



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 144 544** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁷ **C 08 F 297/04, 8/00, 8/08, 8/46, C 09 J 153/02**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 94040180/04, 08.11.1994
(24) Дата начала действия патента: 08.11.1994
(30) Приоритет: 09.11.1993 US 149595
(46) Дата публикации: 20.01.2000
(56) Ссылки: EP 516203, A1, 1992. SU 633870, A, 1978. US 4391949, A, 1983. EP 498426, A1, 1992. US 4391949, A, 1983. US 4096203, A, 1978. US 5104921, A, 1992. EP 314256, A1, 1989. US 5229464, A, 1993.
(98) Адрес для переписки:
129010, Москва, ул. Большая Спасская, 25, строение 3, ООО "Городисский и Партнеры", Лебедевой Н.Г.

(71) Заявитель:
Шелл Интернэшнл Рисерч Маатсхаппий Б.В. (NL)
(72) Изобретатель: Стивен Сухьюн Чин (US), Гленн Рой Хаймс (US), Рональд Джеймс Хоксмейер (US), Бриджит Энн Спенс (US)
(73) Патентообладатель:
Шелл Интернэшнл Рисерч Маатсхаппий Б.В. (NL)

(54) **РАДИАЛЬНЫЕ ИЛИ ЗВЕЗДООБРАЗНЫЕ БЛОКСОПОЛИМЕРЫ И КОМПОЗИЦИЯ КЛЕЕВ И ГЕРМЕТИКОВ**

(57) Реферат:
Описываются радиальные или звездообразные асимметричные блоксополимеры формулы I
 $((UD)_y-A-HD)_x-Y-(UD)_z$,
где А - блок винилового ароматического углеводорода, имеющий молекулярную массу 4000 - 20000; HD - гидрированный диеновый блок с сопряженными двойными связями, имеющий молекулярную массу 10000 - 100000, Y - многофункциональный

сочетающий агент; UD - негидрированный диеновый блок с сопряженными двойными связями, имеющий молекулярную массу 1000 - 80000, x - целое число 2 - 20; y - 0 или 1; Z - целое число 0 - 10, (z + y) варьирует в пределах 1 - 11; (x + z) варьирует в пределах 3 - 30, и их производные, содержащие полярные группы, которые увеличивают адгезию. Описывается также композиция клеев и герметиков. Технический результат - улучшение характеристик композиции. 2 с. и 5 з.п. ф-лы, 9 табл.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 144 544** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁷ **C 08 F 297/04, 8/00, 8/08,**
8/46, C 09 J 153/02

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 94040180/04, 08.11.1994

(24) Effective date for property rights: 08.11.1994

(30) Priority: 09.11.1993 US 149595

(46) Date of publication: 20.01.2000

(98) Mail address:
129010, Moskva, ul. Bol'shaja Spasskaja, 25,
stroenie 3, OOO "Gorodisskij i Partnery",
Lebedevoj N.G.

(71) Applicant:
Shell Internehsnl Riserch Maatskhappij B.V. (NL)

(72) Inventor: Stiven Sukh'jun Chin (US),
Glenn Roj Khajms (US), Ronal'd Dzhejms
Khoksmejer (US), Bridzhit Ehnn Spens (US)

(73) Proprietor:
Shell Internehsnl Riserch Maatskhappij B.V. (NL)

(54) **RADIAL AND STAR-LIKE BLOCK COPOLYMERS AND ADHESIVE AND SEALING COMPOSITION**

(57) Abstract:

FIELD: polymer materials. SUBSTANCE:
invention provides radial and star-like
block copolymers with formula I:
[(UD)_y-A-HD]_x-Y-(UD)_z (I), wherein A is
vinyl aromatic hydrocarbon block with
molecular weight 4000 to 20000; HD
hydrogenated conjugated diene block with

molecular weight 10000 to 100000; Y
multifunctional coupler; UD unhydrogenated
conjugated diene block with molecular weight
1000 to 80000; x integer from 2 to 20; y = 0
or 1; z integer from 0 to 10; z+y varies
between 1 and 11; and x+z varies between 3
and 30, and their derivatives containing
adhesion-increasing polar groups. EFFECT:
improved composition characteristics. 7 cl, 9 tbl

RU 2 144 544 C1

RU 2 144 544 C1

Настоящее изобретение относится к композициям клеев и герметиков на основе асимметричных радиальных блоксополимеров с различными боковыми цепями. Конкретнее, изобретение относится к композициям, содержащим асимметричные блоксополимеры, которые имеют как гидрированные, так и негидрированные группы в цепях.

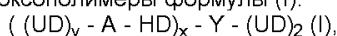
Блоксополимеры уже многие годы применяются в композициях клеев, главным образом, благодаря их высокой когезионной прочности и их способности образовывать поперечные связи без стадии химической вулканизации. Блоксополимеры, как например, описанные в патенте США N 3.239.478, являющиеся линейными, радиальными или звездообразными блоксополимерами стирола и бутадиена или стирола и изопрена. Высокая когезионная прочность этих полимеров часто является вредным качеством в определенных областях их применения. В прошлом когезионную прочность уменьшали добавлением стирол-изопренового диблоксополимера в первичный блоксополимер с целью снижения когезионной прочности и достижения меньшей эластичности и лучшей совместимости. В патенте США N 4.391.949 предлагался другой подход, согласно которому использовали звездообразный асимметричный блоксополимер, имеющий стирол-диеновые и диеновые гомополимерные цепи.

Эти обычные блоксополимеры при их использовании в клеях проявляют тенденцию к деструкции при переработке и/или с течением времени, потому что они являются ненасыщенными в главной цепи каучука. Эти ненасыщенные участки представляют собой реакционноспособные участки, которые чувствительны к действию, свободных радикалов, образовавшихся в результате окисления, облучения ультрафиолетовым светом или механического действия. В результате полимерная цепь может быть подвержена деполимеризации, приводящей к уменьшению молекулярной массы и ухудшению тех свойств, которые зависят от молекулярной массы. Ненасыщенные участки могут также участвовать в реакциях прививки и образования поперечных связей, которые увеличивают молекулярную массу и придают полимеру нежелательную жесткость, что делает его неперерабатываемым или неэффективным в качестве клея.

При гидрировании обычных ненасыщенных основных полимеров образуется неполярный полимер, который, хотя и является более стабильным, в нем трудно повышается клейкость посредством добавок смолы и поэтому он хуже обычных полимеров в некоторых областях применения, включая клеи, эффективные под прессом.

Настоящее изобретение предлагает решение некоторых из этих проблем без ущерба для клеящих качеств ненасыщенных блоксополимеров. Это достигается созданием полимера, который имеет как ненасыщенные, так и насыщенные цепи.

Согласно настоящему изобретению предлагаются улучшенные радиальные или звездообразные асимметричные блоксополимеры формулы (I):



где A - блок винилового ароматического углеводорода и, в частности, поли(стирольный) блок, имеющий молекулярную массу от 4000 до 20000, HD - гидрированный диеновый блок с сопряженными двойными связями, имеющий молекулярную массу от 10000 до 100000, Y - многофункциональный сочетающий агент, UD - негидрированный диеновый блок с сопряженными двойными связями, имеющий молекулярную массу от 1000 до 80000, x - целое число от 2 до 20, предпочтительно 2-4, y - 0 или 1, z - целое число от 0 до 10, предпочтительно 1-4, z+y варьирует в пределах от 1 до 11 и x+z варьирует в пределах от 3 до 30, предпочтительно 3-6, производные указанных блоксополимеров, содержащие полярные группы, которые увеличивают адгезию, и композиции клеев и герметиков, содержащие указанные блоксополимеры и добавку из смолы, повышающей клейкость, в количестве от 20 до 400 частей на 100 частей сополимера. Указанные композиции могут также содержать смолы, которые удлиняют диеновую фазу, смолы, которые усиливают и/или удлиняют виниловую ароматическую фазу, полиолефины, наполнители, воск, стабилизаторы и реакционноспособные компоненты, предназначенные для сшивания полимеров и/или смол.

Важнейшим новым компонентом композиции клеев и герметиков по настоящему изобретению является вышеописанный блоксополимер, который имеет насыщенные и ненасыщенные боковые цепи. Цепи из винилового ароматического углеводорода и гидрированного диена (A-HD) обеспечивают основную несущую способность композиций клеев и герметиков. Важно, чтобы эти боковые цепи были гидрированными, с тем, чтобы структурная целостность полимера сохранялась, даже если внешние силы вызывают деструкцию ненасыщенных боковых цепей. Цепи из ненасыщенного диенового гомополимера имеют важное значение в композиции для придания ей свойств достаточной клейкости и/или способности повышать свою клейкость с образованием эффективных композиций, как например, композиций клеев, эффективных под прессом.

