



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 101 295** <sup>(13)</sup> **C1**  
(51) МПК<sup>6</sup> **C 08 F 8/08, C 08 C 19/06**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 5011482/04, 28.04.1992  
(30) Приоритет: 29.04.1991 US 07/692,839  
07.10.1991 US 07/772,172  
(46) Дата публикации: 10.01.1998  
(56) Ссылки: US, патент, 4135037, кл. В 32 В  
25/16, 1979.

(71) Заявитель:  
Шелл Интернэшнл Рисерч Маатсхаппий Б.В.  
(NL)  
(72) Изобретатель: Джеймс Роберт Эриксон[US],  
Дэвид Джон Ст.Клэр[US]  
(73) Патентообладатель:  
Шелл Интернэшнл Рисерч Маатсхаппий Б.В.  
(NL)

(54) ЭПОКСИДИРОВАННЫЙ ДИЕНОВЫЙ БЛОКСОПОЛИМЕР

(57) Реферат:  
Использование: композиции различного назначения, содержащие в качестве компонента сшитый эпоксицированный диеновый блок-сополимер. Сущность изобретения: сшитый эпоксицированный диеновый блок-сополимер получают на основе исходного блок-сополимера, который может иметь две разные структурные формулы. Исходные полимеры содержат блоки диенового полимера мол. м. 300-200000, блоки

моноалкенилароматического полимера мол. м. 500-50000, в состав макромолекулы может входить агент сочетания или мономеры сочетания. Исходный блок-сополимер гидрируют до содержания в нем 0,1-5 мэкв алифатических двойных связей на 1 г полимера, затем эпоксицируют до содержания эпокси-групп в полимере 0,1-3 мэкв на 1 г полимера, затем осуществляют химическое сшивание или сшивание под воздействием облучения до содержания геля не менее 30 %. 2 з.п. ф-лы, 21 табл.

RU 2 101 295 C1

RU 2 101 295 C1



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 101 295** <sup>(13)</sup> **C1**  
(51) Int. Cl.<sup>6</sup> **C 08 F 8/08, C 08 C 19/06**

RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 5011482/04, 28.04.1992

(30) Priority: 29.04.1991 US 07/692,839  
07.10.1991 US 07/772,172

(46) Date of publication: 10.01.1998

(71) Applicant:  
Shell Interneshnl Riserch Maatskappij B.V. (NL)

(72) Inventor: Dzhejms Robert Ehrikson[US],  
Dehvid Dzhon St.Klehr[US]

(73) Proprietor:  
Shell Interneshnl Riserch Maatskappij B.V. (NL)

(54) EPOXYDIZED DIENE BLOCK-COPOLYMER

(57) Abstract:

FIELD: polymers. SUBSTANCE: cross-linked epoxydized diene block-copolymer is obtained on the basis of the parent block-copolymer that can contain two different structural formulas. The parent polymers have blocks of diene polymer (molecular mass is 300-200000 Da), blocks of monoalkenylaromatic polymer (500-50000 Da). Macromolecule can contain coupling agent or coupling monomers. The

parent block-copolymer is hydrogenated up to content of aliphatic double bond 0.1-5 meq/1 g polymer, epoxydized up to content of epoxy-groups 0.1-3 meq/1 g polymer followed by chemical or radiation-induced cross-linking up to gel content 30%, not less. The prepared compositions were used for different purposes. EFFECT: improved method of preparing. 3 cl, 21 tbl

RU 2 101 295 C1

RU 2 101 295 C1

Изобретение относится к сшитым эпокси-функционализованным полидиеновым блок-полимерам, способам их получения, содержащим их адгезивным композициям, а также вязким блок-сополимерам, из которых получают указанные эпокси-функционализованные полидиеновые блок-полимеры.

Отверждение адгезивов на основе сопряженных диенов и, возможно, с включением винилароматических соединений увеличило спектр эксплуатационных свойств этих адгезивов. Известно радиационное и химическое отверждение. Такое отверждение приводит к образованию поперечных ковалентных связей (сшиванию) в полимеризованных сопряженных диенах, о чем свидетельствует высокое содержание геля в сшитом полимере. Перед сшиванием полимеры способны подвергаться обработке в расплаве, но после сшивания гель уже не может быть обработан в виде расплава. Таким образом, сшивание повышает стойкость к растворителям и улучшает высокотемпературные сдвиговые свойства. В результате композиция может быть нанесена на субстрат в виде расплава, после чего подвергнута сшиванию с образованием улучшенного адгезива. Однако улучшение адгезивов может быть достигнуто только, если адгезивы способны отверждаться при низких дозировках облучения или при низком уровне химического отвердителя.

Кроме того, известные способные отверждаться адгезивы, основанные на блок-сополимерах сопряженных диенов, не отличаются особенно хорошей долгосрочной устойчивостью к нагреву, погодным воздействиям и ультрафиолетовому облучению, что связано с необходимостью использовать негидрированные полимеры, имеющие одну остаточную алифатическую двойную связь на звено полимера. Известно, что гидрирование улучшает долгосрочную устойчивость к нагреву, погодным воздействиям и ультрафиолетовому облучению, но при этом исчезают необходимые для проведения отверждения двойные связи. Способы отверждения не эффективны, когда речь идет о гидрированных полимерах. Требование на присутствие ненасыщенности особенно очевидно в случае присутствия в композиции типичных повышающих клейкость веществ, поскольку их присутствие, как правило, ингибирует радиационное отверждение сшитого гидрированного полимера.

Цель изобретения заключается в создании сшитого полимера, способного подвергаться обработке в расплаве перед сшиванием и характеризующегося после сшивания высоким содержанием геля. В другом аспекте цель изобретения заключается в создании способа получения такого сшитого полимера. И еще в одном аспекте цель изобретения заключается в создании адгезивной композиции, легко поддающейся обработке в расплаве перед сшиванием, но характеризующейся высоким содержанием геля после сшивания.

Кроме того, цель изобретения заключается в создании блок-сополимера, который может быть модифицирован с приданием ему способности к сшиванию, предпочтительно под воздействием

облучения и который способен подвергаться обработке в расплаве перед сшиванием, но характеризуется высоким содержанием геля после сшивания.

Изобретением предлагается оксидированный блок-полимер, сшиваемый при участии по меньшей мере некоторой части эпокси-функциональностей под воздействием облучения и характеризующийся содержанием геля, достаточным для придания ему повышенной устойчивости к нагреву и/или органическим растворителям. Согласно изобретению сшивание осуществляют радиационным отверждением под воздействием как ионизирующего, так и неионизирующего облучения. Такой сшитый полимер является прекрасным адгезивом, герметиком или покрытием либо сам по себе, либо в составе с другими компонентами.

Сшитый блок-полимер по изобретению рекомендуют получать способом, включающим стадии создания базового полимера, включающего звенья диенового мономера, возможно и предпочтительно гидрирования базового полимера с получением частично гидрированного полимера, характеризующегося содержанием 0,1-5 мэкв остаточных алифатических двойных связей (АДС) на 1 г полимера, контактирования частично гидрированного полимера с надкислотой с образованием апоксидированного полимера, содержащего 0,1-5 мэкв эпоксигрупп на 1 г полимера и действия на эпоксидированный полимер облучения в количестве, достаточном для сшивания полимера с образованием сшитого полимера, характеризующегося содержанием геля, достаточным для придания полимеру устойчивости к нагреву и/или органическим растворителям. Однако полимер может быть сшит и химически.

Эпоксидированный полимер по изобретению перед сшиванием может быть обработан подобно термопластичному полимеру. После нанесения в виде пленки на субстрат такой полимер сшивают с образованием в результате сшитого адгезива с высоким содержанием нерастворимого геля и низкими модулем. Содержащие этиленовую ненасыщенность блок-полимеры могут быть получены сополимеризацией одного или нескольких олефинов, в том числе по меньшей мере одного диена, особенно сопряженного диена и только им или вместе с одним или несколькими алкенилароматическими углеводородными мономерами. Сополимеры могут быть, а могут и не быть сужающимися к концу, отдельные блоки могут представлять собой гомополимеры или неупорядоченные сополимеры и молекула полимера может быть линейной или разветвленной, включая симметричные и асимметричные радиальные и звездообразные полимеры.

Содержащие этиленовую ненасыщенность или как этиленовую, так и ароматическую ненасыщенность полимеры могут быть получены с использованием анионных или катионных инициаторов или катализаторов полимеризации. Подобные полимеры могут быть получены с использованием технологии полимеризации в массе, растворе или эмульсии. В любом случае полимер, по меньшей мере частично содержащий

этиленовую ненасыщенность, может быть выделен в виде жидкости или в виде твердого вещества, например крошки, порошка, гранул и т.п. Полимеры с этиленовой ненасыщенностью и полимеры как с этиленовой, так и ароматической ненасыщенностью предлагаются к продаже несколькими фирмами.

В целом, полимеры с этиленовой ненасыщенностью или как с этиленовой, так и ароматической ненасыщенностью могут быть получены любым известным способом (см. например, патенты США NN 3251905, 3380207, 3265765, 3639521, 3598887, 4219627 и 4208356).

Сопряженные диены, которые могут быть подвергнуты полимеризации, включают диены с 4-24 атомами углерода, такие, как 1,3-бутадиен, изопрен, пиперилен, метилпентадиен, фенилбутадиен, 3,4-диметил-1,3-гексадиен, 4,5-диэтил-1,3-октадиен и т.п. Для применения в изобретении рекомендуются изопрен и бутадиен, что связано с их низкой стоимостью и легкодоступностью.

Алкенилароматические углеводороды, которые могут быть подвергнуты сополимеризации, включают винилароматические соединения, такие, как стирол, различные алкилзамещенные стиролы, алкоксизамещенные стиролы, винилнафталин, алкилзамещенный винилнафталин и т.п. Сопряженные диены могут быть также сополимеризованы с метакрилами, такими, как третбутилметакрилат (см. патент США N 5002676), и подобные сополимеры могут быть частично гидрированы и эпоксицированы предлагаемым способом.

Другие олефины, применение которых также возможно, включают этилен, пропилен, 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен, 1-додецен и т.п. Примеры других моноолефинов и несопряженных диенов приведены в табл. 3.6 книги I.P.Kennedy, E. Marechal, "Карбокатонная полимеризация" (1982).

В целом, может быть использован любой растворитель, для которого из предыдущего опыта известна возможность применения для получения подобных полимеров. Приемлемые растворители, таким образом, включают углеводороды нормального или изоостроения, такие, как пентан, гексан, гептан, октан и т.п. а также их алкилзамещенные производные; циклоалифатические углеводороды, такие, как циклопентан, циклогексан, циклогептан и т.п. а также их алкилзамещенные производные; ароматические и алкилзамещенные ароматические углеводороды, такие, как бензол, нафталин, толуол, ксилол и т.п. гидрированные ароматические углеводороды, такие, как тетралин, декалин и т.п. линейные и циклические простые эфиры, такие, как метиловый эфир, метилэтиловый эфир, диэтиловый эфир, тетрагидрофуран и т.п.

