(19) **RU** (11) **2 126 422** (13) **C1**

(51) МПК[6] **C 08 F 8/08, 8/04, 297/04**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 93038868/04, 05.02.1992

(30) Приоритет: 06.02.1991 IT M 191 A 000306

(46) Дата публикации: 20.02.1999

(56) Ссылки: EP, 498426, A1, 1992. Б.А. Догадкин и др. Химия эластомеров. - М.: Химия, 1981, с. 204 - 205. GB 2225330, A2, 1990. GB 2207679, A2, 1989.

(85) Дата перевода заявки PCT на национальную фазу: 26.07.93

(98) Адрес для переписки:
103735 Москва, ул.Ильинка 5/2, Союзпатент

(71) Заявитель:
Эникем Эластомерн С.р.л. (IT)

(72) Изобретатель: Серджо Кустро (IT), Жан Томмасо Виола (IT)

(73) Патентообладатель:
Эникем Эластомерн С.р.л. (IT)

(54) ЛИНЕЙНЫЕ БЛОКСОПОЛИМЕРЫ

(57) Реферат:

Линейные блоксополимеры используются в области, касающейся полимерных композиций и адгезионных покрытий. Линейные блоксополимеры, получающиеся при блоксополимеризации виниларомaтических и диеновых мономеров, отличающиеся тем, что диеновые блоки были частично прогидрированы, а затем полностью эпоксидированы, и эти блоксополимеры определяются формулой:

A_1-(E_1-B_1-EPOX$_1$)-A_2-HT-(E_2-B_2-EPOX$_2$), (III),

где A_1 и A_2 представляют собой виниларомaтические блоки;

HT является связывающим сополимерным сегментом, состоящим из виниларомaтических и диеновых фрагментов и составляющим 0 - 20% от веса всего полимера,

причем ненасыщенности указанного связывающего сополимера были частично прогидрированы, а затем полностью эпоксидированы: (E_1-B_1-EPOX$_1$) и (E_2-B_2-EPOX$_2$) представляют собой этилен-бутеновые блоксополимеры, содержащие 1,4-цис и 1,4-транс эпоксифрагменты, образующиеся при эпоксидировании ряда ненасыщенностей, составляющих 1 - 20% от количества первоначальных ненасыщенностей, причем вместе эти блоксополимеры составляют 50 - 90% от веса всего сополимера, весовое соотношение между (E_1-B_1-EPOX$_1$) и (E_2-B_2-EPOX$_2$) варьируется от 0,1 до 1,0, а молекулярный вес блоксополимеров, соответствующих формуле, составляет от 30000 до 200000. Полученные продукты отличаются стабильностью и улучшенными физико-химическими характеристиками. 1 з.п.ф-лы, 6 табл.

RU 2126422 C1

RU 2126422 C1

(19) **RU** (11) **2 126 422** (13) **C1**

(51) Int. Cl.[6] **C 08 F 8/08, 8/04, 297/04**



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 93038868/04, 05.02.1992

(30) Priority: 06.02.1991 IT M 191 A 000306

(46) Date of publication: 20.02.1999

(85) Commencement of national phase: 26.07.93

(98) Mail address:
103735 Moskva, ul.Il'inka 5/2, Sojuzpatent

(71) Applicant:
Ehnikem Ehlastomeri S.r.l. (IT)

(72) Inventor: Serdzho Kustro (IT),
Zhan Tommaso Viola (IT)

(73) Proprietor:
Ehnikem Ehlastomeri S.r.l. (IT)

(54) LINEAR BLOCK COPOLYMERS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry of polymers, more particularly polymeric compositions and adhesive coatings. SUBSTANCE: linear block copolymers prepared by block copolymerization of vinyl aromatic and diene monomers are characterized in that diene blocks are partially hydrogenated and then completely epoxidated. Said block copolymers are determined by formula: $A_1-(E_1-B_1-EPOX_1)-A_2-HT-|E_2-B_2-EPOX_2|$ wherein A_1 and A_2 are vinyl aromatic blocks; HT is cross-linking copolymer segment consisting of vinyl aromatic and diene fragments and containing 0-20% based on weight of whole polymer unsaturated states of said cross-linking copolymer are partially hydrogenated and then completely epoxidated: (E_1-B_1-$EPOX_1$) and (E_2-B_2-$EPOX_2$) are essentially ethylene-butene block copolymers comprising 1,4-cis and 1,4-trans epoxy fragments formed by epoxidation of some unsaturated states and containing 1-20% based on amount of original unsaturated states. Said block copolymers contain 50-90% based on weight of whole copolymer, weight ratio between (E_1-B_1-$EPOX_1$) and (E_2-B_2-$EPOX_2$) varies from 0.1 to 1.0, and molecular weight of block copolymers of corresponding formula varies from 30,000 to 200,000. EFFECT: the resulting products have stability and improved physical-chemical characteristics. 2 cl, 6 tbl, 5 ex

