



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 144171

**[C] (45) PATENT MEDDELT
8. JULI 1981**

(51) Int. Cl.³ C 08 F 8/20

(21) Patentsøknad nr. 744144

(22) Inngitt 18.11.74

(23) Løpedag 18.11.74

(41) Alment tilgjengelig fra 21.05.75
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 30.03.81
(30) Prioritet begjært 19.11.73, USA, nr. 417348

(54) Oppfinnelsens benevnelse Polymerprodukt i form av en uhydrogenert eller hydrogenert blokk-kopolymer.

(71)(73) Søker/Patenthaver SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ, B.V.,
Carel van Bylandtlaan 30,
Haag,
Nederland.

(72) Oppfinner JAMES TURNER HARLAN, JR.,
Torrance, CA,
USA.

(74) Fullmektig Siv.ing. Sigrun E. Græsboell,
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner USA (US) patent nr. 3576912 (260-880),
3686366 (260-880)

Foreliggende oppfinnelse vedrører polymerprodukter som er uhydrogenerte eller hydrogenerte blokk-kopolymerer som omfatter minst to polymerblokker av et monoalkenyl- eller monoalkenyliden-aromatisk hydrokarbon og minst én polymerblokk av et alifatisk konjugert dien-hydrokarbon. Polymerproduktet er egnet ved fremstilling av sko.

Blokk-kopolymerer som inneholder minst to polymerblokker av et monoalkenyl- eller monoalkenyliden-aromatisk hydrokarbon og minst én polymerblokk av et alifatisk konjugert dien-hydrokarbon er kjente kopolymerer. De er uhydrogenert eller delvis eller fullstendig hydrogenert og har en lineær, forgrenet eller stjerneformet konfigurasjon.

De kjente kopolymerer har mangelfull bindeevne når det gjelder slike materialer som metaller, tresorter, lær, polyvinylklorid og andre polymerer som omfatter polyuretaner og polykloropren, spesielt under fuktige betingelser når man anvender kommersielle bindemidler. Disse mangler kommer f.eks. til syne ved fremstilling av sko, hvor sålematerialet skal hefte til overdelen som kan være fremstilt av stoff, lær eller polyvinylklorid.

I skoindustrien anvendes to vanligvis aksepterte typer av bindemidler, nemlig neopren- og polyuretantyper. Med neopren forstås den generelle klasse av polykloroprener, mens man med polyuretaner forstås kondensasjonsprodukter av diisocyanater og polyestere eller polyetere. Selv ved hjelp av disse bindemidler mellom sålen og overdelen av skoen får man mindre tilfredsstillende binding når en komponent i sammensetningen oppnås ved å anvende en kjent blokk-kopolymer.

Ved fremstilling av sko er det mulig å underkaste en på forhånd fremstilt skodel en overflatebehandling ved å påføre ved gnidning en surgjort natriumhypoklorittløsning eller et annet kloringsmiddel slik som vandig klor. Dette ansees imidlertid uønsket av skofabrikantene siden dette vil kreve avtrekksanordninger for å fjerne den ytterst ubehagelige lukten fra arbeidsrommet. Overflatebehandlingen av skodelen er dessuten et

144171

2

ekstra fremstillingstrinn som øker omkostningene. Ifølge oppfinnelsen unngår man å bruke ubehagelige kloringsmidler ved fremstillingen av sko.

Polymerproduktet ifølge foreliggende oppfinnelse er karakterisert ved at det inneholder klor- og hydroksylgrupper som er direkte knyttet til karbonatomene i polymerkjeden, idet klorinnholdet ligger mellom 1 og 15 vekt% og vektforholdet mellom kloratomer og hydroksylgrupper er mellom 0,5 og 5,0. Polymerproduktet er oppnådd ved omsetning av et jordalkalimetallhypokloritt i vandig løsning med en hydrokarbonløsning av en uhydrogenert eller hydrogenert blokk-kopolymer som omfatter minst to polymerblokker av et monoalkenyl- eller monoalkenyliden-aromatisk hydrokarbon og minst én polymerblokk av et alifatisk konjugert dienhydrokarbon, idet hydrokarbonløsningen er modifisert med et vannløselig løsningsmiddel.

