



(51) МПК  
*C08F 12/00* (2006.01)  
*C08F 12/04* (2006.01)  
*C08F 12/08* (2006.01)  
*C08F 28/00* (2006.01)  
*C08F 212/04* (2006.01)  
*C08F 212/08* (2006.01)  
*B32B 27/08* (2006.01)  
*B32B 27/32* (2006.01)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013119609/04, 19.09.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента: 19.09.2011

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
29.09.2010 US 12/893,145

(43) Дата публикации заявки: 10.11.2014 Бюл. № 31

(45) Опубликовано: 27.09.2015 Бюл. № 27

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 2004/0063865 A1 01.04.2004. US2010/0204403 A1 12.08.2010. RU 2310565 C2 20.11.2007. EA 832 B1 24.04.2000

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 29.04.2013

(86) Заявка РСТ:  
US 2011/052113 (19.09.2011)(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2012/050740 (19.04.2012)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,  
ООО "Юридическая фирма Городисский и  
Партнеры"

(72) Автор(ы):

ФЛАД Джон (US),  
БЛЭКУЭЛЛ Ричард (US),  
ЭРЛИХ Мартин (US),  
ШРЕДЕР Тодд (US),  
ГУМУЛЬКА Ежи (US)

(73) Патентообладатель(и):

КРЭЙТОН ПОЛИМЕРС Ю.Эс. ЭлЭлСи  
(US)

RU 2564017 C2

RU 2564017 C2

## (54) ЭЛАСТИЧНЫЕ ВЛАГОПАРОПРОНИЦАЕМЫЕ ПЛЕНКИ, ИХ ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к влагопаропроницаемой пленке, изделию с покрытием, включающему подложку и вышеуказанную пленку, эластичной мемbrane и композиции для покрытия или отливки пленки. Пленка включает комбинацию, по меньшей мере, одного эластомерного стирольного блок-сополимера, который необязательно функционализирован функциональными группами, отличными от сульфокислотных или сульфоэфирных функциональных групп, и, по

меньшей мере, одного сульфированного блок-сополимера. Технический результат - получение влагопаропроницаемых пленок для покрытий в дышащей одежде и обуви, в промышленной спецодежде, включая комбинезоны для чистых помещений, в медицинских применениях, таких как перевязочные материалы и защитная одежда, для постельного белья и матрасов или чехлов для сидений, и для других применений, не связанных с одеждой. 4 н. и 18 з.п. ф-лы, 9 табл., 2 ил.

R U 2 5 6 4 0 1 7 C 2



(19) RU (11) 2 564 017<sup>(13)</sup> C2

(51) Int. Cl.  
*C08F 12/00* (2006.01)  
*C08F 12/04* (2006.01)  
*C08F 12/08* (2006.01)  
*C08F 28/00* (2006.01)  
*C08F 212/04* (2006.01)  
*C08F 212/08* (2006.01)  
*B32B 27/08* (2006.01)  
*B32B 27/32* (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2013119609/04, 19.09.2011

(24) Effective date for property rights:  
19.09.2011

Priority:

(30) Convention priority:  
29.09.2010 US 12/893,145

(43) Application published: 10.11.2014 Bull. № 31

(45) Date of publication: 27.09.2015 Bull. № 27

(85) Commencement of national phase: 29.04.2013

(86) PCT application:  
US 2011/052113 (19.09.2011)

(87) PCT publication:  
WO 2012/050740 (19.04.2012)

Mail address:  
129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, stroenie 3,  
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"

(72) Inventor(s):

FLAD Dzhon (US),  
BLEhKUEhLL Richard (US),  
EhRLIKh Martin (US),  
ShREDER Todd (US),  
GUMUL'KA Ezhi (US)

(73) Proprietor(s):

KREhJTON POLIMERS Ju.Ehs. EhlehlSi (US)

R U 2 5 6 4 0 1 7 C 2

(54) ELASTIC MOISTURE- AND VAPOUR-PERMEABLE FILMS, PRODUCTION AND USE THEREOF

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention relates to a moisture- and vapour-permeable film, a coated article having a substrate and said film, an elastic membrane and compositions for coating or film casting. The film includes a combination of at least one elastomeric styrene block-copolymer which is optionally functionalised with functional groups, different from sulphonic acid or sulphonic ester functional groups and

at least one sulphonated block-copolymer.

EFFECT: obtaining moisture- and vapour-permeable films for coatings in transpirable clothes and shoes, in industrial protective garments, including overalls for clean rooms, in medical applications such as bandaging materials and protective clothes, for bed sheets and mattresses or seat covers, and for other applications not related to clothes.

22 cl, 9 tbl, 2 dwg

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к пленкам, таким как мембранные покрытия, и к изделиям с покрытием. Пленки включают комбинацию, по меньшей мере, одного эластомерного стирольного блок-сополимера, который необязательно

- 5 функционализирован функциональными группами, отличными от сульфокислотных или сульфоэфирных функциональных групп, и, по меньшей мере, одного сульфированного блок-сополимера. Пленки, включающие необязательно функционализированный блок-сополимер(ы) и дополнительный сульфированный блок-сополимер(ы), являются эластичными и влагопаропроницаемыми, и таким образом 10 полезны, например, в качестве покрытий в дышащей одежде и обуви, в промышленной спецодежде, включая комбинезоны для чистых помещений, в медицинских применениях, таких как перевязочные материалы и защитная одежда, для постельного белья и матрасов или чехлов для сидений, и для других применений, не связанных с одеждой.

Уровень техники

- 15 В последние годы было разработано много тканей, которые по заявлению производителей являются влагопаропроницаемыми. Эти материалы обычно описаны как дышащие ткани, и они обычно включают непрерывную полимерную пленку. Пленка может быть в виде тонкого покрывающего слоя, нанесенного непосредственно на ткань, или в виде предварительно отлитой пленки, соединенной впоследствии с тканью 20 термически или kleевым слоем. Прямое покрытие может включать один полный слой или чаще ряд различных слоев, например, основной или связующий слой, непосредственно соединенный с тканью, один или несколько промежуточных слоев и внешний или верхний слой. Прямое покрытие может, поэтому, иметь один и тот же состав полимера во всех слоях, но обычно включает ряд различных полимерных 25 композиций, наносимых последовательными операциями покрытия, в частности, основной слой и верхний слой, как правило, имеют по существу различный полимерный состав.

Покрытия полностью, отдельные покрытые слои, предварительно отлитые пленки и клеи могут быть сформированы из микропористых полимеров или гидрофильных 30 полимеров, или различные их комбинации могут быть использованы в производстве дышащих материалов. Полезным справочником по этой методологии, включающим описание технологий изготовления и оборудования, является монография "New Materials Permeable to Water Vapour", Dr. Harro Träubel, Springer-Verlag (Berlin), 1999.

Основное использование дышащих материалов лежит в области одежды с высокими 35 эксплуатационными характеристиками, хотя эти материалы также используются в обуви и спецодежде, а также для некоторых других, не связанных с одеждой, применений, таких как военные и чрезвычайные ситуации. Влагопаропроницаемость полимерной мембранные является достаточной для того, чтобы отвести от тела явный и скрытый пот.

Стирольные блок-сополимеры хорошо известны в данной области техники. Как 40 правило, стирольные блок-сополимеры ("SBC") могут включать внутренние полимерные блоки и концевые полимерные блоки, содержащие химически различные типы мономеров, обеспечивая тем самым конкретные желаемые свойства. В качестве примера, в более общей форме, SBC могут иметь внутренние блоки из сопряженного диена и внешние блоки, имеющие ароматические алкениларены. Взаимодействие различающихся 45 свойств полимерных блоков позволяет получать различные характеристики полимеров. Например, эластомерные свойства внутренних сопряженно-диеновых блоков вместе с "более жесткими" внешними блоками ароматических алкениларенов образуют полимеры, которые являются полезными для огромного разнообразия применений.

Такие SBC могут быть получены путем последовательной полимеризации и/или реакцией сочетания.

Известно также, что SBC могут быть функционализированы в целях дальнейшего изменения их характеристик. Например, SBC могут быть модифицированы путем

- 5 введения в основную полимерную цепочку функциональных групп, таких как карбоновые кислоты, сложные эфиры или амиды, фосфонатные группы или сульфонатные группы. Методы включения функциональных групп в полимеры, содержащие ненасыщенность, описаны, например, в патенте США 3135716, патенте США 3150209 и патенте США 4409357. Альтернативные методики, в которых 10 функциональные группы включаются в гидрогенизированные SBC, описаны, например, в патенте США 4578429 и патенте США 4970265.

Один из первых SBC, функционализированных добавлением сульфокислотных или сульфоэфирных функциональных групп к основной полимерной цепи, описан, например, в патенте США 3577357 (Винклер). Полученный в результате блок-сополимер был

- 15 охарактеризован как имеющий общую конфигурацию А-В-(В-А)1-5, где каждый блок А является неэластомерным сульфированным моновинилареновым полимерным блоком, и каждый блок В представляет собой по существу насыщенный эластомерный альфа-олефиновый полимерный блок, причем указанный блок-сополимер сульфирован до степени, достаточной для обеспечения, по меньшей мере, 1% масс. серы в общей 20 массе полимера и до одной сульфированной составляющей для каждого моновиниларенового блока. Сульфированные полимеры могут быть использованы как таковые или могут быть использованы в виде их кислоты, соли со щелочным металлом, аммониевой соли или соли амина. Согласно Винклеру, полистирол-гидрогенизированный полизопрен-полистирольный триблок-сополимер обрабатывался 25 сульфирующим агентом, содержащим триоксид серы/триэтилфосфат в 1,2-дихлорэтане. Сульфированные блок-сополимеры были описаны как имеющие водопоглощающие характеристики, которые могут быть полезны в мембранах для очистки воды и т.п., но позже было найдено, что из них невозможно отливать пленки (патент США 5468574).

Совсем недавно в патенте США 7737224 (Уиллис и соавт.) было раскрыто получение

- 30 сульфированного полимера и проиллюстрировано сульфированным блок-сополимером, который является твердым в воде, содержит, по меньшей мере, два концевых полимерных блока и, по меньшей мере, один насыщенный внутренний полимерный блок, где каждый концевой блок представляет собой полимерный блок, устойчивый к сульфированию, и, по меньшей мере, один внутренний блок представляет собой 35 насыщенный полимерный блок, восприимчивый к сульфированию, и в котором, по меньшей мере, один внутренний блок сульфирован в пределах от 10% мол. до 100% мол. по количеству восприимчивого к сульфированию мономера в блоке.

Сульфированные блок-сополимеры описаны, как способные переносить большие количества влаги и пара, сохраняя в то же время хорошую размерную стабильность и

- 40 прочность в присутствии воды, и как ценные материалы для конечных применений, которые требуют сочетания хорошей прочности во влажном состоянии, хороших характеристик переноса воды и протонов, хорошей устойчивости к метанолу, легкости образования пленки или мембранных свойств, управления гибкостью и эластичностью, регулируемой жесткости и тепловой/окислительной стабильности.

- 45 Кроме того, в патентной заявке WO 2008/089332 (Дадо и соавт.) описан способ получения сульфированных блок-сополимеров, иллюстрируя, например, сульфирование предшествующего блок-сополимера, имеющего, по меньшей мере, один концевой блок А и, по меньшей мере, один внутренний блок В, где каждый блок А является полимерным

блоком, устойчивым к сульфированию, и каждый блок В является полимерным блоком, восприимчивым к сульфированию, и где указанные блоки А и В по существу не содержат олефиновой ненасыщенности. Предшествующий блок-сополимер подвергали взаимодействию с ацилсульфатом в реакционной смеси, дополнительно содержащей, по меньшей мере, один негалогенированный алифатический растворитель. Согласно 5 Дадо и соавт., этот способ приводит к продукту реакции, который содержит мицеллы сульфированного полимера и/или другие полимерные агрегаты определяемого размера и распределения.

#### Сущность изобретения

10 В первом аспекте настоящее изобретение в целом обеспечивает пленку, содержащую полимерные компоненты (а) и (b), где

а) представляет собой, по меньшей мере, один эластомерный стирольный блок-сополимер, который необязательно функционализирован функциональными группами, 15 отличными от сульфокислотных или сульфоэфирных функциональных групп,

б) представляет собой, по меньшей мере, один сульфированный блок-сополимер, имеющий, по меньшей мере, один концевой блок А и, по меньшей мере, один внутренний блок В, где каждый блок А по существу не содержит сульфокислотных или 20 сульфоэфирных функциональных групп, и каждый блок В представляет собой полимерный блок, содержащий приблизительно от 10% мол. до приблизительно 100%

25 мол. сульфокислотных или сульфоэфирных функциональных групп по количеству восприимчивых к сульфированию мономерных звеньев блока В, и

где (а) и (b) присутствуют в массовом соотношении приблизительно от 0,1:1 до 20:1.

Во втором аспекте настоящее изобретение обеспечивает пленки в соответствии с

25 предшествующим аспектом, в которых соотношение (а) к (b) составляет приблизительно от 0,5:1 до приблизительно 5:1.

В третьем аспекте настоящее изобретение обеспечивает пленки в соответствии с любым из предшествующих двух аспектов, в которых компонент (а) представляет собой или содержит, по меньшей мере, один стирольный блок-сополимер, имеющий общую 30 конфигурацию А-В, А-В-А, (А-В)<sub>n</sub>, (А-В-А)<sub>n</sub>, (А-В-А)<sub>n</sub>Х, (А-В)<sub>n</sub>Х, где n является целым числом приблизительно от 2 до приблизительно 30, и Х представляет собой остаток связующего агента,

каждый блок А независимо является полимерным блоком из одного или более алкениларенов, имеющих среднечисленную молекулярную массу от 3000 до 60000; и

35 каждый блок В независимо является полимерным блоком, из одного или более сопряженных диенов и от 0% масс. до приблизительно 75% масс. одного или более алкениларенов, при этом блок не содержит значительных уровней олефиновой ненасыщенности и имеет среднечисленную молекулярную массу от 10000 до 300000;

где общее количество алкениларенов в стирольном блок-сополимере составляет 40 приблизительно от 2% масс. до приблизительно 75% масс.

В четвертом аспекте настоящее изобретение обеспечивает пленки в соответствии с любым из предшествующих трех аспектов, в которых компонент (а) представляет собой или содержит, по меньшей мере, один стирольный блок-сополимер, имеющий общее количество алкениларенов приблизительно от 5% масс. до приблизительно 65% масс.

45 В пятом аспекте настоящее изобретение обеспечивает пленки в соответствии с любым из предшествующих четырех аспектов, в которых компонент (а) представляет собой или содержит, по меньшей мере, один блок-сополимер вида S-E/B-S или S-E/P-S, который необязательно является функционализированным.

В шестом аспекте настоящее изобретение обеспечивает пленки в соответствии с любым из предшествующих пяти аспектов, в которых стирольный блок-сополимерный компонент (а) состоит из одного или более нефункционализированных стирольных блок-сополимеров.

<sup>5</sup> В седьмом аспекте настоящее изобретение обеспечивает пленки в соответствии с любым из предшествующих аспектов с первого по пятый, в которых стирольный блок-сополимерный компонент (а) состоит из одного или более функционализированных стирольных блок-сополимеров.

<sup>10</sup> В восьмом аспекте настоящее изобретение обеспечивает пленки в соответствии с любым из предшествующих аспектов с первого по пятый, в которых стирольный блок-сополимерный компонент (а) состоит из одного или более функционализированных стирольных блок-сополимеров и одного или более нефункционализированных стирольных блок-сополимеров.

<sup>15</sup> В девятом аспекте настоящее изобретение обеспечивает пленки в соответствии с любым из предшествующих восьми аспектов, в которых компонент (б) представляет собой или содержит, по меньшей мере, один сульфированный блок-сополимер, имеющий общую конфигурацию А-В-А, А-В-А-В-А, (А-В-А)<sub>n</sub>Х, (А-В)<sub>n</sub>Х, А-Д-В-Д-А, А-В-Д-В-А, (А-Д-В)<sub>n</sub>Х, (А-В-Д)<sub>n</sub>Х, где n является целым числом от 2 до приблизительно 30, и Х представляет собой остаток связующего агента, и где каждый блок D является <sup>20</sup> полимерным блоком, устойчивым к сульфированию, и множество блоков А, блоков В или блоков D являются одинаковыми или различными.

<sup>25</sup> В десятом аспекте настоящее изобретение обеспечивает пленки в соответствии с любым из предшествующих девяти аспектов, в которых компонент (б) представляет собой или содержит, по меньшей мере, один сульфированный блок-сополимер, имеющий общую конфигурацию А-В-А, А-В-А-В-А, (А-В-А)<sub>n</sub>Х, (А-В)<sub>n</sub>Х, А-Д-В-Д-А, А-В-Д-В-А, (А-Д-В)<sub>n</sub>Х, (А-В-Д)<sub>n</sub>Х, где n является целым числом от 2 до приблизительно 30, и Х представляет собой остаток связующего агента, и где каждый блок D является <sup>30</sup> полимерным блоком, устойчивым к сульфированию, и множество блоков А, блоков В или блоков D являются одинаковыми или различными, и где каждый блок D выбран из группы, состоящей из (i) полимеризованного или сополимеризованного сопряженного диена, выбранного из изопрена, 1,3-бутадиена, имеющих содержание винила до гидрогенизации от 20% мол. до 80% мол., (ii) полимеризованного акрилатного мономера, (iii) силиконового полимера, (iv) полимеризованного изобутилена и (v) их смесей, в <sup>35</sup> котором любые сегменты, содержащие полимеризованный 1,3-бутадиен или изопрен, впоследствии гидрогенизированы.

В одиннадцатом аспекте настоящее изобретение обеспечивает пленки в соответствии с любым из предшествующих десяти аспектов, в которых пленка имеет не более чем 50% остаточную деформацию при 50% удлинении.

<sup>40</sup> В двенадцатом аспекте настоящее изобретение обеспечивает пленки в соответствии с любым из предшествующих одиннадцати аспектов, в которых пленка имеет скорость переноса водяного пара, по меньшей мере, 1000 г/м<sup>2</sup>/сутки по результатам измерения с использованием методики, описанной ниже.

<sup>45</sup> В тринадцатом аспекте настоящее изобретение обеспечивает изделия с покрытием, включающие подложку и покрытие, в которых покрытие является пленкой в соответствии с любым из предшествующих двенадцати аспектов.

В четырнадцатом аспекте настоящее изобретение обеспечивает изделия с покрытием в соответствии с предшествующим тринадцатым аспектом, в которых подложка является

природным или синтетическим, тканым или нетканым материалом, или их смесью.

В пятнадцатом аспекте настоящее изобретение обеспечивает изделия с покрытием в соответствии с предшествующим тринадцатым или четырнадцатым аспектом, в которых подложка является гибкой или эластичной.

5 В шестнадцатом аспекте настоящее изобретение обеспечивает эластичные мембранны, содержащие полимерные компоненты (а) и (б), где

а) представляет собой, по меньшей мере, один эластомерный стирольный блок-сополимер, который необязательно функционализирован функциональными группами, отличными от сульфокислотных или сульфоэфирных функциональных групп,

10 б) представляет собой, по меньшей мере, один сульфированный блок-сополимер, имеющий, по меньшей мере, один концевой блок А и, по меньшей мере, один внутренний блок В, где каждый блок А по существу не содержит сульфокислотных или сульфоэфирных функциональных групп, и каждый блок В представляет собой полимерный блок, содержащий приблизительно от 10% мол. до приблизительно 100%

15 мол. сульфокислотных или сульфоэфирных функциональных групп по количеству восприимчивых к сульфированию мономерных звеньев блока В, и

где компоненты (а) и (б) присутствуют в массовом соотношении приблизительно от 0,1:1 до приблизительно 10:1, и мембранны имеют не более чем 50% остаточную деформацию при 50% удлинении, и имеют скорость переноса водяного пара, по меньшей 20 мере, 1000 г/м<sup>2</sup>/сутки по результатам измерения с использованием методики, описанной ниже.

В частных аспектах настоящее изобретение обеспечивает эластичные мембранны, которые включают полимерные компоненты (а) и (б) пленки в соответствии с любым из предшествующих аспектов со второго по десятый.

25 В семнадцатом аспекте настоящее изобретение обеспечивает композиции для покрытия и отливки пленки, содержащие жидкую фазу и полимерные компоненты (а) и (б), где

а) представляет собой, по меньшей мере, один эластомерный стирольный блок-сополимер, который необязательно функционализирован функциональными группами, отличными от сульфокислотных или сульфоэфирных функциональных групп,

30 б) представляет собой, по меньшей мере, один сульфированный блок-сополимер, имеющий, по меньшей мере, один концевой блок А и, по меньшей мере, один внутренний блок В, где каждый блок А по существу не содержит сульфокислотных или сульфоэфирных функциональных групп, и каждый блок В представляет собой полимерный блок, содержащий приблизительно от 10% мол. до приблизительно 100%

35 мол. сульфокислотных или сульфоэфирных функциональных групп по количеству восприимчивых к сульфированию мономерных звеньев блока В,

и компоненты (а) и (б) присутствуют в массовом соотношении приблизительно от 0,1:1 до приблизительно 10:1.

40 В частных аспектах настоящее изобретение обеспечивает композиции для покрытия и отливки пленки, которые включают полимерные компоненты (а) и (б) пленки в соответствии с любым из предшествующих аспектов со второго по десятый.

В восемнадцатом аспекте настоящее изобретение обеспечивает композиции для покрытия и отливки пленки в соответствии с предшествующими двумя аспектами, в которых жидкая фаза включает один или более органических растворителей.

45 В девятнадцатом аспекте настоящее изобретение обеспечивает композиции для покрытия и отливки пленки в соответствии с предшествующими тремя аспектами, в которых жидкая фаза включает один или более аprotонных органических

растворителей.

В двадцатом аспекте настоящее изобретение обеспечивает композиции для покрытия и отливки пленки в соответствии с предшествующими четырьмя аспектами, которые имеют содержание твердых веществ не более чем 50% масс.

5 В двадцать первом аспекте настоящее изобретение обеспечивает композиции для покрытия и отливки пленки в соответствии с предшествующими пятью аспектами, которые находятся в форме водных или неводных дисперсий.

