



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 27 977 T2** 2008.01.17

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 317 504 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 27 977.8**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US01/28859**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 971 044.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/022690**

(86) PCT-Anmeldetag: **13.09.2001**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **21.03.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **11.06.2003**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **18.04.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **17.01.2008**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08L 51/00** (2006.01)

**C08L 101/00** (2006.01)

**C08F 290/04** (2006.01)

(30) Unionspriorität:  
**232414 P 14.09.2000 US**

(73) Patentinhaber:  
**Rohm and Haas Co., Philadelphia, Pa., US**

(74) Vertreter:  
**Müller-Boré & Partner, Patentanwälte, European  
Patent Attorneys, 81671 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**DE, FR, GB, IT**

(72) Erfinder:  
**LAU, Willie, Lower Gwynedd PA 19002, US; VAN  
RHEENEN, Paul Ralph, Warminster, PA 18974, US**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ZÄHEN, WÄRMEHÄRTENDEN GEGENSTÄNDEN UND  
DIE WÄRMEHÄRTENDEN GEGENSTÄNDE SO HERGESTELLT**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

**[0001]** Diese Anmeldung ist eine Teilfortsetzung von Serien-Nr. 60/232,414, eingereicht am 14. September 2000.

**[0002]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Zähmachen wärmegehärteter Polymere durch Einführung von Kammcopolymeren.

**[0003]** In der Technik ist allgemein bekannt, daß Gegenstände, die durch Formgeben und Härten wärmehärtbarer Polymere gebildet wurden, oftmals spröde sind. Gehärtete wärmegehärtete Polymere können jedoch durch die Einführung von Zähmachern, die in der Technik allgemein als Schlagmodifikatoren bekannt sind, zäh gemacht werden. Ein Schlagmodifikator kann normalerweise mit einem wärmehärtbaren Polymer gemischt werden, um so ein wärmehärtbares Gemisch zu bilden. Dem wärmehärtbaren Gemisch kann dann (z. B. in einer Form) die für den Gegenstand gewünschte Form verliehen werden, gefolgt vom Aushärten, um so einen wärmegehärteten Gegenstand zu erzeugen.

**[0004]** Typischerweise ist ein Schlagmodifikator ein partikuläres Polymer mit einer oder mehreren Phasen, worin mindestens eine dieser polymeren Phasen durch eine Glasübergangstemperatur,  $T_g$ , unter der erwoگenen Gebrauchstemperatur des Gegenstandes, in den es eingeführt werden soll, gekennzeichnet ist. Ohne sich an eine Theorie binden zu wollen wird angenommen, daß die dispergierte Schlagmodifikatorphase mit niedriger  $T_g$  zur Verteilung und Abführung der Energie, die mit einem schmal gebündelten Schlagereignis in Verbindung steht, dient.

**[0005]** Kern-Hülle-Schlagmodifikatoren werden kommerziell zum Zähmachen wärmegehärteter Polymere verwendet. Diese Kern-Hülle-Polymere existieren als Teilchen mit einem Durchmesser (d. h., einer Teilchengröße) von typischerweise 0,1 bis 1 Mikrometer. Der Kern ist aus einem Polymer mit niedriger  $T_g$  (z. B. weniger als  $0^\circ\text{C}$ ), das vernetzt ist. Das Kernpolymer ist aufgrund seiner Zusammensetzung und seines vernetzten Zustandes ferner nicht mit dem wärmegehärteten Polymer mischbar. Im Ergebnis muß der Kern mit einer Hülle aus einem Polymer, das mit dem wärmegehärteten Polymer mischbar ist, ausgestattet werden. Während der Verarbeitung interagiert das mischbare Hüllepolymer, das in einem gewissen Ausmaß an das Kernpolymer gepfropft werden kann, mit dem wärmegehärteten Polymer, um so das Aufbrechen der größeren Pulverteilchen (typischerweise einige hundert Mikrometer im Durchmesser) in viel kleinere Kern-Hülle-Teilchen (0,1–1 Mikrometer) zu beschleunigen und die Dispersion der einzelnen Kern-Hülle-Teilchen in die wärmegehärtete Schmelze zu verbessern. Auf diese Weise werden wärmegehärtete Gegenstände hergestellt, die durch und durch einheitlich verteilte Kern-Hülle-Teilchen und somit gummiartige Kerndomänen enthalten. Während diese Kern-Hülle-Polymere für viele Duroplasten als Schlagmodifikatoren dienen, sind sie dahingehend eingeschränkt, daß ihre vernetzten Kerne nur eine Größe haben und nicht alle der verträglichmachenden Ketten des Hüllepolymers an das Kernnetzwerk angelagert werden. Daher setzt das Hüllepolymer sein Potential zum Verträglichmachen des Kernpolymers niemals vollständig um.

**[0006]** US-A-5,506,320 offenbart einen reaktiven polymeren Modifikator zur Verbesserung der Zähigkeit und/oder Flexibilität wärmehärtbarer Harze, wobei der polymere Modifikator eine Kammkonfiguration einschließlich eines gesättigten polymeren Rückgrats mit reaktiven Gruppen an jedem Ende und mindestens einer Seitenkette, die mit dem wärmehärtbaren Harz vor dem Härten mischbar ist, aufweist. Voraussetzung der Offenbarung ist, daß die terminalen Gruppen vorhanden sind, und daß sie mit dem wärmehärtbaren Harz reaktiv sind. Die reaktiven terminalen Gruppen des Rückgrats sind Carboxy-, Hydroxy-, Amino-, Vinyl- oder Thiogruppen. Für jedes wärmehärtbare Polymer werden die terminalen Gruppen des polymeren Modifikators so ausgewählt, daß sie mit funktionalen Gruppen dieses bestimmten wärmehärtbaren Polymers reaktiv sind. Das offenbarte Kammcopolymer hat ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1.000 bis 20.000, und sein Rückgrat ist eine polymere Kette aus Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfungen, die frei sind von olefinischer Ungesättigtheit, mit einer Glasübergangstemperatur im Bereich von  $-100^\circ\text{C}$  bis  $25^\circ\text{C}$ . Leider ist die Offenbarung von US-A-5,506,320 dahingehend beschränkt, daß jegliches Zähmachen des wärmegehärteten Gegenstandes, der hergestellt wird, auf den beschränkt ist, der durch die Vernetzung des Kammcopolymeren mit sehr geringem Molekulargewicht mit dem wärmehärtbaren Polymer erzeugt wird.

**[0007]** Wir haben überraschend herausgefunden, daß wärmehärtbare Gemische, die wärmehärtbare Polymere und Kammcopolymere umfassen, unter Bildung von wärmegehärteten Gegenständen, die zäh sind, im Vergleich zu ähnlichen Gegenständen, die aus den entsprechenden wärmehärtbaren Polymeren ohne Kammcopolymer hergestellt wurden, geformt und gehärtet werden können. Diese Kammcopolymere haben ein zahlenmittleres Molekulargewicht von mehr als 25.000 und ein entsprechendes gewichtsmittleres Molekularge-

wicht von mehr als 75.000, und für ihre Fähigkeit, wärmegehärtete Polymere zäh zu machen, müssen Kammcopolymere keine reaktive Funktionalität tragen. Ferner sind die Rückgratteile der Kammcopolymere in dem wärmehärtbaren Polymer nicht mischbar, und bilden daher gummiartige Domänen in dem gehärteten, wärmegehärteten Gegenstand, was zu einer verbesserten Zähigkeit führt.

**[0008]** Die vorliegende Erfindung gestaltet sich in ihren verschiedenen Aspekten gemäß den anhängenden Ansprüchen.

**[0009]** Das wärmehärtbare Polymer der vorliegenden Erfindung ist ein Polymer, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Acrylatpolymer; Polyesterpolymer; Polyurethanpolymer, Epoxypolymer, Vinylesterpolymer; ungesättigtem Polyester; Phenol-Formaldehyd polymer, Melamin-Formaldehydpolymer, Harnstoff-Formaldehydpolymer und Kombinationen davon.

**[0010]** Die folgenden hierin verwendeten Ausdrücke haben diese Definitionen:

Ein „wärmehärtbares Polymer“ ist ein Harz, das typischerweise ein ausreichend geringes Molekulargewicht hat, damit es eine gießbare Flüssigkeit sein kann, und dennoch in ein oftmals vernetztes Polymer mit hohem Molekulargewicht umgewandelt werden kann, das nicht länger eine Flüssigkeit ist, ebenso wenig wie ein schmelzverarbeitbares thermoplastisches Polymer. Das gehärtete Polymer wird dauerhaft verformt und kann durch Erwärmen und Mischen nicht in eine flüssige Schmelze umgewandelt werden. Das Härten oder Verformen eines wärmehärtbaren Polymers kann durch Erwärmen herbeigeführt werden. Dieses Erwärmen kann dazu dienen, thermisch labile funktionale Gruppen, die an das wärmehärtbare Polymer angelagert sind, zu aktivieren, sofern solche Gruppen vorhanden sind. Alternativ kann das Erwärmen in Gegenwart von Katalysatoren, Initiatoren oder Kombinationen davon durchgeführt werden. Diese Initiatoren und Katalysatoren können thermisch oder photochemisch aktiviert werden oder beides. Bei einer photochemischen Aktivierung, z. B. Bestrahlung mit UV-Licht, kann ein lichtempfindlich machendes Material zugegeben werden. Das Härtingsverfahren kann ferner durch die Umsetzung der funktionalen Gruppen an der polymeren Kette des wärmehärtbaren Polymers mit reaktiven funktionalen Gruppen an einem anderen Polymer oder anderen Additiv, mit dem es vereinigt werden kann, bewerkstelligt werden. Überdies können mehrere Härtingsverfahren kombiniert werden, und es kann auch einen Nachhärtungsschritt geben, um die vollständige Härtung sicherzustellen. In einigen Fällen ist das Erwärmen für ein adäquates Härten des wärmehärtbaren Polymers nicht erforderlich, oder ein Teil der Härtung kann bei Raumtemperatur stattfinden, gefolgt vom „Nachhärten“ bei einer erhöhten Temperatur.

**[0011]** Eine „wärmehärtbare Zusammensetzung“ ist eine Zusammensetzung, die ein wärmehärtbares Polymer umfaßt.

**[0012]** Ein „wärmehärtbares Gemisch“ ist ein Gemisch, das ein wärmehärtbares Polymer und mindestens eine andere Komponente umfaßt. Ein „wärmehärtbares Gemisch“ ist eine Art einer „wärmehärtbaren Zusammensetzung“. Das „wärmehärtbare Gemisch“ der vorliegenden Erfindung ist ein Gemisch, das ein wärmehärtbares Polymer und ein „Kammcopolymer“ umfaßt. Das wärmehärtbare Gemisch ist bei Raumtemperatur bevorzugt eine Flüssigkeit. Es ist jedoch erforderlich, das wärmehärtbare Gemisch zu erwärmen, um es ausreichend flüssig zu machen, damit es vor oder während des Härtens, bevorzugt vor dem Härten, in die Form des gewünschten Gegenstandes geformt werden kann.

**[0013]** Ein „wärmegehärtetes Polymer“ ist ein Polymer, das durch Härten oder Verfestigen eines wärmehärtbaren Polymers hergestellt wurde. Ein „wärmegehärteter Gegenstand“ ist ein Gegenstand, hergestellt durch Härten eines „wärmehärtbaren Polymers“.

**[0014]** Das „Rückgrat“ einer Polymerkette ist eine Sammlung polymerisierter Monomereinheiten, die aneinander angelagert sind. Die Anlagerung wird typischerweise durch kovalentes Binden erreicht. „Nicht-terminale“ Monomereinheiten sind direkt an mindestens zwei andere Monomereinheiten angelagert. Eine „terminale“ Monomereinheit befindet sich am Ende der Polymerkette, und ist direkt an eine andere Monomereinheit angelagert. Beispielsweise können die polymerisierten Monomereinheiten des Rückgrats aus ethylenisch ungesättigten Monomeren stammen. Die Zusammensetzung des Rückgrats des Kammcopolymers der vorliegenden Erfindung muß so gestaltet sein, daß das Rückgrat nicht in dem wärmehärtbaren Polymer der Erfindung mischbar ist. Die Löslichkeitsparameter des Rückgrats und des wärmehärtbaren Polymers können zur Vorhersage der Mischbarkeit durch Verfahren, wie das von Van Krevelen, hierin nachstehend beschrieben, bestimmt und verglichen werden.

**[0015]** Ein „lineares“ Polymer (Homopolymer oder Copolymer) ist ein Polymer mit einem nicht verzweigten

Rückgrat. Wie hierin verwendet, soll der Ausdruck „linear“ auch Polymere umfassen, in denen ein geringfügiges Ausmaß an Verzweigung stattgefunden hat. Beispielsweise kann Wasserstoffabspaltung zur Verzweigung während Radikalpolymerisationen führen.

**[0016]** Ein „verzweigtes“ Polymer ist ein Polymer mit einem ersten „Rückgratsegment“, das andere daran chemisch durch ein „nicht-terminales“ Atom des ersten Rückgratsegments angelagerte Rückgratsegmente (d. h., „Verzweigungen“) aufweist. Typischerweise haben das erste Rückgratsegment und alle anderen Verzweigungen dieselbe oder eine ähnliche Zusammensetzung.

**[0017]** Eine „Seiten“-Gruppe ist eine Gruppe, die an das Rückgrat eines Polymers angelagert ist. Der Ausdruck seitenständig kann zur Beschreibung einer Gruppe verwendet werden, die tatsächlich ein Teil einer polymerisierten Monomereinheit ist. Beispielsweise kann die Hydroxyethylgruppe einer polymerisierten Einheit von 2-Hydroxyethylmethacrylat als eine „seitenständige Hydroxyethylgruppe“ oder als „seitenständige Hydroxyfunktionalität“ bezeichnet werden. Es ist auch üblich, große Gruppen, die an einem Polymerrückgrat angelagert sind, als „seitenständig“ zu bezeichnen, wenn sich diese großen Gruppen hinsichtlich der Zusammensetzung von dem Rückgratpolymer unterscheiden. Diese großen Gruppen können selbst Polymerketten sein. Wenn beispielsweise ein Makromonomer durch die Reaktion mit anderen Monomeren in eine Polymerkette eingeführt wird, werden die beiden Kohlenstoffe ihrer reaktiven Doppelbindung ein Teil des Rückgrats, während die polymere Kette, die ursprünglich an die Doppelbindung des Makromonomers angelagert ist, eine „seitenständige Gruppe“ wird, die zum Beispiel ein Molekulargewicht von 500 bis 100.000 haben kann. Eine „seitenständige“ Gruppe kann ferner als „anhängend an“ dem Rückgrat beschrieben werden.

**[0018]** Eine „terminale“ Gruppe befindet sich am Ende der Polymerkette und ist chemisch an eine terminale Monomereinheit angelagert. Eine terminale Gruppe kann beispielsweise eine Zusammensetzung haben, die sich von der Zusammensetzung des Rückgrats des Polymers unterscheidet. Eine „seitenständige“ Gruppe kann in einer „terminalen“ Position vorkommen. Als solche ist eine „terminale“ Gruppe eine spezielle Art einer „seitenständigen“ Gruppe.

**[0019]** Ein „Makromonomer“ ist irgendein wasserunlösliches Polymer oder Copolymer mit niedrigem Molekulargewicht mit mindestens einer terminalen ethylenisch ungesättigten Gruppe, das in einem Radikalpolymerisationsverfahren polymerisiert werden kann. Unter „wasserunlöslich“ ist eine Wasserlöslichkeit von nicht mehr als 150 Millimol/Liter bei 25 bis 50°C zu verstehen. Unter „niedrigem Molekulargewicht“ ist zu verstehen, daß das Makromonomer bevorzugt einen Polymerisationsgrad von 10 bis 1.000, stärker bevorzugt etwa 20 bis etwa 1.000 und am stärksten bevorzugt 20 bis 200 hat. Unter „Polymerisationsgrad“ ist die Anzahl polymerisierter Monomereinheiten in dem Makromonomer zu verstehen. Siehe z. B. Kawakami in the „Encyclopedia of Polymer Science and Engineering“, Bd. 9, S. 195–204, John Wiley & Sons, New York, 1987. Typischerweise enthält die Makromonomerpolymerkette ethylenisch ungesättigte Monomere als polymerisierte Einheiten. Bevorzugt wird das ethylenisch ungesättigte Monomer so ausgewählt, daß es dem Makromonomer geringe oder keine Wasserlöslichkeit verleiht, wie hierin zuvor beschrieben.

**[0020]** Der Ausdruck „wäßrige Makromonomeremulsion“ ist eine wäßrige Emulsion, die darin dispergiertes Makromonomer als wasserunlösliche Teilchen enthält.