В рекомендуемом варианте изобретения предлагаемые полимеры получают анионной полимеризацией сопряженных диеновых мономеров и алкенилароматических углеводородных мономеров в углеводородном растворителе при температуре 0-100°C в присутствии алкиллитиевого инициатора. Живые

полимерные цепи обычно соединяют добавлением дивинильного мономера с целью образования звездного полимера. Для создания большего числа ответвлений или для создания концевых функциональностей могут быть добавлены, а могут и не быть добавлены дополнительные мономеры, и живые концы полимера нейтрализуют с помощью источника протонов.

Блок-сополимер по изобретению, который может быть частично гидрирован, изначально содержит остаточные алифатические двойные связи. Остаточные алифатические двойные связи являются отличным местом протекания реакции с органическими надкислотами с образованием в полимере эпоксидной функциональности. Эпоксид подобного типа легко отверждается при облучении.

Получение полимеров с регулируемым и предсказуемым количеством остаточных алифатических двойных связей известно (см. патент США N 4879349). Этот известный способ включает сополимеризацию замещенных и незамещенных сопряженных диенов с последующим гидрированием сополимера в условиях, эффективных для существенного гидрирования незамещенной этиленовой ненасыщенности, но без затрагивания гидрированием замещенной этиленовой ненасыщенности. Частичное гидрирование с применением этого способа предпочтительно потому, что позволяет прекрасно регулировать количество остаточных алифатических двойных связей (АДС).

Согласно рекомендуемому пути получения селективно гидрированных полимеров первоначально образуемые живые полимеры отравляют с помощью водорода и гидрирование осуществляют в присутствии титан (дициклопентадиенильного) катализатора гидрирования.

Рекомендуется, чтобы перед эпоксицированием полимер был частично гидрирован. Частичное гидрирование рекомендуют проводить с оставлением 0,1-5 мэкв АДС на 1 г блок-сополимера, более предпочтительно 0,2-2 мэкв АДС на 1 г, поскольку высокие значения эпоксицирования и не необходимы, и обычно даже нежелательны, а остаточные АДС, остающиеся после эпоксицирования, являются потенциальным источником разрушения полимера. Эпоксицированные блок-сополимеры могут иметь средневесовую мол. м. 3000-3000000. Более низкие молекулярные массы требуют избыточного сшивания, в то время как более высокие молекулярные массы с трудом поддаются нанесению на субстрат в расплаве или другим способом. В одном рекомендуемом варианте изобретения полимер имеет средневесовую мол. м. 15000-2000000, более предпочтительно 4000-1000000, поскольку при этом достигается наилучшее равновесие между стоимостью, возможностью использовать более мягкие условия отверждения с получением хороших эксплуатационных свойств. Рекомендуется, чтобы блоки, преимущественно состоящие из звеньев мономерного сопряженного диена, имели мол. м. 300-200000 перед эпоксицированием, а блоки, преимущественно состоящие из звеньев

винилароматического мономера, при их наличии имели мол. м. 500- 50000, поскольку полимеры, построенные из более крупных блоков, наносятся с большим трудом, а меньшие блоки не способны к адекватной локализации ковалентной или физической сшивки. Молекулярную массу линейных полимеров или не входящих в ансамбль линейных сегментов таких полимеров, как моно-, ди-, триблочных и т.д. полимеров, лучей звездных полимеров перед соединением обычно определяют гелем-проникающей хроматографией (ГПХ). Хорошим методом для определения средневесовой молекулярной массы звездообразного полимера является метод светорассеивания, см. например:

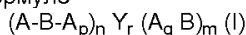
1. Современная вытеснительная по размеру жидкостная хроматография, W.W. Yau, I.I.Kirkland, D.D. Bly, Джон Вили и сыновья, Нью-Йорк, шт.Н.-Й, 1979.

2. Светорассеивание в растворах полимеров, М.В. Huglin (ред.) Академик Пресс, Нью-Йорк, шт.Н.-Й. 1972.

3. W. Kaye и A.I.Havlik, Applied optics, 12, 541, 1973.

4. M.I. McConnel, American Laboratory, 63, май, 1978.

В другом рекомендуемом варианте изобретения подвергаемый сшиванию эпоксицирированный полимер отвечает общей формуле



где Y сшивающее вещество или сшивающие мономеры; А и В полимерные блоки, которые могут быть гомополимерными блоками сопряженных диеновых мономеров, сополимерными блоками сопряженных диеновых мономеров или сополимерными блоками диеновых мономеров и моноалкенилароматических углеводородных мономеров (блоки А отличаются большим числом участков третичной ненасыщенности (ТН) на единицу массы блока по сравнению с блоками В, где участок ТН определяется, как алифатическая двойная связь (АДС) между третичным атомом углерода и либо первичным, либо вторичным атомом углерода; блоки А имеют мол. м. 100-3000, предпочтительно 300-2000, а блоки В имеют мол. м. 1000- 15000, предпочтительно 2000-10000); n больше 0; r 0 или 1; m более или равен 0; p+m 1-100; r и q 0 или 1. При r или q, или когда оба равны 1, внутри полимерной цепи имеются дополнительные участки ТН.

Блок-сополимеры общей формулы I могут быть частично гидрированы. В случае частичного гидрирования таких полимеров рекомендуется, чтобы их гидрирование осуществлялось в такой степени, при которой в полимере остается только 0,1-5 мэкв алифатических двойных связей на 1 г полимера (0,1-5 мэкв, АДС/г). Наиболее предпочтительно, если количество алифатических двойных связей в полимере снижено до 0,5 мэкв/г. Полимеры могут быть затем сшиты при участии по меньшей мере части эпокси-функциональностей, предпочтительно облучением.

Молекулярная масса блоков А находится в интервале 100-3000, поскольку такая молекулярная масса обеспечивает адекватное число углерод-углеродных двойных связей (участков ТН), устойчивых к

гидрированию и/или позволяющих более легко проводить функционализацию, например эпоксицирирование и последующее сшивание. Молекулярная масса блоков В находится в интервале 1000-15000 с обеспечением гибких коротких полимерных цепей, ограничивающих вязкость и особенно эластичность конечного неотвержденного полимера. Блоки В сравнительно легко гидрируются и/или более трудно функционализируются, например эпоксицирируются, вследствие чего имеют тенденцию к сохранению большей по сравнению с А блоками гибкости после сшивания. Рекомендуемые варианты блок-полимеров по изобретению имеют блоки А с мол. м. 300-2000, наиболее предпочтительно 600-1200, поскольку более узкие интервалы молекулярной массы имеют тенденцию к обеспечению наилучшего равновесия между доступностью участков сшивания и регулированием вязкости. Рекомендуемая молекулярная масса блока В находится в интервале 2000-10000, наиболее предпочтительно 3000-7000 для сведения к минимуму вязкости полимера. В большинстве случаев полимеры, охватываемые рекомендуемым интервалом молекулярной массы, представляют собой жидкости при комнатной или несколько повышенной температуре в отличие от большинства продаваемых блок-сополимеров сопряженного диена с моноалкенилароматическими углеводородами или известных сополимеров (патент США N 3607982), являющихся сравнительно высокомолекулярными вязкоэластичными твердыми веществами.

Существует широкий спектр приемлемых для использования сшивающих средств. Могут быть использованы любые полифункциональные сшивающие средства, содержащие по меньшей мере два реакционно-способных участка. Примеры приемлемых для употребления соединений включают полиэпоксицириды, полиизоцианаты, полиимины, полиальдегиды, поликетоны, полиангидриды, полиэферы, полигалиты и т.п. Такие соединения могут содержать функциональные группы двух или более типов, например могут представлять собой сочетание эпоксигруппы и альдегидной группы, изоцианатной и галитной групп и т.п. Подобные полифункциональные соединения многих приемлемых типов известны (патенты США NN 3595941, 3468972, 3135716, 3078254, 4096203, 3594452). Если сшивающее средство имеет два реакционно-способных центра, подобно тому, как это имеет место в дибромэтано, в этом случае полимер будет иметь линейную АВА-структуру. Если сшивающее средство имеет три или более реакционных центра, как в четыреххлористом кремнии, в этом случае полимер будет иметь разветвленную структуру, типа (АВ)<sub>n</sub> и Y. Сшивающие мономеры относятся к сшивающим средствам, для которых на каждый конец сшиваемой цепи необходимо несколько мономерных звеньев. Дивинилбензол является наиболее часто применяемым сшивающим мономером, приводящим к звездным полимерам.

Как указано выше, рекомендуется, чтобы количество эпокси-групп находилось в интервале 0,1-5 мэкв эпоксида на 1 г

полимера. Более предпочтительный интервал 0,2-3 и наиболее предпочтительный интервал 0,2-1. Более низкие интервалы наиболее полезны, если конечный адгезив, уплотнитель или покрытие должны быть очень гибкими и эластичными после отверждения. Более низкие интервалы предпочтительны с точки зрения сведения к минимуму стоимости и существенно не влияют на гидрофобную природу или обрабатываемость полимера. Более низкие интервалы хорошо сочетаются со звездными блок-сополимерами, отличающимися компактной структурой и высокой молекулярной массой.

Эпоксицированные сополимеры по изобретению могут быть получены известными методами эпоксицирования (Энциклопедия химической технологии, 19, 3-е изд. с. 251-256, 1980; D.N. Schulz, S.R.Turner, M.A.Golub, Rubber Chemistry and Technology 5,809 (1982), W-K, Huang, G-N. Hsuie, W.H.Hou, Journal of polymer Science, part A: polymer Chemistry 26, 1867, 1988; K.A.Jourgensen, Chemical Reviews, 89, 431, 1989).

