



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **309149**

(13) B1

(51) Int Cl⁷ C 08 F 297/02

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19955190	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	1994.06.24, PCT/US94/07236
(22) Inng. dag	1995.12.20	(85) Videreføringsdag	1995.12.20
(24) Løpedag	1994.06.24	(30) Prioritet	1993.06.24, US, 80638
(41) Alm. tilgj.	1995.12.20		
(45) Meddelt dato	2000.12.18		
(71) Patenthaver	Mobil Oil Corp, 3225 Gallows Road, Fairfax, VA 22037-0001, US		
(72) Oppfinner	Ellen Bernice Brandes, Plainsboro, NJ, US		
	Frederick Charles Loveless, Yardley, PA, US		
(74) Fullmektig	Bryns Patentkontor AS, 0106 Oslo		

(54) **Benevnelse** Forløperblokk-kopolymer, fast elastomer blokk-kopolymer, sulfonert-, maleatert- og halogenert form herav, blanding herav, samt fremgangsmåte for fremstilling av forløperblokk-kopolymer

(56) **Anførte publikasjoner** US 5292820

(57) **Sammendrag**

Det blir beskrevet nye, faste, elastomere blokk-kopolymerer med utmerket oksydativ og termisk stabilitet, hvor de terminale blokkene hver er en polymer (D-polymer) med minst ett konjugert dien-D, som er en hydrokarboninnholdende 1,3-konjugert dienstruktur hvor 2 og 3 karbonatomene hver ytterligere er bundet til en hydrokarbylsidegruppe, f.eks. 2,3-dimetyl-1,3-butadien, hvor en overvekt av polymeriserte D-enheter er 1,4-enheter; og minst en indre blokk er en hydrogenert polymer (I-polymer) av minst ett konjugert dien-I som er et hydrokarbon innholdende en 1,3-konjugert dienstruktur hvor en av 2- og 3-karbonatomene ytterligere er bundet til en hydrokarbylsidegruppe og den andre er ytterligere bundet til et hydrogenatom, f.eks. isopren. Blokk-kopolymerene kan bli fremstilt ved selektiv hydrogenering av hovedsakelig alle I-polymerenhetene eller en forløperblokk-kopolymer med et tilstrekkelig antall D-enheter i D-polymerblokkene som beholder sin umetting ved selektiv hydrogenering for å tillate vulkanisering av blokk-kopolymeren.

Foreliggende oppfinnelse angår nye forløperblokk-kopolymerer, faste elastomere blokk-kopolymerer, sulfonerte-, maleaterte- og halogenerte former herav. Blandinger av disse former, samt en fremgangsmåte for fremstilling av forløperblokk-kopolymerene.

Foreliggende oppfinnelse angår mer presist nye, faste, elastomere blokk-kopolymerer med en umettingsgrad tilstrekkelig for ønsket vulkanisering eller tverrbinding, eller annen kjemisk modifisering, men ikke så høy at den forårsaker kopolymeren å være mottagelig for uønsket stor mengde oksydativ, termisk eller fotolytisk degradering.

Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer således forløperblokk-kopolymer, kjennetegnet ved at

- de terminale blokkene, som kan være like eller forskjellige, omfatter hver minst ett polymerisert konjugert dien-D (D-polymer), hvor dien-D er et 1,3-konjugert dieninnholdende karbon hvor 2- og 3-karbonatomene hver er bundet til en hydrokarbylsidegruppe, hvis sidegrupper kan være like eller forskjellige, med en overvekt av de polymeriserte D-enhetene er 1,4-enhetene; og
- hvor minst en indre blokk omfatter minst ett polymerisert konjugert dien I (I-polymer), hvor dien I er et 1,3-konjugert dieninnholdende hydrokarbon hvor en av 2- og 3-karbonatomene er bundet til en hydrokarbylsidegruppe og den andre er bundet til et hydrogenatom.

Videre tilveiebringer oppfinnelsen en fast elastomerblokk-kopolymer kjennetegnet ved at den er fremstilt ved selektiv hydrogenering av I-polymeren og eventuell E-polymeren i kopolymeren definert ovenfor.

Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer også en sulfonert polymer, kjennetegnet ved at den er fremstilt ved sulfonering av blokk-kopolymeren beskrevet ovenfor og nøytralisering av

den polymere sulfonsyren med et metall eller en nitrogeninneholdende base.

Det tilveiebringes med foreliggende oppfinnelse også en
5 maleatert polymer, kjennetegnet ved at den fremstilt ved å
bringe i kontakt blokk-kopolymeren beskrevet ovenfor med
maleinsyreanhydrid.

Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer ytterligere en
10 halogenert polymer, kjennetegnet ved at den er fremstilt ved
halogenering av blokk-kopolymeren beskrevet ovenfor.

Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer ytterligere en
blanding, kjennetegnet ved at den omfatter en blokk-kopolymer
15 beskrevet ovenfor, og isotaktisk polypropylen, polystyren,
polyetylen, nylon, polykarbonat, polyester og/eller
styren/akrylonitrilharpiks.

Videre tilveiebringer oppfinnelsen ytterligere en fremgangs-
20 måte for fremstilling av en forløperblokk-kopolymer,
kjennetegnet ved at den omfatter å bringe i kontakt sammen
med en anionisk katalysator i fravær av noen merkbar mengde
av polar forbindelse:

- konjugerte dien og eventuelt arylsubstituert olefin-S for
25 å danne en levende D eller DS;
- tilsetning av konjugert dien-I og eventuelt arylsubstitu-
ert olefin-S eller butadien for å danne en levende diblokk;
- eventuelt tilsette tilsvarende butadien, arylsubstituert
olefin-S eller konjugert dien-I for å danne en levende
30 triblokk;
- og kobling av minst to av de levende blokkene som kan
være like eller forskjellige, i nærvær av et koblingsmiddel
for å produsere forløperblokk-kopolymer, hvor D, I, S og DS
er som definert ovenfor.

35 Ifølge foreliggende oppfinnelse ble det fremskaffet nye,
faste, forløperblokk-kopolymerer hvor de terminale blokkene

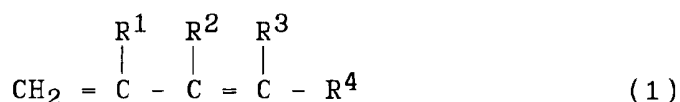
er en polymer med minst ett hydrokarbon inneholdende en 1,3-konjugert dienstruktur hvor 2- og 3-karbonatomene hver ytterligere er bundet til en hydrokarbylsidekjedegruppe og minst én indre blokk er en polymer av minst ett hydrokarbon med en 1,3-konjugert dienstruktur hvor én av 2- og 3-karbonatomene ytterligere er bundet til en hydrokarbylsidegruppe og den andre er ytterligere bundet til et hydrogenatom. Den første kalt dien, eksemplifisert ved 2,3-dimetyl-1,3-butadien (DMBD), kan bli identifisert som en "D"-monomer eller enhet, og en polymer av et slikt dien som utgjør en blokk av blokk-kopolymeren ifølge foreliggende oppfinnelse, kan bli angitt som en "D"-polymerblokk, mens det andre angitte dienet, eksemplifisert ved isopren, kan bli identifisert som "I"-monomer eller enhet og en polymer av et slikt dien, som utgjør en blokk av blokk-kopolymeren ifølge foreliggende oppfinnelse, som en "I"-polymerblokk. En overvekt, f.eks. minst omkring 51% av de polymeriserte "D"-enhetene, er 1,4-enheter.

Oppfinnelsen omfatter også den selektive hydrogeneringen av de nevnte polymerene, slik at hovedsakelig alle gjenværende dobbelbindinger i forløper-I-polymerblokkene blir hydrogenert slik at de mettede I-blokkene kan bidra til utmerkede, elastomere egenskaper til polymeren fulgt av en høy grad av motstand mot degraderinger ved ozon og oksygen. Dessuten forblir tilstrekkelig umetting i D-polymerblokkene for å gi en basis for påfølgende vulkanisering eller tverrbinding av polymeren. Forløperen, ikke-hydrogenerte blokkpolymerer, i selektivt hydrogenerte blokkpolymerer og de vulkaniserte eller tverrbundne polymerene, er alle innenfor oppfinnelsens ramme.

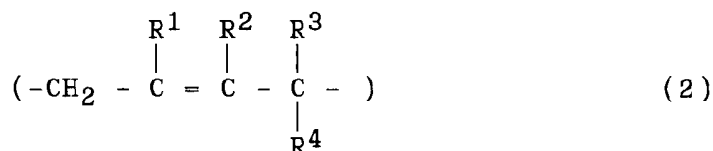
Endelig omfatter oppfinnelsen fremgangsmåter for fremstilling av de foregående blokk-kopolymerene ved anvendelse av teknikker for anionisk polymerisering.

De selektivt hydrogenerte blokk-kopolymerene ifølge foreliggende oppfinnelse inneholder tilstrekkelig umetting i de terminale D-blokkene, slik at de kan bli tilstrekkelig vulkanisert for å gi nærmest nettverks-perfeksjon med de resulterende overlegne mekaniske egenskapene både ved romtemperatur og forhøyede temperaturer, mens de, som angitt, hovedsakelig totalt mangler etylenisk umetting i de indre I-blokkene som sikrer en høy grad av oksydativ og termisk stabilitet.

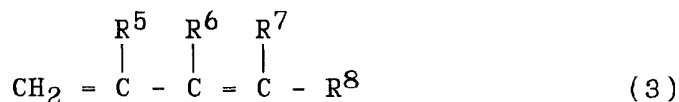
"D"-dienmonomeren er definert ved den følgende formel



hvor R^1 og R^2 er hydrokarbyl, og R^3 og R^4 er hydrogen eller hydrokarbyl. Når den blir polymerisert som beskrevet nedenfor, danner D-monomeren en kjede med overvekt på 1,4-D-enheter med den følgende formel, dersom den ikke er hydrogenert

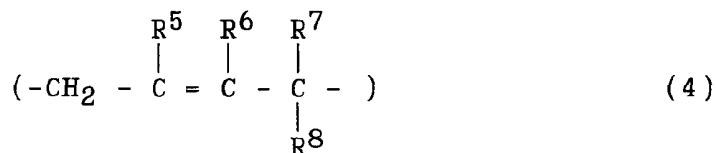


"I"-dienmonomeren er definert ved den følgende formel



hvor én av R^5 eller R^6 er hydrokarbyl mens den andre er hydrogen, og R^7 og R^8 er hydrogen eller hydrokarbyl. Når den blir polymerisert som beskrevet nedenfor, danner I-monomeren en kjede med hovedtyngde på 1,4-I-enheter med den følgende formel før hydrogenering

5



5

Lineære blokkpolymerer under foreliggende oppfinnelse, kan bestå av alternerende D- og I-polymerblokker, hvor de terminale blokkene er D-blokker. Den enkleste lineære blokk-kopolymeren omfattet, er triblokk-kopolymeren

10

D - I - D (a)

hvor "D" indikerer en D-polymerblokk og "I" en I-polymerblokk.

