



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2006133973/04, 24.03.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
24.03.2005

(30) Конвенционный приоритет:
25.03.2004 US 60/556,448

(43) Дата публикации заявки: 27.04.2008

(45) Опубликовано: 10.09.2009 Бюл. № 25

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 5486574 A, 23.01.1996. RU 2148597 C1,
10.05.2000. RU 2167166 C2, 20.05.2001. US
4716183, 29.12.1987. EP 0371641 A1, 06.06.1990.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: 25.10.2006

(86) Заявка РСТ:
US 2005/009991 (24.03.2005)

(87) Публикация РСТ:
WO 2005/095513 (13.10.2005)

Адрес для переписки:
191186, Санкт-Петербург, а/я 230,
"АРС-ПАТЕНТ", пат.пов. С.В.Новоселовой

(72) Автор(ы):
СТ КЛЭР Дэвид Дж. (US)

(73) Патентообладатель(и):
КРАТОН ПОЛИМЕРЗ РИСЕЧ Б.В. (NL)

**(54) ТЕРМОПЛАСТИЧЕСКАЯ ГЕЛЕВАЯ КОМПОЗИЦИЯ, ПРЕОБРАЗУЕМАЯ В
ТЕРМОРЕАКТИВНУЮ ГЕЛЕВУЮ КОМПОЗИЦИЮ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ РАДИАЦИИ**

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к гелевым композициям. Описана термопластическая гелевая композиция, которая может быть сшита под воздействием излучения, включающая: (а) приблизительно от 5 до 40 мас.% сшиваемого блоксополимера, выбранного из группы, состоящей из соединений формулы (II), или (III), или (IV), где А представляет собой винилароматический углеводородный блок, имеющий молекулярную массу от 4000 до 30000, HD представляет собой гидрированный сопряженный диеновый блок, имеющий

молекулярную массу от 10000 до 100000, Y является многофункциональным связующим агентом, UD представляет собой сопряженный диеновый блок, имеющий молекулярную массу от 1000 до 80000, или сопряженный диеновый блок, имеющий молекулярную массу от 1000 до 80000, который является частично гидрированным, х является целым числом от 1 до 20, у равен 0 или 1, z является целым числом от 1 до 20, и в формулах (II) и (III) сумма (х+z) составляет от 2 до 30; (b) от 60 до 90 мас.% жидкого компонента, выбранного из масел для наполнения, пластификаторов и растворителей, совместимых со сшиваемым

блоксополимером; (с) от 1 до 20 мас.% по меньшей мере одного сшивающего агента, выбранного из бифункциональных или многофункциональных акрилатных или метакрилатных мономеров и виниловых эфиров; d) необязательно от 0 до 10 мас.% расширяющихся микросфер; и (е) необязательно от 0 до 3 мас.% фотоинициатора, где общее количество всех компонентов составляет 100 мас.%. Также описано термореактивное изделие, содержащее термопластичную гелевую композицию, подвергнутую воздействию излучения. А также описана термопластическая гелевая композиция, которая может быть сшита под воздействием излучения, включающая: (а) от 5 до 40 мас.% смеси сшиваемого блоксополимера формулы (I), где S представляет собой полистирольный полимерный блок, В означает полибутадиеновый полимерный блок, имеющий содержание 1,2-винильных групп в пределах от 10 до 80 мол.%, Y является остатком связующего агента, х представляет собой целое число от 1 до 20, предпочтительно 2, у - целое число от 0 до 20,

предпочтительно 2, при этом сумма (х+у) составляет от 2 до 30; и блоксополимера типа (полистирол-гидрированный полибутадиен-полистирол), при этом соотношение (блоксополимер формулы (1)): (блоксополимер типа полистирол-гидрированный полибутадиен-полистирол) составляет от 3:1 до 1:3; (b) от 60 до 90 мас.% жидкого компонента, выбранного из масел для наполнения, пластификаторов и растворителей, совместимых со сшиваемым блоксополимером; (с) от 1 до 20 мас.% по меньшей мере одного сшивающего агента, выбранного из бифункциональных или многофункциональных акрилатных или метакрилатных мономеров и виниловых эфиров; (d) от 0,1 до 10 мас.% расширяющихся микросфер; и (е) от 0 до 3 мас.% фотоинициатора, где общее количество всех компонентов составляет 100 мас.%. Технический результат - большая устойчивость к усадке при высоких температурах. 3 н. и 7 з.п. ф-лы, 8 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C08L 53/02 (2006.01)*C08J 3/075* (2006.01)*C08J 3/28* (2006.01)*C08F 297/04* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2006133973/04, 24.03.2005**(24) Effective date for property rights:
24.03.2005(30) Priority:
25.03.2004 US 60/556,448(43) Application published: **27.04.2008**(45) Date of publication: **10.09.2009 Bull. 25**(85) Commencement of national phase: **25.10.2006**(86) PCT application:
US 2005/009991 (24.03.2005)(87) PCT publication:
WO 2005/095513 (13.10.2005)Mail address:
**191186, Sankt-Peterburg, a/ja 230, "ARS-
PATENT", pat.pov. S.V.Novoselovoj**

(72) Inventor(s):

ST KLEhR Dehvid Dzh. (US)

(73) Proprietor(s):

KRATON POLIMERZ RISECh B.V. (NL)**(54) THERMOPLASTIC GEL COMPOSITION TRANSFORMED IN THERMOACTIVE GEL UNDER ACTION OF RADIATION**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: thermoplastic gel composition which can be cured under the action of radiation includes: (a) approximately from 5 to 40 wt % of cured block-copolymer selected from the group consisting from compounds of formula (II) or (III) or (IV), whereat A is vinyl aromatic hydrocarbon block with molecular mass from 4000 to 30000, HD is hydrogenated conjugated diene block with molecular mass from 10000 to 100000, Y is multifunctional binding agent, UD is conjugated diene block with molecular mass from 1000 to 80000 or conjugated diene block with molecular mass from 1000 to 80000 which is partially hydrogenated, x is integer number from 1 to 20, y is equal to 0 or 1, z is integer number from 1 to 20 and in the formulas (II) and (III) the sum (x+z) is in the range from 2 to 30; (b) from 60 to 90 wt % of the liquid component selected from the filling oils, plasticisers and solvents compatible with

the curable copolymer; (c) from 1 to 20 wt % at least one curative agent selected from bifunctional or multifunctional acrylate or metaacrylate monomers or vinyl ethers; d) optionally from 0 to 10 wt % of the expanding microspheres; and (e) optionally from 0 to 3 wt % of the photoinitiator whereat total component amount is equal 100 wt %. The thermoreactive article containing the thermoplastic gel composition subjected to the action of radiation is described as well as the thermoplastic gel composition which can be cured under the action of radiation and includes: (a) from 5 to 40 % w/w of the mixture of curable block-copolymer with formula (I) whereat S is polystyrol block, B is polybutadiene polymer block having the content of 1,2-vinyl groups in the range from 10 to 80 mole %, Y is the radical of the binding agent, x is integer number from 1 to 20, preferably 2, y - integer number from 0 to 20, preferably 2, with sum (x+y) being in the range from 2 to 30; and block-copolymer of the

(polystyrol -hydrogenated polybutadiene -polystyrol) type with ratio (block-copolymer of formula (I): (block-copolymer of (polystyrol -hydrogenated polybutadiene -polystyrol) type being in the range from 3:1 to 1:3; (b) from 60 to 90 wt % of the liquid component selected from the filling oils, plasticisers and solvents compatible with the curable copolymer; (c) from 1 to 20 wt % of at least one curative agent selected from bifunctional or

multifunctional acrylate or metaacrylate monomers or vinyl ethers; (d) from 0.1 to 10 wt % of expanding microspheres; and (e) from 0 to 3 wt % of photoinitiator whereat total component amount is equal 100 wt %.

EFFECT: increase of high-temperature shrinkage resistance.

10 cl, 8 tbl, 30 ex

R U 2 3 6 6 6 7 2 C 2

R U 2 3 6 6 6 7 2 C 2

Ссылка на родственные заявки

По данной Заявке испрашивается приоритет по дате подачи 25 марта 2004 г. предварительной Заявки на патент США, имеющей регистрационный номер 60/556448.

Область техники

Настоящее изобретение относится к гелевым композициям. В частности, настоящее изобретение относится к гелевым композициям для изготовления изделий, таких как свечи, освежители воздуха, уплотнительные детали (прокладки), упругие подкладки, матрасы, подушки и тому подобное.

Предшествующий уровень техники

Гелевые композиции широко известны в данной области техники, также известно об их использовании при изготовлении различных видов изделий. Для целей настоящего изобретения гель является твердым и эластичным материалом. Гели применяются для изготовления изделий, таких как прозрачные масляные гелевые свечи, если используются в комбинации с маслом, или освежители воздуха, если объединены с летучим растворителем и ароматизирующим веществом. Другим примером использования таких гелей является создание мягких изделий, таких как уплотняющие прокладки, упругие подкладки и игрушки.