Блоки A представляют собой полимерные блоки винилового ароматического углеводорода. Виниловым ароматическим углеводородом предпочтительно является стирол. К числу других полезных виниловых ароматических углеводородов относятся альфаметилвый стирол, различные алкилзамещенные стиролы, алкоксизамещенные стиролы, винилнафталин, винилтолуол и т.п. Блоки HD и UD представляют собой полимерные блоки диенов с совмещенными двойными связями. Предпочтительным диеном для блоков HD является бутадиен. Изопрен предпочитается для блоков UD. Можно использовать также другие диены, включая пипериден, метилпентадиен, фенилбутадиен, 3,4-диметил-1,3-гексадиен-, 4,5-диэтил-1,3-октадиен и т.п., предпочтительны те диены с совмещенными двойными связями, которые содержат 4-8 атомов углерода. Предпочитается, чтобы диен с совмещенными двойными связями,

примененный в блоке HD, отличался от примененного в блоке UD, особенно в отношении легкости гидрирования.

Диен в блоке HD предпочтительно должен гидрироваться быстрее и более полно, чем диен в блоке UD. Степень гидрирования ненасыщенных блоков (UD) после реакции должна быть такой, чтобы оставались непрореагировавшими, по крайней мере, 50 процентов, предпочтительно, по крайней мере, 75 процентов, наиболее предпочтительно, по крайней мере, 90 процентов первоначального ненасыщенного диена.

Цепи или блоки A-HD могут быть гидрированы, как широко известно для уменьшения олефиновых двойных связей в полимерных цепях. Достаточно гидрирование, по крайней мере, 50 процентов, предпочтительно, по крайней мере, 70 процентов, более предпочтительно, по крайней мере, 90 процентов и наиболее предпочтительно, по крайней мере, 95 процентов первоначальной олефиновой ненасыщенности.

По настоящему изобретению предпочтительно следует использовать такие полидиены с сопряженными двойными связями, которые в значительной степени аморфны при температуре их использования (обычно 10-40°C) и не содержат избыточную кристаллическую фазу, которая повредила бы эластичность. Например, для поли(бутадиена) процент 1,2-присоединения предпочтительно должен составлять 30-65 процентов, чтобы предотвратить избыточную кристалличность после гидрирования до этиленбутиленового каучука. Кристалличность менее 30 процентов является слишком большой и дает жесткий полимер, который не пригоден для клеев, эффективных под прессом. При кристалличности более 65 процентов T_g (температура стеклования полимера) - слишком высокая, что затрудняет приготовление клея с приемлемой эффективностью под прессом.

Предпочтительный способ изготовления блоксополимера по настоящему изобретению, в основном, описан в Европейской патентной заявке 0.314.256. В ней описывается двухстадийный процесс производства асимметричных радиальных полимеров, который устраняет проблему образования нежелательного гомополидиенового полимера. Этот процесс включает в себя раздельную полимеризацию мономеров для раздельного образования цепей двух различных типов. Затем одна группа полимерных цепей сочетается с использованием сочетающего агента, а когда завершится эта реакция сочетания, вторая группа полимерных цепей сочетается с использованием сочетающего агента. За счет этого в конечном полимере будет содержаться очень мало гомополидиена.

По настоящему изобретению, например, изопреновые цепи могут быть получены анионной полимеризацией и подвергнуты реакции сочетания посредством сочетающего агента. Стиролбутадиеновые цепи последовательно или параллельно могут быть получены анионной полимеризацией и, по крайней мере, 2 цепи затем сочетаются с изопреновыми цепями посредством сочетающего агента. Эти ненасыщенные

исходные вещества полезны сами по себе как клей и герметики, но с ними связаны проблемы стабильности, обычные для полимеров с высокой степенью ненасыщенности (как например, $(SB)_2-Y-I_2$).

В дальнейшем полимер после сочетания гидрируют при условиях, при которых предпочтительно гидрируется только поли(диен) A-HD цепи (или блока), оставляя по существу ненасыщенным поли(диен) UD цепи (или блока).

В общем, описанный способ используют для получения асимметричных радиальных или звездообразных полимеров с любым полимером, содержащим реакционноспособную концевую группу, которая может реагировать с одной или большим числом функциональных групп, содержащихся в выбранном сочетающем агенте. Этот способ особенно пригоден для получения асимметричных радиальных полимеров из так называемых "живых" полимеров, содержащих одиночный концевой ион металла. Как широко известно, "живые" полимеры - это полимеры, содержащие, по крайней мере, одну активную группу, как например, атом металла, связанный непосредственно с атомом углерода. "Живые" полимеры легко получают путем анионной полимеризации. Так как согласно настоящему изобретению особенно предпочтительны асимметричные радиальные полимеры с использованием "живых" полимеров для образования из цепей, то изобретение будет описываться со ссылкой на такие полимеры. Однако изобретение в равной степени может быть полезно с полимерами, имеющими различные реакционноспособные группы столько, сколько выбранное сочетающее вещество содержит функциональных групп, которые реакционноспособны с реакционноспособным центром, содержащимся в полимере.

По известному уровню техники хорошо известны "живые" полимеры, содержащие одиночную кольцевую группу. Способы получения таких полимеров описаны, например, в патентах США NN 3.150.209, 3.496.154, 3.498.960, 4.145.298 и 4.238.202. Способы получения блоксополимеров, как например, тех, которые предпочитают использовать при способе по настоящему изобретению, также описаны, например, в патентах США NN 3.231.635, 3.265.765 и 3.322.856. Когда "живой" полимер представляет собой статический сополимер, мономеры обычно добавляют одновременно, хотя в некоторых случаях можно медленно добавлять более быстро реагирующий мономер, в то время как, если продуктом является блоксополимер, мономер, используемый для образования разделенных блоков, добавляют последовательно.

В общем, полимеры, полезные в качестве боковых цепей в асимметричных радиальных полимерах по данному изобретению, могут быть получены путем контактирования мономера или мономеров с органическим соединением щелочного металла в подходящем растворителе при температуре в интервале от -150°C до 300°C, предпочтительно в интервале от 0°C до 180°C. Особенно эффективными инициаторами полимеризации являются литий-органические соединения, имеющие

формулу:

$R\text{Li}$
где R - алифатический, циклоалифатический, алкилзамещенный циклоалифатический, ароматический или алкилзамещенный ароматический углеводородный радикал, имеющий от 1 до 20 атомов углерода, и предпочтительно третичный бутил.

В общем, "живые" полимеры, используемые в качестве боковых цепей в асимметричном радиальном полимере, будут контактировать с сочетающим агентом при температуре в интервале от 0°C до 100°C и давлении в интервале от 0 бар до 7 бар, а контактирование будет поддерживаться до тех пор, пока не завершится или, по крайней мере, по существу не завершится реакция между ветвями и сочетающим агентом за период времени обычно в пределах от 1 до 180 минут.

Вообще при контактировании с сочетающим агентом "живые" полимеры, полезные в качестве боковых цепей в асимметричных радиальных полимерах по настоящему изобретению, находятся в растворе. В число подходящих растворителей входят те, которые полезны при полимеризации полимера в растворе. К ним относятся алифатические, циклоалифатические, алкилзамещенные циклоалифатические, ароматические и алкилзамещенные ароматические углеводороды, простые эфиры и их смеси. К подходящим растворителям относятся также алифатические углеводороды, как например, бутан, пентан, гексан, гептан и т.п., циклоалифатические углеводороды, как например, циклогексан, циклопентан, циклогептан и т.п., алкилзамещенные циклоалифатические углеводороды, как например, метилциклогексан, метилциклогептан и т.п., ароматические углеводороды, как например, бензол, алкилзамещенные ароматические углеводороды, как например, толуол, ксилол и т.п. и простые эфиры, как например, тетрагидрофуран, диэтиловый эфир, ди-н-бутиловый эфир и т.п. Так как полимеры, полезные при производстве асимметричных радиальных полимеров по данному изобретению, содержат одиночную концевую реакционноспособную группу, то полимеры, используемые при получении асимметричных радиальных полимеров, остаются в растворе и после их получения без дезактивации реакционноспособного ("живого") центра. В общем, сочетающие агенты могут быть добавлены к раствору полимера или раствор полимера может быть добавлен к сочетающему агенту.