**[0021]** Ein „Pfropfsegment“ ist eine Polymerkette, die eine Seitenposition entlang des Polymerrückgrats einnimmt. Ein Pfropfsegment kann als polymerisierte Einheiten eine Monomerart oder mehr als eine Monomerart umfassen. Die Zusammensetzung eines Pfropfsegments unterscheidet sich von der Zusammensetzung des Rückgratpolymers, an das es angelagert ist, im Vergleich zu einem „Verzweigungssegment“ eines verzweigten Rückgrats, das eine Zusammensetzung aufweist, die dieselbe oder ähnlich den anderen Teilen, von denen das verzweigte Rückgrat ein Teil ist, ist. Ein „terminales Pfropfsegment“ befindet sich am Ende einer Rückgratpolymerkette und ist chemisch an die Rückgratpolymerkette angelagert. Ein „terminales Pfropfsegment“ ist eine spezielle Art eines „seitenständigen Pfropfsegmentes“. Es ist selbstverständlich, daß, wenn ein „Pfropfsegment“ in einem Kammcopolymer vorhanden ist, mehr als eine Art von Pfropfsegment vorliegen kann.

**[0022]** „Pfropfcopolymere“ sind Makromoleküle, die sich bilden, wenn Polymer- oder Copolymerketten chemisch als Seitenketten an ein polymeres Rückgrat angelagert sind. Diese Seitenketten sind die oben beschriebenen „Pfropfsegmente“. Da Pfropfcopolymere oftmals verschiedene polymere Segmente in einem Makromolekül chemisch vereinigen, haben diese Copolymere im Vergleich zu den entsprechenden statistischen Copolymeranaloge einmalige Eigenschaften. Diese Eigenschaften umfassen zum Beispiel mechanische Filmeigenschaften, die aus der thermodynamisch angetriebenen Mikrophasentrennung des Copolymers resultieren, und verringerte Schmelzviskositäten, die zum Teil aus der Segmentstruktur des Pfropfcopolymers und aus der Ab-

trennung einer weichen (d. h. mit geringer Tg) Phase stammen. In bezug auf letztere können verringerte Schmelzviskositäten vorteilhafterweise die Verarbeitbarkeit des Polymers verbessern. Siehe z. B. Hong-Quan Xie und Shi-Biao Zhou, J. Makromol. Sci.-Chem., A27(4), 491–507 (1990); Sebastian Roos, Axel H. E. Müller, Maria Kaufmann, Werner Siol und Clenens Auschra, „Applications of Anionic Polymerization Research“, R. P. Quirk, Hrsg., ACS Symp. Ser. 696, 208 (1998).

**[0023]** Das „Kammcopolymer“ der vorliegenden Erfindung ist das „Pfropfcopolymer“ der vorliegenden Erfindung. Die Ausdrücke werden hierin äquivalent verwendet. Das Rückgrat des Kammcopolymers ist linear, oder im wesentlichen linear, und jede Seitenkette (Pfropfsegment) des Pfropfcopolymers wird durch ein „Makromonomer“ gebildet, das an das Polymerrückgrat gepfropft ist. Die Kammcopolymere können zum Beispiel durch Radikalcopolymerisation des Makromonomers mit einem herkömmlichen Monomer (z. B. dem zweiten ethylenisch ungesättigten Monomer) hergestellt werden. Entweder das Pfropfsegment oder das Rückgrat des Kammcopolymers oder beide können gegebenenfalls funktionale Gruppen tragen, die mit dem wärmehärtbaren Polymer reaktiv sind. Diese Gruppen können Carboxyl, Hydroxyl, Epoxy, Amino, Vinyl und Thio sowie Salze von Carboxyl umfassen. Die Ausdrücke „Kammcopolymer“ und Pfropfcopolymer werden hierin äquivalent verwendet. Es ist selbstverständlich, daß, wenn beispielsweise ein „Kammcopolymer“ in einem wärmehärtbaren Gemisch oder einem wärmegehärteten Gegenstand vorhanden ist, mehr als eine Art von Kammcopolymer vorliegen kann.

**[0024]** Ein „Kammcopolymersegment“ ist ein Segment, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus dem „Rückgrat“ eines Kammcopolymers und dem „Pfropfsegment“ eines Kammcopolymers. Bevorzugt ist das Pfropfsegment des Kammcopolymers der vorliegenden Erfindung mit dem wärmehärtbaren Polymer der vorliegenden Erfindung mischbar. Ferner muß das Rückgrat des Kammcopolymers der vorliegenden Erfindung nicht in dem wärmehärtbaren Polymer mischbar sein. Die Löslichkeitsparameter eines gegebenen Copolymersegments und des wärmehärtbaren Polymers können zur Vorhersage der Mischbarkeit durch Verfahren, wie das von Van Krevelen, hierin nachstehend beschrieben, bestimmt und verglichen werden.

**[0025]** Eine „wäßrige Dispersion von einem Kammcopolymer“ ist ein wäßriges Medium, in dem eine Vielzahl von Teilchen des Kammcopolymers dispergiert sind. Wie hierin verwendet, ist eine „wäßrige Dispersion von einem Kammcopolymer“ eine „wäßrige Copolymerzusammensetzung“.

**[0026]** „Tg“ ist die „Glasübergangstemperatur“ einer polymeren Phase. Die Glasübergangstemperatur eines Polymers ist die Temperatur, bei der ein Polymer von einem steifen, glasigen Zustand bei Temperaturen unter Tg in einen flüssigen oder gummiartigen Zustand bei Temperaturen über Tg übergeht. Die Tg eines Polymers wird typischerweise durch Differential-Scanning-Kalorimetrie (DSC) unter Verwendung des Mittelpunktes im Wärmefluß gegen den Temperaturübergang als der Tg-Wert gemessen. Eine typische Erwärmungsgeschwindigkeit für die DSC-Messung sind 20°C pro Minute. Die Tg der verschiedenen Homopolymere ist zum Beispiel in Polymer Handbook, herausgegeben von J. Brandrup und E. H. Immergut, Interscience Publishers zu finden. Die Tg eines Polymers wird unter Verwendung der Fox-Gleichung bestimmt (T. G. Fox, Bull. Am. Physics Soc., Bd. 1, Ausgabe Nr. 3, S. 123 (1956)).

**[0027]** „Effektive Tg“. Wenn eine Substanz, die in einem Polymer zu einem gewissen Grad löslich ist, von diesem Polymer aufgenommen wird, sinkt die Erweichungstemperatur des Polymers. Diese Erweichung des Polymers kann durch Messen der „effektiven Tg“ des Polymers, die typischerweise eine umgekehrte Beziehung zu der Menge an Lösungsmittel oder einer anderen Substanz, die in dem Polymer enthalten ist, hat, charakterisiert werden. Die „effektive Tg“ eines Polymers, das eine bekannte Menge einer darin gelösten Substanz enthält, wird genau wie oben für die „Tg“ beschrieben, gemessen. Alternativ kann die „effektive Tg“ unter Verwendung der Fox-Gleichung (oben) bestimmt werden, wobei ein Wert für die Tg (z. B. der Gefrierpunkt) des Lösungsmittels oder einer anderen Substanz, die in dem Polymer enthalten ist, angenommen wird.

**[0028]** Molekulargewicht. Synthetische Polymere sind fast immer ein Gemisch aus Ketten mit variierendem Molekulargewicht, d. h., es gibt eine „Molekulargewichtsverteilung“, abgekürzt „MWD“. Bei einem Homopolymer unterscheiden sich die Mitglieder der Verteilung hinsichtlich der Anzahl an Monomereinheiten, die sie enthalten. Diese Art der Beschreibung einer Verteilung von Polymerketten erstreckt sich auch auf Copolymere. Unter der Annahme einer Molekulargewichtsverteilung ist die vollständigste Charakterisierung des Molekulargewichts einer gegebenen Probe die Bestimmung der gesamten Molekulargewichtsverteilung. Diese Charakterisierung wird durch die Trennung der Mitglieder der Verteilung und dann Bestimmung der Menge jedes vorhandenen erhalten. Nach der Verteilung gibt es mehrere Kurzstatistiken oder -momente, die daraus erzeugt werden können, um das Molekulargewicht des Polymers zu charakterisieren.

**[0029]** Die zwei üblichsten Momente der Verteilung sind das „gewichtsmittlere Molekulargewicht“, „M<sub>w</sub>“, und das „zahlenmittlere Molekulargewicht“, „M<sub>n</sub>“. Diese werden wie folgt definiert:

$$M_w = \frac{\sum(W_i M_i)}{\sum W_i} = \frac{\sum(N_i M_i^2)}{\sum N_i M_i}$$

$$M_n = \frac{\sum W_i}{\sum(W_i/M_i)} = \frac{\sum(N_i M_i)}{\sum N_i},$$

worin:

M<sub>i</sub> = molare Masse der i<sup>ten</sup> Verteilungskomponente

W<sub>i</sub> = Gewicht der i<sup>ten</sup> Verteilungskomponente

N<sub>i</sub> = Anzahl der Ketten der i<sup>ten</sup> Komponente

und die Summen beziehen sich auf alle Komponenten in der Verteilung. M<sub>w</sub> und M<sub>n</sub> werden typischerweise aus der MWD, gemessen durch Gelpermeationschromatographie, berechnet (siehe Experimenteller Abschnitt).

**[0030]** Die „Teilchengröße“ ist der Durchmesser eines Teilchens.

**[0031]** Die „durchschnittliche Teilchengröße“, bestimmt für eine Ansammlung von Teilchen (z. B. Makromonomerteilchen oder Teilchen eines Pfcopolymers), ist die „gewichtsmittlere Teilchengröße“, „d<sub>w</sub>“, gemessen durch die hydrodynamische Kapillar-Fraktionier-Technik unter Verwendung eines Matec CHDF 2000 Teilchengrößenanalysegerätes, ausgestattet mit einem HPLC-Ultraviolettdetektor.

**[0032]** Der Ausdruck „Teilchengrößenverteilung“ und das Akronym „PSD“ werden äquivalent verwendet. Die „Polydispersität“ wird in der Technik als ein Maß der Breite der PSD verwendet. Wie hierin verwendet, ist die „Polydispersität“ eine Beschreibung der Verteilung von Teilchengrößen für eine Vielzahl von Teilchen. Als solche werden „Polydispersität“ und „PSD-Polydispersität“ äquivalent verwendet. Die PSD-Polydispersität wird aus der gewichtsmittleren Teilchengröße, d<sub>w</sub>, und der zahlenmittleren Teilchengröße, d<sub>n</sub>, gemäß den Formeln:

$$\text{PSD-Polydispersität} = (d_w)/(d_n),$$

worin

$$d_n = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i}$$

$$d_w = \frac{\sum n_i d_i^2}{\sum n_i d_i}, \text{ und}$$

worin n<sub>i</sub> die Anzahl an Teilchen mit der Teilchengröße d<sub>i</sub> ist.

**[0033]** Die Bestimmung, ob ein Polymer und eine andere Komponente (d. h., ein anderes Polymer eines Lösungsmittels) mischbar sein werden, kann gemäß den allgemein bekannten Verfahren, die in D. W. Van Krevelen, Properties of Polymers, 3. Aufl., Elsevier, S. 189–225, 1990 geschildert werden, vorgenommen werden. Beispielsweise definiert Van Krevelen den Gesamtlöslichkeitsparameter (δ<sub>t</sub>) für eine Substanz durch:

$$\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2,$$

worin δ<sub>d</sub>, δ<sub>p</sub> und δ<sub>h</sub> die dispersiven, polaren bzw. Wasserstoffbindungskomponenten der Löslichkeitsparameter sind. Die Werte für δ<sub>d</sub>, δ<sub>p</sub> und δ<sub>h</sub> wurden für viele Lösungsmittel, Polymere und Polymersegmente bestimmt, und können unter Verwendung der Gruppenbeitragsverfahren von Van Krevelen festgelegt werden. Beispielsweise berechnet man zur Bestimmung, ob ein Polymer mit einer gegebenen Zusammensetzung mit einem bestimmten Lösungsmittel mischbar sein wird, δ<sub>t</sub><sup>2</sup> für das Polymer und δ<sub>t</sub><sup>2</sup> für das Lösungsmittel. Ist die Differenz zwischen den beiden, Δδ<sub>t</sub><sup>2</sup>, beispielsweise größer als 25 (d. h., Δδ<sub>t</sub> > 5), dann werden das Polymer und das Lösungsmittel nicht mischbar sein.

**[0034]** Soll statt dessen bestimmt werden, ob zwei Polymere mit unterschiedlicher Zusammensetzung mischbar sein werden, können dieselben Berechnungen durchgeführt werden, der vorhergesagte obere Grenzwert Δδ<sub>t</sub><sup>2</sup> für die Mischbarkeit wird jedoch sinken, wenn das Molekulargewicht von einem oder beiden der betrachteten Polymere steigt. Es wird angenommen, daß diese Verringerung parallel zu der Verringerung der Mischungsentropie, die auftritt, wenn das Molekulargewicht der gemischten Komponenten steigt, verläuft. Beispielsweise werden zwei Polymere, jeweils mit einem Polymerisationsgrad von 100, wahrscheinlich nicht mischbar sein, selbst wenn der Wert von Δδ<sub>t</sub><sup>2</sup> für deren Gemisch 9 oder sogar 4 beträgt (d. h., Δδ<sub>t</sub> = 3 oder

sogar 2). Polymere mit einem noch höheren Molekulargewicht können sogar bei noch geringeren Werten von  $\Delta\delta_t$  nicht mischbar sein. Zur Bestimmung, ob ein Pfropfsegment des Copolymers der vorliegenden Erfindung mit einer gegebenen Zusammensetzung mit einem Rückgrat mit einer anderen Zusammensetzung mischbar sein wird, berechnet man  $\delta_t^2$  für das Pfropfsegment und  $\delta_t^2$  für das Rückgrat. Typischerweise sollte, wenn die Differenz zwischen den beiden,  $\Delta\delta_t^2$ , größer ist als 9 (d. h.,  $\Delta\delta_t > 3$ ), dann das Pfropfsegment in dem Rückgratpolymer unlöslich sein, so daß ein durch das Pfropfcopolymer gebildeter Film zwei unterschiedliche Arten polymerer Phasen aufweisen wird. Zur Bestimmung, ob ein aus einem Blockcopolymer gebildeter Film mehr als eine polymere Phase aufweisen wird, kann eine ähnliche Berechnung durchgeführt werden. Da das Pfropfsegment wünschenswerterweise nicht mit dem Rückgrat mischbar ist, liefern die Van-Krevelen-Berechnungen der Mischbarkeit nützliche Bestimmungen, ob ein gegebenes Paar von Zusammensetzungen des Pfropfsegments und Rückgrats zu Phasentrennung beispielsweise bei Filmen, die aus dem Segmentcopolymer gebildet wurden, führen wird. Zur Bestimmung, ob ein Pfropfsegment einer bestimmten Zusammensetzung mit einem wärmehärtbaren Polymer aus einer gegebenen Zusammensetzung mischbar sein wird, können ähnliche Berechnungen durchgeführt werden. Zur Bestimmung, ob ein Rückgrat einer bestimmten Zusammensetzung mit einem wärmehärtbaren Polymer einer gegebenen Zusammensetzung nicht mischbar sein wird, kann eine ähnliche Berechnung vorgenommen werden. Da das Pfropfsegment wünschenswerterweise mit dem wärmehärtbaren Polymer mischbar und das Rückgrat mit demselben wärmehärtbaren Polymer nicht mischbar ist, liefern die Van-Krevelen-Berechnungen zur Mischbarkeit und andere ähnliche Berechnungsverfahren nützliche Bestimmungen dafür, ob ein gegebenes Paar an Zusammensetzungen des Pfropfsegments und des Rückgrats zu einer Kompatibilisierung von nicht mischbarem gummiartigem Rückgrat des Kammcopolymers mit dem wärmehärtbaren Polymer führen wird, wodurch nach dem Härten die gewünschte einheitliche Verteilung dieser gummiartigen Domänen durch den gesamten wärmegehärteten Gegenstand erhalten wird.