В патенте US 5879694 раскрыта прозрачная гелевая свеча, содержащая углеводородное масло и один или более чем один триблоксополимер, радиальный блоксополимер или многоблочный сополимер термоэластопласта. Поскольку гели такого типа являются термопластическими, они имеют низкую вязкость при температурах формования из расплавов и, следовательно, их легко смешивать и придавать им вид изделия. Однако одной из проблем применения гелей является то, что, несмотря на хорошие эксплуатационные качества при использовании их при комнатной температуре, они могут размягчаться и деформироваться или даже растекаться при нагревании. Этот недостаток может дорого стоить, если гель будет термопластическим при температурах, создающихся, например, в грузовом контейнере в жаркий день или в моторном отделении автомобиля. Для изготовления таких продуктов было бы целесообразно использовать гели, не деформирующиеся и не растекающиеся при температурах, лишь немного превышающих комнатную.

Также было бы целесообразно при изготовлении изделий, таких как гелевые свечи, освежители воздуха, уплотняющие прокладки, упругие подкладки (такие как велосипедные покрышки, подушки для кресел и диванов и тому подобное), матрасы, подушки и тому подобное, сохранить легкость обработки термопластического геля, но улучшить материал таким образом, чтобы он не деформировался или не растекался при повышенных температурах.

Сущность изобретения

Согласно одному из аспектов настоящее изобретение представляет собой термопластическую гелевую композицию, преобразуемую в термореактивную гелевую композицию при воздействии ионизирующего или неионизирующего излучения, при этом термопластическая гелевая композиция включает: (а) приблизительно от 40 до 5 мас.% сшиваемого блоксополимера, выбранного из группы, состоящей из гидрированных и негидрированных стирол/диеновых блоксополимеров и диен/диеновых блоксополимеров; (b) приблизительно от 60 до 90 мас.% компонента, выбранного из группы, состоящей из масел для наполнения, пластификаторов и растворителей; (с) приблизительно от 1 до 20 мас.% по меньшей мере одного сшивающего агента, выбранного из группы, состоящей из бифункциональных или многофункциональных акрилатных или метакрилатных

мономеров и виниловых эфиров; (d) от 0 до приблизительно 10 мас.% расширяющихся микросфер; и (e) от 0 до приблизительно 3,0 мас.% фотоинициатора; где общее количество всех компонентов составляет 100 мас.%, и компонент (b) является совместимым со сшиваемым блоксополимером и жидким при комнатной температуре.

Согласно другому аспекту настоящее изобретение относится к термореактивному изделию, которое представляет собой изделие, изготовленное из термопластической гелевой композиции, которую преобразуют в термореактивную гелевую композицию под воздействием ионизирующего или неионизирующего излучения, при этом термопластическая гелевая композиция включает: (a) приблизительно от 40 до 5 мас.% сшиваемого блоксополимера, выбранного из группы, состоящей из гидрированных и негидрированных стирол/диеновых блоксополимеров и диен/диеновых блоксополимеров; (b) приблизительно от 60 до 90 мас.% компонента, выбранного из группы, состоящей из масел для наполнения, пластификаторов и растворителей; (c) приблизительно от 1 до 20 мас.% по меньшей мере одного сшивающего агента, выбранного из группы, состоящей из бифункциональных или многофункциональных акрилатных или метакрилатных мономеров и виниловых эфиров; (d) от 0 до приблизительно 10 мас.% расширяющихся микросфер; и (e) от 0 до приблизительно 3,0 мас.% фотоинициатора; где общее количество всех компонентов составляет 100 мас.%, и компонент (b) является совместимым со сшиваемым блоксополимером и жидким при комнатной температуре.

Согласно еще одному аспекту настоящее изобретение относится к способу изготовления термореактивного изделия, в котором термопластическое изделие подвергают воздействию ультрафиолетового излучения или электронно-лучевого излучения в течение времени и в условиях, достаточных для преобразования термопластического изделия в термореактивное изделие, причем указанное термопластическое изделие изготовлено из термопластической гелевой композиции, которая может быть преобразована в термореактивную гелевую композицию под воздействием ионизирующего или неионизирующего излучения, а термопластическая гелевая композиция включает: (a) приблизительно от 40 до 5 мас.% сшиваемого блоксополимера, выбранного из группы, состоящей из гидрированных и негидрированных стирол/диеновых блоксополимеров и диен/диеновых блоксополимеров; (b) приблизительно от 60 до 90 мас.% компонента, выбранного из группы, состоящей из масел для наполнения, пластификаторов и растворителей; (c) приблизительно от 1 до 20 мас.% по меньшей мере одного сшивающего агента, выбранного из группы, состоящей из бифункциональных или многофункциональных акрилатных или метакрилатных мономеров и виниловых эфиров; (d) от 0 до приблизительно 10 мас.% расширяющихся микросфер; и (e) от 0 до приблизительно 3,0 мас.% фотоинициатора; где общее количество всех компонентов составляет 100 мас.%, и компонент (b) является совместимым со сшиваемым блоксополимером и жидким при комнатной температуре.

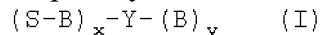
Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения

КОМПОНЕНТ (a)

Настоящее изобретение относится к термопластической гелевой композиции, которая при воздействии ионизирующего или неионизирующего излучения может быть преобразована в термореактивную гелевую композицию. Композиция настоящего изобретения включает приблизительно от 40 до 5 мас.%, предпочтительно приблизительно от 20 до 10 мас.%, сшиваемого блоксополимера, выбранного из группы, состоящей из селективно гидрированных и негидрированных

стирол/диеновых блоксополимеров и диен/диеновых блоксополимеров. И использованные блоксополимеры могут быть линейными триблок- или мультиблоксополимерами либо многолучевыми или звездообразными симметричными или асимметричными блоксополимерами. Также могут использоваться диблоксополимеры и смеси блоксополимеров, такие как смеси триблоксополимеров с диблоксополимерами.

Согласно одному из осуществлений блоксополимеры включают негидрированные стирол-бутадиеновые блоксополимеры, имеющие общую формулу:



где S представляет собой стирольный полимерный блок, B означает бутадиеновый полимерный блок, имеющий содержание 1,2 - винильных групп в пределах от 10 до 80 мол.%, Y является остатком связующего агента, x представляет собой целое число от 2 до 20, y - целое число от 0 до 20, при этом сумма (x+y) составляет от 2 до 30.

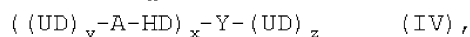
Предпочтительно, чтобы величина x была от 2 до 12, наиболее предпочтительно 2, а величина y была от 0 до 12, наиболее предпочтительно 2. Такие блоксополимеры раскрываются в патенте US 5777039, который включен в данное описание посредством ссылки. Фактическая молекулярная масса блоксополимеров согласно данному варианту осуществления будет варьироваться в зависимости от использованной концевой группы, но может лежать в пределах приблизительно от 30 до 1000 кг/моль и предпочтительно в пределах приблизительно от 40 до 250 кг/моль и более предпочтительно в пределах приблизительно от 50 до 150 кг/моль. Термин «фактическая молекулярная масса» в данном контексте относится к молекулярной массе, определенной по пику на хроматограмме ГПХ в кг/моль.

В блоксополимере формулы (I) содержание стирола предпочтительно лежит в пределах приблизительно от 10 до 40 мас.%, более предпочтительно приблизительно от 15 до 30 мас.%. Блоксополимер формулы (I) может быть получен любым известным способом, включая широко известный метод полной последовательной полимеризации, необязательно в сочетании с повторным инициированием, и метод сочетания, как описано, например, в патентных документах US 3231635, US 3251905, US 3390207, US 3598887, US 4219627, EP-A-0387671, EP-A-0636654 и WO 04/22931, которые включены в данное описание посредством ссылки. Связующие агенты, которые могут использоваться при приготовлении блоксополимеров согласно настоящему осуществлению изобретения методом сочетания, представляют собой, например, дибромэтан, кремния тетрахлорид, диэтиладипат, дивинилбензол, диметилдихлорсилан, метилдихлорсилан, хотя могут применяться и другие связующие агенты. При этом методе получения предпочтительно использовать связующие агенты, не содержащие галоген, такие как гамма-глицидоксипропилтриметоксисилан или диглицидиловый эфир бисфенола А.