15

I noen tilfeller kan det være foretrukket å øke motstanden til den ikke-vulkaniserte polymeren til kald strømming og/eller øke råstyrken til polymeren før vulkanisering. Dette kan bli oppnådd ved innføring av polymeriserte enheter av et arylsubstituert olefin, f.eks. styren, heretter referert til som en "S"-monomer eller polymeriserte "S"-enheter, med polymeren av en arylsubstituert olefin omfattende en blokk av nevnte blokk-kopolymer som er referert til som en "S"-polymerblokk. Under dannelse av blokk-kopolymerer inneholdende polymeriserte S-enheter, kan slike S-enheter danne blokker i en random eller styrt kopolymer av D- og S-monomerer (DS-kopolymerblokker) alternerende med I-polymerblokker, hvor de terminale blokkene er DS-kopolymerblokker. Den enkleste lineære formen av denne typen polymer, er triblokk-kopolymeren

30

DS - I - DS (b)

35

Alternativt kan de polymeriserte S-enhetene ta form av separate S-polymerblokker som alternerer med D- og I-polymerblokkene, hvor de terminale blokkene er D-polymerblokk-

ker. Eksempler på denne typen polymerer er pentablokk-kopolymerene

D - I - S - I - D (c)

5 D - S - I - S - D (d)

eller tetrablokk-kopolymeren

D - I - S - D (e)

10

De polymeriserte S-enhetene i de foregående polymerene har effekten å øke glasstemperaturen til totalpolymeren som igjen øker motstanden mot kaldflyt og råstyrken til polymeren før vulkanisering.

15

I en annen utførelsesform av foreliggende oppfinnelse, blir resistansen for kaldflyt og råstyrke til den ikke-vulkaniserte selektivt hydrogenerte polymeren forbedret ved innlemmelse i forløperen av ikke-hydrogenert polymer med misnt én indre polybutadienblokk sammensatt av minst 80% 1,4-enheter. Når blokk-kopolymeren blir utsatt for selektiv hydrogenering, blir de foregående polybutadienblokkene hydrogenert til blokker sammensatt hovedsakelig av rettkjedet polyetylen med en høy grad av krystallinitet. Slik krystallinitet til polyetylenblokkene har effekten å øke motstanden mot kaldflyt og råstyrken til polymeren før vulkanisering. De polymeriserte etylenenhetene er heretter referert til som "E"-enheter, og blokkene sammensatt hovedsakelig av polyetylen med en høy grad av krystallinitet, referert til som "E"-polymerblokker.

20

25

30 Da opptil 20% av polybutadienblokkene før hydrogenering kan være polymeriserte 1,2-enheter, kan opptil 20% av E-polymerblokkene bestå av polymeriserte buten-1-enheter, som resultat av hydrogenering av slike 1,2-enheter.

35

Typiske lineære blokk-kopolymerer omfattet av foreliggende oppfinnelse inneholdende E-polymerblokker, er pentablokk-kopolymerer

D - I - E - I - D (f)

D - E - I - E - D (g)

5 og tetrablokk-kopolymeren

D - I - E - D (h)

Også omfattet av foreliggende oppfinnelse, er forløperblokk-
 10 kopolymeren med form som stjerneforgrenede polymerer, hvis
 grener har en terminal blokk inneholdende polymeriserte D-
 enheter og minst én indre I-polymerblokk. Eventuelt kan
 grenene også inneholde for forbedring av motstanden mot
 kaldflyt og råstyrke til ikke-vulkanisert polymer, S-enheter
 15 kopolymerisert med D-enheter i den terminale blokk, minst én
 indre S-polymerblokk eller minst én indre E-polymerblokk.
 Typisk kan hver av grenene i den stjerneforgrenede polymeren
 være en hvilken som helst av de følgende blokk-kopolymerene

20 D - I - (i)

DS - I - (j)

D - I - S (k)

D - S - I - (l)

D - I - E - (m)

25 D - E - I - (n)

Når de lineære blokk-kopolymerene og forgreningene av de
 stjerneforgrenede blokk-kopolymerene ifølge foreliggende
 oppfinnelse inneholder polymeriserte enheter begrenset kun
 30 til D- og I-enheter, kan slike kopolymerer inneholde totalt
 for eksempel omkring 1 til 50 vekt-%, fortrinnsvis omkring 1
 til 5 vekt-% D-enheter, og omkring 50 til 99 vekt-%,
 fortrinnsvis omkring 95 til 99 vekt-% I-enheter. Dette
 tilsvarer et gjennomsnittlig totalt antall polymeriserte D-
 35 enheter, dvs. i alle D-enheter inneholdende blokker av
 lineære kopolymerer eller alle grenene av de stjerneforgrene-
 de kopolymerene, pr. 100.000 av gjennomsnittlig molekylvekt

(Mn), av for eksempel omkring 15 til 735, fortrinnsvis omkring 30 til 370 og mer foretrukket omkring 30 til 150, og et gjennomsnittlig totalt antall polymeriserte I-enheter pr. 100.000 Mn på for eksempel omkring 370 til 1815, fortrinnsvis
5 740 til 1815 og er foretrukket omkring 1111 til 1815.

Når blokk-kopolymerene ifølge foreliggende oppfinnelse også inneholder polymeriserte S- eller E-enheter, kan slike kopolymerer inneholde omkring 1 til 49 vekt-%, fortrinnsvis
10 omkring 1 til 25 vekt-% polymeriserte D-enheter, omkring 50 til 98 vekt-%, fortrinnsvis omkring 65 til 98 vekt-% polymeriserte I-enheter, og omkring 1 til 30 vekt-%, fortrinnsvis omkring 1 til 10 vekt-% av polymeriserte S- eller E-enheter. Dette tilsvarer et gjennomsnittlig totalt
15 antall polymeriserte D-enheter, dvs. alle blokkene av de lineære blokk-kopolymerene og i alle grenene av de omfattede stjerne-forgrenede blokk-kopolymerene pr. 100.000 av den totale tallgjennomsnittlige molekylvekt (Mn) av blokk-kopolymeren på for eksempel omkring 15 til 735, fortrinnsvis
20 omkring 30 til 370, og mer foretrukket omkring 30 til 150; et gjennomsnittlig totalt antall polymeriserte I-enheter pr. 100.000 Mn på for eksempel omkring 370 til 1815, foretrukket omkring 740 til 1815, og mer foretrukket omkring 1111 til 1815, og et gjennomsnittlig totalt antall polymeriserte S- eller E-enheter (polymeriserte etylen og eventuelle butan-1-
25 enheter tilstede som et resultat av nærværet av 1,2-polymeriserte butadienenheter i de tilsvarende blokkene av den ikke-hydrogenerte forløperpolymeren), pr. 100.000 Mn på for eksempel omkring 37 til 1111, fortrinnsvis omkring 74 til 1111, og mer foretrukket omkring 148 til 1111. Det må noteres
30 at dersom koblingsteknikken blir benyttet for å fremstille den ikke-hydrogenerte forløperen av blokk-kopolymerene (a), (b), (c), (d), (f) eller (g), vil de gjennomsnittlige verdiene for antallet D-, I-, S- eller E-enhetene være de
35 samme for hver blokk hvor to blokker sammensatt av de aktuelle polymeriserte enhetene er tilstede i kopolymeren. Imidlertid, dersom en sekvensiell polymeriseringsteknikk blir

benyttet, kan den gjennomsnittlige verdien av antallet av slike enheter være noe forskjellig for hver av de to blokkene, som inneholder de aktuelle polymeriserte enhetene i en hvilken som helst spesiell kopolymer.

5

I formlene (2) og (4) vises strukturen av polymeriserte D- og I-enheter inneholdende gjenværende dobbelbindinger, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 eller R^6 , R^7 og R^8 kan alle være hydrokarbylgrupper. Strukturene inneholdende gjenværende dobbelbindinger i D-enhetene definert ved formel (2) og i I-enhetene definert med formel (4), er polymeriserte 1,4-enheter av de tilsvarende monomerene, som for tilfellet for D-polymeren er nødvendig å produsere forløperkopolymerer som kan bli selektivt hydrogenert på måten beskrevet her for å produsere selektivt hydrogenerte blokk-kopolymerer ifølge foreliggende oppfinnelse.

15

Hydrokarbylgruppen eller gruppene i formlene (1) til (4) er de samme eller forskjellige og de er substituert eller ikke-substituerte alkyl-, alkenyl-, cykloalkyl-, cykloalkenyl-, aryl-, alkaryl- eller aralkylgrupper eller hvilke som helst isomerer derav. Passende hydrokarbylgrupper er alkyler med 1-20 karbonatomer, alkenyler med 1-20 karbonatomer, cykloalkyler med 5-20 karbonatomer, cykloalkenyler med 5-20 karbonatomer, aryler med 6-12 karbonatomer, alkaryler med 7-20 karbonatomer eller aralkyler med 7-20 karbonatomer. Eksempler på passende alkylgrupper er metyl, etyl, propyl, butyl, pentyl, heksyl, heptyl, oktyl, decyl, metyldecyl eller dimetyldecyl. Eksempler på passende alkenylgrupper er etenyl, propenyl, butenyl, pentenyl eller heksenyl. Eksempler på passende cykloalkylgrupper er cykloheksyl eller metylcykloheksyl. Eksempler på passende cykloalkenylgrupper er 1-, 2- eller 3-cykloheksenyl eller 4-metyl-3-cykloheksenyl. Eksempler på passende arylgrupper er fenyl eller difenyl. Eksempler på passende alkarylgrupper er 4-metylphenyl (p-tolyl) eller p-etylphenyl. Eksempler på passende aralkylgrupper er benzyl eller fenetyl.

20

25

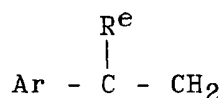
30

35

Passende konjugerte diener med formel (1) benyttet for å polymerisere D-polymeren eller DS-kopolymerblokkene er 2,3-dimetyl-1,3-butadien; 2,3-dimetyl-1,3-pentadien; 2,3-dietyl-1,3-pentadien; 2,3-dimetyl-1,3-heksadien; 2,3-dietyl-1,3-heptadien; 2,3-dimetyl-1,3-oktadien og lignende eller blandinger derav, og mest foretrukket 2,3-dimetyl-1,3-butadien (DMBD).

Passende konjugerte diener med formel (3) benyttet for å polymerisere I-polymerblokkene, er isopren, myrcen, 2-fenyl-1,3-butadien, 2-heksyl-1,3-butadien, 2-benzyl-1,3-butadien, 2-p-tolyl-1,3-butadien eller blandinger derav, fortrinnsvis isopren eller myrcen, og mest foretrukket isopren.

Passende arylsubstituerte olefiner benyttet for å polymerisere S-polymerblokkene, har formelen



hvor Ar er fenyl, alkylsubstituert fenyl, naftyl eller alkylsubstituert naftyl, og R^e er hydrogen, metyl, etyl, propyl, butyl eller alkaryl. Eksempler på passende arylsubstituerte olefiner er styren, 2-fenyl-alfa-olefiner slik som alfa-metylstyren, alkylerte styrener, vinylnaftalen eller hvilke som helst alkylerte vinylnaftalener. Passende alkylsubstituenter i de alkylerte styrenene eller alkylerte vinylnaftalenene er metyl, etyl, propyl, tert-butyl og sec-butyl. Hver av de alkylerte styrenene eller vinylnaftalenene kan inneholde én eller flere alkylsubstituenter. Foretrukne arylsubstituerte olefiner er styren, vinylnaftalen, alfa-metylstyren, vinyltoluen og mest foretrukket er styren.