Например, эпоксицирование базового полимера может быть осуществлено в реакции с органическими надкислотами, которые могут быть получены предварительно или образованы *in situ*. Приемлемые предварительно полученные кислоты включают надуксусную и надбензойную кислоты. Образование *in situ* может быть осуществлено с использованием перекиси водорода и низкомолекулярной жирной кислоты, такой, как муравьиная кислота, или же перекись водорода в присутствии уксусной кислоты или уксусного ангидрида и катионообменной смолы образует надкислоту. Катионообменная смола при желании может быть заменена сильной кислотой, такой, как серная кислота или *p*-толуолсульфокислота. Реакция

эпоксицирования может быть проведена непосредственно в полимеризационном цементе (полимерный раствор, в котором был полимеризован полимер) или же полимер может быть вновь растворен в инертном растворителе, таком, как толуол, бензол, гексан, циклогексан, хлористый метилен и т.п. и эпоксицирование ведут в этом новом растворе или может быть осуществлено в чистом виде. Для эпоксицирования могут быть использованы температура 0-130°C и время реакции 0,1-72 ч. При использовании перекиси водорода и уксусной кислоты вместе с катализатором, например серной кислотой, продуктом реакции может быть смесь эпоксида и гидрокси (сложного) эфира. Применение перекиси и муравьиной кислоты в присутствии сильной кислоты может привести к диолефиновым полимерным блокам, содержащим как эпоксидные, так и гидрокси(сложно)эфирные группы. В связи с этими побочными реакциями, вызванными присутствием кислоты, эпоксицирование рекомендуют проводить при возможно более низкой температуре и возможно более коротком промежутке времени, необходимых для достижения целевой степени эпоксицирования. Эпоксицирование может быть кроме того осуществлено обработкой полимера гидроперекисями или кислородом в присутствии переходного металла, такого, как Mo, W, Cr, V и Ag.

Эпоксицифункциональность может быть также создана прямым окислением этиленовой ненасыщенности кислородом в присутствии тетрацианоэтилена. Для такой реакции приемлемы температура 150°C и парциальное давление кислорода 58 атм.

Частичное гидрирование селективно по отношению к диену. Как правило, скорость гидрирования гораздо выше в случае углерод-углеродной двойной связи, в которой ни один из углеродов не является третичным, по сравнению с углерод-углеродной двойной связью, в которой один из углеродов третичен. Скорость эпоксицирования углерод-углеродной двойной связи подчиняется противоположной закономерности. Третичные углероды промотируют эпоксицирование перекисями лучше, чем вторичные углероды, которые в свою очередь превосходят в этом плане первичные углероды. Таким образом, полимеры настоящего изобретения особенно приемлемы для способов частичного гидрирования или эпоксицирования и особенно пригодны для последовательного или одновременного применения обоих процессов на полимере. Применение только частичного гидрирования для предлагаемых полимеров избирательно оставляет большую долю остаточных диеновых двойных связей в блоках полимеров с третичными углеродами, связанных двойной связью с другими углеродами, в то время как применение одного только эпоксицирования оставляет большую долю эпоксицированных диеновых мономеров в этих блоках. В целом, частичное гидрирование более селективно по отношению к диеновому мономеру, нежели эпоксицирование. По этой причине лучше сначала проводить частичное гидрирование и только после этого эпоксицирование в случае применения для данных полимеров обоих процессов. Эффективность такого подхода показана в примерах.

Особенно рекомендуемый вариант изобретения включает селективное введение в полимер эпоксицигрупп. Вследствие стерических затруднений олефиновая ненасыщенность, в которой один из углеродов третичен, гидрируется значительно медленнее по сравнению с олефиновой ненасыщенностью, в которой ни один из углеродов третичен. Напротив, при эпоксицировании органическими надкислотами ненасыщенных полимеров олефиновая ненасыщенность, в которой один атом углерода третичен, а другой вторичен, эпоксицируется гораздо легче, чем олефиновая ненасыщенность, в которой пара атомов углерода не относится к третично-вторичной паре. Эта закономерность может быть использована для введения эпоксицигрупп в заданное положение полимера путем сополимеризации алкилзамещенного сопряженного диена с незамещенным сопряженным диеном таким образом, что алкилзамещенные диены оказываются полимеризованы в те места полимерной цепи, в которые намечено избирательное введение эпоксицигрупп. Соплимер может быть частично гидрирован и затем эпоксицирован или негидрированный сополимер может быть эпоксицирован непосредственно. При эпоксицировании негидрированного сополимера после эпоксицирования может последовать

гидрирование, но такой порядок обработки не рекомендуется.

В композициях изобретения могут быть использованы известные эпоксицированные полимеры (например, см. патент США N 3699184). Указанный патент раскрывает блок-сополимеры, состоящие по меньшей мере из одного моноалкениларенового блока и по меньшей мере одного блока эпоксицированного сопряженного диена, а также гидрированные производные этих блок-сополимеров.

К другим эпоксицированным блок-сополимерам, применение которых возможно в изобретении, относятся полимеры, раскрытые в патенте США N 4135037. Эти эпоксицированные блок-сополимеры состоят по меньшей мере из одного блока эпоксицированного сопряженного диена и по меньшей мере одного моновиниларенового блока при массовом соотношении сопряженных диенов и моновиниларенов (45:55) (95:5). Эпоксицировано 5-80 начальных олефиновых двойных связей и эпоксицирование проводят любым известным методом, например реакцией с органическими надкислотами. Что касается изобретения, то эпоксицирование может достигать примерно 30 (не более примерно 5 экв эпоксида на 1 г полимера), и, как указано, рекомендуются более низкие уровни остаточной ненасыщенности.

Предлагаемые полимеры рекомендуют отверждать ультрафиолетовым или электронно-лучевым облучением, но возможно радиационное отверждение с применением электромагнитного излучения в широком спектре длин волн. Может быть использовано как ионизирующее излучение, такое, как альфа-бета-, гамма-, рентгеновское и электронами высокой энергии, так и неионизирующее излучение, такое, как ультрафиолетовое, видимой частью спектра, инфракрасное, микроволновое и радиочастное.

При использовании неионизирующего излучения для инициирования реакции сшивания необходимо применение фотоинициатора. Применимые фотоинициаторы включают соли диарилйодиния, алкоксизамещенного диарилйодиния, триарилсульфония, диалкилфенацилсульфония и диалкил-4-гидрофенилсульфония. Анионы таких солей в целом обладают малонуклеофильным характером и включают  $SbF_6^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$  и  $AsF_6^-$ . Характерные примеры таких фотоинициаторов включают гексафторантимонат (4-октилорксифенил) фенилйодиния, UVI-6990 (фирмы Юнион Карбайд) и FX-512 (фирмы Компани 3М). Особенно эффективны бис (додецилфенил) иодиний-гексафторантимонат и UVI-6974 (фирмы Юнион Карбайд). Ониевые соли могут применяться по отдельности или в сочетании с фотосенсибилизатором для реагирования на длинноволновое УФ-излучение и видимый свет. Примеры фотосенсибилизаторов включают тиоксантон, антрацен, перилен, фенотиазинон, 1,2-бензантрацен-коронен, пирен и тетрацен. Фотоинициатор и фотосенсибилизатор подбирают совместимыми с подвергаемым сшиванию полимером и имеющимся источником

излучения.

Эти и прочие источники излучения, фотоинициаторы и фотосенсибилизаторы для катионного и сочетания свободнорадикального и катионного отверждения известны (S.P. Pappas, УФ-отверждение. Наука и технология, главы 1-3, Технолоджи Маркетинг Корп. 1978; C.G. Roffey, Фотополимеризация поверхностных покрытий, Вили-Интерсайенс, главы 2 и 3, 1982; J.V. Crivello, "Катионная полимеризация. Соли йодиния и сульфония в качестве фотоинициаторов", Advances in Polymer Science 62, 1-48, 1984; W.R.Watt "УФ-отверждение эпоксидов катионной полимеризацией, радиационное отверждение", ноябрь, 7-25, 1986; I.V.Crivello "Соли алкоксизамещенного диарилйодиния в качестве фотоинициаторов" в RadTech'90-North America Proceedings, т.1, 424-431, 1990).

Количество излучения, необходимое для высокого образования геля, меняется в зависимости от количества эпокси-функциональностей, степени концентрации эпокси-функциональностей в определенных областях, массы полимера, типа и количества фотоинициатора. При отверждении ионизирующим излучением, например ЭЛ (электронно-лучевым), фотоинициатор может быть использован, но не обязательно. При использовании ЭЛ-излучения приемлемы дозы облучения 0,1-10 Мрад, предпочтительно 0,1-5 Мрад и наиболее предпочтительно 0,1-2 Мрад из соображений стоимости оборудования и возможного повреждения материала субстрата.

Присутствие воды в полимерной композиции в ходе радиационного сшивания крайне нежелательно, поскольку вода имеет тенденцию к обрыву сшивания. Таким образом, радиационное отверждение в целом более эффективно, если полимерная композиция в ходе радиационного отверждения нагрета до температуры около или выше температуры кипения воды.

Индукцируемое излучением катионное отверждение может быть, кроме того, проведено в сочетании со свободно-радикальным отверждением. Свободно-радикальное отверждение в свою очередь может быть усилено добавлением дополнительных свободно-радикальных фотоинициаторов и фотосенсибилизаторов.

Реакционные (радиационно отверждаемые) разбавители, которые могут быть добавлены к полимеру, включают мономерные, олигомерные и полимерные спирты, простые виниловые эфиры, эпоксиды, акрилаты и метакрилаты. Примеры эпоксидов включают бис (2,3 эпоксициклопентиловый) эфир (Юнион Карбайд EP-205), винилциклогексендиоксид, лимонендиоксид, эпоксицированные соевое и льняное масла и жирные кислоты.

Полимер может быть отвержден и без применения облучения добавлением катионного инициатора. Приемлемые инициаторы включают галиды олова, алюминия, цинка, бора, кремния, железа, титана, магния, сурьмы и фторбораты многих из этих металлов. Сюда же включены комплексы  $BF_3$ , такие, как  $BF_3$ -эфир и  $BF_3$ -амин. Кроме того применимы сильные

кислоты Бронстеда, такие как трифторметансульфоновая кислота (трифлиновая кислота) и соли трифлиновой кислоты, такие как FC 520 (3М Компани). Катионный инициатор подбирают совместимым с подвергаемым сшиванию полимером, методом применения и температурой отверждения. Эпоксисодержащие полимеры могут быть также сшиты добавлением полифункциональных карбоновых кислот, ангидридов кислот и спиртов, в целом методами отверждения (патент США N 3970608). Радиационное отверждение рекомендуется потому, что при этом реакционные компоненты не контактируют с нагретыми адгезивами.

Сшитые материалы по изобретению применимы в адгезивах, в том числе чувствительных к давлению адгезивах, контактных адгезивах, ламинирующих адгезивах и монтажных адгезивах), уплотнителях, покрытиях, пленках, например требующих устойчивости к нагреванию и растворителям, и т.д. Помимо функционализированного полимера и каких-либо отверждающих добавок и средств продукты в виде составов, отвечающих требованиям конкретного употребления, могут включать различные сочетания других компонентов, таких, как повышающие клейкость смолы, пластификаторы, наполнители, растворитель и стабилизаторы.