При использовании блоксополимеров формулы (I) для приготовления термопластических масляных композиций настоящего изобретения, содержащих расширяющиеся микросферы, в композицию предпочтительно добавлять дополнительный полимер (гидрированный блоксополимер, не отверждающийся под действием УФ-излучения). Предпочтительно, чтобы указанный дополнительный полимер представлял собой гидрированный блоксополимер, гидрированный по меньшей мере на 90% (гидрированный полимер, в котором по меньшей мере 90% 1,3-бутадиена гидрировано с получением блоксополимеров, содержащих этилен/бутиленовые блоки, или блоксополимеры, в которых по меньшей мере 90% изопрена гидрировано с получением блоксополимеров, содержащих

этилен/пропиленовые блоки). Предпочтительно, чтобы указанные гидрированные блоксополимеры имели содержание стирола приблизительно от 5 до 40%, более предпочтительно приблизительно от 15 до 30%. Примеры таких полимеров включают, не ограничиваясь приведенным перечнем, полимеры с общей структурой, содержащей по меньшей мере один полистирольный блок и по меньшей мере один гидрированный полибутадиеновый блок, гидрированный полиизопреновый блок или гидрированный смешанный блок полибутадиена и полиизопрена. Предпочтительные имеющиеся в продаже блоксополимеры, которые могут быть использованы в настоящем изобретении вместе с блоксополимером формулы (I), включают, не исчерпываясь приведенным перечнем, полимеры KRATON®, такие как KRATON® G1652, KRATON® G1726 или KRATON® G1657. При использовании блоксополимера формулы (I) вместе с гидрированным блоксополимером их желательно использовать в соотношении от 3:1 до 1:3 (блоксополимер формулы (I):гидрированный блоксополимер), так чтобы итоговое количество компонента (а) составляло от 5 до 40 мас.% от термопластической гелевой композиции. Согласно наиболее предпочтительному варианту осуществления изобретения соотношение составляет от 2:1 до 1:2, наиболее предпочтительно 1:1.

Согласно другому варианту осуществления изобретения блоксополимеры селективно гидрированы и выбраны из:



где А представляет собой ароматический углеводородный блок, имеющий молекулярную массу от 4000 до 30000, HD представляет собой гидрированный сопряженный диеновый блок, имеющий молекулярную массу от 10000 до 100000, Y является многофункциональным связующим агентом, UD представляет собой сопряженный диеновый блок, имеющий молекулярную массу от 1000 до 80000, или сопряженный диеновый блок, имеющий молекулярную массу от 1000 до 80000, частично гидрированный, х является целым числом от 1 до 20, у равен 0 или 1, z является целым числом от 1 до 20, и в формулах (II) и (III) сумма (х+з) составляет от 2 до 30. Такие блоксополимеры раскрыты в патенте US 5486574, который включен в данное описание посредством ссылки.

В формулах (II), (III) и (IV) блоки А являются полимерными блоками винильного ароматического углеводорода. Предпочтительно, чтобы винильным ароматическим углеводородом был стирол. Другие приемлемые винильные ароматические углеводороды включают, не исчерпываясь перечнем, альфа-метилстирол, различные алкилзамещенные стиролы, алкоксизамещенные стиролы, винилнафтаген, винилтолуол и тому подобное. Блоки HD и UD представляют собой полимерные блоки сопряженных диенов. Предпочтительным диеном для блоков HD является бутадиен. Для блоков UD предпочтителен изопрен. Также могут использоваться и другие диены, включая, но не исчерпываясь приведенным перечнем, пиперилен, метил пентадиен, фенилбутадиен, 3,4-диметил-1,3-гексадиен, 4,5-диэтил-1,3-октадиен и тому подобное, предпочтительными являются сопряженные диены, содержащие от 4 до 8 атомов углерода. Предпочтительно, чтобы сопряженный диен, использованный в блоке HD, отличался от сопряженного диена, использованного в блоке UD, особенно в отношении легкости селективного гидрирования.

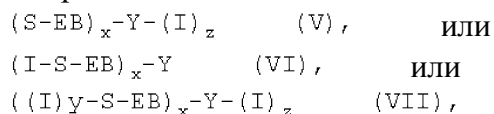
Предпочтительно, чтобы диен в блоке HD гидрировался быстрее и более полно, чем диен в блоке UD. Как отмечалось выше, блок UD может быть негидрированным или

частично гидрированным. Если блок UD частично гидрирован, степень гидрирования в ненасыщенных (UD) блоках после реакции может стать такой, что блоки UD будут до 90% насыщенными, то есть будут по меньшей мере на 10% ненасыщенными (непредельными). Предпочтительно, чтобы по меньшей мере 50%, более
 5 предпочтительно от 50 до 90% исходной ненасыщенности диена сохранялось в блоках UD после частичного гидрирования. Как правило, при увеличении остаточной ненасыщенности вязкость расплавов таких полимеров снижается.

Как в общих чертах описано в уровне техники, А-НД-лучи или блоки могут быть гидрированы предпочтительно, таким образом, чтобы восстановилось по меньшей
 10 мере 90% всех олефиновых двойных связей в полимерных цепях. Соответственно, в А-НД-лучах гидрированы по меньшей мере 50%, предпочтительно по меньшей мере 70% и более предпочтительно по меньшей мере 90%, наиболее предпочтительно по меньшей мере 95% исходных ненасыщенных олефиновых связей.

Предпочтительно, чтобы в данном изобретении были использованы диены, являющиеся преимущественно аморфными при используемых температурах (как правило, от 10 до 40°C) и не содержащие избыточного количества кристаллической формы, мешающей эластичности. В случае бутадиена, например, предпочтительно,
 15 чтобы процентное содержание 1,2-добавки составляло от 30 до 80% для предупреждения избыточной кристалличности после гидрирования до этилен-бутиленового (ЕВ) каучука.

Особенно предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения является термопластическая масляная композиция, в которой блоксополимеры
 25 выбраны из:



где S является полистирольным блоком, ЕВ представляет собой блок полибутадиенового полимера [поли(этилен/бутиленовый) блок], при этом содержание 1,2-винила в бутадиеновом полимерном блоке перед гидрированием составляет от 30 до 80 мол.%, I является полиизопреновым полимерным блоком или частично гидрированным полиизопреновым полимерным блоком, Y представляет
 30 собой остаток связующего агента, x является целым числом от 1 до 20, предпочтительно от 2 до 12, y равен 0 или 1, z является целым числом от 1 до 20, предпочтительно от 2 до 12, и в формулах (V) и (VII) сумма (x+z) составляет от 2 до 30. Еще более предпочтительными вариантами осуществления настоящего изобретения являются те, в которых использованы блоксополимеры формул (V), (VI) или (VII), для
 40 которых величина x равна 2 и величина z равна 2. Согласно этому варианту гидрирование полибутадиенового блока с образованием поли(этилен/бутиленового) блока проводят в условиях, являющихся селективными для реакции полибутадиена и, по существу, исключаяющих, в основном или полностью, гидрирование изопренового
 45 блока.

Полимеры формул со (II) по (VII), в основном, имеют содержание блока А (содержание полистирола, если А означает стирол) в пределах от 4 до 35%, предпочтительно от 12 до 25%. Предпочтительно, чтобы эти полимеры имели
 50 молекулярную массу в пределах от 35000 до 300000. Блоки А имеют молекулярную массу в пределах от 4000 до 20000. Блоки НД должны иметь молекулярную массу в пределах от 10000 до 100000. Блоки UD должны иметь молекулярную массу в пределах от 1000 до 80000.

Молекулярные массы линейных полимеров или отдельных линейных сегментов полимеров, таких как моно-, ди-, триблочных и т.д. лучей звездообразных полимеров, перед присоединением определяют методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ), где ГПХ-система откалибрована соответствующим образом. В случае анионно полимеризованных линейных полимеров полимер, как правило, монодиспергирован, что, с одной стороны, удобно, а с другой - достаточно наглядно для описания молекулярной массы «пика» наблюдаемого точного молекулярно-массового распределения. Молекулярная масса пика обычно представляет собой молекулярную массу основных фрагментов, обнаруживаемых с помощью хроматографа. В качестве веществ, используемых в колонках ГПХ, наиболее широко применяются стирол-дивинилбензолные гели или силикагели, являющиеся хорошей средой. Хорошим растворителем для полимеров описываемого здесь типа является тетрагидрофуран. Могут применяться ультрафиолетовые или рефракционные детекторы.

Измерение фактической молекулярной массы связанного звездообразного полимера является не столь эффективным, или его не так легко выполнить, используя ГПХ. Причина заключается в том, что звездообразные молекулы не делятся и не элюируются на наполненных ГПХ-колонках так, как это происходит с линейными полимерами, используемыми для калибровки, и, следовательно, время выхода, определяемое с помощью УФ или рефракционных детекторов, непригодно в качестве индикатора молекулярной массы. Хорошим методом, применимым для звездообразного полимера, является измерение средней молекулярной массы методом рассеяния света. Образец растворяют в подходящем растворителе при концентрации менее 1,0 г образца на 100 мл растворителя и фильтруют, используя шприц и фильтры с пористыми мембранами с размером пор менее 0,5 микрон, непосредственно в кювету для рассеяния света. Измерение рассеяния света выполняют как функцию угла рассеяния и концентрации полимера, используя стандартные методики.