Den vektgjennomsnittlige molekylvekten (M_w) til blokk-kopolymerene ifølge foreliggende oppfinnelse, kan eksempelvis være i området fra omkring 30K til 1,5 x 10⁶ (hvor K = 1000),

fortrinnsvis omkring 60K til 10^6 , og mer foretrukket omkring 75K til 500K, mens tallgjennomsnittlig molekylvekt (M_n) eksempelvis kan være i området fra omkring 20K til 10^6 , foretrukket omkring 40K til 750K, og mer foretrukket omkring 75K til 500K.

Selv om blokk-kopolymerene ifølge foreliggende oppfinnelse har blitt eksemplifisert ved triblokk-kopolymerer (a) og (b), kan pentablokk-kopolymerer (c), (d), (f) og (g), og tetra-
blokk-kopolymerer (s) og (h), som beskrevet ovenfor, slik som
blokk-kopolymerer, inneholde et stort antall blokker så
lenge de to betingelsene ifølge foreliggende oppfinnelse
blir møtt, nemlig, 1) at de terminale blokkene er D-polymerer
eller DS-kopolymerer og at det er minst én indre I-poly-
merblokk. Spesielt, dersom de terminale blokkene er en D-
polymer, kan blokk-kopolymeren inneholde indre S-polymer-
eller E-polymerblokker for å gi forbedret motstand mot
kaldflyt og råstyrke til den ikke-vulkaniserte polymeren.
Slike kopolymerer med et stort antall blokker, kan også
inneholde D-polymer eller random DS-polymerblokker i det
indre av skjelettet til en lineær kopolymer eller grenene til
en stjerneformet kopolymer for å tillate tverrbinding å skje
i det indre såvel som i endene av skjelettet eller grenene,
med en kontrollert stor avstand mellom tverrbindingene til
blokk-kopolymeren. Imidlertid er den beskrevne triblokk-
kopolymeren pentablokk-kopolymerene og tetrablokk-kopolymere-
ne foretrukket. I alle tilfeller er det viktig at blokk-
kopolymeren er terminert ved hver ende med D-polymeren eller
DS random eller styrte kopolymerblokker for å sikre at det er
umettete grupper ved hver ende av blokk-kopolymeren som
tillater blokk-kopolymeren å bli tverrbundet eller funksjona-
lisert ved dets terminale ender. Uttrykket "funksjonalisert"
er benyttet her for å beskrive kjemiske modifikasjoner av de
umettete gruppene for å gi funksjonelle grupper, hvis natur
er beskrevet i detalj nedenfor. Tverrbindingen av de
funksjonaliserte og ikke-funksjonaliserte kopolymerkjedene

blir utført på konvensjonell måte og er også beskrevet nedenfor.

Som det er tydelig fra den foregående beskrivelse, blir
5 blokk-kopolymerene omfattet av foreliggende oppfinnelse, fremskaffet ved selektiv hydrogenering av en ikke-hydrogenert forløperblokk-kopolymer enten terminal D-polymer eller DS-kopolymerblokker som har igjen noe av deres umetting etter
10 selektiv hydrogenering og indre I-polymer-blokker. Eventuelt kan de ikke-hydrogenerte blokk-kopolymerene også inneholde indre S-polymerblokker eller indre blokker av polybutadien inneholdende minst 80% 1,4-enheter som ved påfølgende selektiv hydrogenering gir de hovedsakelig mettede E-polymerblokkene, de siste ikke-hydrogenerte blokk-kopolymere-
15 ne inneholdende polymeriserte 1,4-butadienenheter, er forløpere for eksempel for pentablokk-kopolymerer (f) og (g) og tetrablokk-kopolymere (h).

Ved å bli utsatt for en selektiv hydrogeneringsreaksjon, blir
20 de polymeriserte I- og butadienenhetene hvis tilstede i den ikke-hydrogenerte forløperblokk-kopolymeren, enten lineært eller stjerneforgrenet, hydrogenert i en slik grad at de hovedsakelig ikke inneholder noe av den opprinnelige umettingen, mens de polymeriserte D-enhetene opprettholder en
25 tilstrekkelig mengde av deres opprinnelige umetting til å vulkanisere eller herde blokk-kopolymeren. Generelt er for en blokk-kopolymer hvor D-enhetene er polymerisert fra en hvilken som helst av monomerene diskutert ovenfor, jod-tallet for D-enhetene etter den selektive hydrogeneringsreaksjon,
30 omkring 10 til omkring 100%, fortrinnsvis 25 til omkring 100%, mer foretrukket fra omkring 50 til omkring 100%, og mest foretrukket omkring 100% av jod-tallet før den selektive hydrogeneringsreaksjonen. For I- og E-polymerblokkene er jodtallet omkring 0 til omkring 10%, fortrinnsvis omkring 0
35 til omkring 0,5% av jodtallet før den selektive hydrogeneringsreaksjonen. Jodtallet er som kjent for fagmannen, definert som det teoretiske antallet gram jod som vil bindes

til umetningen i 100 gram olefin og er et kvantitativt mål for umetting.

Som angitt er i de umettede forløperblokk-kopolymerene ifølge foreliggende oppfinnelse, mikrostrukturen til de polymeriserte D-enhetene sammensatt av en hovedmengde, f.eks. minst omkring 51% 1,4-enheter, mens mikrostrukturen til polybutadienblokkene som er forløpere til E-blokkene, er minst 80% 1,4-enheter. Dette blir oppnådd ved utførelse av polymerisasjonen av disse dienene i fravær av et stort nok antall polare forbindelser som vil forårsake at antallet 1,4-enheter faller under det ovenfor nevnte minimum.

Den selektive hydrogeneringen av forløperpolymeren og katalysatoren benyttet i utførelse av reaksjonen, er beskrevet i detalj nedenfor. Etter hydrogeneringsreaksjonen er fullført, blir den selektive hydrogeneringskatalysatoren fjernet fra blokk-kopolymeren, og polymeren blir isolert ved konvensjonelle prosedyrer, f.eks. alkoholflokkulering, dampstripping av oppløsnings eller avdamping av ikke-vandig oppløsningsmiddel. En antioksydant, f.eks. Irganox 1076 (fra Ciba-Geigy), blir normalt tilsatt til polymeroppløsningen før isolering av polymeren.

Den isolerte polymeren kan vulkaniseres ved de umettede terminale D-enhetene ved et antall velkjente fremgangsmåter som idag benyttes for termosetting av hydrokarbonelastomerer. Slike fremgangsmåter er beskrevet i RUBBER TECHNOLOGY, THIRD EDITION, VAN NOSTRAND REINHOLD COMPANY, New York, 1987, Maurice Morton, Editor, kapittel 2, 9 og 10, som herved innlemmes som referanse.

Som angitt omfatter de stjerneforgrenede blokk-kopolymerene ifølge foreliggende oppfinnelse, en kombinasjon av D-polymerer eller random eller styrte DS-kopolymerblokker og I-polymer-blokker hvor den frie enden (d.v.s ikke-koblet ende) av hver gren av kopolymeren er en D-polymer eller DS-

kopolymerblokk. Når den frie enden er en D-polymerblokk, kan grenene også inneholde indre S- eller E-polymerblokker. Da hver gren av den stjerneforgrenede kopolymeren kun har en enkel ende, kan fordelene ved foreliggende oppfinnelse
5 oppnådd som et resultat av umettede polymeriserte D-enheter i terminale blokker, bli oppnådd ved anvendelse av halve strukturen av triblokkpolymerer (a) eller (b) eller pentablokkpolymerer (c), (d), (f) eller (g), som hver gren til den stjerneforgrenede polymeren. En type foretrukket polymer
10 har således grener sammensatt av to blokker, dvs. en ytre D-polymer eller DS-random eller styrt kopolymerblokk og en indre I-polymerblokk; en andre foretrukket gren har grener sammensatt av tre blokker, nemlig en ytre D-polymerblokk, en sentral S- eller E-polymerblokk og en indre I-polymerblokk;
15 og en tredje foretrukket polymer har grener også sammensatt av tre blokker, nemlig en ytre D-polymerblokk, en sentral I-polymerblokk og en indre S- eller E-polymerblokk.

Blokk-kopolymerene ifølge foreliggende oppfinnelse med et
20 stort antall polymeriserte D-enheter i den terminale D-polymeren eller DS-random eller de styrte kopolymerblokkene (dvs. inneholdende 100-200 monomerenheter) bør ha en øket vulkaniseringsrate sammenlignet med de inneholdende et mindre antall D-enheter i de terminale blokkene og er kovulkaniserbare med diengummier tilgjengelige innen teknikken, f.eks.
25 polybutadien og naturlige gummier. Blokk-polymerene inneholdende slike store antall D-blokker, kan bli blandet med diengummier ved konvensjonelle fremgangsmåter og deretter vulkanisert for å produsere nye sammensetninger ifølge
30 oppfinnelsen. De resulterende materialene er forventet å ha øket resistans mot oksydasjon og ozondegredning sammenlignet med kjente diengummier alene, og er derfor forventet å være verdifulle materialer for fremstillingen av hvite sidevegger på dekk og tilsvarende artikler.

35 I alle utførelsesformer av foreliggende oppfinnelse kan blandinger av D- og I-konjugerte diener bli benyttet for å

danne D- og I-polymerblokker eller DS-random eller styrte kopolymerblokker av foreliggende blokk-kopolymerer. Følgelig, når det her blir referert til en D- eller I-konjugert dien, kan dette omfatte mer enn en av slik type monomerer eller
5 polymerisert monomerenhet.

Mens blokk-kopolymerene ifølge foreliggende oppfinnelse primært har blitt beskrevet ved hjelp av polymeriserte D-, I-, S- og E-enheter i de forskjellige blokkene, må det
10 forstås at kontrollerte mindre mengder av andre monomerer kan bli benyttet ved fremstilling av forløperne av slike blokker. Således kan en mindre mengde av en hvilken som helst anionisk polymeriserbar monomer som er istand til å polymerisere med de angitte monomerene som ikke forstyrrer prosessen eller egenskapene til den ønskede polymeren, bli innlemmet i
15 polymeren.

Det vil være tydelig for fagmannen at det riktige valget av polymeriseringsparametrene kan produsere polymerer med store
20 forskjeller i sammensetning og strukturelle forskjeller, som alle faller innen rammen av foreliggende oppfinnelse. For eksempel styrer forandringer i sammensetning av de indre I-, S- og E-blokk-polymerene eller polymeriserte S-enheter i random eller styrt DS-kopolymerblokkene naturen til gummi-egenskapene, mens forandringer i D-polymerens terminale
25 blokker eller de polymeriserte D-enhetene i random eller styrt DS-kopolymere terminale blokker, tillater respons overfor forskjellige vulkaniserende midler, f.eks. svovelbaserte herdesystemer og fenoliske harpiksherdesystemer.

30 Blokk-kopolymerene ifølge foreliggende oppfinnelse kan bli blandet med andre gummiere, i hvilke tilfelle graden av umetting av kopolymerene ifølge oppfinnelsen kan bli justert slik at vulkaniseringsraten til de to materialene er hovedsakelig like. Passende gummier som kan bli blandet med
35 kopolymerene ifølge foreliggende oppfinnelse er EPDM, butylgummi og gummier basert på butadien og isopren.