Для асимметричных радиальных полимеров по этому изобретению можно использовать любой из известных сочетающих агентов, полезных при образовании радиального полимера путем их контактирования с "живым" полимером. Подходящие сочетающие агенты содержат три или больше функциональных групп, которые могут реагировать с "живым" полимером в металл-углеродной связи. Хотя по настоящему изобретению улучшается относительное распределение различных боковых цепей в асимметричном радиальном полимере, имеющем любое количество

цепей, этот способ очень эффективен, когда сочетающий агент содержит от трех до около двадцати функциональных групп, реакционноспособных с металл-углеродной связью "живого" полимера. В число подходящих сочетающих агентов в таком случае входят SiX_4 , RSiX_3 , HSiX_3 , $\text{X}_3\text{Si-SiX}_3$, $\text{RX}_2\text{Si-(CH}_2)_x\text{-SiX}_2\text{R}$, $\text{RX}_2\text{Si(CH}_2)_x\text{-SiX}_2\text{-(CH}_2)_x\text{-SiX}_2\text{R}$, $\text{X}_3\text{Si-(CH}_2)_x\text{-SiX}_3$, $\text{R-C(SiX}_3)_3$, $\text{R-C(CH}_2\text{SiX}_3)_3$, $\text{C(CH}_2\text{SiX}_3)_4$ и т.п., особенно те, которые содержат от трех до около шести функциональных групп. В вышеуказанных формулах: каждое X может независимо быть фтором, хлором, бромом, иодом, алколят-радикалами,

карбоксилат-радикалами, гидридом и т.п., R - углеводородный радикал, имеющий от 1 до около 10 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 6 атомов, и x - целое число от 1 до около 6. К числу особенно полезных сочетающих агентов относятся четырехгалогенные соединения кремния, как например, четырехфтористый кремний, четыреххлористый кремний, четырехбромистый кремний и т.п., и бис(тригалоид)силаны, как например, бис(тригалоид)силил-, этан и гексагалодисилан, где галогеном может быть фтор, хлор, бром или иод.

Процесс сочетания как таковой подробно описан в патенте США N 4.096.203. В этом патенте описаны специфические многофункциональные сочетающие агенты, полезные здесь, но существуют и другие сочетающие агенты, которые также могут быть полезными здесь.

Звездообразные полимеры изготавливают путем сочетания полимерных цепей, используя многофункциональный сочетающий агент или сочетающий мономер. Предпочтительными сочетающими агентами являются полиалкенильные ароматические сочетающие агенты, как например, те, которые описаны в патентах США NN 4.010.226, 4.391.949 и 4.444.953. В патенте США N 5.104.921 в столбцах 12 и 13 содержится полное описание таких полиалкенильных ароматических соединений. Предпочитаются дивиниловые ароматические углеводороды, содержащие в молекуле до 26 атомов углерода, особенно дивинилбензол в виде его мета- или пара-изомера. Вполне удовлетворительным является также технический дивинилбензол, который представляет собой смесь указанных изомеров. Сочетающий агент предпочтительно добавляют в "живой" полимер после того, как по существу закончится полимеризация. Количество сочетающего агента колеблется в широких пределах, но предпочтается использовать, по крайней мере, один эквивалент такого агента на один эквивалент ненасыщенного "живого" полимера, подлежащего сочетанию. Реакцию сочетания обычно проводят в том же растворителе, что и реакцию полимеризации. Температура варьируется в широких пределах, например, от 25°C до 95°C.

Гидрирование этих цепей сополимера может проводиться с применением ряда хорошо разработанных процессов, включая гидрирование в присутствии таких катализаторов, как никель Ренея, благородные металлы, как например, платина, палладий и т.п., и растворимых

катализаторов из металлов переходной группы. Подходящими процессами гидрирования, которые можно использовать, являются такие процессы, при которых диенсодержащий полимер или сополимер растворяют в инертном углеводородном разбавителе, как, например, циклогексане, и гидрируют посредством реакции с водородом в присутствии растворимых катализаторов гидрирования. Такие процессы описаны в патентах США NN 3.113.986 и 4.226.952 и переизданном в патенте 27.145. Полимеры гидрируют таким образом, чтобы получить гидрированные полимеры со степенью остаточной ненасыщенности в полидиеновом блоке менее около 20 процентов и предпочтительно как можно ближе к 0 процентов по отношению к степени их первоначальной ненасыщенности до гидрирования. При процессе гидрирования можно также использовать титановый катализатор, как например, описанный в патенте США N 5.039.755.

Предпочтительным признаком изобретения является то, что асимметричная структура с различными цепями представляет возможность увеличить клейкость насыщенных полимеров путем введения в молекулу вращающихся концевых групп цепи каучука, которые легче повышают клейкость посредством добавок смолы, чем цепи, которые оканчиваются твердыми (полистирольными) блоками. Примером может быть полимер с 6 цепями, из которых 4 цепи являются полиизопреном и 2 цепи - поли(стирол-этилен/бутиленом). Поли(стирол-этилен/бутилен) представляет собой селективно гидрированный поли(стирол-бутадиен). Этот полимер является примером предпочтительного радиального полимера с вышеописанной формулой (I), где A - стирол, HD - этилен/бутилен (ЭБ), x - 2, z - 4, Y - гексафункциональный сочетающий агент и UD - полиизопрен. Свободно вращающиеся концевые группы цепи гомополимера легко повышают клейкость, тогда как сополимерные цепи обеспечивают способность нести нагрузку.

Особо предпочтительным вариантом осуществления изобретения является $(I-C-ЭБ)_x-Y$, где I - полиизопреновый блок, C - полистироловый блок, ЭБ - поли(этилен/бутиленовый) блок каучука и x и Y имеют значения, описанные ранее. При этом варианте осуществления изобретения гидрирование полибутадиенового блока с целью образования поли(этилен/бутиленового) блока осуществляется при условиях, которые являются селективными для реакции полибутадиена и которые по существу исключают гидрирование полиизопропенового блока. Ненасыщенный полиизопропеновый блок особенно эффективен в отношении придания клеящим композициям клейкости и прочности на отрыв.

Согласно настоящему изобретению рассматриваются также радиальные и звездообразные полимеры с асимметричной структурой и с различными цепями, которые относятся к описанному здесь типу и являются полностью насыщенными. Эти полимеры представляют возможность повышать клейкость насыщенных полимеров

путем введения в молекулу свободно вращающихся концевых групп цепи каучука, хотя и насыщенных концевых групп цепи, которые легче повышают клейкость посредством добавок смолы, чем цепи, которые оканчиваются твердыми (полистирольными) блоками. Примером является полимер с 4 цепями, из которых 2 цепи являются гидрированным полиизопреном и 2 цепи - гидрированным поли(стиролбутадиеном). Свободно вращающиеся концевые группы цепи насыщенного гомополимера легче повышают клейкость, в то время как цепи из насыщенного сополимера обеспечивают способность нести нагрузку.

Полимеры по настоящему изобретению обычно имеют содержание блока A (содержание полистирола, если A - стирол) от 4 до 35 процентов, предпочтительно от 12 до 25 процентов. Этот интервал обеспечивает разнообразие композиций для достижения приемлемых клейкости и сопротивления сдвигу, требуемых в определенных областях применения. Полимеры по настоящему изобретению предпочтительно имеют молекулярную массу от 35.000 до 300.000. Блоки A имеют молекулярную массу от 4000 до 20.000. Блоки с молекулярной массой менее 4000 не образуют домены чистого A и, следовательно, не способны нести нагрузку. Блоки с молекулярной массой более 20.000 придают чрезмерную жесткость, что снижает у клеев эффективность под прессом. Блоки HD должны иметь молекулярную массу от 10.000 до 100.000. Блоки HD с молекулярной массой менее 10.000 дают слабый полимер с плохой когезионной прочностью и низким сопротивлением сдвигу. Блоки HD с молекулярной массой более 100.000 делают композиции клеев и каучуков трудноперерабатываемыми. Блоки UD должны иметь молекулярную массу от 1000 до 80.000. Блоки UD с молекулярной массой менее 1000 не улучшают клейкость клеев и их прочность на отрыв, так как они недостаточно долго взаимодействуют с поверхностью подложки. Блоки с молекулярной массой более 80.000 чрезмерно размягчают композицию клея, снижая его когезионную прочность и удерживающую способность.

