[19]中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1091752A

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94100189.X

[51]Int.Cl[5]

[43]公开日 1994 年 9 月 7 日

C08F297 / 02

[22]申请日 94.1.4

[30]优先权

[32]93.1.4 [33]US[31]000,352

[71]申请人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

[72]发明人 S·E·乔治

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 齐曾度

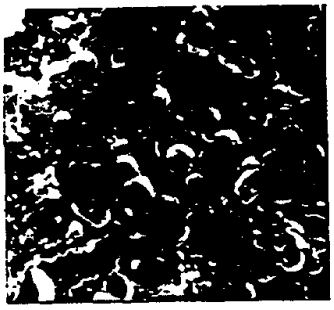
C08F 8 / 08

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 环氧化嵌段共聚物

[57]摘要

本发明涉及带有定向配置的环氧基团的选择性氢化的聚二烯烃嵌段共聚物的制备方法。该方法包括：在阴离子聚合条件下使共轭二烯烃聚合生成活性聚二烯烃；将该聚二烯烃和一个取代度与前述共轭二烯烃不同的共轭二烯烃结合生成嵌段共聚物；在可溶性过渡金属催化剂和有机金属还原剂存在下，将此嵌段共聚物与氢气反应生成选择性氢化的嵌段共聚物；使未氢化嵌段的不饱和部分环氧化。该方法可以得到许多结构形态，其中官能度的大小与分子量无关。



权 利 要 求 书

1. 带有定向配置的环氧乙烷基团的选择性氢化的聚二烯烃嵌段共聚物。

2. 一种制备带有定向配置的环氧基团的选择性氢化的聚二烯烃嵌段共聚物的方法，所述方法包括下述步骤：

(I) 在阴离子聚合条件下使一个共轭二烯烃聚合而生成活性聚二烯烃；

(II) 将步骤 (I) 的聚二烯烃与取代度与步骤 (I) 的共轭二烯烃不同的共轭二烯烃结合，生成嵌段共聚物；

(III) 在可溶性过渡金属催化剂和有机金属还原剂存在下，将步骤 (II) 的嵌段共聚物与氢气反应生成选择性氢化的嵌段共聚物，其中低取代度的嵌段中至少 98% 被氢化；

(IV) 使未氢化嵌段的不饱和部分环氧化。

3. 一种用权利要求 2 的方法制备的带有定向配置的环氧基团的氢化聚二烯烃嵌段共聚物。

4. 根据权利要求 2 所述的方法，其中共轭二烯烃进行阴离子聚合生成活性聚二烯烃的溶剂选自极性和非极性溶剂。

5. 根据权利要求 4 所述的方法，其中非极性溶剂选自含 4 至 12 个碳原子的非环烃和环烃，以及含 6 至 12 个碳原子的芳烃和烷基取代的芳烃。

6. 根据权利要求 5 所述的方法，其中非极性溶剂选自环己烷、

庚烷、苯、甲苯、四氢萘、二甲苯及其混合物。

7. 根据权利要求 4 所述的方法，其中极性溶剂选自醚类、环醚类、胺类及其混合物。

8. 根据权利要求 2 所述的方法，其中共轭二烯烃独立地选自 1, 3－丁二烯、1, 3－戊二烯、2, 4－己二烯、1, 3－己二烯、1, 3－庚二烯、2, 4－庚二烯、1, 3－辛二烯、2, 4－辛二烯、3, 5－辛二烯、1, 3－壬二烯、2, 4－壬二烯、3, 5－壬二烯、1, 3－癸二烯、2, 4－癸二烯、3, 5－癸二烯、异戊二烯、2, 3－二甲基－1, 3－丁二烯及其混合物。

9. 根据权利要求 8 所述的方法，其中共轭二烯烃是 1, 3－丁二烯和异戊二烯。

10. 根据权利要求 2 所述的方法，其中还含有用量少于总溶剂的 10% 的极性改性剂。

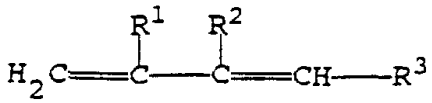
11. 根据权利要求 10 所述的方法，其中极性改性剂选自四氢呋喃、二哌啶子基乙烷、四甲基乙二胺、二甘醇二甲醚、苯甲醚、三烷基胺、三甘醇二甲醚、乙醚及其混合物。

12. 根据权利要求 2 所述的方法，其中共轭二烯烃的阴离子聚合反应在－100℃至 2 00℃的温度范围内进行。

13. 根据权利要求 12 所述的方法，其中阴离子聚合的温度范围为 0℃至 100℃。

14. 根据权利要求 13 所述的方法，其中阴离子聚合的温度范围为 25℃至 75℃。

15. 根据权利要求 2 所述的方法，其中共轭二烯烃单体如下式所示：



其中 R^1、R^2和 R^3独立地选自氢、烷基、芳基、卤素、烷基醚和芳基醚。

16. 根据权利要求 15 所述的方法，其中共轭二烯烃单体选自异戊二烯、1, 3－丁二烯、1, 3－戊二烯、2, 3－二甲基－1, 3－丁二烯、2－甲基－1, 3－戊二烯、1, 3－已二烯、2－氯－1, 3－丁二烯、2－苯基－1, 3－丁二烯、月桂烯、2, 3－二苯基－1, 3－丁二烯及其混合物。

17. 根据权利要求 2 所述的方法，其中高取代度的聚二烯烃嵌段的分子量低于低取代度的聚二烯烃嵌段的分子量。

18. 根据权利要求 17 所述的方法，其中低取代度的聚二烯烃嵌段的分子量为 1, 000 至1, 000, 000 道尔顿。

19. 根据权利要求 18 所述的方法，其中低取代度的聚二烯烃嵌段的分子量为 5, 000 至500, 000 道尔顿。

20. 根据权利要求 17 所述的方法，其中低取代度的聚二烯烃嵌段的分子量为 10, 000 至250, 000 道尔顿。

21. 根据权利要求 20 所述的方法，其中高取代度的聚二烯烃嵌段的分子量为 100 至250, 000 道尔顿。

22. 根据权利要求 21 所述的方法，其中高取代度的聚二烯烃嵌段的分子量为 300 至100, 000 道尔顿。

23. 根据权利要求 2 所述的方法，其中高取代度的聚二烯烃嵌段被部分氢化以使剩余的不饱和部分部分或全部环氧化。

24. 根据权利要求 2 所述的方法，其中环氧化程度是起始不饱和单元数的 0. 1% 至 80% (摩尔)。

25. 根据权利要求 2 所述的方法，其中环氧化程度是起始不饱和单元数的 1. 0% 至 50% (摩尔)。

说　明　书

环氧化嵌段共聚物

本发明涉及带有定向性配置的环氧基团的选择性氢化的聚二烯烃嵌段共聚物的制备方法。该方法包括: 在阴离子聚合条件下使一个共轭二烯烃聚合形成活性聚二烯烃，将它和一个与前述共轭二烯烃的取代度不同的二烯烃结合生成嵌段共聚物，此嵌段共聚物在可溶性过渡金属催化剂和有机金属还原剂存在下与氢气反应形成选择性氢化的嵌段共聚物，然后将未氢化嵌段的不饱和部分环氧化。该方法可以得到许多官能度与分子量无关的结构形态。

有关聚二烯烃用化学计量法或催化法进行环氧化的文献很多。例如，聚异戊二烯和聚丁二烯用过乙酸和过甲酸进行环氧化。此外，间－氯过苯甲酸的氯仿溶液可用来环氧化顺－和反－1，4－聚异戊二烯和聚丁二烯。用钨－过氧化配合物的催化化法在非均相的条件下，以过氧化氢作氧化剂可使未活化的链烯烃环氧化，并且无明显的副反应发生。