Blokk-kopolymerene ifølge foreliggende oppfinnelse kan også bli blandet med plast, f.eks. isotaktisk polypropylen, polystyren, polyetylen, nylon, polykarbonater, polyestere og styrenakrylonitrilharpikser. Termoplastiske elastomerer med utmerkede egenskaper kan bli oppnådd ved dynamisk vulkanisering av en blanding av polypropylen og elastomerene ifølge oppfinnelsen, hvor elastomerene er tverrbudnet til en meget høy grad. Et kommersielt materiale, Santoprene (varkerket til og produsert av Monsanto Chemical Co.) er basert på blandinger av polypropylen og EPDM. Detaljer ved fremstillingen og egenskapene til slike blandinger er angitt i THERMOPLASTIC ELASTOMERS, A COMPREHENSIVE REVIEW, av N.R. Legge et al., kapittel 7, Hanser Publishers, Munich, Vienna og New York (1987), hvis innhold herved er innlemmet som referanse. Slike dynamiske vulkaniserte blandinger fremstilt med polymerene ifølge foreliggende oppfinnelse på konvensjonell måte, f.eks. den ifølge N.R.Legge et al., hvor polymerene ifølge oppfinnelsen blir blandet med polypropylen, er mest foretrukket hvor de linære triblokk- og pentablokkpolymerene ifølge foreliggende oppfinnelse blir blandet med polypropylen, kan gi termoplastiske elastomerer med unike elastomere egenskaper.

Blokk-kopolymerene ifølge foreliggende oppfinnelse, kan bli dannet med ingredienser som er kjent for fagmannen, f.eks. fyllstoffer slik som silika, karbonblack, ekstenderoljer, antioksydanter, klebemidler, vulkaniseringsmidler og tilsvarende materialer.

Forløperblokk-kopolymerene ifølge foreliggende oppfinnelse blir polymerisert ved en anionisk polymeriseringsprosess. Anionisk polymerisering er velkjent i teknikken, og den blir benyttet ved produksjonen av forskjellige kommersielle polymerer. En utmerket dekkende oversikt over anionisk polymeriseringsprosesser finnes i teksten ADVANCES IN POLYMER SCIENCE 56, ANIONIC POLYMERIZATION, s. 1-90, Springer-Verlag,

Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1984, i en artikkel med tittelen ANIONIC POLYMERIZATION OF NON-POLAR MONOMERS INVOLVING LITHIUM, av R.N.Young, R.P. Quirk og L.J. Fetters, som er innlemmet her som referanse. Den anioniske polymeriseringsprosessen blir utført i nærvær av en passende anionisk katalysator (også kjent som en initiator), slik som n-butyllitium, sec-butyllitium, t-butyllitium, natriumnaftalid eller cymylkalium. Mengden katalysator og mengden monomer i polymeriseringsreaksjonen bestemmer molekylvekten til polymeren. Polymeriseringsreaksjonen blir utført i oppløsning ved anvendelse av et inert oppløsningsmiddel som polymeriseringsmedium, f.eks. alifatiske hydrokarboner, slik som pentan, heksan, cykloheksan eller heptan eller aromatiske oppløsningsmidler, slik som benzen eller toluen.

Fremgangsmåten ved anvendelse av en litiumbasert katalysator, omfatter dannelse av en oppløsning av isoprenmonomeren i et inert hydrokarbonoppløsningsmiddel, slik som cykloheksan. Prosessen blir utført i nærvær av et lavt nok nivå av polar forbindelse for å produsere ikke mer enn omkring 20% 1,2-D-enheter og hvor nærværet av E-blokker er ønskelig ikke mer enn omkring 20% 1,2-butadienenheter. Klassen polare forbindelser som, når de er tilstede i tilstrekkelig mengde, øker antallet polymerisert 1,2-enheter i stedet for 1,4-enheter, er beskrevet i de tidligere siterte US-søknadene nr. 07/466.233; 07/735.552 og 07/836.577.

Under dannelse av for eksempel triblokk- og pentablokk-kopolymerene ifølge foreliggende oppfinnelse, blir en alkyl-litiumbasert initiator og et D-dien, f.eks. DMBD, monomer blandet i et inert oppløsningsmiddel i fraværet av en merkbar mengde polarforbindelse, og polymeriseringen av DMBD løper for å produsere den første terminale blokk, hvis molekylvekt blir bestemt ved forholdet av DMBD til initiatoren. Det "levende" poly(DMBD)anionet dannet i dette første trinnet, som er sammensatt hovedsakelig av 1,4-enheter på grunn av fraværet av en merkbar mengde polar forbindelse, blir

benyttet som katalysator for videre polymerisering. Ved dette punkt blir en I-monomer, f.eks. isopren, introdusert inn i systemet og det resulterende produktet er en levende D-I-diblokkpolymer med et terminalt anion og et litium-motion
5 som, hvis koblet med et passende koblingsmiddel, gir triblokk-kopolymer (a) med strukturen D-I-D. Dersom den foregående prosedyren blir fulgt, bortsett fra at den første polymeriseringen blir utført med en blanding av DMBD og et arylsubstituert olefin, f.eks. styren, vil det første dannede
10 løpende anionet være en DS-random eller styrt kopolymer. Når dette anionet blir benyttet for å polymerisere isopren, vil det bli dannet en levende DS-I-diblokkpolymer som kan bli koblet for å danne en triblokk-kopolymer (b) med strukturen DS-I-DS. Alternativt kan den levende D-I-diblokkpolymeren bli
15 benyttet for videre å produsere et arylsubstituert olefin, f.eks. styren eller butadien, for å danne en levende triblokk-kopolymer D-I-S- eller D-I-1,4-butadien som kan bli koblet for å danne pentablokk-kopolymer (c) med strukturen D-I-S-I-D eller kopolymer (f) med strukturen (etter selektiv
20 hydrogenering) D-I-E-I-D. Endelig kan rekkefølgen av polymerisering av isopren og styren eller butadien bli reversert for å gi levende triblokkpolymerer D-S-I- eller D-1,4-butadien-I-, som etter kobling gir pentablokk-kopolymer (d) som har strukturen D-S-I-S-D eller (g) med strukturen
25 (etter selektiv hydrogenering) D-E-I-E-D.

Polymeriseringsreaksjonen blir vanligvis utført ved en temperatur på mellom 0°C og omkring 100°C, selv om høyere temperaturer kan bli benyttet.

30 I mange tilfeller vil reaksjonstemperaturen for eksempel være fra 50 til 80°C. Reaksjonstrykket er ikke kritisk og varierer fra atmosfærisk til opptil omkring 690 kPa.

35 Anvendelsen av koblingsteknikken for fremstilling av triblokk- og pentablokk-polymerer reduserer sterkt reaksjonstiden som er nødvendig for fullføring av polymerisa-

sjon, som sammenlignet med en sekvensiell tilsetning av monomerer benyttet for å fremstille hver blokk. Slike koblingsteknikker er velkjente og benytter koblingsmidler slik som estere, CO₂, jod, dihaloalkaner, silikontetraklorid, divinylbenzen, alkyltriklorsilaner og dialkyldiklorsilaner. 5 Aanvendelsen av tri- eller tetraøfunksjonelle koblingsmidler, slik som alkyltriklorsilaner eller silikontetraklorid, tillater dannelsen av makromolekyler med 1- eller 2-hovedkjedegrener. Addisjonen av divinylbenzen som et 10 koblingsmiddel har blitt dokumentert å gi gi molekyler med opptil 20 eller flere separate sammenbundne segmenter.

Anvendelsen av noen av koblingsmidlene gir en bekvem måte til å produsere stjerneforgrenede blokkpolymerer. De stjernefor- 15 grenede blokkpolymerene blir fremstilt fra hvilken som helst kombinasjon av blokker D, I og S eller E, eller random eller styrt DS og I, diskutert ovenfor, forutsatt at hver fri ende (dvs. ukoblet ende) av den stjerneforgrende polymeren er enten en D eller en random eller styrt DS-blokk. Molekylvek- 20 ten til den stjernegrenede blokk-kopolymeren vil avhenge av antallet grener i hver av slike kopolymerer, og vil være opplagt for fagmannen.

Passende koblingsmidler og reaksjoner beskrevet i følgende referanser som herved er innlemmet som referanse, er: US- 25 patenter 3.949.020; 3.594.452; 3.598.887; 3.465.065; 3.078.254; 3.766.301; 3.632.682; 3.668.279; og britiske patenter 1.014.999; 1.074.276; 1.121.978.

30 Forløperblokk-kopolymeren er selektivt hydrogenert for å mette de indre I-blokkene og, hvis tilstede, polybutadien-blokkene. Fremgangsmåten for selektiv hydrogenering av I-blokkene er tilsvarende til den ifølge Falk, "Coordination Catalysts For The Selective Hydrogenation of Polymeric 35 Unsaturation", JOURNAL OF POLYMER SCIENCE: PART A-1, volum 9, 2617-2623 (1971), og kan bli utført med hydrogeneringskatalysatoren og fremgangsmåten benyttet her. Eventuelt andre

kjente selektive hydrogeneringsmetoder kan også bli benyttet, slik det vil være klart for fagmannen, men det er foretrukket å benyttet fremgangsmåten beskrevet her. Til oppsummering omfatter den selektive hydrogeneringsmetoden fortrinnsvis
5 benyttet her, å bringe i kontakt den på forhånd fremstilte blokk-kopolymeren med hydrogen i nærvær av den beskrevne katalysatorsammensetningen.

Hydrogeneringskatalysatorsammensetningen er beskrevet i
10 tidligere diskuterte US-søknad 07/466.136, innlevert 16. januar 1990, av T.S. Coolbaugh et al. Hydrogeneringskatalysatorsammensetningen blir syntetisert fra minst en overgangsmetallforbindelse og et organometallisk reduksjonsmiddel.

15 Passende overgangsmetallforbindelser er forbindelser med metaller fra gruppe IVb, Vb, VIb eller VIII, fortrinnsvis IVb eller VIII i det periodiske system, publisert i LANGE's HANDBOOK OF CHEMISTRY (13th Edition, 1985, McGraw-Hill Book Company, New York, John A. Dean, Editor). Ikke-begrensende
20 eksempler på slike forbindelser er metallhalegonider, f.eks. titaniumtetraklorid, vanadiumtetraklorid; vanadiumoksytriklorid, titanium og vanadiumalkoksyder, hvor alkoksydelen har et forgrenet eller uforgrenet alkylradikal med 1 til 20 karbonatomer, fortrinnsvis 1 til omkring 6 karbonatomer.
25 Foretrukne overgangsmetallforbindelser er metallkarboksylater eller alkoksyder fra gruppe IVb eller VII i det periodiske system, slik som nikkel-(II)-2-etylheksanoat, titaniumisopropoksyd, kobolt-(II)-oktoat, nikkel-(II)-fenoksyd og ferriacetylacetonat.