Молекулярные массы удобно измерять методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) с использованием соответствующим образом калиброванной системы ГПХ. Для калибрования применяют полимеры с известными молекулярными массами, которые должны иметь такие же молекулярную структуру и химический состав, как и у неизвестных измеряемых блокполимеров. Анионно полимеризованные линейные блокполимеры близки к монодисперсным полимерам, и поэтому и удобно, и достаточно наглядно говорить о "максимальной" молекулярной массе в наблюдавшемся узком молекулярно-массовом распределении. Кроме того, "максимальная" молекулярная масса очень близка к средневесовой молекулярной массе блокполимера. У более полидисперсных блокполимеров средневесовую молекулярную массу следует измерять методом рассеяния света или вычислять по данным ГПХ. С использованием ГПХ не просто и нелегко проводить измерение

истинной молекулярной массы конечного радиального или звездообразного полимера после сочетания. Это объясняется тем, что радиальные или звездообразные молекулы не отделяются и не элюируются в наполненных колонках для ГПХ таким же образом, как это наблюдается для линейных полимеров, применяемых для калибровки, и, следовательно, время достижения УФ-детектора или детектора по измерению показателя преломления не является хорошим показателем молекулярной массы. Для радиального или звездообразного полимера хорошим способом является измерение средневесовой молекулярной массы по рассеянию света. Образец растворяют в подходящем растворителе при концентрации менее 1,0 грамма образца на 100 миллилитров растворителя и фильтруют непосредственно в светорасеивающую ячейку с использованием шприца и пористых мембранных фильтров с размером пор менее 0,5 микрон. Измерения рассеяния света осуществляли как функцию угла рассеяния и концентрации полимера с использованием стандартных методик. Дифференциальный показатель преломления (ДПП) образца измеряли при той же длине волны и при том же растворителе, которые применялись при измерении рассеяния света. Следующие источники описывают методы анализа:

1. Современная жидкостная хроматография исключения (Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography. W.W.Yau, J.J.Kirkland, D.D.Bly, John Wiley & Sons) Нью-Йорк, шт. Нью-Йорк, 1979 г.

2. Рассеяние света от раствора полимера (Light Scattering from Polymer Solution. M.B.Huglin ed. Academic Press) Нью-Йорк, шт. Нью-Йорк, 1972 г.

3. Прикладная оптика (W.Kayl, A.J.Havlik. Applied Optics). 12, 541 (1973 г.).

4. Американская лаборатория (M.L.Melonnell, American Laboratory) 63, май: 1978 г.

Насыщенные и/или ненасыщенные цепи сополимеров по настоящему изобретению могут быть функциональными, например, при содержании полярных групп, которые увеличивают адгезию ко многим видам поверхностей, особенно к поверхностям с высокой энергией. Например, ненасыщенные цепи могут быть эпоксицированы или карбоксицированы. Насыщенные цепи могут быть, например, малеизированы или силанированы. В зависимости от типа присоединенной функциональной группы образование поперечных связей можно осуществлять через эти группы. К числу специфических групп, пригодных для этой цели, относятся кислоты, как например, карбоновые кислоты, ангидриды, как например, ангидриды карбоновых кислот, эпоксицирующие агенты, акрилаты, винилалкоксисиланы и т.п.

Полимеры по этому изобретению с присоединенными функциональными группами или без них могут отверждаться под действием облучения ультрафиолетовыми лучами или пучка электронов, но отверждение под действием облучения осуществимо и при широком диапазоне длины электромагнитных волн. Можно использовать либо ионизирующую радиацию, как например,

альфа-, бета-, гамма-, рентгеновские лучи и электроны высокой энергии, либо неионизирующую радиацию, как например, ультрафиолетовые, видимые, инфракрасные, микроволновые и радиолучи.

5 Самым обычным источником альфа-, бета- и гамма-радиации являются радиоактивные ядра. Источником ионизирующей радиации, применяемым в промышленности для сшивания полимеров, является гамма-радиация, которая создается радиоактивными ядрами либо кобальта-60, либо цезия-137. Рентгеновские лучи могут возникать при торможении быстрых электронов посредством электрического поля ядер атомов.

10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 Высоковольтные электронные ускорители предпочтительнее источников гамма-радиации и определенных типов рентгеновского обрабатывающего оборудования. В противоположность радиоактивным изотопам, электроны высокой энергии, создаваемые ускорителями, могут легко применяться в промышленных процессах по следующим причинам: возможность легко включать и выключать ускоритель, требуется меньшая защита, чем при использовании гамма-радиации, создаваемые ускорителем пучка лучей - направленные и обладают меньшей проникающей способностью, чем гамма- или рентгеновские лучи, и облучение электронами обеспечивает высокие мощности дозы, т. е. максимальную глубину проникновения на единицу плотности материала и хорошо подходит для областей применения с поточной высокоскоростной обработкой. В продаже имеется следующее оборудование для обработки электронами большой или малой энергии: устройство марки "DYNAMITRON", динокаот, линейный ускоритель с трансформатором с изолированным сердечником, ускоритель Ван-де-Граафа, пеллетрон, ладдертрон и линейный катод. Изготовителями высоковольтных ускорителей электронов являются "Хай вольтидж инжиниринг корпорейшн", г. Бурлингтон, шт. Массачусетс и "Рэдиэйшн Дайнемикс, Инк.", г. Уэстбери, шт. Нью-Йорк. В число изготовителей оборудования для генерирования пучков электронов малой энергии входят "Америкэн интернэшнл технолоджиз, Инк.", г. Торрэнс, шт. Калифорния, "РПК индастриез", г. Гэйвард, шт. Калифорния и "Энерджи сайенс", г. Уилмингтон, шт. Массачусетс.

Источник ультрафиолетовых лучей может быть основан на дуге в ртутных парах. Ртуть заключена в кварцевую трубку, при этом к электродам на каждом конце трубки прикладывается разность потенциалов. Электроды могут быть из ртути, железа, вольфрама или других металлов. Давление в ртутной лампе может быть от менее 1 атм до более 10 атм. С возрастанием давления ртути и рабочих температур лампы излучение становится более интенсивным, при этом увеличивается ширина линий спектра испускания. К числу других источников ультрафиолетового света относятся безэлектродные лампы, ксеноновые лампы, импульсные ксеноновые лампы, аргонные ионные лазеры и лазеры "Эксимер".

Источниками видимого света могут быть электрические дуги в ртутных парах высокого

давления с добавлением в них инертных газов или галоидных соединений металлов, которые увеличивают количество линий в 350-600 нм диапазоне спектра испускания. Могут также использоваться люминесцентные лампы, лампы с галоидным соединением вольфрама и видимые лазеры.

Весьма нежелательно присутствие воды в полимерной композиции во время радиационного сшивания ввиду склонности воды ограничивать сшивание. Поэтому радиационное отверждение обычно более эффективно, если полимерная композиция во время радиационного отверждения находится при температуре около или выше температуры кипения воды.

Доза облучения, необходимая для большого гелеобразования, зависит от толщины облучаемой полимерной массы, величина ненасыщенности или функциональности, вида облучения и от того, в какой степени ненасыщенность или функциональность концентрируются в определенных зонах внутри полимерной массы. Когда используется облучение пучками электронов, приемлема доза облучения от около 0,1 Мрад до около 16 Мрад. Предпочтительна доза облучения от около 0,1 Мрад до около 5 Мрад по причине стоимости оборудования и возможного повреждения материала подложки.

При использовании неионизирующей радиации необходимо применять фотоинициатор в целях инициирования реакции образования поперечных связей. К числу полезных фотоинициаторов относятся соли диарилиодония, алкоксизамещенного диарилиодония, триарилсульфония, диалкилфенацилсульфония и диалкил-4-оксифенилсульфония. Анионы в этих слоях вообще обладают низким нуклеофильным свойством и включают в свое число SbF_6^- , BF_4^- , PF_6^- и AsF_6^- . Конкретными примерами являются гексафторантимонат (4-октилорксифенил)-фенилиодонил, UV1-6990 (фирма "Инион карбайд") и FX-512 (фирмы "3М кампэни").

Особенно эффективными являются гексафторантимонат бис(додецилфенил)-иодонил, UV 9310C (фирмы "Дженерэл электрик") и UV1-6974 (фирмы "Инион карбайд"). Можно использовать оксониевые соли в отдельности или вместе с фотосенсибилизатором для реагирования на длинноволновый ультрафиолетовый и видимый свет. Примерами фотосенсибилизаторов являются тиоксантон, антрацен, перилен, фенотиазон, 1,2-бензотрацен, коронен, пирен и тетрацен. Фотоинициатор и фотосенсибилизатор выбирают так, чтобы они были совместимы со сшиваемым полимером и имеющимся источником света.

Облучение, вызывающее катионное отверждение, можно также проводить в сочетании со свободнорадикальным отверждением. Свободнорадикальное отверждение может быть еще более усилено добавлением дополнительных свободнорадикальных фотоинициаторов и фотосенсибилизаторов для них.

В число активных разбавителей (отверждающихся при облучении), которые могут быть добавлены к полимеру, входят спирты, виниловые простые эфиры,

эпоксисоединения, акрилатные и матакотлатные мономеры, олигомеры и полимеры. Они могут быть также смешаны с другими полидиенами. Примерами являются винилциклогексендиоксид

5 бис(2,3-эпоксциклопептилового) эфира, лимонендиоксид, эпоксилированные соевое и льняное масла и жирные кислоты, веронское масло и UV 1 6110 (фирмы "Инион карбайд").

10 Полимеры можно также отверждать без их облучения посредством добавления в них инициатора катионной полимеризации. К числу подходящих инициаторов относятся калоидные соединения олова, алюминия, цинка, бора, кремния, железа, титана, магния и сурьмы, а также фторобораты многих из

15 этих металлов. К их числу относятся BF_3 -комплексы, как например, BF_3 - эфир и BF_3 - амин. Также полезны сильные кислоты Бронстеда, как например,

20 трифторметансульфоновая кислота (трифликовая кислота) и соли трифликовой кислоты, как например, FC-520 (фирмы "3М кампани"). Инициатор катионной

полимеризации выбирают с учетом его совместимости со сшиваемым полимером, способа применения и температуры

25 отверждения. Полимеры могут быть также сшиты посредством добавления многофункциональных карбоновых кислот и ангидридов кислот и, в общем, посредством способов отверждения, описанных в патенте США N 3,970.608. Для клеев предпочтительно радиационное сшивание, потому что

30 реакционноспособные ингредиенты не взаимодействуют с тепловыми клеями. Материалы по настоящему изобретению, включающие в себя во многих случаях

35 сшитые разновидности, полезны в клеях (включая клеи, эффективные под прессом, контактные клеи, клеи для изготовления слоистых материалов, клеи для сборки, этикетки, упаковочные клеи,

40 атмосферостойкие ленты), герметиках, печатных платах, масляных гелях и материалах для временных защитных покрытий. Сшитые виды материалов по

45 настоящему изобретению особенно полезны в тех областях применения, где необходима стойкость к повышенным температурам. Однако, составителю композиции может

50 потребоваться соединить ряд ингредиентов вместе с полимерами по настоящему изобретению, чтобы получить продукты, обладающие надлежащим сочетанием

свойств (как, например, адгезией, когезией, долговечностью, малой стоимостью и т.д.) для конкретных областей применения. Таким

55 образом, подходящая композиция могла бы содержать только полимеры по настоящему изобретению и, например, отвердитель. Однако, в большинстве случаев применения клеев и герметиков подходящие композиции

60 содержали бы также в различном сочетании смолы, пластификаторы, наполнители, стабилизаторы и другие ингредиенты, как например, асфальт. Далее приводятся некоторые типичные примеры композиции для герметиков.

При использовании клеев и герметиков обычной практикой является добавление смолы для усиления адгезии или повышения клейкости, совместимой с полимером, обычно в количестве 20-400 вес.ч. на 100 час.ч. полимера. Обычной смолой для повышения

клейкости является диенолефиновый сополимер пиперидина и 2-метил-2-бутена, имеющий температуру размягчения около 95 °С. Эта смола имеется в продаже под торговой маркой "Wingtack-95" и приготавливается путем каталитической полимеризации 60% пиперилена, 10% изопрена, 5% циклопентадиена, 15% 2-метил-2-бутена и около 10% димера, как это описано в патенте США N 3.577.398. Другие смолы для повышения клейкости могут применяться там, где смолистый сополимер содержит 20-80 вес.% пиперилена и 80-20 вес.% 2-метил-2-бутена. Смолы обычно имеют температуры размягчения между около 80 °С и 115 °С, определенные методом кольца и шара согласно стандарту E28 Американского общества по испытанию материалов.

В качестве агента для повышения клейкости могут быть также использованы ароматические смолы при условии, что они совместимы с данным полимером, использованным в композиции. Обычно эти смолы должны иметь температуры размягчения, определенные методом кольца и шара, между около 80 °С и 115 °С, хотя могут быть также использованы смеси ароматических смол, имеющих высокие и низкие температуры размягчения. В число полезных смол входят кумароно-иденовые смолы, полистироловые смолы, сополимеры винилтолуола и альфа-метилстирола и полиинденовые смолы.

В число других смол для усиления адгезии, которые также полезны в композициях по этому изобретению, входят гидрированные канифоли, сложные эфиры канифолей, политерпены, терпенфенолоформальдегидные смолы и полимеризованные смешанные олефины, смолы с низкой температурой размягчения и жидкие смолы. Примером жидкой смолы является смола марки "ADTAC" фирмы "Геркулес". Для получения хорошей термоокислительной и цветовой стойкости предпочтается, чтобы смолой для повышения клейкости была насыщенная смола, например, гидрированная дициклопентадиеновая смола, как например, смола марки "ESCOREZ 5000", изготавливаемая фирмой "Эксон", или гидрированная полистироловая или полиальфаметилстироловая смола, как например, смола марки "REGAL REZ", изготавливаемая фирмой "Геркулес". Температуры размягчения твердых смол могут быть от около 40 °С до около 120 °С. Жидкие смолы, т.е. смолы с температурой размягчения меньше комнатной температуры, могут использоваться также в сочетаниях твердых и жидких смол. Количество смолы, используемой для усиления адгезии, варьируется от 0 до 400 вес.ч. на 100 вес.ч. каучука, предпочтительно между 20 и 350 вес.ч. наиболее предпочтительно между 20 и 150 вес.ч. Выбор конкретного агента для повышения клейкости в большой степени зависит от определенного полимера, использованного в соответствующей композиции клея.

Композиция по настоящему изобретению может содержать пластификаторы, как например, ускорители пластикации каучука, или примешиваемые масла, или органические

или неорганические пигменты и красители. Масла для приготовления резиновых смесей общеизвестны в технике и включают в свое число как высоконасыщенные масла, так и нафтеновые масла. Предпочтительными пластификаторами являются высоконасыщенные масла, например, масла марки "TUFFLO" 6056 и 6204, изготавливаемые фирмой "АРКО", и нафтеновые технологические масла, например, масло марки "SHELL FLEX 371", изготавливаемое фирмой "Шэлл". Количество масла при приготовлении резиновой смеси, применяемого в композиции согласно изобретению, может варьироваться от 0 до около 150 вес.ч., предпочтительно от около 0 до около 100 вес.ч. и наиболее предпочтительно от 0 до около 60 вес.ч. на 100 вес.ч. каучука.

Необязательными компонентами по настоящему изобретению являются стабилизаторы, которые препятствуют или замедляют термодеструкцию, окисление, образование кожицы и окрашивание. Стабилизаторы обычно добавляют к имеющимся в продаже соединениям, чтобы защитить полимеры от термодеструкции и окисления при приготовлении, использовании и высокотемпературном хранении композиции.

В композиции герметиков и клеев могут быть введены различные виды наполнителей и пигментов. Это особенно касается наружных герметиков, в которые добавляют наполнители не только для создания необходимого внешнего вида, но также и для улучшения свойств герметика, как например, его стойкости к атмосферным воздействиям. Можно использовать широкое разнообразие наполнителей. В число подходящих наполнителей входят карбонат кальция, глины, тальки, двуокись кремния, окись цинка, двуокись титана и т.п. Количество наполнителя обычно составляет от 0 до около 50 вес.% в расчете на свободную часть растворителя в композиции и зависит от вида используемого наполнителя и области применения, для которой он предназначен. Особо предпочтительным наполнителем является двуокись титана.

Если клей или герметик наносить из раствора растворителя, то органическая часть композиции будет растворяться в растворителе или смеси растворителей. Пригодны растворители из ароматических углеводородов, как например, толуол, ксилол или растворитель с товарной маркой "SHELL CYCLOSOL 53". Можно также использовать растворители из алифатических углеводородов, как например, гексана, лигроина или уайт-спиритов. При желании можно использовать смесь растворителей, состоящую из углеводородного растворителя и полярного растворителя. В число подходящих полярных растворителей входят сложные эфиры, как например, изопропилацетат, кетоны, как например, метилизобутилкетон, и спирты, как например, изопропиловый спирт. Количество используемого полярного растворителя зависит от конкретного выбранного полярного растворителя и структуры конкретного полимера, использованного в композиции. Количество используемого полярного растворителя обычно составляет от 0 до 50

вес.% смеси растворителей.

Предпочтительны композиции, содержащие первичный и вторичный антиоксиданты. К таким композициям относятся смеси пространственно затрудненных фенольных смол с фосфитами или тиоэфирами, как например; оксифенилпропионатов с ариловыми эфирами фосфорной кислоты или тиоэфирами, либо смеси аминифенольных смол с ариловыми эфирами фосфорной кислоты. Конкретными примерами полезных композиций антиоксидантов являются смеси 3-[(3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксифенил)пропионат] -метана ("IRGANOX 1010" фирмы "ЦИБА-Гейги" с трис(нонилфенил)-фосфитом ("POLYGARD HP) HP" фирмы "Юниройял"); "IRGANOX 1010" с бис(2,4-ди-трет-бутил)пентаэритритолдифосфитом ("ULTRANOX 626 419" фирмы "Борд-Уарнер").

В композицию могут быть также введены дополнительные стабилизаторы, известные в технике. Они могут быть введены для защиты изделия во время срока его службы от, например, кислорода, озона и ультрафиолетового облучения. Однако, эти дополнительные стабилизаторы должны быть совместимы с вышеупомянутыми важными стабилизаторами и их предназначением, описанным здесь.