RU 2126422 C1

RU 2126422 C1

Данное изобретение связано со способом получения гидрированных блоксополимеров, модифицированных включением в молекулярную цепь эпокси-групп, со способами их получения и использования, особенно в области, касающейся полимерных композиций и адгезионных покрытий.

Анионная полимеризация диеновых и виниларомaтических мономеров в присутствии катализаторов - алкильных и арильных катализаторов является уже хорошо известным способом получения "живущих полимеров".

Этот способ получения описан, например, M. Szwarc в "Carbanions, leving polymers and el. Transfer processes", Jnterscience Publisher, J. Wiley and Sons, N.J. 1956.

В частности, используя хорошо известные методики, можно получить как линейные, так и разветвленные блоксополимеры, особенно блоксополимеры полистирола и полибутадиена типа тех, что описаны в патентах США 3078254, 3244644, 3265765, 3280084, 3594452, 3766301, 3937760.

Известным же методом возможно получить мультиблочные полимеры типа:

$(B_1TAB_2)_n X$ и $B_1TA_1B_2A_2$,

описанные в патентных заявках Италии 21563 A/87 и 21042 A/90, которые заявлены автором данного изобретения, где B_1 и B_2 представляют собой полидиеновые, предпочтительно полибутадиеновые блоки, причем молекулярный вес блоков B_2 составляет от 0,1 до 0,3 от веса блоков B_1; A, A_1 и A_2 являются поливиниларомaтическими, предпочтительно полистирольными блоками, а T представляет собой связывающий сополимерный сегмент, составленный из диеновых и виниларомaтических фрагментов, в то время как X представляет собой сшивающий радикал, имеющий значение, равное n.

Блоксополимер, содержание которого во всем сополимере составляет от 0 до 20%, образуется при взаимодействии растущих цепей со сшивающими агентами, такими как двухосновные карбоновые кислоты, галогенпроизводные силанов, хлорпроизводные кремния и олова и т.п.

Вышеупомянутые полимеры в зависимости от их конкретного состава и вида используют в различных областях промышленности.

Например, сополимеры общей формулы, указанной выше, имеющие низкое содержание виниларомaтических мономеров, пригодны для образования с маслами и смолами адгезионных смесей и обладают хорошими адгезионными и когезионными свойствами, в то время как полимеры с той же общей формулой, но имеющие высокое содержание виниларомaтических мономеров, дают материалы, которые пригодны для использования в качестве модификаторов для пластмасс.

Гидрирование диеновых фрагментов вышеуказанных сополимеров, особенно содержащих 1,2-полибутадиеновые фрагменты в количестве от 25 до 50 вес.%, может быть проведено в соответствии с известными способами, как описано, например в патенте США 3431323, и при этом получают материалы (SEBS) (стирол-этилен-бутен-стирольный каучук), обладающие улучшенной термостабильностью; они особенно пригодны, когда требуются повышенные рабочие температуры, например, такие, как при модификации промышленных полимеров, ударная вязкость которых улучшается добавлением этих насыщенных эластомеров; эти материалы пригодны также в тех случаях, когда необходима отличная устойчивость в критических условиях эксплуатации, как, например, при использовании в качестве адгезионных покрытий и склеивающих агентов.

Отсутствие полярных групп в молекулярной цепи этих эластомеров и более обобщенно всех гидрированных блоксополимеров типа SEBS, т.е. имеющих стирол-этилен-бутен-стирольные последовательности, отрицательно сказывается на область применения, когда важным фактором является совместимость как с полярными субстратами (стеклом и металлом) при использовании этих сополимеров в качестве адгезионных покрытий и склеивающих покрытий, так и с пластическими материалами, которые необходимо модифицировать (полиэфиры, полиамиды, полифениленокси и т.д.).