6 В двадцать втором аспекте настоящее изобретение обеспечивает композиции для покрытия и отливки пленки в соответствии с предшествующими шестью аспектами, 10 которые находятся в форме неводных дисперсий или растворов.

Краткое описание фигур

На фиг.1 проиллюстрирована зависимость набухания и остаточной деформации (при 50% удлинении) пленки в соответствии с изобретением от количества компонента (а).

На фиг.2 проиллюстрирована зависимость величины модуля и скорости переноса 15 влаги (MTR) пленки в соответствии с изобретением от количества компонента (а).

Подробное описание изобретения

В настоящем описании дано подробное описание вариантов осуществления настоящего изобретения, однако следует понимать, что описанные варианты осуществления являются только примерами, и что изобретение может быть воплощено 20 в различных и альтернативных формах раскрытых вариантов осуществления. Таким образом, конкретные структурные и функциональные детали, которые рассматриваются в раскрытых вариантах осуществления, не должны интерпретироваться как ограничивающие, но только в качестве основы для формулы изобретения и как представительная основа для обучения специалистов в данной области техники 25 разнообразным использованием настоящего изобретения.

Все публикации, патентные заявки и патенты, приведенные в настоящем описании, включены посредством ссылки во всей своей полноте. В случае конфликта, настоящее описание, включая определения, имеет преимущество.

Если не указано иное, все технические термины, используемые в настоящем описании, 30 имеют обычные значения, понятные специалистам в данной области техники.

Более того, если специально не указано иное, следующие выражения, используемые в настоящем описании, понимаются как имеющие следующие значения.

Если специально не указано иное, используемый в данном описании термин "пленка" относится к сплошному листу, который может быть или не быть в контакте с подложкой.

35 Это выражение, в частности, включает мембранные покрытия.

Если специально не указано иное, используемый в данном описании термин "покрытие" относится к однослойному, двухслойному или многослойному прямому покрытию или ламинату, который нанесен на поверхность подложки.

Если специально не указано иное, используемый в данном описании термин "% масс." 40 относится к числу массовых частей мономера на 100 частей по массе полимера на основе сухой массы, или к числу массовых частей вещества на 100 частей по массе указанного состава.

Если специально не указано иное, используемый в данном описании по отношению к полимеру термин "молекулярная масса" относится к среднечисленной молекулярной 45 массе.

Если специально не указано иное, используемый в данном описании термин "раствор" относится к жидкости, равномерно распределенной на молекулярном или ионном уровне смеси одного или нескольких веществ (растворенное вещество) в одном или

нескольких жидких веществах (растворитель).

Если специально не указано иное, используемый в данном описании термин "дисперсия" относится к системе, имеющей непрерывную жидкую фазу и, по меньшей мере, одну дисперсную фазу. Дисперсная фаза может состоять из твердых, тонко измельченных частиц и/или капель жидкости, включая коллоидные частицы и мицеллы. Используемое в данном описании выражение "дисперсия" в частности включает системы, в которых, по меньшей мере, одна дисперсная фаза находится в форме мицелл. Кроме того, если дисперсная фаза (фазы) состоит (состоит) исключительно из капель жидкости, выражение "дисперсия" в частности включает значение "эмulsion". Специалист в данной области техники легко поймет, что нет резких различий между дисперсиями, коллоидными или мицеллярными растворами и растворами на молекулярном уровне. Таким образом, дисперсия мицелл в настоящем описании может называться раствором мицелл.

Если специально не указано иное, используемые в данном описании по отношению к пленке термины «упругая» и «эластичность» относятся к ее способности восстанавливать свою первоначальную форму частично или полностью после того, как деформирующая сила или давление были устранены. Эти выражения, в частности, включают значения "растягиваемая" и "растяжимость", то есть способность пленки восстанавливать свой первоначальный размер частично или полностью после того, как растягивающая сила была устранена.

Кроме того, подразумевается, что все раскрытые в настоящем описании диапазоны включают любую комбинацию указанных верхних и нижних предельных значений, даже если конкретная комбинация и диапазон не перечислены конкретно.

Соответственно, все верхние и нижние предельные значения, указанные в настоящем описании, могут быть скомбинированы любым образом, даже если конкретная комбинация и диапазон не указаны явно.

В соответствии с несколькими вариантами осуществления настоящего изобретения неожиданно было обнаружено, что пленки на основе необязательно функционализированного стирольного блок-сополимера и сульфированного блок-сополимера демонстрируют эластичность одновременно с влагопаропроницаемостью. Также неожиданно было обнаружено в соответствии с несколькими вариантами осуществления настоящего изобретения, что легкие покрытия с улучшенной растягиваемостью могут быть получены с использованием композиции для покрытия. В дополнение, неожиданно было обнаружено, что пленки в соответствии с несколькими вариантами осуществления настоящего изобретения устойчивы к истиранию. Кроме того, в соответствии с несколькими конкретными вариантами осуществления настоящего изобретения неожиданно было обнаружено, что возможно получать покрытия, которые могут быть растянуты неоднократно без негативного влияния на водопроницаемость.

Пленки, описанные в настоящем описании, хорошо подходят для широкого круга практических применений, и особенно хорошо подходят для применений, которые требуют высокого влагопаропереноса при малом весе, длительном сроке службы и высокой эластичности.

В некоторых вариантах осуществления необязательно функционализированные стирольные блок-сополимеры, которые могут быть использованы в соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения, включают композиции стирольных блок-сополимеров, как описано в документе США RE 27145, патенте США 3634549, патенте США 3670054, патенте США 3700633, патенте США 4578429, патенте США 4603155, патенте США 4946899, патенте США 4970265, патенте США 6211292 и патенте

США 6515083, соответствующие описания каждого из которых включены в настоящее описание посредством ссылки.

В некоторых вариантах осуществления полимеры с сульфированным блоком, которые могут быть использованы в соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения, включают сульфированные блок-сополимеры, как описано в патенте США 7737224 (Уиллис и соавт.), полное описание которого включено в настоящее описание посредством ссылки. Полимеры с сульфированным блоком, включая сульфированные блок-сополимеры, как описано в патенте США 7737224, могут быть получены в соответствии со способом, описанным в патентной заявке WO 2008/089332 (Дадо и соавт.), полное описание которой включено в настоящее описание посредством ссылки.

#### А. Необязательно функционализированные SBC

Стирольные блок-сополимеры могут быть получены рядом различных способов, включая анионную полимеризацию, замедленную анионную полимеризацию, катионную полимеризацию, полимеризацию Циглера-Натта и живую цепную полимеризацию или полимеризацию, инициированную стабильным свободным радикалом. Анионная полимеризация более подробно описана ниже и в указанных документах. Способы замедленной анионной полимеризации для получения стирольных блок-сополимеров описаны, например, в патенте США 6391981, патенте США 6455651 и патенте США 6492469, каждый из которых включен в настоящее описание посредством ссылки. Способы катионной полимеризации для получения блок-сополимеров описаны, например, в патенте США 6515083 и патенте США 4946899, каждый из которых включен в настоящее описание посредством ссылки.

Обзор способов живой полимеризации Циглера-Натта, которые могут быть

использованы для получения блок-сополимеров, был недавно описан в статье G.W. Coates, P.D. Hustad, S. Reinartz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 2236-2257 (2002); последующая публикация H. Zhang, K. Nomura, *J. Am. Chem. Soc., Comm.*, 2005 описывает способы живой полимеризации Циглера-Натта для получения конкретно стирольных блок-сополимеров. Обширный обзор работ в области химии живой радикальной полимеризации с участием свободного нитроксидного радикала приведен в публикации C.J. Hawker, A.W. Bosman, E. Harth, *Chem. Rev.*, 101(12), 3661-3688 (2001). Как отмечается в этом обзоре, стирольные блок-сополимеры могут быть синтезированы с помощью способа живой полимеризации или способа полимеризации, инициированной стабильным свободным радикалом. Способы радикальной полимеризации с участием свободного нитроксидного радикала при подготовке предшествующих полимеров являются предпочтительными способами живой цепной полимеризации или полимеризации, инициированной стабильным свободным радикалом.

#### А.1. Полимерная структура необязательно функционализированных SBC

В некоторых вариантах осуществления покрывающие дисперсии по настоящему

изобретению содержат, по меньшей мере, один гидрогенированный стирольный блок-сополимер. Подходящие гидрогенированные стирольные блок-сополимеры включают, например, гидрогенированные блок-сополимеры, описанные в патенте США 3595942, документе США Re. 27145, патенте США 3700633, патенте США 4089913, патенте США 4122134, патенте США 4267284, патенте США 4603155, патенте США 5191024, патенте США 5306779, патенте США 5346964, патенте США 6197889 и патенте США 7169848, все из которых включены в настоящее описание посредством ссылки.

В некоторых вариантах осуществления гидрогенированные блок-сополимеры имеют общую конфигурацию A-B, A-B-A, (A-B)<sub>n</sub>, (A-B-A)<sub>n</sub>, (A-B-A)<sub>n</sub>X, (A-B)<sub>n</sub>X или их

смесь, где  $n$  является целым числом приблизительно от 2 до приблизительно 30,  $X$  представляет собой остаток связующего агента, каждый блок А независимо является полимерным блоком из одного или более алкениларенов, имеющих среднечисленную молекулярную массу от 3000 до 60000; и каждый блок В независимо является

5 полимерным блоком из одного или более сопряженных диенов и от 0% масс. до приблизительно 75% масс. одного или более алкениларенов, при этом блок не содержит значительных уровней олефиновой ненасыщенности и имеет среднечисленную молекулярную массу от 10000 до 300000;

где общее количество алкениларенов в гидрогенизированном блок-сополимере 10 составляет приблизительно от 2% масс. до приблизительно 75% масс., или приблизительно от 5% масс. до приблизительно 65% масс.

15 В соответствии с некоторыми вариантами осуществления подходящих гидрогенизованных блок-сополимеров, винилароматический углеводород, полезный в качестве мономерного предшественника (прекурсора) блоков А, имеет винильную группу, т.е. группу  $-CH=CH_2$ , присоединенную непосредственно к ароматическому кольцу, и имеет в общей сложности вплоть до 12 атомов углерода. Предпочтительными 20 винилароматическими углеводородами являются стирол и гомологи стирола, такие, которые соответствуют формуле:

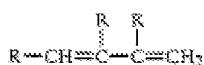


где каждая группа  $R$  независимо является водородом или С1-С4-алкильной группой. Примерами таких соединений являются стирол,  $\alpha$ -метилстирол,  $\alpha$ -этилстирол,  $\alpha$ -25 метилстирол,  $\alpha$ -этилстирол,  $\alpha$ -пропилстирол и  $\alpha,4$ -диметилстирол. Стирол и  $\alpha$ -метилстирол составляют предпочтительный класс винилароматических углеводородов, и особенно предпочтительным является стирол.

30 В некоторых вариантах осуществления блоки А блок-сополимера независимо являются, по меньшей мере, преимущественно полимеризованным винилароматическим углеводородом и предпочтительно являются гомополимерными блоками. В других вариантах осуществления один или более блоков А являются блоками, в которых некоторые из мономеров блока В сополимеризуются преимущественно с 35 винилароматическим углеводородным мономером блока А. Такие блоки называются коническими и имеют, по меньшей мере, приблизительно 85% мол. и предпочтительно, по меньшей мере, 93% мол. полимеризованного винилароматического углеводорода с любым остатком, являющимся сопряженным алкадиеном блока В. В других вариантах осуществления блок содержит смесь винилароматических веществ.

40 Средняя молекулярная масса блока А составляет, как правило, приблизительно от 3000 до приблизительно 60000, или приблизительно от 4000 до приблизительно 55000, или приблизительно от 5000 до приблизительно 50000.

45 В соответствии с некоторыми вариантами осуществления подходящих гидрогенизованных блок-сополимеров, каждый блок В независимо представляет собой, по меньшей мере, преимущественно полимеризованный сопряженный алкадиен. Алкадиены, полезные в качестве мономера для блока В, являются сопряженными алкадиенами, имеющими до 8 атомов углерода включительно, такими как сопряженные диены формулы:



где каждая группа R независимо является водородом или C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкильной группой. Примерами таких алкадиенов являются бутадиен, изопрен, 2,3-диметилбутадиен, 1,3-октадиен, 1,3-пентадиен и 2-метил-1,3-гексадиен. Предпочтительными сопряженными алкадиенами являются бутадиен и изопрен, и бутадиен является особенно 5 предпочтительным. Каждый блок B является, по меньшей мере, преимущественно полимеризованным алкадиеном с блоком B, являющимся, по меньшей мере, приблизительно на 85% мол. и предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно на 93% мол. полимеризованным алкадиеном с любым остатком, являющимся 10 винилароматическим углеводородом блока A в случае конического блока. В некоторых вариантах осуществления один или более, или все блоки B, присутствующие в гидрогенизированном блок-сополимере, являются гомополимерными блоками алкадиена. В других вариантах осуществления один или более, или все блоки B, присутствующие в гидрогенизированном блок-сополимере, являются блоками 15 смешанных полимеризованных алкадиенов. Если блок B представляет собой или содержит сополимеризованную секцию, сополимеризованная секция может иметь случайную сополимерную структуру или коническую сополимерную структуру.

Более того, внутри блока полимеризованного алкадиена возможны и обычно 20 наблюдаются два вида полимеризации. В так называемой 1,4-полимеризации каждый атом углерода из четырех атомов алкадиеновой группы включен в полимерную цепь, которая затем включает два атома углерода, соединенные этиленовой связью. В так называемой 1,2-полимеризации полимеризация затрагивает только одну углерод-углеродную двойную связь сопряженного алкадиена. Атомы углерода, составляющие эту связь, будут включены в полимерную цепь, которая будет затем содержать висячие 25 ненасыщенные группы. Способы управления этими двумя видами полимеризации известны специалистам в данной области техники. В некоторых конкретных вариантах осуществления гидрогенизированные блок-сополимеры включают один или более блоков B, в которых приблизительно от 25% мол. до приблизительно 60% мол., или приблизительно от 35% мол. до 55% мол., или приблизительно от 40% мол. до 30 30 приблизительно 50% мол. блоков является результатом 1,2-полимеризации. Средняя молекулярная масса блока B составляет соответственно приблизительно от 30000 до приблизительно 300000, или приблизительно от 30000 до приблизительно 150000, или приблизительно от 40000 до приблизительно 130000.

В соответствии с некоторыми вариантами осуществления подходящих 35 гидрогенизованных блок-сополимеров блоки A составляют в общей сложности приблизительно от 2% масс. до приблизительно 65% масс., или приблизительно от 5% масс. до приблизительно 55% масс., или приблизительно от 7% масс. до приблизительно 50% масс. от общей массы блок-сополимера.

В соответствии с некоторыми вариантами осуществления подходящие 40 гидрогенизованные блок-сополимеры, как правило, имеют среднюю молекулярную массу приблизительно от 25000 до приблизительно 350000, или приблизительно от 35000 до приблизительно 300000. Эти средние молекулярные массы определяются обычными способами, такими как методы подсчета трития или измерения осмотического давления.

Структура подходящего гидрогенизированного блок-сополимера может изменяться 45 и будет зависеть от способа полимеризации, используемого для получения блок-сополимера. В одном аспекте блок-сополимер называется линейным и его получают путем последовательной полимеризации блоков. Например, в производстве полимера из трех блоков или триблок-полимера, винилароматический углеводород блока A

полимеризуют с помощью инициатора, предпочтительно алкиллитиевого соединения. Затем вводят сопряженные алкадиены блока В, и затем виниловый углеводород, необходимый для второго блока А. Такой блок-сополимер характеризуется как АВА. Полимер из двух блоков, или дублок-полимер, может быть получен путем

- 5 полимеризации блока А с использованием литиевого инициатора и последующего введения сопряженного алкадиена второго блока. Такой полимер можно охарактеризовать как АВ. По существу полная полимеризация мономера каждого блока до введения мономера следующего блока приведет к формированию гомополимерных блоков. Если до полной полимеризации любого одного блока ввести
- 10 мономер следующего блока, образуется конический блок. Похожие способы последовательной полимеризации используют для получения блок-сополимеров, характеризующихся как АВАВА, АВАВ, АВАВАВА, или даже для получения полимеров с большим количеством блоков. Производство блок-сополимеров, особенно блок-сополимеров с относительно большим количеством блоков, также может быть
- 15 осуществлено с помощью использования связующего агента для связывания или присоединения растущих полимерных цепей. Использование бифункционального связующего агента, такого как дигалоалкан, приводит к получению линейных полимеров, но использование связующего агента, имеющего тройную или большей кратности функциональность, например, тетрагалогенида кремния или сложных
- 20 диалкиловых эфиров дикарбоновых кислот, приводит к образованию полимеров, которые соответственно называют радиальными или разветвленными.

В конкретных вариантах осуществления блок-сополимеры являются линейными полимерами следующих типов: полистирол-полибутадиен (SB), полистирол-полиизопрен (SI), полистирол-полибутадиен-полистирол (SBS), полистирол-полиизопрен-25 полибутадиен (SIS), поли(альфа-метилстирол)-полибутадиен-поли(альфа-метилстирол), поли(альфа-метилстирол)-полиизопрен-поли(альфа-метилстирол). Такие блок-сополимеры включают, например, термопластичные каучуки KRATON® D, G и RP. В дальнейших конкретных вариантах осуществления блок-сополимерами являются S-E/B-S или S-E/P-S блок-сополимеры. Такие блок-сополимеры включают, например, 30 термопластичные каучуки KRATON® A и G.

Гидрогенизация блок-сополимеров также хорошо известна в данной области техники и включает каталитическую гидрогенизацию в присутствии скелетного никелевого катализатора Ренея или элементарного благородного металла в тонко измельченном виде, например, тонко измельченной платины или палладия. Такая гидрогенизация 35 обычно приводит к гидрированию большинства, если не всех, ароматических ненасыщенностей в блоках А, а также этиленовых ненасыщенностей алифатического блока В. В производстве компонентов смеси по настоящему изобретению используется частичная гидрогенизация, которая служит для гидрирования большинства ненасыщенностей каждого алифатического блока В, в то же самое время по существу 40 не гидрируя в какой-либо степени ненасыщенности ароматических колец блоков А. Способ гидрогенизации проиллюстрирован в патентах США 3113986 и №4226952. Подходящими частично гидрогенизованными блок-сополимерами являются такие, в которых было гидрировано не более 25%, предпочтительно не более 5% ароматической 45 ненасыщенности, и в гидрогенизированном полимеризованном блоке сопряженного алкадиена остаточная ненасыщенность составляет приблизительно от 0,5% до приблизительно 20% ненасыщенности после гидрогенизации.

Частично гидрогенизованный блок-сополимер часто идентифицируется структурой предшественника блок-сополимера и "каждущейся" структурой алифатического блока

(блоков). Таким образом, частичная гидрогенизация SBS блок-полимера приводит к полимеру, имеющему гидрогенизованный средний блок, который, по-видимому, является полиэтиленом в случае среднего блока, полученного 1,4-полимеризацией, и сополимером этилена/бутилена в случае среднего блока, полученного частично 1,2-5 полимеризацией и частично 1,4-полимеризацией. Они обозначаются как SES и S-E/B-S, соответственно. Соответствующий диблок-полимер будет называться SE или SEB. Полимер, полученный путем частичной гидрогенизации блок-сополимера SIS с высокой степенью 1,4-структурой в среднем блоке называется после гидрогенизации S-E/P-S 10 полимером из-за сходства среднего блока с сополимером этилена/пропилена. Частично гидрогенизованные блок-сополимеры таких типов также хорошо известны в данной области техники, при этом целый ряд их являются коммерческими. Например, некоторые из частично гидрогенизованных блок-сополимеров продаются как термопластичный каучук KRATON® G.

#### A.2. Общий анионный способ получения полимеров

Способ анионной полимеризации включает полимеризацию подходящих мономеров в растворе с литиевым инициатором полимеризации. Растворитель, используемый в качестве полимеризационного растворителя, может быть любым углеводородом, который не вступает в реакцию с живыми анионными концами цепи образующегося полимера, легко обрабатывается в коммерческих установках полимеризации и 15 обеспечивает подходящие характеристики растворимости для целевого полимера. Например, неполярные алифатические углеводороды, которым, как правило, не хватает ионизуемых атомов водорода, являются особенно подходящими растворителями. Часто используемыми являются циклические алканы, такие как циклопентан, циклогексан, циклогептан и циклооктан, все из которых являются относительно 20 неполярными. Другие подходящие растворители известны специалистам в данной области техники и могут быть выбраны для эффективного применения при заданном наборе условий способа, из которых температура полимеризации является одним из 25 основных факторов, принимаемых во внимание.

Исходные вещества для получения блок-сополимеров по настоящему изобретению включают исходные мономеры, указанные выше. Другие важные исходные вещества для анионной сополимеризации включают один или более инициаторов полимеризации. В настоящем изобретении подходящие инициаторы включают, например, алкильные соединения лития, такие как втор-бутиллитий, н-бутиллитий, трет-бутиллитий, амиллитий и подобные, и другие литийорганические соединения, включающие динициаторы, 30 такие как аддукт ди-втор-бутиллития на м-дизопропенилбензole. Другие такие динициаторы описаны в патенте США 6492469, описание которого включено в настоящее описание посредством ссылки. Из различных инициаторов полимеризации втор-бутиллитий является предпочтительным. Инициатор может быть использован в полимеризационной смеси (включающей мономеры и растворитель) в количестве, 35 рассчитанном на основе одной молекулы инициатора на желаемую полимерную цепь. Способ с литиевым инициатором хорошо известен и описан, например, в патенте США 4039593 и в документе США Re.27145, описание каждого из которых включено в 40 настоящее описание посредством ссылки.