30 Det organometalliske reduksjonsmidlet er et hvilket som helst eller en kombinasjon av et hvilket som helst, av materialene vanligvis benyttet for å aktivere Ziegler-Natta-olefinpolymerisasjonskatalysatorkomponenter inneholdende minst en
35 forbindelse av grunnstoffene fra gruppe Ia, IIa, IIb, IIIa eller IVa i det periodiske system. Eksempler på slike reduksjonsmidler er metallalkyler, metallhydrider, alkylme-

tallhydrider, alkylmetallhalegonider og alkylmetallalk-
oksyder, slik som alkyl-litiumforbindelser, dialkylsinkfor-
bindelser, trialkylboronforbindelser, trialkylaluminiumfor-
bindelser, alkylaluminiumhalegonider og hydrider, og
5 tetraalkylgermaniumforbindelser. Blandinger av reduksjonsmid-
lene kan også bli benyttet. Spesifikke eksempler på nyttige
reduksjonsmidler omfatter n-butyllitium, dietyl-sink, di-n-
propylsink, trietylboron, dietylaluminiumetoksyd, trietyl-
aluminium, trimetylaluminium, triisobutylaluminium, tri-n-
10 heksylaluminium, arylaluminiumdiklorid, dibromid og dihydrid,
isobutylaluminiumdiklorid, dibromid, og dihydrid, dietyl-
aluminiumklorid, bromid og hydrid, di-n-propylaluminium-
klorid, bromid og hydrid, diisobutylaluminiumklorid, bromid
og hydrid, tetrametylgermanium, og tetraetylgermanium.
15 Organometalliske reduksjonsmidler som er foretrukket er
gruppe-IIIa-metallalkyler og dialkylmetallhalegonider med 1
til omkring 20 karbonatomer pr. alkylradikal. Mer foretrukket
er reduksjonsmidlet en trialkylaluminiumforbindelse med 1 til
omkring 6 karbonatomer pr. alkylradikal. Andre reduksjons-
20 midler som kan bli benyttet her er beskrevet i Stevens et
al., US-patent nr. 3.787.384, kolonne 4, linje 45 til kolonne
5, linje 12 og i Strobel et al., US-patent nr. 4.148.754,
kolonne 4, linje 56 til kolonne 5, linje 59, hvor hele
innholdet av begge herved er innlemmet som referanse.
25 Spesielt foretrukne reduksjonsmidler er metallalkyl eller
hydridderivater av et metall valgt fra gruppene Ia, IIa og
IIIa fra det periodiske system, slik som n-butyllitium, sec-
butyllitium, n-heksyl-litium, fenyl-litium, trietylaluminium,
tri-isobutylaluminium, trimetylaluminium, dietylaluminium-
30 hydrid og dibutylmagnesium.

Det molære forholdet av metallet avledet fra reduksjonsmidlet
til metallet avledet fra overgangsmetallforbindelsen vil
varierte for de valgte kombinasjonene av reduksjonsmidlet og
35 overgangsmetallforbindelsen, men generelt er den 1:1 til
12:1, fortrinnsvis 1,5:1 til 8:1, mer foretrukket 2:1 til 7:1
og mest foretrukket 2,5:1 til 6:1. Det vil være tydelig for

fagmannen at det optimale forholdet vil variere etter overgangsmetallet og det benyttede organometalliske midler, f.eks. for trialkylaluminium/nikkel-(II)-systemene av det foretrukne aluminium: nikkel molart forhold er 2,5:1 til 4:1, for trialkylaluminium/kobolt-(II)-systemer er det foretrukne aluminium: kobolt molart forhold er 3:1 til 4:1, og for trialkylaluminium/titanium-(IV)-alkoksydsystemene, er det foretrukne aluminium:titanium-molare forhold 3:1 til 6:1.

I alle utførelsesformene av hydrogeneringskatalysatorsyntesen, er det foretrukket å anvende oppløsninger av reduksjonsmidlet og overgangsmetallforbindelsen i passende oppløsningsmidler, slik som hydrokarbonoppløsningsmidler, f.eks. cykloheksan, heksan, pentan, heptan, benzen, toluen eller mineraloljer. Oppløsningsmidlene benyttet for å fremstille oppløsningene av reduksjonsmidlet og overgangsmetallforbindelsen kan være de samme eller forskjellige, men hvis de er forskjellige, må de være forenelige med hverandre slik at oppløsningene av reduksjonsmidlet og overgangsmetallforbindelsen er oppløselige i hverandre.

Hydrogeneringsprosessen omfatter å bringe i kontakt den umettede polymeren som skal bli hydrogenert med en mengde av katalysatoroppløsningen inneholdende 0,1 til 0,5, fortrinnsvis 0,2 til 0,3 mol-% av overgangsmetallet basert på mol polymerumetting. Hydrogenets partialtrykk er fra 345 kPa til flere tusen kPa, men fortrinnsvis er den fra 690 til 2000 kPa. Temperaturen til hydrogeneringsreaksjonsblandingen er 25 til 80°C, da høyere temperaturer kan føre til katalysatorinaktivering. Lengden av hydrogeneringsreaksjonen kan være så kort som 30 minutter og, som det vil være tydelige for fagmannen, vil avhenge sterkt ved de faktisk anvendte reaksjonsbetingelsene. Hydrogeneringsprosessen kan bli fulgt ved hvilke som helst konvensjonelle midler, f.eks. infrarød spektroskopi, hydrogenstrømningsrate, totalt hydrogenforbruk eller en kombinasjon derav.

Etter at hydrogeneringsreaksjonen er fullført, må hydrogeneringskatalysatoren fjernes fra polymeren, for eksempel ved vasking to ganger med like volumer 10% vandig sitronsyre-oppløsning også inneholdende 5% isopropanol ved 60°C. Polymeroppløsningen blir så vannvasket og polymeren isolert ved konvensjonelle fremgangsmåter, f.eks. damp eller alkoholflokkulering eller oppløsningsmiddelavdamping.

I tillegg til å virke som seter for vulkanisering, kan de umettede terminale blokkene av blokkpolymerene ifølge foreliggende oppfinnelse bli kjemisk modifisert for å gi fordeler oppnådd med tilsvarende modifikasjoner i eksisterende kommersielle materialer, slik som butylgummi eller EPDM. I noen tilfeller kan fordelene oppnådd ved en kjemisk modifikasjon av butylgummi eller EPDM, bli forstørret ved anvendelse av elastomerene ifølge foreliggende oppfinnelse som en matriks i stedet for butylgummien eller EPDM, på grunn av deres iboende overlegne elastomere egenskaper.

Et eksempel på en slik kjemisk modifisering av polymerene ifølge foreliggende oppfinnelse, er sulfonering av den olefiniske umetningen av de polymeriserte D-enhetene, dvs. polymeriserte diener med formel (1) av hvilke som helst polymerer ifølge foreliggende oppfinnelse, inneholdende slike polymeriserte D-enheter, fulgt av nøytralisering av den således dannede polymere sulfonsyren med metallioner eller aminer. Når en slik modifisering blir utført på kommersiell etylen-propylen-dienmonomer (EPDM) gummi, vil en termoplastisk elastomer som oppfører seg som en vulkanisert gummi ved romtemperatur, men kan bli formet ved høyere temperaturer, produseres. En beskrivelse av et eksempel på en fremgangsmåte for og en produktbeskrivelse av en slik kjemisk modifisert EPDM, kan bli funnet i IONS IN POLYMERS, Advances in Chemistry Series 187, American Chemical Society Washington, D.C. 1980, s. 3-53, som er innlemmet her som referanse. Ifølge prosedyrene benyttet for EPDM beskrevet i den ovenfor nevnte publikasjonen med blokk-kopolymerene ifølge fore-

liggende oppfinnelse, ble det fremstilt termoplastiske elastomerer med sterkt forbedrede forlengingsegenskaper.

Det er kjent at halogenering av umettingen i butylgummi
5 (basert på isoprenmonomer) før vulkaniseringsbehandlingen, produserer dramatiske forandringer i vulkaniseringsraten og gir større mangfoldighet i valget av vulkaniseringsmidlene. Da gjenværende umettede grupper i blokk-kopolymeren ifølge foreliggende oppfinnelse som er tilstede i polymeriserte D-
10 enheter har reaktivitet som er tilsvarende til den for umettet polyisoprenenheter i butylgummi, gir halogenering av polymeren ifølge denne utførelsesformen de samme fordeler, men med opprettholdelse av de bedre forlengingsegenskapene som er iboende i foreliggende polymer.

15 Det er også kjent at reaksjonen av EPDM med maleinsyreanhydrid ved forhøyede temperaturer (f.eks. 150°C til 250°C) produserer maleinsyremodifisert EPDM som blir benyttet kommersielt som en slagmodifikator, spesielt for nylon.
20 Tilsvarende modifikasjon av polymerene ifølge foreliggende oppfinnelse som blir gjort for å opptre ved anvendelse av den gjenværende D-enhetumettingen. Den resulterende slagmodifikatoren gir, på grunn av dens større forlenging, overlegne egenskaper når blandet med nylon.

25 EPDM-polymerer som har blitt modifisert med polar funksjonalitet, blir benyttet som dispergeringsmiddeltype-viskositetsindeksforbedrere i multigradsmøremidler. Et stort antall patenter angår slike modifikasjoner. Et hvilket som helst av
30 modifikasjonene utført på EPDM for dette formål kan bli utført med polymerene ifølge foreliggende oppfinnelse. Typiske modifikasjoner som kan bli benyttet med polymerene ifølge foreliggende oppfinnelse, er beskrevet i: US-patentene
35 3.099.644; 3.257.349; 3.448.174; 3.997.487; 3.870.841;
3.642.728; 3.847.854; 3.437.556; 4.557.849; 4.032.700;
3.899.434; 4.557.847; 4.161.452; 4.170.562; 4.517.104;
4.320.017; 4.502.972; 4.098.710; 4.007.121; 4.011.380;

4.033.888; 4.145.298; 4.402.844; 4.146.489 og det britiske patent GB 1.072.796, hvis beskrivelser alle her er innlemmet som referanse.

5 Eksemplene ovenfor illustrerer kun noen av de potensielt verdifulle kjemiske modifikasjonene til polymerene ifølge foreliggende oppfinnelse. Blokkpolymerene med høy molekylvekt ifølge foreliggende oppfinnelse, fremskaffer et middel for
10 vid variasjon av kjemiske modifikasjoner kun ved endene av molekylet (dvs. ved D-polymerene eller random eller styrt DS-kopolymerblokker kun), representerer muligheten å fremstille materialer som tidligere var umulig på grunn av den manglende tilgjengelighet på slike polymerer. Noen eksempler på velkjente kjemiske reaksjoner som kan bli utført på polymerer
15 ifølge foreliggende oppfinnelsen er funnet i E.M. FETTES, CHEMICAL REACTIONS OF POLYMERS, High Polymers, vol. 19, John Wiley, New York, 1964, som er innlemmet her som referanse.

Foreliggende oppfinnelse fremskaffer blokkhydrokarbonpolymerer som er istand til å bli vulkanisert til et perfekt
20 nettverk med en distanse mellom tverrbindingene hovedsakelig lik dimensjonene til det ikke-vulkaniserte elastomere molekylet. I tillegg til de forventede forbedringene på elastomere egenskaper, gir den mettede hovedkjeden i
25 polymerene ifølge oppfinnelsen en høy grad av oksydativ og termisk stabilitet. Unike materialer kan også bli oppnådd ved kjemiske modifikasjoner av blokkpolymerene ifølge foreliggende oppfinnelse, da slike modifikasjoner kan bli utført selektivt kun ved de umettede terminale endene til molekylene.
30 ne.

Tverrbingingen av de selektivt hydrogenerte blokkpolymerene ifølge oppfinnelsen blir utført på en konvensjonell måte ved å bringe i kontakt blokk-kopolymeren med et passende
35 tverrbindingsmiddel eller en kombinasjon av slike midler. Tverrbindingsprosessen gir en kopolymer med en enhetlig avstand mellom tverrbindingene.