Дифференциальный показатель преломления (ДПП) образца измеряют на той же длине волны и в том же растворителе, что использовали для рассеяния света. К описанным выше методам анализа относится следующий ссылочный материал:

1. Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography (Современная эксклюзионная хроматография), W.W.Yau, J.J.Kirkland, D.D.Blu, John Wiley&Sons, New York, NY, 1979.
2. Light Scattering from Polymer Solution (Рассеяние света в растворе полимера). M.B.Huglin, ed., Academic Press, New York, NY, 1972.
3. W.Kaye and A.J.Navlik, Applied Optics, 12, 541 (1973).
4. M.L.McConnel, American Laboratory, 63, May, 1978.

Предпочтительный способ получения блоксополимеров формул (II) - (VII) настоящего осуществления, по существу, описан в Европейской заявке на патент №0314256, включенной в данное описание посредством ссылки, хотя могут быть использованы и какие-либо другие известные способы, такие как описанные в патентных документах US 3231635, US 3251905, US 3390207, US 3598887, US 4219627, EP-A-0413294, EP-A-0387671, EP-A-0636654 и WO 04/22931, включенных в данное описание посредством ссылки. В Европейской заявке на патент №0314256 описан двухстадийный способ получения асимметричных радиальных полимеров, позволяющий избежать проблем образования нежелательного гомополидиенового полимера. Способ включает отдельно полимеризацию мономеров с образованием по отдельности двух различных типов лучей. Затем один из полимерных лучей присоединяют к связующему агенту, а когда такая реакция присоединения

завершается, к связующему агенту присоединяют второй блок полимерных лучей. Этим гарантируется, что конечный полимер будет содержать лишь незначительное количество гомополидиена. Например, согласно настоящему изобретению

5 изопреновые лучи будут анионно полимеризованы и соединены через связующий агент. У таких негидрированных предшественников существуют проблемы со стабильностью, общие для полимеров с высокой степенью ненасыщенности (например, $(SB)_2-Y-I_2$). Затем полимер гидрируют в условиях, в которых

10 предпочтительно гидрируется лишь полидиен А-НД-луча (или блока), оставляя полидиен UD-луча (или блока), по существу, ненасыщенным.

Обычно описанный способ используют для получения асимметричных радиальных или звездообразных полимеров с любым полимером, содержащим

15 реакционно-способную концевую группу, которая будет реагировать с одной или более функциональными группами, имеющимися в выбранном связующем агенте. Способ особенно подходит для получения асимметричных радиальных полимеров из так называемых «живых» полимеров, содержащих один концевой ион металла. Как хорошо известно из уровня техники, «живые» полимеры - это полимеры, содержащие по меньшей мере одну активную группу, такую как атом металла, связанный

20 напрямую с атомом углерода. «Живые» полимеры легко получают анионной полимеризацией. Поскольку настоящее изобретение особенно хорошо приспособлено для получения асимметричных радиальных полимеров, используя для образования их лучей «живые» полимеры, изобретение будет описано исходя из таких полимеров. Следует, однако, понимать, что изобретение будет в равной степени пригодно для

25 полимеров, имеющих различные реакционно-способные группы, при условии что связующий агент содержит функциональные группы, реагирующие с реакционным центром, имеющимся в полимере.

Живые полимеры, содержащие одну концевую группу, разумеется, хорошо

30 известны. Способы получения таких полимеров изложены, например, в патентах США №№3150209, 3496154, 3498960, 4145298 и 4238202. Способы получения блоксополимеров, такие как те, что являются предпочтительными для использования в способе настоящего изобретения, также изложены, например, в патентах США №№3231635, 3265765 и 3322856. Данные патенты включены в данное описание

35 посредством ссылки. Если живой полимерный продукт является статистическим или клиновидным сополимером, мономеры обычно добавляют одновременно, хотя более реакционно-способный мономер в некоторых случаях может добавляться медленно, тогда как, если продукт является блоксополимером, мономеры, использующиеся для

40 образования отдельных блоков, добавляют последовательно.

Как правило, полимеры, используемые в качестве лучей в асимметричных радиальных полимерах данного изобретения, могут быть получены взаимодействием мономера или мономеров с органическим соединением щелочного металла в

45 подходящем растворителе при температуре в пределах от -150 до 300°C , предпочтительно при температуре в пределах от 0 до 100°C . Наиболее эффективными инициаторами полимеризации являются органические соединения лития, имеющие общую формулу RLi , где R представляет собой алифатический, циклоалифатический, алкилзамещенный циклоалифатический, ароматический или алкилзамещенный

50 ароматический углеводородный радикал, содержащий от 1 до 20 атомов углерода.

В большинстве случаев живые полимеры, используемые в качестве лучей в асимметричном радиальном полимере, будут взаимодействовать со связующим агентом при температуре в интервале от 0 до 100°C и давлении в пределах от 0 до 7

бар, и взаимодействие будет продолжаться до тех пор, пока реакция между лучами и связующим агентом не завершится или по меньшей мере по существу не завершится, как правило, в течение от 1 до 180 минут.

Обычно живые полимеры, используемые в качестве лучей в асимметричных радиальных полимерах данного изобретения, взаимодействуют со связующим агентом в виде раствора. Приемлемые растворители включают растворители, используемые для полимеризации полимера в растворе и включают алифатические, циклоалифатические, алкилзамещенные циклоалифатические, ароматические и алкилзамещенные ароматические углеводороды, эфиры и их смеси. Таким образом, приемлемые растворители включают алифатические углеводороды, такие как бутан, пентан, гептан и тому подобное, циклоалифатические углеводороды, такие как циклогексан, циклопентан, циклогептан и тому подобное, алкилзамещенные циклоалифатические углеводороды, такие как метилциклогексан, метилциклопентан и тому подобное, ароматические углеводороды, такие как бензол, и алкилзамещенные ароматические углеводороды, такие как толуол, ксилол и тому подобное, а также эфиры, такие как тетрагидрофуран, диэтиловый эфир, ди-н-бутиловый эфир и тому подобное. Поскольку полимеры, используемые при получении асимметричных радиальных полимеров данного изобретения будут содержать одну концевую реакционно-способную группу, полимеры, использованные для приготовления асимметричных радиальных полимеров, после приготовления будут сохраняться в растворе без дезактивации реакционно-способного (живого) центра. Обычно связующие агенты могут быть добавлены в раствор полимера или же раствор полимера может быть добавлен в связующий агент.

Для получения асимметричных радиальных полимеров данного изобретения могут использоваться любые связующие агенты, пригодные, как известно из уровня техники, для образования радиального полимера реакцией с живым полимером. Приемлемые связующие агенты будут содержать три или более функциональные группы, способные взаимодействовать с живым полимером по связи металл-углерод. Поскольку способ настоящего изобретения приводит к улучшению взаимного распределения различных лучей в асимметричном радиальном полимере, содержащем любое количество лучей, способ является эффективным, когда связующий агент содержит от трех до приблизительно двадцати функциональных групп, реагирующих со связью металл-углерод «живого» полимера. В таком случае приемлемые связующие агенты включают SiX_4 , RSiX_3 , HSiX_3 , $\text{X}_3\text{Si-SiX}_3$, $\text{RX}_2\text{Si}-(\text{CH}_2)_x-\text{SiX}_2\text{R}$, $\text{RX}_2\text{Si}-(\text{CH}_2)_x-\text{SiX}_2-(\text{CH}_2)_x-\text{SiX}_2\text{R}$, $\text{X}_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_x-\text{SiX}_3$, $\text{R-C}(\text{SiX}_3)_3$, $\text{R-C}(\text{CH}_2\text{SiX}_3)_3$, $\text{C}(\text{CH}_2\text{SiX}_3)_4$ и тому подобное, особенно соединения, содержащие от трех до приблизительно шести функциональных групп. В приведенных выше формулах каждая переменная X может независимо быть фтором, хлором, бромом, иодом, алкоксидной группой, карбоксилатной группой, гидридом и тому подобным; R представляет собой гидрокарбильную группу, содержащую от 1 до приблизительно 10 атомов углерода, предпочтительно от 1 до приблизительно 6 атомов углерода; и x является целым числом от 1 до приблизительно 6. Наиболее полезные связующие агенты включают тетрагалогениды кремния, такие как тетрафторид кремния, тетрахлорид кремния, тетрабромид кремния и тому подобное, и бис(тригало)силаны, такие как бис(тригало)силилэтан и гексагалодисилан, где галоген может быть фтором, хлором, бромом или иодом.

Способ взаимодействия в чистом виде подробно описан в патенте US 4096203, включенном в данное описание посредством ссылки. В этом патенте описаны

используемые здесь конкретные многофункциональные связующие агенты, однако существуют и другие связующие агенты, которые также могут быть здесь использованы.