Условия полимеризации для получения блок-сополимеров по настоящему изобретению, как правило, идентичны условиям, которые используются для анионной полимеризации в целом. Полимеризацию предпочтительно проводят при температуре приблизительно от -30°C до приблизительно 150°C, более предпочтительно 45 приблизительно от 10°C до приблизительно 100°C, и наиболее предпочтительно, с точки

зрения промышленных ограничений, приблизительно от 30°C до приблизительно 90°C. Полимеризацию проводят в атмосфере инертного газа, предпочтительно в атмосфере азота, и может быть осуществлена также под давлением в пределах приблизительно от 0,5 бар до приблизительно 10 бар. Такая сополимеризация обычно требует

- 5 приблизительно менее 12 часов, и может быть выполнена за время приблизительно от 5 минут до приблизительно 5 часов, в зависимости от температуры, концентрации мономерных компонентов и желаемой молекулярной массы полимера. Когда два или более мономеров используют в комбинации, может быть использована любая форма сополимеризации, выбранная из случайной (статистической), блок-сополимеризации,
- 10 конической блок-сополимеризации, блок-сополимеризации с управляемым распределением и подобных форм сополимеризации.

Специалистам в данной области техники будет понятно, что способ анионной полимеризации может быть замедлен путем добавления кислоты Льюиса, такой как алкилалюминий, алкилмагний, алкилцинк или их комбинации. Добавление кислоты Льюиса оказывает следующие воздействия на процесс полимеризации: снижает вязкость живого полимерного раствора, позволяя проводить способ при более высоких концентрациях полимера и, следовательно, использовать меньше растворителя, улучшает термическую стабильность живого конца полимерной цепи, что позволяет проводить полимеризацию при более высоких температурах и опять же снижает вязкость полимерного раствора, позволяя использовать меньше растворителя, и замедляет скорость реакции, что позволяет проводить полимеризацию при более высоких температурах, используя ту же самую технологию для отвода тепла реакции, которую используют в стандартном способе анионной полимеризации.

Преимущества осуществления способов с использованием кислоты Льюиса для замедления анионной полимеризации были описаны в патенте США 6391981, патенте США 6455651 и патенте США 6492469, описание каждого из которых включено в настоящее описание посредством ссылки. Дополнительная информация раскрыта в патенте США 6444767 и патенте США 6686423, описание каждого из которых включено в настоящее описание посредством ссылки. Полимер, полученный с использованием такого замедленного способа анионной полимеризации, может иметь такую же структуру, как полимер, полученный с использованием обычного способа анионной полимеризации и, таким образом, этот способ может быть полезен для получения полимеров по настоящему изобретению. Для замедленного кислотой Льюиса способа анионной полимеризации предпочтительными являются температуры реакции от 100°C до 150°C, поскольку при этих температурах можно воспользоваться преимуществом проведения реакции при очень высоких концентрациях полимера. В то время как может быть использован стехиометрический избыток кислоты Льюиса, в большинстве случаев нет достаточного преимущества в улучшенной обработке, чтобы оправдать дополнительные затраты на избыток кислоты Льюиса. Предпочтительно использовать приблизительно от 0,1 моль до приблизительно 1 моль кислоты Льюиса на моль живых анионных концов цепи для достижения улучшения эффективности процесса при использовании способа замедленной анионной полимеризации.

Получение радиальных (разветвленных) полимеров требует после полимеризации дополнительной стадии, которая называется "связывание". В приведенных выше 45 радиальных формулах  $n$  равен целому числу от 3 до приблизительно 30, предпочтительно приблизительно от 3 до приблизительно 15, и более предпочтительно от 3 до 6, и  $X$  представляет собой следы или остаток связующего агента. Различные связывающие агенты известны в данной области техники и могут быть использованы при получении блок-

сополимеров. К ним относятся, например, дигалогеналканы, галогениды кремния, силоксаны, многофункциональные эпоксиды, соединения кремния, сложные эфиры одноатомных спиртов с карбоновыми кислотами (например, метилбензоат и диметиладипат) и эпоксидированные масла. Полимеры со структурной формулой 5 звездчатой формы получают с полиалкениловыми связующими агентами, как описано, например, в патенте США 3985830, патенте США 4391949 и патенте США 4444953, а также в канадском патенте 716645, описание каждого из которых включено в настоящее описание посредством ссылки. Подходящие полиалкениловые связующие агенты включают дивинилбензол и, предпочтительно, м-дивинилбензол. Предпочтительными 10 являются тетраалкоксисиланы, такие как тетраметоксисилан (TMOS) и тетраэтоксисилан (TEOS), триалкоксисиланы, такие как метилтриметоксисилан (MTMS), алифатические диэфиры, такие как диметиладипат и диэтиладипат, и диглицидиловые ароматические эпоксисоединения, такие как диглицидиловые эфиры, получаемые реакцией бис-фенола А и эпихлоргидрина.

15 Линейные полимеры также могут быть получены на послеполимеризационной стадии "связывания". Однако в отличие от радиальных полимеров, "n" в приведенных выше формулах является числом 2, и X представляет собой остаток или следы связующего агента.

20 А.3. Способ получения селективно, частично или полностью гидрогенизованных блок-сополимеров

Как отмечалось выше, в некоторых случаях, например, (1) когда есть диен во внутренних блоках В, (2) когда блок А представляет собой полимер 1,3-циклоидиена, (3) когда есть блок Д модификатора, увеличивающего ударную прочность, и (4) когда блок А представляет собой полимер сопряженного диена, имеющий содержание винила 25 менее 35% мол., предпочтительно селективно, частично или полностью гидрогенировать неароматические двойные связи блок-сополимера. Гидрогенизация в целом улучшает термостойкость, устойчивость к ультрафиолетовым лучам, окислительную стабильность и, следовательно, погодную устойчивость конечного полимера, а также снижает риск сульфирования блока А или блока D.

30 Гидрогенизация может быть осуществлена с помощью любого из нескольких способов гидрогенизации или селективной гидрогенизации, известных в данной области. Такую гидрогенизацию осуществляют с использованием методов, описанных, например, в патенте США 3595942, патенте США 3634549, патенте США 3670054, патенте США 3700633 и документе США Re.27145, описание каждого из которых включено в

35 настоящее описание посредством ссылки. Эти методы применяют для гидрогенизации полимеров, содержащих этиленовую (неароматическую) ненасыщенность, и основаны на использовании подходящего катализатора. Такой катализатор или предшественник катализатора предпочтительно включает металл из групп 8-й по 10-ю, такой как никель или кобальт, который объединен с подходящим восстановителем, таким как 40 алкилалюминий или гидрид металла, выбранного из групп 1, 2 и 13 периодической таблицы элементов, в частности, лития, магния или алюминия. Этот способ может быть осуществлен в подходящем растворителе или разбавителе при температуре приблизительно от 20°C до приблизительно 80°C. Другие катализаторы, которые являются полезными, включают каталитические системы на основе титана.

45 Гидрогенизация может быть осуществлена селективно, т.е. в таких условиях, так что устраняется, по меньшей мере, приблизительно 90 процентов неароматических двойных связей, а также устраняется от 0 до 10 процентов ароматических двойных связей. Предпочтительно устраняются, по меньшей мере, приблизительно 95 процентов

неароматических двойных связей, и более предпочтительно устраняются приблизительно 98 процентов неароматических двойных связей.

После завершения гидрогенизации предпочтительно окислить и извлечь катализатор путем перемешивания полимерного раствора с относительно большим количеством 5 водного раствора кислоты (предпочтительно от 1 до 30% масс. кислоты), при объемном соотношении приблизительно 0,5 частей водного раствора кислоты на 1 часть полимерного раствора. Вид кислоты не является критическим. Подходящие кислоты включают фосфорную кислоту, серную кислоту и органические кислоты. Это перемешивание продолжают при температуре приблизительно 50°C в течение 10 приблизительно от 30 до приблизительно 60 минут, барботируя смесь кислорода и азота. На этой стадии следует быть внимательным, чтобы избежать образования взрывоопасной смеси кислорода и углеводородов.

#### A.4. Способ получения функционализированного SBC

Конкретный способ, используемый для функционализации селективно

15 гидрогенизованных блок-сополимеров, не является критическим. Кислотно- и гидроксильно-функционализированные стирольные блок-сополимеры могут быть успешно получены в соответствии с рекомендациями патента США 4578429, соответствующее описание которого включено в настоящее описание посредством ссылки. В патенте описаны прививки мономеров к вторичному и третичному атомам 20 углерода на гидрогенизированном диеновом компоненте блок-сополимеров.

Кислотная и гидроксильная функциональности также могут быть включены в SBC, как описано в патенте США 4145298. Селективно гидрогенизованные блок-полимеры карбоксилируют для введения функциональности карбоновой кислоты в ароматическую 25 часть молекулы блок-полимера. Функциональность карбоновой кислоты вводят последовательными стадиями металлирования, карбоксилирования и подкисления.

Способ металлирования включает создание химически активных участков на ароматических кольцах ароматической части стирольного блок-сополимера путем взаимодействия полимера и соединения активного металла, в частности, когда активным 30 металлом соединения активного металла является щелочной металл. Реакцию металлирования обычно проводят при температуре приблизительно от 0°C до приблизительно 100°C в жидкой фазе в присутствии инертного разбавителя реакции, например, насыщенного алифатического углеводорода, такого как циклогексан. Этот способ металлирования известен в данной области техники и более полно описан в патенте США 4145298, соответствующее описание которого включено в настоящее 35 описание посредством ссылки.

Способ карбоксилирования, который применяется к металлизированному, селективно гидрогенизированному блок-сополимеру, также хорошо известен в данной области техники. Металлизированный полимер подвергают взаимодействию с газообразным диоксидом углерода при пропускании диоксида углерода через раствор

40 металлизированного полимера в инертном разбавителе реакции, который предпочтительно является разбавителем, в котором происходило получение металлизированного полимера. Этот способ описан более подробно в патенте США 4145490, патенте США 3976628 и патентной заявке США ЕР 215501, соответствующее описание каждого из которых включено в настоящее описание посредством ссылки. Металлизированный полимер

45 реагирует с диоксидом углерода с образованием соли металла, как правило, соли щелочного металла, и карбоксилированного селективно гидрогенизированного блок-полимера и тем самым вводит карбоксильную функциональность в полимер. Эта соль металла подкисляется при контакте с разбавленной неорганической кислотой, такой

как соляная кислота, или органической кислотой, такой как уксусная кислота, и полученный полимер, функционализированный карбоновой кислотой, выделяют обычными способами, такими как селективная экстракция или фильтрация, после чего при необходимости применяют осаждение нерастворителем.

- 5 Гидроксильно-функционализированный блок-сополимер, полезный в настоящем изобретении, предпочтительно получают реакцией прививки ненасыщенного гидроксилсодержащего соединения, такого как аллиловый спирт, 2-гидроксиэтилакрилат, 3-гидроксипропилакрилат, 4-гидроксибутилакрилат или соответствующие метакрилаты и т.д., например, к селективно гидрогенизированному
- 10 блок-сополимеру вида А-В-А, в котором компонент А представляет собой преимущественно полимеризованный винилароматический углеводород, и компонент В до гидрогенизации представляет собой преимущественно полимеризованный сопряженный диен. Компонент А предпочтительно представляет собой полистирол и предпочтительно гидрогенизируется до достижения окончательной степени
- 15 ненасыщенности выше 50% от первоначальной ненасыщенности. Компонент В предпочтительно представляет собой поли(1,3-бутадиен) или полиизопрен и должен быть гидрогенизирован до ненасыщенности менее 10% от первоначальной ненасыщенности, предпочтительно менее 5% от первоначальной ненасыщенности. Мономеры, которые могут быть использованы, включают соединения, содержащие
- 20 гидроксильную группу, предпочтительно гидрокси-С<sub>1</sub>-С<sub>20</sub>алкилакрилаты или метакрилаты, такие как 2-гидроксиэтилакрилат. Конечно, смеси мономеров также могут быть добавлены для того, чтобы получить привитые сополимеры, в которых привитые цепи содержат, по меньшей мере, два различных мономера (в дополнение к основным мономерам полимера).
- 25 В некоторых вариантах осуществления кислотно-функционализированные блок-сополимеры получают путем взаимодействия соединения монокарбоновой или поликарбоновой кислоты, такого как малеиновая кислота или производное, такое как малеиновый ангидрид, с селективно гидрогенизованным стирольным блок-сополимером. Предпочтительными соединениями кислот являются ненасыщенные
- 30 моно- и поликарбоновые кислоты (С<sub>3</sub>-С<sub>10</sub>), желательно, по меньшей мере, с одной олефиновой ненасыщенностью, и ангидриды, соли, сложные эфиры, эфиры и другие замещенные производные таких кислот. Примеры таких веществ включают малеиновую кислоту, фумаровую кислоту, итаконовую кислоту, цитраконовую кислоту, акриловую кислоту, акриловые полиэфиры, акриловый ангидрид, метакриловую кислоту, кротоновую кислоту, изокротоновую кислоту, мезаконовую кислоту, ангеликовую кислоту, малеиновый ангидрид, итаконовый ангидрид и цитраконовый ангидрид.
- 35 Предпочтительными мономерами для прививки к блок-сополимерам согласно настоящему изобретению являются малеиновый ангидрид, малеиновая кислота, фумаровая кислота и их производные.
- 40 Реакция прививки инициируется свободно-радикальным инициатором, который предпочтительно является органическим пероксидным соединением. Особо предпочтительными пероксидами являются 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексан (Lupersol 101), ди-трет-бутилпероксид, 2,5-диметил-2,5-ди-трет-бутилперокси-3-гексан (Lupersol 130), α,α'-бис(трет-бутилперокси)дизопропилбензол (VulCup R), или любой свободно-радикальный инициатор с коротким периодом полураспада в условиях обработки основного полимера. Для более полного списка таких соединений см. публикацию Modern Plastics, November 1971, pages 66-67, которая включена в настоящее описание посредством ссылки.

Привитый полимер может содержать приблизительно от 0,1 до приблизительно 10% масс., или приблизительно от 0,2 до приблизительно 7% масс., или приблизительно от 0,5 до приблизительно 5% масс. привитого мономера.

Амино-функционализированные блок-сополимеры могут быть получены

5 формированием кислотно-модифицированного блок-сополимера, как описано выше, с последующей взаимодействием этого полимера с аммиаком. Данную реакцию осуществляют в том же типе экструзионного оборудования, которое используют для прививки.

Функционализированный карбоновой кислотой блок-сополимер (стирольный блок),

10 к которому должна быть добавлена функциональность амина, преобразовывают в содержащий аминогруппу карбоксамид-функционализированный полимер путем взаимодействия с аммиаком в жидкофазном растворе в полярном разбавителе реакции или смеси полярных разбавителей реакции и инертного органического растворителя, то есть растворителя, который не вступает в реакцию ни с одним из веществ,

15 участвующих в реакции, с последующим применением тепла для преобразования первоначально созданных групп солей аммония в карбамоильные группы. В обычной методике функционализированный карбоновой кислотой блок-полимер растворяют в полярном разбавителе реакции и подвергают взаимодействию с безводным аммиаком. Аммиак предпочтительно присутствует в виде газообразного аммиака, который

20 подается в раствор полимера под избыточным давлением вплоть до приблизительно 150 psi (приблизительно 1 Мпа), предпочтительно вплоть до приблизительно 100 psi (приблизительно 0,69 Мпа). Аммиак обычно добавляют в раствор полимера при температуре приблизительно от 10°C до приблизительно 60°C путем барботирования при температуре окружающей среды. Первоначально образовавшуюся аммониевую

25 соль необязательно выделяют известными способами, такими как удаление растворителя или осаждение. Более удобно, однако, использовать аммониевую соль для непосредственного получения на месте карбамоил-функционализированного полимера. Это преобразование осуществляют путем нагревания промежуточного соединения аммониевой соли до повышенной температуры и давления. Карбамоил-

30 функционализированный полимер затем извлекают из смеси продуктов обычными способами, такими как селективная экстракция или осаждение нерастворителем, таким как метанол или изопропанол.

Карбамоил-функционализированные полимеры являются селективно гидрогенизованными блок-сополимерами, имеющими, в среднем, множество 35 карбамоильных фрагментов, т.е. групп -CONH<sub>2</sub>, в качестве заместителей атомов углерода ароматического кольца ароматической части молекулы полимера. Тем не менее, в условиях взаимодействия с аммиаком значительная часть, как правило, более чем приблизительно 60%, и зачастую, более чем приблизительно 80% карбокислотных групп будут преобразованы в карбамоильные фрагменты, так что карбамоил-40 функционализированный полимер будет содержать в среднем приблизительно от 5 до приблизительно 16 карбоксамидных групп на молекулу, чаще всего, приблизительно от 8 до приблизительно 15 карбоксамидных фрагментов на молекулу, случайно расположенных по всей ароматической части молекулы.

В. Сульфированные блок-сополимеры

45 В.1. Полимерная структура сульфированных блок-сополимеров

В одном варианте осуществления сульфированный блок-сополимер имеет, по меньшей мере, два концевых или внешних блока А и, по меньшей мере, один насыщенный внутренний блок В, где каждый блок А представляет собой полимерный блок,

устойчивый к сульфированию, и каждый блок В представляет собой полимерный блок, восприимчивый к сульфированию.

Предпочтительные структуры блок-сополимера имеют общую конфигурацию A-B-A, (A-B)<sub>n</sub>(A), (A-B-A)<sub>n</sub>, (A-B-A)<sub>n</sub>X, (A-B)<sub>n</sub>X, A-B-D-B-A, A-D-B-D-A, (A-D-B)<sub>n</sub>(A), (A-B-D)<sub>n</sub>(A), (A-B-D)<sub>n</sub>X, (A-D-B)<sub>n</sub>X или их смесь, где n является целым числом от 2 до примерно 30, X представляет собой остаток связующего агента, и блоки A, B и D определены ниже.

Наиболее предпочтительными структурами являются линейные структуры, такие как A-B-A, (A-B)2X, A-B-D-B-A, (A-B-D)2X, A-D-B-D-A и (A-D-B)2X, и радиальные структуры, такие как (A-B)<sub>n</sub>X и (A-D-B)<sub>n</sub>X, где n является целым числом от 3 до 6. Такие блок-сополимеры, как правило, получают путем анионной полимеризации, полимеризации, инициированной стабильным свободным радикалом, катионной полимеризации или полимеризации Циглера-Натта. Предпочтительно блок-сополимеры получают путем анионной полимеризации. Специалистам в данной области техники будет понятно, что в любой полимеризации полимерная смесь в дополнение к любым линейным и/или радиальным полимерам будет включать определенное количество диблок-сополимера A-B. Обнаружено, что соответствующие количества не оказывают вредного воздействия.

Блоки A представляют собой один или более сегментов, выбранные из полимеризованных (i) пара-замещенных стирольных мономеров, (ii) этилена, (iii) альфа-олефинов, содержащих от 3 до 18 атомов углерода; (iv) 1,3-циклодиеновых мономеров, (v) мономеров сопряженных диенов, имеющих содержание винила до гидрогенизации менее 35% мол., (vi) акриловых эфиров, (vii) метакриловых эфиров и (viii) их смесей. Если сегменты A представляют собой полимеры 1,3-циклодиена или сопряженных диенов, сегменты будут гидрогенизированы после полимеризации блок-сополимера и перед сульфированием блок-сополимера.

Пара-замещенные стирольные мономеры выбирают из пара-метилстирола, пара-этилстирола, пара-н-пропилстирола, пара-изопропилстирола, пара-н-бутилстирола, пара-втор-бутилстирола, пара-изобутилстирола, пара-трет-бутилстирола, изомеров пара-децилстирола, изомеров пара-додецилстирола и смеси указанных выше мономеров. Предпочтительными пара-замещенными стирольными мономерами являются пара-трет-бутилстирол и пара-метилстирол, при этом пара-трет-бутилстирол является наиболее предпочтительным. Мономеры могут быть смесями мономеров, в зависимости от конкретного источника. Желательно, чтобы общая чистота пара-замещенных стирольных мономеров составляла, по меньшей мере, 90% масс., предпочтительно, по меньшей мере, 95% масс., и наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 98% масс. желаемого пара-замещенного стирольного мономера.

Когда блоки A являются этиленовыми полимерными сегментами, может быть полезным полимеризовать этилен способом Циглера-Натта, как описано в цитированной выше обзорной статье G.W. Coates et al., которая включена в настоящее описание посредством ссылки. Предпочтительно получать этиленовые блоки с использованием методов анионной полимеризации, как описано в патенте США 3450795, включенном в настоящее описание посредством ссылки. Значение молекулярной массы блока для таких этиленовых блоков обычно составляет приблизительно от 1000 до приблизительно 60000.

Когда блоки A являются полимерами альфа-олефинов, содержащих от 3 до 18 атомов углерода, такие полимеры получают способом Циглера-Натта, как описано в

цитированной выше обзорной статье G.W. Coates et al. Предпочтительными альфа-олефинами являются пропилен, бутилен, гексен или октен, при этом пропилен является наиболее предпочтительным. Значение молекулярной массы блока для каждого из таких альфа-олефиновых блоков обычно составляет приблизительно от 1000 до

5 приблизительно 60000.

Когда блоки А являются гидрогенизованными полимерами 1,3-циклоценовых мономеров, такие мономеры выбирают из группы, состоящей из 1,3-циклогексадиена, 1,3-цикlopентадиена и 1,3-циклооктадиена. Предпочтительно циклоценовый мономер представляет собой 1,3-циклогексадиен. Полимеризация таких циклоценовых

10 мономеров раскрыта в патенте США 6699941, который включен в настоящее описание посредством ссылки. При использовании циклоценовых мономеров будет необходимо гидрогенизировать блоки А, так как негидрогенизованные полимеризованные циклоценовые блоки восприимчивы к сульфированию. Соответственно, после синтеза блока А с 1,3-циклоценовыми мономерами блок-сополимер будет гидрогенизирован.

15 Когда блоки А представляют собой гидрогенизованные полимеры сопряженных ациклических диенов, имеющих содержание винила до гидрогенизации менее 35% мол., предпочтительно, чтобы сопряженный диен представлял собой 1,3-бутадиен.