Blokk-kopolymerene kan også bli funksjonalisert ved å reagere de terminale blokkene inneholdende umettede grupper med forskjellige reagenser for å produsere funksjonelle grupper, slik som formyl, hydroksyl, epoksy, sulfonsyre, merkaptogrupp, akrylat eller karboksylgrupper. Hver av disse materialene kan ytterligere bli reagert med polyaminer eller polyoler for å gi polymerer som kan bli benyttet som dispergeringsmidler eller dispergering-VI-forbedrere. Funksjonaliseringsmetoder er også velkjente i teknikken.

Blokk-kopolymerene, inkludert de stjerneforgrenede polymerene ifølge foreliggende oppfinnelse, kan bli benyttet i forskjellige anvendelser, f.eks. for å produsere elektrisk isolering, trykksensitive lim, forseglere, gummierte asfalter i bilanvendelser, f.eks. slanger, rør, vindusvisker i byggeindustrien, f.eks. for å produsere pakninger, gummibekledning for tak, dam- og dikeforinger og i mange andre anvendelser.

De følgende eksempler illustrerer ytterligere egenskapene til foreliggende oppfinnelse. Imidlertid vil det være tydelig for fagmannen at de spesifikke reagensene og reaksjonsbetingelsene benyttet i eksemplene ikke begrenser rammen for oppfinnelsen.

I alle de følgende eksemplene ble det eksperimentelle arbeidet utført med tørkede reaktorer og utstyr og under strengt anaerobe betingelser. Det er ekstremt viktig å utelukke luft, fuktighet og andre urenheter som er istand til å forstyrre den delikate, kjemiske balansen involvert i syntesen av polymerene ifølge foreliggende oppfinnelse, slik fagmannen vil forstå.

EKSEMPEL 1

Dette eksempel illustrerer fremtillingen av en polymer av typen triblokk-kopolymer (a) med strukturen D-I-D, hvor D-

blokkene er en homopolymer av 2,3-dimetyl-1,3-butadien (DMBD) og I-blokken er en homopolymer av isopren, og hvor 80% av de polymeriserte D-enhetene har 1,4-mikrostruktur.

5 Elleve hundre milliliter (ml) rensset pentan ble under nitrogenatomsfære innført i en 1,9 liters med glassbolleutstyrt omrørt trykkreaktor utstyrt med en luftdrevet rører, en trykkmåler, en termometerbrønn, en varmevekslerspiral, en innløpsventil på toppen, en tilførselsanordning med nedstukket rør og ventil, en sprøyteinjeksjonsport inneholdende
10 en Viton gummipakning og et utblåsningsskife (1379 kPa). 1 ml av en 0,1M dipyridyl og 0,01M i tetrahydrofuranoppløsning ble injisert inn i reaktoren sammen med 11,0 ml (8,00 g, 0,074 ml) DMBD. Oppløsningen ble oppvarmet til 55°C og titrert ved
15 sakte tilsetning av 1,6M n-butyllitium inntil en gulfarve forble. Deretter ble 1,1 ml t.butyllitium tilsatt. Polymerisering av DMBD fikk fortsette i 8 timer. Til oppløsningen av det levende anion ble det tilsatt 101,2 ml isopren via
20 kanyle, som hadde blitt tørket ved destillering fra natrium. Etter ytterligere 4 timer ble det levende diblokkkanionet koblet til for å gi en triblokk med to ganger molekylvekten til diblokken ved innføring av 6,7 ml tetrahydrofuran og 5,0 ml av en 0,2M fenylbenzoatoppløsning i cykloheksan. En
25 porsjon av polymeren ble isolert ved flokkulering i isopropanol inneholdende Irganoz 1076 og tørket i en vakuumovn. Gelfiltreringskromatografi av prøven viste at polymeren hadde en tallgjennomsnittlig molekylvekt (M_n) på 103,090 og en
vektgjennomsnittlig molekylvekt (M_w) på 106,183, og en polydispersitetsindeks (M_w/M_n) på 1,03.

30 EKSEMPEL 2

Dette eksempel illustrerer fremstillingen av triblokk-kopolymer (a) med strukturen D-I-D, hvor D-blokkene er (DMBD) omfattende 80% 1,4 enheter og I-blokken er polyiso-
35 pren.

En klar, tørr 600 ml høytrykksreaksjonsflaske inneholdende en rørestav ble fylt med 481 gram cykloheksan og 6,2 ml DMBD. Karet ble tettet med en kronekork og gummipakning beskyttet med et lag teflontape eller papir ved anvendelse av en vanlig flaskekorkpåsetter. Metallkorken hadde to små hull
5 hvor en sprøytenål eller kanyle kunne bli innsatt. Innholdet ble omrørt og oppvarmet til 55°C og så titrert med en n-butyllitium til et dipyridylendepunkt. Polymerisering ble initiert ved tilsetningen av 0,660 ml av en 1,7M oppløsning
10 av t-butyllitium. Reaksjonsn fikk fortsette i 12 timer, hvorefter 52,9 ml isopren som hadde blitt ferskt destillert fra natriummetall, ble kannulert inn i reaksjonen. Polymerisering av isoprenet til DMBD-blokken, forløp over en 7 timers periode. DMBD (6,2 ml) som hadde blitt destillert fra natrium
15 ble tilsatt via kanyle til reaksjonen og polymerisert i 8 timer. Det levende anionet ble så stanset via tilsetningen av 0,05 ml avgasset eddiksyre. En porjson av ikke-hydrogenert triblokkpolymer ble isolert ved flokkulering i isopropanol inneholdende antioksydanten Irganoz 1076 for å forhindre
20 tverrbinding av den sterkt umettete triblokken. Den faste polymerprøven ble tørket i en vakuumovn i 12 timer. FTIR-analyse avslørte eksistensen av både vinyliden (888 cm^{-1}) og trisubstituert (836 cm^{-1}) olefiner. Gelfiltreringskromatografi av prøven ved bruk av DAWN laserlysspredningsdobbeldektorer,
25 ga tallgjennomsnittlig molekylvekt (M_n) og vektgjennomsnittlig molekylvekt (M_w) til polymeren som henholdsvis 51,387 og 55,568, for en polydispersitetsindeks (M_w/M_n) på 1,08.

30 EKSEMPEL 3

Dette eksempel illustrerer den selektive hydrogeneringen av triblokk-kopolymeren fra eksempel 2 ved anvendelse av en oppløselig aluminiumkoboltkatalysator.

35 En Paar høytrykksreaktor ble fylt med 312 gram pentan inneholdende 27 gram oppløst triblokkpolymer fra eksempel 3 via en kanyle. Denne mengden polymer representerer 0,347 mol

polyisopren umettnings. Reaktoren ble så evakuert og spylt med nitrogen flere ganger. Hydrogeneringskatalysatoren (3,0 ml) ble tilsatt via sprøyte. Katalysatoren ble fremstilt ved tilsetning av 47,5 ml av en 1,7M oppløsning av trietylaluminium i cykloheksan til en avkjølt oppløsning av 20,2 mmol av koboltoktoat oppløst i 145 ml cykloheksan. Trietylaluminiumet ble tilsatt sakte (i løpet av 1,5 timer) og under en nitrogenatmosfære ved anvendelse av en tilsetningstrakt. Den endelige katalysatoroppløsningen var 0,1M med hensyn til kobolt og hadde et Al/Co-forhold på 4:1. Etter at katalysatoren var tilsatt, ble reaktoren spylt fire ganger med hydrogengass og oppvarmet til 40°C og trykksatt til 1370 kPa med hydrogen. Analyse av en prøve av produktet tatt etter 1,5 time, viste fullstendig tap av absorpsjonene relatert til vinylidenet (888 cm^{-1}) og de trisubstituerte (836 cm^{-1}) dobbelbindinger av isoprenet. Reaksjonsblandingen ble så behandlet med flere dråper av hydrogenperoskyd og 150 ml av en 10% sitronsyreoppløsning, og ble så oppvarmet til 65°C i 1,5 timer. Det vandige laget ble så fjernet og vaksetrinnet ble gjentatt. Pentanoppløsningen ble så behandlet med antioksydant (Irganox 1076). En liten porsjon av polymeren, felt på den vanlige måten, ble benyttet for analyse. Undersøkelse med proton NMR avslørte at hovedsakelig alle tetrasubstituerte dobbelbindinger i det polymeriserte DMBD var tilbake. GPC av prøven avslørte liten forandring i polydispersitetsindeksen.

Den foregående selektivt hydrogenerte triblokk-kopolymeren kan bli vulkanisert ved hjelp av standardteknikker slik som akselerert svovelherding, peroksydherding og harpiksherding for å produsere et vulkanisat med en overlegen balanse mellom viskoelastisitet og stabilitetsegenskaper.

Prosedyrene i eksempel 1 til 3 kan også bli benyttet for å danne en triblokk-kopolymer (b) med strukturen DS-I-DS hvor DS-blokkene er random eller styrte kopolymerer av DMBO og styren og I er polyisopren, ved anvendelse av det første

polymerisasjonstrinnet av en blanding av DMBD og styren heller enn DMBD alene som monomer.

EKSEMPEL 4

5 Dette eksempel illustrerer fremstillingen av pentablokk-kopolymer (c), som har strukturen D-I-S-I-D hvor D-blokkene er poly(DMBD), I-blokkene er polyisopren og S-bokken er polystyren.

10 En klar, tørr 600 ml høytrykksreaksjonsflaske inneholdende en rørestav, ble fylt med 481 gram cykloheksan og 11,0 DMBD. Karet ble korket med en kronekork og gummipakning beskyttet ved et lag teflontape eller papir, ved anvendelse av et vanlig flaskekorkapparat. Metallkorken hadde to små huller
15 hvor reaktantene kunne bli tilsatt via sprøyte eller kanyle. Innholdet ble omrørt og oppvarmet til 55°C og så titrert med n-butyllitium til et dipyridylendepunkt. Polymerisering ble startet ved tilsetting av 0,600 ml av en 1,7M oppløsning av t-butyllitium. Reaksjonen fikk fortsette i 12 timer etter
20 hvilken tid 50,0 ml isopren som hadde blitt friskt destillert fra natriummetall ble tilsatt i reaksjonsblandingen ved hjelp av kanyle. Polymerisasjon av isoprenet inn i DMBD-blokken fortsatte i over en seks timers periode. Styren (3,3 ml) som hadde blitt rensset ved å lede den gjennom alumina, ble
25 tilsatt ved hjelp av sprøyte til reaksjonsblandingen, og dette ble polymerisert i 12 timer. Den dannede triblokk ble så koblet ved tilsetting av 0,310 ml av en 10% oppløsning av diklorodimetylsilan (0,510 mmol) i cykloheksan. Etter koblingen var fullstendig, ble en del av den ikke-hydrogener-
30 te pentablokkpolymeren isolert ved flokkulering i isopropanol inneholdende en antioksydant Irganox 1076 for å forhindre tverrbinding av den sterkt umettede triblokken. Den faste polymerprøven ble tørket i en vakuumovn i 12 timer. Gelfiltreringskromatografi av prøven ved anvendelse av DAWN
35 laserlys-sprøytingsdobbeldektorer, viste en tallgjennomsnittlig molekylvekt (M_n) og den vektgjennomsnittlig

molekylvekt (M_w) av polymeren på henholdsvis 85,915 og 114,469.

Den tørkede polymeren fra prøven viste en betydelig redusert tendens til å strømme, selv ved forhøyet temperaturer, enn polymeren fra eksempel 4.