**[0035]** „Rißzähigkeit“, mit „ $K_{1c}$ “ gekennzeichnet, ausgedrückt in Einheiten von  $(\text{MPa})\text{m}^{1/2}$ , ist die durch das ASTM-Testverfahren E-399 definierte Rißzähigkeit. Wie hierin verwendet, wird ein wärmegehärteter Gegenstand bei einer gegebenen Konzentration an Kammcopolymer als „zäh“ betrachtet, wenn die Rißzähigkeit für Probestücke, die gemäß dem ASTM-Testverfahren E-399 hergestellt und getestet wurden und mit der des Gegenstandes identische Zusammensetzungen aufweisen, mindestens 15% größer ist als die Rißzähigkeit von Probestücken, die in jeder Hinsicht identisch sind, außer, daß das Kammcopolymer fehlt. Wenn beispielsweise ASTM E-399-Probestücke, hergestellt aus einem Gemisch aus einem wärmehärtbaren Polymer und einem Kammcopolymer der vorliegenden Erfindung, eine durchschnittliche Rißzähigkeit von 1,15  $(\text{MPa})\text{m}^{1/2}$  haben, während Probestücke, die bis auf das fehlende Kammcopolymer identisch sind, eine Rißzähigkeit von 1,00  $(\text{MPa})\text{m}^{1/2}$  haben, beträgt die Steigerung der Rißzähigkeit 15%. Diese Steigerung wird wie folgt berechnet:

$$\% \text{-Steigerung in } K_{1c} = [((K_{1c} \text{ mit Kamm}) / (K_{1c} \text{ ohne Kamm})) - 1] \times 100\%$$

**[0036]** Wie hierin verwendet, wird ein Gegenstand mit einer Zusammensetzung, die mit der Zusammensetzung von Probestücken, die unter Verwendung des ASTM-Testverfahrens E-399 hergestellt und getestet wurden, identisch ist, den gleichen Rißzähigkeitswert haben, wie die Rißzähigkeit, die für diese Probestücke bestimmt wurde. Diese Definition gilt für beide: ein zäher Gegenstand, der sowohl ein wärmegehärtetes Polymer (d. h., hergestellt durch Härten eines wärmehärtbaren Polymers) als auch ein Kammcopolymer umfaßt; und ein zweiter Gegenstand, der bis auf das fehlende Kammcopolymer identisch ist.

**[0037]** Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der Pfropfcopolymere der vorliegenden Erfindung und deren wäßrigen Dispersionen ist die Emulsionspolymerisation. Ein bevorzugtes Verfahren für diese Herstellung umfaßt (a) das Bilden von mindestens einem ersten ethylenisch ungesättigten Monomer, einer wäßrigen Makromonomeremulsion, enthaltend eines oder mehrere wasserunlösliche Makromonomerteilchen, durch Polymerisation; (b) das Bilden einer Monomerzusammensetzung, enthaltend mindestens ein zweites ethylenisch ungesättigtes Monomer; und (c) das Vereinigen mindestens eines Teils der wäßrigen Makromonomeremulsion und mindestens eines Teils der Monomerzusammensetzung, um ein „Polymerisationsreaktionsgemisch“ zu bilden. Das Makromonomer und das zweite ethylenisch ungesättigte Monomer werden in Gegenwart eines Initiators unter Bildung von Pfropfcopolymereteilchen polymerisiert. Die durch dieses bevorzugte Verfahren hergestellten Pfropfcopolymere sind Kammcopolymere.

**[0038]** Das Makromonomer, das in der wäßrigen Makromonomeremulsion als wasserunlösliche Teilchen vorhanden ist, ist irgendein wasserunlösliches Polymer oder Copolymer mit niedrigem Molekulargewicht mit mindestens einer terminalen ethylenisch ungesättigten Gruppe, das in einem Radikalpolymerisationsverfahren polymerisiert werden kann. Unter „wasserunlöslich“ ist eine Wasserlöslichkeit von nicht mehr als 150 Millimol/Liter bei 25 bis 50°C zu verstehen. Unter „niedrigem Molekulargewicht“ ist zu verstehen, daß das Makromonomer bevorzugt einen Polymerisationsgrad von 10 bis 1.000, stärker bevorzugt 20 bis 1.000 und am stärksten

bevorzugt 20 bis 200 hat. Unter „Polymerisationsgrad“ ist die Anzahl an polymerisierten Monomereinheiten in dem Makromonomer zu verstehen.

**[0039]** Das Makromonomer enthält als polymerisierte Einheiten mindestens ein erstes ethylenisch ungesättigtes Monomer. Bevorzugt wird das erste ethylenisch ungesättigte Monomer so ausgewählt, daß es dem Makromonomer eine geringe oder keine Wasserlöslichkeit verleiht, wie vorstehend hierin beschrieben.

**[0040]** Die Zusammensetzung des Makromonomers wird bevorzugt so ausgewählt, daß die Pflropfsegmente des daraus gebildeten Kammcopolymers in dem wärmehärtbaren Polymer der Erfindung mischbar sind. Die Löslichkeitsparameter des Makromonomers (und des daraus hergestellten Pflropfsegments) und des wärmehärtbaren Polymers können zur Vorhersage der Mischbarkeit durch Verfahren, wie das von Van Krevelen, hierin oben beschrieben, bestimmt und verglichen werden.

**[0041]** Die Zusammensetzung des Makromonomers sollte so ausgewählt werden, daß die Tg des Pflropfsegments des daraus gebildeten Kammcopolymers bevorzugt 50 bis 180°C, stärker bevorzugt 50 bis 130°C und am stärksten bevorzugt 70 bis 110°C beträgt.

**[0042]** Geeignete erste ethylenisch ungesättigte Monomere zur Verwendung bei der Herstellung eines Makromonomers umfassen beispielsweise Methacrylatester wie normale, verzweigte oder cyclische C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylester von Methacrylsäure, einschließlich Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Laurylmethacrylat, Stearylmethacrylat; Acrylatester, wie normale, verzweigte oder cyclische C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylester von Acrylsäure, einschließlich Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat; Styrol; substituierte Styrole, wie Methylstyrol, α-Methylstyrol oder t-Butylstyrol; olefinisch ungesättigte Nitrile, wie Acrylnitril oder Methacrylnitril; olefinisch ungesättigte Halogenide, wie Vinylchlorid, Vinylidenchlorid oder Vinylfluorid; Vinylester organischer Säuren, wie Vinylacetat; N-Vinylverbindungen, wie N-Vinylpyrrolidon; Acrylamid; Methacrylamid; substituierte Acrylamide; substituierte Methacrylamide; Hydroxyalkylmethacrylate, wie Hydroxyethylmethacrylat; Hydroxyalkylacrylate; basische substituierte (Meth)acrylate und (Meth)acrylamide, wie Amin-substituierte Methacrylate, einschließlich Dimethylaminoethylmethacrylat, tertiär-Butylaminoethylmethacrylat und Dimethylaminopropylmethacrylamid und dergleichen; Diene, wie 1,3-Butadien und Isopren; Vinylether oder Kombinationen davon. Unter dem Ausdruck „(meth)“, wie hierin verwendet, ist zu verstehen, daß das „meth“ optional vorhanden ist. Beispielsweise bedeutet „(Meth)acrylat“ Methacrylat oder Acrylat.

**[0043]** Das erste ethylenisch ungesättigte Monomer kann auch ein funktionales Monomer sein, was zum Beispiel Monomere, die Hydroxy-, Amido-, Aldehyd-, Ureido-, Polyether-, Glycidylalkyl-, Keto-funktionale Gruppen oder Kombinationen davon einschließt. Diese funktionalen Monomere sind in dem Makromonomer im allgemeinen bei einer Konzentration von 0,1 Gewichtsprozent bis 15 Gewichtsprozent und stärker bevorzugt 0,5 Gewichtsprozent bis 10 Gewichtsprozent und am stärksten bevorzugt 1,0 bis 3 Gewichtsprozent, basierend auf dem Gesamtgewicht des Pflropfcopolymers, vorhanden. Wie hierin verwendet, sind alle Bereiche inklusive und kombinierbar. Beispiele für funktionale Monomere umfassen Keto-funktionale Monomere, wie die Acetoacetoxyester von Hydroxyalkylacrylaten und -methacrylaten (z. B. Acetoacetoxyethylmethacrylat) und Keto-enthaltende Amide (z. B. Diacetonacrylamid); Allylalkylmethacrylate oder -acrylate; Glycidylalkylmethacrylate oder -acrylate; oder Kombinationen davon. Solche funktionalen Monomere können nach Bedarf für Vernetzung sorgen.

**[0044]** Das Makromonomer enthält als polymerisierte Einheiten typischerweise auch weniger als 10 Gewichtsprozent, bevorzugt weniger als 5 Gewichtsprozent, stärker bevorzugt weniger als 2 Gewichtsprozent und am stärksten bevorzugt weniger als 1 Gewichtsprozent Säure-enthaltendes Monomer, basierend auf dem Gesamtgewicht des Makromonomers. In einer am stärksten bevorzugten Ausführungsform enthält das Makromonomer kein Säure-enthaltendes Monomer. Hierin werden „Säure-enthaltendes Monomer“ und „Säure-funktionales Monomer“ äquivalent verwendet. Unter „Säure-enthaltendes Monomer“ ist irgendein ethylenisch ungesättigtes Monomer zu verstehen, das eine oder mehrere Säure-funktionale Gruppen oder funktionale Gruppen, die eine Säure bilden können (z. B. ein Anhydrid wie Methacrylsäureanhydrid oder tertiär-Butylmethacrylat), enthält. Beispiele für Säure-enthaltende Monomere umfassen zum Beispiel Carbonsäure-tragende ethylenisch ungesättigte Monomere, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure und Fumarsäure; Acryloxypropionsäure und (Meth)acryloxypropionsäure; Sulfonsäure-tragende Monomere, wie Styrol-sulfonsäure, Natriumvinylsulfonat, Sulfoethylacrylat, Sulfoethylmethacrylat, Ethylmethacrylat-2-sulfonsäure oder 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure; Phosphoethylmethacrylat; die entsprechenden Salze des Säure-enthaltenden Monomers oder Kombinationen davon.

**[0045]** Das Makromonomer kann als polymerisierte Einheiten auch Mercaptoolefine enthalten. Hierin werden

„Mercaptoolefin“ und „Mercaptanolefin“ äquivalent verwendet. Diese Mercaptoolefinverbindungen sind die in US A-5,247,000, Amick, offenbarten. Ferner können die Verfahren von US-A-5,247,000 zur Herstellung der Kammcopolymeren der vorliegenden Erfindung genutzt werden.

**[0046]** In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht das Makromonomer aus 20 Gewichtsprozent bis 100 Gewichtsprozent, stärker bevorzugt 50 bis 100 Gewichtsprozent und am stärksten bevorzugt 70 bis 100 Gewichtsprozent, basierend auf dem Gesamtgewicht des Makromonomers, aus mindestens einem  $\alpha$ -Methylvinylmonomer, einem Nicht- $\alpha$ -Methylvinylmonomer, terminiert mit einem  $\alpha$ -Methylvinylmonomer, oder Kombinationen davon. In einer am stärksten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das Makromonomer als polymerisierte Einheiten 90 bis 100 Gewichtsprozent  $\alpha$ -Methylvinylmonomere, Nicht- $\alpha$ -Methylvinylmonomere, terminiert mit  $\alpha$ -Methylvinylmonomeren, oder Kombinationen davon, basierend auf dem Gesamtgewicht des Makromonomers. Der Ausdruck „Nicht- $\alpha$ -Methylvinylmonomer, terminiert mit einem  $\alpha$ -Methylvinylmonomer“, bedeutet, daß, wenn als polymerisierte Einheiten ein Vinylmonomer ohne  $\alpha$ -Methylgruppe in dem Makromonomer vorliegt, das Makromonomer durch eine Einheit, die aus einem  $\alpha$ -Methylvinylmonomer stammt, terminiert sein muß. Während beispielsweise Styrol als polymerisierte Einheiten in einer Makromonomerkette vorliegen kann, würde diese Makromonomerkette durch  $\alpha$ -Methylstyrol, oder ein etwas anderes  $\alpha$ -Methylvinylmonomer terminiert sein. Geeignete  $\alpha$ -Methylvinylmonomere umfassen zum Beispiel Methacrylatester, wie normale, verzweigte oder cyclische  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkylester von Methacrylsäure, einschließlich Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, Laurylmethacrylat oder Stearylmethacrylat; Hydroxyalkylmethacrylate, wie Hydroxyethylmethacrylat; Glycidylmethacrylat; Phenylmethacrylat; Methacrylamid; Methacrylnitril oder Kombinationen davon.

**[0047]** Ein Fachmann wird erkennen, daß es viele Möglichkeiten zur Herstellung des Makromonomers, das in der vorliegenden Erfindung von Nutzen ist, gibt. Zum Beispiel kann das Makromonomer durch ein kontinuierliches Hochtemperaturverfahren (z. B. mindestens  $150^\circ\text{C}$ ), wie in US-A-5,710,227 oder EP-A-1,010,706, veröffentlicht am 21. Juni 2000, offenbart, hergestellt werden. In einem bevorzugten kontinuierlichen Verfahren wird ein Reaktionsgemisch aus ersten ethylenisch ungesättigten Monomeren durch eine heiße Zone mit einer Temperatur von mindestens  $150^\circ\text{C}$  und stärker bevorzugt mindestens  $275^\circ\text{C}$  geführt. Die heiße Zone kann auch bei einem Druck über Atmosphärendruck (z. B. mehr als 3.000 kPa = mehr als 30 bar) gehalten werden. Das Reaktionsgemisch aus Monomeren kann gegebenenfalls auch ein Lösungsmittel wie Wasser, Aceton, Methanol, Isopropanol, Propionsäure, Essigsäure, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Methylethylketon oder Kombinationen davon enthalten.

**[0048]** Das Makromonomer, das in der vorliegenden Erfindung von Nutzen ist, kann auch durch Polymerisieren erster ethylenisch ungesättigter Monomere in Gegenwart eines Radikalinitiators und eines katalytischen Metallchelatkettenüberträgers (z. B. Übergangsmetallchelate) hergestellt werden. Eine solche Polymerisation kann durch ein Lösungs-, Masse-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisationsverfahren durchgeführt werden. Geeignete Verfahren zur Herstellung des Makromonomers unter Verwendung eines katalytischen Metallchelatkettenüberträgers werden zum Beispiel in den US-Patenten Nr. 4,526,945; 4,680,354; 4,886,861; 5,028,677; 5,362,826; 5,721,330 und 5,756,605; den europäischen Veröffentlichungen EP-A-0,199,436 und EP-A-0,196,783; und den PCT-Veröffentlichungen WO 87/03605, WO 96/1 51 58 und WO 97/34934 beschrieben.

**[0049]** Bevorzugt wird das in der vorliegenden Erfindung nützliche Makromonomer durch ein Radikalpolymerisationsverfahren unter Verwendung einer wäßrigen Emulsion eines Übergangsmetall-Chelat-Komplexes hergestellt. Bevorzugt ist der Übergangsmetall-Chelat-Komplex ein Kobalt(II)- oder -(III)-Chelat-Komplex wie beispielsweise Dioxim-Komplexe von Kobalt(II), Kobalt(II)-Porphyrin-Komplexe oder Kobalt(II)-Chelate von vicinalen Iminohydroxyiminoverbindungen, Dihydroxyiminoverbindungen, Diazadihydroxyiminodialkyldecadienen oder Diazadihydroxyiminodialkylundecadienen, oder Kombinationen davon. Diese Komplexe können gegebenenfalls Brückengruppen wie  $\text{BF}_2$  umfassen und können gegebenenfalls auch mit Liganden wie Wasser, Alkoholen, Ketonen und Stickstoffbasen wie Pyridin koordiniert sein. Weitere geeignete Übergangsmetallkomplexe werden beispielsweise in den US-Patenten Nr. 4,694,054; 5,770,665; 5,962,609 und 5,602,220 offenbart. Ein bevorzugter Kobalt-Chelat-Komplex, der in der vorliegenden Erfindung nützlich ist, ist  $\text{Co(II)(2,3-dioxyiminobutan-BF}_2)_2$ , das  $\text{Co(III)}$ -Analogon der vorstehend genannten Verbindung oder Kombinationen davon. Die räumlichen Anordnungen solcher Komplexe werden beispielsweise in EP-A199436 und US-Patent Nr. 5,756,605 offenbart.

**[0050]** Bei der Herstellung des Makromonomers durch ein Polymerisationsverfahren einer wäßrigen Emulsion unter Verwendung eines Übergangsmetall-Chelat-Kettenüberträgers wird mindestens eines der ersten

ethylenisch ungesättigten Monomere in Gegenwart eines Radikalinitiators und des Übergangsmetall-Chelats gemäß den herkömmlichen Polymerisationstechniken einer wäßrigen Emulsion polymerisiert. Bevorzugt ist das erste ethylenisch ungesättigte Monomer ein  $\alpha$ -Methylvinylmonomer, wie hierin vorstehend beschrieben.

**[0051]** Die Polymerisation zur Bildung des Makromonomers wird bevorzugt bei einer Temperatur von 20 bis 150°C und stärker bevorzugt 40 bis 95°C durchgeführt. Die Feststoffkonzentration am Ende der Polymerisation beträgt typischerweise 5 Gewichtsprozent bis 70 Gewichtsprozent und stärker bevorzugt 30 Gewichtsprozent bis 60 Gewichtsprozent, basierend auf dem Gesamtgewicht der wäßrigen Emulsion.

