



(10) **DE 10 2018 208 065 A1** 2019.06.06

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2018 208 065.8**

(22) Anmeldetag: **23.05.2018**

(43) Offenlegungstag: **06.06.2019**

(51) Int Cl.: **C08F 293/00** (2006.01)

C08F 20/18 (2006.01)

C08F 220/12 (2006.01)

C08F 212/08 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

10-2017-0163992 01.12.2017 KR

(74) Vertreter:

**HOFFMANN - EITLE Patent- und Rechtsanwälte
PartmbB, 81925 München, DE**

(71) Anmelder:

**HYUNDAI MOTOR COMPANY, Seoul, KR; Inha
University Research and Business Foundation,
Incheon, KR; KIA MOTORS CORPORATION,
Seoul, KR**

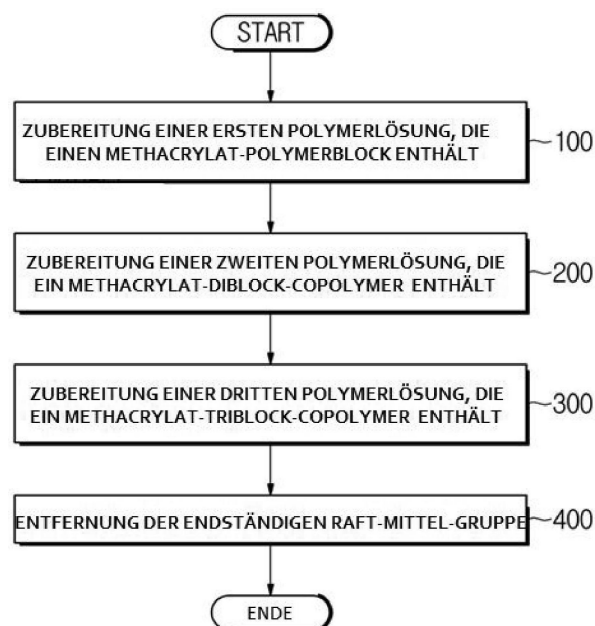
(72) Erfinder:

**Hwang, Duck-Hyoung, Seoul, KR; Kim, Seok
Hwan, Suwon-si, Gyeonggi-do, KR; Kwon, Yong
Ku, Seoul, KR; Hwang, Daehyeon, Goyang-si,
Gyeonggi-do, KR**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung eines Methacrylat-Block-Copolymers**

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren zur Herstellung eines Methacrylat-Blockcopolymers umfasst die Handlungen (a) Zubereiten einer Polymerlösung, die einen Methacrylat-Polymerblock umfasst, durch Polymerisieren eines Methacrylat-Monomers unter Verwendung eines Polymerisationsinitiators und eines reversiblen Additions-Fragmentierungskettentransfer-Mittels (RAFT) in der Gegenwart von Wasser oder eines organischen Lösungsmittels; (b) Zubereiten einer Polymerlösung, die ein ein Acrylat-Polymerblock enthaltendes Methacrylat-Diblock-Copolymer umfasst, durch Zugabe eines Acrylat-Monomers und eines Styrol-Monomers zu der in Handlung (a) zubereiteten Polymerlösung; (c) Zubereiten einer Polymerlösung, die ein ein Methacrylat-Polymerblock enthaltendes Methacrylat-Triblock-Copolymer umfasst, durch Zugabe eines Methacrylat-Monomers zu der in der Handlung (b) erhaltenen Polymerlösung; und (d) Gewinnen eines Polymers, das nach den Handlungen (b) und (c) zubereitet worden ist, und Entfernen des endständig an dem Polymer vorliegenden RAFT-Mittel unter Verwendung eines auf Amin basierenden organischen Materials.



Beschreibung**HINTERGRUND****Gebiet**

[0001] Ausführungsformen der vorliegenden Offenbarung betreffen ein Verfahren zur Herstellung eines Methacrylat-Blockcopolymers und spezifischer ein Verfahren zur Herstellung eines Methacrylat-Blockcopolymers mit erhöhter Wärmebeständigkeit und Schlagfestigkeit.

Beschreibung verwandter Techniken

[0002] Acrylharze, wie sie durch Methylmethacrylat (MMA) repräsentiert werden, sind extensiv als transparente optische Materialien in der gesamten Industrie verwendet worden, weil sie exzellente optische Eigenschaften, Wetterbeständigkeit und mechanische Eigenschaften aufweisen. Besonders Acrylharze sind in den letzten Jahren weit verbreitet als Materialien von Komponenten, die mit der Optik in Beziehung stehen, in z.B. einer Bildanzeigenvorrichtung verwendet worden.