По этой причине были рассмотрены методики пост-модификации блоксополимеров, позволяющие посредством прививки вводить в насыщенную полимерную структуру полярные группы.

Указанные методики обычно описывали функционализацию этих полимерных субстратов реакцией радикалов, генерированных разложением перекисей, с реакционно-способными протонами (у вторичных и третичных атомов углерода), присутствующими в основной полимерной цепи, с последующим взаимодействием образовавшихся макрорадикалов с олефиновыми мономерами, содержащими полярные функциональные группы.

Среди олефиновых мономеров, содержащих полярные функциональные группы и используемых в вышеуказанных реакциях функционализации, мы могли сослаться на глицидилметакрилат. Европейский патент EP 0268981 описывает реакцию прививки полиглицидилметакриловых групп на полимерную цепь с получением полимера, в котором эпокси-группа расположена в боковой цепи полимера, и она особенно чувствительна к реакциям, вызывающим ее раскрытие, с последующим возможным образованием геля, который включает в себя всю массу реагентов, находящихся в прививочной фазе. Другие недостатки, связанные с введением глицидиловой системы в виде боковой цепи блоксополимера, заключаются в неполной конверсии вышеуказанных мономеров и/или образовании непривитых гомополимеров.

Поэтому целью данного изобретения являлось преодоление вышеуказанных недостатков известных методов функционализации.

Заявителем фактически было найдено, что введение в полимерную цепь эпокси-групп в результате воздействия перкислот на часть ненасыщенностей, как типа 1,4-цис, так и типа 1,4-транс, первоначально присутствующих в полидиеновых блоках и которые для этой цели частично

RU 2126422 C1

RU 2126422 C1

прогидрировали, приводит к дополнительному и неожиданному улучшению совместимости полученных полимеров с полярными материалами, в то время как механические свойства и термоокислительная стабильность рассматриваемого полимерного субстрата остаются неизменными.

Благодаря высокой стабильности эпоксидов, имеющих вышеуказанную конфигурацию, возможно получать насыщенные полимеры, содержащие до 20% эпокси-групп в расчете на двойные диеновые связи, присутствующие в блоксополимере до его гидрирования, при этом не возникают проблемы, обусловленные образованием гелей, вызванным гидролизом оксиэтиленового цикла, и которое относится к недостаткам известного способа функционализации.

Данное изобретение связано с линейными блоксополимерами, образующимися при блоксополимеризации винилароматических и диеновых мономеров, в которых диеновые блоки были частично прогидрированы, а затем полностью эпоксидированы, и которые определяются формулой

$A_1 - (E_1 - B_1 - EPOX_1) - A_2 - HT - (E_2 - B_2 - EPOX_2)$ (III)

где A_1 и A_2 представляют собой винилароматические блоки; HT является связывающим сополимерным сегментом, состоящим из винилароматических и диеновых фрагментов и составляющим от 0 до 20% в расчете на вес всего полимера, причем ненасыщенности этого связующего сополимера были частично прогидрированы, а затем полностью эпоксидированы; (E_1 - B_1 - $EPOX_1$) и (E_2 - B_2 - $EPOX_2$) представляют собой этилен - бутеновые блоксополимеры, содержащие 1,4-цис- и 1,4-транс-эпоксифрагменты, образующиеся при эпоксидировании ряда ненасыщенностей, составляющих от 1 до 20% от количества первоначальных ненасыщенностей, а весовое соотношение между (E_1 - B_1 - $EPOX_1$) и (E_2 - B_2 - $EPOX_2$) варьируется от 0,1 до 1,0, молекулярный вес блоксополимеров, представленных формулой III, составляет от 30000 до 400000.

Более конкретно данное изобретение связано с линейными блоксополимерами, соответствующими вышеуказанной общей формуле III, в которых соотношение винилароматических и диеновых фрагментов составляет от 10/90 до 50/50, предпочтительно от 45/85 до 55/15, молекулярный вес которых составляет от 30000 до 400000, и которые получены в результате синтеза, главными стадиями которого являются:

1 / Синтез блоксополимера, имеющего формулу III

2 / Частичное гидрирование указанного сополимера

3 / Исчерпывающее эпоксидирование присутствующих ненасыщенностей.