Необходимо, чтобы содержание винила в полимере до гидрогенизации было менее 35% мол., предпочтительно менее 30% мол. В некоторых вариантах осуществления

20 содержание винила в полимере до гидрогенизации будет менее чем 25% мол., наиболее предпочтительно менее 20% мол., и даже менее чем 15% мол., при этом одним из более выгодных значений содержания винилового полимера до гидрогенизации является менее 10% мол. Таким образом, блоки А будут иметь кристаллическую структуру, похожую на кристаллическую структуру полиэтилена. Такие структуры блока А описаны

25 в патенте США 3670054 и в патенте США 4107236, каждый из которых включен в настоящее описание посредством ссылки.

Блоки А также могут быть полимерными сегментами акриловых эфиров или метакриловых эфиров. Такие полимерные блоки могут быть получены согласно способам, описанным в патенте США 6767976, который включен в настоящее описание

30 посредством ссылки. Конкретные примеры метакрилового эфира включают сложные эфиры первичного спирта и метакриловой кислоты, такие как метилметакрилат, этилметакрилат, пропилметакрилат, н-бутилметакрилат, изобутилметакрилат, гексилметакрилат, 2-этилгексилметакрилат, додецилметакрилат, лаурилметакрилат, метоксиэтилметакрилат, диметиламиноэтилметакрилат, диэтиламиноэтилметакрилат,

35 глицидилметакрилат, триметоксисилилпропилметакрилат, трифторметилметакрилат, трифторэтилметакрилат; сложные эфиры вторичного спирта и метакриловой кислоты, такие как изопропилметакрилат, циклогексилметакрилат и изборнилметакрилат; и сложные эфиры третичного спирта и метакриловой кислоты, такие как трет-бутилметакрилат. Конкретные примеры акриловых эфиров включают сложные эфиры

40 первичного спирта и акриловой кислоты, такие как метилакрилат, этилакрилат, пропилакрилат, н-бутилакрилат, изобутилакрилат, гексилакрилат, 2-этилгексилакрилат, додецилакрилат, лаурилакрилат, метоксиэтилакрилат, диметиламиноэтилакрилат, диэтиламиноэтилакрилат, глицидилакрилат, триметоксисилилпропилакрилат, трифторметилакрилат, трифторэтилакрилат; сложные эфиры вторичного спирта и

45 акриловой кислоты, такие как изопропилакрилат, циклогексилакрилат и изборнилакрилат; и сложные эфиры третичного спирта и акриловой кислоты, такие как трет-бутилакрилат. При необходимости, в качестве исходного вещества или исходных веществ вместе с (мет)акриловым эфиром могут быть использованы один

или более других анионных полимеризуемых мономеров. Примеры анионного полимеризуемого мономера, который может быть необязательно использован, включают метакриловые или акриловые мономеры, такие как триметилсилилметакрилат, N,N-диметилметакриламид, N,N-дизопропилметакриламид, N,N-диэтилметакриламид, 5 N,N-метилэтилметакриламид, N,N-ди-трет-бутилметакриламид, триметилсилилакрилат, N,N-диметилакриламид, N,N-дизопропилакриламид, N,N-метилэтилакриламид и N,N-ди-трет-бутилакриламид. Более того, могут быть использованы многофункциональные анионные полимеризуемые мономеры, имеющие в своей молекуле две или более метакриловых или акриловых структуры, такие как структуры метакрилового эфира 10 или структуры акрилового эфира (например, этиленгликольдиакрилат, этиленгликольдиметакрилат, 1,4-бутандиолдиакрилат, 1,4-бутандиолдиметакрилат, 1,6-гександиолдиакрилат, 1,6-гександиолдиметакрилат, триметиолпропантриакрилат и триметиолпропантиметакрилат).

В способах полимеризации, используемых для получения полимерных блоков 15 акрилового или метакрилового эфира, может быть использован только один из мономеров, например, (мет)акриловый эфир, либо два или более из них могут быть использованы в комбинации. Когда два или более мономеров используют в комбинации, любая форма сополимеризации, выбранная из случайной (статистической), блок-сополимеризации, конической блок-сополимеризации и подобных форм 20 сополимеризации, может быть осуществлена путем выбора условий, таких как комбинация мономеров и время добавления мономеров к полимеризационной системе (например, одновременное добавление двух или более мономеров, или раздельные добавления с заданным интервалом времени).

Блоки А могут содержать до 15% мол. виниловых ароматических мономеров, таких, 25 которые присутствуют в блоках В, далее рассматриваемые более подробно. В некоторых вариантах осуществления блоки А могут содержать до 10% мол., предпочтительно они будут содержать только до 5% мол., и особенно предпочтительно только до 2% мол. виниловых ароматических мономеров, как указано для блоков В. Тем не менее, в наиболее предпочтительных вариантах осуществления блоки А не будут содержать 30 виниловых мономеров, присутствующих в блоках В. Уровень сульфирования в блоках А может составлять от 0% мол. до 15% мол. от общего количества мономеров в блоке А. Специалистам в данной области техники будет понятно, что подходящие диапазоны включают любую комбинацию указанных молярных процентов, даже если определенная комбинация и диапазон при этом не перечислены.

Блоки В в каждом случае включают сегменты одного или более полимеризованных 35 виниловых ароматических мономеров, выбранных из незамещенного стирольного мономера, орто-замещенных стирольных мономеров, мета-замещенных стирольных мономеров, альфа-метилстирольного мономера, 1,1-дифенилэтиленового мономера, 1,2-дифенилэтиленового мономера и их смесей. В дополнение к мономерам и полимерам, 40 указанным выше, блоки В могут также включать полностью или частично гидрогенизованный сополимер такого мономера (мономеров) с сопряженным диеном, выбранным из 1,3-бутадиена, изопрена и их смесей, имеющий содержание винила от 20% мол. до 80% мол. Эти сополимеры с полностью или частично гидрогенизованными диенами могут быть статистическими сополимерами, 45 коническими сополимерами, блок-сополимерами или сополимерами с управляемым распределением. В одном предпочтительном варианте осуществления блоки В выборочно полностью или частично гидрогенированы и включают сополимер сопряженных диенов и виниловых ароматических мономеров, указанных в данном

пункте. В другом предпочтительном варианте осуществления блоки В представляют собой блоки незамещенного стирольного мономера, которые насыщены в силу природы мономера и не требуют дополнительной стадии гидрогенизации. Блоки В, имеющие управляемую структуру распределения, описаны в патенте США 7169848, который 5 включен в настоящее описание посредством ссылки. В патенте США 7169848 также раскрыто получение сульфированных блок-сополимеров. Блоки В, включающие стирольный блок, описаны в настоящем описании. В предпочтительном варианте осуществления блоки В получают из незамещенного стирола и не требуют отдельной стадии гидрогенизации.

10 В другом аспекте настоящего изобретения блок-сополимер включает, по меньшей мере, один блок D модификатора, увеличивающего ударную прочность, имеющий температуру стеклования менее 20°C. В одном варианте осуществления блок D модификатора, увеличивающего ударную прочность, представляет собой гидрогенизованный полимер или сополимер сопряженного диена, выбранного из 15 изопрена, 1,3-бутадиена и их смесей, причем бутадиеновая часть полимерного блока имеет содержание винила до гидрогенизации от 20% мол. до 80% мол., и полимерный блок имеет среднечисленную молекулярную массу от 1000 до 50000. В другом варианте осуществления блок D модификатора, увеличивающего ударную прочность, представляет собой акрилат или силиконовый полимер, имеющий среднечисленную 20 молекулярную массу от 1000 до 50000. В еще одном варианте осуществления блок D модификатора, увеличивающего ударную прочность, представляет собой полимерный блок изобутилена, имеющий среднечисленную молекулярную массу от 1000 до 50000.

Каждый блок А независимо имеет среднечисленную молекулярную массу приблизительно от 1000 до приблизительно 60000, и каждый блок В независимо имеет 25 среднечисленную молекулярную массу приблизительно от 10000 до приблизительно 300000. Предпочтительно каждый блок А имеет среднечисленную молекулярную массу от 2000 до 50000, более предпочтительно от 3000 до 40000 и наиболее предпочтительно от 3000 до 30000. Предпочтительно каждый блок В имеет среднечисленную молекулярную массу от 15000 до 250000, более предпочтительно от 20000 до 200000, и 30 наиболее предпочтительно от 30000 до 100000. Специалистам в данной области техники будет понятно, что подходящие диапазоны включают любую комбинацию заданных значений среднечисленной молекулярной массы, даже если конкретная комбинация и диапазон при этом не перечислены. Эти молекулярные массы наиболее точно определяются посредством измерения светорассеяния и выражаются как 35 среднечисленная молекулярная масса. Предпочтительно сульфированные полимеры имеют приблизительно от 8% мол. до приблизительно 80% мол., предпочтительно приблизительно от 10% мол. до приблизительно 60% мол. блоков А, более предпочтительно более чем 15% мол. блоков А, и наиболее предпочтительно приблизительно от 20% мол. до приблизительно 50% мол. блоков А.

40 Относительное количество виниловых ароматических мономеров, которые представляют собой незамещенные стирольные мономеры, орто-замещенные стирольные мономеры, мета-замещенные стирольные мономеры, альфа-метилстирольные мономеры, 1,1-дифенилэтиленовые мономеры и 1,2-дифенилэтиленовые мономеры, в сульфированном блок-сополимере составляет 45 приблизительно от 5% мол. до приблизительно 90% мол., предпочтительно приблизительно от 5% мол. до приблизительно 85% мол. В альтернативных вариантах осуществления это количество составляет приблизительно от 10% мол. до приблизительно 80% мол., предпочтительно приблизительно от 10% мол. до

приблизительно 75% мол., более предпочтительно приблизительно от 15% мол. до приблизительно 75% мол., и наиболее предпочтительно приблизительно от 25% мол. до приблизительно 70% мол. Специалистам в данной области техники будет понятно, что подходящие диапазоны включают любую комбинацию указанных молярных

5 процентов, даже если конкретная комбинация не перечислена в данном описании.

В предпочтительном варианте осуществления молярный процент виниловых ароматических мономеров, которые представляют собой незамещенный стирольный мономер, орто-замещенный стирольный мономер, мета-замещенный стирольный мономер, альфа-метилстирольный мономер, 1,1-дифенилэтиленовый мономер, и 1,2-  
10 дифенилэтиленовый мономер, в каждом блоке В составляет приблизительно от 10 до приблизительно 100% мол., предпочтительно приблизительно от 25 до приблизительно 100% мол., более предпочтительно приблизительно от 50 до приблизительно 100% мол., еще более предпочтительно приблизительно от 75 до приблизительно 100% мол. и  
15 наиболее предпочтительно 100% мол. Специалистам в данной области техники будет понятно, что подходящие диапазоны включают любую комбинацию заданных значений молярных процентов, даже если конкретная комбинация и диапазон при этом не перечислены.

Конкретные уровни сульфирования таковы, что каждый блок В содержит одну или более групп с сульфоновой функциональностью. Предпочтительные уровни

20 сульфирования составляют от 10 до 100% мол. по молярному проценту виниловых ароматических мономеров, которые представляют собой незамещенный стирольный мономер, орто-замещенный стирольный мономер, мета-замещенный стирольный мономер, альфа-метилстирольный мономер, 1,1-дифенилэтиленовый мономер и 1,2-дифенилэтиленовый мономер, в каждом блоке В, более предпочтительно приблизительно  
25 от 20% мол. до 95% мол., и наиболее предпочтительно приблизительно от 30% мол. до 90% мол. Специалистам в данной области техники будет понятно, что подходящие диапазоны сульфирования включают любую комбинацию заданных значений молярных процентов, даже если конкретная комбинация и диапазон при этом не перечислены.

Уровень сульфирования определяется путем титрования сухого образца полимера,  
30 который был повторно растворен в тетрагидрофуране, стандартизованным раствором NaOH в смешанном водно-спиртовом растворителе.

## B.2. Способ получения сульфированных блок-сополимеров

В соответствии с несколькими вариантами осуществления, описанными в настоящем описании, полученные выше гидрогенизированные блок-сополимеры сульфируют для  
35 получения продукта в виде сульфицированного полимера, который находится в растворенной форме и в мицеллярной форме.

Без связи с какой-либо конкретной теорией, существует убеждение, что мицеллярная структура сульфицированного блок-сополимера может быть описана как имеющая ядро, включающее сульфицированный блок или блоки, имеющие по существу количество  
40 остатков израсходованного сульфирующего агента, которое окружено устойчивым к сульфированию блоком или блоками, которые, в свою очередь, разбухли от органического негалогенированного алифатического растворителя. Как будет более подробно описано ниже, сульфицированные блоки являются сильно полярными из-за присутствия сульфокислотных и/или сульфоэфирных функциональных групп.  
45 Соответственно, такие сульфицированные блоки изолированы в ядре, в то время как внешние устойчивые к сульфированию блоки образуют оболочку, которая сольватирована негалогенированным алифатическим растворителем. В дополнение к образованию дискретных мицелл, также может иметь место образование полимерных

агрегатов. Без связи с какой-либо конкретной теорией, полимерные агрегаты могут быть описаны как дискретные или недискретные структуры, образующиеся в результате ассоциации полимерных цепочек иными способами, чем описанные для мицелл и/или слабо агрегированных групп из двух или более дискретных мицелл. Соответственно,

5 сольватированный сульфированный блок-сополимер в мицеллярной форме может включать дискретные мицеллы и/или агрегаты мицелл, и такой раствор необязательно может включать агрегированные полимерные цепи, имеющие структуры, отличные от мицеллярной структуры.

Мицеллы могут быть образованы в результате сульфирования или, альтернативно,

10 блок-сополимер может организовываться в мицеллярную структуру до сульфирования.

В некоторых вариантах осуществления для образования мицелл могут быть использованы способы сульфирования, описанные в патентной заявке WO 2008/089332. Для получения сульфированных стирольных блок-сополимеров полезны способы, описанные в патенте США 7737224.

15 После полимеризации полимер может быть сульфирован с использованием сульфирующего реагента, такого как ацилсульфат, по меньшей мере, в одном негалогенированном алифатическом растворителе. В некоторых вариантах осуществления исходный полимер может быть сульфирован после выделения из реакционной смеси, полученной в результате производства исходного полимера 20 (предшественника), промывки и сушки. В некоторых других вариантах осуществления исходный полимер может быть сульфирован без выделения из реакционной смеси, полученной в результате производства исходного полимера.

а) Растворитель

Органический растворитель предпочтительно представляет собой 25 негалогенированный алифатический растворитель и содержит первый негалогенированный алифатический растворитель, который служит для сольватирования одного или более устойчивых к сульфированию блоков или несульфированных блоков сополимера. Первый негалогенированный алифатический растворитель может включать замещенные или незамещенные циклические алифатические углеводороды, имеющие 30 приблизительно от 5 до 10 атомов углерода. Неограничивающие примеры включают циклогексан, метилциклогексан, циклопентан, циклогептан, циклооктан и их смеси. Наиболее предпочтительными растворителями являются циклогексан, циклопентан и 35 метилциклогексан. Первый растворитель также может быть тем же самым растворителем, который используется в качестве полимеризационного растворителя для анионной полимеризации полимерных блоков.

В некоторых вариантах осуществления блок-сополимер может быть в мицеллярной форме до сульфирования даже в случае использования только первого растворителя. Добавление второго негалогенированного алифатического растворителя в раствор первоначального полимера в первом негалогенированном алифатическом растворителе 40 может привести к или помочь "предварительному формированию" полимерных мицелл и/или других полимерных агрегатов. Второй негалогенированный растворитель, с другой стороны, предпочтительно выбирают таким образом, чтобы он смешивался с первым растворителем, но являлся плохим растворителем для блока первоначального полимера, восприимчивого к сульфированию, в диапазоне температур способа, а также 45 не препятствовал реакции сульфирования. Другими словами, предпочтительно, чтобы блок первоначального полимера, восприимчивый к сульфированию, был по существу нерастворим во втором негалогенированном растворителе в диапазоне температур способа. В случае, когда блок первоначального полимера, восприимчивый к

сульфированию, представляет собой полистирол, подходящие растворители, которые являются плохими растворителями для полистирола и могут быть использованы в качестве второго негалогенированного растворителя, включают линейные и разветвленные алифатические углеводороды, имеющие вплоть до примерно 12 атомов углерода, например, гексан, гептан, октан, 2-этилгексан, изооктан, нонан, декан, парафиновые масла, смешанные парафиновые растворители и т.п. Одним предпочтительным примером второго негалогенированного алифатического растворителя является н-гептан.

Предварительно сформированные полимерные мицеллы и/или другие полимерные

агрегаты дают возможность процессу сульфирования полимера протекать по существу без предотвращения гелеобразования при значительно более высоких концентрациях, чем концентрации, которые могут быть достигнуты без добавления второго растворителя. Кроме того, такой подход позволяет по существу улучшить полезность более полярных ацилсульфатов, таких как С3 ацилсульфат (пропионилсульфат), с точки зрения коэффициента конверсии сульфирования полимера и минимизации побочных продуктов. Другими словами, этот подход может повысить полезность более полярных реагентов сульфирования. Такие ацилсульфаты описаны ниже.

b) Концентрация полимера

В соответствии с некоторыми вариантами осуществления высокие уровни

сульфирования стирола могут быть достигнуты таким образом, чтобы он был по существу свободен от выпадения полимера в осадок и от предотвращения гелеобразования в реакционной смеси, продукте реакции или и в том, и в другом, путем поддержания концентрации первоначального полимера ниже предельной концентрации первоначального полимера, по меньшей мере, на ранних стадиях сульфирования.

Специалистам в данной области техники будет понятно, что незначительные количества полимеров могут осаждаться на поверхностях в результате локального испарения растворителя в процессе обработки в смеси, которая по существу не содержит полимерного осадка. Например, в соответствии с некоторыми вариантами осуществления смесь считается по существу не содержащей полимерного осадка, когда не более 5% полимера в смеси выпадает в осадок.

Концентрация полимера, при которой может быть проведено сульфирование, зависит от состава исходного полимера, так как предельная концентрация, ниже которой полимерное гелеобразование является некритичным или незначительным, зависит от состава полимера. Как отмечалось выше, предельная концентрация может также

зависеть от других факторов, таких как конкретный растворитель или смесь растворителей и желаемая степень сульфирования. Как правило, концентрация полимера находится в диапазоне приблизительно от 1% масс. до приблизительно 30% масс., предпочтительно приблизительно от 1% масс. до приблизительно 20% масс., альтернативно, приблизительно от 1% масс. до приблизительно 15% масс., альтернативно, приблизительно от 1% масс. до приблизительно 12% масс. или, альтернативно, приблизительно от 1% масс. до приблизительно 10% масс. по общей массе реакционной смеси, которая предпочтительно по существу не содержит галогенированных растворителей. Специалистам в данной области техники будет понятно, что подходящие диапазоны включают любую комбинацию заданных значений массовых процентов, даже если конкретная комбинация и диапазон при этом не перечислены.

В соответствии с некоторыми вариантами осуществления описываемой методологии начальная концентрация первоначального блок-сополимера или смеси первоначальных

блок-сополимеров должна поддерживаться ниже предельной концентрации первоначального полимера (полимеров), альтернативно, в диапазоне приблизительно от 0,1% масс. до концентрации, которая меньше предельной концентрации первоначального полимера (полимеров), альтернативно, приблизительно от 0,5% масс.

- 5 до концентрации, которая меньше предельной концентрации первоначального полимера (полимеров), альтернативно, приблизительно от 1,0% масс. до концентрации, которая приблизительно на 0,1% масс. меньше предельной концентрации первоначального полимера (полимеров), альтернативно, приблизительно от 2,0% масс. до концентрации, которая приблизительно на 0,1% масс. меньше предельной концентрации
- 10 первоначального полимера (полимеров), альтернативно, приблизительно от 3,0% масс. до концентрации, которая приблизительно на 0,1% масс. меньше предельной концентрации первоначального полимера (полимеров), альтернативно, приблизительно от 5,0% масс. до концентрации, которая приблизительно на 0,1% масс. меньше предельной концентрации первоначального полимера (полимеров), по общей массе
- 15 реакционной смеси. Специалистам в данной области техники будет понятно, что подходящие диапазоны включают любую комбинацию заданных значений массовых процентов, даже если конкретная комбинация и диапазон при этом не перечислены.

По меньшей мере, в некоторых вариантах осуществления поддержание концентрации полимера ниже предельной концентрации может привести к реакционным смесям с

- 20 пониженными концентрациями побочной карбоновой кислоты по сравнению с условиями более высокой концентрации, которые приводят к гелеобразованию.

Специалистам в данной области техники будет понятно, однако, что в процессе производства сульфированного полимера в некоторых вариантах осуществления настоящей методологии, особенно в полупериодическом или непрерывном

- 25 производственном процессе, общая концентрация полимера (полимеров) в реакционной смеси может быть выше предельной концентрации первоначального полимера.

с) Сульфирующий агент

В соответствии с несколькими вариантами осуществления для сульфирования полимеризованного блок-сополимера может быть использован ацилсульфат. Ацильная

- 30 группа предпочтительно является производной от линейной, разветвленной или циклической карбоновой кислоты, ангидрида или хлорангидрида с количеством атомов углерода от 2 до 8, альтернативно, от 3 до 8, альтернативно, от 3 до 5, или их смесью. Предпочтительно эти соединения не содержат неароматических двойных углерод-углеродных связей, гидроксильных групп или любой другой функциональности, которая

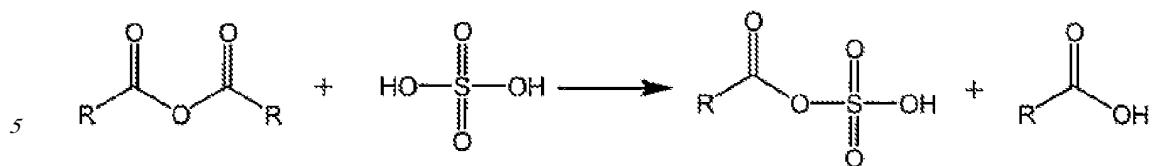
- 35 реагирует с ацилсульфатом или легко разлагается в условиях реакции сульфирования. Например, ацильные группы, которые имеют алифатические четвертичные атомы углерода в альфа-положении от карбонильной функциональности (например, ацилсульфат, полученный из триметилуксусного ангидрида), по всей видимости, легко разлагаются в ходе реакции сульфирования полимера и предпочтительно не должны

- 40 использоваться в описываемой методологии. Кроме того, в список полезных ацильных групп для образования ацилсульфата в настоящей методологии включены ацильные группы, полученные из ароматических карбоновых кислот, ангидридов и хлорангидридов, таких как бензойный ангидрид и фталевый ангидрид. Более предпочтительно ацильную группу выбирают из ацетила, пропионила, н-бутирила и изобутирила. Наиболее

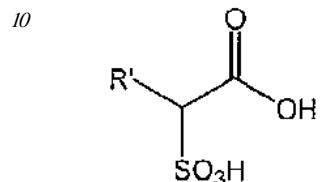
- 45 предпочтительно ацильная группа представляет собой изобутирил. Было обнаружено, что изобутирилсульфат может обеспечить высокую степень сульфирования полимера и относительно минимальное образование побочных продуктов.