[0003] MMA-Harze brechen leichter als Polycarbonate. Somit wird oft ein weiches Material als Schlagfestigkeitsmodifizierer verwendet, um den Schlag abzdämpfen und die Schlagfestigkeit eines MMA-Harzes zu verbessern. Oft werden das MMA-Harz und das weiche Material durch Schmelzen und Extrudieren bei hoher Temperatur verarbeitet.

[0004] Weil das MMA-Harz und der Schlagfestigkeitsmodifizierer jedoch verschiedene Glasübergangstemperaturen aufweisen, tritt in diesem Fall bei verschiedenen Polymeren bei einer bestimmten Temperatur eine Phasentrennung auf, und die Phasentrennung kann nicht rückgängig gemacht werden, sogar wenn die Temperatur wieder verringert wird. Somit können Defekte aufgrund der Phasentrennung in dem endgültigen Produkt, bei dem MMA-Harze in Komposit-Polymer-Materialien, die bei einer Temperatur von 200°C oder höher verarbeitet werden, auftreten, was die Wärmebeständigkeit, Schlagfestigkeit, Wetterbeständigkeit und die transparenten optischen Eigenschaften verschlechtert.

ZUSAMMENFASSUNG

[0005] Es ist daher ein Aspekt der vorliegenden Offenbarung, ein Verfahren zur Herstellung eines Methacrylat-Blockcopolymers mit erhöhter Wärmebeständigkeit und Schlagfestigkeit mit transparenten optischen Eigenschaften und exzellenter Wetterbeständigkeit bereitzustellen. Entsprechend dem Verfahren kann insbesondere ein Methacrylat-Blockcopolymer mit erhöhter Wärmebeständigkeit und Schlagfestigkeit über die Blockcopolymerisation eines Methacrylatpolymers und eines Acrylatpolymers mit verschiedenen Glasübergangstemperaturen in einem unerwarteten Verhältnis im Hinblick auf andere Verhältnisse hergestellt werden, indem ein reversibles Additions-Fragmentierungs-Kettentransfer-Verfahren (RAFT) verwendet wird.

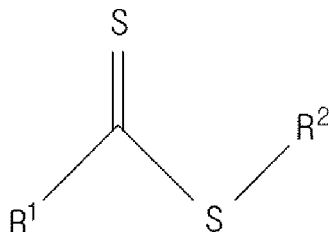
[0006] Zusätzliche Aspekte der Offenbarung sind teilweise in der folgenden Beschreibung angegeben und sind teilweise aus der Beschreibung offensichtlich oder können durch die Durchführung der Offenbarung erlangt werden.

[0007] Entsprechend einem Aspekt der vorliegenden Offenbarung umfasst ein Verfahren zur Herstellung eines Methacrylat-Blockcopolymers die Handlungen (a) Zubereiten einer Polymerlösung, die einen Methacrylat-Polymerblock umfasst, durch Polymerisieren eines Methacrylat-Monomers unter Verwendung eines Polymerisationsinitsators und eines reversiblen Additions-Fragmentierungs-Kettentransfer (RAFT)-Mittels in der Gegenwart von Wasser oder einem organischen Lösungsmittel; (b) Zubereiten einer Polymerlösung, die einen Acrylatpolymerblock enthaltendes Methacrylat-Diblock-Copolymer umfasst, durch Zugabe eines Acrylat-Monomers und eines Styrol-Monomers zu der in Handlung (a) zubereiteten Polymerlösung; (c) Zubereiten einer Polymerlösung, die einen Methacrylat-Polymerblock enthaltendes Methacrylat-Triblock-Copolymer umfasst, durch Zugabe eines Methacrylat-Monomers zu der in der Handlung (b) zubereiteten Polymerlösung; und (d) Gewinnen eines Polymers, das durch die Handlungen (b) und (c) hergestellt wurde, und Entfernen des RAFT-Mittels, das endständig an dem gewonnenen Polymer vorliegt, unter Verwendung eines organischen Materials, das auf einem Amin basiert.

[0008] Das in der Handlung (d) gewonnene Polymer enthält 60 bis 90 Gew.% des Methacrylat-Monomers, 10 bis 40 Gew.% des Acrylat-Monomers und 0,1 bis 10 Gew.% des Styrol-Monomers, bezogen auf das Gesamtgewicht des gewonnenen Polymers.