Условия синтеза блоксополимеров, имеющих формулу III, уже известны в данной области полимерной химии.

Получение блоксополимеров, аналогичных пред-полимерам, / до частичного гидрирования и эпоксидирования исходного полимера /, описанным в данной патентной заявке, предложено, например, в патентных заявках Италии 21563 A/87 и 21042 A/90, представленных тем же заявителем.

Пред-полимер /исходный полимер/ для полимера, соответствующего общей формуле III, получают следующим способом:

а / определенные дозы смеси, диолефина и винилароматического мономера полимеризуют на первой стадии до полной или почти полной конверсии мономеров, используя метод получения живущих полимерных цепей.

На этой стадии, поскольку мономеры реагируют в соответствии с их реакционной способностью, сначала образуется диеновый блок, который будет расти до тех пор, пока количество диена станет настолько мало, что он будет диспергирован в массе стирола, что будет приводить к образованию связывающего сополимера, присоединенного к вышеуказанному диеновому блоку. Когда весь диен прореагирует, тогда происходит полимеризация стирола с образованием стирольного блока. В результате, если на этой стадии используют бутадиен и стирол, то образуется живущий полимер из трех блоков - полибутадиен-Т-А, где Т представляет собой связывающий негидрированный бутадиен-стирольный сополимер;

в / к продукту, полученному на стадии /а/, добавляют определенную дозу диена и эту смесь полимеризуют на второй стадии до полной или почти полной конверсии добавленного диена, используя метод получения живущих полимерных цепей;

с / на третьей стадии к продукту, полученному на стадии /в/, добавляют определенную дозу винилароматического мономера и полимеризуют эту смесь до полной или почти полной конверсии добавленного винилароматического мономера;

d / живущую полимерную цепь обрывают взаимодействием с веществом, генерирующим протон, например с водой;

е / из продуктов полимеризации, образующихся на третьей стадии, выделяют сополимер.

При синтезе исходного полимера для разветвленного блоксополимера, соответствующего формуле III, но без сополимерного сегмента Т / процентное содержание статистического блока HT в конечном гидрированном эпоксидированном сополимере равно 0 /, используют следующую методику:

а / определенную дозу диена полимеризуют до полной или почти полной конверсии, используя метод получения живущих полимерных цепей;

в / к продукту, полученному на стадии /а/, добавляют определенную дозу винилароматического мономера и полимеризуют его до полной или почти полной конверсии;

с / к продукту, полученному на стадии / в /, добавляют определенную дозу диенового мономера и полимеризуют его до полной или почти полной конверсии;

d / к продукту, полученному на стадии / с /, добавляют определенную дозу винилароматического мономера и полимеризуют его до полной или почти полной конверсии;

е / живущую полимерную цепь обрывают взаимодействием с веществом,

RU 2126422 C1

RU 2126422 C1

генерирующим протон /таким, как H_2O/;

f / из продуктов полимеризации, полученных на стадии /d/, выделяют сополимер.

В примерах, приведенных ниже, более подробно описаны условия синтеза некоторых пред-полимеров для полимеров формулы III.

С другой стороны, данное изобретение включает в себя описание условий проведения частичного гидрирования диеновых ненасыщенностей, присутствующих в пред-полимерах / до частичного насыщения и эпоксидирования / для сополимеров, соответствующих формуле III.

Это насыщение проводят, используя катализаторы на основе никеля /главным образом нафтенат никеля или Ni-ацетилацетонат, восстановленные алкилалюминием / с целью сохранения реакционных центров для последующего эпоксидирования.

Эпоксидирование ненасыщенных полимеров является хорошо известным методом в полимерной химии /смотреть, например, Dh Schu lz и др., Rubber Chemistry and Technology 55,809 /1982/ /; обычно агентом, окисляющим двойную связь, является предварительно приготовленная перкислота или, возможно, перкислота, полученная в реакционной среде взаимодействием органических кислот и перекиси водорода, возможно в присутствии сильных кислот.