Polymeren ifølge dette eksemplet kan bli hydrogenert som vist i eksempel 3 for å gi vulkaniserbare polymerer med øket motstand mot kaldflyt, som kan bli formet til partikler som etter vulkanisering har overlegne mekaniske egenskaper og stabilitet.

EKSEMPEL 5

Dette eksempel illustrerer dannelsen av pentablokk-kopolymer (d) med strukturen D-S-I-S-D, hvor D-blokker er poly(DMBD), S-blokkene er polystyren og I-blokken er polyisopren.

En klar, tørr 600 ml reaksjonsflaske inneholdende en rørestav ble fylt med 481 gram cykloheksan og 11,0 ml DMBD. Beholderen ble korket med kronekork og gummipakning beskyttet med et lag teflontaape eller papir, ved anvendelse av et vanlig flaskekorkingsapparat. Metallkorken hadde to små hull hvor reaktanter kunne bli tilsatt via sprøyte eller kanyle. Innholdet ble omrørt og oppvarmet til 55°C og så titrert med n-butyllitium til et dipyridylendepunkt. Polymeriseringen ble initiert ved tilsetting av 0,600 ml av en 1,7M oppløsning t-butyllitium. Reaksjonen fikk gå i 12 timer, hvorefter 6,6 ml styren som hadde blitt rensset ved å passere den gjennom alumina, ble påsatt ved hjelp av sprøyte til reaksjonsblandingen. Polymerisasjon av styrenet inn i DMBD-blokken løp i seks timer. Isopren (45,5 ml) som hadde blitt tørket ved ferskt destillering av den fra natrium, ble satt på ved hjelp av kanyle til reaksjonsblandingen og blandingen tillatt å polymerisere i 12 timer. Den dannede triblokken ble så koblet via tilsetting av 0,310 ml av en 10% oppløsning av diklorodimetylsilan (0,510 mmol) i cykloheksan. Etter at

koblingen var fullstendig, ble en porsjon av den ikke-hydrogenerte pentablokkpolymeren isolert ved flokkulering i isopropanol inneholdende en antioksydant Irganox 1076 for å hindre tverrbinding av den sterkt umettede triblokken. Den
5 faste polymerprøven ble tørket i en vakuumovn i 12 timer. Gelfiltreringskromatografi av prøven ved anvendelse av DAWN laserlysspredningsdobbeldektorer, viste at den tallgjennomsnittlige molekylvekten (M_n) og vektgjennomsnittlig molekylvekt (M_w) til polymeren, var henholdsvis 97,850 og
10 106,630 med en polydispersitetsindeks på 1,09.

EKSEMPEL 6

Dette eksempel illustrerer den selektive hydrogeneringen av pentablokk-kopolymeren fra eksempel 5 for å fjerne hovedsakelig all umetting i blokken samtidig som S-blokken forblir
15 hovedsakelig intakt og med nok umetting gjenværende i D-blokkene for å gi tilstrekkelige seter for påfølgende vulkanisering eller kjemisk modifikasjon.

20 En Paar høytrykksreaktor ble fylt med 290 gram cykloheksan inneholdende 44 gram oppløst pentablokkpolymer fra eksempel 6 via vakuumsug gjennom teflonrør. Denne mengden polymer representerer 0,445 mol isoprenenheter av umetting. Reaktoren ble evakuert og spylt flere ganger med nitrogen. Reaktorinnholdet ble oppvarmet til 30°C og ble tilsatt 5,0 ml hydrogeneringskatalysator (5,0 ml) via sprøyte. Katalysatoren ble fremstilt ved tilsetting av 47,5 ml så en 1,7M oppløsning av trietylaluminium i cykloheksan. Trietylenaluminiumet ble tilsatt sakte (over en 2 timers periode) under en nitrogenatmosfære ved anvendelse av en tilsetningstrakt. Den endelige
25 katalysatoroppløsningen var 0,1M med hensyn på kobolt og hadde et Al/Co-forhold på 4:1. Etter at katalysatoren var tilsatt, ble reaktoren spylt 4 ganger med hydrogengass, trykksatt til 1379 kPa med hydrogen og oppvarmet til 40°C.
30 Hvert 45 minutt ble ytterligere 3,0 ml katalysator tilsatt til reaksjonen for å gi totalt 9,0 ml ekstra. Analyse av en prøve av reaksjonsblandingen etter 2,5 timer ved anvendelse

av FTIR, viste fullstendig forsvinning av absorpsjonene relatert til vinyliden (888 cm^{-1}) og de trisubstituerte (836 cm^{-1}) dobbelbindingene til isoprenet. Reaksjonsblandingen ble så oppvarmet til 65°C med 1 ml hydrogenperoksyd og 150 ml av en 10% sitronsyreoppløsning i 1,5 timer. Det vandige laget ble så fjernet og vasketrinnet ble gjentatt. En liten del av Irganox 1076 antioksydanten ble tilsatt. Polymeren ble isolert på vanlig måte. Undersøkelse ved proton NMR avslørte at hovedsakelig alle tetrasubstituerte dobbelbindingene i poly (DMBD) blokkene var opprettholdt. En GPC av prøven avslørte at en liten forandring i polydispersitetsindeksen av polymeren hadde opptrådt som et resultat av hydrogeneringen.

Den selektivt hydrogenerte polymeren ifølge dette eksemplet er en vulkanisert polymer som har overlegne elastomere og stabilitetsegenskaper. Dessuten har den utmerket ikke-vulkanisert styrke og motstand mot kaldflyt sammenlignet med polymerene i eksempler 2 og 4.

EKSEMPEL 7

Dette eksempel illustrerer fremstillingen av pentablokk-kopolymer (f) med strukturen D-I-E-I-D hvor D-blokkene er poly (DMBD), I-blokkene er polyisopren og E-blokken før selektiv hydrogenering er en polybutadien med minst omkring 80% 1,4-enheter og etter hydrogenering er en hovedsakelig rettkjedet polyetylen.

En klar 600 ml høytrykksreaksjonsflaske inneholdende en rørestav ble fylt med 375 ml cykloheksan og 7,4 ml DMBD. Karet ble korket med en kronekork og gummipakning beskyttet med et lag teflontape eller papir. Metallkorken hadde to små hull hvor reaktanter kan bli tilsatt via sprøyte eller kanyle. Innholdet ble omrørt og oppvarmet til 55°C og så titrert med n-butyllitium til et dipyridyl endepunkt. Polymerisering ble startet ved tilsetning av 0,600 ml av en 1,7M oppløsning av t-butyllitium. Reaksjonen fikk fortsette i 15 timer hvorefter hver gang 31,7 ml isopren, friskt

destillert fra natriummetall ble tilsatt reaksjonsblandingen via kanylen. Polymerisering av isoprenet i DMBD blokken fortsatt i 8 timer. Butadien (4,8 ml) som hadde blitt ledet gjennom molekylsikter og aluminer ble tilført med trykk til reaksjonskaret og polymerisert i 13 timer. Den dannede triblokken ble koblet via tilsetting av 1,8 ml av en 0,28M fenylbenzoatoppløsning. Antioksydant Irganox 1076 ble tilsatt til oppløsningen for å forhindre tverrbinding. En del av pentablokkpolymeren ble isolert for spektroskopisk evaluering ved flokkulering i isopropanol. Den faste polymerprøven ble tørket i en vakuumovn i 12 timer. Gelfiltreringskromatografi av prøven ved anvendelse av DAWN laserlys-spredningsdobbeldektorer, viste den tallgjennomsnittlige molekylvekten (M_n) og vektgjennomsnittlige molekylvekten (M_w) til polymeren å være henholdsvis 71.080 og 78.850 for en polydispersitetsindeks (M_w/M_n) på 1,11. Det infrarøde spektret hadde de karakteristiske toppene for olefinene 1,4-butadien (967 cm^{-1}) 1,4-isopren (837 cm^{-1}) og 3,4-isopren (889 cm^{-1}).

20 EKSEMPEL 8

Dette eksempel viser den selektive hydrogeneringen av pentablokk-kopolymeren fra eksempel 7.

En Paar høytrykksreaktor ble fylt med 290 gram cykloheksan inneholdende 28 gram oppløst pentablokkpolymer fra eksempel 8 via vakuumsug gjennom teflonslange. Denne mengden polymer representerer 0,296 mol isoprenumetting og 0,0518 mol butadien umetting i polyisopren- og polybutadiendelene av pentablokken. Reaktoren ble evakuert og spyllt flere ganger med nitrogen. Reaktorens innhold ble oppvarmet til 30°C og hydrogeneringskatalysatoren (3,5 ml) ble tilsatt via sprøyte. Katalysatorne ble fremstilt ved tilsetting av 47,5 mol av en 1,7M oppløsning av trietylaluminium i cykloheksan. Trietylaluminium ble dryppet til (over en 2 timers periode) under en nitrogenatmosfære ved anvendelse av en tilsettingstrakt. Den endelige katalysatoroppløsningen var 0,1M med hensyn på kobolt og hadde et Al/Co-forhold på 4:1. Etter at katalysa-

toren var tilsatt, ble reaktoren spylt 4 ganger med hydrogen-
gass, trykksatt til 1379 kPa med hydrogen og oppvarmet til
40°C. Etter 1 time ble ytterligere 3,0 ml katalysator
tilsatt. Analyse av en prøve av reaksjonsblandingen etter 2
5 timer ved anvendelse av FTIR viste fullstendig forsvinning
av toppene som tilsvarte disubstituert (966 cm^{-1}), trisubsti-
tuert (836 cm^{-1}) og vinyliden (888 cm^{-1}) olefiner. Reaksjons-
blandingen ble så oppvarmet med 1 ml hydrogenperoksyd og 150
ml av en 10% sitronsyreoppløsning til 65°C i 1,5 timer. Det
10 vandige laget ble fjernet og vasketrinnet ble gjentatt.
Irganoz 1076 ble tilsatt til polymeroppløsningen. Gelfil-
treringskromatografi av prøven avslørte at liten forandring i
polydispersitetsindeksen for polymeren hadde opptrådt under
hydrogenering.

15 Polymerene ble isolert fra det organiske laget ved flokku-
lering i isopropanol inneholdende antioksydant. Den isolerte
polymeren var et tøft, vulkaniserbart elastomert produkt,
tilsvarende til det beskrevet i eksempel 2, men med mye
20 lavere kaldflyt som resultat av polyetylentype krystallinitet
gitt når den innlemmede 1,4-polybutadienblokken ble mettet.

Prosedylene fra eksemplene 7 og 8 kan bli benyttet for å
danne pentablokk-kopolymer (g) med strukturen D-E-I-E-D ved
25 reversering av rekkefølgen av polymeriseringen av isopren og
butadien i fremstillingen av den initielle triblokk levende
polymer før kobling.

EKSEMPEL 9

30 Dette eksempel illustrerer fremstillingen av tetrablokk-
kopolymer (h) med strukturen D-I-E-D, hvor D, I og E-blokkene
er de samme som beskrevet i eksempel 8, ved sekvensiell
tilsetning av monomerer for å danne de respektive blokker.