Во многих областях применения, в частности адгезивах и уплотнителях может оказаться необходимым добавление промотирующих адгезию или клейкость смол, совместимых с каучукоподобным средним блоком полимера. Обычная повышающая клейкость смола представляет собой диен-олефиновый сополимер пиперилена и 2-метил-2-бутена с температурой размягчения около 95°C. Такая смола продается под фирменным наименованием Вингтак 95 (Вингтак фирменное название) и ее получают катионной полимеризацией 60 пиперилена, 10 изопрена, 5 циклопентадиена, 15 2-метил-2-бутена и около 10 думера (в патент США N 3577398. Могут быть использованы и другие повышающие клейкость смолы, где смолистый сополимер содержит 20-80 мас. пиперилена и 80-20 мас. 2-метил-2- бутена. Смолы обычно имеют температуру размягчения (кальциевой и шариковый метод) в интервале 80-115°C.

Другие промотирующие адгезию смолы, применимые в предлагаемой композиции, включают гидрированные канифоли, сложные эфиры канифолей, политерпены, терпенфенольные смолы и полимеризованные смешанные олефины, смолы с низкой температурой размягчения и жидкие смолы. Примеры смол с низкой температурой размягчения и жидких смол включают: Адтак 1, Пикколастик А5, Пикковар AP10 и Пикколит 25 смолы фирмы Геркулес (Адтак, Пикколастик, Пикковар и Пикколит фирменные названия). Для достижения хорошей термоокислительной и цветовой стабильности рекомендуется, чтобы повышающие клейкость смолы были насыщенными смолами, например гидрированной циклопентадиеновой смолой, такой, как серии Эккорез 500 фирмы Эксон (Эккорез фирменное название) или

гидрированная полистирольная или поли(альфа-метилстирольная) смола, такая как смола Регальрез фирмы Геркулес (регальрез фирменное название). Применяемое количество промотирующей адгезию смолы меняется в пределах 10-400 мас.ч. на 100 ч. каучука, предпочтительно 20-350 мас.ч. Выбор конкретной повышающей клейкость смолы по большей части зависит от соответствующего полимера, применяемого в соответствующей адгезивной композиции.

Возможно применение и совместимости с ареновым блоком смолы. Совместимость определяют известным методом (патент США N 3917607). Как правило, смола должна иметь температуру размягчения выше 100 °С при определении методом ASTM E 28 с использованием кольцевого и шарикового приборов. Могут быть также использованы смеси совместимых с ареновым блоком смол, имеющих более высокие и более низкие температуры размягчения. Применимые смолы включают кумаронинденовые смолы, полистирольные смолы, винилтолуол-альфа-метилстирольные сополимеры и полиинденовые смолы. Более предпочтительны кумарон-инденовые смолы. Количество совместимой с ареновым блоком смолы находится в интервале 0-200 ч. каучука.

Предлагаемая адгезивная композиция может также включать пластификаторы, такие, как удлиняющие каучук пластификаторы или смесь масел. Вводимые в каучук смеси масел хорошо известны и включают как масла с высоким содержанием насыщенности, так и масла с высоким содержанием ароматики. К рекомендуемым пластификатором относятся высоконасыщенные масла, например Туффло 6056 и 6204 масла фирмы Лайонделл и технологические масла, например масло Шеллфлекс 371 фирмы Шелл (Туффло и Шеллфлекс фирменные названия). Масла с высоким содержанием ароматики включают Туффло 11 и Шеллфлекс 212. Количество вводимых в каучук смесей масел, применяемые в предлагаемой композиции, может меняться в пределах 0-500 ч. каучука, предпочтительно 0-100 ч. каучука и наиболее предпочтительно 0-60 ч. каучука.

В кроющие составы могут быть включены наполнители и пигменты различных типов. Это особенно справедливо для наружных покрытий, в которые наполнители добавляют не только для создания привлекательности, но и для улучшения свойств покрытия, например устойчивости к погодным условиям. Могут быть использованы самые разнообразные покрытия. Приемлемые наполнители включают карбонат кальция, глины, тальки, окись цинка, двуокись титана и т.п. Количество наполнителя обычно находится в интервале 0-70 мас. в пересчете на свободную от растворителя часть покрытия в зависимости от типа применяемого наполнителя и области применения, для которой покрытие предназначено. Особенно рекомендуемым наполнителем является двуокись титана.

Если покрытие наносится из раствора в растворителе, в этом случае органическая часть покрытия растворена в растворителе или смеси растворителей. Приемлемы органические углеводородные растворители,

такие, как толуол, ксилол или Шелл Цикле Золь 53. При желании можно достигнуть низкой вязкости обычно применением смеси растворителей, состоящей из ароматического углеводородного растворителя и полярного растворителя. Приемлемые полярные растворители включают сложные эфиры, такие, как изопропилацетат, кетоны, такие, как метилизобутилкетон и спирты, такие, как изопропиловый спирт. Количество применяемого полярного растворителя зависит от конкретного выбранного полярного растворителя и уровня содержания функциональностей в функционализированном гидрированном блок-сополимере. Обычно количество применяемого полярного растворителя составляет 0-50 мас. на смесь растворителей.

Для защиты продуктов от разрушения в результате окисления или действия солнечного света в ходе получения и применения композиций в составы могут быть добавлены антиокислители и УФ-ингибиторы. Часто более эффективны комбинации стабилизаторов, что связано с различными механизмами разрушения, действующими на разные полимеры.

Основным компонентом антиокислительной части стабилизирующей упаковки служит антиокислитель типа пространственно затрудненного фенола. Примеры промышленных антиокислителей этого типа включают Этанокс 330 (фирмы Этил Корпорейшн), Цианокс 2246 (фирмы Америке Цианамид) и Ирганокс 1010 (фирмы Сиба Гейги) (Этанокс, Цианокс и Ирганокс фирменные названия). В состав могут быть включены самые различные вторичные антиокислители и синергисты. Их примеры включают диалкилдитиокарбаматы цинка, такие, как Бутил Цимат (фирмы Вандербильт), эфиры фосфиновой кислоты, такие, как Вестин 618 (фирмы Дженерал Электрик) и серосодержащие соединения, такие, как дилаурилтиодипропионат, Цианокс LTDP (фирмы Америкен Цианамид) (Бутил Цимат и Вестинг фирменные названия). Антиокислители обычно применяют в составе в концентрации 0,05-5 мас.

УФ-ингибирующая часть стабилизирующей упаковки обычно состоит из сочетания соединения типа поглощающего УФ-излучение и пространственно затрудненного амина в качестве светостабилизатора. Типичные УФ-ингибиторы поглощающего типа включают соединения бензофенонового типа, такие, как Циасорб УФ 531 (фирмы Америкен Цианамид) и бензотриазольного типа, такие, как Тинувин Р и Тинувин 328 (оба фирмы Сиба Гейги) (Циасорб и Тинувин фирменные названия). Типичные пространственно затрудненные амины в качестве светостабилизаторов включают Тинувин 770 (фирмы Сиба Гейги) и Сандувор 3056 (фирмы Америкен Цианамид) (Сандувор фирменное название). Могут быть также использованы металлосодержащие УФ-ингибиторы, такие, как никельсодержащий УФ-ингибитор Циасорб УФ 1084 (фирмы Америкен Цианамид). Такие УФ-ингибиторы обычно включают в состав в концентрации 0,05-10 мас.

Защитные пигменты и наполнители могут также улучшать устойчивость к разрушению под воздействием солнечного света. Их

примеры включают чистый углерод, окись цинка и двуокись титана.

Предлагаемые композиции обычно получают смешиванием компонентов при повышенной температуре, предпочтительно при 50- 200°C, пока не будет получена однородная смесь, обычно меньше 3 ч. Известны многие способы приготовления и любой способ, приводящий к однородной смеси, приемлем. Полученные композиции могут быть рекомендованы для применения в различных областях. Или же компоненты могут подмешаны к раствору.

Предлагаемые адгезивные композиции могут быть использованы в виде клеев различного типа, например ламинирующих клеев, эффективных под прессом клеев, слоев, клеев в виде горячего расплава, клеев на основе растворителя и клеев на водной основе, из которых вода должна быть удалена перед отверждением. Клей может состоять просто из эпоксицированного полимера, но более обычно представляет собой сложный состав, содержащий значительную часть эпоксицированного полимера вместе с другими известными компонентами адгезивной композиции. Рекомендуемый способ нанесения состоит из нанесения в виде горячего расплава при температуре около или выше 100°C для сведения к минимуму присутствия воды и других низкомолекулярных ингибиторов катионной полимеризации. Адгезив может быть нагрет до или после отверждения с целью дальнейшего промотирования отверждения или постотверждения. Радиационное отверждение нагретого адгезива, как полагают, промотирует более прочное отверждение, нежели отверждение при комнатной температуре.

Рекомендуемые области применения для предлагаемых составов включают эффективные под прессом клеящие ленты и изготовление этикеток. Эффективная под прессом клеящая лента состоит из гибкого заднего листа и слоя предлагаемой адгезивной композиции, нанесенного в виде покрытия на одну из основных поверхностей заднего листа. Задний лист может представлять собой пластиковую пленку, бумагу или любой другой приемлемый материал и может включать различные другие слои или покрытия, такие, как грунтовка, смазка и т.п. применяемых в изготовлении эффективных под прессом клеящих лент. Или же, когда количество повышающей клейкость смолы равно нулю, предлагаемые композиции могут быть использованы в клеях, не рвущих бумагу, формованных изделий и т.п.

Для использования в примерах получены следующие блок-полимеры.

Полимер 1 общей формулы (S-A-S<sub>p</sub>)<sub>n</sub>-Y<sub>r</sub>-(A<sub>g</sub>-B<sub>s</sub>)<sub>m</sub> (IA),

где S полистирол мол. м. 7400;

A статистический сополимер полиизопрена и полибутадиена мол. м. 5300/31000;

S<sub>p</sub> полистирольный блок мол. м. 7500;

p 1;

n 1;

r 0;

m 0;

g 0;

S 0.

ТН в А блоке перед гидрированием равен

2,15 Meq/g;

АДВ после гидрирования 1,21 Meq/g;

ТН третичная ненасыщенность;

АДВ алифатические двойные связи (АДС).

Анионной полимеризацией в смеси циклогексана с диэтиловым эфиром получен линейный трехблочный полимер, состоящий из двух полистирольных концевых блоков и среднего блока неупорядоченного полиизопрен-полибутадиена. На каждый 1 моль активного инициатора (фторбутиллитий) добавляют и последовательно полимеризуют 71 моль стирола, 78 моль 1,3-изопрена / 575 моль 1,3-бутадиена и 72 моль стирола и полимер обрывают добавлением метанола. Молярные соотношения соответствуют приведенной в мас. композиции. Пик молекулярной массы полимера, определенной ГПХ, равен 52000. Полимер содержит 12,7 мэкв алифатических двойных связей на 1 г полимера, из которых 1,5 мэкв на 1 г происходят из полимеризованных изопреновых звеньев: мас.

Полистирол 29,0

Полиизопрен 10,4

Полибутадиен 60,6

Полимер затем подвергают частичному гидрированию с применением никель-алюминиевого катализатора в условиях, в которых не затрагиваются ароматические двойные связи, а преимущественно гидрируются остаточные алифатические двойные связи полимеризованных бутадиеновых звеньев, после чего катализатор и остатки лития отмывают. Катализатор гидрирования получают реакцией октоата никеля и триэтилалюминия при содержании никеля  $15 \text{ млн}^{-1}$  в пересчете на раствор и давлении 47,6 атм (700 psi). Полимер выделяют водной коагуляцией и сушат. ЯМР анализ показал следующие распределение остаточных алифатических двойных связей. Из табл. 1 видно, что преимущественно гидрируются бутадиеновые звенья.

Полимер 2. Часть вышеприготовленного частично гидрированного полимера растворяют в циклогексане и эпоксидируют при  $45^\circ\text{C}$  раствором надуксусной кислоты фирмы ФМС Корп. по нижеприведенной методике в перемешиваемой реакционной колбе с добавлением надуксусной кислоты в течение 30 мин и выдерживании 6 ч. Двумя порциями добавляют карбонат натрия, первую половину добавляют перед прибавлением надуксусной кислоты, а вторую половину - посередине прибавления надуксусной кислоты. Полимер несколько раз промывают водой с удалением всяких следов кислоты, добавляют небольшое количество антиокислителя (БГТ), полимер коагулируют изопропанолом и сушат в вакуумной печи при  $40^\circ\text{C}$ . Пик молекулярной массы, определенный ГПХ, равен 53000.

Полимер, г 311,60

Циклогексан, г 3116,00

Карбонат натрия, г 5,32

Раствор надуксусной кислоты, г 232,71

Количество эпоксигрупп определяют прямым титрованием 0,1 н. перхлорной кислотой и галогенидом четвертичного аммония (тетраэтиламмонийбромидом) с растворением образца в хлористом метилене. Титрование эпоксигрупп известно (Химия и технология эпоксидных смол, изд. Clayton

A. May, 1988, с.1065). Найдено содержание эпоксида в 0,82 мэкв на 1 г полимера. Остаточные алифатические двойные связи определены с помощью ЯМР (см. табл. 2).

Полимер 2 содержит около 0,82 Meq эпоксида и 0,2 Meq АДВ на 1 г полимера.

Полимер 3. Сравнительный полимер формы S-B-S каждый полистирольный блок (S) имеет мол. м. 15000, полибутадиеновый (B) блок гидрирован и имеет мол. м. 38000, третичных ненасыщенностей не имеет.

Полимер 3 представляет собой трехблочный полимер с полистирольными концевыми блоками и средним полибутадиеновым блоком, в котором только средний блок гидрируется полностью. Содержание полистирола составляет 29 мас. Пик молекулярной массы, определенный ГПХ, приходится на 53000, и содержание остаточной бутадиеновой двойной связи согласно ЯМР составляет 0,06 мэкв/г полимера.

Полимер 4 формулы IA, где S полистирол мол. м. 11000; А полиизопрен мол. м. 41000;  $S_p$  не присутствует;  $A_g$  полиизопрен мол. м. 38000;  $B_S$  не присутствует, у поливинилбензольный агент сочетания;  $p$  0;  $g$  1;  $S$  0;  $r$  1;  $n$  8;  $m$  30.

ТН в А блоках перед гидрированием 14,7 Meq/g. Содержание эпоксида 0,4 Meq/g. АД В после гидрирования и эпоксидирования равно 0,2 Meq/g.

Полимер 4 представляет собой звездный полимер с асимметричными лучами, обладающий некоторыми показателями смеси полимеров. А именно, анализом установлено, что полимер является смесью чистого асимметричного звездного компонента, который частично гидрирован и эпоксидирован, и чистого линейного (неприсоединенный луч) компонента, который, по-существу, полностью гидрирован, вследствие чего мало или совсем не участвовал в эпоксидировании. На долю чистого звездного компонента полимера 4 приходится 77 мас. а на долю чистого неприсоединенного линейного компонента приходится 23 мас. что определено ГПХ-анализом. В целом полимер 4 содержит 0,4 мэкв эпоксигрупп на 1 г полимера, что определено титрованием эпоксигрупп, и по данным ЯМР не имеет остаточных алифатических двойных связей.

Средневесовая молекулярная масса полимера 4 находится в интервале 1,3-1,8 млн. Полимер получен анионным синтезом живых линейных полимеров двух типов, а именно живого полиизопренового луча мол. м. 38000 и живого полистирол-полиизопренового двублочного луча мол. м. 52000, где мол. м. полистирольного блока составляла 11000.

Полное содержание полистирола в полимере составляет 5,7 мас. Асимметрический полимер образован соединением с продаваемой смесью дивинилбензола (DV B-55 фирмы Дау). Полимер подвергнут частичному гидрированию с получением полимера, содержащего на основании ЯМР-анализа только 0,59 мэкв/г остаточных алифатических двойных связей из 1,4-изопрена и 0,03 мэкв/г из 3,4-изопрена. ГПХ-анализом показано, что после частичного гидрирования неприсоединенный линейный лучевой компонент состоит на 12 из гидрированных полиизопреновых лучей и 11

мас. полистирол (гидрированных) полиизопреновых лучей. Полимер эпоксицирован надуксусной кислотой, промыт, выделен коагуляцией и высушен.

Полимер 5. Сравнительный полимер формы (S-B)<sub>2</sub>-у, где каждый полистирольный (S) блок имеет мол. м. 12000; полибутадиеновый (B) блок гидрирован и имеет мол. м. 33000; у метилбензоат. Третичная ненасыщенность отсутствует. Полимер 5 представляет собой полностью гидрированный стирол-бутадиен-стирольный трехблочный сополимер мол. м. 89000 и 13-ным содержанием полистирола. Гидрированием этиленовая ненасыщенность уменьшена до менее 0,2 мэкв/г этиленовой ненасыщенности.

Пример 1. Образец полимера 2 и образец полимера 3 каждый растворяют в толуоле и отливают на листах майлара 1 мм с получением слоя полимера 3 мм. Образцы предварительно сушат 5 мин в печи при 149 °C (300°F) с удалением присутствующей влаги, после чего обрабатывают электронно-лучевым облучением при 3,5 и 7 Мрад. Затем полимерные пленки испытаны на содержание геля вымачиванием в толуоле 24 ч и определением нерастворенного полимера с выявлением степени отверждения и характеристической устойчивости к растворителям полимера (данное испытание приведено в статье "Экспериментальные термопластичные каучуки для ускоренного радиационного сшивания из горячего расплава ЭПК, 1985, по материалам симпозиума TAPPI по горячим расплавам). В табл. 3 указано содержание геля (мера устойчивости к растворителю) в композициях после облучения на каждом уровне. Ни один из полимеров не обладал устойчивостью к растворителю перед обработкой электронно-лучевым облучением.

Данным примером показана возможность достижения высокого содержания геля путем облучения слегка эпоксицированного гидрированного блок-сополимера по изобретению. Полимер 2 мог быть сшит до полезного уровня только облучением 5 Мрад. Отсутствие содержания геля в облученном полимере 3, не подвергавшемся эпоксицированию, показывает неспособность гидрированных полимеров к сшиванию под действием облучения, если полимер не эпоксицирован.

Пример 2. Полимер 2 и полимер 3 вводят в эффективные под прессом адгезивные композиции 2А и 2В, состав которых приведен в табл.4.

Адгезивные композиции 2А и 2В растворяют в толуоле и отливают на листах Майлара 1 мм с получением сухого адгезива 1,6 мм. Пленки адгезива облучают электронным лучом в 7 Мрад, после определяют содержание геля и устойчивость к сдвигу (силу удерживания) при 95 °C с использованием перекрытия 6,5 см<sup>2</sup> (1 кв. дюйм) и груза 1 кг. Содержание геля и сила удерживания приведены в табл.5.

Адгезивная композиция, включающая эпоксицированный блок-сополимер, показала устойчивость к растворителю и хорошую высокотемпературную силу удерживания после облучения 7 Мрад. Композиция, содержащая гидрированный и неэпоксицированный полианний

блок-сополимер, показала устойчивость к растворителю и хорошую высокотемпературную силу удерживания после облучения 7 Мрад. Композиция, содержащая гидрированный и неэпоксицированный полимер, не образует после облучения геля и характеризуется неприемлемой высокотемпературной устойчивостью к сдвигу до и после облучения.

Пример 3. Полимер 4 растворяют в толуоле и отливают на листе майлара 1 мм с получением около 3 мм сухого полимера. Из этого полимера отлиты листы 3А 3F в виде покрытия на листах майлара. Испытываемые листы затем выдерживают 5 мин при 149 °C (300°F) с удалением любой случайной воды и отверждают электронным лучом при различных дозировках облучения. Определяют процент содержания геля, полученные результаты приведены в табл. 6.

Из табл. 6 видно, что высокое содержание геля достигается уже при дозе облучения электронным лучом в 0,5 Мрад, когда 92 эпоксицированной звездной молекулы полимера вовлекается в шитую сетчатую структуру.

Пример 4. Полимер 4 введен в состав с рядом обычных компонентов, применяемых для приготовления адгезивов со стирол-диолефин блок-сополимерами с получением 3 образцов адгезивной композиции. Для сравнительных целей полимер 5 введен в состав с теми же компонентами. В табл. 7 приведены составы каждой серии композиций. Составы 4 и 4Н представляют собой чистый полимер в растворителе. Эти составы использованы только с целью сравнения образования геля. Определяют содержание геля и способность выдерживать сдвиг при 95 °C, полученные результаты приведены в табл. 8.

Образец 4С не обладает при 95 °C силой удерживания из-за отсутствия адгезии с майларом в качестве субстрата, поскольку Шеллфлекс 371 представляет собой пластифицирующее масло и его в адгезивах применяют в качестве добавки в небольших количествах из-за неблагоприятного влияния на силу удерживания. Данный образец демонстрирует влияние пластифицирующего масла на отверждение композиции, однако образец 4С не относится к приемлемым адгезивным композициям из-за высокого уровня присутствующего пластификатора.

Данный пример показывает превосходство гидрированного эпоксицированного блок-сополимера над обычным гидрированным блок-сополимером в простых адгезивных составах, которые подвергаются улучшению использованию электронно-лучевого облучения. Данные, кроме того показывают, что присутствие повышающей клейкость смолы и пластификатора в небольшой степени влияет на требования отверждения.

При использовании обычного гидрированного блок-сополимера (полимера 5) повышающая клейкость смола и пластифицирующее масло плохо влияют на отверждение. Без пластификатора или повышающей клейкость смолы при облучении образуется некоторое количество геля, хотя количество геля недостаточно для приготовления приемлемой адгезивной композиции.