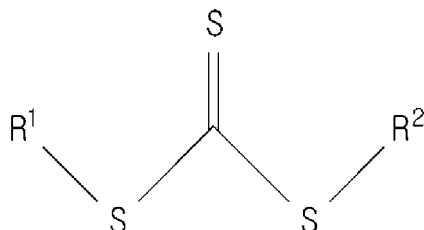
[0009] Das in der Handlung (a) verwendete RAFT-Mittel umfasst zumindest eines, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus einem Dithioester und einem Trithiocarbonat. Der Dithioester umfasst eine durch die nachstehende Formel 1 dargestellte Verbindung:

Formel 1



worin R1 zumindest eines umfasst, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einer Alkylgruppe, einer Cycloalkylgruppe und einer Arylgruppe mit **1** bis **20** Kohlenstoffatomen, und R2 ist eine Alkylgruppe mit **1** bis **8** Kohlenstoffatomen ist. Zumindest ein Wasserstoffatom der Alkylgruppe von R1 oder R2 ist durch zumindest eine funktionelle Gruppe substituiert, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einer Hydroxylgruppe, einer Carboxylgruppe und einer Cyanogruppe. Das Trithiocarbonat umfasst eine durch die nachstehende Formel 2 dargestellte Verbindung:

Formel 2



worin R1 zumindest eines umfasst, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einer Alkylgruppe, einer Cycloalkylgruppe und einer Arylgruppe mit **1** bis **20** Kohlenstoffatomen, und R2 eine Alkylgruppe mit **1** bis **8** Kohlenstoffatomen ist. Zumindest ein Wasserstoffatom der Alkylgruppe von R1 oder R2 ist durch zumindest eine funktionelle Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einer Hydroxylgruppe, einer Carboxylgruppe und einer Cyanogruppe, substituiert.

[0010] Das molare Verhältnis des RAFT-Mittels zu jedem von dem Methacrylat-Monomer der Handlung (a), dem Acrylat-Monomer und dem Styrol-Monomer der Handlung (b) und dem Methacrylat-Monomer der Handlung (c) liegt im Bereich von 1:100 bis 500. Ein molares Verhältnis des RAFT-Mittels zum Polymerisationsinitiator liegt im Bereich von 1:5 bis 10.

[0011] Die in Behandlungen (a) und (c) verwendeten Methacrylat-Monomere umfassen zumindest eines, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Methylmethacrylat (MMA), Ethylmethacrylat und Cyclohexylmethacrylat. Das in der Handlung (b) verwendete Acrylat-Monomer umfasst zumindest eines, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat und Hexylacrylat, und das Styrol-Monomer umfasst zumindest eines, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Styrol, α -Methylstyrol, p-Bromstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol und o-Bromstyrol. Das organische Material, das auf einem Amin basiert, das in der Handlung (d) verwendet wird, umfasst zumindest eines, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem primären Amin, umfassend Propylamin, n-Butylamin, t-Butylamin, n-Hexylamin und n-Octylamin, einem sekundären Amin, umfassend Pyridin, Pyrrolidin, Piperidin und Pyrrol, und 2 Äquivalent-Aminen, umfassend Imidazol, Pyrimidin und Hydrazin. Der Polymerisationsinitiator umfasst zumindest eines, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Azobisisobutyronitril, 1,1-Azobis(cyclohexancarboxitril), einen wasserlöslichen Azo-

initiator VA-061, einen wasserlöslichen Azoinitiator V-501, Natriumpersulfat, Kaliumpersulfat, Ammoniumpersulfat und Natriumdodecylsulfat.

Figurenliste

[0012] Diese und/oder andere Aspekte der Offenbarung werden aus der folgenden Beschreibung der Ausführungsformen ersichtlich und leicht verständlich sein, gesehen in Verbindung mit den begleitenden Zeichnungen, von denen:

Fig. 1 ein Fließdiagramm ist, das ein Verfahren zur Herstellung eines Methacrylat-Blockcopolymers gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung veranschaulicht,

Fig. 2 ein Konzeptdiagramm ist, das einen Polymerisationsprozess des Methacrylat-Blockpolymers gemäß der Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung veranschaulicht,

Fig. 3 die ^1H -NMR-Messergebnisse der Probe von Beispiel 1 veranschaulicht.

GENAUE BESCHREIBUNG

[0013] Nun wird im Detail auf die Ausführungsformen der vorliegenden Offenbarung Bezug genommen, von der Beispiele in den beiliegenden Zeichnungen veranschaulicht sind, worin gleiche Referenzzeichen durchweg auf gleiche Elemente Bezug nehmen. Die Beschreibung beschreibt nicht alle Elemente der Ausführungsformen in der vorliegenden Offenbarung, und auf genaue Beschreibungen desjenigen, was in der Technik wohl bekannt ist, oder auf redundante Beschreibungen der im Wesentlichen gleichen Konfigurationen kann verzichtet werden.

[0014] Man sollte auch beachten, dass die Ausdrücke „enthalten“ oder „aufweisen“ die Gegenwart der in der Beschreibung offenbarten Elemente anzeigen, jedoch nicht die Möglichkeit ausschließen sollen, dass ein oder mehrere andere Elemente existieren oder zugefügt werden können.

