7 zeigen die mechanischen Eigenschaften von Elastomerzusammensetzungen der beanspruchten Erfindung, die 20 bis 30 Gew.-% Polyurethan und/oder Polyharnstoff enthalten. Die Beispiele 1, 2, 6 und 7 zeigen eine nützliche Balance der mechanischen Eigenschaften für Polyurethan-Anwendung.

Tabelle 4

20	Beisp. Nr.	Hydrolysebeständigkeit von Polyurethan/Polyharnstoff-Produkten			Zugfestigkeit, psi (MPa)			Dehnung beim Bruch (%)		
		vorher	nachher	% Änderung	vorher	nachher	% Änderung	vorher	nachher	% Änderung
	2	2352 (16,2)	1923(13,3)	-18,2	773	708	-8,4			
		Mittel v. 3	Mittel v. 5		Mittel v. 3	Mittel v. 5				
25	5C	2313 (16,0)	1151 (7,9)	-50,2	729	566	-22,4			
	(Vgl.)	Mittel v. 3	Mittel v. 4		Mittel v. 3	Mittel v. 4				

Das Beispiel 2 zeigt die mechanischen Eigenschaften der Elastomerzusammensetzungen der beanspruchten Erfindung. Das Vergleichsbeispiel 5C zeigt die mechanischen Eigenschaften der Polyurethanzusammensetzungen des Standes der Technik, die unter den gleichen Bedingungen gemessen wurden. Das Beispiel 2 zeigt überlegene Hydrolysebeständigkeit, indem es wesentlich weniger Änderung bei der Zugfestigkeit und bei der Reißdehnung im Vergleich zum Vergleichsbeispiel 5C zeigt.

Alle hier beschriebenen Dokumente werden für Zwecke der US-Patentpraxis durch Bezugnahme in ihrer Gesamtheit vollständig zum Inhalt gemacht, einschließlich von Prioritätsdokumenten und Prüfverfahren. Aus der obigen allgemeinen Beschreibung und den speziellen Ausführungsformen wird offensichtlich, daß, während Formen der Erfindung beschrieben und illustriert wurden, verschiedene Modifizierungen vorgenommen werden können, ohne daß man vom Schutzzumfang der Erfindung abweicht. Folglich ist nicht angestrebt, daß die Erfindung dadurch eingeschränkt wird.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Zusammensetzung umfassend das Reaktionsprodukt
 - a) eines elastomeren Copolymers eines Isomonoolefins mit 4 bis 7 Kohlenstoffatomen und eines para-Alkylstyrols, wobei das elastomere Copolymer seitenständige, mit einem Isocyanat reaktionsfähige funktionelle Gruppen enthält,
 - b) eines Polyisocyanats und
 - c) einer Coreaktant-Verbindung von weniger als 1000 Dalton, die 2-4 mit einem Isocyanat reaktionsfähige funktionelle Gruppen enthält.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin das Polyisocyanat und der Coreaktant polymere Isocyanatderivat-Segmente bilden.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, worin ein polymeres Isocyanatderivat-Segment eine oder mehrere aus der aus Urethan, Harnstoff und Amid bestehenden Gruppe ausgewählte Einheiten enthält.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, worin das polymere Isocyanatderivat-Segment Polyurethan, Polyharnstoff, Polyamid oder Polyurethan-co-harnstoff ist.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 2, worin das polymere Isocyanatderivat-Segment in einer Menge im Bereich von etwa 1 bis etwa 50 Gew.-%, bezogen auf das gemeinsame Gewicht des polymeren Isocyanatderivat-Segments und des elastomeren Copolymers, beträgt.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 2, worin der Gehalt an elastomerem Copolymer etwa 50 bis etwa 99 Gew.-%, bezogen auf das gemeinsame Gewicht von polymerem Isocyanatderivat-Segment und elastomerem Copolymer, beträgt.
7. Zusammensetzung nach Anspruch 2, die in Tetrahydrofuran bei 50°C mindestens 80 Prozent unlöslich ist.
8. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin das Reaktionsprodukt durch Hinzufügen des elastomeren Copolymers, des Polyisocyanats und des Coreaktanten in solchen Mengen, daß das Verhältnis der Gesamtmol Isocyanatgruppen in dem Polyisocyanat zu den Gesamtmol funktioneller Gruppen in dem elastomeren Copolymer und dem Coreaktanten im Bereich von etwa 0,9 bis etwa 1,2 liegt.
9. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin das Elastomer ein Copolymer von Isobutylen und para-Methylstyrol ist.
10. Artikel, der die Zusammensetzung nach Anspruch 1 aufweist.
11. Verfahren zur Herstellung einer Elastomerezusammensetzung, wobei das Verfahren die Vereinigung
 - a) eines elastomeren Copolymers eines Isomonoolefins mit 4 bis 7 Kohlenstoffatomen und eines para-Alkylstyrols, wobei das elastomere Copolymer seitenständige, mit Isocyanat reaktionsfähige funktionelle Gruppen enthält,
 - b) eines Polyisocyanats und
 - c) einer Coreaktant-Verbindung von weniger als 1000 Dalton, die 2-4 seitenständige, mit Isocyanat reaktionsfähige funktionelle Gruppen enthält, unter Reaktionsbedingungen umfaßt.
12. Verfahren nach Anspruch 11, worin die seitenständigen funktionellen Gruppen des elastomeren Copolymers aus der aus Hydroxyl, Amin und Carboxyl bestehenden Gruppe ausgewählt sind.
13. Verfahren nach Anspruch 11, worin die funktionellen Gruppen des Coreaktanten aus der aus Hydroxyl, Amin und Carboxyl bestehenden Gruppe ausgewählt sind.
14. Verfahren nach Anspruch 11, worin das elastomere Copolymer, das Polyisocyanat und der Coreaktant in solchen Mengen zugefügt werden, daß das Verhältnis der Gesamtmol Isocyanatgruppen in dem Polyisocyanat zu den Gesamtmol funktioneller Gruppen in dem elastomeren Copolymer und dem Coreaktanten im Bereich von etwa 0,9 bis etwa 1,2 liegt.
15. Verfahren nach Anspruch 11, worin die Vereinigung bei einer Temperatur von weniger als oder gleich 150°C erfolgt.
16. Verfahren nach Anspruch 11, worin das Polyisocyanat blockierte Isocyanatgruppen aufweist, wobei der Vereinigungsschritt eine Mischung des Elastomers, des nichtblockierten Polyisocyanats und des Co-Reaktanten ergibt.
17. Verfahren nach Anspruch 16, worin die Vereinigung in Abwesenheit eines Lösungsmittels bei einer Temperatur im Bereich von etwa 100°C bis zu einer Temperatur unterhalb jener Temperatur, bei der die Blockierung des blockierten Isocyanats aufgehoben wird, erfolgt.
18. Verfahren nach Anspruch 17, worin die Vereinigung bei einer Temperatur im Bereich von etwa 100°C bis etwa 150°C durchgeführt wird.
19. Verfahren nach Anspruch 17, das weiters den Schritt des Erhitzens der Mischung auf eine Temperatur oberhalb jener Temperatur, bei der die Blockierung des blockierten Isocyanats aufgehoben wird, enthält.
20. Verfahren nach Anspruch 17, welches weiters den Schritt des Erhitzens der Mischung auf eine Temperatur im Bereich von 150°C bis 200°C enthält.

KEINE ZEICHNUNG