35 En klar, tørr 600 ml høy trykkreaksjonsflaske inneholdende en
rørestav fylt med 375 ml cykloheksan og 5,5 ml DMBD. Karet
ble korket med en kronekork og gummipakning beskyttet ved et

lag av teflontape eller papir, ved anvendelse av et vanlig flaskekorkingsutstyr. Metallkorken hadde to små hull hvor reaktanter kunne bli tilsatt via sprøyte eller kanyle. Innholdet ble omrørt og oppvarmet til 55°C og titrert med n-
5 butyllitium til et dipyridylendepunkt. Polymerisasjonen ble initiert ved tilsetting av 0,450 ml av en 1,7 oppløsning av t-butyllitium. Reaksjonen fikk fortsette i 15 timer, hvorefter 47,7 ml isopren som var nydestillert fra natriummetall ble tilsatt ved kanyle i reaksjonsblandingen.
10 Polymerisasjon av isoprenet på DMBD-blokken fortsatte i en 7 timers periode. Butadien (7,3 ml) som hadde blitt ledet gjennom molekylsikter og alumina, ble presset inn i reaksjonskaret og tillatt å polymerisere i 8 timer. DMBD (5,5 ml) ble så tilsatt til triblokken og reaksjonsblandingen ble
15 oppvarmet i ytterligere 13 timer. Det levende anionet ble stanset med 0,3 ml avgasset eddiksyre og antioksydant Irganox 1087 ble tilsatt for å forhindre tverrbinding. En porsjon av triblokkpolymerprøven ble tørket i en vakuumovn i 12 timer. Gelfiltreringskromatografi av prøven, ved anvendelse av DAWN-laserlys-spreddningsdobbeldektorer, bestemte den tallgjennomsnittlige molekylvekten (M_n) og vektgjennomsnittlig molekylvekt (M_w) til polymeren å være henholdsvis 171.800 og 208.500, for en dispersitetsindeks (M_w/M_n) på 1,21. Det infrarøde spektret hadde de karakteristiske toppene for
20 olefiner av 1,4-butadien (967 cm^{-1}), 1,4-isopren (837 cm^{-1}) og 3,4-isopren (889 cm^{-1}). Forholdet av 3,4- til 1,2-polyisopren var 93/7.

EKSEMPEL 10

30 Dette eksempel viser den selektive hydrogeneringen av tetrablokk-kopolymeren fra eksempel 9.

En Paar høytrykksreaktor ble fylt med 290 gram cykloheksan inneholdende 42 gram av den oppløste tetrablokkpolymeren fra eksempel 10 via vakuumsug gjennom teflonslange. Denne mengden
35 polymer representerer 9,456 mol isopren umetting og 0,0795 mol butadien umetting i polyisopren- og polybutadiendelen av tetrablokken. Reaktoren ble evakuert og spylt flere ganger

med nitrogen. Reaktorens innhold ble oppvarmet til 30°C og 5,0 ml koboltkatalysatoroppløsning ble tilsatt via sprøyte. Hydrogeneringskatalysatoren ble fremstilt ved tilsetting av 47,5 ml av en 1,7M oppløsning av trietylaluminium i cyklo-
5 heksan. Trietylaluminium ble tilsatt sakte (over en 2 timers periode) under en nitrogenatmosfære ved anvendelse av tilsetningstrakt. Den endelige katalysatoroppløsningen var 0,1M med hensyn på kobolt og hadde et Al/Co-forhold på 4:1. Etter at katalysatoren var tilsatt, ble reaktoren spylt 4
10 ganger med hydrogengass, trykksatt til 1379 kPa med hydrogen og oppvarmet til 40°C. Ytterligere 4,0 ml katalysator ble tilsatt etter 1 time. Analyse av en prøve av reaksjonsblanding etter 2 timer ved anvendelse av FTIR, viste fullstendig forsvinning av toppene som tilsvarte olefinene
15 1,4-butadien (967 cm^{-1}), 1,4-isopren (837 cm^{-1}) og 3,4-isopren (889 cm^{-1}). Reaksjonsblanding ble oppvarmet med 1 ml hydrogenperoksyd og 150 ml av en 10% sitronsyreoppløsning til 65°C i 1,5 timer. Det vandige laget ble fjernet og vaskettrinnet ble gjentatt. Gelfiltreringskromatografi av den
20 isolerte hydrogenerte polymeren viste at polydispersitetsindeksen ikke hadde blitt forandret ved hydrogeneringsreaksjonen.

Polymeren ble isolert på vanlig måte og ga et seigt elastomert produkt med sterkt redusert kaldflyt, tilsvarende til produktet beskrevet i eksempel 9.

Prosedyren fra eksemplene 9 og 10 som ble benyttet for å danne tetrablokk-kopolymer (e) med strukturen D-I-S-D ved å
30 erstatte styren med butadien i den tredje polymerisasjonsreaksjonen.

I tillegg til utmerket resistens til kaldflyt, har de selektivt hydrogenerte, ikke-vulkaniserte polymerene fra
35 eksempler 3, 4, 6, 8 og 10 såvel som de andre ikke-vulkaniserte polymerene ifølge oppfinnelsen utmerket oksydativ, termisk og pyrolyttisk stabilitet. Etter vulkanisering har

polymerene ifølge oppfinnelsen også utmerket elastisitet ved forhøyede temperaturer og en høy grad av resistans mot oppløsningsmidler.

5

10

15

20

25

30

35

P a t e n t k r a v

1.

Forløperblokk-kopolymer, k a r a k t e r i s e r t
v e d a t

- de terminale blokkene, som kan være like eller forskjellige, omfatter hver minst ett polymerisert konjugert dien-D (D-polymer), hvor dien-D er et 1,3-konjugert dieninneholdende karbon hvor 2- og 3-karbonatomene hver er bundet til en hydrokarbylsidegruppe, hvis sidegrupper kan være like eller forskjellige, med en overvekt av de polymeriserte D-enhetene er 1,4-enhetene; og

- hvor minst en indre blokk omfatter minst ett polymerisert konjugert dien I (I-polymer), hvor dien I er et 1,3-konjugert dieninneholdende hydrokarbon hvor en av 2- og 3-karbonatomene er bundet til en hydrokarbylsidegruppe og den andre er bundet til et hydrogenatom.

2.

Forløperblokk-kopolymer ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t den også omfatter minst ett polymerisert arylsubstituert olefin-S (S-polymer).

3.

Forløperblokk-kopolymer ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d a t den også omfatter minst en forløperblokk som er hydrogenierbar til en hovedsakelig rettkjedet polyetylen (E-polymer).

4.

Forløperblokk-kopolymer ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d a t dien-D omfatter 2,3-dimetyl-1,3-butadien (DMBD).

5.

Forløperblokk-kopolymer ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at dien I omfatter isopren.

5

6.

Forløperblokk-kopolymer ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at arylsubstituert olefin-S omfatter styren.

10

7.

Forløperblokk-kopolymer ifølge krav 3, karakterisert ved at forløperblokken omfatter polymerisert butadien.

15

8.

Forløperblokk-kopolymer ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at den omfatter opptil 50 vekt-% av D-polymerenheter; minst 50 vekt-% I-polymerenheter og eventuelt fra 1 til 30 vekt-% av S-polymerenheter og/eller E-polymer.

20

9.

Forløperblokk-kopolymer ifølge krav 8, karakterisert ved at den omfatter opptil 25 vekt-% D-polymerenheter; minst 65 vekt-% I-polymerenheter; og eventuelt fra 1 til 10 vekt-% S-polymerenheter og/eller E-polymer.

25

10.

Forløperblokk-kopolymer ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at den er en triblokk-kopolymer D-I-D eller DS-I-DS; en tetrablokk-kopolymer D-I-S-D eller D-I-E-D; eller en pentablokk-kopolymer D-I-S-I-D; D-I-E-I-D; D-S-I-S-D eller D-E-I-E-D, hvor:

35

D står for D-polymer;

I står for I-polymer;

S står for S-polymer, som definert i krav 2 eller 6,

E står for E-polymer, som definert i krav 3 eller 7,
og

5 DS står for en random eller styrt kopolymerblokk
omfattende D-polymer og S-polymerenheter.

11.

10 Forløperblokk-kopolymer ifølge krav 10, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at den er en stjerneforgrenet kopolymer med
minst to grener, som kan være like eller forskjellige, hver
omfatter en terminal blokk og minst en indre blokk som
definert ifølge krav 1.

15 12.

Blokk-kopolymer ifølge krav 11, k a r a k t e r i s e r t
v e d at grenene omfatter strukturen D-I-; DS-I-; D-I-S-;
D-I-E-; D-S-I- eller D-E-I- hvor D, I, S, E og DS er som
definert i krav 10.

20

13.

Fast elastomer blokk-kopolymer, k a r a k t e r i s e r t
v e d at den er fremstilt ved selektiv hydrogenering av I-
polymeren og eventuell E-polymer i kopolymeren definert i et
25 hvilket som helst av de foregående krav.

14.

Blokk-kopolymer ifølge krav 13, k a r a k t e r i s e r t
v e d at den er vulkanisert.

30

15.

Sulfonert polymer, k a r a k t e r i s e r t v e d at
den er fremstilt ved sulfonering av blokk-kopolymeren ifølge
krav 13 og nøytralisering av den polymere sulfonsyren med et
35 metall eller en nitrogeninnholdende base.

16.

Maleatert polymer, k a r a k t e r i s e r t v e d at den er fremstilt ved å bringe i kontakt blokk-kopolymeren ifølge krav 13 med maleinsyreanhydrid.

5

17.

Halogenert polymer, k a r a k t e r i s e r t v e d at den er fremstilt ved halogenering av blokk-kopolymeren ifølge krav 13.

10

18.

Blanding, k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter en blokk-kopolymer ifølge et hvilket som helst av kravene 13-17 og isotaktisk polypropylen; polystyren; polyetylen; nylon; polykarbonat; polyester og/eller styren/akrylonitrilharpiks.

15

19.

Fremgangsmåte for fremstilling av en forløperblokk-kopolymer, k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter å bringe i kontakt sammen med en anionisk katalysator i fravær av noen merkbar mengde av polar forbindelse:

20

- konjugerte dien og eventuelt arylsubstituert olefin-S for å danne en levende D eller DS;

25

- tilsetning av konjugert dien-I og eventuelt arylsubstituert olefin-S eller butadien for å danne en levende diblokk;

- eventuelt tilsette tilsvarende butadien, arylsubstituert olefin-S eller konjugert dien-I for å danne en levende triblokk;

30

- og kobling av minst to av de levende blokkene som kan være like eller forskjellige, i nærvær av et koblingsmiddel for å produsere forløperblokk-kopolymer, hvor D, I, S og DS er som definert i krav 10.

35

20.

Fremgangsmåte ifølge krav 19, k a r a k t e r i s e r t
v e d at forløperblokk-kopolymeren er selektivt hydrogenert
slik at I-polymeren og eventuelt E-polymeren er hovedsakelig
5 fullstendig hydrogenert mens hver av D-polymeren og eventuelt
S-polymer eller DS-blokker beholder tilstrekkelig umettethet,
slik at den blir vulkaniserbar.

21.

10 Fremgangsmåte ifølge krav 19 eller 20, k a r a k t e r i s e r t
v e d at den hydrogenerte kopolymeren blir vulkanisert.

22.

15 Fremgangsmåte ifølge krav 19, 20 eller 21, k a r a k t e r i s e r t
v e d at koblingsmidlet omfatter en ester CO₂, jod, dihaloalkan, silisiumtetraklorid, alkyltriklorosilan,
dialkyldiklorosilan eller divinylbenzen.

20

25

30

35