上述的例子中，取代量可以精确控制到至少 40% (摩尔) 的水平，但却不能控制环氧基团的位置。此外，没有一个体系能够达到环氧基团的绝对定向控制。

美国专利 3, 555, 112、4, 051, 199、4, 131, 653 和 4, 131, 725 报道了含一个或多个聚苯乙烯嵌段和一个或多个聚二烯烃嵌段的嵌段共聚物的环氧化反应。X. Jian 和 A. S. Hay 在 Journal of Polymer

Science, Chem. Ed., 29, 547(1991) 中描述了苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物的催化环氧化方法，其中在无副反应的情况下得到70%(摩尔)以上的转化率。但是，含有一个或多个聚苯乙烯嵌段和一个或多个聚二烯烃嵌段的嵌段共聚物的这种化学计量和催化环氧化法仅仅是不完全的定向环氧化，因为聚苯乙烯嵌段不易环氧化。

J. C. Falk在 Journal of Polymer Science, Pt. A－1, 9, 2617, (1971)中报道了将含聚异戊二烯嵌段和聚丁二烯嵌段的嵌段共聚物进行选择性氢化，其中聚丁二烯链段完全被饱和，而聚异戊二烯链段却未受影响。Falk采用了配位催化剂氢化取代度低的聚烯烃而取代度高的聚烯烃未被触动。他描述了三种催化剂体系，即 Li/Co、Li/Al 或 Ni/Al 的组合。这些均相催化剂的选择性与浓度、金属摩尔比和烷基源上配位体的类型等有很大的依存关系。选择性氢化的嵌段共聚物的进一步的衍生反应未被提及。

R. J. Hoxmeier 在美国专利4,879,349和5,001,199中提出了选择性氢化至少含有两种不同的共轭二烯烃（其中一种在任何一个烯碳原子上的取代度均较高）的聚合物的方法。Hoxmeier所用的是一个二嵌段共聚物和一个三嵌段共聚物。二嵌段共聚物含有一个聚苯乙烯嵌段和一个丁二烯－异戊二烯无规共聚物嵌段，其中丁二烯单元被选择性氢化形成相当于一个乙烯/1－丁烯/异戊二烯链段的共聚物。三嵌段共聚物包括两个聚苯乙烯端嵌段和一个丁二烯－异戊二烯无规共聚物的内嵌段，其中丁二烯单元被选择性氢化。所用的催化剂体系为辛酸镍和三烷基铝的组合(Al/Ni 的摩尔比为 1: 1.5～2.8)。虽然这些低的 Al/Ni 比通常是一种高活性的催化剂，但是所用催化剂的浓度达 0.1 至 0.001 毫摩尔 Ni/克聚合物时才能得到选择

性。用上述氢化方法生产的聚合物仅限于其剩余不饱和度小于或等于 40% (摩尔) 的情况。

欧洲专利申请 91300315.8 讨论了仅在端嵌段上具有剩余不饱和性的嵌段共聚物弹性体。这种嵌段共聚物弹性体不包括任何二嵌段体系，因为三嵌段是形成一个基本无非承重链节的弹性体网络所必需的。值得注意的是，欧洲专利申请 9130031 5.8 规定产物不应过度结晶，否则会损害产物的弹性品质。过度结晶是指超过 10% 按聚乙烯标准物规范化的结晶度。

未见任何文献有关于将不含芳香族链段的选择性氢化的嵌段共聚物进行环氧化的提议。此外，文献中也未曾讨论过任何构造的二嵌段体系或组成递变的嵌段共聚物。而且，也未详述是否环氧化将完全地或部分地使被作用物官能化，是否主要的副反应将引起物质的实际组成的变化。

所以，本发明的一个目的是提供一种制备带有定向配置的环氧基团的选择性氢化的聚二烯烃嵌段共聚物的方法。

本发明的另一个目的是用本发明的嵌段共聚物使聚合物共混物相容。

这些目的和其它的目的在此是通过制备带有定向配置的环氧基团的选择性氢化的聚二烯烃嵌段共聚物的工艺方法完成的，所述的工艺方法包括以下步骤:

(I) 在阴离子聚合条件下使一个共轭二烯烃聚合形成活性聚二烯烃;

(II) 将步骤 (I) 的聚二烯烃与一个取代度与步骤 (I) 的共轭二烯烃不同的共轭二烯烃结合生成嵌段共聚物;

(III) 将步骤 (II) 的嵌段共聚物在可溶性过渡金属催化剂和有机金属

还原剂存在下与氢气反应形成选择性氢化的嵌段共聚物，其中低取代度的嵌段中至少98%被氢化;

(IV)将未氢化嵌段的不饱和部分环氧化。

本发明也针对带有定向配置的环氧基团的选择性氢化的聚二烯烃嵌段共聚物。

通过参看下面本发明的详述以及附图，对本发明将会有更充分的理解，本发明的更多优点也会显而易见。本发明的附图为:

图1是不含嵌段共聚物相容剂80/20的(重量百分比)PETG/聚丙烯共混物放大2000倍的显微照片。

图2是含有5.0%(重量) 0.7K环氧化的聚异戊二烯－35K氢化聚丁二烯嵌段共聚物的75/20(重量百分比)PETG共聚酯和聚丙烯的共混物放大2000倍的显微照片。

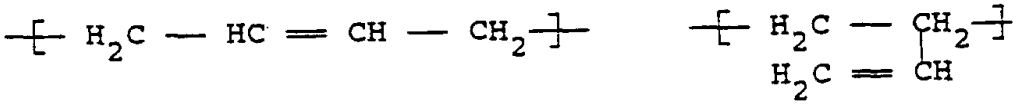
本发明是关于制备带有定向性配置的环氧基团的选择性氢化的聚二烯烃嵌段共聚物的方法。该方法包括四个步骤。第一步中，在阴离子聚合条件下将共轭二烯烃聚合形成活性聚二烯烃。第二步是将步骤(I)的聚二烯烃与取代度与步骤(I)的共轭二烯烃不同的共轭二烯烃结合形成嵌段共聚物。上述共轭二烯烃在极性和非极性溶液中与阴离子引发剂接触而聚合成聚合物和共聚物。

阴离子引发剂包括有机锂化合物、双金属化合物和碱金属萘配合物。双金属化合物通过将间－二异丙烯基苯、1,3－双[1－苯基乙烯基]苯，或二乙烯基苯的各种异构体与适当的烷基锂类(如仲丁基锂或正丁基锂)反应制得。碱金属与芳烃的配合物，特别是萘锂、萘钠或萘钾，在极性溶剂(如四氢呋喃)中也是一种双阴离子引发剂。但优选的阴离子引发剂是通式为RLi_x的有机锂化合物。式中，R为含有

一个或多个碳原子的脂肪族、芳香族或脂环族基团，x 为 1 至 20 的整数。适用的有机锂化合物包括：甲基锂、乙基锂、正丁基锂、仲丁基锂、叔丁基锂、苯基锂和萘锂。优选的有机锂化合物是正丁基锂和仲丁基锂。

共轭二烯烃形成活性聚二烯烃的阴离子聚合可在极性和非极性两种溶剂中进行。通常，要求溶剂不含与活性阴离子种反应的酸性氢或其它的官能团，因为它们会引起有害的引发剂失活或链终止反应。适用的非极性溶剂包括含有 4 至 12 个碳原子的线形、支链、和环链的烃类（如环己烷和庚烷）。此外，也可用含 6 至 12 个碳原子的芳烃和烷基取代的芳烃，如苯、甲苯、二甲苯和四氢化萘。