Предварительно полученные кислоты, пригодные для этой цели, включают в себя, например, надуксусную кислоту и метахлорнадбензойную кислоту, в то время как среди кислот, полученных "in situ", наилучшие результаты получены с муравьиной кислотой и ее смесями с уксусной кислотой, последнее возможно в присутствии катионной смолы, или сильной кислоты /такой как H_2SO_4/, или толуолсульфокислоты.

В соответствии с известными способами реакцию эпоксидирования можно подходящим образом проводить в полимерном растворе, в котором осуществляли гидрирование, или, с другой стороны, после частичного гидрирования полимер можно повторно растворить в подходящем растворителе, таком как толуол, бензол или гексан, и проводить реакцию в этом новом растворе.

Однако эпоксидирование полимеров, имеющих молекулярный вес свыше 60000, приводит к образованию к реакционной смеси гелей, особенно если в качестве растворителя используют циклогексан, а в качестве эпоксидирующего агента - надмуравьиную кислоту /смотреть, например, K. Udipi, J. of Applied Polynur Science, т.23, 3311 - 3321 (1979) /. В некоторых случаях наблюдается значительная конверсия оксиэтиленовых циклов в сложные эфиры и спирты.

Составляющей частью данного изобретения является открытие, свидетельствующее о том, что вышеотмеченные ограничения могут быть полностью преодолены, если эпоксидирование проводить на поливинилароматических-полидиеновых блоксополимерах, частично насыщенных водородом, при этом получают материалы, в которых оксиэтиленовые циклы, получающиеся при окислении 1,4-цис- и 1,4-транс-двойных связей, расположены на полимерной цепи и по этой причине практически стабильны к гидролизу в ходе реакции эпоксидирования.

Таким образом, возможно синтезировать без каких-либо ограничений в молекулярных весах продукты, содержащие до 20% негидролизованных эпокси-групп /в расчете на двойные связи, присутствующие до гидрирования/, получая при этом полимеры, описываемые формулой III.

Благодаря стабильности продуктов реакции эпоксидирование можно проводить в жестких условиях в интервале температур от 50 до 90°C /предпочтительно при 70°C/, используя, например, надмуравьиную кислоту, приготовленную "in situ": результатом является высокая скорость реакции и почти полное превращение оставшихся двойных связей в эпокси-группы.

Широко известно, что использование гидрированных стиролдиеновых сополимеров является очень благоприятным при модификации широкого диапазона смесей, состоящих из пластических полимеров, таких как полиолефины, полиэтилен: для этих смесей адгезия поверхности раздела различных полимерных фаз является фактически достаточной, так как образуется отличная дисперсия эластомера.

Если с пластическими массами, имеющими полярные структуры /поликарбонат, полиамиды, полифениленоксид . ../ смешивают стирол-диеновые сополимеры, то необходимы химические реакции и диполь - дипольные взаимодействия, пока различные полимерные фазы приобретут достаточную адгезию поверхностей раздела: использование гидрированных и эпоксидированных блоксополимеров делает возможным образование отличной дисперсии эластомера в промышленном полимере, значительно улучшая его ударную вязкость по сравнению с такими же смесями, полученными с немодифицированными полимерами.

Фактически смешивание линейных, разветвленных или мультиблочных сополимеров, представленных формулой III, с полярными пластомерами, такими как полиэтилентерефталат, политубилен-терефталат, найлон, эпоксисмолы, приводит к образованию материалов, имеющих отличную ударную вязкость.

Аналогично гидрированные стирол-бутадиеновые блоксополимеры применяют в составе с углеводородными смолами и другими добавками в композициях, используемых для склеивающих смесей. Однако, поскольку эти смеси обладают высокими когезионными свойствами и имеют неполярный характер, то они образуют склеивающие агенты с типично плохой адгезией к полярным субстратам.

Использование смесей, содержащих гидрированные и эпоксидированные блоксополимеры, для изготовления склеивающих композиций дает возможность получать продукты, обладающие отличной адгезией к полярным субстратам, при этом сохраняя когезионные свойства, присущие этим материалам.

Примеры, приведенные ниже,

RU 2126422 C1

RU 2126422 C1

предназначены для иллюстрации данного изобретения, а не для того, чтобы каким-либо образом его ограничить.

Пример 1

Получение бутадиен-стирольных сополимеров

А. В реактор емкостью 2000 мл помещают при перемешивании 1200 г безводного циклогексана, содержащего 4 г тетрагидрофурана и 43 г стирола.