Образование ацилсульфата из ангидрида карбоновой кислоты и серной кислоты

может быть представлено следующей реакцией:



Ацилсульфаты подвергаются медленному разложению в ходе реакции сульфирования, образуя альфа-сульфированные карбоновые кислоты следующей формулы:



15 В одном варианте осуществления описываемой методологии ацилсульфатный реагент получают из ангидрида карбоновой кислоты и серной кислоты в отдельной реакции "предварительного создания", которая проводится перед добавлением к полимерному раствору негалогенированного алифатического растворителя. Реакция предварительного создания может быть проведена с использованием растворителя или без него. Когда 20 растворитель используется для предварительного создания ацилсульфата, растворитель предпочтительно является негалогенированным. Альтернативно, ацилсульфатный реагент может быть получен на месте взаимодействием в растворе полимера в негалогенированном алифатическом растворителе. В соответствии с этим вариантом осуществления настоящей методологии молярное отношение ангидрида к серной 25 кислоте может составлять приблизительно от 0,8 до приблизительно 2, предпочтительно приблизительно от 1,0 до приблизительно 1,4. Серная кислота, используемая в этом предпочтительном способе, предпочтительно имеет концентрацию приблизительно от 93% масс. до приблизительно 100% масс., и более предпочтительно имеет концентрацию приблизительно от 95% масс. до приблизительно 100% масс. Специалистам в данной 30 области техники будет понятно, что олеум может быть использован в качестве альтернативы серной кислоте в проводимой на месте реакции получения ацилсульфата, при условии, что крепость олеума достаточно низка, чтобы избежать или свести к минимуму непреднамеренное обугливание реакционной смеси.

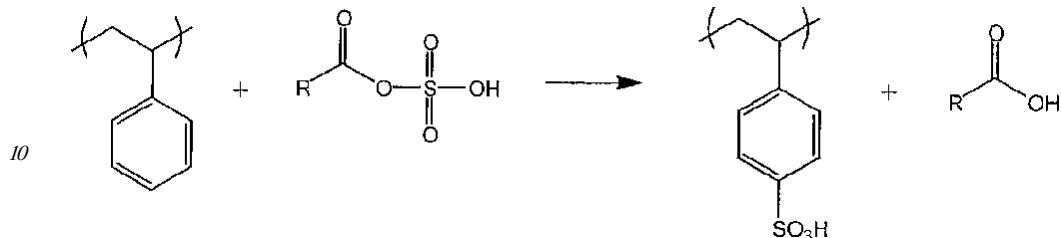
35 В другом варианте осуществления настоящей методологии ацилсульфатный реагент может быть получен из ангидрида карбоновой кислоты и олеума в реакции, которую проводят как отдельную реакцию "предварительного создания" перед добавлением к раствору полимера в алифатическом растворителе, и в которой крепость олеума находится в диапазоне приблизительно от 1% до приблизительно 60% свободного 40 триоксида серы, альтернативно, приблизительно от 1% до приблизительно 46% свободного триоксида серы, альтернативно, приблизительно от 10% до приблизительно 46% свободного триоксида серы, и в которой молярное отношение ангидрида к серной кислоте, присутствующей в олеуме, составляет приблизительно от 0,9 до приблизительно 1,2.

45 Дополнительно ацилсульфатный реагент может быть получен из ангидрида карбоновой кислоты посредством взаимодействия с любой комбинацией серной кислоты, олеума или триоксида серы. Кроме того, ацилсульфатный реагент может быть получен из карбоновой кислоты посредством взаимодействия с хлорсульфоновой кислотой, олеумом, триоксидом серы или любой их комбинацией. Более того, ацилсульфатный

реагент может быть также получен из хлорангидрида карбоновой кислоты посредством взаимодействия с серной кислотой. Альтернативно, ацилсульфат может быть получен из любой комбинации карбоновой кислоты, ангидрида и/или хлорангидрида.

Сульфирование повторяющихся стирольных полимерных блоков с ацилсульфатом

5 может быть представлено следующей реакцией:



Ацилсульфатный реагент, который может быть использован по отношению к количеству молей восприимчивых к сульфированию повторяющихся блоков мономера,

15 присутствует в полимерном растворе в количестве от очень низких уровней для слегка сульфированных полимерных продуктов до высоких уровней для сильно сульфированных полимерных продуктов. Молярное количество ацилсульфата может быть определено как теоретическое количество ацилсульфата, которое может быть получено данным способом, и которое диктуется лимитирующим реагентом в реакции.

20 Молярное отношение ацилсульфата к стирольным повторяющимся блокам (то есть, блокам, восприимчивым к сульфированию) в соответствии с некоторыми вариантами осуществления данной методологии может варьироваться приблизительно от 0,1 до приблизительно 2,0, альтернативно, приблизительно от 0,2 до приблизительно 1,3, альтернативно, приблизительно от 0,3 до приблизительно 1,0.

25 В соответствии, по меньшей мере, с некоторыми вариантами осуществления описываемой методологии степень сульфирования виниловых ароматических мономеров, восприимчивых к сульфированию в блок-сополимерах, больше, чем приблизительно 0,4 миллиэквивалента (мэкв) сульфокислоты на грамм сульфирированного полимера (0,4 мэкв/г), альтернативно, больше, чем приблизительно 0,6 мэкв

30 сульфокислоты на грамм сульфирированного полимера (0,6 мэкв/г), альтернативно, больше, чем приблизительно 0,8 мэкв сульфокислоты на грамм сульфирированного полимера (0,8 мэкв/г), альтернативно, больше, чем приблизительно 1,0 мэкв сульфокислоты на грамм сульфирированного полимера (1,0 мэкв/г), альтернативно, больше, чем приблизительно 1,4 мэкв сульфокислоты на грамм сульфирированного

35 полимера (1,4 мэкв/г). Например, после того, как первоначальные полимеры, описанные выше, сульфируются в соответствии со способами описываемой методологии, конкретные уровни сульфирования находятся там, где каждый блок В содержит одну или более групп сульфоновой функциональности. Предпочтительные уровни сульфирования составляют приблизительно от 10% мол. до приблизительно 100% мол.,

40 альтернативно, приблизительно от 20% мол. до 95% мол., альтернативно, приблизительно от 30% мол. до 90% мол., и альтернативно, приблизительно от 40% мол. до приблизительно 70% мол. по молярному проценту восприимчивых к

45 сульфированию виниловых ароматических мономеров в каждом блоке В, который может представлять собой, например, незамещенный стирольный мономер, орто-замещенный стирольный мономер, мета-замещенный стирольный мономер, альфа-метилстирольный мономер, 1,1-дифенилэтиленовый мономер, 1,2-дифенилэтиленовый мономер их производные или их смесь. Специалистам в данной области техники будет понятно, что подходящие диапазоны значений уровня сульфирования включают любую

комбинацию из указанных молярных процентов, даже если конкретная комбинация и диапазон при этом не перечислены.

Уровень или степень сульфирования сульфированного полимера может быть измерен с помощью ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и/или методами титрования,

известными специалистам в данной области техники, и/или с помощью метода, использующего два раздельных титрования, как описано ниже в примерах и может быть оценено специалистами в данной области техники. Например, раствор, полученный в результате использования способов настоящей методологии, может быть

проанализирован  $^1\text{H}$ -ЯМР при температуре приблизительно 60°C ( $\pm 20^\circ\text{C}$ ). Процент сульфирования стирола может быть рассчитан по интеграции ароматических сигналов в  $^1\text{H}$ -ЯМР спектре. В качестве другого примера, продукт реакции может быть проанализирован с помощью двух раздельных титрований ("метод двух титрований") для определения в стирольном полимере уровней сульфокислоты, серной кислоты и неполимерной побочной сульфокислоты (например, 2-сульфоалкилкарбоновой кислоты), с последующим расчетом степени сульфирования стирола на основе баланса массы. Альтернативно, уровень сульфирования может быть определен путем титрования сухого образца полимера, который был повторно растворен в тетрагидрофуране, стандартизованным раствором NaOH в смеси спирта и воды. В последнем случае, предпочтительно обеспечить тщательное удаление побочных кислот.

Хотя варианты осуществления для сульфирующих полимеров описаны выше в контексте ацилсульфатных реагентов, полезность других сульфирующих реагентов также рассматривается. Например, использование сульфирующих реагентов, полученных комплексированием/взаимодействием триоксида серы и фосфатных эфиров, таких как триэтилфосфат, было продемонстрировано в настоящей методологии. Химия таких сульфирующих реагентов достаточно известна в данной области техники, чтобы осуществить ароматическое сульфирование со значительными степенями включения сложного эфира алкила и сульфокислоты. Таким образом, полученные в результате сульфированные полимеры, вероятно, будут содержать как сульфокислоту, так и группы сложного эфира алкила и сульфокислоты. Другие рассматриваемые сульфирующие реагенты включают, но не ограничиваются этим, полученные взаимодействием или комплексированием триоксида серы с пентоксидом фосфора, полифосфорной кислотой, 1,4-диоксаном, триэтиламином и т.д.

d) Условия реакции

Реакцию сульфирования между ацилсульфатами и восприимчивыми к сульфированию блок-сополимерами, такими как содержащие ароматическую функциональность полимеры (например, стирольные блок-сополимеры), можно осуществлять при температуре реакции, находящейся в диапазоне приблизительно от 20°C до приблизительно 150°C, альтернативно, приблизительно от 20°C до приблизительно 100°C, альтернативно, приблизительно от 20°C до приблизительно 80°C, альтернативно, приблизительно от 30°C до приблизительно 70°C, альтернативно, приблизительно от 40°C до приблизительно 60°C (например, при температуре приблизительно 50°C). Время реакции может находиться в диапазоне приблизительно от менее 1 минуты до приблизительно 24 часов или дольше, в зависимости от температуры реакции. В некоторых предпочтительных ацилсульфатных вариантах осуществления, которые используют взаимодействие ангидрида карбоновой кислоты и серной кислоты на месте, начальная температура реакционной смеси может быть примерно такой же, как предполагаемая температура реакции сульфирования. Альтернативно, начальная температура может быть ниже предполагаемой температуры последующей реакции

сульфирования. В предпочтительном варианте осуществления ацилсульфат может быть получен на месте при температуре приблизительно от 20°C до приблизительно 40°C (например, при температуре приблизительно 30°C) в течение приблизительно от 0,5 до приблизительно 2 часов, альтернативно, приблизительно от 1 до приблизительно 1,5 часов, и затем реакционная смесь может быть нагрета до температуры приблизительно от 40°C до приблизительно 60°C для ускорения завершения реакции.

Хотя это и не требуется, необязательная стадия гашения реакции может быть проведена путем добавления гасителя, которым может быть, например, вода или гидроксилсодержащие соединения, такие как метанол, этанол или изопропанол. Как правило, на этой стадии количество добавляемого гасителя может быть, по меньшей мере, достаточным, чтобы прореагировать с остаточным непрореагировавшим ацилсульфатом.

В некоторых вариантах осуществления настоящей методологии сульфирование содержащего ароматическую функциональность полимера в негалогенированном алифатическом растворителе может быть осуществлено путем контакта содержащего ароматическую функциональность полимера с сульфирующим реагентом в периодической реакции или полупериодической реакции. В некоторых других вариантах осуществления настоящей методологии сульфирование может осуществляться в непрерывной реакции, которая может быть реализована, например, с помощью непрерывного реактора с мешалкой или с помощью последовательностей из двух или более непрерывных реакторов с мешалкой.

В результате сульфирования в негалогенированном алифатическом растворителе, например, ядра мицелл содержат восприимчивые к сульфированию блоки, имеющие сульфокислотную и/или сульфоэфирную функциональность, которые окружены внешней оболочкой, содержащей устойчивые к сульфированию блоки блок-сополимера.

Движущая сила этого фазового разделения (вызывающего образование мицелл) в растворе связывается со значительной разницей в полярности между сульфированным блоком (блоками) и несульфированными блоками сульфированного блок-сополимера. Несульфированные блоки свободно растворимы в негалогенированном алифатическом растворителе, например, в первом растворителе, описанном выше. С другой стороны, сульфированный полимерный блок (блоки) может сконцентрироваться в ядре мицеллы. Специалистам в данной области техники будет понятно, что образование мицелл зависит от различных факторов, включающих вид растворителя или системы растворителей. Также было обнаружено, что образование мицелл не является необходимым для получения пленок, описанных в данном описании.

### С. Композиции для покрытия и отливки пленки

Композиции для покрытия и отливки пленки по настоящему изобретению представляют собой дисперсии или растворы, содержащие жидкую фазу и

а) по меньшей мере, один стирольный блок-сополимер, который необязательно

функционализирован функциональными группами, отличными от сульфокислотных или сульфоэфирных функциональных групп,

б) по меньшей мере, один сульфированный блок-сополимер, имеющий, по меньшей мере, один концевой блок А и, по меньшей мере, один внутренний блок В, где каждый блок А по существу не содержит сульфокислотных или сульфоэфирных функциональных групп, и каждый блок В представляет собой полимерный блок, содержащий приблизительно от 10% мол. до приблизительно 100% мол. сульфокислотных или сульфоэфирных функциональных групп по количеству восприимчивых к сульфированию мономерных звеньев блока В, и

где (а) и (б) присутствуют в массовом соотношении приблизительно от 0,1:1 до приблизительно 10:1.

В некоторых вариантах осуществления композиции получают путем создания раствора или дисперсии одного из компонентов (а) и (б) и диспергирования или 5 растворения соответствующих количеств других компонентов (а) и (б) в растворе или дисперсии первого компонента.

В других вариантах осуществления каждого из компонентов (а) и (б) готовят в отдельном растворе или дисперсии и отдельные растворы или дисперсии компонентов (а) и (б) смешивают в соответствующих количествах.

10 В некоторых вариантах осуществления дисперсии или растворы компонентов (а) и/или (б) представляют собой дисперсии или растворы блок-сополимеров в одной или нескольких жидкостях (жидкой фазе), подходящих в качестве диспергатора или растворителя. Подходящими жидкостями являются любые жидкости, которые являются 15 инертными по отношению к компонентам (а) и (б) композиции в условиях формирования и использования композиции и, таким образом, могут быть протонными или апротонными и могут быть полярными или неполярными. Характер и состав жидкой фазы, как правило, не критичны, пока жидкая фаза способна растворять или 20 диспергировать компоненты (а) и (б) до степени, которая достаточна для достижения адекватной однородности композиции для покрытия или отливки пленки. Специалистам в данной области техники будет понятно, что жидкая фаза может быть составлена из диспергаторов и/или растворителей, имеющих одинаковую или различную полярность и/или протонность.

В некоторых вариантах осуществления жидкая фаза содержит один или более 25 апротонных органических растворителей. Подходящие апротонные органические растворители включают, например, необязательно галогенированные углеводороды, имеющие от 4 до 12 атомов углерода. Углеводороды могут быть с прямой цепью, разветвленной цепью или моно- или полициклическими и могут содержать линейные, разветвленные, а также моно- или полициклические углеводородные группы, такие как, например, линейный, разветвленный или циклический пентан, (моно, ди или три) 30 метилцикlopентан, (моно, ди или три)этилцикlopентан, линейный, разветвленный или циклический гексан, (моно, ди или три)метилциклогексан, (моно, ди или три) этилциклогексан, линейный, разветвленный или циклический гептан, линейный, разветвленный или (моно или би)циклический октан, 2-этилгексан, изооктан, нонан, декан, парафиновые масла, смешанные парафиновые растворители, и т.п.

35 В некоторых конкретных вариантах осуществления неполярная жидкая фаза включает, по меньшей мере, один растворитель, выбранный из циклогексана, метилциклогексана, цикlopентана, циклогептана, циклооктана и их смесей, при этом наиболее предпочтительными являются циклогексан и/или цикlopентан, и/или метилциклогексан.

40 В дальнейших конкретных вариантах осуществления неполярная жидкая фаза образуется, по меньшей мере, двумя апротонными растворителями, каждый из которых предпочтительно является негалогенированным. В дальнейших конкретных вариантах осуществления неполярная жидкая фаза включает, по меньшей мере, один растворитель, выбранный из гексана, гептана, октана и их смесей, смешанный с циклогексаном и/или 45 метилциклогексаном.

В некоторых вариантах осуществления жидкая фаза включает один или более протонных или апротонно-полярных растворителей, которые предпочтительно являются негалогенированными. Подходящие протонные или апротонно-полярные растворители,

которые предпочтительно являются негалогенированными, включают, например, воду и протонные или апротонно-полярные органические растворители, такие как спирт, например, метанол, этанол и т.п.; карбоновую кислоту, например, муравьиную кислоту, уксусную кислоту, пропионовую кислоту и т.п., сложный эфир, например, метил-трет-5 бутиловый эфир, тетрагидрофуран (ТГФ), диоксан и т.п., эфир, например, этилацетат и т.п., кетон, например, метилизобутилкетон (МИВК) и т.п., формамид, например, диметилформамид (ДМФА) и т.п., сульфоксид, например, диметилсульфоксид (ДМСО) и т.п. Специалистам в данной области техники будет понятно, что растворитель, используемый для смешивания, диспергирования или растворения компонентов (а) и 10 (б), может быть единственным растворителем, т.е. водой или одним из указанных выше органических протонных или апротонно-полярных растворителей, или может быть комбинацией воды и одного или более органических растворителей, или может быть комбинацией одного или более органических растворителей.

В некоторых конкретных вариантах осуществления полярная жидккая фаза 15 представляет собой или содержит, по меньшей мере, один протонный полярный растворитель. В других конкретных вариантах осуществления полярная жидккая фаза представляет собой или содержит воду.

Концентрация компонентов (а) и (б) в жидкой фазе зависит от природы блок-20 сополимера и от таких факторов, как тип растворителя или смеси растворителей. Как правило, концентрация полимера находится в пределах диапазона приблизительно от 2% масс. до приблизительно 50% масс., альтернативно, приблизительно от 5% масс. до 25 приблизительно 40% масс., альтернативно, приблизительно от 7% масс. до приблизительно 30% масс., или в диапазоне приблизительно от 1% масс. до приблизительно 40% масс., альтернативно, приблизительно от 3% масс. до приблизительно 30% масс., альтернативно, приблизительно от 5% масс. до приблизительно 20% масс., в расчете на общую массу раствора дисперсии компонентов (а) и/или (б). Специалистам в данной области техники будет понятно, что подходящие диапазоны включают любую комбинацию указанных массовых процентов, даже если определенная комбинация и диапазон при этом не перечислены.

Диспергирование или растворение блок-сополимеров (а) или (б) в жидкой фазе для 30 получения дисперсии или раствора (а) или (б) достигается, например, путем объединения необходимых количеств блок-сополимера и растворителя или растворителей при температуре приблизительно от 20°C до температуры кипения используемого растворителя или растворителей. В общем, температура растворения или 35 диспергирования находится в диапазоне приблизительно от 20°C до приблизительно 80°C, альтернативно, приблизительно от 20°C до приблизительно 70°C, альтернативно, приблизительно от 20°C до приблизительно 60°C, альтернативно, приблизительно от 25°C до приблизительно 65°C, альтернативно, приблизительно от 25°C до приблизительно 60°C (например, приблизительно 50°C). Время диспергирования или 40 растворения может находиться в диапазоне приблизительно от менее 1 мин до приблизительно 24 час или более, в зависимости от температуры смеси.

В конкретном варианте осуществления дисперсия или раствор необязательно 45 функционализированного блок-сополимера (блок-сополимеров) (а) представляет собой раствор или дисперсию одного или нескольких стирольных блок-сополимеров и неполярной жидкой фазы и которые получают путем растворения или диспергирования одного или более необязательно функционализированных блок-сополимеров (а) в неполярной жидкой фазе.

В некоторых вариантах осуществления неполярная жидккая фаза состоит из одного

или более аprotонных неполярных растворителей, которые предпочтительно являются негалогенированными. Иллюстративные примеры включают углеводороды, имеющие от 4 до 12 атомов углерода. Углеводороды могут быть с прямой цепью, разветвленной цепью или моно- или полициклическими и могут содержать линейные, разветвленные, 5 а также моно- или полициклические углеводородные группы, такие как, например, линейный, разветвленный или циклический пентан, (моно, ди или три)метилцикlopентан, (моно, ди или три)этилцикlopентан, линейный, разветвленный или циклический гексан, (моно, ди или три)метилциклогексан, (моно, ди или три)этилциклогексан, линейный, разветвленный или циклический гептан, линейный, разветвленный или (моно или би) 10 циклический октан, 2-этилгексан, изооктан, нонан, декан, парафиновые масла, смешанные парафиновые растворители, и т.п.

В некоторых конкретных вариантах осуществления неполярная жидккая фаза включает, по меньшей мере, один растворитель, выбранный из циклогексана, метилциклогексана, цикlopентана, циклогептана, циклооктана и их смесей, при этом 15 наиболее предпочтительными являются циклогексан и/или цикlopентан, и/или метилциклогексан.

В дальнейших вариантах осуществления неполярная жидккая фаза образуется, по меньшей мере, двумя аprotонными растворителями, каждый из которых предпочтительно является негалогенированным. В дальнейших конкретных вариантах 20 осуществления неполярная жидккая фаза включает, по меньшей мере, один растворитель, выбранный из гексана, гептана, октана и их смесей, смешанный с циклогексаном и/или метилциклогексаном.

Концентрация необязательно функционализированного блок-сополимера (блок-сополимеров) (а) в неполярной жидкой фазе зависит от природы необязательно 25 функционализированного блок-сополимера (блок-сополимеров) (а), поскольку предельная концентрация, ниже которой полимерное гелеобразование является некритичным или незначительным, зависит от природы полимера. Предельная концентрация может также зависеть от других факторов, таких как вид конкретного растворителя или смеси растворителей. Как правило, концентрация полимера находится 30 в пределах диапазона приблизительно от 0,1% масс. до приблизительно 30% масс., альтернативно, приблизительно от 0,5% масс. до приблизительно 20% масс., альтернативно, приблизительно от 1% масс. до приблизительно 15% масс., альтернативно, приблизительно от 1% масс. до приблизительно 12% масс. или, альтернативно, приблизительно от 1% масс. до приблизительно 10% масс., в расчете 35 на общую массу реакционной смеси, которая предпочтительно по существу не содержит галогенированных растворителей. Специалистам в данной области техники будет понятно, что подходящие диапазоны включают любую комбинацию указанных массовых процентов, даже если определенная комбинация и диапазон при этом не перечислены.

40 В другом конкретном варианте осуществления дисперсия или раствор сульфированного блок-сополимера (блок-сополимеров) (б) представляет собой мицеллярный раствор сульфированного блок-сополимера (блок-сополимеров) и неполярной жидкой фазы и его получают путем растворения или диспергирования, по меньшей мере, одного сульфированного блок-сополимера, имеющего, по меньшей 45 мере, один концевой блок А и, по меньшей мере, один внутренний блок В, где каждый блок А по существу не содержит сульфокислотных или сульфоэфирных функциональных групп, и каждый блок В представляет собой полимерный блок, содержащий приблизительно от 10% мол. до приблизительно 100% мол. сульфокислотных или

сульфоэфирных функциональных групп по количеству мономерных звеньев, содержащихся в блоке В в неполярной жидкой фазе.

В некоторых вариантах осуществления неполярная жидкая фаза образована одним или более апротонными неполярными растворителями, которые предпочтительно

- 5 являются негалогенированными. Иллюстративные примеры включают углеводороды, имеющие от 4 до 12 атомов углерода. Углеводороды могут быть с прямой цепью, разветвленной цепью или моно- или полициклическими и могут содержать линейные, разветвленные, а также моно- или полициклические углеводородные группы, такие как, например, линейный, разветвленный или циклический пентан, (моно, ди или три) 10 метилцикlopентан, (моно, ди или три)этилцикlopентан, линейный, разветвленный или циклический гексан, (моно, ди или три)метилциклогексан, (моно, ди или три) этилциклогексан, линейный, разветвленный или циклический гептан, линейный, разветвленный или (моно или би)циклический октан, 2-этилгексан, изооктан, нонан, декан, парафиновые масла, смешанные парафиновые растворители, и т.п.

- 15 В некоторых конкретных вариантах осуществления неполярная жидкая фаза включает, по меньшей мере, один растворитель, выбранный из циклогексана, метилциклогексана, цикlopентана, циклогептана, циклооктана и их смесей, при этом наиболее предпочтительными являются циклогексан и/или цикlopентан, и/или метилциклогексан.

- 20 В дальнейших вариантах осуществления неполярная жидкая фаза образуется, по меньшей мере, двумя апротонными растворителями, каждый из которых предпочтительно является негалогенированным. В дальнейших конкретных вариантах осуществления неполярная жидкая фаза включает, по меньшей мере, один растворитель, выбранный из гексана, гептана, октана и их смесей, смешанный с циклогексаном и/или 25 метилциклогексаном.

- 25 Концентрация сульфированного блок-сополимера (блок-сополимеров) (b) в неполярной жидкой фазе зависит от состава полимера с сульфирированным блоком, поскольку предельная концентрация, ниже которой полимерное гелеобразование является некритичным или незначительным, зависит от состава полимера. Предельная 30 концентрация может также зависеть от других факторов, таких, как вид конкретного растворителя или смеси растворителей. Как правило, концентрация полимера находится в пределах диапазона приблизительно от 0,1% масс. до приблизительно 30% масс., альтернативно, приблизительно от 0,5% масс. до приблизительно 20% масс., альтернативно, приблизительно от 1% масс. до приблизительно 15% масс., 35 альтернативно, приблизительно от 1% масс. до приблизительно 12% масс. или, альтернативно, приблизительно от 1% масс. до приблизительно 10% масс., в расчете на общую массу реакционной смеси, которая предпочтительно по существу не содержит галогенированных растворителей. Специалистам в данной области техники будет понятно, что подходящие диапазоны включают любую комбинацию указанных 40 массовых процентов, даже если определенная комбинация и диапазон при этом не перечислены.

Альтернативно, мицеллярный раствор/дисперсия сульфированного блок-сополимера могут быть получены сульфированием соответствующего предшественника блок-сополимера вышеописанным образом.

- 45 Композиция для покрытия и отливки пленки по настоящему изобретению предпочтительно получают путем подготовки компонентов (а) и (b) в отдельных растворах или дисперсиях и смешивания этих растворов и/или дисперсий, т.е. путем добавления раствора или дисперсии компонента (а) к раствору или дисперсии

компонента (b), путем добавления раствора или дисперсии компонента (b) к раствору или дисперсии компонента (a), или путем отдельного, но одновременного добавления раствора или дисперсии компонента (a) и раствора или дисперсии компонента (b) к жидкой фазе. Растворы или дисперсии компонентов (a) и (b) обычно соединяют при 5 комнатной температуре (приблизительно от 20°C до 25°C). Было отмечено, что в некоторых случаях комбинация растворов и/или дисперсий компонентов (a) и (b) может вызвать повышение температуры. Специалистам в данной области техники будет понятно, что повышением температуры можно управлять посредством скорости, с 10 которой один из растворов и/или дисперсий компонентов (a) и (b) объединяют с другим раствором или дисперсией, а также посредством охлаждения.

После объединения раствора или дисперсии компонента (a) и раствора или дисперсии компонента (b) вязкость может снизиться. В некоторых случаях снижение вязкости является времененным. Специалистам в данной области техники будет понятно, что уменьшения вязкости, которое может влиять на обработку композиции для покрытия 15 и отливки пленки, можно избежать путем использования растворов или дисперсий более высокой концентрации.

Было отмечено, что качество пленки может зависеть от однородности композиции для покрытия и отливки пленки. Таким образом, смешивание дисперсий или растворов компонентов (a) и (b) преимущественно следует проводить с помощью соответствующего 20 оборудования для смешивания или гомогенизаторов, известных в данной области техники. В большинстве вариантов осуществления обычных процедур смешивания в резервуаре или трубе будет достаточно для получения композиции адекватной однородности. В некоторых вариантах осуществления может быть выгодно смешивать дисперсию или раствор компонентов (a) и (b) в обычном гомогенизаторе. Специалистам 25 в данной области техники будет понятно, что тщательность перемешивания также можно уменьшить за счет уменьшения количества компонентов (a) и/или (b) в их соответствующих растворах или дисперсиях, и/или в композиции, содержащей компоненты (a) и (b). Выбор подходящего оборудования и концентраций будет в целом зависеть от экологических и экономических факторов.

### 30 С.1. Необязательные добавки

Дисперсии для покрытия в соответствии с настоящим изобретением, с целью облегчения получения и/или использования композиции для покрытия или отливки пленки, или с целью изменения свойств полученного покрытия или пленки, могут включать дополнительные добавки, известные в данной области техники, например, 35 поверхностно-активные вещества, модификаторы вязкости, пластификаторы, стабилизаторы для защиты полимерных цепей от деградации, например, вызванной ультрафиолетовыми лучами или окислением, наполнители, красители и матирующие вещества или делистранны.

Подходящие пластификаторы включают эфирные производные таких кислот и 40 ангидридов, как адипиновая кислота, азелаиновая кислота, бензойная кислота, лимонная кислота, димерные кислоты, фумаровая кислота, изомасляная кислота, изофталевая кислота, лауриновая кислота, линолевая кислота, малеиновая кислота, малеиновый ангидрид, мелиссиновая кислота, миристиновая кислота, олеиновая кислота, пальмитиновая кислота, фосфорная кислота, фталевая кислота, рицинолеиновая кислота, 45 себациновая кислота, стеариновая кислота, янтарная кислота, 1,2-бензодикарбоновая кислота, и т.п., и их смеси. Также подходящими являются эпоксидированные масла, производные глицерина, парафиновые производные, производные сульфокислот и т.п., а также их смеси друг с другом и с вышеуказанными производными. Конкретные

примеры таких пластификаторов включают диэтилгексиладипат, гептилнониладипат, диизодециладипат, сложные полиэфиры адипиновой кислоты, продаваемые компанией Solutia под названием Santicizer series, дикаприладипат, диметилазелат, 5 диэтиленгликольдибензоат и дипропиленгликольдибензоат (такие как эфиры K-Flex™ производства компании Noveon, Inc.), полиэтиленгликольдибензоат, 2,2,4-триметил-1,3-пентандиолмоноизобутиратбензоат, 2,2,4-триметил-1,3-пентандиолдизобутират, метил(или этил, или бутил)фталилэтилгликолят, триэтилцитрат, диглицерилфумарат, 2,2,4-триметил-1,3-пентандиолдизобутират, метиллаурат, метиллиноволеат, ди-н-бутилмалеат, трикаприлтримеллитат, гептилнонилтримеллитат, триизодецилтримеллитат, 10 триизононилтримеллитат, изопропилмиристат, бутилолеат, метилпальмитат, трикрезилфосфат, диметилфталат, диэтилфталат, диглицерилфталат, диизодецилфталат, гептилнонилфталат, диундекилфталат, дитридецилфталат, дициклогексилфталат, дифенилфталат, бутилбензилфталаты, такие как н-бутилбензиловый эфир о-фталевой кислоты, 15 изодецилбензилфталат, алкил( $C_7/C_9$ )бензилфталат, диметоксиэтилфталат, 7-(2,6,6,8-тетраметил-4-оксо-3-оксононил)бензилфталат, ди-2-этилгексилсебацат, бутилтрицинолеат, диметилсебацат, метилстеарат, диэтилсукцинат, бутилфенилметиловый эфир 1,2-бензодикарбоновой кислоты, эпоксидированное льняное масло, глицеринтриацетат, 20 хлорпаффины, имеющие приблизительно от 40% до приблизительно 70% хлора, о,п-толуолсульфонамид, N-этил-п-толуолсульфонамид, N-циклогексил-п-толуолсульфонамид, сульфонамид-формальдегидные смолы, и тому подобное, а также их смеси. Другие подходящие пластификаторы, известные специалистам в данной области техники, включают касторовое масло, подсолнечное масло, соевое масло, ароматический нефтяной конденсат, частично гидрогенизованные терфенилы, 25 силиконовые пластификаторы, такие как диметиконсополиоловые эфиры, диметиконоловые эфиры, силиконовые карбоксилаты, гербетовые эфиры и т.п., по отдельности или в смеси с другими пластификаторами.

Дибензоатные эфиры представляют особый интерес в гигиенических применениях в качестве замены более вредных компонентов. Дибензоатные эфиры увеличивают гибкость пленки и повышают устойчивость высушенной пленки к влаге. Подходящие дибензоатные эфиры включают перечисленные выше, а также предпочтительные сложные эфиры п-аминобензойной кислоты (PABA), которые, как известно, поглощают УФ (ультрафиолетовое) излучение в УФ диапазоне или области спектра.

Примеры подходящих реактивных пластификаторов включают составы и смеси, 35 содержащие этиленовую ненасыщенность, такие как триаллилтримеллитат (TATM), Stepanol PD-200LV (смесь (1) ненасыщенного масла и (2) полиэфирдиольного продукта реакции о-фталевой кислоты и диэтиленгликоля от Stepan Company), и т.п., а также их смеси. Другие подходящие реактивные пластификаторы включают эпоксидированные пластификаторы, в том числе некоторые монофункциональные и полифункциональные 40 глицидиловые эфиры, такие как Helioxy™ Modifier 505 (полиглицидиловый эфир касторового масла) и Helioxy™ Modifier 71 (диглицидиловый эфир димерной кислоты) производства Shell Chemical Company, и т.п., а также их смеси.

Примеры подходящих антипиреновых пластификаторов включают пластификаторы на основе фосфора, такие как циклические фосфаты, фосфиты, и эфиры фосфорной 45 кислоты, например Pliabrac™ TCP (трикрезилфосфат), Pliabrac™ TXP (триксиленилфосфат), Antiblaze™ N (циклические эфиры фосфорной кислоты), Antiblaze™ TXP (смоляная кислота, крезол, ксилил, фенолфосфаты), и Antiblaze™ 524 (триксилилфосфат) производства компании Albright & Wilson Americas; Firemaster™ BZ

54 (галогенированные арилэфиры) производства компании Great Lakes Chemicals; хлорированный бифенил, 2-этилгексилдифенилфосфат, изодецилдифенилфосфат, трифенилфосфат, крезилдифенилфосфат, п-трет-бутилдифенилфосфат, трифенилфосфит и т.п. Другие примеры пластификаторов на основе фосфора включают 5 хлорированные алкилфосфатные эфиры, такие как *Antiblaze*™ 100 (хлоралкилдифосфатный эфир) производства компании Albright & Wilson Americas; алкилфосфаты и фосфиты, такие как трибутилфосфат, три-2-этилгексилфосфат и триизооктилфосфит; другие органофосфаты и органофосфиты, такие как трибутоксиэтилфосфат, другие фосфаты и фосфонаты, такие как хлорированный 10 дифосфат и хлорированный полифосфонат, и т.п. Смеси также могут быть использованы.

15 Примеры подходящих увлажняющих, эмульсионирующих и кондиционирующих пластификаторов включают эфиры алcoxилированных жирных спиртов и фосфорной кислоты, такие как олеат-2-фосфат, олеат-3-фосфат, олеат-4-фосфат, олеат-10-фосфат, олеат-20-фосфат, цетет-8-фосфат, цетеарет-5-фосфат, цетеарет-10-фосфат, PPG цетет-10-фосфат и т.п., а также их смеси.

20 В некоторых вариантах осуществления один или более антиоксидантов, выбранных из антиоксидантов на основе трет-бутилированных фенолов, поглотителей УФ-излучения на основе бензотриазолов и светостабилизаторов на основе затрудненных аминов (hindered amine light stabilisers, HALS) используются на уровне приблизительно от 0,1% масс. до приблизительно 0,4% масс. для каждого антиоксиданта.

25 Матирующие вещества или делюстранты обычно добавляют к композициям, которые предназначены для покрытия текстильных материалов, как правило, для того, чтобы уменьшить блеск поверхности и улучшить ее матовость, но они также могут уменьшать стремление покрытой поверхности прилипать или «блокироваться» к другой 30 поверхности, или к самой себе. Блокирование может произойти, например, когда мягкие или излишне липкие покрытия вступают в контакт с другими поверхностями под давлением или при повышенных температурах. Такие условия могут возникнуть, например, когда тугу намотанные рулоны ткани или пленки или сложенная стопкой одежда хранятся или перевозятся в условиях повышенной температуры или влажности, 35 или если обычно подходящие покрытия сильно деградировали, например, из-за гидролиза. Выбор матирующего вещества важен, потому что оно может иметь пагубное влияние на влагопаропроницаемость твердых мембран, особенно при высоких нагрузках. Если матирующие частицы слишком велики или грубы, или плохо смачиваются, они могут вызывать значительные дефекты, такие как проколы или трещины в покрытии, 40 что может увеличить влагопаропроницаемость пленки или покрытия, но, например, за счет их способности противостоять проникновению вредных химических веществ и газов. И наоборот, если частицы слишком мелкие и упакованы близко друг к другу и образуют перекрывающиеся бляшки, они могут препятствовать потоку влаги и пара. В некоторых вариантах осуществления используются матирующие вещества на основе покрытой органикой осажденной диоксида кремния с размером частиц от 2 мкм до 5 мкм, например, от 2 мкм до 4 мкм, в количестве, например, приблизительно от 10% масс. до приблизительно 20% масс. от общей сухой массы блок-сополимерных компонентов (а) и (б).

45 Дополнительные добавки, например, красители, пигменты или антипирены, могут быть включены в дисперсии для покрытий по настоящему изобретению, прежде чем они будут использоваться как покрытия. Удешевляющие наполнители также могут быть включены, но обычно не используются в покрытиях с высокими эксплуатационными характеристиками и в пленках для WBF.

Более того, дисперсии для покрытий могут содержать добавки, такие как активаторы, отвердители, стабилизаторы, такие как Stabaxol™ P200, нейтрализующие агенты, загустители, коалесцирующие вещества, такие как ди(пропиленгликоль)метиловый эфир (DPM), агенты скольжения и смазки, антимикробные агенты, поверхностно-активные вещества, такие как Pluronic™ F68-LF и IGEPAL™ CO630 и силиконовые поверхно-активные вещества, металлы, антиоксиданты, УФ-стабилизаторы, антиозонанты и т.п., которые могут быть добавлены по мере необходимости до и/или во время обработки композиции для покрытия и отливки пленки по настоящему изобретению в готовую продукцию, как хорошо известно специалистам в данной области техники.

#### D. Пленки

Дисперсии или растворы по настоящему изобретению в целом могут иметь содержание твердых веществ вплоть до приблизительно 70% масс., хотя пленки необязательно могут изготавливаться из дисперсий, имеющих самые высокие уровни содержания твердых веществ. Однако дисперсии или растворы по настоящему изобретению, в которых уровни содержания твердых веществ и концентрации являются максимально возможными, выгодны для хранения или транспортировки дисперсий и растворов с точки зрения минимизации объема хранения и транспортных расходов. Кроме того, концентрированные дисперсии и растворы, предназначенные для хранения и/или транспортировки, желательно разбавлять перед конечным использованием до такого содержания твердых веществ или уровня вязкости, которые подходят для целей конкретного применения. Толщина изготавляемой пленки и способ нанесения композиции на подложку, как правило, диктуют уровень содержания твердых веществ в дисперсии и вязкость раствора. При получении пленок из дисперсии в соответствии с настоящим изобретением содержание твердых веществ в дисперсии обычно будет составлять от 5% масс. до приблизительно 60% масс., предпочтительно приблизительно от 10% масс. до приблизительно 50% масс., или приблизительно от 15% масс. до приблизительно 45% масс.

В целом компоненты (а) и (б) могут присутствовать в пленках в массовом

соотношении приблизительно от 0,1:1 до 10:1, или от 0,2:1 до 7:1, или от 0,5:1 до 5:1. Специалистам в данной области техники будет понятно, что подходящие диапазоны массовых соотношений включают любой диапазон, очерченный комбинацией из любых верхних и нижних пределов, даже если конкретная комбинация при этом не перечислена.

В некоторых конкретных вариантах осуществления пленок компоненты (а) и (б)

присутствуют в массовом соотношении от 4:1 до 1:4 или от 7:3 до 3:7. В других конкретных вариантах осуществления компоненты (а) и (б) присутствует в пленке в массовом соотношении от 1:4 до 1:2.

Толщина пленок для применений, описанных в настоящем описании, составляет, как правило, от 5 мкм до 100 мкм, например, от 10 мкм до 90 мкм, или от 15 мкм до 35 мкм.

#### D.1. Покрытия и изделия с покрытием

Дисперсии и растворы для покрытия по настоящему изобретению, как правило, используют для получения изделий с покрытием, имеющих покрытие, содержащее

а) по меньшей мере, один стирольный блок-сополимер, который необязательно

функционализирован функциональными группами, отличными от сульфокислотных или сульфоэфирных функциональных групп,

б) по меньшей мере, один сульфированный блок-сополимер, имеющий, по меньшей мере, один концевой блок А и, по меньшей мере, один внутренний блок В, где каждый

блок А по существу не содержит сульфокислотных или сульфоэфирных функциональных групп, и каждый блок В представляет собой полимерный блок, содержащий приблизительно от 10% мол. до приблизительно 100% мол. сульфокислотных или сульфоэфирных функциональных групп по количеству восприимчивых к сульфированию 5 мономерных звеньев блока В, и

где (а) и (б) присутствуют в массовом соотношении приблизительно от 0,1:1 до приблизительно 10:1.

Подложки, которые могут быть покрыты покрывающей дисперсией в соответствии с настоящим изобретением, включают природные и синтетические, тканые и нетканые 10 материалы, а также подложки, изготовленные из одного или нескольких таких материалов. Форма и тип подложки могут широко варьироваться и включают волокна, пленки, текстиль, кожу и деревянные детали или конструкции.

Любой волокнистый материал, включая ковры, а также текстиль, используемый в 15 одежде, мягкой мебели, палатках, навесах, и т.п., может быть покрыт, пропитан или другим способом обработан композициями по настоящему изобретению, способами, хорошо известными специалистам в данной области техники. Подходящий текстиль включает ткани, пряжу и смеси, будь то тканые, нетканые или трикотажные, и будь то 20 природные, синтетические или регенерированные. Примеры подходящего текстиля включают ацетат целлюлозы, акриловые волокна, шерсть, хлопок, джут, лен, полиэфиры, полиамиды, регенерированную целлюлозу (искусственный шелк) и т.п.

Способы, доступные для изготовления таких изделий с покрытием, в принципе известны в данной области техники и включают, например, прямое покрытие, покрытие переносом, а также ряд различных способов ламинации пленок. В способе прямого покрытия покрывающую композицию по настоящему изобретению льют на 25 соответствующую подложку, как правило, текстильную, и затем сушат и, возможно, вулканизируют или сшивают, например, в контролируемых условиях температуры и времени пребывания или пропускной способности. Это обеспечивает покрывающий слой, содержащий компоненты (а) и (б) на подложке. Покрывающий слой, как правило, не является микропористым.

В этом способе покрывающий слой может быть нанесен либо непосредственно на подложку, либо подложка может уже содержать один или более дополнительных слоев, например полимерных слоев, на своей поверхности. Например, на поверхности подложки могут находиться влагопаропроницаемая стяжка или грунтовка и промежуточные слои. Например, подложка может быть текстилем, имеющим слой из 30 вспененного, микропористого или гидрофильного полимера. Таким образом, обеспечивают многослойные покрытия, имеющие несколько слоев покрытия (и/или слоев пленки). Как правило, покрывающий слой по настоящему изобретению наносят в качестве внешнего слоя.

В способе покрытия переносом композицию по настоящему изобретению льют на 35 удаленную переводную подложку, например, переводную бумагу, и затем сушат и, возможно, вулканизируют, чтобы обеспечить пленку на переводной подложке. Пленка, как правило, не является микропористой. Переводная подложка представляет собой, например, силиконизированную бумагу или покрытие. Пленка может храниться и/или транспортироваться в таком формате до дальнейшего использования, либо переводная 40 подложка может быть удалена перед хранением или использованием.

Пленка, как правило, может быть затем приклена к материалу с использованием тепловой энергии или с помощью слоя клея. Слой клея может быть нанесен как на пленку или материал, так и одновременно на пленку и материал. Клеевой слой может

быть либо непрерывным, либо прерывистым и обычно включает вспененный, микропористый или гидрофильный полимерный состав. Переводную подложку удаляют либо до, либо после нанесения пленки на материал.

Таким образом, могут быть получены непосредственно нанесенные слои покрытия,

- 5 а также многослойные покрытия. Например, пленка, которая наносится на материал, может быть предварительно сформированной многослойной пленкой, и/или дополнительные слои могут присутствовать на материале перед нанесением пленки по настоящему изобретению. Эти дополнительные слои могут быть влагопаропроницаемой стяжкой или грунтовкой и промежуточными слоями. Таким образом, обеспечивают
- 10 многослойные пленки и материалы, покрытые несколькими слоями пленки (и/или покрывающими слоями). Как правило, слой пленки, содержащий полимер по настоящему изобретению, наносят в качестве внутреннего слоя.

Специалистам в данной области техники будет понятно, что изделия с покрытием в соответствии с настоящим изобретением могут содержать покрывающий слой или слой

- 15 пленки, полученный из раскрытой в настоящем изобретении композиции для покрытия в сочетании с гидрофильным слоем. Подходящие гидрофильные слои представляют собой, например, слои, содержащие от 30% масс. до 60% масс. поли(этиленоксидных) мягких сегментов, например, как описано в патенте США 4190566. Покрывающий слой или слой пленки в соответствии с настоящим изобретением является, как правило,
- 20 наружным слоем.

Комбинации из одного или более внутренних слоев, содержащих покрытия в соответствии с настоящим изобретением, с обычными, менее гидрофобными слоями могут быть анизотропными и могут демонстрировать эффект влияния направленности потока влаги и пара на сопротивление водяному пару. Этот эффект наиболее очевиден

- 25 в двухслойных и многослойных системах, и величина эффекта имеет важное значение в контексте общей воздухопроницаемости материалов. Синергия может наблюдаться, когда поток пара проходит сначала через пленку согласно настоящему изобретению, в результате чего для композиционного материала значения сопротивления водяному пару оказываются ниже, чем ожидалось. И наоборот, поток пара, который сначала
- 30 проходит через менее гидрофобный слой, может оказывать негативное влияние на слой, содержащий покрытие согласно настоящему изобретению, в результате чего значения сопротивления водяному пару оказываются выше, чем ожидалось. Эта дополнительная функция управления влагопаровым потоком может быть успешно включена в конструкцию многослойных пленок, других материалов, таких как ткани с покрытием,
- 35 и конечных продуктов, таких как одежда.

Таким образом, покрытия в соответствии с настоящим изобретением могут быть использованы для обеспечения дышащих материалов для одежды и обуви, включая промышленную или военную одежду, скафандр, одежду для плохой погоды, которая может включать одежду для штормовой погоды, а также спортивную одежду и одежду

- 40 для отдыха, и ботинки для ходьбы. Также их можно использовать для палаток и рюкзаков. Они также могут быть использованы для других гибких подложек, таких как природные и синтетические кожи. Дополнительно, ткани с покрытием согласно настоящему изобретению могут быть включены в защитные попоны для животных, наматрасники, постельное белье и другие подобные предметы, такие как чехлы для
- 45 сидений. Специалист в данной области техники легко поймет, что пленки, описанные в настоящем изобретении, могут быть с успехом использованы в любом применении, которое требует влагопаропереноса и в котором желательна эластичность материала.

## D.2. Мембранны

Дисперсии и растворы для отливки пленки по настоящему изобретению пригодны для получения эластичной мембранны, содержащей

- 5 а) по меньшей мере, один стирольный блок-сополимер, который необязательно функционализирован функциональными группами, отличными от сульфокислотных или сульфоэфирных функциональных групп,
- 10 б) по меньшей мере, один сульфированный блок-сополимер, имеющий, по меньшей мере, один концевой блок А и, по меньшей мере, один внутренний блок В, где каждый блок А по существу не содержит сульфокислотных или сульфоэфирных функциональных групп, и каждый блок В представляет собой полимерный блок, содержащий
- 15 приблизительно от 10% мол. до приблизительно 100% мол. сульфокислотных или сульфоэфирных функциональных групп по количеству восприимчивых к сульфированию мономерных звеньев блока В, и
- 20 где компоненты (а) и (б) присутствуют в массовом соотношении приблизительно от 0,1:1 до приблизительно 10:1, которая имеет не более чем 50% остаточную деформацию
- 25 при 50% удлинении, и которая имеет скорость переноса водяного пара (MTR), по меньшей мере, 1000 г/м<sup>2</sup>/сутки по результатам измерения с использованием методики, описанной ниже.

Растворы или дисперсии для отливки пленки по настоящему изобретению могут быть использованы для получения плоских мембранны или мембранны из полых волокон 20 в соответствии с обычными способами литья. Конкретно, мембранны соответствующим образом готовят с помощью способа, включающего литье слоя растворов или дисперсий для отливки пленки на основание; и удаление растворителя или разбавителя из растворов или дисперсий для отливки пленки путем испарения.

25 Испарение растворителя на стадии (ii) может быть осуществлено соответствующим образом при нормальной температуре, т.е. при 20-25°C, или при повышенной температуре и в течение некоторого периода времени. В целом температура может находиться в диапазоне от 20°C до 180°C в течение, по меньшей мере, 30 сек.

### D.3. Свойства пленки

30 Пленки, полученные с использованием покрывающей дисперсии или раствора в соответствии с настоящим изобретением, в целом являются эластичными и имеют хороший баланс свойств низкого разбухания и высокой влагопаропроницаемости. В целом свойства пленок могут быть адаптированы для удовлетворения требований конкретного применения, например, путем изменения одного или более из следующих параметров:

- 35 1. Массовое соотношение компонентов (а) и (б): например, за счет увеличения количества компонента (а) по отношению к количеству компонента (б) способность пленок поглощать воду может быть уменьшена, в то время как путем увеличения количества компонента (б) по отношению к количеству компонента (а) способность пленки пропускать воду вообще может быть увеличена.
- 40 2. Наличие или отсутствие функциональных групп: например, в некоторых случаях введение функционализированного малеиновым ангидридом стирольного блок-сополимера в или в качестве компонента (а) может улучшить деформационные и прочностные свойства пленок во влажных условиях по отношению к тем же свойствам соответствующих пленок в сухих условиях.
- 45 3. Содержание алкиларена в необязательно функционализированном стирольном блок-сополимере: например, за счет уменьшения относительной пропорции алкиларена в необязательно функционализированном стирольном блок-сополимере может быть улучшена эластичность пленки.

4. Ионообменная емкость (IEC) сульфированного блок-сополимерного компонента (b): например, путем уменьшения IEC сульфированного блок-сополимерного компонента (b) может быть увеличен модуль Юнга пленок в сухих и влажных условиях.

Есть множество других факторов, очевидных специалистам в данной области техники, которые могут иметь влияние на конечные свойства пленки. Они могут включать, но, не ограничиваясь этим, молекулярную массу и полидисперсность компонентов (a) и (b), остаточную ненасыщенность компонента (a), степень и тип нейтрализации сульфокислотных групп в компоненте (b), условия перемешивания и условия отливки пленки.

10 В целом поглощение воды составляет от 10% масс. до 90% масс. в расчете на массу сухого полимера. В некоторых вариантах осуществления поглощение воды может составлять менее чем 10% масс. в пересчете на массу сухого полимера, или менее 8% масс., или от 0,5 до 5% масс. в равновесных условиях разбухания.

Скорость переноса водяного пара (MVTR) пленки в соответствии с настоящим изобретением может быть количественно выражена в единицах граммов воды, которые переносятся через слой или пленку с открытой поверхностью площадью 1 м<sup>2</sup> в сутки (г/м<sup>2</sup>/сутки). Скорость переноса водяного пара может быть определена в соответствии со стандартом ASTM E96/E96M прямым или обратным способом. В прямом способе измерения одна поверхность слоя или пленки находится в контакте с водяными парами, в то время как воздух, имеющий температуру 25°C и относительную влажность 50%, продувается поперек противоположной поверхности слоя или пленки. В обратном способе измерения одна поверхность слоя или пленки находится в контакте с водой, в то время как воздух, имеющий температуру 25°C и относительную влажность 50%, продувается поперек противоположной поверхности. Отклонения от ASTM E96 включают больший, чем рекомендуется, воздушный зазор в прямой конфигурации и скорость воздушного потока, которая не соответствует стандарту. Все приведенные результаты измерения получены в одинаковых условиях.

Неожиданно было обнаружено, что высокая способность к переносу водяного пара у сульфированного блок-сополимера (блок-сополимеров) (b) может быть сохранена пленками согласно настоящему изобретению. Более того, пленки согласно настоящему изобретению могут иметь улучшенную эластичность по отношению к сульфированным блок-сополимерам (b) и демонстрируют неожиданно улучшенную стабильность размеров в условиях насыщенности водой.

35 В других вариантах осуществления обратная скорость переноса водяного пара покрытий, полученных с использованием покрывающей дисперсии согласно настоящему изобретению, составляет, по меньшей мере, 8%, или, по меньшей мере, 15%, или, по меньшей мере, 25%, или, по меньшей мере, 30% от обратной скорости переноса водяного пара покрытия, полученного с использованием соответствующей покрывающей 40 композиции, содержащей сульфированный блок-сополимерный компонент (b), но не содержащей необязательно функционализированного стирольного блок-сополимерного компонента (a). Обратная скорость переноса водяного пара покрытий, полученных с использованием покрывающей дисперсии в соответствии с предпочтительным вариантом осуществления по настоящему изобретению составляет, как правило, по меньшей мере, 45 приблизительно 20000 г/м<sup>2</sup>/сутки, или, по меньшей мере, приблизительно 15000 г/м<sup>2</sup>/сутки, или, по меньшей мере, приблизительно 10000 г/м<sup>2</sup>/сутки.

Слои покрытий и слои пленки согласно настоящему изобретению имеют хороший баланс прочности, растяжимости и низкого значения модуля в сухом состоянии, который

является желательным для компонентов, используемых в дышащих тканях и других применениях, описанных в настоящем описании. Предел прочности на разрыв у этих материалов составляет, как правило, по меньшей мере, 1 МПа и более обычно выше 5 МПа, их удлинение при разрыве составляет, как правило, по меньшей мере, 100%, и они имеют значения модуля Юнга, находящиеся, как правило, в диапазоне 5 приблизительно от 1 МПа до приблизительно 400 МПа.

Благодаря прочной, но упругой структуре пленок, пленки по настоящему изобретению также имеют дополнительное преимущество, заключающееся в том, что жидкости и твердые частицы, такие как пыль или загрязнения воздуха, бактерии и вирусы не могут пройти через пленку. Эти пленки, следовательно, полезны также в качестве покрытий спецодежды для чистых помещений и в многочисленных медицинских применениях, таких как перевязочные материалы, хирургические халаты, шторы и другая биологически защитная одежда или барьерные покровы, где полезна влагопаропроницаемость и желательна эластичность, но где требуется барьер против загрязнений, таких как бактерии и вирусы.

Кроме того, благодаря растяжимости вариантов осуществления пленки в соответствии с настоящим изобретением, эти пленки подходят в качестве покрытий одежды для фитнеса и защитной одежды в гражданском и военном секторе.

#### Е. Примеры

Следующие примеры предназначены только для иллюстрации и не предназначены и не должны толковаться как ограничивающие объем настоящего изобретения каким-либо образом.

##### Е.1. Способы

Механические свойства, включая модуль Юнга, предел прочности и относительное удлинение при разрыве, в сухом состоянии, как описано в настоящем описании, измеряли в соответствии со стандартом ASTM D412.

Механические свойства, включая модуль Юнга, предел прочности и относительное удлинение при разрыве, во влажном состоянии, как описано в настоящем описании, измеряли аналогично методу, соответствующему стандарту ASTM D412, с использованием образцов, которые были уравновешены под водой в течение 24 часов перед тестированием, и которые были полностью погружены в воду для тестирования.

Все данные по растяжению были собраны в климатической камере при температуре 74°F (23,3°C) и относительной влажности 50%.

Процент набухания для представительных материалов по настоящему изобретению измеряли следующим образом. Сухой экземпляр пленки размером примерно 9 кв.дюймов взвешивали и помещали в сосуд, содержащий примерно 250 мл дистиллированной воды. Экземпляр оставляли в сосуде для увлажнения в течение, по меньшей мере, 16 часов. Затем экземпляр вынимали из сосуда, обе поверхности насухо промокали абсорбирующей салфеткой в течение нескольких секунд, и экземпляр повторно взвешивали. Процент набухания рассчитывали как разницу мокрой и сухой массы, деленную на первоначальную сухую массу и умноженную на 100. Образцы измеряли, по меньшей мере, дважды.

Описанную в данном описании скорость переноса водяного пара измеряли аналогично стандарту ASTM E 96BW. Способ ASTM был модифицирован путем использования меньшей по объему пробирки, использования 10 мл воды, и сокращения площади тестируемой мембранны до 160  $\text{мм}^2$  (в отличие от рекомендуемых по способу ASTM 3000  $\text{мм}^2$ ). После добавления воды и герметизации пробирки с образцом тестируемой мембранны, пробирку переворачивали и помещали в камеру с

контролируемой средой, в которой воздух, имеющий температуру 25°C и относительную влажность 50%, продувался поперек мембранны. Потерю массы измеряли с течением времени, и на основе измерений рассчитывали скорость переноса водяного пара в единицах  $\text{г}/\text{м}^2/\text{сутки}$ . Измерения обычно проводили в течение 6-8 часов несколько раз, чтобы убедиться в линейном характере изменения переноса.

Описанную в настоящем описании в разделе титрования степень сульфирования измеряли с помощью следующей методики потенциометрического титрования.

Ненейтрализованный раствор продуктов реакции сульфирования анализировали с помощью двух отдельных титрований ("метод двух титрований") для определения в стирольном полимере уровней сульфокислоты, серной кислоты и неполимерной побочной сульфокислоты (2-сульфоизомасляной кислоты). Для каждого титрования аликвоту приблизительно в пять (5) граммов раствора продуктов реакции растворяли в приблизительно 100 мл тетрагидрофурана, затем к ним добавляли приблизительно 2 мл воды и приблизительно 2 мл метанола. В первом титровании раствор титровали потенциометрически 0,1н. раствором циклогексиламина в метаноле, с получением двух конечных точек, первая конечная точка соответствовала всем сульфокислотным группам в образце плюс первый кислотный протон серной кислоты, и вторая конечная точка соответствовала второму кислотному протону серной кислоты. Во втором титровании раствор титровали потенциометрически 0,14н. раствором гидроокиси натрия в смеси метанол:вода с соотношением приблизительно 3,5:1, с получением трех конечных точек: первая конечная точка соответствовала всем сульфокислотным группам в образце плюс первый и второй кислотный протон серной кислоты, вторая конечная точка соответствовала карбоновой кислоте 2-сульфоизомасляной кислоты, и третья конечная точка соответствовала изомасляной кислоте.

Селективное определение второго кислотного протона серной кислоты в первом титровании вместе с селективным определением карбоновой кислоты 2-сульфоизомасляной кислоты во втором титровании позволяли рассчитывать концентрации кислотных компонентов.

## Е.2. Материалы

### Дисперсии необязательно функционализированных SBC

Растворы или дисперсии коммерчески доступных необязательно функционализированных стирольных блок-сополимеров А.1-А.9 (см. Таблицу 1 ниже) получали путем добавления 10 г необязательно функционализированного SBC к 90 г циклогексана, с получением 10% масс. раствора или дисперсии. Раствор или дисперсию обычно помещали во вращающийся барабан и/или на вибростол на время, по меньшей мере, 24 час. Альтернативно, некоторые растворы или дисперсии перемешивали путем добавления в сосуд перемешивающего элемента и перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение, по меньшей мере, 16 час.

Таблица 1  
Дисперсии (а)/SBC полимеров

№ эксперимента	KRATON® Grade	Мол. масса $[\times 10^3]$	Всего стирола [%]	MA [%]	Содержание диблока [%]	R.U. [%]
A.1	A1536	140	40	0	0	0,14
A.2	G1637	114	19	0	10	0,16
A.3	G1643	123	18	0	0	0,14
A.4	G1650		30	0	<1	
A.5	G1654	197	31	0	0	0,14
A.6	G1657	145	13	0	30	0,11
A.7	MD1537	142	60	0	0	0,14

A.8	RP6670	148	40	1,1, 1,6	0	0
A.9	FG1901	85	30	1,7	0	0
Мол. масса=молекулярная масса [г/моль]						
МА=малеиновый ангидрид						
R.U.=максимальная остаточная ненасыщенность блока B						

5 (b) Дисперсия ненейтрализованного сульфирированного блок-сополимера B.1  
Пентаблок-сополимер, имеющий конфигурацию A-D-B-D-A, получали путем последовательной анионной полимеризации, где блоки А представляли собой полимерные блоки пара-трет-бутилстирола (ptBS), блоки D состояли из полимерных блоков гидрогенизированного изопрена (Ip), и блоки В состояли из полимерных блоков 10 незамещенного стирола (S). Анионную полимеризацию трет-бутилстирола в циклогексане инициировали с использованием втор-бутиллития и давала блок А, имеющий молекулярную массу 15000 г/моль. Затем добавляли мономеры изопрена, с получением второго блока с молекулярной массой 9000 г/моль (ptBS-Ip-Li). Затем в живой (ptBS-Ip-Li) раствор диблок-сополимера добавляли стирольный мономер и 15 проводили полимеризацию, с получением живого триблок-сополимера (ptBS-Ip-S-Li). Полимерный стирольный блок состоял только из полистирола и имел молекулярную массу 28000 г/моль. К полученному раствору добавляли другую аликвоту изопренового мономера, с получением изопренового блока, имеющего молекулярную массу 11000 г/моль. Соответственно, это давало живой тетраблок-сополимер структуры (ptBS-Ip-20 S-Ip-Li). После этого добавляли вторую аликвоту пара-трет-бутилстирольного мономера, и его полимеризацию прекращали путем добавления метанола, с получением блока типа ptBS, имеющего молекулярную массу приблизительно 14000 г/моль. Полученный сополимер ptBS-Ip-S-Ip-ptBS затем гидрогенизировали с использованием 25 стандартного  $\text{Co}^{2+}$ /триэтилалюминиевого способа для устранения C=C ненасыщенности в изопреновой части пентаблока. Блок-полимер затем сульфирировали напрямую (без дальнейшей обработки, окисления, промывки или "завершения") с использованием реагента изомасляный ангидрид/серная кислота. Раствор гидрогенизированного блок-сополимера разбавляли до достижения концентрации твердых веществ приблизительно 30 10% путем добавления гептана (примерно равный объем гептана на объем раствора блок-сополимера). Достаточное количество изомасляного ангидрида и серной кислоты (1/1 (моль/моль)) затем добавляли, с получением 2,0 мэкв сульфирированной полистирольной функциональности на 1 г блок-сополимера. Реакцию сульфирирования прекращали путем добавления этанола (2 моль этанола на 1 моль изомасляного ангидрида). Путем потенциометрического титрования было обнаружено, что 35 полученный полимер (B.1) имеет "ионообменную емкость (IEC)", равную 2,0 мэкв  $-\text{SO}_3\text{H}$  на грамм полимера. Мицеллярный раствор сульфирированного полимера имел уровень содержания твердых веществ приблизительно 10% масс. в смеси гептана, циклогексана и этилизобутирата.

40 Мицеллярный раствор аналогичного сульфирированного блок-сополимера (B.2), но имеющего значение IEC, равное 1,5 мэкв  $-\text{SO}_3\text{H}$  на грамм полимера, может быть получен соответствующим способом.

45 Мицеллярный раствор аналогичного сульфирированного блок-сополимера (B.3), но имеющего значение IEC, равное 1,0 мэкв  $-\text{SO}_3\text{H}$  на грамм полимера, может быть получен соответствующим способом.

### Е.3. Композиции для покрытия и отливки пленки

Композиции получали путем добавления раствора компонента (а) к дисперсии компонента (б) при температуре приблизительно 70°F (приблизительно 21°C).

Количества раствора компонента (а) и дисперсии компонента (б) определяли на основе желаемого массового соотношения необязательно функционализированного SBC к сульфированному блок-сополимеру при сохранении в конечной композиции содержания твердых веществ на уровне 10% масс. Композиции перемешивали с использованием 5 валковой мельницы в течение, по меньшей мере, 24 часов непосредственно перед отливкой пленки.