**[0052]** Die Konzentration von Initiator und Übergangsmetall-Chelat-Kettenüberträger, die während des Polymerisationsverfahrens verwendet werden, wird bevorzugt so ausgewählt, daß der gewünschte Polymerisationsgrad des Makromonomers erhalten wird. Bevorzugt beträgt die Konzentration des Initiators 0,2 Gewichtsprozent bis 3 Gewichtsprozent und stärker bevorzugt 0,5 Gewichtsprozent bis 1,5 Gewichtsprozent, basierend auf dem Gesamtgewicht des Monomers. Bevorzugt beträgt die Konzentration des Übergangsmetall-Chelat-Kettenüberträgers 5 ppm bis 200 ppm und stärker bevorzugt 10 ppm bis 100 ppm, basierend auf allen Monomeren, die zur Bildung des Makromonomers verwendet werden.

**[0053]** Das erste ethylenisch ungesättigte Monomer, der Initiator und der Übergangsmetall-Chelat-Kettenüberträger können zur Durchführung der Polymerisation in irgendeiner Art und Weise, die dem Fachmann bekannt ist, zugegeben werden. Beispielsweise können das Monomer, der Initiator und das Übergangsmetallchelate zu Beginn des Polymerisationsverfahrens (d. h., einem diskontinuierlichen Verfahren) alle in der wäßrigen Emulsion vorhanden sein. Alternativ können eine oder mehrere der Komponenten der wäßrigen Lösung schrittweise zugeführt werden (d. h., ein kontinuierliches oder halb-diskontinuierliches Verfahren). Es kann beispielsweise wünschenswert sein, den Initiator, das Monomer und/oder das Übergangsmetallchelate im Ganzen oder einen Teil davon schrittweise einer Lösung zuzuführen, die Wasser und oberflächenaktives Mittel enthält. In einer bevorzugten Ausführungsform wird mindestens ein Teil des Monomers und des Übergangsmetallchelats schrittweise während der Polymerisation zugeführt, wobei der Rest des Monomers und des Übergangsmetallchelats zu Beginn der Polymerisation in der wäßrigen Emulsion vorhanden ist. In dieser Ausführungsform kann das Monomer wie es ist zugeführt werden, oder vor seiner Zuführung in einer wäßrigen Lösung suspendiert oder emulgiert werden.

**[0054]** Zur Herstellung des Makromonomers kann irgendein geeigneter Radikalinitiator verwendet werden. Der Initiator wird bevorzugt basierend auf Parametern wie seiner Löslichkeit in einer oder mehreren anderen Komponenten (z. B. Monomeren, Wasser); Halbwertszeit bei der gewünschten Polymerisationstemperatur (bevorzugt einer Halbwertszeit innerhalb eines Bereiches von etwa 30 Minuten bis etwa 10 Stunden) und Stabilität in Gegenwart des Übergangsmetallchelats ausgewählt. Geeignete Initiatoren umfassen zum Beispiel Azoverbindungen, wie 2,2'-Azobis(isobutyronitril), 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure), 2,2'-Azobis[2-methyl-N-(1,1-bis(hydroxymethyl)-2-(hydroxyethyl))-propionamid und 2,2'-Azobis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl))-propionamid; Peroxide, wie t-Butylhydroperoxid, Benzoylperoxid; Natrium-, Kalium- oder Ammoniumpersulfat oder Kombinationen davon. Redoxinitiatorsysteme können auch verwendet werden, wie zum Beispiel Persulfat oder Peroxid in Kombination mit einem Reduktionsmittel wie Natriummetabisulfit, Natriumbisulfit, Natriumformaldehydsulfoxylat, Isoascorbinsäure oder Kombinationen davon. Metallpromotoren wie Eisen können gegebenenfalls auch in solchen Redoxinitiatorsystemen verwendet werden. Auch Puffer wie Natriumbicarbonat können als ein Teil des Initiatorsystems verwendet werden.

**[0055]** Bevorzugt ist auch ein Emulgator während des Polymerisationsverfahrens einer wäßrigen Emulsion zur Herstellung des Makromonomers vorhanden. Es kann irgendein Emulgator verwendet werden, der die Monomere effektiv emulgiert, wie zum Beispiel anionische, kationische oder nichtionische Emulgatoren. In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Emulgator anionisch, wie zum Beispiel Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze von Dialkylsulfosuccinaten; Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze von sulphatierten Ölen; Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze von Alkylsulfonsäuren, wie Natriumdodecylbenzolsulfonat; Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze von Alkylsulfaten, wie Natriumlaurylsulfat; ethoxylierte Alkylethersulfate; Alkalimetallsalze von Sulfonsäuren; C12- bis C24-Fettalkohole, ethoxylierte Fettsäuren oder Fettamide; Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze von Fettsäuren, wie Na-Stearat und Na-Oleat; oder Kombinationen davon. Die Menge an Emulgator in der wäßrigen Emulsion beträgt bevorzugt 0,05 Gewichtsprozent bis 10 Gewichtsprozent und stärker bevorzugt 0,3 Gewichtsprozent bis 3 Gewichtsprozent, basierend auf dem Gesamtgewicht der Monomere.

**[0056]** Das so hergestellte Makromonomer wird mit mindestens einem zweiten ethylenisch ungesättigten Monomer emulsionspolymerisiert, um so eine Copolymerzusammensetzung zu bilden, die Pfropfcopolymeranteil-

chen enthält. Die Polymerisation wird durchgeführt, indem das Makromonomer als wasserunlösliche Teilchen in einer wäßrigen Makromonomeremulsion und das zweite ethylenisch ungesättigte Monomer in einer Monomerzusammensetzung bereitgestellt werden. Zumindest ein Teil der wäßrigen Makromonomeremulsion wird mit zumindest einem Teil der Monomerzusammensetzung vereinigt, um so ein Polymerisationsreaktionsgemisch zu bilden, das in Gegenwart eines Initiators polymerisiert wird.

**[0057]** Ohne an eine Theorie gebunden sein zu wollen, wird angenommen, daß durch die Bereitstellung des Makromonomers in Form wasserunlöslicher Makromonomerteilchen in einer wäßrigen Emulsion, und des zweiten ethylenisch ungesättigten Monomers in einer separaten Monomerzusammensetzung bei der Vereinigung das zweite ethylenisch ungesättigte Monomer durch die wäßrige Phase und dann in die Makromonomerteilchen diffundiert, wo die Polymerisation stattfindet. Bevorzugt ist die Diffusion des zweiten ethylenisch ungesättigten Monomers in die Makromonomerteilchen durch ein Anschwellen der Makromonomerteilchen erkennbar. Ein wesentliches Merkmal der Erfindung ist, daß vor der Vereinigung mit der Monomerzusammensetzung die Makromonomere in vielen einzelnen Teilchen dispergiert in der wäßrigen Phase vorliegen. Bevorzugt sind diese vielen Makromonomerteilchen vorher durch Polymerisation einer wäßrigen Emulsion gebildet worden, und die resultierende wäßrige Makromonomeremulsion wird mit der Monomerzusammensetzung vereinigt und anschließend ohne isoliert zu werden polymerisiert. Die Zugabe der Monomerzusammensetzung zur der wäßrigen Makromonomeremulsion führt anfänglich zur Gegenwart mehrerer Monomertröpfchen in der wäßrigen Emulsion als separate Gebilde, die zwischen den vielen Makromonomerteilchen, aber ohne direkten Kontakt mit diesen, verteilt sind. Das heißt, die Monomertröpfchen sind von den Makromonomerteilchen und voneinander durch eine wäßrige Phase getrennt. Einzelne Monomermoleküle müssen das Monomertröpfchen dann verlassen, sich in der wäßrigen Phase lösen, durch die wäßrige Phase zu einem Makromonomerteilchen diffundieren und in dieses Makromonomerteilchen eintreten, wo unter Bildung des Pfcopolymers (d. h., des Kammcopolymers) die Polymerisation stattfindet. Da die wasserunlöslichen Makromonomere nicht durch die wäßrige Phase diffundieren können, ist es wichtig, daß die Monomertröpfchen kein wasserunlösliches Makromonomer enthalten, wenn die Gelbildung vermieden werden soll und wenn die Anzahl der Teilchen, die zu Beginn durch die Makromonomerteilchen festgelegt wurde, während der Polymerisation der Monomere mit Makromonomeren aufrechterhalten werden soll.

**[0058]** Das Makromonomer kann wie es ist verwendet oder mit Wasser verdünnt oder auf die gewünschte Feststoffkonzentration konzentriert werden.

**[0059]** In der vorliegenden Erfindung wird die wäßrige Makromonomeremulsion aus der Emulsionspolymerisation von mindestens einem ersten ethylenisch ungesättigten Monomer in Gegenwart eines Übergangsmetallchelatkettenüberträgers, wie hierin vorstehend beschrieben, gebildet. Diese Ausführungsform ist aus mehreren Gründen bevorzugt. Beispielsweise kann die Makromonomerpolymerisation hinsichtlich der Produktion einer gewünschten Teilchengrößenverteilung (bevorzugt eng, z. B. Polydispersität von weniger als 2) ohne weiteres kontrolliert werden. Ebenso können zum Beispiel zusätzliche Verarbeitungsschritte wie die Isolierung des Makromonomers als ein Feststoff vermieden werden, was zu einer besseren Verfahrensökonomie führt. Überdies können das Makromonomer, die wäßrige Makromonomeremulsion und das Pfcopolymer durch aufeinanderfolgende Schritte in einem einzigen Reaktor hergestellt werden, was bei einer kommerziellen Fertigungsanlage wünschenswert ist, da Verfahrensparameter wie Herstellungskosten und Teilchengrößenverteilung optimiert werden können.

**[0060]** Die „wäßrige Makromonomeremulsion“, die in der vorliegenden Erfindung von Nutzen ist, enthält 20 Gewichtsprozent bis 60 Gewichtsprozent und stärker bevorzugt 30 Gewichtsprozent bis 50 Gewichtsprozent von mindestens einem wasserunlöslichen Makromonomer, basierend auf dem Gesamtgewicht der wäßrigen Makromonomeremulsion. Die wäßrige Makromonomeremulsion kann auch Gemische aus Makromonomeren enthalten. Bevorzugt enthält die wäßrige Makromonomeremulsion weniger als 5 Gewichtsprozent und stärker bevorzugt weniger als 1 Gewichtsprozent des ethylenisch ungesättigten Monomers, basierend auf dem Gesamtgewicht der wäßrigen Makromonomeremulsion.

**[0061]** Die wasserunlöslichen Makromonomerteilchen haben eine Teilchengröße, die so ausgewählt ist, daß bei der Zugabe von Monomeren Pfcopolymerpartikeln (d. h., Kammcopolymerpartikeln) mit einer gewünschten Teilchengröße gebildet werden. Beispielsweise ist die endgültige Pfcopolymerpartikelgröße direkt proportional zu der anfänglichen Teilchengröße des Makromonomers und der Konzentration des zweiten ethylenisch ungesättigten Monomers in dem Polymerisationsreaktionsgemisch, wobei davon ausgegangen wird, daß alle Teilchen gleichermaßen an der Polymerisation beteiligt sind. Bevorzugt haben die Makromonomerteilchen eine gewichtsmittlere Teilchengröße von 50 nm bis 500 nm, und stärker bevorzugt 80 nm bis 200 nm, gemessen durch hydrodynamische Kapillar-Fraktionierungstechnik unter Verwendung eines Matec CHDF 2000-Teil-

chengrößenanalysegerätes, ausgestattet mit einem HPLC-Ultraviolett-detektor.

**[0062]** Die wäßrige Makromonomeremulsion kann auch einen oder mehrere Emulgatoren umfassen. Die Art und die Menge an Emulgator werden bevorzugt im Hinblick auf die gewünschte Teilchengröße ausgewählt. Geeignete Emulgatoren umfassen die zuvor für die Verwendung bei der Herstellung des Makromonomers durch ein Emulsionspolymerisationsverfahren offenbarten. Bevorzugte Emulgatoren sind anionische oberflächenaktiv Mittel wie zum Beispiel Natriumlaurylsulfat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, sulfatierte und ethoxylierte Derivate von Nonylphenolen und Fettalkoholen. Die Gesamtkonzentration an Emulgator beträgt, basierend auf dem Gesamtgewicht des Makromonomers, bevorzugt 0,2 Gewichtsprozent bis 5 Gewichtsprozent und stärker bevorzugt 0,5 Gewichtsprozent bis 2 Gewichtsprozent.

**[0063]** Die „Monomerzusammensetzung“, die in der vorliegenden Erfindung von Nutzen ist, enthält mindestens eine Art eines zweiten ethylenisch ungesättigten Monomers. Die Monomerzusammensetzung kann das ganze Monomer (d. h., 100%) oder das Monomer, gelöst oder dispergiert in einem organischen Lösungsmittel und/oder Wasser, enthalten. Bevorzugt beträgt die Konzentration an Monomer in der Monomerzusammensetzung 50 Gewichtsprozent bis 100 Gewichtsprozent, stärker bevorzugt 60 bis 90 Gewichtsprozent und am stärksten bevorzugt 70 bis 80 Gewichtsprozent, basierend auf dem Gesamtgewicht der Monomerzusammensetzung. Beispiele für organische Lösungsmittel, die in der Monomerzusammensetzung vorliegen können, umfassen C<sub>6</sub>- bis C<sub>14</sub>-Alkane. Das organische Lösungsmittel in der Monomerzusammensetzung wird nicht mehr als 30 Gewichtsprozent und stärker bevorzugt nicht mehr als 5 Gewichtsprozent, basierend auf dem Gesamtgewicht der Monomerzusammensetzung, ausmachen.

**[0064]** Zusätzlich zu Wasser und/oder einem organischen Lösungsmittel kann die Monomerzusammensetzung gegebenenfalls auch Monomere enthalten, die funktionale Gruppen enthalten, wie zum Beispiel Monomere, die Hydroxy-, Amido-, Aldehyd-, Ureido-, Polyether-, Glycidylalkyl-, Ketogruppen oder Kombinationen davon enthalten. Diese anderen Monomere sind in der Monomerzusammensetzung im allgemeinen in einer Konzentration von 0,5 Gewichtsprozent bis 15 Gewichtsprozent und stärker bevorzugt 1 Gewichtsprozent bis 3 Gewichtsprozent, basierend auf dem Gesamtgewicht des Pfropfcopolymers, vorhanden. Beispiele für funktionale Monomere umfassen Keto-funktionale Monomere wie die Acetoacetoxyester von Hydroxyalkylacrylaten und -methacrylaten (z. B. Acetoacetoxyethylmethacrylat) und Keto-enhaltende Amide (z. B. Diacetonacrylamid); Allylalkylmethacrylate oder -acrylate; Glycidylalkylmethacrylate oder -acrylate; oder Kombinationen davon. Solch ein funktionales Monomer kann nach Bedarf für Vernetzung sorgen.

**[0065]** In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Monomere in der Monomerzusammensetzung unter Bildung einer „wäßrigen Monomeremulsion“ in Wasser emulgiert. Bevorzugt enthält die wäßrige Monomeremulsion Monomertröpfchen mit einer Tröpfchengröße von 1 Mikrometer bis 100 Mikrometer und stärker bevorzugt 5 Mikrometer bis 50 Mikrometer. Es kann irgendein geeigneter Emulgator, zum Beispiel die vorstehend beschriebenen, zum Emulgieren des Monomers auf die gewünschte Monomertröpfchengröße verwendet werden. Bevorzugt wird die Konzentration des Emulgators, sofern vorhanden, 0,2 Gewichtsprozent bis 2 Gewichtsprozent, basierend auf dem Gesamtgewicht des Monomers in der Monomerzusammensetzung, betragen.

**[0066]** Das zweite ethylenisch ungesättigte Monomer der Monomerzusammensetzung wird bevorzugt im Hinblick auf die gewünschten Eigenschaften in der resultierenden Kammcopolymerzusammensetzung ausgewählt. Bevorzugt werden die zweiten ethylenisch ungesättigten Monomere so ausgewählt, daß, wenn sie zur Bildung des Rückgrats des Kammcopolymers polymerisiert worden sind, das Rückgrat bevorzugt eine Tg von -80 bis 0°C, stärker bevorzugt -65 bis -20°C und am stärksten bevorzugt -65 bis -40°C haben wird, wie hierin vorstehend festgelegt. Geeignete ethylenisch ungesättigte Monomere umfassen zum Beispiel Methacrylates-ter, wie normale, verzweigte oder cyclische C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylester von Methacrylsäure, einschließlich Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Laurylmethacrylat, Stearylmethacrylat, Isobornylmethacrylat; Acrylates-ter, wie normale oder verzweigte C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylester von Acrylsäure, einschließlich Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat; Styrol; substituierte Styrole, wie Methylstyrol, α-Methylstyrol oder t-Butylstyrol; olefinisch ungesättigte Nitrile, wie Acrylnitril oder Methacrylnitril; olefinisch ungesättigte Halogenide, wie Vinylchlorid, Vinylidenchlorid oder Vinylfluorid; Vinylester organischer Säuren, wie Vinylacetat; N-Vinylverbindungen, wie N-Vinylpyrrolidon; Acrylamid; Methacrylamid; substituierte Acrylamide; substituierte Methacrylamide; Hydroxyalkylmethacrylate, wie Hydroxyethylmethacrylat; Hydroxyalkylacrylate, wie 1,3-Butadien und Isopren; Vinylether oder Kombinationen davon. Das ethylenisch ungesättigte Monomer kann auch ein Säure-enhaltendes Monomer oder ein funktionales Monomer sein, wie die hierin vorstehend beschriebenen. Bevorzugt enthält das ethylenisch ungesättigte Monomer der Monomerzusammensetzung keine Aminogruppen.