Температуру смеси доводят до 55 °С, а затем добавляют к ней раствор 0,42 г н-бутиллития в н-гексане. Через 30 минут после полной конверсии стирола /температура = 60°С/ в реактор подают 101 г бутадиена с последующим повышением температуры до 100°С в течение 10 минут. К смеси добавляют раствор 0,79 г дифенилдихлорсилана в циклогексане и перемешивают ее дополнительно в течение 5 минут до завершения реакции сшивания живущих цепей. Таким образом получают сополимер А, характеристики которого приведены в таблице 1.

В. Лучеобразный полимер В, характеристики которого также приведены в таблице 1, получают по методике, описанной в предыдущем пункте, только вместо дифенилдихлорсилана используют 0,27 г $SiCl_4$.

С. В реактор емкостью 2000 мл помещают 1200 г безводного циклогексана, содержащего 4 г тетрагидрофурана и 16 г бутадиена, а затем добавляют в него при температуре 50 °С 0,42 г втор-бутиллития.

Через 10 минут, когда температура реакционной смеси достигла 55°С, к смеси добавляют 92 г стирола, а затем после повышения температуры до 58 °С добавляют 92 г бутадиена. Когда конечная температура смеси стала 85°С, в реактор добавляют раствор 0,28 г $SiCl_4$ в циклогексане; после полного сшивания живущих цепей получают полимер С типа $(B_1 - T - A - B_2)_n X$, где B_1 и B_2 представляют собой два бутадиеновых блока, Т является связующим сегментом, а А представляет собой стирольный блок. Макромикромолекулярные характеристики полимера С приведены в таблице 1.

Д. Линейный сополимер Д получают по методике, описанной в пункте А, используя растворитель, содержащий 2 г безводного тетрагидрофурана. Характеристики сополимера Д приведены в таблице 1.

Пример 2

Гидрирование полимеров А, В, С и Д, получение которых описано в предыдущем примере, проводили в реакторе емкостью 1000 $см^3$, в который в атмосфере водорода добавляли полимерные растворы.

Смесь нагревали до 60°С и добавляли к ней катализатор, полученный смешением нафтената никеля и диизобутилгидрида алюминия в циклогексане в количествах и соотношениях, указанных в таблице 2.

Смесь реагентов перемешивали в течение 15 - 90 минут и давлениях водорода от 2 до 20 ат; давление водорода зависело от степени гидрирования, которая должна быть получена.

Затем реакционную смесь переносили в реактор емкостью 2000 $см^3$, в котором удаляли остатки катализатора промывкой подкисленной водой.

В следующей таблице приведены характеристики полученных продуктов и условия гидрирования для каждого сополимера.

В случае полимера Д промывку подкисленной водой не проводили.

Пример 3

Эпоксидирование

Эпоксидирование проводили к растворах полимеров в циклогексане, добавляя муравьиную кислоту и перекись водорода в мольном соотношении, равном 1. В соответствии со следующей методикой оптимальное количество муравьиной кислоты и перекиси водорода относительно двойной связи составляло между 2 и 3 /т.е. мольное соотношение/.

Растворы полимеров, к которым была добавлена муравьиная кислота, нагревали до 70°С и добавляли к ним по каплям H_2O_2 /28 вес.%/ в течение 5 - 30 минут, после чего растворы реагентов выдерживали при 70°С в течение 1 - 5 часов.

Таким способом завершали реакцию эпоксидировани и полностью удаляли как муравьиную кислоту, так и перекись водорода. Когда реакция эпоксидирования полимера была закончена, добавлением изопропилового спирта получали коагулированный продукт, который затем сушили в вакуумном шкафу при 60°С в течение 4 часов; волюметрическое определение содержания эпоксида проводили HB_r, образующимся "in situ" при реакции тетраэтилбромида аммония с хлорной кислотой в неводном растворителе, по методу Jay /Sinal. Chem. 36, /3/, 1964, 67/.

Полимеры, полученные таким способом, не содержали нерастворимых фракций и по данным ГПХ-анализа имели молекулярно-весовые распределения очень близкие к молекулярно-весовым распределениям исходных полимеров.