Звездообразные полимеры получают соединением полимерных лучей при помощи полифункционального связующего агента или связующего мономера.

Предпочтительным связующим агентом является полиалкенилароматический связующий агент, такой как описан в патентах США №№4010226, 4391949 и 4444953, включенных в данное описание посредством ссылки. Патент US 5104921, включенный в данное описание посредством ссылки, содержит полное описание таких полиалкенилароматических соединений в колонках 12 и 13. Предпочтительными являются дивинилароматические углеводороды, содержащие в молекуле до 26 атомов углерода и, в частности, дивинилбензол в форме его мета- или пара-изомера, а также технический дивинилбензол, представляющий собой смесь указанных изомеров, также вполне удовлетворяющий требованиям. Связующий агент предпочтительно добавляют в живой полимер после того, как полимеризация, по существу, завершается. Количество связующего агента варьируется в широких пределах, но предпочтительно, чтобы по меньшей мере один эквивалент был использован на каждый эквивалент связываемого ненасыщенного живого полимера. В большинстве случаев реакцию соединения проводят в тех же условиях, что и реакцию полимеризации. Температура варьируется в широком интервале, например, от 25 до 95°C.

Гидрирование таких полимерных лучей можно осуществлять при помощи целого ряда традиционных способов, включая гидрирование в присутствии таких катализаторов, как никель Ренея, благородные металлы, такие как платина, палладий и тому подобное, а также растворимых катализаторов переходных металлов.

Пригодными для использования являются способы, согласно которым диенсодержащий полимер или сополимер растворяют в инертном углеводородном разбавителе, таком как циклогексан, и гидрируют водородом в присутствии растворимого катализатора гидрирования. Такие способы описаны в патентах США №№3113986, 4226952 и переизданном патенте 27145, описания которых приведены в данном описании посредством ссылки. Полимеры гидрируют таким образом, чтобы полученные гидрированные полимеры имели остаточное содержание ненасыщенности в полидиеновом блоке HD менее чем приблизительно 20%, а предпочтительно, по возможности, около 0%, от их исходного содержания ненасыщенности перед гидрированием, в то же время чтобы полидиеновая часть блоков UD содержала по меньшей мере 10% остаточной ненасыщенности, предпочтительно по меньшей мере 50%. При гидрировании также может быть использован титановый катализатор, такой как раскрыт в патенте US 5039755.

КОМПОНЕНТ (b)

Термопластическая гелевая композиция включает приблизительно от 60 до 90 мас.% компонента, выбранного из группы, состоящей из масел для наполнения, пластификаторов и растворителей. Выбор любого из этих масел для наполнения, пластификаторов и растворителей для использования зависит от конечного применения, для которого предназначена композиция. Например, если конечным применением является свеча, то будет использовано масло для наполнения. Если конечным применением является уплотняющая прокладка или игрушка, часто используют пластификатор. Если конечным применением является освежитель воздуха, будут использованы летучий растворитель и ароматизирующее вещество.

Масла для наполнения, применяющиеся для создания изделий настоящего изобретения, предпочтительно являются углеводородными маслами.

Предпочтительными маслами для наполнения являются белые минеральные масла, такие как масла DRAKEOL®, продаваемые фирмой Penreco, Karns City, PA, и масла TUFFLO®, продаваемые фирмой Citgo, Tulsa, OK. Также удовлетворяют требованиям технологические парафиновые/нафтеновые масла с низким содержанием ароматических соединений, такие как масла SHELLFLEX®, выпускаемые фирмой Shell, Houston, TX, и масла CALAOL®, выпускаемые фирмой Calumet. Пригодны также синтетические масла, такие как поли-альфа-олефиновые масла, полипропиленовые масла, полибутеновые масла и тому подобное. Любое масло для наполнения, совместимое с блоксополимерами настоящего изобретения, жидкое при комнатных температурах и об использовании которого для изготовления целевого изделия известно рядовым специалистам в данной области, может применяться согласно настоящему изобретению.

Для изготовления изделий настоящего изобретения может быть использован целый ряд пластификаторов. Приемлемые пластификаторы могут быть синтетическими сложными эфирами, эфирами или спиртами, а также природными жирами и маслами. Такие пластификаторы включают пластификаторы JAYFLEX®, разветвленные алкиловые эфиры, выпускаемые фирмой Exxon, Houston, TX, и BENZOFLEX®, эфиры бензойной кислоты, выпускаемые фирмой Velsicol, Rosemont, IL. Достаточно полный перечень приемлемых пластификаторов приведен в публикации Заявки на патент США US Patent Application Publication 2002/0055562 A1. Любой пластификатор, совместимый с блоксополимерами настоящего изобретения, жидкий при комнатных температурах и об использовании которого для изготовления целевого изделия известно рядовым специалистам в данной области, может применяться согласно настоящему изобретению.

Кроме того, при изготовлении изделий настоящего изобретения могут использоваться растворители. Выбор растворителей также варьируется в зависимости от конечного применения изделия. Растворитель может выполнять функцию пластификатора, но предпочтительно, чтобы это было летучее соединение, медленно испаряющееся из геля и выполняющее такую функцию, как маскировка неприятных запахов или умерщвление либо отпугивание насекомых. Растворители, применяемые согласно настоящему изобретению, также могут быть летучими углеводородными растворителями или кислородсодержащими растворителями, такими как эфиры или спирты, медленно испаряющиеся и способствующие высвобождению функциональной добавки, такой как репеллент или отдушка. Любой растворитель, совместимый с блоксополимерами настоящего изобретения, жидкий при комнатных температурах и об использовании которого для изготовления целевого изделия известно рядовым специалистам в данной области, может применяться согласно настоящему изобретению.

Как указано выше, масла для наполнения, пластификаторы и растворители могут присутствовать в гелевой композиции настоящего изобретения в количестве приблизительно от 60 до 90 мас.%, предпочтительно приблизительно от 80 до 90 мас.%.

КОМПОЕНТ (с)

Композиции настоящего изобретения также включают приблизительно от 1 до 20 мас.% по меньшей мере одного сшивающего агента, выбранного из группы, состоящей из бифункциональных или многофункциональных акрилатных или метакрилатных мономеров, таких как мономеры, поставляемые фирмой

Sartomer, Exton, PA, и виниловых эфиров, таких как поставляемые фирмой BASF, Mount Olive, NJ. Наиболее предпочтительными сшивающими агентами для использования согласно настоящему изобретению являются гександиолдиакрилат и алкоксилированный гександиолдиакрилат.

КОМПОНЕНТ (d)

В тех случаях, когда требуется приготовить гели, обладающие пониженной плотностью, для достижения этого результата может быть добавлен еще один компонент настоящего изобретения - расширяющиеся микросферы, такие как расширяющиеся микросферы EXPANCEL®, имеющиеся у компании Akzo Nobel. В случае добавления предпочтительно, чтобы данные расширяющиеся микросферы содержались в термопластической гелевой композиции в количестве, составляющем приблизительно от 0,1 до 10 мас.%, предпочтительно в количестве приблизительно от 1 до 5 мас.%. Обычно расширяющиеся микросферы состоят из полимерной оболочки, внутри которой заключен газ или испаряющаяся жидкость. При нагревании газа внутри оболочки происходит увеличение его давления, в результате чего термопластическая оболочка размягчается, вызывая значительное увеличение объема микросфер. При полном расширении объем микросфер может увеличиться более чем в 40 раз по сравнению с их исходным объемом. Плотность таких полимерных микросфер до расширения может лежать в пределах от 1,0 до 1,3 г/см³. Температура расширения таких полимерных микросфер может варьироваться приблизительно от 60 до 200°C. После расширения плотность расширяющихся микросфер падает приблизительно до 0,05 г/см³. Для предотвращения расслаивания верхней части данных расширенных микросфер с низкой плотностью в процессе расширения требуется, чтобы гель имел целостность, достаточную для предотвращения такого расслаивания. Расслаивание микросфер ингибируют при помощи сшивания геля полимерами и сшивающего агентами настоящего изобретения.

КОМПОНЕНТ (e)

При необходимости преобразования термопластических композиций настоящего изобретения в термореактивные композиции под воздействием ультрафиолетового излучения в композицию следует включать фотоинициатор в концентрации от 0,1 до 3,0 мас.%. Используемые фотоинициаторы включают:

- бензоиновые эфиры, такие как бензоинметилловый эфир и бензоинпропиловый эфир;
- замещенные ацетофеноны и бензофеноны, такие как диэтоксиацетофенон и DAROCURE™ BP, продаваемый фирмой Ciba, Tarn/town, NY;
- бензилдиметилкеталь, такой как IRGACURE® 651, продаваемый фирмой Ciba;
- альфа-гидроксикетоны, такие как IRGACURE® 184, продаваемые фирмой Ciba;
- и
- бис-ацилфосфиноксиды, такие как IRGACURE® 819, продаваемые фирмой Ciba.

Для сшивания композиций настоящего изобретения при воздействии ультрафиолетового излучения наиболее предпочтительны фотоинициаторы типа бис-ацилфосфиноксидов.

Термопластические композиции настоящего изобретения могут быть отверждены под воздействием целого ряда источников электромагнитного излучения. Может быть использовано ионизирующее излучение, такое как альфа-, бета-, гамма-, рентгеновское и электроны высокой энергии, или неионизирующее излучение, такое как ультрафиолетовое излучение, видимое излучение, инфракрасное излучение, сверхвысокочастотное излучение и радиочастотное излучение. Предпочтительными

являются источники электронных лучей, ультрафиолетового и видимого излучения.

Электроннолучевое оборудование может быть высоковольтного типа, в котором фокусированные высокоэнергетические электронные пучки пропускают через отверждаемую композицию, или низкоэнергетического типа, в котором поток электронов проходит через отверстие электроннолучевой трубки с линейным катодом, а композиция проходит под потоком. Производителями высоковольтных электронных ускорителей являются High Voltage Engineering Corporation, Burlington, Mass. And Radiation Dynamic, Inc., Westbury, N.Y. К производителям генераторов низкоэнергетических электронных пучков относятся American International Technologies, Inc., Torrance, California; RPC Industries, Hayward, California; и Energy Sciences, Wilmington, Massachusetts.

Источники ультрафиолетового света также могут быть высокоинтенсивного типа, в которых используются лампы мощностью в интервале от 200 до 300 Вт/дюйм, или малоинтенсивного типа, в которых используются лампы мощностью в интервале от 5 до 20 Вт/дюйм. Разряд создается в лампах посредством электродов на одном из концов трубок либо при помощи микроволнового излучения, образуя внутри лампы плазму. Материал внутренней стороны лампы определяет длину волны электронной эмиссии лампы, при этом тип лампы может быть выбран таким образом, чтобы излучение, испускаемое лампой, соответствовало абсорбционным характеристикам фотоинициатора. Высокоинтенсивное ультрафиолетовое оборудование имеется, например, в Fusion Systems Inc., Gaithersburg, MD. Низкоинтенсивное ультрафиолетовое оборудование имеется, например, в Ultra-Violet Products, Los Angeles, CA.

Кроме того, с помощью оборудования такого же типа, как использованное для получения ультрафиолетового излучения, простым применением ламп, содержащих соответствующий материал, может быть получено излучение в видимой области. Также могут использоваться люминесцентные лампы, вольфрамово-галогидные лампы и лазеры видимого диапазона.

Кроме того, композиции настоящего изобретения могут содержать до 20 мас.% одного или более вспомогательных компонентов, выбранных из группы, состоящей из стабилизаторов, пигментов, красителей, газообразующих агентов, пенообразователей, ароматизирующих веществ и веществ для повышения клейкости. Согласно настоящему изобретению могут использоваться любые известные добавки, применяемые при изготовлении изделий с использованием гелей.

Компоненты термопластических композиций настоящего изобретения могут быть объединены и смешаны с образованием термопластических композиций любыми способами, применяемыми для этих целей при формировании термопластических гелей. Как правило, компоненты смешивают при температуре, достаточно высокой для обеспечения легкости смешения, и в течение времени, достаточно длительного для образования гомогенной композиции, после чего композицию охлаждают до комнатной температуры, получая термопластический гель. При необходимости может быть добавлен избыток растворителя, который затем удаляют отгонкой при повышенной температуре.

Из термопластических композиций настоящего изобретения могут быть изготовлены изделия любым способом, применяемым для изготовления таких изделий. Такие способы включают, не ограничиваясь перечнем, формование, литье, экструзионное прессование и тому подобное.

Не желая быть привязанными к какой-либо теории, тем не менее предполагают, что сшивание полимера при помощи сшивающего агента способствует преобразованию

термопластических композиций в термореактивные композиции. Однократно преобразованные, термореактивные композиции настоящего изобретения могут использоваться при сравнительно высоких температурах без деформирования или растекания, что делает данные композиции пригодными для заявленных применений, а также других применений гелей, где такие свойства могут быть предпочтительными.

ПРИМЕРЫ

Следующие примеры приведены для иллюстрации настоящего изобретения. Примеры не предназначены для ограничения объема настоящего изобретения и их не следует интерпретировать таким образом. Если не указано особо, количества означают массовые части или массовые %.

Для иллюстрации изобретения использовали три полимера. Полимер А имеет тип, описанный в патенте US 5777039. Полимер А представляет собой $(S-B)_2-Y-B_2$, где S является полистирольным блоком, В - полибутадиеновым блоком с содержанием 1,2 - винила 55%, а Y является остатком связующего агента. Полимеры В и С имеют тип, описанный в патенте US 5486574. Полимер В представляет собой $(S-EB)_2-Y-(I)_2$, где S является полистирольным блоком, EB - почти полностью гидролизованным полибутадиеновым блоком с содержанием 1,2 - винила 40%, I - частично гидролизованным изопреновым блоком, а Y - остатком связующего агента. Полимер С представляет собой $(I-S-EB)_2-Y$, где I, S, EB имеют то же значение, что и для полимера В. Характеристики полимеров представлены в Таблице 1.

Таблица 1

Тип полимера	Полимер А (S-B) ₂ -Y-B ₂	Полимер В (S-EB) ₂ -Y-(I) ₂	Полимер С (I-S-EB) ₂ -Y
Массовые %			
% S	17	18	20
% В	83		
% EB		46	44
% I		36	36
Молекулярная масса, кг/моль			
Блок S	15	10	10
Блок В	40		
Блок EB		25	21
Блок I		20	18
Эффективность связывания, %	90	92	84
Вязкость @ 25%, сПз	2000		
Вязкость @ 20%, сПз		570	1300

Другие ингредиенты, использованные в примерах, определены следующим образом:

Ингредиент	Поставщик	Описание
KRATON G1652	KRATON	Полимер вида S-EB-S, содержание полистирола 30 мас. %
Drakeol 7	Penreco	Белое минеральное масло, 11 сСт @ 40°C
Irganox 1010	Ciba	Стерически затрудненный фенольный антиоксидант
Irgacure 651	Ciba	Фотоинициатор бензилдиметилкетального типа
Irgacure 819	Ciba	Фотоинициатор бис-ацилфосфиноксидного типа
SR238	Sartomer	Гександиолдиакрилатный сшивающий агент
CD560	Sartomer	Алкоксилированный гександиолдиакрилатный сшивающий агент
Expancel DU091/80	Akzo Nobel	Расширяющиеся микросферы

Приготовление образца: Гели перемешивали с помощью ротор/статорной мешалки Silverson при температуре 130°C. Сначала растворяли в масле полимер и

антиоксидант, перемешивая в течение приблизительно 1 часа. Затем добавляли фотоинициатор и диакрилатный мономерный сшивающий агент и продолжали перемешивание в течение еще 5 минут перед приготовлением образцов для испытания. Пленки толщиной около 0,6 см изготавливали выливанием приблизительно 60 г геля на выстланную бумагой фарфоровую лодочку размером 10×10 см. Свечи приблизительно с диаметром 3,3 см и высотой 4,3 см изготавливали выливанием 60 мл геля в полипропиленовую чашу. Пленки и свечи извлекали из контейнеров и облучали на установке для облучения ULTRA-VIOLET PRODUCTS Model CL-1000, снабженной 5 УФ-лампами мощностью по 8 Вт (F8T5BL 8W Black Light) в течение различных временных интервалов, от 30 секунд до 10 минут. Некоторые образцы подвергали воздействию люминесцентных комнатных ламп в течение до 1 недели.

Испытания: Для оценки степени сшивания использовали три теста (хотя не все тесты применяли для всех образцов).

Сшитый гель: При проведении этого теста кусочек пленки из геля толщиной 0,6 см суспендировали в сосуде в течение 1 часа при температуре 100°C и измеряли фракцию геля, сплавившуюся на дне сосуда. Первоначально полоску размером 8,8×1,3 см сжимали между деревянными шпателями и суспендировали в сосуде. Позже тест изменили и круг из пленки диаметром 2,5 см, закрепленный на 5-ячеечной сетке, размещали в верхней части сосуда. Если гель был несшитым, почти 100% геля плавилось и каплями стекало в сосуд (сшитый гель = 0%). Если гель отверждался по всей толщине, он не оплавлялся (сшитый гель = 100%). Было установлено, особенно при использовании IRGACURE 651, что некоторые гели имели перепад твердости; сторона напротив УФ-ламп оказывалась сильно отвержденной, а обратная сторона оставалась неотвержденной.

Гель в толуоле: При проведении этого теста кусочек пленки из геля толщиной 0,6 см вымачивали в толуоле в течение ночи и качественно оценивали внешний вид геля. Если образец был полностью несшитым, гель в толуоле отсутствовал. Если образец был хорошо отвержденным, гель, набухший в толуоле, имел аккуратный, губчатый, гладкий вид. Если в геле существовал перепад твердости, набухший гель скручивался, поскольку поверхность, обращенная к лампам, была сильно отвержденной и, следовательно, могла лишь слегка набухнуть, тогда как обратная сторона была отверждена лишь незначительно и, следовательно, могла набухнуть вся.

Деформация свечи: При проведении этого теста свечу диаметром 3,3 см помещали в химический стакан необлученным концом вверх, стакан помещали в печь на 1 час при температуре 70°C, после чего деформацию свечи оценивали как расплавленную, сильно, слабо или недеформированную. Если гель был не отвержденным, свеча плавилась и растекалась ровной поверхностью по дну стакана. Иногда наблюдалась сильная деформация, при которой свеча сильно расплывалась, но полностью не плавилась. В других случаях наблюдалась лишь слабая деформация, при которой свеча просто становилась немного более масляной вокруг середины. Если гель был хорошо отвержденным, вообще не наблюдалось деформации свечи, в этом случае деформация оценивалась как отсутствующая.

Примеры А, В и 1-4

В Таблице 2 показан характер сшивания полимера А. Образцы А и В выходят за пределы объема данного изобретения. Образец А, не содержащий фотоинициатора или акрилового мономера, не сшивается при облучении в течение до 10 минут и, следовательно, он просто плавится при температуре 100°C и самовыравнивается на дне сосуда, а также растворяется при вымачивании в толуоле. Образец В частично

сшивается при воздействии УФ-излучения, но содержание сшитого геля является низким. Образцы 1-4 входят в объем данного изобретения. Образцы 1-4 показали, что композиции, содержащие и фотоинициатор, и акриловый мономер, сшиваются, поэтому в тесте на содержание сшитого геля более половины геля остается нерасплавленным.

Таблица 2						
Композиция, мас. %	A	B	1	2	3	4
Drakeol 7	79,9	77,9	76,9	75,4	72,9	77,9
Полимер А	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Irganox 1010	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Irgacure 651		2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Sartomer SR238			1,0	2,5	5,0	1,0
Содержание сшитого геля, %, после облучения в течение						
2 минут		7	31	36	32	42
5 минут	8	27	41	42	42	59
10 минут	10	27	54	52	53	65
Гель в толуоле после облучения в течение						
2 минут		плоский	плоский	закрученный	закрученный	плоский
5 минут	отсутствует	плоский	сл. закрученный	закрученный	закрученный	сл. закрученный
10 минут	отсутствует	плоский	сл. закрученный	закрученный	закрученный	сл. закрученный

Примеры 5-9

Результаты, приведенные в Таблице 3, показывают, что в качестве фотоинициатора IRGACURE 819 является даже более эффективным, чем IRGACURE 651. Содержание сшитого геля в образцах 5-8 оказалось очень высоким, а деформация свечи - очень слабой или отсутствовала. Для образца 9 содержание сшитого геля оказалось ниже и деформация свечи была слабой, свидетельствуя о том, что 0,1 мас. % IRGACURE 819 является приблизительным минимальным количеством, необходимым для сшивания геля.

Таблица 3					
Композиция, мас. %	5	6	7	8	9
Drakeol 7	76,9	77,9 78,4	78,4	78,7	78,8
Полимер А	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Irganox 1010	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Irgacure 819	2,0	1,0	0,5	0,2	0,1
Sartomer SR238	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Содержание сшитого геля, %, после облучения в течение					
0,5 минут	96	100	95	-	51
1 минуты	92	95	99	-	33
2 минут	92	96	99	89	51
Гель в толуоле после облучения в течение					
0,5 минут	плоский	плоский	2 слоя	безупречный	не плотный
1 минуты	плоский	плоский	2 слоя	безупречный	текучий
2 минут	плоский	плоский	2 слоя	безупречный	текучий
Деформация свечи после облучения в течение					
0,5 минут	оч. слабая	отсутствует	отсутствует	отсутствует	слабая
1 минуты	оч. слабая	оч. слабая	отсутствует	отсутствует	слабая

2 минут	оч. слабая	отсутствует	отсутствует	отсутствует	слабая
---------	------------	-------------	-------------	-------------	--------

Примеры 10-12

Сравнение результатов, полученных для образцов 7-9 в Таблице 3, с результатами, полученными для образцов 10-12 в Таблице 4, показывает, что действие гександиолдиакрилата, Sartomet SR238, является очень близким к действию алкоксилированного гександиолдиакрилата, Sartomet SD560.

Таблица 4				
Композиция, мас. %	10	11	12	
Drakeol 7	78,4	78,7	78,8	
Полимер А	20,0	20,0	20,0	
Irganox 1010	0,1	0,1	0,1	
Irgacure 819	0,5	0,2	0,1	
Sartomer SD560	1,0	1,0	1,0	
Содержание сшитого геля, %, после облучения в течение				
0,5 минут	98	97	50	
1 минуты	97	98	29	
2 минут	97	97	96	
Гель в толуоле после облучения в течение				
0,5 минут	безупречный	-	рыхлый	
1 минуты	безупречный	2 слоя	текучий	
2 минут	безупречный	2 слоя	текучий	
Деформация свечи после облучения в течение				
0,5 минут	отсутствует	отсутствует	отсутствует	
1 минуты	отсутствует	отсутствует	отсутствует	
2 минут	отсутствует	отсутствует	отсутствует	

Примеры 13-16

Результаты, представленные в Таблице 5, свидетельствуют об эффективности частично гидрированных полимеров. Результаты показывают, что и те, и другие полимеры при концентрации 10 или 20 мас. % в масляном геле хорошо сшиваются с образованием высоких содержаний сшитого геля и правильной структуры геля при набухании в толуоле.

Таблица 5				
Композиция, мас. %	13	14	15	16
Drakeol 7	84,4	74,4	84,4	74,4
Полимер В	10,0	20,0		
Полимер С			10,0	20,0
Irganox 1010	0,1	0,1	0,1	0,1
Irgacure 819	0,5	0,5	0,5	0,5
Sartomer SR238	5,0	5,0	5,0	5,0
Содержание сшитого геля, %, после облучения в течение				
0,5 минут	74	60	97	100
1 минуты	74	71	99	100
2 минут	74	73	100	100
Гель в толуоле после облучения в течение				
0,5 минут	аккуратный	аккуратный	аккуратный	аккуратный
1 минуты	аккуратный	аккуратный	аккуратный	аккуратный
2 минут	аккуратный	аккуратный	аккуратный	аккуратный

Примеры 17-19

В Таблице 6 показано влияние концентрации Irgacure 819 на гели на основе

частично гидрированного полимера. Результаты показывают, что все образцы с 17 по 19 являются хорошо сшитыми с получением высокого содержания сшитого геля и дают правильную структуру геля при набухании в толуоле. Наблюдается небольшое увеличение деформации свечи при снижении концентрации фотоинициатора.

Таблица 6			
Композиция, мас. %	17	18	19
Drakeol 7	73,9	74,4	74,7
Полимер С	20,0	20,0	20,0
Irganox 1010	0,1	0,1	0,1
Irgacure 819	1,0	0,5	0,2
Sartomer SR238	5,0	5,0	5,0
Содержание сшитого геля, %, после облучения в течение			
0,5 минут	100	100	49
1 минуты	100	100	80
2 минут	100	100	98
Гель в толуоле после облучения в течение			
0,5 минут	безупречный	безупречный	безупречный
1 минуты	безупречный	безупречный	безупречный
2 минут	безупречный	безупречный	безупречный
Деформация свечи после облучения в течение			
0,5 минут	отсутствует	оч. слабая	слабая
1 минуты	отсутствует	оч. слабая	слабая
2 минут	отсутствует	оч. слабая	слабая

Примеры 20-24

В Таблице 7 показана важность УФ-отверждения масляного геля при приготовлении масляных гелей низкой плотности с использованием расширяющихся микросфер. Эти гели готовили смешением полимеров и антиоксиданта в масле с помощью смесителя Silverson в течение приблизительно 1 часа при температуре 130°C. Добавляли расширяющиеся микросферы и перемешивали в течение приблизительно 5 минут. Затем добавляли сшивающий агент и фотоинициатор и перемешивали в течение еще 5 минут, после чего готовили образцы для испытания. Важно примешивать расширяющиеся микросферы в гель при температуре ниже температуры, при которой их оболочка размягчается и они увеличиваются в объеме, в данных примерах эта температура составляет приблизительно 165°C. В настоящих примерах композиции выливали из смесителя горячими при температуре 130°C в формочки для получения пленок толщиной приблизительно 12,5 мм. Гели подвергали воздействию УФ-ламп в течение 5 минут. Затем их нагревали до температуры 175°C в течение 15 минут для расширения микросфер. Толщину измеряли до и после нагревания и рассчитывали процент увеличения толщины.

Результаты, приведенные в Таблице 7, показывают, что несшитый гель, образец 20, просто расплавился при нагревании до температуры 175°C для расширения микросфер. Образец 21 был так сильно отвержден, что раскололся на 2 части при расширении микросфер. В образце 22 степень отверждения была ограничена использованием 50/50 смеси KRATON G1652, который не отверждается при воздействии УФ, и полимера А, который отверждается при воздействии УФ. Результаты показали, что гель увеличился в объеме на 27% при нагревании для расширения микросфер. Образец 23, в котором использовалась смесь 75/25 неактивных/активных полимеров, был недостаточно отвержден, так как он к тому же

плавился при нагревании до температуры 175°C. Образец 24 демонстрирует гель с полимером С, при нагревании увеличенный в объеме на 20%.

Таблица 7

Композиция, мас. %	20	21	22	23	24
Drakeol 7	82,7	82,7	82,7	82,7	82,4
KRATON G1652	15,0		7,5	12,0	
Полимер А		15,0	7,5	3,0	
Полимер С					15,0
Irganox 1010	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Irgacure 819		0,2	0,2	0,2	0,5
Sartomer SR238		1,0	1,0	1,0	1,0
Expancel DU091/80	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Увеличение высоты, %	расплавился	разломился	27	расплавился	20

Примеры 25-27

В Таблице 8 представлены (утвержденные при воздействии УФ-излучения масляные гели с более высокой концентрацией расширяющихся микросфер. Эти гели готовили так же, как в Примерах 20-24, за исключением того, что образцы для испытания представляли собой свечи диаметром 3,3 см и высотой 3 см. Свечи отверждали под действием люминесцентных комнатных ламп в течение 1 недели. Отвержденные гели нагревали в течение 30 минут при температуре 165°C для расширения микросфер. После расширения свечи сохраняли свою форму, но становились несколько больше. Из свечей вырезали кубики, измеряли их размеры и веса и вычисляли плотность.

Плотность, вычисленная для нерасширенного геля, составляет около 0,86 г/см³. Результаты, представленные в Таблице 8, показывают, что расширенные гели имеют плотности, уменьшившиеся приблизительно на 40%.

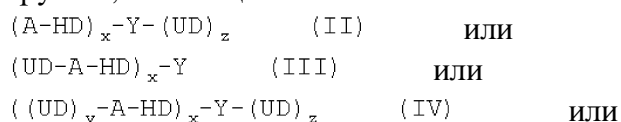
Таблица 8

Композиция, мас. %	25	26	27
Drakeol 7	86,2	86,2	76,2
KRATON G1652	6,7	5,0	10,0
Полимер А	3,3	5,0	10,0
Irganox 1010	0,1	0,1	0,1
Irgacure 819	0,2	0,2	0,2
Sartomer SR238	0,5	0,5	0,5
Expancel DU091/80	3,0	3,0	3,0
Плотность, г/см ³	0,54	0,56	0,48

Формула изобретения

1. Термопластическая гелевая композиция, которая может быть сшита под воздействием излучения, включающая:

(а) приблизительно от 5 до 40 мас. % сшиваемого блок-сополимера, выбранного из группы, состоящей из



где А представляет собой винилароматический углеводородный блок, имеющий молекулярную массу от 4000 до 30000, HD представляет собой гидрированный сопряженный диеновый блок, имеющий молекулярную массу от 10000 до 100000, Y является многофункциональным связующим агентом, UD представляет собой

сопряженный диеновый блок, имеющий молекулярную массу от 1000 до 80000, или
сопряженный диеновый блок, имеющий молекулярную массу от 1000 до 80000,
который является частично гидрированным, х является целым числом от 1 до 20, у
равен 0 или 1, z является целым числом от 1 до 20, и в формулах (II) и (III) сумма (х+z)
составляет от 2 до 30;

(b) от 60 до 90 мас.% жидкого компонента, выбранного из масел для наполнения,
пластификаторов и растворителей, совместимых со сшиваемым блок-сополимером;

(с) от 1 до 20 мас.% по меньшей мере одного сшивающего агента, выбранного из
бифункциональных или многофункциональных акрилатных или метакрилатных
мономеров и виниловых эфиров;

(d) необязательно от 0 до 10 мас.% расширяющихся микросфер; и

(е) необязательно от 0 до 3 мас.% фотоинициатора,

где общее количество всех компонентов составляет 100 мас.%.

2. Термопластическая гелевая композиция по п.1, отличающаяся тем, что
блок-сополимер выбран из:

$(S-EB)_x-Y-(I)_z$ (V) или

$(I-S-EB)_x-Y$ (VI) или

$((I)_y-S-EB)_x-Y-(I)_z$ (VII) ,

где S является полистирольным блоком, EB представляет собой гидрированный
полибутадиеновый полимерный блок, при этом содержание 1,2-винила в
бутадиеновом полимерном блоке перед гидрированием составляет от 30 до 80 мол.%, I
является полиизопреновым полимерным блоком или частично гидрированным
полиизопреновым полимерным блоком, Y представляет собой остаток связующего
агента, х является целым числом от 1 до 20, у равен 0 или 1, z является целым числом
от 1 до 20, и в формулах (V) и (VII) сумма (х+z) составляет от 2 до 30.

3. Термопластическая гелевая композиция по п.1 или 2, отличающаяся тем, что х
равно 2, и z равно 2.

4. Термопластическая гелевая композиция по п.1 или 2, отличающаяся тем, что
компонент (b) выбран из белых минеральных масел, парафиновых/нафтяных масел
для наполнения, синтетических или природных сложных эфиров, эфиров или спиртов,
а также углеводородных и кислородсодержащих углеводородных растворителей,
предпочтительно парафиновых/нафтяных масел для наполнения.

5. Термопластическая гелевая композиция по п.1 или 2, отличающаяся тем, что
сшивающий агент представляет собой бифункциональный акрилатный мономер,
предпочтительно гександиолдиакрилат.

6. Термопластическая гелевая композиция по п.1 или 2, отличающаяся тем, что
содержит расширяющиеся микросферы в количестве от 0,1 до 10 мас.%,
предпочтительно от 1 до 5 мас.%.

7. Термопластическая гелевая композиция по п.1 или 2, отличающаяся тем, что
содержит фотоинициатор в количестве от 0,1 до 3 мас.%, выбранный из бензоиновых
эфиров, замещенных ацетофенонов и бензофенонов, замещенных бензилкеталей,
бис-ацилфосфиноксидов, альфа-гидроксикетонов, альфа-аминокетонов и их смесей,
предпочтительно бис-ацилфосфиноксидов.

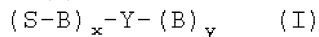
8. Терморезактивное изделие, содержащее термопластическую гелевую композицию
по любому из пп.1-7, подвергнутую воздействию ионизирующего излучения,
предпочтительно электронно-лучевого излучения, или неионизирующего излучения,
предпочтительно ультрафиолетового излучения или видимого света, в течение
времени и при условиях, достаточных для преобразования термопластического

изделия в термореактивное изделие.

9. Термореактивное изделие по п.8, отличающееся тем, что выбрано из группы, включающей свечи, освежители воздуха, мягкие резиновые уплотнительные детали, упругие подкладки, матрацы и подушки.

10. Термопластическая гелевая композиция, которая может быть сшита под воздействием излучения, включающая:

(a) от 5 до 40 мас.% смеси сшиваемого блок-сополимера формулы



где S представляет собой полистирольный полимерный блок, B означает полибутадиеновый полимерный блок, имеющий содержание 1,2-винильных групп в пределах от 10 до 80 мол.%, Y является остатком связующего агента, x представляет собой целое число от 1 до 20, предпочтительно 2, y - целое число от 0 до 20, предпочтительно 2, при этом сумма (x+y) составляет от 2 до 30; и блок-сополимера типа (полистирол-гидрированный полибутадиен-полистирол), при этом соотношение (блок-сополимер формулы (I)): (блок-сополимер типа полистирол-гидрированный полибутадиен-полистирол) составляет от 3:1 до 1:3;

(b) от 60 до 90 мас.% жидкого компонента, выбранного из масел для наполнения, пластификаторов и растворителей, совместимых со сшиваемым блок-сополимером;

(c) от 1 до 20 мас.% по меньшей мере одного сшивающего агента, выбранного из бифункциональных или многофункциональных акрилатных или метакрилатных мономеров и виниловых эфиров;

(d) от 0,1 до 10 мас.% расширяющихся микросфер; и

(e) от 0 до 3 мас.% фотоинициатора, где общее количество всех компонентов составляет 100 мас.%.