Ved fremstilling av sko kan f.eks. sålematerialet modifiseres med et polymerprodukt ifølge foreliggende oppfinnelse, da det har vist seg å binde vesentlig bedre til neopren- eller polyuretansementene som anvendes for å binde "overlåret". Produktene ifølge foreliggende oppfinnelse kan alternativt tilsettes til polyuretan- eller neoprensementene. Fortynnede løsninger av polymerproduktene i mengder fra 4 til 25 vekt% i et flyktig organisk løsningsmiddel kan dessuten anvendes for grunning enten av såleoverflaten eller overflaten av overlåret før påføringen av neopren- eller polyuretansementene. Dersom produktene anvendes som et tilsetningsmiddel til såleblanding på basis av en termoplastisk gummi som er avledet fra et monoalkenyl- eller monoalkenyliden-aromatisk hydrokarbon og et alifatisk konjugert dienhydrokarbon, kan blandingene inneholde fra 4 til 25 vekt% av produktet og fra 75 til 96 vekt% av den termoplastiske gummi. Dersom produktene anvendes som et tilsetningsmiddel til en polyuretan- eller neoprensement, inneholder blandingene fra 4 til 25 vekt% av produktet og fra 75 til 96 vekt% av polyuretan eller neopren.

Polymerproduktene ifølge foreliggende oppfinnelse kan være avledet fra blokkpolymerer som f.eks. har den generelle strukturen A-B-A, hvor hver A er en polymerblokk av et aromatisk monoalkenyl- eller monoalkenylidenhydrokarbon, slik som styren eller α -metylstyren, mens B er en polymerblokk av et alifatisk, konjugert dienhydrokarbon, slik som butadien eller isopren, såvel som visse hydrogenerte derivater av de konjugerte dienblokker. Basis-strukturen kan være modifisert i løpet av syntesen av blokk-kopolymeren slik at man får forgrenede strukturer eller multiblokk-strukturer som er lineære eller forgrenede. Den nøyaktige skjelett-konfigurasjon kan variere blant disse typene. Blokkmolekylvektene til de forskjellige blokkene uttrykt som gjennomsnittlige molekylvekter bestemt ved infrarød-metoder eller tritium-tellemetoder kan ligge innenfor relativt vide grenser. Polymerblokkene av det monoalkenyl- eller monoalkenyliden-aromatiske hydrokarbon har vanligvis gjennomsnittlige molekylvekter på mellom 4000 og 50 000, fortrinnsvis mellom 14 000 og 25 000, mens polymerblokkene av det alifatisk, konjugerte dienhydrokarbon eller de hydrogenerte motstykker har gjennomsnittlige molekylvekter mellom 30 000 og 200 000, fortrinnsvis mellom 40 000 og 125 000. Typiske eksempler på blokk-kopolymerstrukturer er som følger:

polystyren-polybutadien-polystyren og
polystyren-polyisopren-polystyren.

I tillegg til disse uhydrogenerte typer kan det anvendes visse hydrogenerte derivater. Dersom de hydrogenerte typer anvendes som utgangsmaterialer ved fremstillingen av produktene ifølge foreliggende oppfinnelse, bør polymermolekylet inneholde et tilstrekkelig antall av olefin-dobbelbindinger for å muliggjøre innføringen av klor- og hydroksylradikaler.

Anvendelse av natriumhypokloritt som reaksjonsmiddel ved fremstillingen av polymerproduktene ifølge foreliggende oppfinnelse er uønsket. Når vandige løsninger av natriumhypokloritt bringes i kontakt med en hydrokarbonløsning av blokk-kopolymeren, er

reaksjonen så hurtig og kraftig at det finner sted tverrbinding eller spaltning av polymeren og det resulterende produkt har vist seg å være uløselig eller faktisk ubrukelig. For å regulere reaksjonen bringes en vandig løsning av et tungt oppløselig, vannløselig jordalkalimetallhypokloritt i kontakt med en hydrokarbonløsning av blokk-kopolymeren under milde betingelser slik at reaksjonshastigheten og temperaturen av reaksjonsblandingen lett kan reguleres og at reaksjonen kan forløpe jevnt. Hydrokarbonløsningen av polymeren kan modifiseres med et polart, vannløselig løsningsmiddel som er blandbart med hydrokarbonløsningen i det minste i de angitte mengder. Eksempler på egnede vannløselige løsningsmidler er ketoner, slik som aceton, metyletylketon eller dietylketoner og C_{1-3} -alifatiske enverdige alkoholer.

Konsentrasjonen av blokk-polymeren i hydrokarbonløsningsmidlet er ikke kritisk, men bør være lav nok slik at omrøring eller tilsvarende av reaksjonsblandingen ikke blir et alvorlig problem. De anvendte hydrokarbonløsningsmidler bør være slike som ikke lett angripes av hypokloritt under reaksjonsbetingelsene. Egnede løsningsmidler er toluen, sykloheksan og alifatiske hydrokarboner som fortrinnsvis er mettede slik som pentaner eller heksaner såvel som forskjellige blandinger av disse hydrokarboner.

Reaksjonen utføres fortrinnsvis ved en temperatur mellom 0°C og 30°C i 5-60 minutter.

Den vandige løsningen er mettet med et jordalkalimetallhypokloritt, og kalsiumsaltene er foretrukne. En ytterligere mengde av hypokloritt er tilstede som en suspensjon for å gi nok av reaksjonsmidlet til å oppnå den ønskede grad av omsetning. Reaksjonshastigheten reguleres ved oppløsningshastigheten av hypokloritt. Pufning av surheten av reaksjonsblandingen, f.eks. med et overskudd av karbondioksydgass kan være ønskelig.

Etter at reaksjonen er avsluttet slik som ønsket, fjernes den vandige fasen og hydrokarbonløsningen av reaksjonsproduktet renses, om ønsket ved vasking med vann, og om ønsket ved fraksjonert destillasjon for å fjerne eventuelle deler eller komponenter av løsningsmidlet, slik som det modifiserende vannløselige løsningsmiddel, f.eks. aceton. Den vannløselige komponenten vil normalt være 10-50 vekt% av polymerløsningen under reaksjonen.

Det har vist seg at dersom reaksjonsproduktet isoleres fra sin hydrokarbonløsning, er det praktisk talt uløselig og kan lett

opløses igjen i løsningsmidler eller dispergeres i slike media som polyuretan- eller neoprensementer. Følgelig er det foretrukket å anvende det i hydrokarbonmedium hvorfra det ble dannet.

Selv om produktene ifølge foreliggende oppfinnelse er spesielt egnet for anvendelse ved fremstilling av sko, vil det forstås at de også er anvendbare for andre formål, slik som binding av skikt av flerlagsfilmer eller ark, såvel som for binde-, hefte- eller klebeformål slik som polymer til metall eller metall til tre.

De følgende eksempler illustrerer oppfinnelsen.

Eksempel I

Fremstilling av blokk-kopolymerprodukter

De anvendte blokk-kopolymerer har strukturen:

polystyren-polybutadien-polystyren

med gjennomsnittlige blokk-molekylvekter som følger:

Polymer I : 14.000 - 64.000 - 14.000

Polymer II: 22.500 - 50.000 - 22.500.

Hver blokk-kopolymer ble oppløst i toluen som inneholder aceton i et volumforhold toluen : aceton som er 9 eller 6 : 3,5, og en vandig suspensjon av kalsiumhypokloritt ble tilsatt langsomt for å hindre at man får for høy temperatur under den eksoterme reaksjonen. De tilsatte totalmengder er vist i tabell A. Reaksjonstemperaturen ble regulert mellom 16 og 18°C ved utvendig kjøling og reaksjonsblandingen ble holdt ca. nøytral (pH = 7) ved å boble karbondioksydgass kontinuerlig gjennom blandingen. Tabell A angir klor- og hydroksyl-innholdene (uttrykt som oksygeninnhold) for fire prøver på grunningsmidler.

Tabell A

Grunnings- middel	S-B-S blokk- kopolymer	Total tilsetning til reaktor deler/100 deler S-B-S				Ca(OCl) ₂ Tilset- nings- tid min.	Grunnings- middel- sammensetning vekt% ved neutron aktivering	
		Ca(OCl) ₂	Toluen	Aceton	Vann		Cl	O
A	I	14	900	350	300	30	4,7	1,2
B	I	50	600	350	450	15	8,9	2,1
C	I	25	600	350	225	30	15,0	4,1
D	II	25	900	350	225	15	9,0	10,6

De resulterende blokk-kopolymerprodukter ble rensset ved adskillelse av den organiske fasen, vask av den organiske fasen med 20 vekt% vandig natriumsulfat og sentrifugering. Løsningen ble deretter anvendt som et grunningsmiddel som beskrevet i eksempel II.

Eksempel II

Blokk-kopolymerprodukter som grunningsmidler

Blokk-kopolymerproduktene som er omtalt i eksempel I ble påført som belegg fra 10 vekt% løsninger i toluen til ubehandlede sprøytetøpte såledeler basert på en S-B-S blokk-kopolymer. De grunnede sålene ble klebet ved hjelp av en varmeaktiviseringsmetode til overlær ved å anvende kommersielle polyuretan-bindemidler for én gruppe og et kommersielt neopren-bindemiddel for den annen. Bindestyrken er som angitt i tabell B:

Tabell B

Grunnings- middel	Grunningsmiddel- sammensetning vekt% ved neutronaktivering		Gjennomsnittlig bindingsstyrke kg/lineær 2,5 cm bredde med to bindemiddeltypen	
	<u>Cl</u>	<u>O</u>	<u>Polyuretan- bindemiddel</u>	<u>Neopren- bindemiddel</u>
A	4,7	1,2	17,7	-
B	8,9	2,1	27,2	24,1
C	15,0	4,1	23,6	-
D	9,0	10,6	26,3	26,3

Skosålene var sammensatt av S-B-S blokk-kopolymer, polystyren, bløtt clay-fyllstoff, prosessolje, pigmenter og antioksydasjonsmidler.

Eksempel III

Modifisert neopren-bindemiddel

Et kommersielt neopren-bindemiddel ble modifisert ved å tilsette forskjellige mengder av et blokk-kopolymerprodukt sammen med mindre mengder av en kumaron-inden-harpiks som har et mykningspunkt på 10°C. Den sistnevnte var tilstede i en mengde som tilsvarer 1/3 av mengden av blokk-kopolymerproduktet, ble tilsatt for å regulere aktiveringstemperaturen av neopren-bindemiddelblandingen. Blokk-kopolymerproduktet som ble tilsatt til neopren-bindemidlet var grunningsmidlet B fra eksemplene I og II ovenfor. Tabell C viser avrivningsstyrkene som oppnås i forsøk hvor det modifiserte

neopren-bindemidlet ble anvendt ved monteringen av såledelen av blokk-kopolymer til overlåret. Det vil fremgå av tabell C at neoprensegmenten som ikke var modifisert med blokk-kopolymerproduktet ikke var et så godt bindemiddel som sementene som var modifisert med blokk-kopolymerproduktet, idet sistnevnte var meget godt.

Tabell C

<u>Vekt% av blokk-kopolymerprodukt i bindemiddel</u>	<u>Gjennomsnittlig avrivningsstyrke kg/lineær 2,5 cm Såling/bindemiddel/lær</u>
0	0
3,2	14,1
7,6	22,2
14,0	23,6

P a t e n t k r a v

1. Polymerprodukt i form av en uhydrogenert eller hydrogenert blokk-kopolymer som inneholder klor og omfatter minst to polymerblokker av et monoalkenyl- eller monoalkenyliden-aromatisk hydrokarbon og minst én polymerblokk av et alifatisk konjugert dien-hydrokarbon, idet dette polymerprodukt er egnet for anvendelse ved fremstilling av sko, k a r a k t e r i s e r t v e d at polymerproduktet inneholder klor- og hydroksylgrupper som er direkte knyttet til karbonatomer i polymerkjeden, idet klorinnholdet er mellom 1 og 15 vekt% og vektforholdet mellom kloratomer og hydroksylgrupper er mellom 0,5 og 5,0, og ved at polymerproduktet er oppnådd ved omsetning av et jordalkalimetallhypokloritt i vandig løsning med en hydrokarbonløsning av en uhydrogenert eller hydrogenert blokk-kopolymer som omfatter minst to polymerblokker av et monoalkenyl- eller monoalkenyliden-aromatisk hydrokarbon og minst én polymerblokk av et alifatisk konjugert dien-hydrokarbon, idet hydrokarbonløsningen er modifisert med et vannløselig løsningsmiddel.

2. Polymerprodukt som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det er en uhydrogenert eller hydrogenert blokk-kopolymer som omfatter minst to polymerblokker av styren eller α -metylstyren og minst én polymerblokk av butadien eller isopren.

144171

8

3. Polymerprodukt som angitt i krav 1 eller 2, karakterisert ved at de aromatiske polymerblokker har gjennomsnittlige molekylvekter mellom 4000 og 50 000 og at den alifatiske polymerblokk har en gjennomsnittlig molekylvekt mellom 30 000 og 200 000.

4. Polymerprodukt som angitt i krav 3, karakterisert ved at de aromatiske polymerblokker har gjennomsnittlige molekylvekter mellom 14 000 og 25 000 og at den alifatiske polymerblokk har en gjennomsnittlig molekylvekt mellom 40 000 og 125 000.