**[0067]** Eine Voraussetzung der vorliegenden Erfindung ist, daß die Zusammensetzung der Monomere (d. h., der zweiten ethylenisch ungesättigten Monomere) der Monomerzusammensetzung der vorliegenden Erfindung so ausgewählt wird, daß das Rückgrat des daraus gebildeten Kammcopolymers nicht in dem wärmehärtbaren Polymer mischbar ist. Die Löslichkeitsparameter des Rückgrats und des wärmehärtbaren Polymers können zur Vorhersage der Unmischbarkeit durch Verfahren, wie das von Van Krevelen, hierin oben beschrieben, bestimmt und verglichen werden.

**[0068]** In einer bevorzugten Ausführungsform umfaßt die Monomerzusammensetzung ein oder mehrere ethylenisch ungesättigte Monomere, ausgewählt aus normalen, verzweigten oder cyclischen C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylestern von Acrylsäure, einschließlich Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat; Styrol, substituierten Styrolen, wie Methylstyrol, α-Methylstyrol oder t-Butylstyrol; Butadien oder Kombinationen davon.

**[0069]** Wie vorstehend erwähnt, werden die wäßrige Makromonomeremulsion und die Monomerzusammensetzung unter Bildung eines „Polymerisationsreaktionsgemisches“ vereinigt und unter Bildung einer „wäßrigen Copolymerzusammensetzung eines Kammcopolymers“, hierin ebenso als eine „wäßrige Dispersion eines Kammcopolymers“ bezeichnet, in Gegenwart eines Radikalinitiators polymerisiert. Der Ausdruck „Polymerisationsreaktionsgemisch“, wie hierin verwendet, bezieht sich auf das resultierende Gemisch, das gebildet wird, wenn zumindest ein Teil der wäßrigen Makromonomeremulsion und zumindest ein Teil der Monomerzusammensetzung vereinigt werden. Das Polymerisationsreaktionsgemisch kann auch einen Initiator oder irgendein anderes Additiv, das während der Polymerisation verwendet wird, enthalten. Daher ist das Polymerisationsreaktionsgemisch ein Gemisch, das seine Zusammensetzung ändert, wenn das Makromonomer und das Monomer (d. h., das zweite ethylenisch ungesättigte Monomer) der Monomerzusammensetzung unter Bildung eines Kammcopolymers umgesetzt werden.

**[0070]** Die wäßrige Makromonomeremulsion und die Monomerzusammensetzung können auf unterschiedliche Weise vereinigt werden, um die Polymerisation durchzuführen. Beispielsweise können die wäßrige Makromonomeremulsion und die Monomerzusammensetzung vor Beginn der Polymerisationsreaktion unter Bildung des Polymerisationsreaktionsgemisches vereinigt werden. Alternativ kann die Monomerzusammensetzung schrittweise in die wäßrige Makromonomeremulsion eingeführt werden, oder die wäßrige Makromonomeremulsion kann schrittweise in die Monomerzusammensetzung eingeführt werden. Es ist auch möglich, daß nur ein Teil der wäßrigen Makromonomeremulsion und/oder der Monomerzusammensetzung vor Beginn der Polymerisation vereinigt werden, wobei der Rest der Monomerzusammensetzung und/oder der wäßrigen Makromonomeremulsion während der Polymerisation eingeführt wird.

**[0071]** Auch der Initiator kann auf verschiedenen Wegen zugegeben werden. Beispielsweise kann der Initiator „in einem Schuß“ zu der wäßrigen Makromonomeremulsion, der Monomerzusammensetzung oder einem Gemisch aus der wäßrigen Makromonomeremulsion und der Monomerzusammensetzung zu Beginn der Polymerisation zugegeben werden. Alternativ kann der gesamte oder ein Teil des Initiators als separater Zufuhrstrom, als ein Teil der wäßrigen Makromonomeremulsion, als ein Teil der Monomerzusammensetzung oder irgendeiner Kombination dieser Verfahren zugeführt werden.

**[0072]** Das bevorzugte Verfahren zur Vereinigung der wäßrigen Makromonomeremulsion, der Monomerzusammensetzung und des Initiators wird von Faktoren wie der gewünschten Pfropfcopolymerzusammensetzung abhängen. Beispielsweise kann die Verteilung des Makromonomers als ein Pfropf entlang des Rückgrats durch die Konzentrationen sowohl des Makromonomers als auch der zweiten ethylenisch ungesättigten Monomere zum Zeitpunkt der Polymerisation bewirkt werden. Im Hinblick darauf wird ein diskontinuierliches Verfahren eine hohe Konzentration sowohl des Makromonomers als auch der zweiten ethylenisch ungesättigten Monomere beim Einsetzen der Polymerisation liefern, wohingegen ein halb-kontinuierliches Verfahren die Konzentration des zweiten ethylenisch ungesättigten Monomers während der Polymerisation gering halten wird. Daher können während des Verfahrens, durch das die wäßrige Makromonomeremulsion und die Monomerzusammensetzung vereinigt werden, beispielsweise: die Anzahl der Pfropfsegmente, die aus dem Makromonomer stammen, pro Polymerkette; die Verteilung der Pfropfsegmente in jeder Kette und die Länge des Polymerrückgrats kontrolliert werden.

**[0073]** Initiatoren, die bei der Polymerisierung des Makromonomers und des zweiten ethylenisch ungesättigten Monomers von Nutzen sind, umfassen irgendeinen für Emulsionspolymerisationen geeigneten Initiator, der einem Fachmann bekannt ist. Die Auswahl des Initiators wird von Faktoren wie der Löslichkeit des Initiators in einer oder mehreren der Reaktionskomponenten (z. B. dem Monomer, dem Makromonomer, Wasser) und der Halbwertszeit bei der gewünschten Polymerisationstemperatur (bevorzugt einer Halbwertszeit im Bereich von etwa 30 Minuten bis etwa 10 Stunden) abhängen. Geeignete Initiatoren umfassen die vorstehend hierin in Ver-

bindung mit der Bildung des Makromonomers beschriebenen, wie Azoverbindungen, wie 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure), Peroxide, wie t-Butylhydroperoxid; Natrium-, Kalium- oder Ammoniumpersulfat; Redoxinitiatorsysteme, wie zum Beispiel Persulfat oder Peroxid in Kombination mit einem Reduktionsmittel wie Natriummetabisulfit, Natriumbisulfit, Natriumformaldehydsulfoxylat, Isoascorbinsäure oder Kombinationen davon. Metallpromotoren wie Eisen und Puffer wie Natriumbicarbonat können in Kombination mit dem Initiator ebenso verwendet werden. Überdies können kontrollierte Radikalpolymerisationsverfahren (CFRP-Verfahren) wie Atomtransferradikalpolymerisation; oder Nitroxid-vermittelte Radikalpolymerisation verwendet werden. Bevorzugte Initiatoren umfassen Azoverbindungen wie 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure).

**[0074]** Die Menge an verwendetem Initiator wird von Faktoren wie dem gewünschten Copolymer und dem ausgewählten Initiator abhängen. Bevorzugt werden 0,1 Gewichtsprozent bis 1 Gewichtsprozent Initiator verwendet, basierend auf dem Gesamtgewicht an Monomer und Makromonomer.

**[0075]** Die Polymerisationstemperatur wird von der Art des ausgewählten Initiators und den gewünschten Polymerisationsgeschwindigkeiten abhängen. Bevorzugt werden das Makromonomer und das zweite ethylenisch ungesättigte Monomer jedoch bei einer Temperatur von 0 bis 150°C und stärker bevorzugt 20 bis 95°C polymerisiert.

**[0076]** Die Menge an wäßriger Makromonomeremulsion und Monomerzusammensetzung, die zur Bildung des Polymerisationsreaktionsgemisches zugegeben wird, wird von Faktoren wie den Konzentrationen an Makromonomer und zweitem ethylenisch ungesättigtem Monomer in der wäßrigen Makromonomeremulsion bzw. der Monomerzusammensetzung und der gewünschten Kammcopolymerzusammensetzung abhängen. Bevorzugt werden die wäßrige Makromonomeremulsion und die Monomerzusammensetzung in Mengen zugegeben, mit denen ein Kammcopolymer, enthaltend als polymerisierte Einheiten 10 Gewichtsprozent bis 60 Gewichtsprozent, stärker bevorzugt 15 Gewichtsprozent bis 50 Gewichtsprozent und am stärksten bevorzugt 20 Gewichtsprozent bis 40 Gewichtsprozent Makromonomer, und 40 Gewichtsprozent bis 90 Gewichtsprozent, stärker bevorzugt 50 Gewichtsprozent bis 85 Gewichtsprozent und am stärksten bevorzugt 60 Gewichtsprozent bis 80 Gewichtsprozent zweites ethylenisch ungesättigtes Monomer, bereitgestellt werden kann.

**[0077]** Ein Fachmann wird erkennen, daß andere Komponenten, die bei herkömmlichen Emulsionspolymerisationen verwendet werden, gegebenenfalls in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung genutzt werden können. Beispielsweise kann zur Verringerung des Molekulargewichtes des resultierenden Pfropfcopolymers die Polymerisation gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Kettenüberträger, wie n-Dodecylmercaptan, Thiophenol; Halogenverbindungen, wie Bromtrichlormethan; oder Kombinationen davon, durchgeführt werden. Ebenso kann dem Polymerisationsreaktionsgemisch am Ende der Polymerisationsreaktion ein weiterer Initiator und/oder Katalysator zugegeben werden, um das restliche Monomer zu reduzieren (z. B. Fänger). Geeignete Initiatoren oder Katalysatoren umfassen die vorstehend hierin beschriebenen Initiatoren. Außerdem kann die Kettenüberträgerkapazität eines Makromonomers durch Additionsfragmentierung teilweise zur Verringerung des Molekulargewichtes durch geeignete Gestaltung der Monomerzusammensetzungen und Polymerisationsbedingungen genutzt werden. Siehe z. B. E. Rizzardo, et. al., Prog. Pacific Polym. Sci., 1991, 1, 77-88; G. Moad, et. al., WO 96/15157.

**[0078]** Bevorzugt erfordert das Verfahren der vorliegenden Erfindung keine Neutralisation des Monomers oder der resultierenden wäßrigen Pfropfcopolymerzusammensetzung. Diese Komponenten bleiben bevorzugt in nichtneutralisierter Form erhalten (z. B. keine Neutralisation mit einer Base, wenn Säure-funktionale Gruppen vorliegen).

**[0079]** Die resultierende wäßrige Pfropfcopolymerzusammensetzung, die durch Polymerisation des Makromonomers und des ethylenisch ungesättigten Monomers in der Monomerzusammensetzung gebildet wurde, hat bevorzugt eine Feststoffkonzentration von 30 Gewichtsprozent bis 70 Gewichtsprozent und stärker bevorzugt 40 Gewichtsprozent bis 60 Gewichtsprozent. Die wäßrige Pfropfcopolymerzusammensetzung enthält bevorzugt Pfropfcopolymereteilchen, die wasserunlöslich sind und eine Teilchengröße von 60 nm bis 500 nm und stärker bevorzugt 80 nm bis 350 nm haben.

**[0080]** Das gebildete Pfropfcopolymer hat bevorzugt ein Rückgrat, das als polymerisierte Einheiten das zweite ethylenisch ungesättigte Monomer aus der Monomerzusammensetzung und eine oder mehrere Makromonomereinheiten enthält, wobei eine terminale ethylenisch ungesättigte Gruppe des Makromonomers in das Rückgrat eingeführt wird, und der Rest des Makromonomers bei der Polymerisation ein Pfropfsegment seitständig zum Rückgrat (das heißt, eine Seitenkette) wird. Bevorzugt ist jede Seitenkette ein Pfropfsegment, das aus dem Pfropfen eines Makromonomers an das Rückgrat resultiert. Der Polymerisationsgrad des Pfropfseg-

ments aus dem Makromonomer beträgt bevorzugt 10 bis 1.000, stärker bevorzugt 20 bis 1.000 und am stärksten bevorzugt 20 bis 200, wobei der Polymerisationsgrad als die Anzahl an polymerisierten Einheiten des ethylenisch ungesättigten Monomers, das zur Bildung des Makromonomers verwendet wird, ausgedrückt wird. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht des Pfropfcopolymers (d. h., des Kammcopolymers) liegt bevorzugt im Bereich von 75.000 bis 2.000.000 und stärker bevorzugt 100.000 bis 1.000.000. Das zahlenmittlere Molekulargewicht eines Kammcopolymers ist typischerweise kleiner als das entsprechende gewichtsmittlere Molekulargewicht. Die zahlenmittleren Molekulargewichte der Kammcopolymere der vorliegenden Erfindung betragen mindestens 25.000 und liegen typischerweise zwischen 25.000 und 600.000. Die hierin verwendeten Molekulargewichte können durch Größenausschlußchromatographie (SEC), auch bekannt als Gelpermeationschromatographie (GPC), bestimmt werden.

**[0081]** Die Kammcopolymerteilchen der wäßrigen Pfropfcopolymerzusammensetzung können zum Beispiel durch Sprühtrocknung oder Koagulation isoliert werden.

**[0082]** In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Polymerisation in zwei Stufen durchgeführt. In der ersten Stufe wird das Makromonomer in einem Polymerisationsverfahren einer wäßrigen Emulsion gebildet, und in der zweiten Stufe wird das Makromonomer mit dem zweiten ethylenisch ungesättigten Monomer in einer Emulsion polymerisiert. Hinsichtlich der Effizienz werden diese beiden Stufen bevorzugt in einem Gefäß durchgeführt. Beispielsweise kann die wäßrige Makromonomeremulsion in der ersten Stufe durch Polymerisieren mindestens eines ersten ethylenisch ungesättigten Monomers in einer wäßrigen Emulsion gebildet werden, um wasserunlösliche Makromonomerteilchen zu bilden. Diese Polymerisation der ersten Stufe wird bevorzugt unter Verwendung eines Übergangsmetallchelatkettenüberträgers durchgeführt, wie hierin vorstehend beschrieben. Nach der Bildung der wäßrigen Makromonomeremulsion wird eine zweite Emulsionspolymerisation bevorzugt in demselben Gefäß durchgeführt, um das Makromonomer mit mindestens einem zweiten ethylenisch ungesättigten Monomer zu polymerisieren. Diese zweite Stufe kann beispielsweise durch direkte Zugabe (z. B. alles auf einmal oder durch schrittweise Zuführung) der Monomerzusammensetzung und des Initiators zu der wäßrigen Makromonomeremulsion durchgeführt werden. Ein Hauptvorteil dieser Ausführungsform ist, daß das Makromonomer nicht isoliert werden muß und die zweite Polymerisation einfach durch die Zugabe der Monomerzusammensetzung und des Initiators zu der wäßrigen Makromonomeremulsion stattfinden kann. In dieser bevorzugten Ausführungsform können die Teilchengröße und Teilchengrößenverteilung der vielen wasserunlöslichen Makromonomerteilchen genau kontrolliert werden, und die spätere Zugabe von weiterer wäßriger Makromonomeremulsion ist normalerweise nicht erforderlich, außer wenn beispielsweise eine zweite Art (Teilchengröße und/oder Zusammensetzung) des Pfropfcopolymers gewünscht wird.

**[0083]** In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Polymerisation des Makromonomers und des zweiten ethylenisch ungesättigten Monomers zumindest teilweise in Gegenwart eines Säure-enthaltenden Monomers, Säure-enthaltenden Makromonomers oder Kombinationen davon durchgeführt. Das Säure-enthaltende Monomer oder Säure-enthaltende Makromonomer kann dem Polymerisationsreaktionsgemisch irgendwie zugegeben werden. Bevorzugt ist das Säureenthaltende Monomer oder das Säure-enthaltende Makromonomer in der Monomerzusammensetzung enthalten. Das Säure-enthaltende Monomer oder das Säure-enthaltende Makromonomer kann dem Polymerisationsreaktionsgemisch als ein separater Strom zugegeben werden.