[0015] In dieser Beschreibung werden die Ausdrücke „erstes“, „zweites“ usw. verwendet, um einige Komponente von anderen Komponenten zu unterscheiden, und daher sind die Komponenten nicht durch diese Ausdrücke beschränkt. Ein Ausdruck, der in der Einzahl verwendet wird, umfasst die Ausdrücke im Plural, außer dies hat im Kontext eine klar verschiedene Bedeutung. Die in den Handlungen verwendeten Bezugsnummern werden zur Einfachheit der Beschreibung verwendet und sollen nicht die Reihenfolge der Handlungen beschreiben, und die Handlungen können in einer unterschiedlichen Reihenfolge durchgeführt werden, außer es ist anders angegeben.

[0016] Nachstehend werden die Handlungsprinzipien und die Ausführungsformen der vorliegenden Offenbarung unter Bezugnahme auf die beiliegenden Zeichnungen beschrieben werden. Die vorliegende Offenbarung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Methacrylat-Blockcopolymers, insbesondere ein Verfahren zur Herstellung eines Blockcopolymers aus einem Methacrylatpolymer und einem Acrylatpolymer mit erhöhter Wärmebeständigkeit und Schlagfestigkeit mit herausragender Transparenz und Wetterbeständigkeit.

[0017] Gemäß der vorliegenden Offenbarung werden zumindest eine oder zwei Polymerisationsverfahren eingesetzt, ausgewählt aus Bulk-Polymerisation, Lösungspolymerisation, Emulsionspolymerisation und Suspensionspolymerisation, und es wird ein reversibles Additions-Fragmentierungs-Kettentransfer-Verfahren (RAFT) als ein Mechanismus für die ausgewählten zumindest ein oder zwei Polymerisationsverfahren eingesetzt. D.h., eine Terminierungsreaktion der Polymerkettenradikale wird durch Zugabe eines RAFT-Mittels minimiert, was die Koexistenz eines aktiven Zustands und eines schlafenden Zustands von wachsenden Radikalen ermöglicht.

[0018] Beim Vergleich zwischen der radikalischen Polymerisation und der RAFT-Polymerisation ist die Produktivität der radikalischen Polymerisation generell höher als diejenige der RAFT-Polymerisation, ausgedrückt als Reaktionsgeschwindigkeit. Weil jedoch eine Kupplungs-Terminierungsreaktion leicht bei wachsenden Polymerketten aufgrund einer hohen Radikalkonzentration auftreten kann, kann die Effizienz der Blockcopolymerisation verringert sein. Weil das Molekulargewicht des durch die Terminierungsreaktion hergestellten Polymers signifikant erhöht ist, kann ein Polydispersitätsindex des Polymers unnötig hoch sein. Auch kann es schwierig sein, ein gewünschtes Blockcopolymer herzustellen, wenn solche Reaktionen übermäßig auftreten. Entsprechend der vorliegenden Offenbarung kann ein Blockcopolymer wie gewünscht hergestellt werden, indem ein RAFT-Verfahren verwendet wird.

[0019] Fig. 1 ist ein Fließdiagramm, das ein Verfahren zur Herstellung eines Methacrylat-Blockcopolymers gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung veranschaulicht. Fig. 2 ist ein Konzeptdiagramm, das einen Polymerisationsprozess des Methacrylat-Blockcopolymers gemäß der Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung veranschaulicht.

[0020] Mit Bezug auf Fig. 1 und Fig. 2 umfasst ein Verfahren zur Herstellung eines Methacrylat-Blockcopolymers gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung die Handlungen (a) Zubereiten einer Polymerlösung, die einen Methacrylat-Polymerblock enthält, durch Polymerisieren eines Methacrylat-Monomers unter Verwendung eines Polymerisationsinitiators und eines reversiblen Additions-Fragmentierungs-Ketten-transfer (RAFT)-Mittels in der Gegenwart von Wasser oder eines organischen Lösungsmittels (**100** in den Fig. 1 und Fig. 2); (b) Zubereiten einer Polymerlösung, die ein einen Acrylat-Polymerblock enthaltendes Methacrylat-Diblock-Copolymer enthält, durch Zugabe eines Acrylat-Monomers und eines Styrol-Monomers zu der in der Handlung (a) hergestellten Polymerlösung (**200** in den Fig. 1 und Fig. 2); (c) Zubereiten einer Polymerlösung, die ein einen Methacrylat-Polymerblock enthaltendes Methacrylat-Triblock-Copolymer enthält, durch Zugabe eines Methacrylat-Monomers zu der in der Handlung (b) zubereiteten Polymerlösung (**300** in den Fig. 1 und Fig. 2); und (d) Gewinnen eines nach den Handlungen (b) und (c) zubereiteten Polymers und Entfernen des RAFT-Mittels, das endständig an dem Polymer vorliegt, durch Verwenden eines auf Amin basierenden organischen Materials (**400** in den Fig. 1 und Fig. 2).