Из табл. 8 также очевидно, что электронно-лучевое облучение не увеличивает высокотемпературную силу удерживания, если электронно-лучевое облучение не индуцирует образование геля. Этот вывод сделан при сравнении сил удерживания композиций 4E, 4F и 4G с тем же показателем облученных композиций. Облучение не увеличивает существенно силу удерживания композиций. Напротив, при индуцировании электронно-лучевым облучением ковалентного отверждения высокотемпературная сила удерживания существенно повышается, что можно заключить при сравнении сил удерживания облученных композиций 4A и 4B с силой удерживания тех же композиций, не подвергавшихся облучению.

Полимер 6 структурной формулы IB:  $(A-B-A_p)_n-Y_r-(A_g-B_s)_m$ , где A - полиизопрен мол. м. 5100; B полибутадиен мол. м. 28000;  $A_p$  - полиизопрен мол. м. 680; Y полидивинилбензол; p 1; n 18; r 1; g 0; m 0; S 0; TH в A блоке 14,7 Меq/г.

Полимер 6 представляет собой звездный полимер с полиизопреновыми и полибутадиеновыми блоками и его получают анионной полимеризацией в циклогексане. На каждый 1 моль активного инициатора (втор-бутиллитий) последовательно полимеризуют 75 моль 1,3-изопрена, 519 моль 1,3-бутадиена, смеси 10 моль 1,3-изопрена и 6 моль дивинилбензола. Непосредственно перед добавлением бутадиенового мономера в полимерный раствор добавляют небольшое количество 1,2- диэтокситана с целью полимеризации бутадиена преимущественно в 1,2-конфигурацию. Полимер обрывают добавлением метанола. Молярные соотношения соответствуют приведенному мас. составу полимера. Исходя из состава, полимер содержит примерно 17,4 мэкв алифатических двойных связей на 1 г полимера. Пик молекулярной массы полиизопрен-полибутадиен-полиизопреновых лучей перед соединением с ДВБ, определенный ГПХ, приходится на 33000. ЯМР-анализ лучей перед соединением с ДВБ показывает, что первые полиизопреновые блоки содержат 10 своих изопреновых мономерных звеньев в 3,4-конфигурации, а 90 в 1,4-конфигурации, полибутадиеновые блоки содержат 81 своих бутадиеновых мономерных звеньев в 1,2-конфигурации, а 19 в 1,4-конфигурации и последние изопреновые блоки имеют 36 своих мономерных звеньев в 3,4-конфигурации, а 64 в 1,4-конфигурации. мас.

Полиизопрен 14,7  
 Полибутадиен 81,0  
 Полиизопрен 2,0  
 Смесь ДВБ 2,3

Полимер 7. Часть полимера 6 подвергают частичному гидрированию в присутствии никель-алюминиевого катализатора в условиях, при которых не затрагиваются ароматические двойные связи и преимущественно гидрируются алифатические двойные связи бутадиеновых мономерных звеньев, затем катализатор и остатки лития отмывают. Катализатор гидрирования получают реакцией октоата никеля с триэтилалюминием и применяют при концентрации никеля  $13 \text{ млн}^{-1}$  в пересчете

на раствор при давлении 34 атм (500 psi).

ЯМР-анализом установлен следующий примерный состав остаточных алифатических двойных связей:

- 5 Результаты ЯМР мэкв/г  
 1,4-Изопрен (не тронутые АДС) 0,63  
 3,5-Изопрен (не тронутые АДС) 0,08  
 1,4-Бутадиен (не тронутые АДС) 0,62  
 1,2-Бутадиен (не тронутые АДС) 0,06  
 Всего 1,39
- 10 Полимер 7 содержит 1,39 Меq/г АДВ.  
 Полимер 8. Часть вышеописанного частично гидрированного полимера в растворе эпоксируют при 45°C раствором надуксусной кислоты фирмы ФМС Корп. по нижеприведенной методике в
- 15 перемешиваемой реакционной колбе с добавлением надуксусной кислоты в течение 60 мин и выдерживании 6 ч. Двумя порциями добавляют карбонат натрия. После 6-часового выдерживания добавляют
- 20 достаточное для нейтрализации всей уксусной и остатков надуксусной кислоты, присутствующих в реакционной колбе, количество карбоната натрия, раствор полимера тщательно промывают водой и растворитель отделяют от полимера
- 25 высушиванием.  
 Эпоксидование.  
 Полимер, г 275  
 Растворитель (в основном циклогексан), г 1762  
 Карбонат натрия, г 4,07
- 30 Раствор надуксусной кислоты, г 188  
 ЯМР-анализом полимера установлено следующее приблизительное распределение оставшихся после эпоксибования остаточных алифатических двойных связей и примерное количество образовавшихся
- 35 эпокси групп.  
 Результаты ЯМР мэкв/г  
 1,4-Изопрен (не тронутые АДС) 0,03  
 3,4-Изопрен (не тронутые АДС) 0,01  
 1,4-Бутадиен (не тронутые АДС) 0,02  
 1,2-Бутадиен (не тронутые АДС) 0,04
- 40 Общее количество АДС 0,10  
 Эпокси группы 1,23  
 Всего АДС + эпокси группы 1,33  
 Титрованием установлено количество эпокси групп в полимере 8, равное 1,01 мэкв/г. Молекулярная масса полимера 8 равна 600.000.
- 45 Полимер 8 содержит примерно 1,23 Меq эпоксида и около 0,10 Меq АДВ на 1 г полимера.
- 50 Пример 5. Полимер 8 использован для приготовления составов 5A, 5B, 5C и 5D. Состав 5A представляет собой чистый полимер с небольшим количеством добавленного антиокислителя, а состав 5B включает 25 повышающей клейкость смолы Эскорез 5380 (Эксон). Эти составы
- 55 предназначены для ЭЛ отверждения. Составы 5C и 5D аналогичны соответственно составам 5A и 5B за исключением того, что для ускорения УФ отверждения к ним добавлен 1 фотоинициатора UV 1-6974 (Юнион Карбайд). (см. табл. 9).
- 60 Составы 5A и 5B растворяют в толуоле и отливают на листах майлара (1 мм) с получением после испарения растворителя слоев сухого состава (3 мм). Составы 5C и 5D растворяют в смеси толуол-н-бутанол (75/25 мас.) и отливают аналогичным образом. Непосредственно перед облучением

образцов пленок образцы нагревают 2 мин в печи при 149°C с удалением возможной влаги и с целью моделирования нанесения покрытия из горячего расплава. ЭЛ облучение осуществлено с применением аппарата ESI CB-150 и электронного пучка в 165KeV. УФ облучение осуществлено на лабораторной установке для фотоотверждения Линд PS-2000, снабженной единственной Hg-лампой среднего давления, дающей излучение в диапазоне 188-365 нм, алюминиевыми отражателями и ленточным транспортером переменной скорости. УФ дозу регулируют изменением скорости транспортера, максимально до 60 фут/мин и использованием фильтра. Фильтр не допускает до испытываемого продукта излучения УФ ниже примерно 300 нм. Тем самым сильно уменьшается случайное влияние УФ энергии, перекрывающей спектр поглощения фотоинициатора UVI-6974. И в случае ЭЛ, и в случае УФ отверждения использована азотная оболочка с целью подавления образования озона и его проникновения в рабочую среду. Отверждение протекает по катионному механизму, которое, как известно, не ингибируется кислородом. Составы испытаны на содержание геля в полимере (устойчивость к растворителю) и на другие свойства высокоэффективного ЭПК. Полученные результаты приведены в табл.10, 11.

Приведенные в табл.10, 11 результаты показывают, что полимер 8 может быть отвержден до высокого уровня содержания геля при низких дозах ЭЛ и УФ облучения. В составах 5А и 5В полимер отверждается до 80-ного содержания геля уже при дозе ЭЛ облучения в 1 Мрад. В составах 5С и 5D полимер полностью отверждается при единственном проходе и облучении УФ лампой без фильтра со скоростью 10,2, 20,3 и 30,5 см/мин (20, 40 и 60 фут/мин), в последнем случае

это максимальная скорость, достижимая на установке для обработки УФ. Даже при использовании фильтра, отсекающего УФ излучение с длиной волны менее примерно 300 нм от доступа к испытываемому образцу, состав 5С полностью отверждается при скорости 20 фут/мин (10,2 см/мин), а состав 5D полностью отверждается при скорости 20,3 см/мин (40 фут/мин). ЭПК испытания составов 5С и 5D показали, что без отверждения составы не обладают достаточной силой сцепления для их применения в качестве эффективных под прессом клеев. Однако ЭПК испытания УФ отвержденных образцов показали, что состав 5С (полимер) или еще лучше состав 5D (полимер, содержащий повышающую клейкость смолу) являются прекрасными адгезивами, обладающие достаточной силой сцепления для достижения хороших клейких свойств (отлип катящегося шарика и отлип зонда Поликен), чистого отслаивания (отслаивание от стали, 180°) и обеспечения высокотемпературной устойчивости к сдвигу (сила удерживания с майларом при 95°C).

Полимер 9 общей формулы  $(A-B-A)_p-Y-(A_g-B_s)_m$  (IB), где А - полиизопрен мол. м. 370; В полибутадиен мол. м. 3500;  $A_p$  не присутствует; Y полидивинилбензол; р 0; г 1; n 19 g 0; m 0 s 0; ТН в А блоке 12 Meq/g.

(Полиизопрен-полибутадиен) дивинилбензолный звездный полимер получен в циклогексане, содержащем небольшое количество диэтилового эфира в качестве соразтворителя, хорошо известным способом анионной полимеризации. На каждый один моль активного инициатора (фторбутиллитий) добавляют и полимеризуют 4,5 моль 1,3-изопрена, 65 моль 1,3-бутадиена и 3,8 моль технического дивинилбензола и полимер обрывают добавлением метанола. Исползован технический дивинилбензол марки DV В-55 фирмы Дау, состоящий в первую очередь из смеси изомеров дивинилбензола и этилвинилбензола. Молярные соотношения соответствуют приведенному составу полимера, мас.

Бутильная группа 1,3

Полиизопрен 7,1

Полибутадиен 80,4

Смесь В-55 11,2

Таким образом, получен полимер формулы  $(A-B)_nY$ , где А - полиизопрен; В полибутадиен; и Y ДВБ. Пик молекулярной массы двухблочного луча по данным ГПХ приходится на 3900. Так полиизопреновый блок имеет мол. м. 370 и содержит одну концевую бутильную группу и 4-5 изопреновых мономерных звеньев. Молекулярная масса полибутадиенового блока равна 3500 и блок состоит из 65 бутадиеновых мономерных звеньев.

Блок А содержит участки ТН (примерно 12 экв/г), в то время как блок В участков ТН не имеет.

Полимер 10. Раствор вышеописанного полимера 9 подвергают частичному гидрированного в присутствии никель-алюминиевого катализатора в условиях, при которых не затрагиваются ароматические двойные связи, но преимущественно гидрируются алифатические двойные связи бутадиеновых мономерных звеньев, после чего катализатор и остатки лития отмывают. Катализатор гидрирования получают реакцией октоата никеля с триэтилалюминием и его используют при концентрации никеля в 15 мин<sup>-1</sup> в пересчете на раствор и давлении 47,6 атм (700 фунт/кв. дюйм). Часть полимера высушивают. ЯМР-анализом установлен состав остаточных двойных связей, приведенный в табл.12.

Полимер 10 содержит 0,93 Meq АДВ.

Таким образом, частично гидрированный полимер имеет блоки А, каждый из которых состоит из одной бутильной группы и в среднем из 3 изопреновых мономерных с нетронутыми остаточными АДС и 1,5 гидрированных изопреновых мономерных звеньев. Блоки В в среднем каждый состоит из 1 бутадиенового мономерного звена с незатронутым АДС и 64 гидрированных бутадиеновых, мономерных звеньев. Средневесовая молекулярная масса ( $M_w$ ) определена статическим светорассеиванием. Сухой полимер растворяют в тетрагидрофуране и фильтруют через фильтр на 0,5 и 0,2 мк. Длина волны анализа 632,8 нм, температура 25°C и DRT 0,0884. Определено  $M_w$ , равное 85000. Делением полученного значения с вычетом вклада ДВБ на пиковую молекулярную массу двублочного луча (3900) плюс небольшой

вклад от гидрирования установлено, что звездный полимер имеет 19 двублочных лучей, т.е. п 19.

Гидрирование полимера повышает его вязкость, однако вязкость частично гидрированного полимера как в чистом виде, так и в растворе толуола, все же низка (см. табл. 13).

Для сравнения, хорошо известные промышленные гидрированные полимеры, приведенные ниже в интервале от комнатной температуры до 100°C представляют собой вязкоэластичные твердые вещества и их толуольные растворы (25 твердого вещества, 25°C) обладают следующей вязкостью, сПз:

КРАТОН\* G1650 8000

КРАТОН G1652 1350

КРАТОН 1657 4200

\*КРАТОН фирменное название

Полимер 11. Вышеописанный частично гидрированный полимер эпоксидируют в растворе раствором надуксусной кислоты фирмы ФМС Корп. После нейтрализации основанием и промывания водой раствор полимера переносят в неглубокую сковородку и сушат с выделением чистого. Найдено, что в результате эпоксиديрования вязкость полимера несколько увеличивается. ЯМР-анализом определены количество и тип остаточных двойных связей (см. табл. 14).

Таким образом, блоки А каждый в среднем содержат 0,6 изопреновых мономерных звеньев с нетронутыми остаточными АДС и каждый блок В содержит мало или вовсе не содержит мономерных звеньев с нетронутыми остаточными АДС. Следовательно, можно сделать вывод, что усредненный блок А имеет бутильную группу, эпоксицированные 2,4-изопреновые мономерные звенья и гидрированные 1,4-изопреновые мономерные звенья, в то время как усредненный блок В содержит 1 эпоксицированное бутадиеновое мономерное звено и 64 гидрированных бутадиеновых мономерных звеньев. В целом каждая молекула полимера содержит 66 эпоксигрупп и 13 остаточных алифатических двойных связей. Количество эпоксигрупп, кроме того, определено прямым титрованием 0,1 н. перхлорной кислотой и галогенидом четвертичного аммония (тетраэтиламмонийбромидом) с растворением образца в хлористом метиле. Титрование эпоксигрупп известно ("Химия и технологии эпоксидных смол", изд. Clayton A. May, 1988, с.1065). Этим методом установлено, что каждая молекула полимера содержит 60 эпоксигрупп.

Пример 6. Полимер 11 при комнатной температуре представляет собой липкую вязкую жидкость небольшой внутренней (когезивной) прочностью. Однако чистый полимер или состав полимера очень легко наносится на субстрат как из расплава, так и из раствора. После сшивания с участием эпоксигрупп полимер приобретает значительную когезивную прочность, не становясь при этом хрупким или негибким, и может быть использован для приготовления эффективных под прессом клеев с высокими температурными эксплуатационными свойствами и устойчивостью к растворителям, что показано ниже.

Составы эпоксицированного полимера 11 приведены в табл. 15 (смола Регальрез гидрированная, повышающая клейкость

смола с высокой температурой размягчения фирмы Геркулес; антиокислитель Ирганокс 1010 фенольный антиокислитель фирмы Циба Гейги и FC-520 раствор соли трифлюоридной кислоты фирмы 3М Компани).

Составы 6А-6С растворяют в толуоле и отливают на пленке майлара, после чего растворитель испаряют. Получены сухие пленки (1,5 мм) липкого материала. Пленки помещают в печь и выдерживают 20 мин при 149°C с превращением липких пленок в полезные эффективные под прессом клеи с хорошей когезивной прочностью. Содержание геля в полимере каждой пленки определяют сылочным методом (статья "Экспериментальные термопластичные каучуки для ускоренного радиационного сшивания горячего расплава ЭПК", 1985, по материалам симпозиума TAPPI по горячим расплавам). Приведенные ниже результаты указывают на хорошее сшивание полимера

Состав Содержание геля в полимере,

6А 86

6В 100

6С 65

Составы 6D-6F, не содержащие катализатора FC-520, аналогичным образом растворяют, отливают на майларе и сушат. Затем состав подвергают кратковременному нагреву с имитацией экструдирования горячего расплава и обрабатывают в атмосфере азота электронно-лучевым облучением и энергией электронов в 165 KeV. Без обработки ЭЛ облучением пленки остаются липкими жидкостями, не содержащими геля и не обладающими другими необходимыми свойствами. Однако после ЭЛ обработки из пленок образованы полезные эффективные под прессом клеи (ЭПК) с хорошей когезивной прочностью. Полученные результаты для содержания геля в полимере приведены в табл. 16.

Приведенные в табл. 17 результаты получены при ЭПК-испытаниях состава 6В, который выдерживали 20 мин при 149°C, и состава 6Е, отвержденного ЭЛ облучением 5 Мрад. Для сравнения взята продаваемая высокотемпературная высокоэффективная, автоматического класса лента с временным защитным покрытием.

Пример 7. Получают полимер (изопрен-бутадиенизопреновый (I-B-I) мол. м. 21000 84000 20000 с 32,8% полиизопрена) путем анионной полимеризации в циклогексане с фторбутиллитием в качестве инициатора с использованием дигалоуглеродородного метода сочетания.

В качестве диблока используют блок мол. м. 20500- 42000 до сочетания с дибромэтаном. При загрузке полимер содержит 32,8 изопрена и 67,2 бутадиена. GPC (ГПХ) измерения показывают, что для диблока достигается мол. м. 20000-44000.

После сочетания измерения по ГПХ показывают, что достигается 79 эффективности сочетания и пиковая молекулярная масса сочлененного полимера равна 125000.

Этот полимер здесь назван полимером 12. В общей формуле IB A является изопреном, В бутадиеном, у - дибромэтаном, n 1, р 0, г 1, d 1 и m 1, полимер имеет ТН 4,62 Меq/г в блоках А (изопрен) и не имеет ТН в блоках В (бутадиен).

Основной полимер 12 эпоксицируют,

используя 4,85 Meq перексусной кислоты на 1 г исходного полимера 4,85 соответствует точному количеству Meq олефиновых двойных связей на 1 г за счет полиизопреновых сегментов. Целью является окисидировать 100 г полиизопрена. Полимеры 13 и 14 являются эпоксидированными вариантами полимера 12 (см. табл. 18).

Полимеры 13 и 14 эпоксидируют в стеклянном реакторе, снабженном ножами и защитным слоем азота. Перексусную кислоту медленно добавляют по каплям для регулирования экзотерм.

Для дополнительного контроля используют водно-ледяную баню.

При получении полимера 13 используют небольшое количество безводного карбоната натрия для нейтрализации небольшого количества серной кислоты, найденной в 35 перексусной кислоте, приобретенной у фирмы ФМС Корп.

Последнее добавление безводного гидроксида натрия служит для нейтрализации всей кислоты в системе и для удаления воды. Полимерный клей отделяют от карбоната / ацетата натрия путем фильтрации. Полимер последовательно выделяют из клея путем коагуляции изопропанолом и сушат в вакуумной печи.

В полимер добавляют 14,52 г карбоната натрия четырьмя 1/4 порциями с последующими 1/4 добавлениями перексусной кислоты так, чтобы нейтрализовать кислоту моль на моль  $Na_2CO_3$ .

Сразу после добавления кислоты добавляют дополнительно 20 мол.  $Na_2CO_3$ .

Достигают, хотя и слабого, эпоксидирования основного полимера.

Протонный ЯМР полимеров до и после эпоксидирования дает следующую деструкцию мономерного звена полимера (олефиновых двойных связей) и этоксицентрации в полимерах.

Резельтаты представлены в табл. 19 (Meq/г конечного полимера).

Пленки каждого из составов (см. табл. 20) наносят литьем на полиэфирную пленку толщиной 1 мм с получением после высыхания адгезива толщиной 2 мм. Свойства проверяют как до, так и после катионного отверждения. Образцы, отвержденные УФ, предварительно отверждают в течение 2 мин при 121°C сразу после отверждения УФ в том же аппарате, как описано в примере 5 при 30 фут/мин для моделирования применения горячего расплава (см. табл. 21).

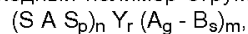
Результаты показывают, что состав В, который отвержден, обладает хорошими свойствами чувствительного к делению адгезива.

Без отверждения ни один из полимеров не показывает достаточную когезионную прочность, чтобы можно было предотвратить когезионное разрушение во время отлила, отслаивания или сдвига. Кроме того, нет сопротивления сдвигу. После отверждения УФ и последующего отверждения, состав А, содержащий полимер 12, без этоксигрупп, не изменяется, в то время как состав В, содержащий полимер 13 с 0,49 Meq/г этоксигруппами имеет хорошую когезионную прочность, полностью желатинизируется, становится нерастворимым в растворителе и обладает стойкостью сдвиговым усилиям при высокой температуре (95°C).

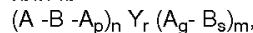
Приведенные результаты показывают, что предлагаемые составы обладают аналогичными или лучшими свойствами по сравнению с высокоэффективным продаваемым продуктом.

**Формула изобретения:**

1. Эпоксидированный диеновый блоксополимер, отличающийся тем, что исходный полимер структурной формулы Ia



или Ib



где S гомополимерный блок на основе моноалкенилароматического углеводородного мономера;

A и B полимерные блоки на основе диенового мономера или нескольких диеновых мономеров, или на основе диенового и моноалкенилароматического мономера, при этом мол.м. диенового блока 300 200000, а мол.м. блока на основе моноалкенилароматического мономера 500 50000;

Y агент сочетания или мономеры сочетания;

p, g, s 0 или 1;

n > 0;

r 0 или 1;

m ≥ 0;

n + m 1 100,

при этом блок A характеризуется большим количеством мест третичной ненасыщенности на единицу массы блока, чем блок B, гидрируют до содержания в нем 0,1 5,0 ммоль алифатических двойных связей на 1 г полимера, затем эпоксидируют до содержания этоксигрупп в полимере 0,1 3,0 ммоль в расчете на 1 г полимера с последующим получением поперечно-сшитого полимера с содержанием геля не менее 30% путем химического сшивания или воздействием облучения.

2. Блоксополимер по п. 1, отличающийся тем, что в формуле Ib блоки A имеют мол.м. 300 3000 и блоки B 1000 15000.

3. Блоксополимер по п. 1, отличающийся тем, что блоки A имеют мол.м. 300 2000, а блоки B 2000 10000.

Таблица 1

Результаты ЯМР	% мас.	Мэкв. АДВ/г полимера
стирол	28,7	0,00
1,4-изопрен (не тронут)	3,3	0,48
3,4-изопрен (не тронут)	3,2	0,47
1,4-бутадиен (не тронут)	1,4	0,26
1,2-бутадиен (не тронут)	0,0	0,00
насыщенные	63,4	0,00
Всего	100,0	1,21

Таблица 2

Результаты ЯМР	% мас.	Мэкв. АДВ/г полимера
стирол	28,7	0,00
1,4-изопрен (не тронут)	0,3	0,04
3,4-изопрен (не тронут)	0,8	0,12
1,4-бутадиен (не тронут)	0,1	0,02
1,2-бутадиен (не тронут)	0,1	0,02
насыщенные	<u>70,0</u>	<u>0,00</u>
Всего	100,0	0,20

Таблица 3

содержание геля, %			
Композиция	3 Мрад.	5 Мрад.	7 Мрад
Полимер 2	30	67	100
Полимер 3	0	0	0

Таблица 4

Композиция	2А	2В
Полимер 2	45,00	0
Полимер 3	0	45,00
Эскорез 5380 <sup>1</sup>	43,41	43,41
Шеллфлекс 371 <sup>2</sup>	11,59	11,59
Ирганокс 565 <sup>3</sup>	0,25	0,25
Полигард НР <sup>4</sup>	0,50	0,50

<sup>1</sup> гидрированное повышающее клейкость средство фирмы Эксон

<sup>2</sup> технологическое масло фирмы Шелл

<sup>3</sup> антиокислитель фирмы Циба Гейги

<sup>4</sup> антиокислитель фирмы Унироял

Таблица 5

% геля		Адгезивная сила удерживания при 95°C	
0 Мрад	7 Мрад	0 Мрад	7 Мрад
2А 0	67%	13 мин	571 мин
2В 0	0	22 мин	30 мин

Таблица 10

## Электроннолучевое отверждение

Доза, Мрад.	Содержание геля в полимере, %, в составах	
	5A	5B
0	0	0
1	85	81
2	88	86

Таблица 11

## УФ отверждение, без фильтра

Линейная скорость см/мин	Содерж, геля в полимере (%)		Сила удерживания с майларом, 95°C (мин)*		Отлип катящегося шарика (см)		Отлип зонда Поликен (кг)		Отслаивание стали, 180° (кг/см)	
	5C	5D	5C	5D	5C	5D	5C	5D	5C	5D
Без обл.	0	0	0	0	отсутствие сцепления				1,7	2,7
	отсутствие сцепления								отсут. сцепления	
30,5	95	100>	1000>	1000>	3	3	0,8	0,9	0,21	0,45
20,3	97	100>	1000>	1000>	3	4	0,6	0,8	0,21	0,41
10,2	99	100>	1000>	1000>	2	3	0,6	1,2	0,18	0,38
30,5	86	95>	1000	500	1	4	0,8	1,2	0,46с	0,71с
20,3	92	94>	1000>	1000>	2	3	0,6	0,9	0,23с	0,48
10,2	98	98>	1000>	1000>	3	2	0,6	1,0	0,16	0,38

\* Перекрывание в 6,5 см<sup>2</sup> (1 кв. дюйм) при нагрузке в 1 кг.  
с - Небольшое падение сцепления.

Таблица 12

Результаты ЯМР	% мас	Мэв. АДС/г полимера
1,4-изопрен (не тронутые АДС)	3,5	0,51
3,4-изопрен (не тронутые АДС)	1,2	0,18
1,4-бутадиен (не тронутые АДС)	1,2	0,22
1,2-бутадиен	0,1	0,02
прочее (гидрированные мономерные звенья ДВБ)	94,0	-
	100,0	0,93

Таблица 13

Вязкость в чистом виде			
Температура, °С	60	80	100
Вязкость, спз	37000	14000	5700
Вязкость толуольного раствора			
твердое вещество, % мас.	40	50	60
Вязкость, спз (25°C)	115	290	810

Таблица 6

Испытуемый лист	Доза облучения, Мрад	% геля
3А	0	0
3В	0,5	71
3С	1	73
3D	2	78
3Е	3	79
3F	5	80

Таблица 7

	4А	4В	4С	4D	4Е	4F	4G	4H
Полимер 4	50	50	50	100	0	0	0	0
Полимер 5	0	0	0	0	50	50	50	100
Эскорез 5380	50	0	0	0	50	0	0	0
Вингтак 95 <sup>1</sup>	0	50	0	0	0	50	0	0
Шелфлекс 371	0	0	50	0	0	0	50	0

<sup>1</sup> повышающая клейкость смола фирмы Гудайэр

Таблица 8

Доза, Мрад	% геля			сила удерживания при 95°C, мин									
	0	5	1	2	3	4	0	5	1	2	3	5	
4А	0	66	71	79	81	81	68>	1000>	1000>	1000>	1000>	1000>	
4В	0	0	64	67	74	68	113	360>	1000>	1000>	1000>	1000>	
4С	0	0	56	78	73	55	0	20	116	541	119	146	
4D	0	59	72	75	73	73	-	-	-	-	-	-	
Доза, Мрад	0	9,5	14,3		19	0	9,5	14,3	19				
4Е	0	0	0		0	25	18	41	20				
4F	0	0	0		0	54	42	30	40				
4G	0	0	8		0	0	0	-	0				
4H	0	26	51		65	-	-	-	-				

Таблица 9

Состав	5А	5В	5С	5D
Полимер 20023-5А	99,7	74,8	98,7	74,0
Эскорез 5380	0,0	24,9	0,0	24,7
1-6974	0,0	0,0	1,0	1,0
Ирганокс 1010	0,3	0,3	0,3	0,3

Таблица 14

Результаты ЯМР	% мас.	Мэкв, АДС/г полимера
1,4-изопрен (не тронутые АДС)	0,3	0,04
3,4-изопрен (не тронутые АДС)	0,6	0,09
1,4-бутадиен (не тронутые АДС)	0,1	0,02
1,2-бутадиен (не тронутые АДС)	0,0	0,00
прочее (алифатика, ДВБ)	99,0	-
	100,0	0,15
Мэкв./г для эпоксид (титрованием эпоксигрупп)		0,70

Таблица 15

ЭПК состав	6А	6В	6С	6D	6Е	6F
Полимер	99,2	74,4	49,6	99,7	74,8	49,9
Регальрез 1094	0,0	24,8	49,6	0,0	24,9	49,8
Ирганокс 1010	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
FC-520	0,5	0,5	0,5	0,0	0,0	0,0
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Таблица 16

Состав	Содержание геля в полимере, %			
Доза, Мрад	0	3	5	7
6D	0	57	95	100
6Е	0	53	69	78
6F	0	48	67	73

Таблица 17

	6В	6Е	Продажная лента
Сила удерживания с майларом при 95°С мин (2,54×2,54×500 г)	>1000	>1000	621
Сила удерживания со сталью при 23°С, мин (2,54×2,54×500 г)	>4000	>4000	>4000
Отлип зонда Поликен, при 23°С г	760	520	340
Отслаивание от стали (180°) при 23°С, кг/см	0,21	0,21	0,38

RU 2101295 C1

RU 2101295 C1

Таблица 18

Полимер	13	14
Целевое Меq эпокси/г	0,50	4,85
% полимера в клее	10	4,2
Температура реакции, °С	28-33	22-37
Время реакции после добавления кислоты, ч	4 <sup>а</sup>	3 <sup>б</sup>
Рецептура:		
Полимер 12	250	21
Циклогексан	2250	479
Безводный карбонат натрия	0,59	52,48
35% перуксусная кислота	27,14	22,12
Безводный карбонат натрия	76,68	10,48

<sup>а</sup> 3 ч смешения с последующим добавлением 76,68 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и затем еще смешение в течение 1 ч

<sup>б</sup> Конечный 20% избыток Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (10,48 г) добавляют сразу после окончания перуксусной кислоты и полученную смесь перемешивают в течение 3 ч

Таблица 19

Источник	Полимер 12	Полимер 13	Полимер 14
1,4-изопрен	4,62	4,18	2,69
3,4-изопрен	0,39	0,34	0,31
1,4-бутадиен	11,22	11,08	10,46
1,2-бутадиен	0,96	0,97	0,9
эпоксид	0,00	0,49	2,22

Таблица 20

Состав	А	В
Полимер 12 (0 Меq/г)	49,5	0
Полимер 13 (0,49 Меq/г)	0	49,5
Пикколит А-115**	49,5	49,5
UVI 6974**	1,0	1,0
Тетрагидрофуран	150	150

Таблица 21

Состав	Поли-мерный гель (%)	Петлевой отлип (унция / дюйм)	Проба поликен отлип (кг)	180°С отслаивание от стали (коэф. потерь прочности)	23°С Прочность крепления к стали (мин)	95°С Прочность крепления к Милару (мин)
Без отверждения						
(А - только предварительно отвержденный 2 мин при 121°С)						
А	1	64 С	0,81 С	1,6 С	2 С***	2 С
В	0	95 С	1,23 С	2,5 С	0 С	0 С
УФ отверждение (30 фут/мин)+10 мин 121°С последующее отверждение						
А	1	79 С	0,77 С	1,6 С	0 С	0 С
В	104	47	1,22	2,2	>6800	>1000

\* 1/2 дюйма × 1/2 дюйма внахлест с весом 2 кг

\*\* 1 дюйм × 1 дюйм внахлест с 1 кг веса

\*\*\* используют 1 кг веса

С - когезионное разрушение с остатками адгезива на обоих подложках, что не желательно для чувствительного к давлению адгезива (PSA).