**[0084]** Die Menge an Säure-enthaltendem Monomer oder Säure-enthaltendem Makromonomer, die dem Polymerisationsreaktionsgemisch zugegeben wird, beträgt typischerweise 0 bis 10 Gewichtsprozent, bevorzugt 0,2 Gewichtsprozent bis 10 Gewichtsprozent, stärker bevorzugt 0,5 Gewichtsprozent bis 5 Gewichtsprozent und am stärksten bevorzugt 1 Gewichtsprozent bis 2 Gewichtsprozent, basierend auf dem Gesamtgewicht an Monomer und Makromonomer, die dem Polymerisationsreaktionsgemisch zugegeben werden.

**[0085]** Säure-enthaltende Monomere, die in dieser Ausführungsform verwendet werden können, umfassen ethylenisch ungesättigte Monomere, die Säure-funktionale oder Säure-bildende Gruppen tragen, wie die hierin vorstehend beschriebenen. Das „Säure-enthaltende Makromonomer“, das in dieser Ausführungsform von Nutzen ist, ist irgendein Polymer mit niedrigem Molekulargewicht mit mindestens einer terminalen ethylenisch ungesättigten Gruppe, das in einem Radikalpolymerisationsverfahren polymerisiert werden kann, und das aus mindestens einer Art von Säure-enthaltendem Monomer gebildet wird. Bevorzugt beträgt die Menge an Säure-enthaltendem Monomer, das als polymerisierte Einheiten vorliegt, in dem Säure-enthaltenden Makromonomer 50 Gewichtsprozent bis 100 Gewichtsprozent, stärker bevorzugt 90 Gewichtsprozent bis 100 Gewichtsprozent und am stärksten bevorzugt 95 Gewichtsprozent bis 100 Gewichtsprozent.

**[0086]** Das Saure-enhaltende Makromonomer kann gemäß irgendeiner Technik, die einem Fachmann bekannt ist, wie den hierin vorstehend beschriebenen, hergestellt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das Säure-enhaltende Makromonomer durch ein Lösungspolymerisationsverfahren unter Verwendung eines Radikalinitiators und eines Übergangsmetallchelatkomplexes hergestellt. Ein solches Verfahren wird zum Beispiel in US A 5,721,330 offenbart. Bevorzugte Säure-enhaltende Monomere, die zur Bildung des Säure-enhaltenden Makromonomers verwendet werden, sind  $\alpha$ -Methylvinylmonomere, wie Methacrylsäure.

**[0087]** In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist eine „makromolekulare organische Verbindung“ mit einer hydrophoben Kavität in dem Polymerisationsmedium, das zur Bildung des Makromonomers und/oder der wäßrigen Copolymerzusammensetzung verwendet wird, vorhanden. Bevorzugt wird die makromolekulare organische Verbindung bei der Copolymerisierung ethylenisch ungesättigter Monomere mit sehr geringer Wasserlöslichkeit wie Lauryl- oder Stearylacrylaten und/oder -methacrylaten verwendet. Unter „sehr geringer Wasserlöslichkeit“ ist eine Wasserlöslichkeit bei 25 bis 50°C von nicht mehr als 50 Millimol/Liter zu verstehen. Die makromolekulare organische Verbindung kann zum Beispiel der Monomerzusammensetzung, der wäßrigen Makromonomeremulsion oder dem Polymerisationsreaktionsgemisch, die zur Bildung der wäßrigen Copolymerzusammensetzung verwendet werden, zugegeben werden. Die makromolekulare organische Verbindung kann beispielsweise auch einer wäßrigen Emulsion aus ethylenisch ungesättigtem Monomer, die zur Bildung des Makromonomers verwendet wird, zugegeben werden. Geeignete Techniken zur Verwendung einer makromolekularen organischen Verbindung mit einer hydrophoben Kavität werden zum Beispiel in US-A-5,521,266 offenbart.

**[0088]** Bevorzugt wird die makromolekulare organische Verbindung mit einer hydrophoben Kavität dem Polymerisationsreaktionsgemisch zugegeben, um für ein Molverhältnis von makromolekularer organischer Verbindung zu Monomer oder Makromonomer mit sehr geringer Wasserlöslichkeit von 5:1 bis 1:5.000 und stärker bevorzugt 1:1 bis 1:500 zu sorgen.

**[0089]** Makromolekulare organische Verbindungen mit einer hydrophoben Kavität, die in der vorliegenden Erfindung von Nutzen sind, umfassen zum Beispiel Cyclodextrin oder Cyclodextrinderivate; cyclische Oligosaccharide mit einer hydrophoben Kavität, wie Cycloinulohexose, Cycloinuloheptose oder Cycloinuloctose; Calyxarene; Cavitanen oder Kombinationen davon. Bevorzugt ist die makromolekulare organische Verbindung  $\beta$ -Cyclodextrin, stärker bevorzugt Methyl- $\beta$ -cyclodextrin.

**[0090]** Monomere mit geringer Wasserlöslichkeit umfassen zum Beispiel primäre Alkene; Styrol und Alkyl-substituiertes Styrol;  $\alpha$ -Methylstyrol; Vinyltoluol; Vinylester von  $C_4$ - $C_{30}$ -Carbonsäuren wie Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinylneodecanoat, Vinylchlorid; Vinylidenchlorid; N-Alkyl-substituiertes (Meth)acrylamid, wie Octylacrylamid und Maleinsäureamid; Vinylalkyl- oder Arylether mit ( $C_3$ - $C_{30}$ )-Alkylgruppen, wie Stearylvinylether; ( $C_1$ - $C_{30}$ )-Alkylester von (Meth)acrylsäure, wie Methylmethacrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Benzyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, Oleyl(meth)acrylat, Palmityl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat; ungesättigte Vinylester von (Meth)acrylsäure, wie die, die von Fettsäuren und Fettalkoholen abgeleitet sind; multifunktionale Monomere, wie Pentaerythritoltriacyrat; Monomere, die von Cholesterin abgeleitet sind, oder Kombinationen davon.

**[0091]** Bei der Herstellung des Kammcopolymeres der vorliegenden Erfindung wird eine wäßrige Copolymerzusammensetzung bereitgestellt, die bevorzugt durch das hierin zuvor beschriebene Verfahren hergestellt wird. Die wäßrige Copolymerzusammensetzung enthält wasserunlösliche Pfropfcopolymereteilchen, die bevorzugt Kammcopolymereteilchen sind. Die Kammcopolymereteilchen haben bevorzugt eine gewichtsmittlere Teilchengröße von 50 bis 500 nm und stärker bevorzugt 80 bis 350 nm.

**[0092]** Das zweite ethylenisch ungesättigte Monomer kann irgendein ethylenisch ungesättigtes Monomer sein, daß für die gewünschten Eigenschaften in den Copolymereteilchen sorgt, wie die, die in der Monomerzusammensetzung von Nutzen sind, wie hierin zuvor beschrieben.

**[0093]** Obgleich das Rückgrat des Kammcopolymeres verzweigt sein kann, wobei eine solche Verzweigung beispielsweise "Stern"-Strukturen umfaßt, ist das Rückgrat bevorzugt linear. Hinsichtlich der Zusammensetzung enthält das Rückgrat des Copolymeres bevorzugt polymerisierte Einheiten des zweiten ethylenisch ungesättigten Monomers, die aus der Monomerzusammensetzung stammen.

**[0094]** Das Gewichtsverhältnis des Pfropfsegments des Kammcopolymeres zum Rückgrat des Kammcopolymeres beträgt bevorzugt 10:90 bis 60:40, stärker bevorzugt 15:85 bis 50:50 und am stärksten bevorzugt 20:80

bis 40:60.

**[0095]** Bevorzugt beträgt die Tg des Rückgrats  $-80$  bis  $0^{\circ}\text{C}$ , stärker bevorzugt  $-65$  bis  $-20^{\circ}\text{C}$  und am stärksten bevorzugt  $-65$  bis  $-40^{\circ}\text{C}$ .

**[0096]** Ferner ist es erforderlich, daß die Zusammensetzung des Rückgrats des Kammcopolymers so gestaltet ist, daß das Rückgrat nicht in dem wärmehärtbaren Polymer der Erfindung mischbar ist. Die Löslichkeitsparameter des Rückgrats und des wärmehärtbaren Polymer können zur Vorhersage der Unmischbarkeit durch Verfahren, wie das von Van Krevelen, hierin zuvor beschrieben, bestimmt und verglichen werden.

**[0097]** Die seitenständigen Pfropfsegmente des Kammcopolymers enthalten bevorzugt polymerisierte Einheiten des Makromonomers. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung stammt jedes Pfropfsegment aus einem Makromonomer. Überdies enthalten die seitenständigen Pfropfsegmente weniger als 5 Gewichtsprozent und stärker bevorzugt weniger als 1 Gewichtsprozent des polymerisierten zweiten ethylenisch ungesättigten Monomers, das aus der Monomerzusammensetzung stammt, basierend auf dem Gesamtgewicht der seitenständigen Pfropfsegmente.

**[0098]** Bevorzugt beträgt die Tg des Pfropfsegments des Kammcopolymers  $50$  bis  $180^{\circ}\text{C}$ , stärker bevorzugt  $50$  bis  $130^{\circ}\text{C}$  und am stärksten bevorzugt  $70$  bis  $110^{\circ}\text{C}$ .

**[0099]** Ferner ist das Pfropfsegment bevorzugt mit dem wärmehärtbaren Polymer der vorliegenden Erfindung mischbar. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden sein zu wollen, wird angenommen, daß diese Mischbarkeit des Pfropfsegments wünschenswert ist, da die vorteilhafte Wechselwirkung des Pfropfsegments mit dem wärmehärtbaren Polymer das Kammcopolymer mit dem wärmehärtbaren Polymer kompatibel macht. So werden die Domänen des Rückgrats, das nicht notwendigerweise mit dem wärmehärtbaren Polymer mischbar ist, gleichmäßig über den letztlich gebildeten wärmegehärteten Gegenstand verteilt, und eine solche gleichmäßige Verteilung steht im direktem Zusammenhang mit verbesserter Zähigkeit. So ist die Gegenwart reaktiver Gruppen auf dem Kammcopolymer zum Erhalt von Zähigkeit für den wärmegehärteten Gegenstand, der aus dem wärmehärtbaren Gemisch gebildet wird, nicht notwendig. Reaktive Gruppen können jedoch gegebenenfalls entweder auf dem Rückgrat oder dem Pfropfsegment vorhanden sein. Die Löslichkeitsparameter des Pfropfsegments und des wärmehärtbaren Polymers können zur Vorhersage der Mischbarkeit durch Verfahren, wie das von Van Krevelen, hierin zuvor beschrieben, bestimmt und verglichen werden. Die Domänen eines gummiartigen (d. h., elastomeren) Rückgrats, mit assoziierten und kompatibel machenden Pfropfsegmenten, können hinsichtlich der Größe (d. h., des Durchmessers) zwischen  $0,01$  Mikrometer und  $50$  Mikrometern, bevorzugt  $0,5$  Mikrometern und  $50$  Mikrometern, stärker bevorzugt  $1,0$  Mikrometer und  $50$  Mikrometern und am stärksten bevorzugt  $1,0$  Mikrometer und  $20$  Mikrometern liegen. Typischerweise sind breite Domänengrößenverteilungen zu beobachten, die sich zum Beispiel von  $1,0$  bis  $50$  Mikrometer erstrecken. Die Domänengröße und in einem gewissen Ausmaß auch die Domänengrößenverteilung können durch die Steuerung des Verhältnisses von Pfropfsegment zu Rückgrat in dem Kammcopolymer kontrolliert werden. Normalerweise führt die Erhöhung der relativen Menge an mischbarem Pfropfsegment zu einer Verringerung der Größe der Domänen des Rückgratpolymers. Hierin nutzen die Berechnungen für die Domänengröße und -verteilung dieselben mathematischen Formeln wie die für die Teilchengröße. Die Domänengrößen können durch irgendwelche Techniken, die in der Technik allgemein bekannt sind, einschließlich Lichtmikroskop-, Elektronenmikroskop- und Atomkraftmikroskop-techniken, gemessen werden.

**[0100]** Wie hierin verwendet, ist die Bedeutung für den Ausdruck „kompatibel“ dieselbe wie sie in der Technik üblicherweise verwendet wird. Zwei Polymere, die vollständig oder teilweise unmischbar sind, können trotz allem ineinander gleichmäßig dispergiert werden. Eine solche gleichmäßige Verteilung ist zu beobachten, wenn eine vorteilhafte Wechselwirkung zwischen einem Polymer (hierin dem wärmehärtbaren Polymer) und einem Teil eines anderen Polymers (hierin des Pfropfsegments des Kammcopolymers) existiert. Neben einer gleichmäßigeren Verteilung, wird die Haftung einer Phase (d. h., des Rückgrats des Kammcopolymers) an die andere Phase (d. h., die Matrixphase, die das wärmegehärtete Polymer ist, daß bei der Härtung des wärmehärtbaren Polymers gebildet wird) aufgrund einer Zwischenphase, die das wärmehärtbare Polymer und das Pfropfsegment umfaßt, verbessert. Eine solche verbesserte Haftung steht ferner in direktem Zusammenhang mit verbessertem Schlag.

**[0101]** In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die wasserunlöslichen Kammcopolymereteilchen typischerweise  $0$  Gewichtsprozent bis  $10$  Gewichtsprozent, bevorzugt  $0,2$  Gewichtsprozent bis  $10$  Gewichtsprozent, stärker bevorzugt  $0,5$  Gewichtsprozent bis  $5$  Gewichtsprozent und am stärksten bevorzugt  $1$  Gewichtsprozent bis  $2$  Gewichtsprozent eines Säure-enthaltenden Makromonomers, basie-

rend auf dem Gesamtgewicht des Pfropfcopolymers. Das Säure-enthaltende Makromonomer hat bevorzugt die hierin zuvor beschriebene Zusammensetzung.

**[0102]** Ohne an eine Theorie gebunden sein zu wollen, wird angenommen, daß das „Säure-enthaltende Makromonomer“ an die Oberfläche der wasserunlöslichen Pfropfcopolymerteilchen angelagert wird und so für Stabilität sorgt. Unter „angelagert“, wie hierin verwendet, ist zu verstehen, daß das Säure-enthaltende Makromonomer irgendwie (z. B. kovalent, durch Wasserstoffbindung, ionisch) an eine Polymerkette in dem Teilchen gebunden ist. Bevorzugt ist das Säure-enthaltende Makromonomer kovalent an eine Polymerkette in dem Teilchen gebunden. Es ist herausgefunden worden, daß das Säure-enthaltende Makromonomer für die Stabilität der Teilchen, so daß die erzeugte wäßrige Copolymerzusammensetzung eine unerwartet verbesserte Scherstabilität zeigt; Gefrier/Taustabilität und Stabilität für Additive in Formulierungen sowie Reduktion von Koagulat während der Polymerisation sorgt. Obgleich unter Verwendung des Säure-enthaltenden Monomers eine verbesserte Stabilität erreicht werden kann, werden diese Vorteile am deutlichsten, wenn ein Säure-enthaltendes Makromonomer verwendet wird.

**[0103]** Das Kammcopolymere der vorliegenden Erfindung kann als Pulver oder andere Feststoffteilchen aus Dispersionen, die es enthalten (z. B. wäßrige Emulsionen), durch Verfahren, die in der Technik allgemein bekannt sind, isoliert werden. Diese Verfahren umfassen zum Beispiel Sprühtrocknen, Koagulation und Ofentrocknen, Gefriertrocknen und Entgasungsextrusion.

**[0104]** Das wärmehärtbare Polymer der vorliegenden Erfindung kann irgendein wärmehärtbares Polymer, das in der Technik bekannt ist, sein. Bevorzugt ist das wärmehärtbare Polymer ein Polymer, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Acrylatpolymer; Polyesterpolymer; Polyurethanpolymer, Epoxy polymer, Vinylesterpolymer; ungesättigtem Polyester; Phenolformaldehyd polymer, Melaminformaldehyd polymer, Harnstoffformaldehyd polymer und Kombinationen davon. Stärker bevorzugt ist das wärmehärtbare Polymer ein Polymer, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Epoxy polymer, Vinylesterpolymer; ungesättigtem Polyester und Kombinationen davon.

**[0105]** Zur Herstellung des wärmegehärteten Gegenstandes der vorliegenden Erfindung werden das Kammcopolymere und das wärmehärtbare Polymer unter Mischen und gegebenenfalls Erwärmen vereinigt, um so das „wärmehärtbare Gemisch“ der vorliegenden Erfindung zu bilden. Das Mischen kann beispielsweise durch mechanisches Rühren stattfinden.