极性溶剂，如醚类、环醚类、胺类等等，可单独作为聚合反应介质或与烃稀释剂作为共溶剂。虽然反应可以在纯极性溶剂介质（如四氢呋喃）中进行，但最好还是在反应介质中加入极性化合物作为改性剂或添加剂。共轭二烯烃在极性调节的介质中进行阴离子聚合与在完全非极性环境中进行阴离子聚合相比，反应速度更快，而且得到的聚二烯烃的微观结构发生明显变化。例如，聚丁二烯的微观结构可有如下的 1, 4 或 1, 2 两种微观结构：



(1,4)　　(1,2)

本申请中所用的术语 1, 2 和 1, 4 微观结构或单元是指聚合产物分别通过单体单元以1, 2 和 1, 4 加成的方式加成到增长的聚合物链上得到。显然，结构和取代基数目不同的聚二烯烃将有不同的微观结构。

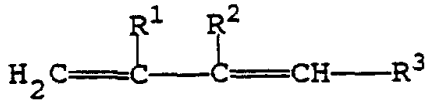
直接连到共轭二烯烃的烯碳原子上的取代基可以是氢、烷基、环

烷基、卤素、芳基、氰基、烷基醚、芳基醚和其结合体。优选的取代基是氢、卤素和烷基。极改改性剂存在的量最高可达稀释剂体积的100%，它可作为聚合溶剂或共溶剂，但优选低于溶剂体积的10%，最优选低于总溶剂体积的1%。

极性改性剂可以是任何不含酸性氢或其它有害于活性阴离子的官能团的化合物。适用的例子包括线形、支化、脂环族和芳环族的胺类和醚类。具体的极性改剂有四氢呋喃、二哌啶子基乙烷、四甲基亚乙基二胺、二甘醇二甲醚、苯甲醚、三烷基胺类、冠醚类、三甘醇二甲醚和乙醚。

共轭二烯烃生成活性聚二烯烃的阴离子聚合反应应该在－100℃至200℃的温度范围内进行，优选的温度范围是0℃至100℃。最优选的聚合温度应在25℃至75℃的范围内，并在减压或大于常压的惰性气体中进行。任何已知的阴离子聚合方法(如单体顺序添加法、采用不同反应性的单体混合物以形成组成递变的嵌段共聚物、多官能团引发剂和聚合物链偶联技术等)均可应用。聚合物的结构包括(但不限于)二嵌段、多嵌段、辐射形、组成递变和无规嵌段。某些实施方案中优选某些聚合物结构。例如，二嵌段和组成递变嵌段，其中由一种单体组成的嵌段到第二种单体组成的嵌段之间的组成是渐变的，可用作含聚烯烃的聚合物共混相容剂的前体。

本发明所用的共轭二烯烃单体最少含4个碳原子，其通式为：

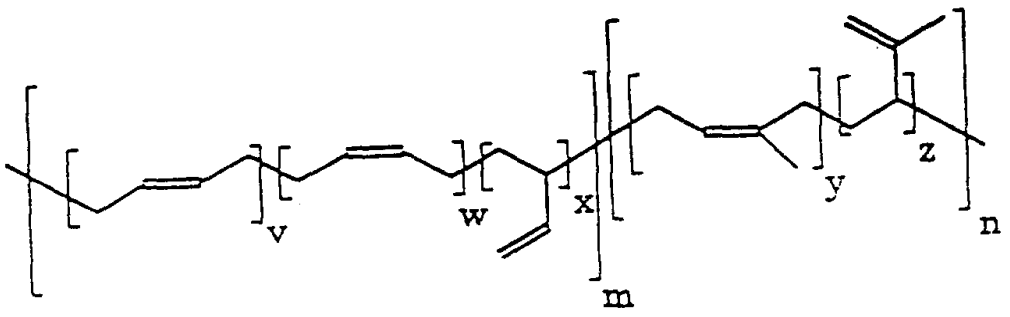


式中，R^1、R^2和R^3独立地代表氢、烷基、芳基、卤素、烷基醚、芳基醚等。具体的共轭二烯烃包括：异戊二烯、1，3－丁二烯、1，3－戊二烯

(戊间二烯)、2,3－二甲基－1,3－丁二烯、2－甲基－1,3－戊二烯、1,3－己二烯、2－氯－1,3－丁二烯(氯丁二烯)、2－苯基－1,3－丁二烯、月桂烯和2,3－二苯基－1,3－丁二烯。优选的共轭二烯烃是异戊二烯、1,3－丁二烯或氯丁二烯。在一个或多个嵌段中有各种共轭二烯烃的混合物也在本发明的范畴之内，只要在一个嵌段中的总的取代程度保持恒定以能进行选择性氢化。

本发明也可将乙烯基芳烃单体用于一个或多个嵌段链节中以促进对某些物理参数(如玻璃化转变温度(Tg)、硬度、溶解性和渗透性)的控制。代表性的例子包括:苯乙烯、α－甲基苯乙烯;单、双和多烷基取代的苯乙烯(例如,对甲基苯乙烯和对叔丁基苯乙烯)、乙烯基萘及其烷基化衍生物、乙烯基蒽和乙烯基甲苯。优选苯乙烯、α－甲基苯乙烯、对－甲基苯乙烯和乙烯基甲苯。最优选的乙烯基芳烃单体是苯乙烯。

共轭二烯烃单体的选择必须谨慎，因为需要至少两种在一个或几个烯碳原子上取代度不同的二烯单体并用。这一点可以通过考察一个由含异戊二烯的嵌段和含1,3－丁二烯的嵌段组成的嵌段共聚物来说明。



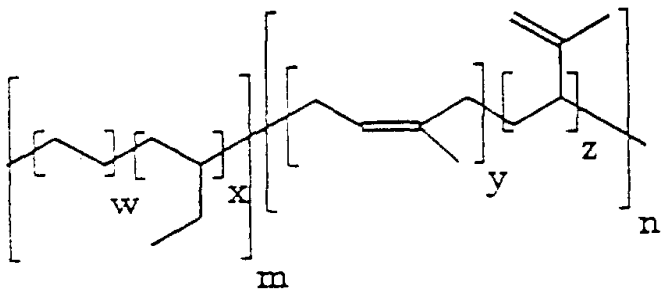
主要以顺－1,4－或3,4加成方式连接的聚异戊二烯嵌段,其1,4单元的取代度是3,　3,4单元的取代度是2。以顺－1,4、反－1,4或

1, 2 加成方式连接的聚丁二烯嵌段，其 1, 4 单元的聚代度是 2，1，2 单元的取代度是 1。值得注意的是，1, 4 加成产生骨架双键，而 1, 2 或 3, 4 加成得到的是悬垂双键。所以，嵌段共聚物的结构要求通常可表示为在双键周围，一个嵌段要比其他嵌段有更多的立体阻碍。

高取代度的聚二烯烃嵌段的分子量通常要比低取代度聚二烯烃嵌段的分子量低些。低取代度的聚二烯烃嵌段的合理的分子量范围是 1000 至 1, 000, 000 道尔顿，优选5, 000 至 500, 000 道尔顿，更优选 10, 000 至 250, 000 道尔顿。高取代度的聚二烯烃嵌段的分子量范围是 100 至 250, 000 道尔顿，优选 300 至 100, 000 道尔顿，更优选 500 至 50, 000 道尔顿。二和多嵌段共聚物的总分子量的范围是5, 000至 2, 000, 000 道尔顿，优选 10, 000 至 500, 000 道尔顿，更优选 15, 000 至 300, 000 道尔顿。

步骤 (III) 中，在可溶性过渡金属催化剂和有机金属还原剂的存在下，将步骤 (II) 的嵌段共聚物与氢气反应形成选择性氢化的嵌段共聚物。氢化过程要使低取代度的聚二烯烃嵌段饱和是个关键点。高取代度的聚二烯烃嵌段的部分氢化则可以各不相同。低取代度的嵌段应该至少有 98% 被氢化，优选 99% 以上被氢化。氢化反应可以在与阴离子聚合所用的相同溶剂中进行。

例如，氢化由含异戊二烯的嵌段和含 1，3－丁二烯的嵌段所组成的嵌段共聚物生成聚 [异戊二烯/(乙烯/1－丁烯)] 嵌段共聚物，其结构式为：



本发明中有用的溶剂包括线形和环状脂肪烃类（如环己烷或正庚烷），以及芳烃（如苯和甲苯）。共聚物在溶剂中的浓度要能使在整个反应过程期间共聚物仍继续保持在溶液之中。共聚物在溶剂中典型的浓度范围是1%至50%（重量），优选5%至20%（重量）。无溶剂存在下将低粘度液体共聚物进行氢化也是可能的。

烃类溶剂也可含有极性添加剂（如线形和环状胺类或醚类）。进行氢化反应的分压在略高于环境压力至5，000计示磅/平方英寸（34576千帕）的范围内。优选一种低压加氢法，其中当催化剂的浓度为0.1%至0.5%（摩尔）、优选0.2%至0.3%（摩尔）过渡金属（以低取代度的不饱和单元的总摩尔数为基准）时，所用的氢分压为5（136千帕）至200计示磅/平方英寸（1480千帕），优选10（170千帕）至100计示磅/平方英寸（791千帕）。在较高压力，即100（791千帕）至1000计示磅/平方英寸（6996千帕）时，可采用的催化剂的浓度为0.01%至0.1%（摩尔）过渡金属（以低取代度的不饱和单元的总摩尔数为基准）。无论何种方法，均优选采用20℃至100℃的反应温度，更优选50℃至90℃。反应时间则取决于实际所用的氢化条件，如催化剂的浓度、温度等。聚合时间优选在10至1200分钟的范围内，氢化时间优选在30至300分钟的范围内。

氢化催化剂由一种或多种过渡金属与有机金属还原剂相结合所组成。虽然适用的过渡金属化合物可以从周期表中的Ⅳ－B、Ⅴ－B、Ⅵ－B或Ⅷ等族中选择，但优选Ⅷ族金属，特别是镍和钴的烷氧化物和羧酸盐，最优选辛酸镍（Ⅱ）和辛酸钴（Ⅱ）。辛酸根配位体最常

见是以2－乙基己酸根的几何异构体的形式存在。

有机金属还原剂最经常是从Ⅰ－A、Ⅱ－A或Ⅲ－A族金属的烷基化物、氢化物和烷基卤化物中选择。优选烷基铝、烷基锂和芳基锂化合物，例如，正丁基锂、仲丁基锂、苯基锂、三乙基铝、三异丁基铝和氯化三乙基铝。还原剂金属与过渡金属的摩尔比必须精确控制，因为众所周知，上述任何催化剂的组合中，对于某一特定的金属组合，氢化选择性可在很宽的范围内变化。通常，还原剂金属与过渡金属的摩尔比在1:1和10:1之间，优选在1:1和7:1之间，更优选在2:1和5:1之间。优选铝－镍、铝－钴和锂－钴体系。也可将还原剂结合起来使用。

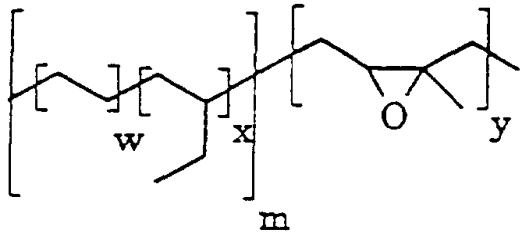
催化剂可在用于进行氢化反应的相同溶剂中，通过将还原剂加到过渡金属化合物的溶液中制得。另一种方法是将分开的过渡金属溶液和还原剂溶液同时混合进料。还有一种就地形成催化剂的方法是将过渡金属和有机金属还原剂直接加到聚合反应器中。所有上述方法中，要求形成催化剂的反应在20℃至80℃的温度范围内，优选在低于60℃的温度下，在催化剂比溶剂（重量/体积）低于10%的浓度条件下进行。

步骤(Ⅳ)是通过化学计量或催化法使未氢化嵌段中的不饱和部分环氧化。环氧化反应可以在与聚合和氢化反应相同的溶剂和反应器中进行。虽然环氧化反应可以进行到起始双键数近乎100%的转化，但通常不达到这种情况，因为在高环氧含量时会发生开环副反应。环氧化程度一般为起始不饱和单元数的0.1%至80%（摩尔）。

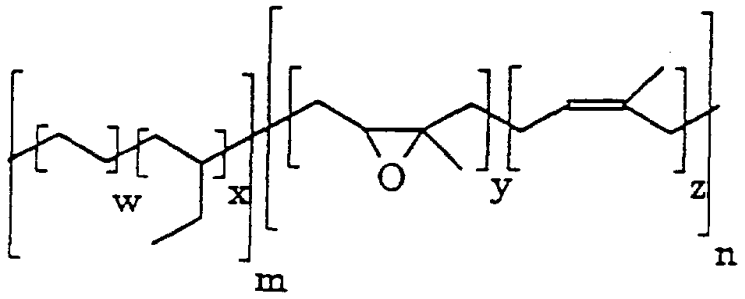
由选择氢化方法制备的前体的环氧化可得到四类通用结构物。下面的例子表示含顺－1，4加成单元的聚异戊二烯嵌段。如果聚异

戊二烯嵌段含有 3, 4 加成单元，就可写出更大量的环氧化结构。本发明包括可以得到的任何特定的异构体，这些异构体不仅可通过控制其加成模式 (即 1, 4 还是 3, 4) 得到，而且可以是任何可能的几何异构体(即顺式或反式)。对于给定聚二烯烃的某种异构体，选择性催化氢化和/或环氧化反应常常是部分选择性的。

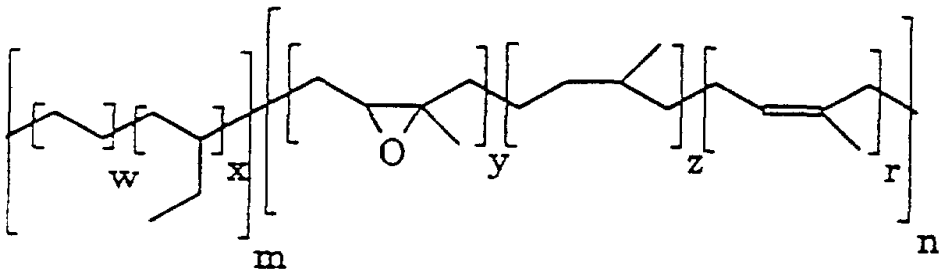
(a) 完全环氧化的选择性氢化的嵌段共聚物



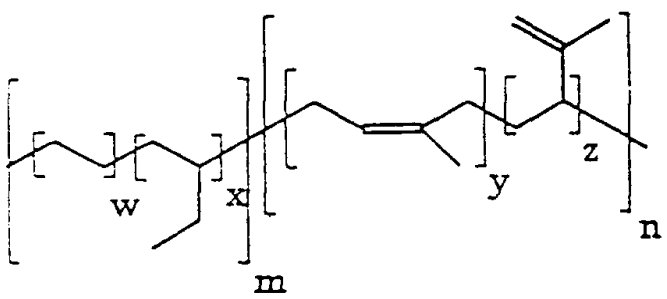
(b) 部分环氧化的选择性氢化的嵌段共聚物



(c) 部分环氧化的半选择性氢化的嵌段共聚物



(d) 完全环氧化的半选择性氢化的嵌段共聚物



要求溶剂能使从部分不饱和的聚烯烃到环氧官能化的嵌段共聚物的转化过程中，聚合物始终保持在溶液中。非极性烃类溶剂很适于这一目的，并且可被分成含 4 至 12 个碳原子的线形、支链、环链的脂肪烃和芳烃。实例包括：戊烷、庚烷、环己烷、苯、四氢化萘、甲苯和二甲苯。从聚合过程开始，反应介质可含有极性添加剂，其浓度最高可达总溶剂量的 20%。

聚合物溶液的浓度并不特别限定，但是高粘度会产生加工困难。粘度的典型特性是随分子量的增加而增大，所以高分子量嵌段共聚物的环氧化反应通常在 1% 至 30% (重量)、优选 5% 至 20% (重量) 的溶液浓度范围的条件下进行。反应温度在一定程度上取决于总的反应条件和所要求的动力学。但应该避免温度过高，因为高温下会导致凝胶体的形成。环氧化反应合理的温度范围是 0℃至 150℃，优选 25℃至 80℃。反应时间也取决于反应条件，通常是 5 至 600 分钟，优选 15 至 300 分钟。

化学计量法环氧化通常用有机过酸来进行。过酸的实例包括：过乙酸、过甲酸、过苯甲酸、过三氟乙酸、间－氯过苯甲酸，和单过氧苯二甲酸。有可能所选择的过酸就地生成或在加到聚合物溶液前预先形成，这要取决于所用的特定的酸和/或实验条件。过酸的合成通常在强酸催化剂(如硫酸、对－甲苯磺酸或磷酸)的存在下，通过使低分子量的单羧酸或酸酐与过氧化氢化合而完成。也可用阳离子交换树脂作催化剂。单羧酸通常含 1 至 18 个碳原子，但为易于处理和适合的反应活性，优选含 1 至9 个碳原子。优选的单羧酸是甲酸、乙酸和丙酸。也可将单羧酸结合使用以减少副反应，如甲酸和乙酸以 0.5: 1

至 1.5:1 的比例结合。

过氧化氢通常以其便于处理的浓的水溶液形式使用。过氧化氢溶液浓度可为 1% 至99% (重量), 优选 30% (重量)。根据所要求的反应动力学, 反应产物组成等等, 可合理地指定 H_2O_2/单羧酸的摩尔比的范围是 0.1 至 10, 优选 0.25 至 5, 更优选 0.5 至2。

环氧化聚合物的分离可以用任何方法来进行, 如沉淀到非溶剂(如甲醇和异丙醇)中、汽提法和溶剂蒸发法等。环氧化试剂的去活或中和可在分离之前进行。环氧化产物可与一些添加剂 (如抗氧化剂、填料、玻璃纤维、颜料等)组合或配合。所有这些添加剂及其应用在本领域中都是众所周知的。

本发明的嵌段共聚物可以用作环氧树脂弹性体、抗冲改性剂和聚合物共混物 (如聚酯/聚烯烃共混物) 的相容剂。此外, 该嵌段共聚物与各种官能化试剂反应可产生其他大分子结构。带有环氧基团的烃类聚合物被作用物的官能化有很多好处, 包括在熔融共混操作时与各种官能基团的反应能力、与其他聚合物的相容性的提高以及耐油类和烃类溶剂的性能。

用作本发明的实施例中所示的测试结果的材料和测试方法如下:

特性粘度(I. V.)在 23℃下, 用每 100 毫升由 60% (重量) 苯酚和 40% (重量) 四氯乙烷组成的溶剂 0.50 克聚合物的浓度进行测定。

本发明将通过下面实施例的讨论作进一步的阐明, 实施例是本发明的典型范例而不是将本发明限于任何特定的异构体组成。实施例中的所有份数和百分数除标明外均以重量为基准。

实施例 1

异戊二烯－1,3－丁二烯二嵌段共聚物

环己烷依次通过含有活化碱性氧化铝和3A分子筛的不锈钢塔净化和干燥后，在惰性氩气氛围下加到一个装有叶轮式搅拌器、取样管和移热蛇管的3升玻璃杯反应器中。反应器装有带橡胶隔片的入口，它也可用带有针阀和Swagelok 连接器并直接插入反应器的316 SS单体、溶剂和惰性气体管线替代。反应器的预聚合调整的方法是将1000毫升纯化的环己烷加到容器中，加热到60℃，加入0.2毫升二苯基乙烯，随后用注射器加入2.0毫升的仲丁基锂的1.48N环己烷溶液，得到桔红色的阴离子活性溶液。在60℃下搅拌并调整溶液4小时足以使反应器为阴离子聚合作好准备。仲丁基锂溶液的活度(即体积摩尔浓度)用双滴定技术确定。105毫升(1.05摩尔)异戊二烯按与上述环己烷的纯化相同的方法纯化后，通过氩气压差加到反应器中，开努搅拌，将单体/溶剂混合物加热到60℃。往反应器中加入4.8毫升(0.00715摩尔)1.48N的仲丁基锂以引发异戊二烯聚合，聚合在60℃下2小时后完成。取出浅黄色聚异戊二烯溶液的等分试样作分析试验。将92毫升(1.05摩尔)纯化的1,3－丁二烯在10分钟之内均匀地加到反应混合物中以形成第二嵌段。在60℃下搅拌该活性溶液4小时，使反应有足够的时间进行完全，可以粘度增加为证。终止活性嵌段共聚物是通过加入0.2毫升脱气甲醇实现的，还要加入0.1克Irganox 1010以避免不饱物的氧化降解。将聚合物溶液在异丙醇中沉淀以分离块状聚合物，随后在80℃下真空干燥24小时。通过FT－IR、定量^{13}C－NMR和^{1}H－NMR测定聚二烯烃的微观结构，聚丁二烯嵌段中91%是1，4加成单元，9%是1，2加成单元；聚异戊二烯嵌段中94%是1，4加成单元，6%是3，4加成单元。

凝胶渗透色谱 (GPC) 用来测定相对于聚苯乙烯的分子量，其中聚异戊二烯嵌段的 Mn (数均) = 15, 500, Mw (重均) = 17, 000, D (多分散性) = 1. 10; 二嵌段共聚物的 Mn = 33, 100, Mw = 35, 300, D = 1. 07。

实施例 2

高乙烯基含量的异戊二烯－1, 3－丁二烯二嵌段共聚物

将纯化的环己烷 1000 毫升加到如实施例 1 那样调整过的反应器中，开动搅拌并且使温度恒定在 25℃。然后将 33. 8 毫升 (0. 417 摩尔) 从钠－二苯甲酮羰游基溶液中蒸馏出的四氢呋喃 (THF) 通过注射器加到反应器中，再加入 9. 5 毫升 (0. 0952 摩尔) 纯化的异戊二烯。四氢呋喃与引发剂的摩尔比为 35: 1。然后加入 8. 0 毫升 12. 23% (重量/重量) 的仲丁基锂的环己烷溶液使异戊二烯齐聚。在 25℃下进行 2 小时后，抽出少量分析试样，并在 60 分钟量入 288 毫升 (3. 3 摩尔) 纯化的 1, 3－丁二烯以形成 B－嵌段。在加料期间和另外 2 小时的持续期间内，控制反应温度使之不超过 33℃。用 0. 3 毫升脱气甲醇终止高度粘稠的黄色溶液，并加入 0. 2 克 Irganox 1010 以提高热氧化稳定性。通过在甲醇中凝聚将聚合物分离，随后在 80℃、5 毫米汞柱真空度下干燥 24 小时。各嵌段的微观结构按与实施例 1 所述的相同方法测定，聚异戊二烯嵌段得到的值是16% 的1, 4 加成单元和 84% 的 3, 4 加成单元，而聚丁二烯嵌段则由 26% 的1, 4 加成单元和74% 的 1, 2 加成单元组成。分子量用 GPC 测定 (相对于聚苯乙烯标准样)，对聚异戊二烯链段，Mn = 670，Mw = 770，D = 1. 15; 对二嵌段共聚物，Mn = 35, 800, Mw = 37, 400, D = 1. 04。

实施例 3

异戊二烯－丁二烯－异戊二烯三嵌段共聚物

将纯化的环己烷1000毫升加到如实施例1那样调整过的反应器中，开动搅拌并且恒温至60℃。用注射器迅速地将10.0毫升(0.0149摩尔) 1.48N的仲丁基锂/环己烷溶液加到反应器中，随后立即在5分钟内加入44毫升(0.438摩尔)纯化的异戊二烯。60℃下2小时后，取出聚异戊二烯A－嵌段的分析试样，然后在20分钟内将240毫升 (2.75摩尔) 纯化的1，3－丁二烯量入反应器中，并在60℃下反应3小时。取出得到的AB－嵌段共聚物的分析试样。然后，在10分钟内加入44毫升 (0.438摩尔) 纯化的异戊二烯，并在60℃保持2小时以生成A－B－A三嵌段共聚物。在加入稳定剂和随后的聚合物分离之前，用0.5毫升脱气异丙醇猝灭活性阴离子。微观结构测定表明所有的嵌段的1，4加成单元均超过90%。相对于聚苯乙烯标准样的分子量，聚异戊二烯的A－嵌段为：Mn = 1170, Mw = 1440, D = 1.23; AB－嵌段为：Mn = 25, 900, Mw = 27, 000, D = 1.04; 三嵌段共聚物为：Mn = 29, 400, Mw = 30, 800, D = 1.05。

实施例4

高乙烯基含量的异戊二烯－丁二烯－异戊二烯三嵌段共聚物

将二哌啶子基乙烷(DPIP) 0.82毫升(0.00383摩尔)、纯化的环己烷1000毫升和8.5毫升(0.0851摩尔)纯化的异戊二烯加到如实施例1那样调整过的反应器中，开动搅拌并恒温至25℃。通过隔片口将仲丁基锂引发剂 (0.00193摩尔) 的环己烷溶液加到反应器中，在取出A－嵌段分析试样之前，使反应在25℃下进行2小时。然后在 30分钟内将171毫升 (1.96摩尔)纯化的1，3－丁二烯移入反应器中，在取出AB－嵌段分析试样之前，反应在25℃下再持续3小时。第二聚异戊二烯嵌段的生成是通过将8.5毫升(0.0851摩尔)异

戊二烯加到活性溶液中，在用0.1毫升脱气异丙醇终止粘稠的黄色溶液之前，使反应持续2小时。微观结构测定表明，聚丁二烯和聚异戊二烯嵌段分别含有90%以上的1，2和3，4加成单元。三嵌段共聚物与聚苯乙烯标准样相比的分子量为:Mn = 154，500，Mw = 159，200，D = 1.03。

实施例5

苯乙烯－丁二烯－异戊二烯三嵌段共聚物

将纯化的环己烷1000毫升加入如实施例1那样调整过的反应器中，开动搅拌，将20毫升(0.175摩尔)纯化的苯乙烯经由隔片口移入反应器中，升温到60℃，随后加入4.0毫升(0.0059摩尔)仲丁基锂/环己烷引发剂溶液。反应混合物立即变成桔红色并且在取出A－嵌段分析试样之前，使其在60℃下反应6小时。然后，在15分钟内将97毫升(1.11摩尔)纯化的1，3－丁二烯慢慢量入反应器中，在此期间溶液从深橙色变至浅黄色。在60℃下2小时后，当活性A－B嵌段生成时，可以观察到粘度的显著增加，取出第二个分析试样。将纯化的异戊二烯105毫升(1.05摩尔)在15分钟内逐步加到反应器中，然后在60℃下再将混合物搅拌2小时便得到A－B－C三嵌段共聚物。加入0.1毫升脱气甲醇终止活性溶液。^{1}H－NMR分析表明，B和C两种嵌段的微观结构都含有90%以上的1，4加成单元，聚丁二烯嵌段具体地含91% 1，4加成单元和9% 1，2加成单元。用GPC测定的相对于聚苯乙烯标准样的分子量是：聚苯乙烯A－嵌段，Mn = 3600，Mw = 4000，D = 1.11；聚苯乙烯/聚丁二烯二嵌段，Mn = 23，300，Mw = 24，500，D = 1.05；聚苯乙烯/聚丁二烯/聚异戊二烯三嵌段共聚物，Mn = 41，100，Mw = 43，900，D = 1.07。

实施例 6

异戊二烯－丁二烯－异戊二烯部分组成递变的嵌段共聚物

将装有电磁搅拌棒和侧臂隔片入口的 1 升圆底烧瓶与真空管线相连接，并用火焰干燥除去表面的水份。约 500 毫升甲苯从活性聚苯乙烯基锂溶液中直接蒸馏至反应瓶中。将 15 克 (0.22 摩尔) 纯化的异戊二烯加入反应器中，随后加入 1.0 毫升 (0.0015 摩尔) 仲丁基锂溶液，之后，将浅黄色溶液在 30℃下搅拌 3 小时，形成 A－嵌段。取出 A－嵌段的分析试样。然后将 30 克 (0.554 摩尔) 纯化的 1，3－丁二烯和 15 克 (0.22 摩尔) 纯化的异戊二烯同时加入反应器中，并在 30℃下搅拌 3 小时。粘稠的反应混合物用几滴脱气异丙醇终止，用 0.5 克 Irganox 1010 稳定，并且沉淀至 1.5 升甲醇中。聚合物在80℃下真空干燥 24 小时，从而完成整个分离过程。质子 NMR 分析表明，聚异戊二烯和聚丁二烯单元中 90% 以上都是 1，4 加成模式。GPC 测定表明，聚异戊二烯 A－嵌段的分子量为：Mn = 14，100，Mw = 14，500，D = 1.03；组成递变的聚异戊二烯－聚丁二烯三嵌段共聚物的结合分子量为：Mn = 71，900，Mw = 78，400，D = 1.08。

实施例 7

异戊二烯－丁二烯组成递变的星型支链嵌段共聚物

按同实施例 6 所述相同的方式装备和准备的 1 升烧瓶作为接受器收集从含钠分散液中蒸馏出来的 500 毫升甲苯。将 5 克 (0.073 摩尔) 纯化的异戊二烯加入反应器，随后加入 1.0 毫升 (0.0015 摩尔) 仲丁基锂引发聚合反应。在 25℃搅拌 30 分钟以后，75% 以的单体被消耗，收集少量分析试样。接着，将 45 克 (0.83 摩尔) 1，3－丁二烯蒸馏到容器中，反应进行 6 小时以保证转化完全。加入 0.20 克

(0.00135 摩尔) 新蒸的甲基三氯甲硅烷使组成递变的二嵌段链偶合成三臂星形。GPC 分子量分析表明，纯异戊二烯嵌段的分子量为: Mn = 3340， Mw = 3670， D = 1.1；组成递变的二嵌段的结果为: Mn = 57，700, Mw = 64，600，D = 1.12。连接效率可由 GPC 分析确定，结果表明 90% 以上的链臂都偶合到星型三臂结构中。微观结构测定表明, 两种二烯烃均以 90% 以上 1, 4 连接的方式聚合。

实施例 8

高乙烯基含量的异戊二烯/1, 3 - 丁二烯二嵌段共聚物的选择性氢化

将 50 克实施例 2 中制备的聚合物保留在用于进行聚合的同一反应器中。反应器中再加入通过含碱性氧化铝和分子筛的塔纯化的环己烷, 使溶液的总体积增至 5 00 毫升。将温度至 50℃, 并使氢气鼓泡通过溶液。这个聚合物的量代表 0.8 9 摩尔聚丁二烯重复单元。氢化催化剂是在一干燥的 100 毫升双颈圆底烧瓶中单独制备的: 先将 0.92 克 (2.67×10^{-3} 摩尔) 辛酸镍溶解在 50 毫升纯化的环己烷中, 接着在30 秒内将 6.8 毫升 (8.81×10^{-3} 摩尔) 1.33M 的三乙基铝/环己烷溶液加到辛酸镍溶液中。在加料期间可以观察到温和的放热现象, 且溶液颜色由透明的绿色变为黑色, 并有胶体出现。催化剂在加到反应器前陈化 15 分钟。引入 50 计示磅/平方英寸 (446 千帕) 的氢气压力并维持 8 小时，然后加几毫升 6N 盐酸终止反应。加入几滴 Jeffamine D - 2000 以便于除去催化剂。产物的 FT - IR 分析表明, 99% 的聚丁二烯单元被饱和，而大部分聚异戊二烯的不饱和部分仍原封未动。

实施例 9

异戊二烯 - 丁二烯 - 异戊二烯嵌段共聚物的选择性氢化

将52克实施例3中制备的聚合物保留在聚合反应器中，该反应器也用作氢化反应器。加入通过含分子筛的塔干燥的甲苯750毫升，使溶液的总体积增至1升。升温至90℃，使氢气鼓泡通过溶液15分钟。这个聚合物的量代表0.69摩尔聚丁二烯重复单元。用与前实施例所述相同的方法制备氢化催化剂：将0.64克(2.07×10^{-3}摩尔)辛酸钴(19%活性钴，重量/重量)溶于50毫升干燥环己烷中。接着，在60秒内加入6.7毫升(0.0104摩尔)15.13%(重量)的正丁基锂的己烷溶液。溶液立即从深兰色变为黑色，并伴随着温和的放热。15分钟以后，用注射器将催化剂加到反应器中，50计示磅/平方英寸(446千帕)的氢气压力在90℃下维持8小时。在反应期间生长出结晶的聚合物在此温度下保留在甲苯溶液中。^{1}H和^{13}C NMR分析均表明，98%以上的聚丁二烯单元被饱和，而超过75%的聚异戊二烯单元仍原封不动。

实施例10

异戊二烯－乙烯/1－丁烯二嵌段共聚物的环氧化

在实施例2中合成并在实施例8中氢化的二嵌段共聚物用就地生成的过甲酸进行环氧化。将25克(0.0129摩尔异戊二烯单元)二嵌段共聚物在500毫升甲苯中的溶液加到一个装有上悬式316 SS桨式搅拌器、加热套、氮气入口和回流冷凝器的1000毫升圆底烧瓶中。升温至50℃，加入2.0克(0.039摩尔)88%(重量)的甲酸，随后滴加3.9毫升(0.039摩尔)30%(重量)的过氧化氢。本实施例的条件是过甲酸/双键之比大约超过化学计量的3倍。在50℃下经过6小时后，将绿色透明溶液倾入1500毫升甲醇中以沉淀聚合物。将聚合物在80℃下减压干燥24小时，完成分离过程。产物的^{1}H－NMR

分析表明，90%以上的不饱和单元被环氧化。

实施例 11

异戊二烯－b－乙烯/1－丁烯－b－异戊二烯三嵌段共聚物的环氧化

将实施例 3 中合成并在实施例 9 中氢化的三嵌段共聚物用过甲酸进行环氧化。将在500 毫升干燥甲苯中溶有 50 克 (～0.21 摩尔异戊二烯双键) 三嵌段共聚物的甲苯溶液加到一个装有上悬式316 SS 桨式搅拌器、加热器、氩气入口和回流冷凝器的 1 升圆底烧瓶中。将溶液加热到 60℃并加入 43.9 克(0.840 摩尔) 88% (重量) 的甲酸。接着，在 5 分钟内慢慢地加入 94.8 克 (0.840 摩尔) H_2O_2 (30% (重量) 水溶液) 反应器中。生成的过甲酸与双键的摩尔比是 4: 1。使反应在 60℃下进行 8 小时，随后将反应混合物倾入 2 升甲醇中以沉淀聚合物，聚合物在 75℃下真空干燥 24 小时。产物的 ^1H－NMR 分析表明，50%以上的不饱和聚异戊二烯单元被环氧化。

下面的实施例表明，环氧化的聚异戊二烯单元在熔融加工条件下与一个典型的聚酯反应。用于下面实施例中的共聚酯是含有 30% (摩尔) 1, 4－环己烷二甲醇、特性粘度为 0.74 的工业级 PETG。

实施例 12

PET 共聚酯和聚异戊二烯 (80: 20) 的对照共混物

总共 48 克共聚酯和 12 克聚异戊二烯 (Mn = 72, 000; D = 1.1) 各自在 75℃下用氮气鼓泡真空干燥 24 小时。聚异戊二烯的微观结构组成是 94% (摩尔) 1, 4 加成单元和 5% (摩尔) 3, 4 加成单元。将两组分混合，干燥的混合物在一个配有 60 克混合杯的 Haake－Buchler 扭矩流变仪中熔融共混。熔融加工在 230℃、50 转/

分下进行 10 分钟。扭矩的增加与熔融相反应时间的关系列于表 I, 表 I 中的数据清楚地表明, 在 1 分钟后扭矩不再增加, 这意味着不存在由于熔融相的反应而造成的分子量增加。所以, 在熔融共混时聚异戊二烯不与共聚酯反应。

实施例 13 和 14 中所用的环氧化聚异戊二烯 (Mn = 58, 400; D = 2. 8) 含有 94% 的 1, 4 和 6% 的3, 4 加成单元, 其环氧乙烷基团取代度为 46% (摩尔)。

实施例 13

PET 共聚酯和环氧化聚异戊二烯 (90: 10) 的共混物

总共 54 克 PET 共聚酯和 6 克环氧化聚异戊二烯各自在 75℃下用氮气鼓泡真空干燥 24 小时。将两组分混合, 干燥的混合物在一个配有 60 克混合杯的 Haake－Buchler 扭矩流变仪中进行熔融共混。熔融加工在 230℃和 50 转/分下进行 10 分钟。扭矩的增加与熔融相反应时间的关系列于表 II。表 II 的数据清楚地表明, 1 分钟后扭矩明显增加, 说明由于熔融相的反应引起分子量的增大。扭矩增加是两共混组分之间发生熔融相反应而造成分子量增大的标志。

实施例 14

PET 共聚酯和环氧化聚异戊二烯 (80: 20) 的共混物

总共 48 克共聚酯和 12 克环氧化聚异戊二烯各自在 75℃下用氮气鼓泡真空干燥 24 小时。将两组分混合, 干燥的混合物在一个配有 60 克混合杯的 Haake－Buchler 扭矩流变仪中熔融共混。熔融加工在 230℃、50 转/分下进行 10 分钟。扭矩增加与熔融相反应时间的关系列于表 III。表 III 的数据清楚地表明, 1 分钟以后扭矩明显增加, 说明由于熔融相的反应引起分子量的增大。扭矩增加是两共混组分

之间发生熔融相反应造成分子量增大的标志。

下面的实施例将说明环氧化聚异戊二烯－b－乙烯/1－丁烯二嵌段共聚物是聚酯/聚烯烃共混物的有效乳化剂。

实施例 15

PETG 共聚酯和聚丙烯(80: 20)的共混物

总共 48 克约含 30% (摩尔)环己烷二甲醇的 PETG 共聚酯和 12 克含 15% (重量)乙烯的抗冲级聚丙烯(熔融流动指数 = 1. 8)各自在 80℃下真空干燥 24 小时。将两组分混合，混合物中共聚酯与聚丙烯的重量比为 80： 20，干燥的混合物在一个配有 60 克混合杯的 Haake－Buchler 扭矩流变仪中熔融共混。熔融加工在 230℃和 50 转/分下进行 10 分钟。将共混物用扫描电镜分析 (见图 1)，图 1 表明，分散相区域的最大直径为 8 微米。在断裂表面还发现有很多孔隙，说明界面粘合性很差。

实施例 16

PET 共聚酯、聚丙烯和环氧化聚异戊二烯－b－乙烯/1－丁烯二嵌段共聚物(7 5: 20: 5)的三组分共混物

总共 45 克 PETG 共聚酯、12 克含 15% (重量) 乙烯的抗冲级聚丙烯(熔融流动指数 = 1. 8)和 3 克在实施例 10 中制备的环氧化二嵌段共聚物各自在 75℃下用氮气鼓泡真空干燥24 小时。将干燥组分混合得到 75： 20： 5 重量比的共聚酯/聚丙烯/相容剂的混合物。该混合物在一个配有 60 克混合杯的 Haake－Buchler 扭矩流变仪中熔融共混。熔融加工在 230℃和 50 转/分下进行 10 分钟。共混物的扫描电镜分析 (见图 2) 表明，分散相均匀地分散在母体中，仅有少数最大直径为 3 微米的离散微粒存在。断裂表面的孔隙很少，说明界面粘结性

能极佳。

表 I

扭矩增加与熔融相反应时间的关系

间 (X 分: X 秒)	扭矩
0: 0	0
0:12	264
0:24	2295
0:36	2301
0:48	1321
1: 0	1022
1:12	851
1:24	821
1:36	873
1:48	937
2: 0	1023
2:12	1032
2:24	1005
2:36	992
2:48	1023
3: 0	1000
3:12	1001
3:24	996
3:36	995
3:48	983
4: 0	960
4:12	933
4:24	964
4:36	969
4:48	942
5: 0	924

表 II

扭矩增加与熔融相反应时间的关系

时间(X 分: X 秒)	扭矩
0: 0	91
0:12	339
0:24	2200
0:36	2199
0:48	1843
1: 0	1792
1:12	1829
1:24	1858
1:36	1772
1:48	1624
2: 0	1527
2:12	1475
2:24	1392
2:36	1397
2:48	1336
3: 0	1314
3:12	1291
3:24	1264
3:36	1250
3:48	1205
4: 0	1183
4:12	1135
4:24	1141
4:36	1130
4:48	1102
5: 0	1089

表 III

扭矩增加与熔融相反应时间的关系

时间(X 分: X 秒)	扭矩
0: 0	73
0:12	187
0:24	1133
0:36	1132
0:48	1553
1: 0	1797
1:12	1746
1:24	1755
1:36	1811
1:48	1779
2: 0	1721
2:12	1627
2:24	1582
2:36	1492
2:48	1437
3: 0	1373
3:12	1344
3:24	1305
3:36	1294
3:48	1263
4: 0	1246
4:12	1209
4:24	1208
4:36	1220
4:48	1164
5: 0	1151

通过上面详细的描述，本领域技术人员能够提出许多变动。所有这类明显的变动都完全在后附权利要求所指定的范围之内。

说 明 书 附 图

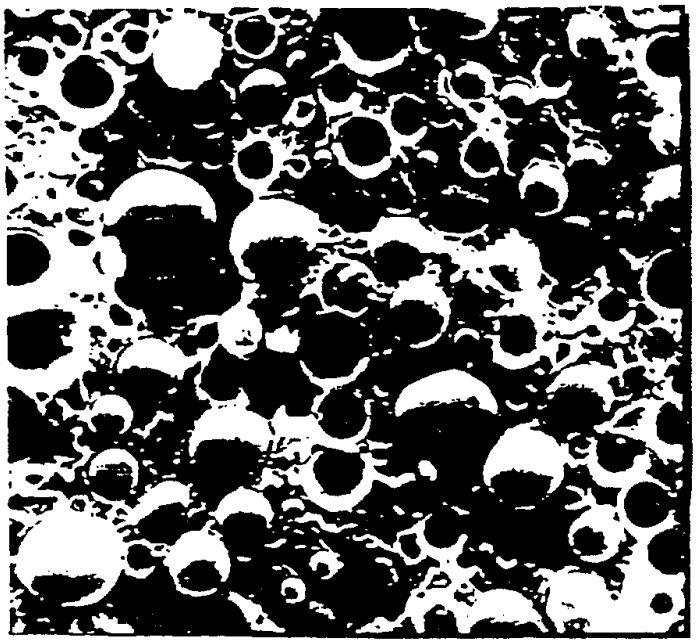


图 1

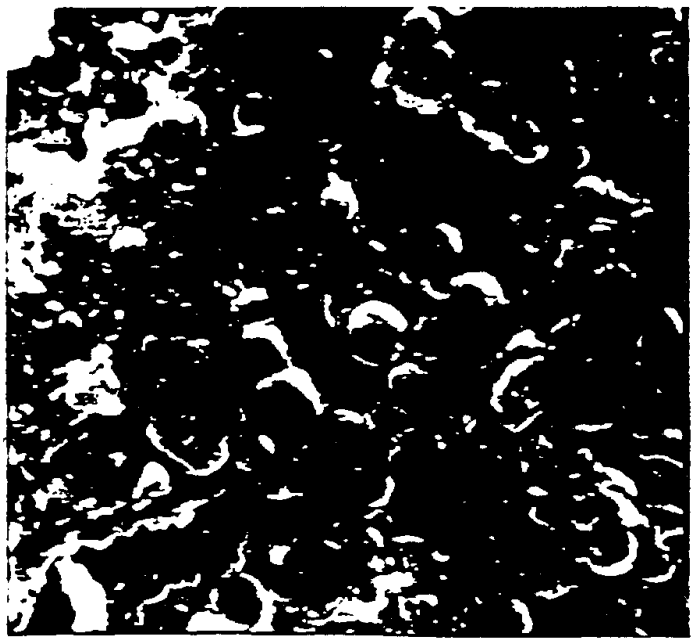


图 2