[0021] Zunächst wird in der Handlung (a) das Methacrylat-Monomer unter Verwendung eines Polymerisationsinitiators und eines auf Schwefel basierenden RAFT-Mittels in der Gegenwart von Wasser oder eines organischen Lösungsmittels polymerisiert, um die Polymerlösung herzustellen, die den Methacrylat-Polymerblock enthält (**100** in den Fig. 1 und Fig. 2). Hierbei kann jegliches organisches Lösungsmittel, das gewöhnlicherweise in der Polymerisation bei Einsatz eines RAFT-Verfahrens verwendet wird, als das organische Lösungsmittel verwendet werden. Z.B. kann zumindest eines hierfür verwendet werden, das aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus 1,4-Dioxan, Toluol, Anisol, Benzol, Xylol und Dimethylformamid.

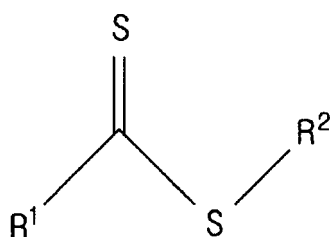
[0022] Jede Handlung der Polymerisation kann unter den gleichen Temperaturbedingungen oder verschiedenen Temperaturbedingungen innerhalb eines vorbestimmten Bereichs durchgeführt werden. Z.B. kann die Reaktionstemperatur im Bereich von 65 bis 90°C, bevorzugt 70 bis 80°C, liegen.

[0023] Zusätzlich kann zumindest eines, das ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Methylmethacrylat (MMA), Ethylmethacrylat und Cyclohexylmethacrylat, als das Methacrylat-Monomer verwendet werden, jedoch sind die verfügbaren Methacrylat-Monomere nicht hierauf beschränkt.

[0024] Auch kann der Polymerisationsinitiator entsprechend dem Lösungsmittel verwendet werden. Es kann zumindest einer der Azo-basierten Initiatoren verwendet werden, die gewöhnlich für die radikalische Polymerisation eingesetzt werden, wie z.B. Azobisisobutyronitril, 1,1'-Azobis(cyclohexancarbonitril), einem wasserlöslichen Azoinitiator VA-061 und einem wasserlöslichen Azoinitiator V-501, als auch Natriumpersulfat. Entsprechend einer Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung kann zumindest eines verwendet werden, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Kaliumpersulfat, Ammoniumpersulfat und Natriumdodecylsulfat.

[0025] Zusätzlich kann als RAFT-Mittel zumindest eines von einem Dithioester und einem Trithiocarbonat verwendet werden. Diesbezüglich umfasst der Dithioester eine durch die nachstehende Formel 1 dargestellte Verbindung.

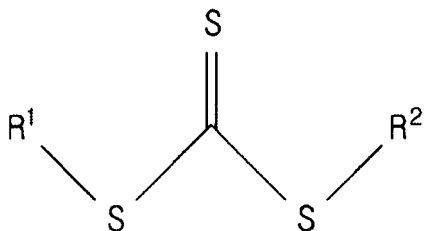
Formel 1



[0026] In Formel 1 umfasst R1 zumindest eines, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einer Alkylgruppe, einer Cycloalkylgruppe und einer Arylgruppe mit **1** bis **20** Kohlenstoffatomen, und R2 ist eine Alkylgruppe mit **1** bis **8** Kohlenstoffatomen. Zumindest ein Wasserstoffatom der Alkylgruppe von R1 oder R2 ist durch zumindest eine funktionelle Gruppe substituiert, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einer Hydroxylgruppe, einer Carboxylgruppe und einer Cyanogruppe.

[0027] Zusätzlich umfasst das Trithiocarbonat eine durch die nachstehende Formel 2 dargestellte Verbindung:

Formel 2



[0028] In Formel 2 umfasst R1 zumindest eines, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus einer Alkylgruppe, einer Cycloalkylgruppe und einer Arylgruppe mit **1** bis **20** Kohlenstoffatomen, und R2 ist eine Alkylgruppe mit **1** bis **8** Kohlenstoffatomen. Zumindest ein Wasserstoffatom der Alkylgruppe von R1 oder R2 ist durch zumindest eine funktionelle Gruppe substituiert, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einer Hydroxylgruppe, einer Carboxylgruppe und einer Cyanogruppe.

[0029] Hierbei kann der Polymerisationsinitiator und das RAFT-Mittel in einem molaren Verhältnis im Bereich von 1:5 bis 10 zugegeben werden. Wenn die Menge des RAFT-Mittels in einem molaren Verhältnis des Polymerisationsinitiators zu dem RAFT-Mittel kleiner als 5 ist, kann sich der Polydispersitätsindex des Methacrylat-Blockcopolymers erhöhen. Wenn die Menge des RAFT-Mittels in einem molaren Verhältnis des Polymerisationsinitiators zum dem RAFT-Mittel größer als **10** ist, kann sich die Produktivität, ausgedrückt als Reaktionsgeschwindigkeit, verringern. Zusätzlich können das RAFT-Mittel und das Monomer in einem molaren Verhältnis im Bereich von 1:100 bis 500 zugegeben werden. Wenn die Menge des Monomers in einem molaren Verhältnis des RAFT-Mittels zu dem Monomer kleiner als **100** ist, kann das Molekulargewicht des Methacrylat-Blockcopolymers zu klein sein. Wenn die Menge des Monomers in einem molaren Verhältnis des RAFT-Mittels zu dem Monomer größer als **500** ist, kann sich die Produktivität, ausgedrückt als Reaktionsgeschwindigkeit, verschlechtern.

[0030] Als nächstes kann das Verfahren zur Herstellung eines Methacrylat-Blockcopolymers gemäß der Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung das Zugabe eines Acrylat-Monomers und eines Styrol-Monomers zu der in der Handlung (a) zubereiteten Polymerlösung umfassen (**200** in den **Fig. 1** und **Fig. 2**), ohne die Polymerlösung des Methacrylatpolymers, die in der Handlung (a) zubereitet wurde, aus dem Reaktor zu entfernen. Das hierin verwendete Acrylat-Monomer kann zumindest eines umfassen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat und Hexylacrylat, jedoch sind die verfügbaren Acrylat-Monomere nicht hierauf beschränkt. Auch kann das Styrol-Monomer zumindest eines umfassen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Styrol, α -Methylstyrol, p-Bromstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol und o-Bromstyrol, jedoch sind die verfügbaren Styrol-Monomere nicht hierauf beschränkt.

[0031] Hierbei kann das RAFT-Mittel und eine Monomerverbindung des Acrylat-Monomers und des Styrol-Monomers in einem molaren Verhältnis im Bereich von 1:100 bis 500 zugegeben werden. Wenn die Menge der Monomerverbindung in einem molaren Verhältnis des RAFT-Mittels zu der Monomerverbindung kleiner als 100 ist, kann das Molekulargewicht des Methacrylat-Blockcopolymers zu klein sein. Wenn die Menge der Monomerverbindung in einem molaren Verhältnis des RAFT-Mittels zu der Monomerverbindung größer als 500 ist, kann sich die Produktivität, ausgedrückt als Reaktionsgeschwindigkeit, verschlechtern.

[0032] Als nächstes kann das Verfahren zur Herstellung eines Methacrylat-Blockcopolymers gemäß der Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung das Zugabe eines Methacrylat-Monomers zu der in der Handlung (b) zubereiteten Polymerlösung umfassen (**300** in den **Fig. 1** und **Fig. 2**), ohne die Polymerlösung des Methacrylat-Diblock-Copolymers, die in der Handlung (b) zubereitet wurde, aus dem Reaktor zu entfernen.

[0033] Hierbei kann das Methacrylat-Monomer zumindest eines umfassen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Methmethacrylat (MMA), Ethylmethacrylat und Cyclohexylmethacrylat, jedoch sind die verfügbaren Methacrylat-Monomere nicht hierauf beschränkt. Im Übrigen kann die Polymerisation effizienter durchgeführt werden, wenn das bei dieser Handlung verwendete Methacrylat-Monomer das gleich ist wie das Methacrylat-Monomer, das in der Handlung (a) verwendet wurde.

[0034] Ferner können das RAFT-Mittel und das Monomer in einem molaren Verhältnis im Bereich von 1:100 bis 500 zugegeben werden. Wenn die Menge des Monomers in einem molaren Verhältnis des RAFT-Mittels zum Monomer kleiner als 100 ist, kann das Molekulargewicht des Methacrylat-Blockcopolymers zu klein sein. Wenn die Menge des Monomers in einem molaren Verhältnis des RAFT-Mittels zu dem Monomer größer als 500 ist, kann sich die Produktivität, ausgedrückt als Reaktionsgeschwindigkeit, verschlechtern.

[0035] Als nächstes kann das Verfahren zur Herstellung eines Methacrylat-Blockcopolymers gemäß der Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung das Gewinnen des Methacrylat-Blockcopolymers, das nach der Handlung (b) oder (c) zubereitet worden ist, durch Niederschlagen und Entfernen eines Dispersionsstabilisators, falls erforderlich, und dann Entfernen des RAFT-Mittels, das endständig an dem Methacrylat-Blockcopolymer verbleibt, unter Verwendung eines auf Amin basierenden organischen Materials, umfassen (400 in den Fig. 1 und Fig. 2).

[0036] Das hierbei verwendete, auf Amin basierende organische Material kann zumindest eines umfassen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem primären Amin, einschließlich Propylamin, n-Butylamin, t-Butylamin, n-Hexylamin und n-Octylamin, einem sekundären Amin, einschließlich Pyridin, Pyrrolidin, Piperidin und Pyrrol, und 2 Äquivalent-Aminen, einschließlich Imidazol, Pyrimidin und Hydrazin, jedoch sind die verfügbaren auf Amin basierenden organischen Materialien nicht hierauf beschränkt.

[0037] Das Verfahren zur Herstellung des Methacrylat-Blockcopolymers gemäß der vorliegenden Offenbarung ist vorstehend beschrieben worden. Nachstehend werden Beispiele und Vergleichsbeispiele des Methacrylat-Blockcopolymers, hergestellt gemäß dem Verfahren gemäß der vorliegenden Offenbarung, zum besseren Verständnis beschrieben.

[0038] Als erstes wird ein Polymerisationsverfahren des Methacrylat-Blockcopolymers kurz beschrieben. Das Methacrylat-Monomer und das RAFT-Mittel, und der Dispersionsstabilisator, falls erforderlich, werden zu einem Reaktor zugegeben, der Wasser oder ein organisches Lösungsmittel enthält, und die Polymerisation wird durchgeführt, bis 95 % oder mehr des Methacrylat-Monomers verbraucht worden ist.

[0039] Als nächstes werden das Acrylat-Monomer und das Styrol-Monomer zu dem Reaktor zugegeben, und die Polymerisation wird durchgeführt, bis 95 % oder mehr des Acrylat-Monomers verbraucht ist. Dann wird die Polymerlösung, die das Methacrylat-Diblock-Copolymer enthält, gewonnen. Nachdem die Polymerisation durchgeführt worden ist, bis 95 % oder mehr des Acrylat-Monomers verbraucht worden ist, wird das Methacrylat-Monomer hierzu zugegeben.

[0040] Dann wird die Polymerisation weiter durchgeführt, bis 95 % oder mehr des Methacrylat-Monomers verbraucht worden sind, was darin resultiert, dass das Methacrylat-Triblock-Copolymer erhalten wird. Als nächstes wird die RAFT-Endgruppe unter Verwendung des auf Amin basierenden organischen Materials entfernt, um ein gereinigtes Polymer herzustellen.

[0041] Nachstehend werden Verfahren zur Herstellung von Methacrylat-Blockcopolymeren gemäß den Beispielen 1 bis 4 und den Vergleichsbeispielen 1 und 2 beschrieben.

Beispiel 1

[0042] Das Verfahren zur Herstellung eines Methacrylat-Blockcopolymers gemäß Beispiel 1 wird unter Verwendung eines RAFT-Verfahrens durchgeführt und umfasst einen Polymerisationsprozess zur Herstellung eines Methacrylat-Triblock-Copolymers durch Minimieren der Terminierungsreaktion von Polymer-Kettenradikalen unter Verwendung von Trithiocarbonat als RAFT-Mittel. Im Beispiel 1 wurden 100 g Wasser, 12,2 g Methacrylat, 0,8 g Natriumdodecylsulfat und 0,31 g 4-Cyano-4-[(dodecylsulfanylthiocarbonyl)sulfanyl]pentansäure (CPDA) zu einem 500 ml-Reaktor zugegeben, der mit Stickstoff gefüllt war, und hierzu wurde Kaliumpersulfat zugegeben, um die Polymerisation bei 70°C durchzuführen. Nach dem Polymerisieren des Methylmethacrylats wurden 18,7 g n-Butylacrylat und 5 g Styrol hierzu zugegeben und die Polymerisation wurde fortgesetzt. Letztlich wurden 12,2 g Methylmethacrylat hierzu zugegeben, und die Polymerisation wurde weiter fortgesetzt. Die

Polymerisation wurde durch Aussetzen unter Sauerstoff terminiert, und das Reaktionsprodukt wurde durch Ausfällung erhalten. Das Ende der Polymerkette wurde durch Zugabe von n-Butylamin zu dem erhaltenen Polymer entfernt.

BEISPIEL 2

[0043] Es wurde ein Methacrylat-Blockcopolymer auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, außer dass die Menge von Methylmethacrylat zu 15 g erhöht wurde und die Mengen von n-Butylacrylat und Styrol zu 14,2 bzw. 4 g verringert wurden.