**[0106]** Das wärmehärtbare Gemisch wird in die Form des gewünschten zähen Gegenstandes der vorliegenden Erfindung gebracht. Ausrüstung zur Formung des wärmehärtbares Gemisches umfaßt zum Beispiel Formen. Das wärmehärtbare Gemisch wird dann zur Bildung des gewünschten zähen Gegenstandes gehärtet. Es kann auch von Vorteil sein, den zähen Gegenstand, der zunächst durch Härten erzeugt wurde, beispielsweise durch Sägen, oder anderweitiges Schneiden des ursprünglichen Gegenstandes in einen anderen Gegenstand mit anderen Ausmaßen umzuwandeln.

**[0107]** Typischerweise liegt das Kammcopolymere der vorliegenden Erfindung in einer Menge vor, die ausreicht, die Reißfähigkeit des wärmegehärteten Gegenstandes, wie hierin zuvor definiert, um mindestens 15 Prozent, verglichen mit einem identisch gebildeten Gegenstand ohne das Kammcopolymere, zu erhöhen. Bevorzugt wird die Menge des Kammcopolymers ausreichen, die Reißfähigkeit des Gegenstandes von 15 auf 2.000%, stärker bevorzugt von 50 auf 1.000% und am stärksten bevorzugt von 50 auf 600%, zu erhöhen, verglichen mit einem identisch gebildeten Gegenstand ohne das Kammcopolymere.

**[0108]** Die Menge des Kammcopolymers, das in der Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung enthalten ist, die das wärmehärtbare Gemisch und den wärmegehärteten Gegenstand umfaßt, beträgt bevorzugt 1 bis 20 PHR, stärker bevorzugt 5 bis 20 PHR, und am stärksten bevorzugt 10 bis 20 PHR, wobei sich PHR auf Gewichtsteile des Kammcopolymers pro Hundert Gewichtsteile des wärmegehärteten Polymers bezieht.

**[0109]** Das „wärmehärtbare Gemisch“ der vorliegenden Erfindung kann neben dem wärmehärtbaren Polymer und dem Kammcopolymere andere Additive, einschließlich beispielsweise Additive, die zur Härtung des wärmehärtbaren Polymers zur Bildung des wärmegehärteten Gegenstandes verwendet werden, enthalten. Solche Additive umfassen Monomere, die zum Beispiel zur Verflüssigung der wärmehärtbaren Polymerzusammensetzung und zur Polymerisierung mit dem wärmehärtbaren Polymer während der Härtungs- und gegebenenfalls nach den Härtungsschritten eingeführt werden. Katalysatoren, Initiatoren und Kombinationen davon können zugegeben werden, um die Reaktion unter den verschiedenen Komponenten des wärmehärtbaren Gemisches herbeizuführen oder zu beenden. Andere Additive umfassen: Fiberglasfasern oder -gewebe; andere Verstär-

kungsfasern, wie Kohlefasern; Füllstoffe, Pigmente, Verdickungsmittel, wie Tone, die zur Kontrolle der Rheologie zugegeben werden, andere die Rheologie modifizierende Additive und polymere Additive zur Kontrolle des Schrumpfens. Diese Additive sind einem Fachmann zur Herstellung wärmegehärteter Gegenstände aus wärmehärtbaren Polymeren allgemein bekannt.

**[0110]** Eine ausführliche Beschreibung wärmehärtbarer Polymere, Verarbeitungs- und Härtingsverfahren für wärmehärtbare Polymere, Additive, die für gewöhnlich zur Härtung wärmehärtbarer Polymere verwendet werden, und Additive, die in den resultierenden wärmegehärteten Gegenständen enthalten sind, sind in der Gesamtausgabe: Engineered Materials Handbook, Bd. 1, Composites, Hrsg. CA. Dostal, ASM International Publisher, Metal Park, Ohio, (1987) zu finden.

**[0111]** Durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung kann irgendein in der Technik üblicher wärmegehärteter Gegenstand hergestellt werden. Eine nicht ausschließliche Liste dieser Gegenstände umfaßt zum Beispiel: Baumaterialien, wie Formteile, Rohre, Dachbepankungen, Brückenbalken, Fiberglas-verstärkte Stützen und Träger; Folienherzeugnisse; Gerätegehäuse, wie Computergehäuse; andere Gerätekomponenten, Kühlschränke und Airconditioner; Innen- und Außenteile für Automobile, einschließlich Automobilteile (z. B. Kotflügel); Verpackungsmaterialien; Spielzeug und Kunststoffteile.

#### Experimenteller Teil

##### Molekulargewichtsbestimmung unter Verwendung von Gelpermeationschromatographie (GPC)

**[0112]** Die Gelpermeationschromatographie, auch als Größenausschlußchromatographie (SEC) bekannt, trennt eigentlich die Elemente einer Verteilung von Polymerketten eher gemäß ihrer hydrodynamischen Größe in Lösung als nach ihrer molaren Masse. Das System wird dann mit bekannten Molekulargewichts- und Zusammensetzungsstandards zur Abstimmung der Elutionszeit mit dem Molekulargewicht kalibriert. Die Techniken der GPC werden ausführlich in Modern Size Exclusion Chromatography, W. W. Yau, J. J. Kirkland, D. D. Bly Wiley Interscience, 1979, und in A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis, J. P. Sibilias; VCH, 1988, S. 81–84, erörtert.

**[0113]** Beispielsweise können Molekulargewichtsinformationen für eine Probe mit niedrigem Molekulargewicht (z. B. 10.000) wie folgt bestimmt werden: Die Probe (eine wäßrige Emulsion, enthaltend Teilchen mit niedrigem Molekulargewicht) wird in THF bei einer Konzentration von ungefähr 0,1 Gew.-% Probe pro Volumen THF gelöst und 6 Stunden geschüttelt, gefolgt von der Filtration durch einen 0,45-µm-PTFE-Membranfilter (Polytetrafluorethylen-Membranfilter). Die Analyse wird mittels Injektion von 100 µl der obigen Lösung auf 3 Säulen, die in Reihe verbunden sind und bei 40°C gehalten werden, durchgeführt. Die drei Säulen sind: eine von PL Gel 5 100, PL Gel 5 1.000 und PL Gel 5 10.000, alle erhältlich von Polymer Labs, Amherst, Massachusetts. Die verwendete mobile Phase ist THF, das bei 1 ml/min fließt. Die Detektion erfolgt mittels Differentialbrechungsindex. Das System wurde mit engen Polystyrolstandards kalibriert. PMMA-äquivalente Molekulargewichte für die Probe wurden mittels Mark Houwink-Korrektur unter Verwendung von  $K = 14,1 \times 10^{-3}$  ml/g und  $a = 0,70$  für die Polystyrolstandards und  $K = 10,4 \times 10^{-3}$  ml/g und  $a = 0,697$  für die Probe berechnet.

#### Synthesebeispiele

**[0114]** Einige Ausführungsformen der Erfindung werden nun anhand der folgenden Beispiele beschrieben. Die folgenden Abkürzungen, gezeigt in Tabelle 1, werden in den Beispielen verwendet.

TABELLE 1 ABKÜRZUNGEN

Abkürzung	
A-16-22	Polystep A-16-22, anionisches oberflächenaktives Mittel, geliefert mit einem Feststoffgehalt von 22% von Stepan Company in Northfield, Illinois.
OT-75	Aerosol™ OT-75 Natriumdioctylsulfosuccinate, Cytotec Industries B. V., Botlek-Rotterdam, Niederlande.
BA	Butylacrylat
EA	Ethylacrylat
MMA	Methylmethacrylat
BMA	Butylmethacrylat
MAA	Methacrylsäure
CoBF	Co(II)-(2,3-dioxyiminobutan-BF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
CVA	4,4-Azobis(4-cyanovaleriansäure)
Fe	0,15% Eisen(II)sulfat in Wasser
DBS	Dodecylbenzolsulfonat
GC	Gaschromatograph
SEC	Größenausschlußchromatographie
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie
Init.	Initiator
IR	Infrarotspektroskopie
LCCC	Flüssigchromatographie unter kritischen Bedingungen
NaPS	Natriumpersulfat
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Natriumbicarbonat
Mn	zahlenmittleres Molekulargewicht
MM	Makromonomer
PMAA-MM	Polymethacrylsäuremakromonomer
MM	Makromonomer
PMMA-MM	Polymethylmethacrylatmakromonomer
Poly-(BA-g-BMA)	Pfropfcopolymer aus BA mit BMA-Seitenketten
Poly-(BA-g-MMA)	Pfropfcopolymer aus BA mit MMA-Seitenketten
Wako VA-044	2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid

**[0115]** In den Beispielen wurde die Monomerumwandlung durch GO-Analyse von nicht umgesetztem Monomer unter Verwendung von Standardverfahren durchgeführt. Die gewichtsprozentualen Feststoffgehalte der Makromonomer- und Copolymerzusammensetzungen wurden durch gravimetrische Analyse bestimmt. Die Teilchengrößen für die Makromonomer- und Copolymerzusammensetzungen wurden unter Verwendung eines Matec CHDF 2000-Teilchengrößenanalysegerätes, ausgestattet mit einem HPLC-Ultraviolett-detektor, erhalten.

**[0116]** Das zahlenmittlere Molekulargewicht des Makromonomers wurde durch SEC unter Verwendung von Polystyrolstandards von Polymer Laboratories (PS-1) mit einem peakmittleren Molekulargewicht im Bereich von 580 bis 7.500.000 mit enger Molekulargewichtsverteilung gemessen. Die Umwandlungen von Polystyrol zu PMMA wurden unter Verwendung der Mark-Houwink-Konstanten vorgenommen. Das zahlenmittlere Molekulargewicht und gewichtsmittlere Molekulargewicht der Copolymerzusammensetzungen wurde unter Verwendung von SEC wie oben beschrieben bewertet.

## Beispiele 1.1 bis 1.8 – Herstellung von Makromonomeren durch Emulsionspolymerisation

**[0117]** In den Beispielen 1.1 bis 1.8 wurde durch Emulsionspolymerisationsverfahren ein Makromonomer (MM) hergestellt. Die Polymerisation wurde in einem 5-Liter-Vierhalsrundkolben, ausgestattet mit einem mechanischen Rührer, einer Temperaturkontrollvorrichtung, einem Kondensator, einer Monomerzufuhrleitung und einem Stickstoffeinlaß, durchgeführt, außer in Beispiel 1.1, das mit einem 5-Gallonen-Reaktor mit ähnlicher Ausrüstung hergestellt wurde. Die speziellen Mengen an Wasser, oberflächenaktivem Mittel, Monomeren, Kettenüberträger (CTA) und Initiator, die in den Beispielen 1.1 bis 1.8 verwendet wurden, sind in Tabelle 2 gezeigt. Diese Inhaltsstoffe wurden nach dem folgenden Verfahren zugegeben. In einem anderen Kolben als dem Reaktionskolben wurde eine Monomerlösung durch Auflösen des Kettenüberträgers in dem Monomergemisch, das aus all den in Tabelle 2 aufgelisteten Monomeren besteht, unter einer Stickstoffspülung hergestellt. Deionisiertes Wasser und das oberflächenaktive Mittel wurden bei Raumtemperatur in den Reaktionskolben gegeben, um so eine Lösung aus Wasser und oberflächenaktivem Mittel herzustellen. Die Lösung aus Wasser und oberflächenaktivem Mittel wurde unter Rühren unter einer Stickstoffspülung gemischt und auf 80°C erwärmt. Nach dem Erreichen einer Temperatur von 80°C und nach der Auflösung des oberflächenaktiven Mittels wurde der Initiator (CVA) zu der Lösung aus Wasser und oberflächenaktivem Mittel unter Rühren für 2 Minuten zugegeben, damit sich der Initiator auflösen konnte. Nach der Auflösung des Initiators wurde MMA (245 g für Beispiel 1.1 bzw. 63 g für die Beispiele 1.2 bis 1.8) in den Reaktionskolben eingebracht und konnte 10 Minuten reagieren. Am Ende der 10 Minuten wurden 20 Gew.-% der Monomerlösung unter Rühren in den Reaktionskolben gegeben. Nach dieser anfänglichen Beladung wurde die verbleibende Monomerlösung über einen Zeitraum von zwei Stunden unter Rühren eingebracht, um so ein Reaktionsgemisch zu bilden. Am Ende des Zufuhrzeitraumes wurde das Reaktionsgemisch für weitere zwei Stunden bei 80°C gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf Raumtemperatur abgekühlt und durch ein Filtergewebe geführt, um jegliches Koagulat zu entfernen.

**[0118]** Im allgemeinen enthielt die resultierende Makromonomeremulsion weniger als 5 Gewichtsprozent Koagulat, basierend auf dem Gesamtgewicht des Makromonomers, und die Umwandlung von Monomer lag über 99 Gewichtsprozent, basierend auf dem Gesamtgewicht an zugegebenem Monomer. Das Mn, der gewichtsprozentuale Feststoffgehalt und die Teilchengröße für jedes Makromonomer werden in Tabelle 2 angegeben.

TABELLE 2: HERSTELLUNG VON MAKROMONOMEREN (MM)

Bsp. Nr.	H <sub>2</sub> O (g)	oM (g) <sup>(3)</sup>	MMA (g)	BMA	EA	Anderere	CTA g <sup>(1)</sup>	Init. (g) <sup>(2)</sup>	Teilchengröße (nm)	Mn	Gew.-% Feststoffe
1.1	2380	55	1018	–	179,6	–	0,084	12,6	90	21287	33,8
1.2	2300	51	891,6	223	–	–	0,1	11,8	96	11738	31,2
1.3	2380	16 <sup>(4)</sup>	1018	–	179,6	–	0,16	12,6	99	6717	34,1
1.4	13232	306	6655	–	–	–	0,42	70	83	3937	34,1
1.5 <sup>(9)</sup>	2300	51	950	–	–	50 <sup>(5)</sup>	0,1	12	90	10000	34
1.6 <sup>(9)</sup>	2300	51	950	–	–	50 <sup>(6)</sup>	0,1	12	90	10000	34
1.7 <sup>(9)</sup>	2300	51	950	–	–	50 <sup>(7)</sup>	0,1	12	90	10000	34
1.8 <sup>(9)</sup>	2300	51	–	–	–	1000 <sup>(8)</sup>	0,1	12	90	10000	34

<sup>(1)</sup> Kettenüberträger (CoBF)

<sup>(2)</sup> CVA, geliefert von Aldrich als eine 75gew.-%ige wäßrige Initiatorlösung.

<sup>(3)</sup> A-16-22 außer für (4)

<sup>(4)</sup> OT-75

<sup>(5)</sup> Methacrylsäure

<sup>(6)</sup> Hydroxyethylmethacrylat

<sup>(7)</sup> Glycidylmethacrylat

<sup>(8)</sup> Cyclohexylmethacrylat

<sup>(9)</sup> Die für die Beispiele 1.5–1.8 aufgelisteten Werte sind die Werte die man bei der Herstellung der entsprechenden Makromonomere verwenden würde.

## Beispiel 2 – Herstellung von PMAA-MM durch Lösungspolymerisation

**[0119]** Ein MAA-Makromonomer (PMAA-MM) wurde durch Polymerisation einer wäßrigen Lösung in einem 2-Liter-Prallblechflanschkolben, ausgestattet mit einem mechanischen Rührer, einem Kondensator, einer Temperaturkontrollvorrichtung, Initiatorzuführleitungen und einem Stickstoffeinlaß, hergestellt. Der Apparat wurde nach der Zugabe von 0,018 g CoBF 30 Minuten mit Stickstoff gespült. Deionisiertes Wasser, 1080 g, wurde in den Kolben geladen und unter einer Stickstoffspülung auf 55°C erwärmt. Ein Monomergemisch, enthaltend 510 ml MAA und 0,01 g CoBF, wurde separat unter Stickstoff hergestellt. Als das deionisierte Wasser eine Temperatur von 55°C erreicht hatte, wurden 1,94 g Initiator (Wako VA 044) in den Reaktionskolben gegeben. Nach der Zugabe des Initiators wurde das Monomergemisch über einen Zeitraum von 60 Minuten unter Rühren in den Reaktionskolben gegeben. Die Temperatur wurde nach der Beendigung der Monomereinspeisung für zwei Stunden bei 55°C gehalten. Beim Abkühlen des Reaktionskolbens auf Raumtemperatur wurde MAA-MM (Beispiel 2.1) als getrocknetes Polymer durch Rotationsverdampfung isoliert. Das zahlenmittlere Molekulargewicht ( $M_n$ ) des MAA-MM wurde durch Protonenkernelmagnetische Resonanz, basierend auf der Integration der Vinylendgruppe in bezug auf die Methyl- und Methylengruppen der Polymerkette, mit 4030 bestimmt.