В таблице 3 приведены условия получения эпоксидированных полимеров N, O, P и Q, исходя из соответствующих частично гидрированных полимеров E, G, I и L.

В случае частично гидрированного полимера М эпоксидирование проводили по ранее описанной методике, но только непосредственно в растворе, содержащем остатки катализатора после гидрирования.

Пример 4

Оценка эпоксидированных сополимеров в составах для склеивающих композиций.

Для получения смеси, используемой в качестве склеивающей композиции /рецепт дан ниже/, использовали блоксополимеры N и F, которые были получены по методике, описанной выше, и основные характеристики которых приведены в таблице 4.

Рецепт

Состав - Количество в расчете на 100 вес.ч. каучука

Полимер - 100
Regalrez 1018 /1/ - 270
Endex 160 /2/ - 50
Jrganox 1010 /3/ - 1
Tinuvin 770 /4/ - 1
Tinuvin P /5/ - 1,5

1/ Гидрированный каучук /смола/ Hercules
2/ Ароматический каучук /смола/ Hercules
3/ Антиоксидант Ciba-Geigy

RU 2126422 C1

RU 2126422 C1

4/ Уф-абсорбер Ciba-Geigy

5/ Уф-абсорбер Ciba-Geigy

Эти смеси получали при 180°С в течение 45 минут, используя смеситель с сигма-ножами.

В таблице 5 приведены результаты, полученные при испытании адгезии /с отслоением на 180°/ на стекле, алюминия и нержавеющей стали с применением композиции, указанной в таблице 3 и содержащей полимер N или F.

Пример 5

Различные количества простого поли/2,6-диметилфенилового/ эфира, имеющего истинную вязкость в хлороформе 0,33 /30°С/, вместе со сложным полиэфиром терефталевой кислоты /производимым Nippon Unipet Co, Ztd/ и блоксополимером /модифицированным - N, O, P, Q, R, или немодифицированным - F /сушили на воздухе при 120°С в течение 5 часов, а затем смешивали в смесителе Braelender при 280 °С в течение 5 минут.

Относительные соотношения компонентов в используемых смесях приведены в таблице 6.

Полученные результаты определяли следующими методами:

1/ Динамико-статическая ударная вязкость

Определяли в соответствии с В - 1330 - 1946 /при 23°С/

2/ Устойчивость к растворителям

Определяли по методу Bergen /S.P.E. Journal 667, (1962) /

3/ Расслоение пластинки

Образец, полученный горячим прессованием, изгибали, ломали, после чего визуально исследовали поверхность пластины, чтобы убедиться в ее целостности.

Формула изобретения:

1. Линейные блоксополимеры, получающиеся при блоксополимеризации виниларомaтических и диеновых мономеров, отличающиеся тем, что блоки, содержащие диеновые мономеры, были частично гидрированы, затем полностью эпоксидированы, при этом линейные блоксополимеры имеют структурную формулу

A_1-(E_1-B_1-$EPOX_1$)-A_2-HT-(E_2-B_2-$EPOX_2$), (III)

или

A_1 - (E_1-B_1-$EPOX_1$)-A_2 - (E_2-B_2-$EPOX_2$), (IV)

где A_1 и A_2 представляет собой виниларомaтические блоки;

HT является связывающим сополимерным статистическим блоком, состоящим из виниларомaтических и диеновых мономеров, и он составляет не более 20% от веса всего линейного блоксополимера, причем ненасыщенные связи связывающего блока были частично гидрированы, а затем полностью эпоксидированы;

(E_1-B_1-$EPOX_1$) и (E_2-B_2-$EPOX_2$) являются этилен-бутеновыми сополимерными блоками, содержащими 1,4-цис- и 1,4-транс-расположенные эпоксидные группы, образующиеся при эпоксидировании ненасыщенных связей диеновых блоков,

при этом количество эпоксидированных ненасыщенных связей составляет от 1 до 20% от количества первоначальных ненасыщенных связей в диеновых блоках, причем вместе (E_1-B_1-$EPOX_1$) и (E_2-B_2-$EPOX_2$) составляют 50 - 90% от веса всего линейного блоксополимера и весовое соотношение между (E_1-B_1-$EPOX_1$) и (E_2-B_2-$EPOX_2$) изменяется от 0,1 до 1,0, молекулярный вес линейных блоксополимеров вышеуказанных структурных формул составляет 30000 - 200000.

2. Блоксополимеры по п.1, отличающиеся тем, что поливиниларомaтическим блоком является полистирольный блок.

RU 2126422 C1

RU 2126422 C1

Таблица 1

Пример	А	В	С	Д
Мол. вес. Mw/1/	45000	90000	120000	46000
Мол. вес. Mn/1/	42000	88000	110000	44000
Гель, вес. % /2/	0	0	0	0
Стирол, вес.% /3/	30	30	46	30
1,2 % /4/	38	38	38	33
% стирола в блоке /5/	29	29	42	29

1/ По данным ГПХ-анализа /гель-проникающий хроматографии/
2/ После растворения в толуоле при 30°С в течение 4 часов и концентрации 0,5 вес.%
3/ По данным ИК-спектроскопии.
4/ По данным ИК-спектроскопии.
5/ После разрушения O_3O_4.

Таблица 2

Исходный полимер	Давление водорода /атм/	Время гидрирования /мин/	Количество катализатора г/100 г полимер	Соотношение Al/Ni мольмоль	Степень гидрирования /% /1/	Ост. 1,2 %	Гидрированный полимер
A	20	15	0,3	3	80,4	0	E
	20	60	0,3	3	87,5	0	F
E	20	15	0,35	3	84,5	0	G
	20	90	0,35	3	96,0	0	H
C	20	60	0,3	3	93,9	0	I
	20	90	0,3	3	97,5	0	L
D	6	15	0,1	3	61,1	0	M

/-/ Отнесено к гибкому сегменту.

Таблица 3

Исходный полимер	Степень гидрирования %	Муравьиная кислота г/100 г полимера	H_2O_2 г/100 г полимера	Время реакции час	Оксиэтиленовый кислород /вес.%/ /1/	Выход эпоксигрупп в расчете на двойные связи	Эпоксидированный полимер
E	80,4	27,7	21,5	4	3,9	96	N
C	84,6	26,3	21,2	3	3,1	97	O
I	93,9	15,4	8,7	2,5	0,93	96	P
L	97,5	3,6	2,8	1,5	0,37	93	Q
M	61,1	71,0	51,5	5	7,8	96	R

/1/ Грамм эпоксидного кислорода на 100 г полимера

Таблица 4

Свойства	Полимер N	Полимер F
Стирол, %	30	30
Mw	45000	45000
% оксиэтиленового кислорода	3,9	0
Предел прочности при разрыве /ат/	290	300
Относительное удлинение при разрыве	540	550
Плотность	0,92	0,92

Таблица 5

	Композиция с полимером F	Композиция с полимером N
Предел прочности при разрыве /ат/	23,6	22,8
100 % модуль /ат/	3200	4500
Относительное удлинение при разрыве	750	800
180° отслоение на стекла /KN/M/	8,1 /A/	14,8 /A/
180° отслоение на стали -"-	4,7 /A/	13,2 /A/
180° отслоение на алюминии -"-	2,4 /A/	11,5 /A/

/A/ Разрушение адгезива

RU 2126422 C1

RU 2126422 C1

Таблица 6

№ испытания	Количество полифенилового эфира	Количество сложного полиэфира	Модифицированный сополимер		Ударная вязкость ат	Устоичивость к растворителям	Расслоение пластинки
			Тип	Количество			
1	70	30	N	20	20	хорошая	Н.О.
2	50	50	N	20	20	хорошая	"
3	30	70	N	20	20	хорошая	"
4	70	30	O	20	20	хорошая	"
5	50	50	O	20	20	хорошая	"
6	30	70	O	20	20	хорошая	"
7	50	50	P	20	20	хорошая	"
8	30	70	P	20	20	хорошая	"
9	50	30	Q	20	20	хорошая	"
10	30	50	Q	20	20	хорошая	"
11	70	70	F	20	20	удовлетвор.	"
12	50	50	F	20	20	удовлетвор.	"
13	30	70	F	20	20	удовлетвор.	"
14*	70	30	X		20	плохая	О.
15*	50	50	X		20	плохая	"
16*	30	70	X		20	плохая	"
17	100	0	N	20	20	плохая	Н.О

* = без сополимера.
Н.О. - не обнаружено,
О. = обнаружено.