Иллюстративные композиции для покрытия и отливки пленки показаны в следующей таблице:

Таблица 2				
	№ композиции/ пленки	Дисперсия/поли- мер (а)	Дисперсия/полимер (б)	Дисперсия/полимер (а)+ (б) [масс. отношение]
10	I.1.a	A.1	B.1	10:90
	I.1.b	A.1	B.1	20:80
	I.1.c	A.1	B.1	30:70
	I.1.d	A.1	B.1	40:60
	I.1.e	A.1	B.1	50:50
	I.1.f	A.1	B.1	60:40
	I.1.g	A.1	B.1	70:30
	I.1.h	A.1	B.1	80:20
	I.1.i	A.1	B.1	90:10
15	I.2.a	A.2	B.1	10:90
	I.2.b	A.2	B.1	20:80
	I.2.c	A.2	B.1	30:70
	I.2.d	A.2	B.1	40:60
	I.2.e	A.2	B.1	50:50
	I.2.f	A.2	B.1	60:40
	I.2.g	A.2	B.1	70:30
	I.2.h	A.2	B.1	80:20
	I.2.i	A.2	B.1	90:10
20	I.3.a	A.3	B.1	10:90
	I.3.b	A.3	B.1	20:80
	I.3.c	A.3	B.1	30:70
	I.3.d	A.3	B.1	40:60
	I.3.e	A.3	B.1	50:50
	I.3.f	A.3	B.1	60:40
	I.3.g	A.3	B.1	70:30
	I.3.h	A.3	B.1	80:20
25	I.3.i	A.3	B.1	90:10
	I.4.a	A.4	B.1	10:90
	I.4.b	A.4	B.1	20:80
	I.4.c	A.4	B.1	30:70
	I.4.d	A.4	B.1	40:60
	I.4.e	A.4	B.1	50:50
	I.4.f	A.4	B.1	60:40
	I.4.g	A.4	B.1	70:30
	I.4.h	A.4	B.1	80:20
30	I.4.i	A.4	B.1	90:10
	I.5.a	A.5	B.1	10:90
	I.5.b	A.5	B.1	20:80
	I.5.c	A.5	B.1	30:70
	I.5.d	A.5	B.1	40:60
	I.5.e	A.5	B.1	50:50
	I.5.f	A.5	B.1	60:40
	I.5.g	A.5	B.1	70:30
35				
	I.3.i	A.3	B.1	90:10
	I.4.a	A.4	B.1	10:90
	I.4.b	A.4	B.1	20:80
	I.4.c	A.4	B.1	30:70
	I.4.d	A.4	B.1	40:60
	I.4.e	A.4	B.1	50:50
	I.4.f	A.4	B.1	60:40
	I.4.g	A.4	B.1	70:30
40	I.4.h	A.4	B.1	80:20
	I.4.i	A.4	B.1	90:10
	I.5.a	A.5	B.1	10:90
	I.5.b	A.5	B.1	20:80
	I.5.c	A.5	B.1	30:70
	I.5.d	A.5	B.1	40:60
	I.5.e	A.5	B.1	50:50
	I.5.f	A.5	B.1	60:40
	I.5.g	A.5	B.1	70:30
45				

5	I.5.h	A.5	B.1	80:20
	I.5.i	A.5	B.1	90:10
	I.6.a	A.6	B.1	10:90
	I.6.b	A.6	B.1	20:80
	I.6.c	A.6	B.1	30:70
	I.6.d	A.6	B.1	40:60
	I.6.e	A.6	B.1	50:50
	I.6.f	A.6	B.1	60:40
	I.6.g	A.6	B.1	70:30
	I.6.h	A.6	B.1	80:20
10	I.6.i	A.6	B.1	90:10
	I.7.a	A.7	B.1	10:90
	I.7.b	A.7	B.1	20:80
	I.7.c	A.7	B.1	30:70
	I.7.d	A.7	B.1	40:60
	I.7.e	A.7	B.1	50:50
	I.7.f	A.7	B.1	60:40
15				
	I.7.g	A.7	B.1	70:30
	I.7.h	A.7	B.1	80:20
	I.7.i	A.7	B.1	90:10
20	I.8.a	A.8	B.1	10:90
	I.8.b	A.8	B.1	20:80
	I.8.c	A.8	B.1	30:70
	I.8.d	A.8	B.1	40:60
	I.8.e	A.8	B.1	50:50
	I.8.f	A.8	B.1	60:40
	I.8.g	A.8	B.1	70:30
	I.8.h	A.8	B.1	80:20
25	I.8.i	A.8	B.1	90:10
	I.9.a	A.9	B.1	10:90
	I.9.b	A.9	B.1	20:80
	I.9.c	A.9	B.1	30:70
	I.9.d	A.9	B.1	40:60
30	I.9.e	A.9	B.1	50:50
	I.9.f	A.9	B.1	60:40
	I.9.g	A.9	B.1	70:30
	I.9.h	A.9	B.1	80:20
	I.9.i	A.9	B.1	90:10

Соответствующие композиции II.1.а-II.9.и использовали в качестве дисперсии (b)

35 дисперсию сульфированного блок-сополимера В.2 вместо дисперсии сульфированного блок-сополимера В.1. Соответственно, композиции III.1.а-III.9.и использовали в качестве дисперсии (b) дисперсию сульфированного блок-сополимера В.3 вместо дисперсии сульфированного блок-сополимера В.1.

#### E.4. Пленки

40 Пленки из композиций, полученных? как описано выше, отливали на силиконизированные стеклянные пластины при комнатной температуре в камере, продувавшейся азотом. Пленкам давали высохнуть, таким образом, в течение, по меньшей мере, 16 часов. Какой-либо дополнительной последующей обработки пленок не проводили, за исключением того, что специально требовали конкретные методики 45 тестирования. Конкретная толщина пленки, полученной по данной методике, находилась в диапазоне от 1,5 mil до 2,0 mil (37-50 мкм).

Некоторые из свойств репрезентативных пленок, полученных из композиций для покрытия и отливки пленки, перечисленных в таблице 2, представлены в следующих

таблицах 3-9:

Таблица 3 Механические свойства в сухом и влажном состоянии						
	№ пленки	I.6.e влажная	I.6.e сухая	I.4.e влажная	I.4.e сухая	I.9.e влажная
5	Пиковая нагрузка [lbf]	0,375	0,331	1,061	0,879	0,601
	Разрушающее напряжение [psi]	1529	1298	4286	3510	2525
	Относительное удлинение при разрыве [%]	533	502	542	537	511
10	Относительная деформация при пределе текучести [%]	nd	nd	545	537	500
	Предел текучести при растяжении [psi]	nd	nd	4326	3503	2364
	Модуль [psi]	719	640	2236	2241	1102
	nd=не определено					1136

Таблица 4 Зависимость поглощения воды, модуля в сухом состоянии, остаточной деформации при 50% удлинении, и MTR от соотношения					
	№ пленки	Поглощение воды [%]	Модуль в сухом состоянии [psi]	Остаточная деформация [%]	MTR [г/м <sup>2</sup> /сутки]
15	B.1	~95	~45000	38,9	~28000
	I.6.a	68	48461	42,1	28428
	I.6.b	72	32249	36,6	23611
20	I.6.c	66	1202	33,4	23322
	I.6.d	55	482	21,5	24059
	I.6.f	32	721	19,9	15212
	I.6.g	19	530	13,9	5164
	I.6.h	17	628	7,5	2186

Таблица 5 Поглощение воды, модуль в сухом состоянии, остаточная деформация при 50% удлинении, и MTR для различных пленок					
	№ пленки	Поглощение воды [%]	Модуль в сухом состоянии [psi]	Остаточная деформация [%]	MTR [г/м <sup>2</sup> /сутки]
25	I.8.d	58	12811	33,4	25722
	I.3.d	58	9245	38,5	19912
	I.5.h	26	1406	20,5	4507
30	I.5.g	36	1217	16,9	27874

Таблица 6 Влияние компонента (a) на различные свойства							
№ пленки:	I.5.d	I.1.d	I.2.d	I.3.d	I.7.d	I.8.d	I.9.d
35	50% остаточная деформация	21,5	31,5	30,2	38,5	37,1	33,4
	100% остаточная деформация	51,9	86,6	68,9	77	75,8	73,9
	nd=не определено						70,9
40	Поглощение воды [%]	55	48	55	58	67	58
	Модуль в сухом состоянии [psi]	482	4861	4280	9245	13751	12811
	Разрушающее напряжение [psi]	nd	1092	1168	711	1519	1559
	MTR [г/м <sup>2</sup> /сутки]	24059	20441	29835	19912	nd	25722
	nd=не определено						nd

Таблица 7 Влияние массового отношения на различные свойства				
№ пленки:	I.5.i	I.5.h	I.5.g	
45	50% остаточная деформация	14,6	20,5	16,9
	100% остаточная деформация	25,3	45,4	62,9
	Поглощение воды [%]	17,8	26,4	nd
	Модуль в сухом состоянии [psi]	1489	1406	1217
	Разрушающее напряжение [psi]	2825	2615	2650
	MTR [г/м <sup>2</sup> /сутки]	2136	4507	27874
	nd=не определено			

Таблица 8 Влияние массового отношения на различные свойства				
№ пленки:	I.1.i	I.1.h	I.1.g	I.1.d
50% остаточная деформация	5,8	12,3	10	31,5
100% остаточная деформация	11	27,6	30,4	86,6
Поглощение воды [%]	9,3	40,7	23,7	48,1
Модуль в сухом состоянии [psi]	1860	1086	1775	4861
Разрушающее напряжение [psi]	1963	1248	2371	1092
MTR [г/м <sup>2</sup> /сутки]	nd	nd	nd	20441
nd=не определено				

Таблица 9 Влияние массового отношения на различные свойства				
№ пленки:	I.8.g	I.8.f	I.8.e	
50% остаточная деформация	24,9	18,4	31,2	
100% остаточная деформация	68,9	52,2	63,4	
Поглощение воды [%]	71,9	84	77,4	
Модуль в сухом состоянии [psi]	1346	386	665	
Разрушающее напряжение [psi]	701	339	414	
MTR [г/м <sup>2</sup> /сутки]	nd	20521	29672	
nd=не определено				

Таблица 5, в частности, демонстрирует некоторые уникальные свойства, которые могут быть получены в рамках предпочтительных вариантов осуществления настоящего изобретения. Пленка номер I.6.d, например, показывает, что хотя компонент (а) сам по себе не переносит воду, значительное количество компонента (а) может быть добавлено к компоненту (б) без влияния на поведение влагопереноса. Однако есть резкое снижение значений модуля упругости и улучшение процента остаточной деформации при 50% удлинении в том же диапазоне композиций (пленки с номерами I.6.a-I.6.d), что свидетельствует о том, что надлежащая смесь может обеспечить материал с низким значением модуля, высокой эластичностью и высоким влагопереносом. В дополнение к этому, стабильность размеров пленки может быть значительно улучшена без ущерба для переноса влаги, о чем свидетельствует неожиданное и значительное снижение набухания в том же самом диапазоне композиций. На нижнем конце содержания компонента (б) (пленки с номерами I.6.g и I.6.h) можно получить материал с отличными эластичными свойствами, который все еще переносит воду. Эти типы материалов могут иметь конкретные применения, например, в корсажах, воротниках и манжетах, где низких уровней влагопереноса будет вполне достаточно.

### Формула изобретения

#### 1. Влагопаропроницаемая пленка, включающая

а) по меньшей мере, один эластомерный стирольный блок-сополимер, который необязательно функционализирован функциональными группами, отличными от сульфокислотных или сульфоэфирных функциональных групп,

б) по меньшей мере, один сульфированный блок-сополимер, имеющий, по меньшей мере, один концевой блок А и, по меньшей мере, один внутренний блок В, где каждый блок А по существу не содержит сульфокислотных или сульфоэфирных функциональных групп, и каждый блок В представляет собой полимерный блок, содержащий приблизительно от 10% мол.% до приблизительно 100 мол.% сульфокислотных или сульфоэфирных функциональных групп по количеству восприимчивых к сульфированию мономерных звеньев блока В, и

где (а) и (б) присутствуют в массовом соотношении приблизительно от 0,1:1 до приблизительно 10:1.

2. Пленка по п. 1, в которой соотношение (а) к (б) составляет приблизительно от 0,5:1 до приблизительно 5:1.

3. Пленка по п. 1, в которой стирольный блок-сополимер (а) имеет общую конфигурацию А-В, А-В-А, (А-В)<sub>n</sub>, (А-В-А)<sub>n</sub>, (А-В-А)<sub>n</sub>Х, (А-В)<sub>n</sub>Х или их смесь, где n 5 является целым числом приблизительно от 2 до приблизительно 30, и Х представляет собой остаток связующего агента,

каждый блок А независимо представляет собой полимерный блок из одного или более алкениларенов, имеющих среднечисленную молекулярную массу от 3000 до 60000; и

10 каждый блок В независимо представляет собой полимерный блок из одного или более сопряженных диенов и от 0% мас.% до приблизительно 75 мас.% одного или более алкениларенов, при этом блок не содержит значительных уровней олефиновой ненасыщенности и имеет среднечисленную молекулярную массу от 10000 до 300000;

где общее количество алкениларенов в блок-сополимере (а) составляет 15 приблизительно от 2 мас.% до приблизительно 75 мас.%

4. Пленка по п. 3, в которой общее количество алкениларенов в стирольном блок-сополимере (а) составляет приблизительно от 5 мас.% до приблизительно 65 мас.%

5. Пленка по п. 1, в которой стирольный блок-сополимерный компонент (а) содержит, по меньшей мере, один блок-сополимер стирол-этилен/бутилен-стирол (S-E/B-S) или 20 стирол-этилен/пропилен-стирол (S-E/P-S), который необязательно является функционализированным.

6. Пленка по п. 1, в которой стирольный блок-сополимерный компонент (а) состоит из одного или более нефункционализированных стирольных блок-сополимеров.

7. Пленка по п. 1, в которой стирольный блок-сополимерный компонент (а) состоит 25 из одного или более функционализированных стирольных блок-сополимеров.

8. Пленка по п. 1, в которой стирольный блок-сополимерный компонент (а) состоит из одного или более функционализированных стирольных блок-сополимеров и одного или более нефункционализированных стирольных блок-сополимеров.

9. Пленка по п. 1, в которой сульфированный блок-сополимер (б) имеет общую 30 конфигурацию А-В-А, А-В-А-В-А, (А-В-А)<sub>n</sub>Х, (А-В)<sub>n</sub>Х, А-Д-В-Д-А, А-В-Д-В-А, (А-Д-В)<sub>n</sub>Х, (А-В-Д)<sub>n</sub>Х или их смесь, где n является целым числом от 2 до приблизительно 30, и Х представляет собой остаток связующего агента, и где каждый блок D является 35 полимерным блоком, устойчивым к сульфированию, и множество блоков А, блоков В или блоков D являются одинаковыми или различными.

10. Пленка по п. 9, в которой каждый блок D сульфированного блок-сополимера (б) выбран из группы, состоящей из (i) полимеризованного или сополимеризованного сопряженного диена, выбранного из изопрена, 1,3-бутадиена, имеющих содержание винила до гидрогенизации от 20 мол.% до 80 мол.%, (ii) полимеризованного акрилатного мономера, (iii) силиконового полимера, (iv) полимеризованного изобутилена и (v) их смесей, где любые сегменты, содержащие полимеризованный 1,3-бутадиен или изопрен, впоследствии гидрогенизированы.

11. Пленка по п. 1, которая имеет не более чем 50% остаточную деформацию при 50% удлинении.

45 12. Пленка по п. 1, которая имеет скорость переноса водяного пара, по меньшей мере, 1000 г/м<sup>2</sup>/сутки.

13. Изделие с покрытием, включающее подложку и пленку, содержащее а) по меньшей мере, один стирольный блок-сополимер, который необязательно

функционализирован функциональными группами, отличными от сульфокислотных или сульфоэфирных функциональных групп,

5 б) по меньшей мере, один сульфированный блок-сополимер, имеющий, по меньшей мере, один концевой блок А и, по меньшей мере, один внутренний блок В, где каждый

блок А по существу не содержит сульфокислотных или сульфоэфирных функциональных групп, и каждый блок В представляет собой полимерный блок, содержащий приблизительно от 10 мол.% до приблизительно 100 мол.% сульфокислотных или сульфоэфирных функциональных групп по количеству восприимчивых к сульфированию мономерных звеньев блока В, и

10 где (а) и (б) присутствуют в массовом соотношении приблизительно от 0,1:1 до приблизительно 10:1.

14. Изделие с покрытием по п. 13, в котором подложкой является природный или синтетический, тканый или нетканый материал, или их смесь.

15. Изделие с покрытием по п. 13, в котором подложка является гибкой или эластичной.

16. Эластичная мембрана, включающая

а) по меньшей мере, один стирольный блок-сополимер, который необязательно функционализирован функциональными группами, отличными от сульфокислотных или сульфоэфирных функциональных групп,

20 б) по меньшей мере, один сульфированный блок-сополимер, имеющий, по меньшей мере, один концевой блок А и, по меньшей мере, один внутренний блок В, где каждый блок А по существу не содержит сульфокислотных или сульфоэфирных функциональных групп, и каждый блок В представляет собой полимерный блок, содержащий приблизительно от 10 мол.% до приблизительно 100 мол.%

25 сульфокислотных или сульфоэфирных функциональных групп по количеству восприимчивых к сульфированию мономерных звеньев блока В, и

где (а) и (б) присутствуют в массовом соотношении приблизительно от 0,1:1 до приблизительно 10:1, которая имеет не более чем 50% остаточной деформации при 50% удлинении, и имеет скорость переноса водяного пара, по меньшей мере, 1000 г/м<sup>2</sup>/сутки по результатам измерения с использованием методики, описанной в настоящем описании.

30 17. Композиция для покрытия или отливки пленки, содержащая жидкую фазу и

а) по меньшей мере, один стирольный блок-сополимер, который необязательно функционализирован функциональными группами, отличными от сульфокислотных или сульфоэфирных функциональных групп,

35 б) по меньшей мере, один сульфированный блок-сополимер, имеющий, по меньшей мере, один концевой блок А и, по меньшей мере, один внутренний блок В, где каждый блок А по существу не содержит сульфокислотных или сульфоэфирных функциональных групп, и каждый блок В представляет собой полимерный блок, содержащий приблизительно от 10% мол. до приблизительно 100% мол. сульфокислотных или сульфоэфирных функциональных групп по количеству восприимчивых к сульфированию мономерных звеньев блока В, и

40 где (а) и (б) присутствуют в массовом соотношении приблизительно от 0,1:1 до приблизительно 10:1.

18. Композиция по п. 17, в которой жидкая фаза содержит один или более

45 органических растворителей.

19. Композиция по п. 18, в которой жидкая фаза содержит один или более аprotонных органических растворителей.

20. Композиция по п. 17, имеющая содержание твердых веществ не более чем 50

mac.%

21. Композиция по п. 20, которая находится в форме водной или неводной дисперсии.

22. Композиция по п. 20, которая находится в форме неводной дисперсии или раствора.

5

10

15

20

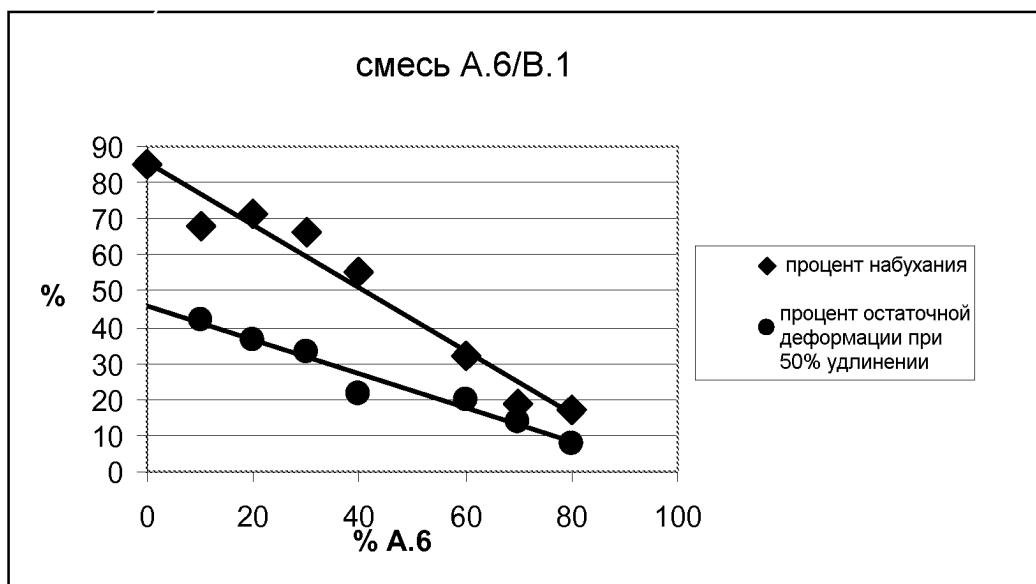
25

30

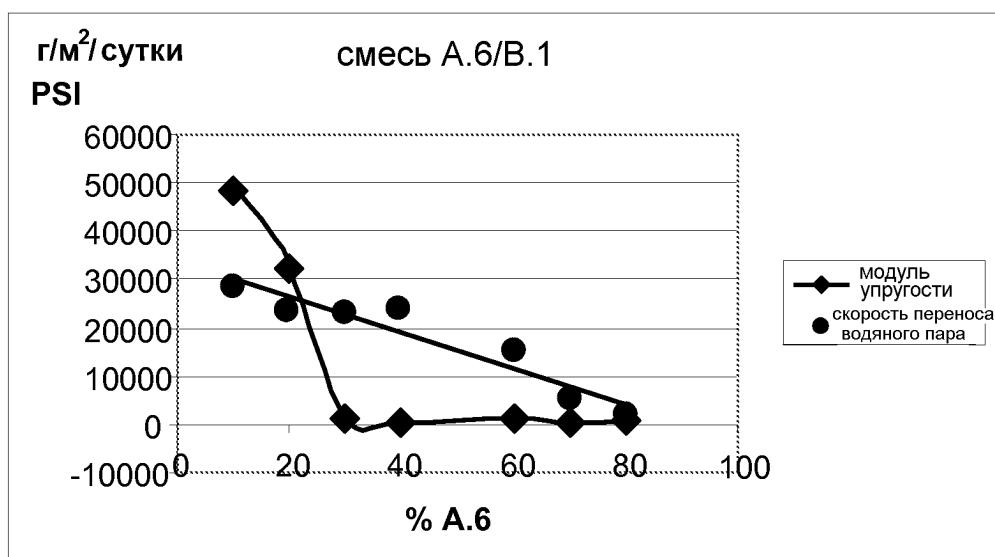
35

40

45



Фиг. 1



Фиг. 2