Все композиции клеев и герметиков, основанные на полимерах по этому изобретению, могут содержать в каком-нибудь сочетании различные описанные здесь ингредиенты смеси. Невозможно предложить никаких четких правил, по которым будут использоваться эти необязательные ингредиенты.

Квалифицированный составитель композиции выберет определенные виды ингредиентов и уточнит их концентрации, чтобы получить точное сочетание свойств, необходимых в композиции для любого конкретного применения клея, покрытия или герметика.

Клеи часто применяют в виде тонких слоев клейких композиций, которые используются в защищенных средах (склеивание вместе двух основ). Следовательно, негидрированные эпоксицированные полимеры обычно будут иметь соответствующую стабильность, поэтому тип и концентрацию смолы будут выбирать для получения максимальной клейкости без большой заботы о стабильности, а пигменты обычно не будут использовать.

Герметики - это заполнители зазоров. Поэтому их используют довольно толстыми слоями для заполнения пространства между двумя основами. Так как две основы часто движутся одна относительно другой, то герметики обычно представляют собой композиции с низким модулем упругости, способные противостоять этому движению. Поскольку герметики часто подвергаются воздействию погодных условий, то обычно используют гидрированные эпоксицированные полимеры. Смолы и пластификаторы выбирают с учетом необходимости сохранения низкого модуля упругости и уменьшения до минимума склонности к загрязнению. Наполнители и пигмент выбирают с целью получения

соответствующих долговечности и цвета. Так как герметики наносят довольно толстыми слоями, то для уменьшения усадки до минимума содержание растворителя должно быть как можно меньше.

5 Квалификационный составитель композиций осознает огромную универсальность полимеров по этому изобретению при приготовлении клеев и герметиков со свойствами, соответствующими многим различным областям применения.

10 Композиции клеев и герметиков по настоящему изобретению могут быть приготовлены путем смешивания компонентов при повышенной температуре, предпочтительно между 50°C и 200°C, пока не будет получена однородная смесь, обычно менее чем через три (3) часа. В технике известны различные способы смешивания, причем удовлетворительным является любой способ, при котором образуется однородная смесь. 15 Полученные композиции затем используют в самых различных областях применения. Кроме того, возможно смешивание ингредиентов в растворителе.

Клейкие композиции по настоящему изобретению можно использовать в виде 20 самых различных клеев, как например, клеев для изготовления слоистых материалов, клеев, эффективных под прессом, соединительных клеев, термопластичных клеев, клеев, содержащих испаряющийся растворитель, и клеев, содержащих воду, которая удаляется до отверждения клея. Клей может состоять просто из одного полимера или, что бывает чаще, из составленной 25 композиции, содержащей значительную часть полимера вместе с другими известными компонентами композиций для клеев. Предпочтительный способ применения - это нанесение в расплаве при температуре около или выше 100°C, потому что нанесение в расплаве при температуре выше 100°C 30 уменьшает до минимума присутствие воды и других низкомолекулярных ингибиторов катионной полимеризации. Клей можно нагревать до и после отверждения, чтобы еще более ускорить отверждение или последующее отверждение. Радиационное отверждение горячего клея, по-видимому, способствует более быстрому отверждению, чем радиационное отверждение при меньших 35 температурах. В этих случаях применения можно также использовать негидрированные исходные вещества.

Предпочтительными областями 40 применения данных композиций являются изготовление липких лент и производство этикеток. Липкие ленты состоят из гибкой ленточной подложки и слоя клейкой композиции по настоящему изобретению, нанесенного на одной более важной стороне ленточной подложки. Ленточная подложка 45 может быть изготовлена из пластмассовой пленки, бумаги или любого другого подходящего материала, а лента может включать в себя другие различные слои или покрытия, как например, грунтовочные покрытия, смазки и т.п., которые 50 используются при изготовлении липких лент. В этих случаях применения можно также использовать негидрированные исходные вещества.

Композиции для герметиков, соответствующие этому изобретению, можно

использовать во многих случаях применения. Особенно предпочтительным является их использование в качестве герметиков для заделки зазоров в конструкциях, которые будут высушивать при нагревании (например, в печи для сушки лакокрасочных покрытий) после применения герметика. В частности, это относится к их использованию при производстве автомобилей и приборов. Другой предпочтительной областью применения герметиков является их использование в прокладочных материалах, например, в крышках сосудов для пищевых продуктов и напитков. В этих случаях применения можно также использовать негидрированные исходные вещества.

ПРИМЕРЫ.

В таблицах 1-3 показаны преимущества, получаемые при использовании блоксополимеров с различными цепями в клеях, эффективных под прессом.

В таблице 1А показаны две полезные молекулярные структуры, которые находятся в объеме данного изобретения, а также контрольный полимер, который широко используется в промышленности по изготовлению клеев. В таблице 1Б приведены молекулярные массы и другие характерные данные. Полимеры по этому изобретению содержат боковые цепи из полиизопропена (соответственно 2 и 4) и насыщенную главную цепь из поли(этилен/бутилена), оканчивающуюся полистирольными блоками. Боковые цепи и главная цепь соединятся в середине главной цепи посредством сочетающего агента. Контрольный полимер представляет собой преимущественно триблок С-ЭБ-С (без боковых цепей) при содержании 30% или менее диблока С-ЭБ.

Общие молекулярные массы полимеров по этому изобретению приведены вместе с общей молекулярной массой контрольного полимера. Содержание диблока меньше, чем в контрольном полимере. Эффективность сочетания составляет соответственно 87 процентов и 89 процентов, что указывает на содержание диблока соответственно ≤ 13 процентов и ≤ 11 процентов. Несмотря на сходство в молекулярной массе и меньшее содержание диблока, вязкость растворов полимеров с различными ветвями намного меньше, чем у контрольного полимера (таблица 1Б). По сравнению с обычными 100%-ными насыщенными блоксополимерами, используемыми в промышленности по производству клеев, уменьшение вязкости также значительно. Например, вязкость каучука марки "KRATON D1107", т.е. обычного полимера, который длительное время используется в таких случаях применения (20 процентов в толуоле), составляет 514 сантипуаз по сравнению с соответственно 180 и 93 сантипуаз у полимеров по этому изобретению, указанных в таблице 1Б. Уменьшение вязкости имеет ценность как при производстве полимеров, так и при их конечном применении, например, это позволяет использовать композиции с более высоким содержанием твердых частиц и с меньшим содержанием растворителя, облегчает их применение, требует меньше энергии на перекачивание и т.д.

Полимеры, описанные в таблице 1, были введены в композицию клея, эффективного

под прессом до температуры стеклования -20°C (таблица 2) и -15°C (таблица 3). В целом, полимеры по изобретению превосходили известный полимер в отношении отлипа, прочности на отдир и удерживающей способности к стали. Полимер 1 превосходил известный полимер в отношении температуры нарушения адгезии при сдвиге к полиэтилентерефталату. Превосходство в отношении отлипа было очевидным при качественных сравнениях отлипа пальца, а также при измерениях отлипа лабораторными приборами.

В другом примере полимер 1 сравнивается с аналогичным известным полимером с использованием композиций, рассчитанных на получение T_g , равном -15°C (таблица 3). В этом случае полимер 1 превосходил известный полимер в отношении отлипа, прочности на отдир и температуры нарушения адгезии при сдвиге. Он был несколько хуже известного полимера в отношении удерживающей способности к стали.

Возможность достигнуть сочетания высоких характеристик клея при низкой молекулярной массе и вязкости связана с превосходным разделением фаз между полистирольными концевыми блоками и блоками поли(этилен-бутиленового) каучука по сравнению с полистиролом и ненасыщенными блоками диенового каучука.

Хотя полимеры по изобретению содержат ненасыщенные цепи гомополимеров, они ведут себя, в основном, подобно полностью насыщенным блоксополимерам, обычно используемым в клеях, когда подвергаются воздействию тепла и ускоренному разрушению под влиянием атмосферных условий. В таблице 4 сравниваются вязкость и цветность полимера по изобретению с соответствующими свойствами обычного насыщенного полимера (см.таблицу 1) и обычного ненасыщенного полимера, широко используемого в промышленности (каучука марки "KRATON" 1107", представляющего собой линейный S-I-S с молекулярной массой 160М и содержанием 15 процентов стирола и изготавливаемого фирмой "Шэлл Ойл Кампэни").

Композиции клеев, основанные на этих трех полимерах, в течение 96 часов подвергали воздействию температуры в 350°F (177°C), при этом с различными интервалами измеряли вязкость и цвет. Такое испытание имеет важное значение для прогнозирования поведения горячих расплавленных композиций клеев. Полимер по изобретению по своему поведению был близок к полностью насыщенному полимеру, сохраняя вязкость и цвет в течение времени, и в этом отношении заметно превосходил ненасыщенный полимер.

В отношении стойкости к атмосферным воздействиям полимеры по изобретению стойки к старению на открытом воздухе, а также в условиях лабораторного оборудования, предназначенного для прогнозирования устойчивости противостарения на открытом воздухе. Таблица 5 показывает, что клей, основанный на полимере по изобретению, сохраняет в течение времени прочность на отдир, по крайней мере, также хорошо, как и клей на основе обычного насыщенного полимера.

Кроме того, при нарушении когезии остается чистая кожица клея (которая желательна) в то время как у клея, основанного на ненасыщенном полимере, когезия начинает нарушаться (т.е. остается слой клея как на основе, так и на пленочной подложке) после короткого периода старения. Такое поведение клея на основе ненасыщенного полимера, вероятно, вызвано потерей прочности вследствие деструкции.

Подобные выводы можно сделать из результатов исследований по ускоренному старению, которые приведены в таблице 6.

Введение цепей из ненасыщенного полимера в структуру по существу насыщенного блоксополимера увеличивает потенциал для сшивания системы, что сопровождается повышением сопротивления сдвигу и термостойкости при использовании. Полимер по изобретению поддается сшиванию с использованием многих способов. В таблице 7 показано, что облучение пучком электронов приводит к сшиванию композиции клея на основе полимера 1 по изобретению при дозах 10 и 16 мегарад (достигают содержания геля соответственно 38 процентов и 81 процент основного полимера). Температура нарушения адгезии при сдвиге заметно улучшена без какой-либо большой потери в свойствах клейкости.

Наличие цепей из насыщенного полимера в иначе насыщенных блоксополимерах по изобретению увеличивает количество реакционноспособных центров для образования функциональных групп. Функционированный полимер часто имеет улучшенные адгезионные свойства вследствие его увеличенной полярности. Функционированные полимеры могут быть также более реакционноспособными в процессах радиационного сшивания. В примере, приведенном в таблице 7, для сшивания композиции клея на основе эпоксицированного полимера по изобретению использовалось облучение пучком электронов. Сшивание происходило при сравнительно небольших дозах облучения (так мало, как 2 или 6 мегарад при содержании геля соответственно 14 процентов и 74 процента основного полимера). Показатели удерживающей способности и температуры нарушения адгезии при сдвиге существенно увеличивались при незначительном или полном отсутствии влияния на свойства клейкости, за исключением случаев облучения при очень высоких дозах.

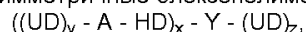
Подобным же образом эпоксицированные и неэпоксицированные блоксополимеры по этому изобретению легко сшиваются в композициях клеев при облучении ультрафиолетовым светом (УФ). В таблице 8 показаны результаты, полученные при использовании фотоотверждающей системы марки "LINDE" фирмы "Юнион Карбайд Корпорейшн". Значительное сшивание происходило в эпоксицированном варианте блоксополимеров даже при наименьших дозах облучения (при наибольших скоростях

ленты, показанных в таблице 8).

В таблице 9 представлены результаты исследования по сшиванию, при котором инициирование и рост цепи являются химическими по своей природе и происходили без помощи какого-либо вида облучения. Сшивающим агентом является карбамидоформальдегидная смола, а реакция катализируется додецилбензолсульфокислотой. Содержания геля в 80-90% достигаются через 20-40 минут при температуре 149-177 °C. Эти результаты иллюстрируют тот факт, что ненасыщенные ветви полимеров по этому изобретению будут подвергаться ряду химических реакций, приводящих к образованию сетчатых структур. Такие структуры улучшают эксплуатационные температуры, стойкость к действию растворителей и свойства сопротивления сдвигу в клеях, герметиках, покрытиях и в других случаях применения.

Формула изобретения:

1. Радиальные или звездобразные асимметричные блоксополимеры формулы I



где A - блок винилового ароматического углеводорода, имеющий молекулярную массу 4000 - 20000;

HD - гидрированный диеновый блок с сопряженными двойными связями, имеющий молекулярную массу 10000 - 100000;

Y - многофункциональный сочетающий агент;

UD - негидрированный диеновый блок с сопряженными двойными связями, имеющий молекулярную массу 1000 - 80000;

x - целое число 2 - 20;

y - 0 или 1;

z - целое число 0 - 10;

(z + y) варьируют в пределах 1 - 11 и (x + z) варьируют в пределах 3 - 30,

и их производные, содержащие полярные группы, которые увеличивают адгезию.

2. Соплимеры по п.1, в которых блоксополимер является радиальным блоксополимером формулы I и x равен 2 - 4, y равен 0, z равен 1 - 4 и x + z равно 3 - 6.

3. Соплимеры по пп.1 и 2, в которых гидрированным диеном является бутадиен и негидрированным диеном является изопрен.

4. Блоксополимеры по п.1, представляющие собой производные блоксополимеров формулы I, содержащие полярные группы, которые увеличивают адгезию, в которых поли(диеновые с сопряженными двойными связями) блоки эпоксицированы, карбоксилированы, малеинизированы, силанированы или акрилированы.

5. Соплимеры по п.4, в которых гидрированные поли(диеновые с сопряженными двойными связями) блоки малеинизированы, или акрилированы, или силанированы.

6. Композиция клеев и герметиков, включающая сополимеры по пп.1 - 5 и смолу, повышающую клейкость.

7. Композиция по п.6, отличающаяся тем, что она является сшитой.

RU ? 1 4 4 5 4 4 C1

☐ полистирол
☐ ЭБ поли(этилен-бутилен)
☐ И полиизопрен
☐ У агент сочетания

Б. Показатели молекул полимеров	I	II	Обычный полимер
Молекулярная масса стирольного блока, М	9,3	6,0	5,3
Молекулярная масса каучука главной цепи, М	50	46	86
Двойные связи в гидрированной главной цепи, %	>99	>99	>99
Молекулярная масса каучука боковых цепей, М	18	3,8	Без боковых цепей
Количество боковых цепей	2	4	0
Общая молекулярная масса, М	94	73	86
Содержание полимерного стирола, %	17,9	16,7	13
Эффективность сочетания, %	87	89	71
Вязкость раствора, 20 вес.% в толуоле, сантипуаз	180	93	1250

Таблица 2

Свойства композиций клеев (все составлены до $T_c = -20^\circ\text{C}$)

А. Композиции			
Номер композиции Основной полимер	А I (по изобретению)	В II (по изобретению)	С Обычный полимер
Основной полимер	100,0	100,0	100,0
Углеводородная смола (т-ра размягчения 85°C) ^{1/}	102,4	103,7	108,2
Углеводородная смола (т-ра размягчения 18°C) ^{2/}	144,5	146,4	152,8
Затрудненный фенольный антиоксидант ^{3/}	1,0	1,0	1,0
Стабилизатор ультрафиолетового излучения №1 ^{4/}	0,25	0,25	0,25
Стабилизатор ультрафиолетового излучения №2 ^{5/}	<u>0,25</u>	<u>0,25</u>	<u>0,25</u>
Всего частей на 100 частей каучука-полимера	348,4	351,6	362,5
Б. Свойства			
Отлип катящегося шарика, см	1,3	2,3	1,9
Отлип щупа из полилена, кг	2,1	2,0	1,8
Отлип петли, унция/дюйм	81	95	80
Прочность на отдир при 180°C , фунт-пог.дюйм	5,8	8,0	5,4
Удерживающая способность/сталь, мин	180	125	67
Удерживающаяся способность/крафт-бумага, мин	1,4	3,5	3,5
Температура нарушения адгезии при сдвиге, полиэтилентерефталат, $^\circ\text{C}$	64	48	50
Температура нарушения адгезии при сдвиге, крафт-бумага, $^\circ\text{C}$	<38	<38	<38
Толщина пленки клея, мил (25,4 мкм)	1,4	1,5	1,5

- 1) марки «Regalzez 1085» фирмы «Геркулес, Инк», сополимеры гидрированного стирола и альфа-метилстирола.
- 2) марки «Regalzez 1018» фирмы «Геркулес, Инк», сополимеры гидрированного стирола и альфа-метилстирола.
- 3) марки «Jrganox 1010» фирма «ЦИБА-Гейги Корп.»
- 4) марки «Tinuvin 327» фирма «ЦИБА-Гейги корп.»
- 5) марки «Tinuvin 770» фирма «ЦИБА-Гейги Корп.»

Свойства композиций клеев (все составлены до $T_c = -15^\circ\text{C}$)

А. Композиции		
Номер композиции Основной полимер	С I (по изобретению)	D обычный полимер
Основной полимер	100,0	100,0
Углеводородная смола (т-ра размягчения 85°C) 1)	132,9	138,0
Углеводородная смола (т-ра размягчения 18°C) 2)	100,5	95,2
Затрудненный фенольный антиоксидант 3)	1,0	1,0
Стабилизатор ультрафиолетового излучения №1 4)	0,25	0,25
Стабилизатор ультрафиолетового излучения №2 5)	0,25	0,25
Всего частей на 100 частей каучука-полимера	334,9	334,7
Б. Свойства		
Отлип катящегося шарика, см	2,6	7,2
Отлип щупа из поликена, см	2,3	0,83
Отлип петли, унция/дюйм	101	95
Прочность на отдир при 180°C , фунт-пог.дюйм	7,3	5,9
Удерживающая способность/сталь, мин	225	398
Удерживающаяся способность/крафт-бумага, мин	6,3	6,7
Температура нарушения адгезии при сдвиге, полиэтилентерефталат, $^\circ\text{C}$	70	62
Температура нарушения адгезии при сдвиге, крафт-бумага, $^\circ\text{C}$	55	38
Толщина пленки клея, мил (25,4 мкм)	1,5	1,4

- 1) марки «Regalzez 1085» фирмы «Геркулес, Инк», сополимеры гидрированного стирола и альфа-метилстирола.
- 2) марки «Regalzez 1018» фирмы «Геркулес, Инк», сополимеры гидрированного стирола и альфа-метилстирола.
- 3) марки «Jrganox 1010» фирма «ЦИБА-Гейги Корп.»
- 4) марки «Tinuvin 327» фирма «ЦИБА-Гейги корп.»
- 5) марки «Tinuvin 770» фирма «ЦИБА-Гейги Корп.»

Таблица 4

Стабильность расплава.

Основной полимер композиции	Обычный насыщенный полимер 1)	Полимер I по изобретению 1)	Обычный ненасыщенный полимер 2)
Время при 350°Ф, час	Вязкость расплава, сантипуаз 3)		
0	52.200	19.920	71.800
8	52.300	13.820	41.800
24	52.200	13.150	27.530
48	54.200	10.210	12.550
96	52.150	10.730	19.100
	Цвет по шкале Гарднера		
0	1	1	10
8	3	3	13
24	4	4	14
48	6	10	17
96	6	11	15

- 1) Композиция: полимер - 100 весовых частей (вес.ч) ; смола «REGALPEZ 1085» - 125 вес.ч; смола «REGALPEZ 1018» - 20 вес.ч; «IRGANOX 1010» - 1 вес.ч; «TINUVIN 770» - 0,25 вес.ч; «TINUVIN 327» - 0,25 вес.ч.
- 2) Композиция: полимер - 100 вес.ч., смола «PICCOTAC 95» - 135 вес.ч., масло «SHELL FLEX 371» - 15 вес.ч., «IRGANOX 1010» - 1,0 вес.ч., «TINUVIN 770» - 0,25 вес.ч., «TINUVIN 327» - 0,25 вес.ч.
- 3) Вязкость по Брукфилду, модель RVTD.

Таблица 5

Старение на открытом воздухе (45° к югу).
Липкая лента.

Основной полимер композиции	Обычный насыщенный полимер	Полимер по изобретению I ¹⁾	Обычный ненасыщенный полимер ²⁾
Время старения, дни	Прочность на отдир при 180°С, фунт-пог.дюйм		
0	411A ³⁾	6,4А	9,3А
	Старение через стекло		
15	6,0А	5,7А	9,5С
30	4,3А	5,1А	6,9С
	Старение через политетрафторэтилен		
15	5,4А	6,3А	10,8С
30	4,6А	5,5А	7,5С

- 1) См. применение к таблице 4.
- 2) См. применение 2 к таблице 4.
- 3) «А» обозначает нарушение адгезии, «С» - нарушение когезии.

Ускоренное старение
(Лабораторный шкаф типа QUV, ультрафиолетовая лампа типа UVB).
Липкая лента.

Основной полимер композиции	Обычный насыщенный полимер ¹⁾	Полимер по изобретению I ¹⁾	Обычный ненасыщенный полимер ²⁾
Время старения, дни	Прочность на отдир при 180°С, фунт-пог.дюйм		
0	3,9А	6,8А	8,8А
	Старение через стекло		
100	5,4А	5,1А	6,5С
300	2,7А	5,4А	4,9С
500	3,8А	3,1А	- ⁴⁾

- 1) См. примечание 1 к таблице 4.
2) См. примечание 2 к таблице 4.
3) «А» обозначает нарушение адгезии, «С» - нарушение когезии.
4) Разрушение подложки.

RU 2 1 4 4 5 4 4 C 1

RU 2 1 4 4 5 4 4 C 1

Таблица 7

Сшивание при облучении пучком электронов (ЭП)¹⁾

	Полимер I по изобретению					Эпоксифирированный ²⁾ полимер II по изобретению				
	0	2	6	10	16	0	2	6	10	16
Доза, мегарад	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Гель, % от основного полимера	0	0	0	38	81	0	14	74	97	88
Отлип катящегося шарика, см	1,8	1,7	1,8	2,3	2,3	3,1	2,3	2,6	4,7	6,8
Отлип петли унция/дюйм	51	38	54	48	48	57	75	61	58	51
Отлип шула из поликена, кг	0,82	0,89	0,92	0,90	0,65	0,64	0,76	0,73	0,40	0,52
Прочность на отдир при 180°	3,5	2,6	2,3	2,2	2,3	3,8	2,5	2,2	2,2	2,0
Фунт-пог. дюйм										
Удерживающая способность к стали, мин ³⁾	197	489	574	152	183	14	75	778	7000	-
Температура нарушения адгезии при сдвиге на полиэтилентерфталате, °C	82	87	91	114	127	82	83	113	118	114

1) Композиция: полимер - 100 вес.ч., смола «REGALREZ 1085» - 54 вес.ч., актиоксидант «REGALREZ 1018» - 68 вес.ч., «POLYGARD HR» - 1,0 вес.ч. Облучение пучком электронов проводилось на электронно-лучевой установке модели CB-150 фирмы «Энерджи Сайенсиз, Инк.»

2) Эпоксифирирован до 1,26 миллиэквивалент/грамм по способу, описанному в патенте США №5.229.464.

3) В соединении 0,5 дюймах x 0,5 дюйма, вес - 2 кг.

4) Температура нарушения адгезии при сдвиге в соединении внахлестку, 1 дюйм x 1 дюйм, вес - 2 кг.

Т а б л и ц а 8

Сшивание посредством облучения ультрафиолетовым светом¹⁾.

Основной полимер композиции	Полимер I ²⁾ по изобретению	Эпоксидированный ³⁾⁴⁾ полимер I ²⁾ по изобретению
Гель, % основного полимера		
Без дозы	3,3	3,2
Скорость ремня, фунт-мин ⁵⁾		
56	13	89
44	-	87
32	9	90
21	6	92
7,5	41	90
3,8	56	92

- 1) Облучение ультрафиолетовым светом по способу, описанному в патенте США №5.229.464 (фотоотверждающие системы «LINDE» ФИРМЫ «Юнион Карбайд Корп.»).
- 2) Композиция: полимер - 100 вес.ч., смола «REGALREZ 1085» - 58 вес.ч., смола «REGALREZ 1018» - 65 вес.ч., антиоксидант «POLYGARD HR» - 1 вес.ч., фотоинициатор "IRGACURE 651" - 1 вес.ч., сшивающий агент 1,6-гександиолдиакрилат - 7,5 вес.ч.
- 3) Эпоксидирован до 1,26 миллиэквивалент/грамм по способу, описанному в патенте США №5.229.464.
- 4) Композиция: полимер - 100 вес.ч., смола «REGALREZ 1085» - 54 вес.ч., смола «REGALREZ 1018» - 68 вес.ч., антиоксидант «POLYGARD HR» - 1,0 вес.ч., катионный фотоинициатор «CYRACURE UVI 6974» - 1,1 вес.ч.
- 5) Чем медленнее скорость ремня, тем больше доза облучения.

Т а б л и ц а 9

Химическое сшивание.

Композиция		
Полимер I по изобретению «BEETLE 80» ¹⁾ (товарная марка) «CYCAT 600» ²⁾ (товарная марка) Антиоксидант «IRGANOX 1010» Антиоксидант «POLYGARD HP»		100 вес.ч.
		11,1 вес.ч.
		1,1 вес.ч.
		0,5 вес.ч.
		0,5 вес.ч.
		113,2 вес.ч.
Температура отверждения, °C	Время отверждения, мин	Содержание геля (полимерной основы), %
149	20	80
149	40	90
177	20	87

- 1) Карбамидоформальдегидная смола фирмы «Американ Сайзнемид Кампэни».
- 2) Катализатор: 70-%ный раствор додецилбензолсульфокислоты в изопропанолу фирмы «Американ Сайзнемид Кампэни».