## Beispiel 3 – Herstellung von Acrylpropfcopolymeren durch ein halb-kontinuierliches Verfahren

**[0120]** In den Beispielen 3.1 bis 3.8 wurden Ppropfcopolymere durch ein halbkontinuierliches Emulsionspolymerisationsverfahren in einem 5-Liter-Vierhalsrundkolben, ausgestattet mit einem mechanischen Rührer, einer Temperaturkontrollvorrichtung, Initiatorzuführleitungen und einem Stickstoffeinlaß, hergestellt. Die speziellen Mengen an Makromonomer (MM, als Emulsion), Wasser, oberflächenaktivem Mittel, Monomeren, Säure-enthaltenden Monomeren und Initiator, die in den Beispielen 3.1 bis 3.9 verwendet wurden, werden in Tabelle 3 gezeigt. Diese Inhaltsstoffe wurden nach dem folgenden Verfahren zugegeben. Eine Monomeremulsion aus deionisiertem Wasser ( $H_2O$  #2 in Tabelle 3), oberflächenaktivem Mittel (oM) und Monomeren (wie in Tabelle 3 aufgelistet) wurde in einem separaten Kolben hergestellt. Deionisiertes Wasser ( $H_2O$  #1 in Tabelle 3), MM aus dem in Tabelle 1 gezeigten Beispiel und 20% der Monomeremulsion wurden in den Reaktionskolben bei Raumtemperatur unter Bildung eines Reaktionsgemisches eingeführt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren unter einer Stickstoffspülung auf 85°C erwärmt. Als 85°C erreicht waren, wurden der Initiator und Pufferlösungen in den Reaktionskolben eingeführt. Die verbleibende Monomeremulsion wurde über einen Zeitraum von 30 Minuten zugegeben, wobei die Temperatur bei 90°C gehalten wurde. Nach Beendigung der Einspeisungen wurde das Reaktionsgemisch für einen Zeitraum von einer Stunde bei der Reaktionstemperatur gehalten. Die resultierende Copolymerzusammensetzung wurde hinsichtlich der Umwandlung und anderen Eigenschaften wie in Beispiel 5 beschrieben analysiert. Die Umwandlung von BA, bestimmt durch Standard-GC-Verfahren, betrug mehr als 99 Gewichtsprozent, basierend auf dem Gesamtgewicht von geladenem BA.

TABELLE 3: HERSTELLUNG VON ACRYLPROPFCOPOLYMEREN DURCH EIN HALB-KONTINUIERLICHES VERFAHREN

Bsp.	MM, <sup>(1)</sup>		$H_2O$ #1(g)	$H_2O$ #2(g)	oM <sup>(2)</sup> (g)	BA (g)	EHA (g)	Temp. (°C)	Init. <sup>(4)</sup> (g)	Puffer <sup>(5)</sup> (g)	Zug. (g)
	Bsp.	Menge (g)									
3.1	1.1	1817	400	203	29,7	1141	–	90	1,22	–	0,35 <sup>(7)</sup>
3.2	1.2	1469	–	310	15,4	456,6	–	90	0,63	–	– 0,29 <sup>(7)</sup>
3.3	1.3	1500	454	334	9,8 <sup>(8)</sup>	–	941	90	1,01	–	26,5 <sup>(6)</sup>
3.4	1.4	1801	400	203	29,7	1115	–	90	1,22	1,22	
3.5 <sup>(9)</sup>	1.5	1500	400	200	30	947	–	90	1,2	–	–
3.6 <sup>(9)</sup>	1.6	1500	400	200	30	947	–	90	1,2	–	–
3.7 <sup>(9)</sup>	1.7	1500	400	200	30	947	–	90	1,2	–	–
3.8 <sup>(9)</sup>	1.8	1500	400	200	30	947	–	90	1,2	–	–

<sup>(1)</sup> Makromonomeremulsion, hergestellt durch das Verfahren aus Beispiel 1.

<sup>(2)</sup> Ethoxyliertes  $C_6$ - $C_{18}$ -Alkylethersulfat mit 1 bis 40 Ethylenoxidgruppen pro Molekül (30% aktiv in Wasser); außer für Beispiel 3.1.

<sup>(4)</sup> NaPS, gelöst in 10 g Wasser.

<sup>(5)</sup> Natriumcarbonat, gelöst in 15 g Wasser.

<sup>(6)</sup> PMAA-MM (hergestellt durch das Verfahren aus Beispiel 2.1)

<sup>(7)</sup> Dodecylmercaptan

<sup>(8)</sup> OT-75

<sup>(9)</sup> Die in den Beispielen 3.5–3.9 aufgelisteten Werte sind Werte, die man zur Herstellung der entsprechenden Acrylfropfcopolymere (d. h., Kammcopolymer) verwenden würde.

#### Charakterisierung der Copolymerzusammensetzungen aus Beispiel 3

**[0121]** Die in den vorstehenden Beispielen hergestellten Pfropfcopolymerzusammensetzungen wurden durch verschiedene analytische Techniken charakterisiert, um den gewichtsprozentualen Feststoffgehalt, die Teilchengröße, das gewichtsmittlere Molekulargewicht, das zahlenmittlere Molekulargewicht und die prozentuale Einführung an Makromonomer zu bestimmen.

**[0122]** Die Bestimmung der Menge an nicht umgesetztem Makromonomer wurde durch HPLC-Analyse unter Verwendung des folgenden Verfahrens durchgeführt. Die Copolymerzusammensetzungen wurden in THF gelöst und durch Gradientenelution auf einer LC-18-Säule, geliefert von Supelco, in Bellefonte, PA, analysiert, so daß ein gut isolierter Peak für das nicht umgesetzte Makromonomer zu erkennen war. Die Quantifizierung wurde durch Kalibrierung der Detektorantwort unter Verwendung bekannter Standards desselben Makromonomers, daß bei der Synthese eingesetzt wurde, durchgeführt. Die Ergebnisse der Charakterisierung sind in Tabelle 4 nachstehend angegeben.

TABELLE 4: CHARAKTERISIERUNG DER COPOLYMERZUSAMMENSETZUNGEN

Beispiel	% Feststoffe	Teilchengröße (nm)	Mw ( $\times 10^{-3}$ )	Mn ( $\times 10^{-3}$ )	PM-MA-MM-Einführ. <sup>(1)</sup> (Gew.-%)
3.1	39,6	112	1541	206	92
3.2	41,3	107	1072	234	93
3.3	43,6	130	240	44	83
3.4	44,1	114	1082	107	
3.5	40	100			
3.6	40	100			
3.7	40	100			
3.8	40	100			

<sup>(1)</sup> Basierend auf dem Gesamtgewicht des in das Reaktionsgefäß eingeführten Makromonomers.

**[0123]** Alle Proben wurden zur Bildung eines trockenen Polymers durch Gefrieren der wäßrigen Emulsionen zur Induktion der Koagulation isoliert, gefolgt vom Trocknen bei 40°C in einem Vakuumofen bis der Feuchtigkeitsgehalt kleiner als 0,5%, basierend auf dem Polymer, war.

Vergleichsbeispiel A: Bildung eines Gegenstandes (Testprüfkörper) aus Neat Aropol 7334-T15.

**[0124]** Ein Harzgemisch, bestehend aus AROPOL™ 7334-T15 (von Ashland Chemical, ungesättigtes Isophthalsäure-basierendes Polyesterharz, gelöst in Styrolmonomer), 1,70% eines Peroxidkatalysators, Lupersol™ DDM 9 (Methylethylketonperoxid (MEK)) (Akzo Nobel), 0,4% eines Reduktionsmittels, Kobaltnaphthenat (6% Co und 53% Lösungsbenzin) (Alfa Aesar) und 0,2% Diethylanilin, wurde durch das folgende Verfahren hergestellt: Achthundert (800) Gramm AROPOL™ 7334-T15 wurden in einen Harzkessel geladen und 15 Minuten mit trockenem Stickstoff gespült. Nach dem 15minütigen Zeitraum wurde das Harz unter Vakuum (635 mmHg) gesetzt und 15 Minuten entgast. Das Kobaltnaphthenat (3,2 g) und 1,6 g Diethylanilin wurden dann zu dem Harz gegeben, gefolgt von kräftigem Mischen, wodurch ein einheitliches Gemisch erhalten wurde. Danach folgte die Zugabe von 13,6 g Lupersol™ DDM 9-Initiator. Nach der Zugabe des Initiators wurde das ganze Gemisch 15 Minuten entgast, um alle eingebundenen Gasblasen, die durch das Mischen entstanden waren, zu entfernen. Als nächstes wurde eine geschlossene Aluminiummetallform auf einen Druck von 635 mmHg herunter evakuiert. Das entgaste Gemisch wurde mit Hilfe von 0,34 MPa Gegendruck in die Form injiziert. Das

Harz wurde anschließend bei Raumtemperatur für wenigstens 12 Stunden gehärtet und bei 125°C 1 Stunde in einem zwangsbelüfteten Ofen nachgehärtet. Nach dem Härten wurde die feste Platte, 0,3175 cm dick, aus den Formen entfernt, und es wurden Teststücke zur Bewertung gemäß dem ASTM-Verfahren E-399 ausgeschnitten.

Beispiel 4: Bildung eines zähen, wärmegehärteten Gegenstandes aus Aropol™ 7334-T15 und Kammcopolymer (Beispiel 3.2).

**[0125]** 7,5 Gewichtsteile des Kammcopolymeres aus Beispiel 3.2 (50% BA/50% (70 MMA/20 BMA-Makromonomer)) wurden in 100 Gewichtsteilen Aropol™ 7334-T15-Harz durch Rühren für 30 Minuten mit einem Überkopfrührer, der an einer propellerähnlichen Rührwelle montiert ist, dispergiert. Achthundert (800) Gramm dieses Gemisches wurden mit 1,70% eines Peroxidkatalysators, Lupersol™ DDM 9, 0,4% eines Reduktionsmittels, Kobaltnaphthenat (6% Co und 53% Lösungsbenzin) (Alfa Aesar) und 0,2% Diethylanilin gemischt und es wurden Proben gemäß dem für die Herstellung der Probestücke in Vergleichsbeispiel A beschriebenen Verfahren hergestellt.

#### Rißzähigkeitsbestimmung für Beispiel 4 und Vergleichsbeispiel A

**[0126]** Probestücke aus Beispiel 4 und Vergleichsbeispiel A wurden hinsichtlich der Rißzähigkeit und der Bruchschlagenergie gemäß dem Bruchprüfungs-Kompaktspannungs-ASTM-Verfahren E-399 getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 nachstehend gezeigt.

TABELLE 5. RAUMTEMPERATUR-RIßZÄHIGKEIT MIT UND OHNE KAMMCOPOLYMER

Beispiel	Beispielart	Rißzähigkeit $K_{1c}$ (MPa) $m^{1/2}$	Bruchschlagenergie $G_{1c}$ J/m <sup>2</sup>
Vergleich A	Reines Aropol™ 7334	0,88	112
4	100 Teile Aropol™ 7334 wärmehärtbare Formulierung und 7,5 Teile Kammcopolymer aus Beispiel 3.2	1,22	216

**[0127]** Tabelle 5 läßt erkennen, daß die Rißzähigkeit und die Bruchschlagenergie des wärmegehärteten Gegenstandes (hier Probestücke, erzeugt und getestet gemäß dem ASTM-Verfahren E-399) durch den Einschluß des Kammcopolymeres der vorliegenden Erfindung verbessert werden. Die Anzahl der für jedes Beispiel getesteten Probestücke betrug zehn (10).

**[0128]** Ein ähnlicher Ansatz sollte im Vergleich zu Probestücken ohne das Kammcopolymer der vorliegenden Erfindung bei anderen Klassen wärmehärtbarer Polymere, zum Beispiel: Acrylaten; Polyestern; Polyurethanen, Epoxiden, Vinylestern; ungesättigten Polyestern, Phenolformaldehyd-, Melaminformaldehyd- und Harnstoffformaldehyd-basierenden Polymeren und Kombinationen davon zu einer verbesserten Zähigkeit führen (d. h., mindestens 15%).

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Bilden eines zähen, wärmegehärteten Gegenstandes, umfassend ein wärmegehärtetes Polymer und ein Kammcopolymer, wobei der Gegenstand eine Rißzähigkeit aufweist, die mindestens 15% größer als die eines zweiten Gegenstandes ist, der in identischer Weise, aber in Abwesenheit des Kammcopolymeres, gebildet ist, welches die Schritte umfaßt:

(a) das Bilden eines wärmehärtbaren Gemisches, umfassend ein wärmehärtbares Polymer und ein Kammcopolymer,

(b) das Formgeben des wärmehärtbaren Gemisches und

(c) das Härten des wärmehärtbaren Gemisches, um den Gegenstand zu bilden, wobei das Kammcopolymer ein Rückgrat und mindestens ein Pfropfsegment umfaßt, wobei das Bilden Mischen und gegebenenfalls Erwärmen umfaßt und

wobei das Kammcopolymer durch ein Polymerisationsverfahren gebildet wird, welches die Schritte umfaßt:

(a) das Bilden einer wäßrigen Makromonomeremulsion, umfassend eine Vielzahl an wasserunlöslichen Teilchen von Makromonomer, wobei das Makromonomer polymerisierte Einheiten mindestens eines ersten ethy-

lenisch ungesättigten Monomers umfaßt, wobei das Makromonomer weiter

(i) einen Polymerisationsgrad von 10 bis 1.000 und

(ii) mindestens eine terminale ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweist,

(b) das Bilden einer Monomerzusammensetzung, umfassend mindestens ein zweites ethylenisch ungesättigtes Monomer, und

(c) das Vereinigen mindestens eines Teils der wäßrigen Makromonomeremulsion und mindestens eines Teils der Monomerzusammensetzung, um ein Polymerisationsreaktionsgemisch zu bilden, und

(d) das Polymerisieren des Makromonomers mit dem zweiten ethylenisch ungesättigten Monomer in der Gegenwart eines Initiators, um die Vielzahl an Kammcopolymermerteilchen zu bilden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das wärmehärtbare Polymer ein Polymer ist, welches aus der Gruppe, bestehend aus Acrylatpolymer, Polyesterpolymer, Polyurethanpolymer, Epoxy polymer, Vinylesterpolymer, ungesättigtem Polyester, Phenol-Formaldehydpolymer, Melamin-Formaldehydpolymer, Harnstoff-Formaldehydpolymer und Kombinationen davon, ausgewählt ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das wärmehärtbare Polymer ein Polymer ist, welches aus der Gruppe, bestehend aus Epoxy polymer, Vinylesterpolymer, ungesättigtem Polyester und Kombinationen davon, ausgewählt ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Rückgrat mit dem wärmehärtbaren Polymer nicht mischbar ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Pfropfsegment mit dem wärmehärtbaren Polymer mischbar ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Pfropfsegment einen Polymerisationsgrad von 10 bis 1.000 aufweist.

7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Rückgrat eine Glasübergangstemperatur von  $-80^{\circ}\text{C}$  bis  $0^{\circ}\text{C}$  aufweist.

8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Pfropfsegment des Kammcopolymer eine Glasübergangstemperatur von  $50^{\circ}\text{C}$  bis  $180^{\circ}\text{C}$  aufweist.

9. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Pfropfsegment und das Rückgrat in einem Gewichtsverhältnis von 10:90 bis 60:40 vorliegen.

10. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Kammcopolymer ein gewichtsgemittelttes Molekulargewicht von 75.000 bis 2.000.000 aufweist

11. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Kammcopolymer zu 1 bis 20 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teilen des wärmehärtbaren Polymers vorliegt.

12. Gegenstand, umfassend ein wärmegehärtetes Polymer und ein Kammcopolymer, hergestellt durch ein Polymerisationsverfahren, welches die Schritte umfaßt:

(a) das Bilden einer wäßrigen Makromonomeremulsion, umfassend eine Vielzahl an wasserunlöslichen Teilchen von Makromonomer, wobei das Makromonomer polymerisierte Einheiten mindestens eines ersten ethylenisch ungesättigten Monomers umfaßt, wobei das Makromonomer weiter

(i) einen Polymerisationsgrad von 10 bis 1.000 und

(ii) mindestens eine terminale ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweist,

(b) das Bilden einer Monomerzusammensetzung, umfassend mindestens ein zweites ethylenisch ungesättigtes Monomer, und

(c) das Vereinigen mindestens eines Teils der wäßrigen Makromonomeremulsion und mindestens eines Teils der Monomerzusammensetzung, um ein Polymerisationsreaktionsgemisch zu bilden, und

(d) das Polymerisieren des Makromonomers mit dem zweiten ethylenisch ungesättigten Monomer in der Gegenwart eines Initiators, um die Vielzahl an Kammcopolymermerteilchen zu bilden,

wobei der Gegenstand eine Reißfähigkeit aufweist, die mindestens 15% größer als die eines zweiten Gegenstandes ist, der in identischer Weise, in Abwesenheit des Kammcopolymer, gebildet ist.

13. Gegenstand, hergestellt durch das Verfahren nach Anspruch 1.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen