



(51) МПК
C08G 81/02 (2006.01)
C08L 101/10 (2006.01)
C08L 33/14 (2006.01)
C08L 43/04 (2006.01)
C08L 53/00 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C08F 299/08 (2022.02); *C08G 77/442* (2022.02); *C08G 81/024* (2022.02); *C08L 43/04* (2022.02); *C08L 23/12* (2022.02); *C08L 25/06* (2022.02); *C08L 67/02* (2022.02)

(21)(22) Заявка: 2019105193, 17.07.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
17.07.2017

Дата регистрации:
17.03.2022

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
27.07.2016 EP 16181392.8

(43) Дата публикации заявки: 27.08.2020 Бюл. № 24

(45) Опубликовано: 17.03.2022 Бюл. № 8

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 27.02.2019

(86) Заявка РСТ:
EP 2017/068049 (17.07.2017)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2018/019643 (01.02.2018)

Адрес для переписки:
101000, Москва, ул. Мясницкая, д. 13, стр. 5,
ООО "Союзпатент"

(72) Автор(ы):

ПАНДИ, Самшварнат Динанат (IN),
СЕН, Ачинтя Кумар (IN),
АДЕП, Винеш Рамеш (IN)

(73) Патентообладатель(и):

КЛАРИАНТ ПЛЭСТИКС ЭНД
КОУТИНГЗ ЛТД (СН)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: Veronique Mellon et al. Block
Copolymers of [gamma]-
Methacryloxypropyltrimethoxysilane and Methyl
Methacrylate by RAFT Polymerization. A New
Class of Polymeric Precursors for the Sol-Gel
Process. *Macromolecules*, 2005, v.38, No.5,
pp.1591-1598. RU 2544702 C2, 20.03.2015. WO
2015132190 A1, 11.09.2015. RU 2541531 C2,
20.02.2015.

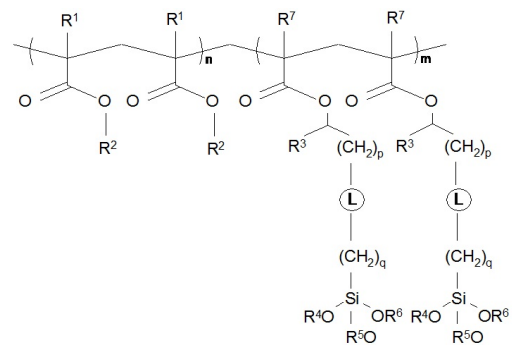
(54) КОМПОЗИЦИИ, СОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИАКРИЛАТ-ПОЛИСИЛАНОВЫЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ

(57) Реферат:

Изобретение относится к полиакрилат-полисилановым блок-сополимерам. Предложена композиция для формирования изделия, содержащая полиакрилат-полисилановый блок-сополимер, имеющий формулу (I), и органический полимер, выбранный из полиолефинов, полиэфиров и полистиролов. В формуле (I) m и n независимо друг от друга представляют собой целые числа в диапазоне от 100 до 1000; p представляет собой целое число в диапазоне от 0 до 3; q представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 3; R¹ и R² представляет собой

атом водорода, метил или этил; R³ представляет собой атом водорода; L представляет собой простую связь или двухвалентную группу -NH-, -C(O)NH-, -NHC(O)NH-, -OC(O)NH- или -CH₂-; R⁴, R⁵ и R⁶ независимо друг от друга представляют собой атом водорода, линейную или разветвленную алкильную группу, содержащую от 1 до 8 атомов углерода, или полидиметилсилоксановый остаток, где по меньшей мере один из R⁴, R⁵ и R⁶ представляет

собой полидиметилсилоксановый остаток; и R^7 представляет собой атом водорода или метильную группу. Технический результат – предложенная композиция повышает устойчивость полимера к царапинам и одновременно предотвращает вымывание полимера из изделия. 3 н. и 9 з.п. ф-лы, 4 табл., 5 пр.



RU 2767441 C2

RU 2767441 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08G 81/02 (2006.01)
C08L 101/10 (2006.01)
C08L 33/14 (2006.01)
C08L 43/04 (2006.01)
C08L 53/00 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C08F 299/08 (2022.02); *C08G 77/442* (2022.02); *C08G 81/024* (2022.02); *C08L 43/04* (2022.02); *C08L 23/12* (2022.02); *C08L 25/06* (2022.02); *C08L 67/02* (2022.02)

(21)(22) Application: **2019105193, 17.07.2017**(24) Effective date for property rights:
17.07.2017Registration date:
17.03.2022

Priority:

(30) Convention priority:
27.07.2016 EP 16181392.8(43) Application published: **27.08.2020 Bull. № 24**(45) Date of publication: **17.03.2022 Bull. № 8**(85) Commencement of national phase: **27.02.2019**(86) PCT application:
EP 2017/068049 (17.07.2017)(87) PCT publication:
WO 2018/019643 (01.02.2018)Mail address:
**101000, Moskva, ul. Myasnitskaya, d. 13, str. 5,
OOO "Soyuzpatent"**

(72) Inventor(s):

**PANDI, Samshvarnat Dinanat (IN),
SEN, Achintya Kumar (IN),
ADEP, Vinesh Ramesh (IN)**

(73) Proprietor(s):

**KLARIANT PLESTIKS END KOUTINGZ
LTD (CH)**(54) **COMPOSITIONS CONTAINING POLYACRYLATE-POLYSILANE BLOCK COPOLYMERS**

(57) Abstract:

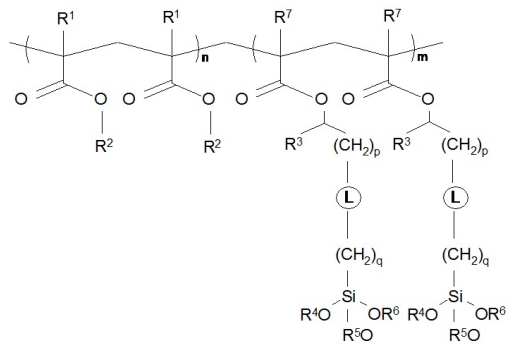
FIELD: chemical or physical processes.

SUBSTANCE: invention relates to polyacrylate-polysilane block copolymers. Disclosed is a composition for forming an article containing a polyacrylate-polysilane block copolymer having formula (I), and an organic polymer selected from polyolefins, polyesters and polystyrenes. In formula (I), m and n independently represent integers ranging from 100 to 1,000; p is an integer ranging from 0 to 3; q is an integer ranging from 1 to 3; R¹ and R² represents a hydrogen atom, methyl or ethyl; R³ is a hydrogen atom; L is a single bond or a divalent group -NH-, -C(O)NH-, -NHC(O)NH-, -OC

(O)NH- or -CH₂-; R⁴, R⁵ and R⁶ independently represent a hydrogen atom, a linear or branched alkyl group containing from 1 to 8 carbon atoms, or a polydimethylsiloxane residue, where at least one of R⁴, R⁵ and R⁶ is a polydimethylsiloxane residue; and R⁷ is a hydrogen atom or a methyl group.

RU 2 767 441 C2

RU 2 767 441 C2



(l)

EFFECT: disclosed composition increases scratch resistance of the polymer and simultaneously prevents leaching of the polymer from the article.

12 cl, 4 tbl, 5 ex

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение касается композиций, содержащих полиакрилат-полисилановые блок-сополимеры. Настоящее изобретение также касается изделий, изготовленных из таких композиций.

5 Уровень техники

Пластмассы и полимеры в настоящее время используются настолько широко, что они заменили традиционные материалы, такие как стекло или металлы, во многих областях их применения. Например, в автомобильной промышленности стремление
10 снизить общий вес машины привело к замене некоторых металлических частей на полимеры, такие как полипропилен (ПП). Однако полимеры, в частности ПП, уступают в тех областях, где требуются хорошие эстетические характеристики, такие как внешний вид поверхности или устойчивость к царапинам.

В документе U.S. 6,048,942 описаны термопластичные олефиновые композиции, содержащие добавки для повышения устойчивости к царапанию, выбранные из
15 полисилоксанов, стеаратов металлов, амидов насыщенных жирных кислот и амидов ненасыщенных жирных кислот.

В документе JP 2002338778 описана композиция графт-сополимера, содержащая амиды жирных кислот.

В документе U.S. 5,731,376 описан полипропиленовый блок-сополимер с улучшенной
20 устойчивостью к царапинам за счет включения в него полиорганосилоксана. Эта композиция может также дополнительно включать амид жирной кислоты.

В документе U.S. 5,585,420 описаны устойчивые к царапинам полиолефиновые композиции, содержащие пластинчатый неорганический наполнитель. Эти композиции могут дополнительно содержать этилен-пропиленовые сополимеры, амиды жирных
25 кислот, полиорганосилоксаны или эпоксидные смолы.

В документе JP 2002003692 описан полипропиленовый полимер, содержащий амиды жирных кислот.

В документе JP 62072739 описаны формованные изделия для автомобильной промышленности, изготовленные путем смешивания специфического полиолефина с
30 каучуковой субстанцией и определенным количеством слюды с определенным размером частиц. Полиолефин состоит из определенного полипропилена и полиолефина, модифицированного ненасыщенной карбоновой кислотой (ангидридом), например малеиновым ангидридом.

В документе JP 2001261902 описаны полипропиленовые полимерные композиции,
35 содержащие тальк с обработанной поверхностью и по меньшей мере одну добавку, выбранную из амидов жирных кислот и моноэфиров глицерина с жирными кислотами.

В документе U.S. 2003/0004245 A описаны бленды полиолефина и продукта реакции полиолефина с альфа,бета-ненасыщенным эфиром карбоновой кислоты, альфа,бета-ненасыщенной карбоновой кислотой или ее ангидридом.

40 В документе WO A-2011/083044 описано повышение устойчивости к царапинам путем реакции полиолефина с полиорганосилоксаном в присутствии веществ, способных генерировать свободнорадикальные сайты в полиолефине.

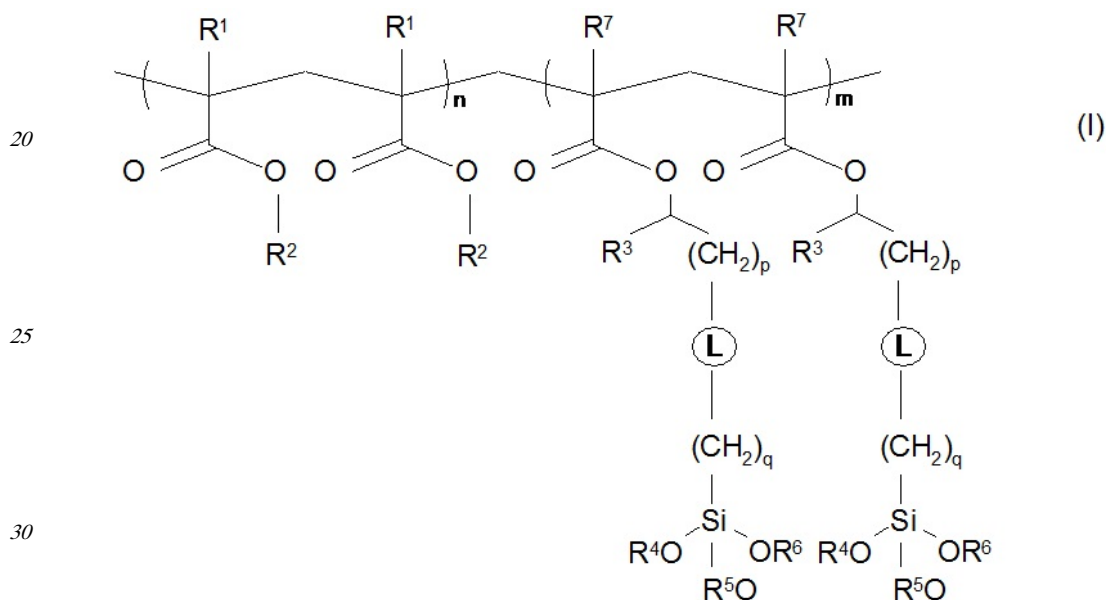
В документе WO 2015132190 A1 описан способ повышения устойчивости полимерной композиции к царапинам путем реакции при смешивании термопластичного
45 органического полимера и органополисилоксана с формированием мастербатча и смешивания полученного мастербатча с полимером.

Решения, известные из уровня техники, страдают от одного или нескольких недостатков. Например, полимерные композиции, содержащие наполнитель или

неорганические частицы, несмотря на то, что они обладают улучшенными свойствами поверхности, могут уступать по другим желательным свойствам полимера, таким как ударопрочность. Кроме того, трудно создать равномерную дисперсию таких частиц, что приводит к неоднородным свойствам поверхности в продуктах, изготовленных из
 5 такого материала. Твердость поверхности можно повысить путем включения в состав полимеров, имеющих более твердую поверхность, чем основной полимер, однако они часто находятся не на поверхности изделий, изготовленных из таких полимерных композиций, что также понижает их эффективность. Известно, что некоторые добавки для улучшения свойств поверхности полимера с течением времени вымываются,
 10 поскольку они несовместимы с основным полимером. Таким образом, сохраняется потребность в решениях, которые могут улучшить внешний вид поверхности полимера, в частности его устойчивость к царапинам.

Краткое описание сути изобретения

В настоящем изобретении описана композиция, содержащая полиакрилат-
 15 полисилановый блок-сополимер, имеющий формулу (I), и органический полимер, который отличается от блок-сополимера, имеющего формулу (I),



где

35 m и n - независимо друг от друга представляют собой целые числа в диапазоне от 2 до 4000;

p - представляет собой целое число в диапазоне от 0 до 5;

q - представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 5;

R^1 - представляет собой атом водорода, линейную или разветвленную алкильную группу, содержащую от 1 до 4 атомов углерода;

40 R^2 - представляет собой атом водорода, линейную или разветвленную алкильную группу, содержащую от 1 до 18 атомов углерода;

R^3 - представляет собой атом водорода, гидроксильную группу, линейную или разветвленную алкильную группу, содержащую от 1 до 4 атомов углерода, или
 45 C_6-C_{14} -арильную группу;

L - представляет собой простую связь или двухвалентную группу $-NH-$, $-C(O)NH-$, $-NHC(O)NH-$, $-OC(O)NH-$ или $-CH_2-$;

R^4 , R^5 и R^6 независимо друг от друга представляют собой атом водорода, линейную

или разветвленную алкильную группу, содержащую от 1 до 8 атомов углерода, или полидиметилсилоксановый остаток; и

R^7 - представляет собой атом водорода или метильную группу.

5 При использовании в настоящем изобретении “n” представляет собой степень полимеризации полиакрилатного блока (A) полиакрилат-полисилоанового блок-сополимера, имеющего формулу (I). В предпочтительном варианте осуществления n находится в диапазоне от 10 до 3000, более предпочтительно от 50 до 2500, наиболее предпочтительно от 100 до 1000.

10 При использовании в настоящем изобретении “m” представляет собой степень полимеризации полисилоанового блока (B) полиакрилат-полисилоанового блок-сополимера, имеющего формулу (I). В предпочтительном варианте осуществления m находится в диапазоне от 10 до 3000, более предпочтительно от 50 до 2500, наиболее предпочтительно от 100 до 1000.

15 Предпочтительные R^1 группы включают атом водорода, метил, этил, пропил, изопропил, бутил, изо-бутил, более предпочтительными являются атом водорода, метил и этил.

20 Предпочтительные R^2 группы включают атом водорода, метил, этил, пропил, изопропил, бутил, изо-бутил, более предпочтительными являются атом водорода, метил и этил. В одном особенно предпочтительном варианте осуществления R^1 представляет собой атом водорода и R^2 представляет собой атом водорода. В другом особенно предпочтительном варианте осуществления R^1 представляет собой метил и R^2 представляет собой атом водорода.

25 Предпочтительно p представляет собой целое число в диапазоне от 0 до 3, более предпочтительно p равен 0 или 1, наиболее предпочтительно p равен 0.

Предпочтительно q представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 3, более предпочтительно q равно 1 или 2, наиболее предпочтительно q равно 1. В особенно предпочтительном варианте осуществления p равно 1 и q равно 1.

30 В другом особенно предпочтительном варианте осуществления m находится в диапазоне от 100 до 2200, предпочтительно от 100 до 1000, n находится в диапазоне от 100 до 2200, предпочтительно от 100 до 1000, p находится в диапазоне от 0 до 3, и q находится в диапазоне от 1 до 3.

35 Предпочтительно R^3 представляет собой атом водорода, линейную или разветвленную алкильную группу, содержащую от 1 до 4 атомов углерода, или C_6-C_{10} -арильную группу, например фенил или нафтил. Наиболее предпочтительно R^3 представляет собой атом водорода.

Предпочтительно L представляет собой $-CH_2-$ группу.

40 Предпочтительно R^4 , R^5 и R^6 представляют собой атом водорода, линейную или разветвленную алкильную группу, содержащую от 1 до 6 атомов углерода, или полидиметилсилоксановый остаток.

Предпочтительно R^7 представляет собой метильную группу.

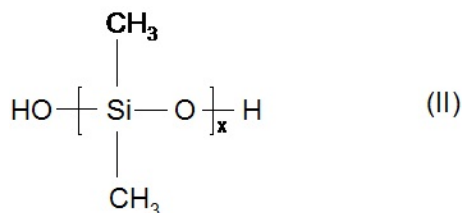
45 Предпочтительно R^3 представляет собой атом водорода, R^4 , R^5 и R^6 независимо представляют собой по меньшей мере одну полидиметилсилоксановую группу, и R^7 представляет собой метильную группу.

Предпочтительно L представляет собой метиленовую (-CH₂-) группу, и R⁴, R⁵ и R⁶ независимо друг от друга представляют собой по меньшей мере одну полидиметилсилоксановую группу.

Предпочтительно L представляет собой аминную (-NH-) группу, амидную (-C(O)NH-) группу, мочевиновую (-NH₂C(O)NH-) группу или уретановую (-OC(O)NH-) группу, и R⁴, R⁵ и R⁶ независимо друг от друга представляют собой по меньшей мере одну полидиметилсилоксановую группу.

В особенно предпочтительном варианте осуществления по меньшей мере одна из групп R⁴, R⁵ и R⁶ представляет собой полидиметилсилоксановый остаток.

Полидиметилсилоксан (PDMS) имеет формулу (II)



где

x находится в диапазоне от 6,5 до 4054, так что среднечисленная молекулярная масса находится в диапазоне от примерно 500 г/моль до примерно 300000 г/моль.

В предпочтительном варианте осуществления среднечисленная молекулярная масса PDMS составляет от 500 г/моль до 20000 г/моль.

Предпочтительно массовое отношение PDMS к общей массе полиакрилат-полисиланового блок-сополимера, имеющего формулу (I), находится в диапазоне от 1:2,8 до 1:24023.

Среднечисленная молекулярная масса полиакрилатного блока A предпочтительно находится в диапазоне от 400 г/моль до 3,04 миллиона г/моль, более предпочтительно от 10000 до 220000 г/моль.

Среднечисленная молекулярная масса полисиланового блока B предпочтительно находится в диапазоне от 490 г/моль до 7,204 миллиона г/моль, более предпочтительно от 24500 до 539000 г/моль.

Предпочтительно массовое соотношение полиакрилатного блока A к полисилановому блоку B при получении полиакрилат-полисиланового блок-сополимера, имеющего формулу (I), находится в диапазоне от 1:1,8 × 10⁷ до 6204:1. Полиакрилат-полисилановый блок-сополимер имеет среднечисленную молекулярную массу в диапазоне от примерно 890 г/моль до примерно 7,207 миллиона г/моль.

Примеры органических полимеров включают полиолефины, полиоксиды, полиэфиры, полистирол, полимолочную кислоту, целлюлозу, акрилонитрил-бутадиен-стирол (АБС), полиамид, поликарбонат, алкидные смолы, полиэфирные смолы, amino-смолы, фенольные смолы, полиуретаны, эпоксидные смолы, меламин-уретан-формальдегидные смолы, уретан-формальдегидные смолы, меламиновые смолы и акрилатные полимеры, их гомополимеры и сополимеры.

Примеры полиолефинов включают полиизобутилен, полибут-1-ен, поли-4-метилпент-1-ен, полиизопрен, полибутадиен, полипропилен (ПП), полиэтилен (ПЭ), полиэтилен высокой плотности, линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПНП), полипропиленовые статистические и блок-сополимеры (гетерофазные) и их сополимеры. Предпочтительные полиолефины по настоящему изобретению включают

полипропилены, в особенности гомополимеры, полипропиленовые блок-сополимеры (гетерофазные) и их бленды.

Предпочтительно блок-сополимеры, имеющие общую формулу (I), присутствуют в композиции в количестве от 0,5 до 90 % мас. от общего веса композиции. В одном варианте осуществления блок-сополимеры, имеющие общую формулу (I), присутствуют в органическом полимере в количестве от 0,5 до 10 % мас. от общей массы композиции. В другом варианте осуществления особенно в случае мастербатча, блок-сополимеры, имеющие общую формулу (I), присутствуют в органическом полимере в количестве от 5 до 90 % мас., предпочтительно от 10 до 80 % мас. от общей массы композиции.

Блок-сополимеры, имеющие общую формулу (I), включают в состав органических полимеров способами, известными квалифицированным специалистам в данной области, например напрямую в виде пеллет, порошка или микропорошка в твердом виде, или в виде расплава. При добавлении в твердом виде особенно предпочтительны блок-сополимеры, имеющие общую формулу (I), в тонкоизмельченном виде. В другом варианте осуществления перед включением в состав полимера блок-сополимер растворяют в растворителе с образованием раствора. Раствор может содержать 5-0 % мас. блок-сополимера.

Введение можно осуществлять в виде комбинированного процесса или в виде отдельных стадий. В одном варианте осуществления блок-сополимеры вводят в состав органического полимера в виде мастербатча. Мастербатчи, под которыми подразумеваются концентрированные препараты добавок, которые вводят в полимерные материалы перед производством изделий из них для достижения желаемого эффекта в изделиях, хорошо известны и широко применяются в производстве пластмасс. Мастербатч может дополнительно содержать другие добавки, такие как указанные ниже.

Композиция по настоящему изобретению может дополнительно содержать одну или больше других добавок для улучшения или усиления свойств продукта или характеристик обработки. Неограничивающие примеры добавок включают УФ-поглощители, светостабилизаторы на основе стерически затрудненных аминов, замедлители горения, тушители, антиоксиданты, пигменты, уловители кислот, наполнители, добавки, придающие устойчивость к воспламенению, антиоксиданты, фотостабилизаторы, красители, антистатики, диспергаторы, антиадгезивные агенты, ингибиторы меди, зародыши кристаллизации, пластификаторы, лубриканты, эмульгаторы, оптические отбеливатели, модификаторы реологии, катализаторы, добавки для придания сыпучести, антифрикционные добавки, сшивающие агенты, ускорители сшивания, уловители галогенов, ингибиторы дымообразования, отбеливатели или газообразователи. В случае их применения такие добавки могут присутствовать в количестве от примерно 0,01 до примерно 25 % мас., предпочтительно от примерно 0,1 до примерно 20 % мас., более предпочтительно от примерно 1 до примерно 15 % мас., более предпочтительно от примерно 2 до примерно 12 % мас., и наиболее предпочтительно от примерно 5 до примерно 10 % мас., в расчете на общую массу полимерной композиции.

Композиция по настоящему изобретению, содержащая блок-сополимер, имеющий полиакрилат-полисилановый блок-сополимерный скелет и, необязательно, боковые PDMS группы, может улучшать свойства поверхности изделия, сформированного из такой композиции, в частности устойчивость к царапинам. Считают, что присутствие полиакрилатного блока в полиакрилат-полисилановом блок-сополимере делает его совместимым со многими коммерчески доступными полимерами при включении в их состав. Кроме того, считают, что боковые PDMS группы в полисилановом блоке блок-

сополимера мигрируют к поверхности, тем самым улучшая свойства поверхности, в то время как основной скелет удерживается в основной массе, что предотвращает вымывание блок-сополимера по настоящему изобретению с течением времени. Следует понимать, что авторы настоящего изобретения путем тщательного подбора структуры сополимера создали новую добавку, которая, удерживаясь в массе полимера, улучшает свойства поверхности результирующего полимера.

Из композиции, содержащей блок-сополимеры, можно изготавливать изделие. Изделие может представлять собой формованное изделие или экструдированное изделие любой формы. При использовании формования можно применять такие общеупотребимые способы, как экструзионное формование, литье под давлением, литье с раздувом, каландровое формование и формование прессованием, для получения формованного продукта, имеющего желаемую форму. Формованные изделия включают отливки, изделия, изготовленные методом центробежного формования, изделия, изготовленные методом литья под давлением, изделия, изготовленные методом литья с раздувом, и т.п. При экструдировании композицию перемешивают в расплаве. Для перемешивания в расплаве можно применять одношнековый экструдер, двухшнековый экструдер, тестомесилку, смеситель Бенбери и т.п. Хотя условия перемешивания никак особенно не ограничиваются, композицию предпочтительно перемешивают при температуре от 120 до 250°C. Перемешанную композицию гранулируют в желаемую форму, такую как цилиндр, призма, сфера и т.п.

Композиция и готовое изделие по изобретению находят широкое применение. Например, изделия включают внешние и внутренние части автомобиля, например балка бампера, поверхность бампера, стойки, панель приборов и т.п.; гнезда и крышки в электрических приборах; а также другие предметы домашнего обихода и личного использования, включая, например, гнезда для оборудования, домашнюю утварь, бутылки для напитков, контейнеры и ящики для заморозки; садовую мебель; и строительные и конструкционные листы. В частном варианте осуществления из композиции формуют изделия, которые можно применять в интерьере автомобиля, такие как приборная панель, кожух рулевой колонки, нижняя часть приборной доски, нижняя часть кожуха рулевой колонки, верхняя часть кожуха рулевой колонки, правая боковая панель, левая боковая панель, нижняя часть боковой панели, отделка нижней части центрального кожуха, туннель размораживателя, бокс для перчаток, выпускное отверстие и нижняя часть задней двери.

Авторы настоящего изобретения полагают, что без дополнительных уточнений квалифицированный специалист в данной области способен использовать настоящее изобретение в полном его объеме. Приведенные ниже примеры включены в настоящий текст в качестве дополнительной информации для квалифицированных специалистов в данной области о практическом использовании настоящего изобретения. Описанные ниже примеры являются репрезентативными для иллюстрации настоящего изобретения. Соответственно, приведенные примеры никоим образом не ограничивают объем настоящего изобретения, определенный в формуле изобретения.

Примеры

Пример 1

а) Синтез силанового полимера:

Трехгорлую круглодонную колбу снабжали обратным холодильником и линией подачи инертного газа для продувания азотом. Ставили круглодонную колбу на мешалку и плитку с нагревом. Пропускали азот через нагретую и высушенную круглодонную колбу для удаления следов влаги перед проведением полимеризации.

Примерно 10 грамм метакрилоксипропилтриметоксисилана помещали в круглодонную колбу и повышали температуру до 63°C. В круглодонную колбу добавляли по каплям азобисизобутиронитрил (AIBN) (0,04 г). Начало реакции сопровождалось увеличением вязкости реакционной смеси. Нагревание и перемешивание продолжали еще 2 часа. Реакционную смесь охлаждали.

б) Синтез акрилатного полимера:

Примерно 40 грамм метилметакрилата (ММА) вместе с 100 мл тетрагидрофурана (ТГФ) помещали в трехгорлую круглодонную колбу, заранее продутую азотом. Температуру реакционной смеси повышали до 60°C. Атмосферу азота поддерживали с помощью линии подачи инертного газа. После достижения этой температуры, в реакционную смесь добавляли 0,16 г азобисизобутиронитрила (AIBN). Прохождение реакции сопровождается образованием твердого вещества. Реакцию продолжали в течение 1 часа. Через 1 час из реакционной смеси отбирали образец для дополнительного исследования. Акрилатный полимер, полученный в данном Примере, характеризовали методом ЯМР. Данные ¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 3,7-3,5 [COOCH₃], δ 2,0-1,5 [C(CH₃)CH₂], δ 1,5-0,5 [C(CH₃)CH₂] подтверждают формирование полимера. Анализ молекулярной массы проводили в растворе хлороформа методом ГПХ с применением полистирольных стандартов, результаты приведены в таблице 1. Полученный акрилатный полимер имеет среднемассовую молекулярную массу (M_w) 209000, среднечисленную молекулярную массу (M_n) 73000 г/моль и полидисперсность 2,8.

с) Синтез блок-сополимера:

Примерно 1,6 г реакционной смеси, содержащей силановый полимер из Примера 1а, в инертной атмосфере переносили в колбу из Примера 1б. Реакцию продолжали 1 час и затем добавляли в круглодонную колбу примерно 10 г полидиметилсилоксана (PDMS M_n 500 г/моль) вместе с 0,2 г дибутилолова дилаурата (DBTDL). Реакцию продолжали в течение еще 2 часов и выделяли в осадок избытком метанола. Продукт отфильтровывали и сушили в вакуумном шкафу при 40°C в течение 24 часов для удаления из продукта следов метанола. Полученный блок-сополимерный продукт взвешивали для оценки выхода (89%) и использовали для дальнейшей характеристики. Образование блок-сополимера было подтверждено методом ЯМР по появлению пика δ 0,3-0,0, соответствующего [Si-CH₃]. Анализ молекулярной массы блок-сополимера проводили в растворе хлороформа методом ГПХ с применением полистирольных стандартов, результаты приведены в таблице 1. Блок-сополимер имеет среднемассовую молекулярную массу (M_w) 240000, среднечисленную молекулярную массу (M_n) 105000 г/моль и полидисперсность 2,3, как показано в таблице 1.

Таблица 1. Данные ГПХ для акрилатного полимера и блок-сополимера

Пример	M _w (г/моль)	M _n (г/моль)	Полидисперсность
1б	209000	73000	2,8
1с	240000	105000	2,3

Значение T_g для полимера определяли методом ДСК (Perkin Elmer DSC 6000) при скорости нагрева 10°C/мин. Полученный блок-сополимер имеет два значения T_g (первое значение T_g соответствует PDMS в диапазоне примерно от 50°C до 70°C, и второе значение T_g соответствует акрилату в диапазоне от 140°C до 150°C).

Проводили исследование методом ТГА (термогравиметрический анализ) полученного блок-сополимера на приборе Perkin Elmer TGA 4000 для определения температуры

разложения. Образец блок-сополимера нагревали в атмосфере азота и продолжали нагрев до температуры 700°C со скоростью 20°C в минуту. ТГА-анализ блок-сополимера показал начало разложения при температуре 250°C, что указывает на возможность использования для таких блок-сополимеров стандартных методов обработки полимеров.

5 Пример 2

Получение композиций с полипропиленом: Полиакрилат-полисилиановый блок-сополимер (PPVC) из Примера 1с смешивали с полипропиленами (ПП) с образованием композиций 2a - 2d, как показано в таблице 2. Полипропилены, сополимер полипропилена (Repol MI3530) и гомополимер полипропилена покупали у Reliance Industries Limited (RIL). Полученные композиции экструдировали на двухшнековом экструдере (Swastik, India), формируя гранулы. Полученные гранулы подвергали литью под давлением на машине для литья под давлением (Arburg, Germany), получая образцы в виде литых листов (2a-2d) размером 4,5 X 8,5 X 0,2 сантиметра (см), имеющих шероховатую поверхность с одной стороны. Аналогичным образом для сравнения готовили литые листы без добавления полиакрилат-полисилианового блок-сополимера к полипропилену.

15 Пример 3

Получение композиций с полистиролом: Полиакрилат-полисилиановый блок-сополимер (PPVC) из Примера 1с с различным процентным содержанием (по массе) смешивали с полистирольными (ПС) гранулами (GPPS SC 206, RIL), формируя композиции 3a-3c, как показано в таблице 3. Полученные композиции подвергали литью под давлением на машине для литья под давлением (Arburg) получая образцы в виде литых листов (3a-3c) размером 4,5 X 8,5 X 0,2 см, имеющих шероховатую поверхность с одной стороны. Аналогичным образом для сравнения готовили литые листы без добавления полиакрилат-полисилианового блок-сополимера к полистиролу.

25 Пример 4

Получение композиций с полиэтилентерефталатом (ПЭТ). Полиакрилат-полисилиановый блок-сополимер (PPVC) из Примера 1с с различным процентным содержанием (по массе) смешивали с ПЭТ гранулами (Relpet, RIL), формируя композиции 4a-4b, как показано в таблице 4. Полученные композиции подвергали литью под давлением на машине для литья под давлением (Arburg) получая образцы в виде литых листов (4a-4b) размером 4,5 X 8,5 X 0,2 см, имеющих шероховатую поверхность с одной стороны. Аналогичным образом для сравнения готовили литые листы без добавления полиакрилат-полисилианового блок-сополимера к ПЭТ.

35 Пример 5

Тест на устойчивость к царапанию (ASTM D3363-00): Литые листы из Примеров 2-4 оценивали на устойчивость к царапанию, используя карандаши твердостью 3Н и 4Н, соответственно. Царапали как листы сравнения, так и листы образцов, и образовавшиеся на поверхности царапины оценивали визуально, а также с использованием оптического микроскопа (Olympus VX-51). Ширину и внешний вид царапин на поверхности сравнивали и оценивали как прошедшие тест (П) или не прошедшие тест (Н), а образцы, для которых данные недоступны, обозначены НД. Результаты тестов приведены вместе с композициями в таблицах 2, 3 и 4. Минимальные требования в данной области к устойчивости к царапанию - это прохождение теста на устойчивость к царапанию с карандашом 3Н. Тесты на устойчивость к царапанию подтверждают применимость полиакрилат-полисилианового блок-сополимера в качестве добавки для повышения устойчивости полимеров к царапанию.

45 Таблица 2. Композиции с полипропиленом

-NHC(O)NH-, -OC(O)NH- или -CH₂-;

R⁴, R⁵ и R⁶ - независимо друг от друга представляют собой атом водорода, линейную или разветвленную алкильную группу, содержащую от 1 до 8 атомов углерода, или полидиметилсилоксановый остаток, где по меньшей мере один из R⁴, R⁵ и R⁶ представляет собой полидиметилсилоксановый остаток; и

R⁷ - представляет собой атом водорода или метильную группу.

2. Композиция по п. 1, где R⁷ представляет собой метильную группу.

3. Композиция по п. 1, где L представляет собой метиленовую (-CH₂-) группу.

4. Композиция по п. 1, где L представляет собой аминную (-NH-) группу, амидную (-C(O)NH-) группу, мочевиновую (-NHC(O)NH-) группу или уретановую (-OC(O)NH-) группу, и где по меньшей мере один из R⁴, R⁵ и R⁶ представляет собой полидиметилсилоксановую группу.

5. Композиция по любому из предыдущих пунктов, где массовое отношение полиакрилатного блока (А) к полисилановому блоку (В) находится в диапазоне от примерно 1:1,8 × 10⁷ до 6204:1.

6. Композиция по любому из предыдущих пунктов, где среднечисленная молекулярная масса полидиметилсилоксановой группы находится в диапазоне от примерно 500 г/моль до примерно 300000 г/моль.

7. Композиция по любому из предшествующих пунктов, где органический полимер представляет собой полипропилен.

8. Композиция по любому из предыдущих пунктов, где полиакрилат-полисилановый блок-сополимер присутствует в композиции в количестве от примерно 0,5 до примерно 90 % мас. от общей массы композиции.

9. Композиция по п. 8, где полиакрилат-полисилановый блок-сополимер присутствует в композиции в количестве от примерно 5% до примерно 90%.

10. Применение композиции по любому из предыдущих пунктов для повышения устойчивости органического полимера к царапинам.

11. Изделие, изготовленное из композиции по любому из предыдущих пунктов, представляющее собой формованное изделие или экструдированное изделие.

12. Изделие по п. 11, представляющее собой деталь автомобиля.