BEISPIEL 3

[0044] Es wurde ein Methacrylat-Blockcopolymer auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, außer dass die Menge von Methylmethacrylat zu 17,5 g erhöht wurde und die Mengen von n-Butylacrylat und Styrol zu 9,7 bzw. 3 g verringert wurden.

BEISPIEL 4

[0045] Es wurde ein Methacrylat-Blockcopolymer auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, außer dass die Menge von Methylmethacrylat zu 20,9 g erhöht wurde und die Mengen von n-Butylacrylat und Styrol zu 6,2 bzw. 2 g verringert wurden.

VERGLEICHBSBEISPIEL 1

[0046] Es wurde ein Methacrylat-Blockcopolymer auf die gleiche Weise wie in der anfänglichen Handlung des Beispiels 1 polymerisiert.

VERGLEICHBSBEISPIEL 2

[0047] Methylmethacrylat wurde auf die gleiche Weise wie in der anfänglichen Handlung des Beispiels 1 polymerisiert, außer dass keine 4-Cyano-4-[(dodecylsulfanylthiocarbonyl)sulfanyl]pentansäure (CPDA) zugegeben wurde.

[0048] Die Parameter der erhaltenen Polymere, die gemäß den Beispielen 1 bis 4 und der Vergleichsbeispiele 1 und 2 hergestellt worden waren, wurden auf die folgende Weise untersucht.

MESSUNG DES MOLAREN VERHÄLTNISSES

[0049] Die molaren Verhältnisse von n-Butylacrylat zu Methylmethacrylat wurden unter Verwendung von magnetischer Kernspinresonanz (Varian VXR-Unity NMR 400 MHz) analysiert.

ZAHLENGEMITTELTES MOLEKULARGEWICHT

[0050] Die zahlengemittelte Molekulargewichte wurden unter Verwendung einer Gelpermeationschromatographievorrichtung gemessen (Waters **1515** HPLC-Pumpe, Waters **2415**-Differentialrefraktometer). Die Messungen wurden unter Verwendung von zwei Säulen (Shodex GPC K-803, 804) und Chloroform als ein Lösungsmittel in einer Geschwindigkeit von 1 ml/min bei 35°C durchgeführt. Es wurde eine Kalibration unter Verwendung von Polymethylmethacrylat-Standards durchgeführt.

GLASÜBERGANGSTEMPERATUR

[0051] Die Glasübergangstemperaturen in der Proben wurden mittels Differenzkalometrie (Perkin Elmer Jade DSC) gemessen. Es wurden 15 mg von jeder Probe genommen, und die Glasübergangstemperatur hiervon wurde durch Wiederholen eines Prozesses, in dem die Temperatur in einer Geschwindigkeit von 10°C/min zwischen -50°C und 150°C erhöht wurde, zweimalig gemessen.

IZOD-SCHLAGFESTIGKEIT

[0052] Es wurden Proben in der Form von ASTM **D256** hergestellt, wobei eine Teststück-Injektionsformvorrichtung (Lab Companion) verwendet wurde, ohne eine Extrusion durchzuführen. Es wurde ein Mittelwert für

jede Probe durch Durchführen der Schlagfestigkeitstests fünfmal unter Verwendung eines Schlagfestigkeitstesters erhalten (QMESYS QM700A). Alle Tests wurden durchgeführt, nachdem eine Kerbe auf jede Probe geschnitten worden war.

CHARPY-SCHLAGFESTIGKEIT

[0053] Es wurden Proben in der Form ISO1791/eU hergestellt, wobei eine Form und eine Heißpresse (Lab Companion) verwendet wurden, ohne eine Extrusion durchzuführen. Es wurde ein Mittelwert für jede Probe erhalten, in dem die Schlagfestigkeitstests fünfmal unter Verwendung eines Schlagfestigkeitstesters (QMESYS QM700A) verwendet wurden. Es wurden keine Kerben auf den Proben geschnitten.

[0054] Die Untersuchungsergebnisse der Parameter der Methacrylat-Blockcopolymere, die in den Beispielen 1 bis 4 und den Vergleichsbeispielen 1 und 2 hergestellt worden waren, sind nachstehend in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3	Bsp. 4	Vgl.- Bsp. 1	Vgl.- Bsp. 2
Molares Verhältnis von [n-Butylacrylat]/[Methylmethacrylat]	0.47	0.32	0.21	0.17	0	0
Gegenwart oder Abwesenheit eines RAFT-Mittels	○	○	○	○	○	X
Zahlengemitteltes Molekulargewicht	60500	71000	80000	88000	99400	90100
Glasübergangstemperatur (n-Butylacrylat/Methacrylate)	-33/117	-33/122	-35/122	-38/119	125	102
Izod-Schlagfestigkeit (J/m)	268.8	18.4	16.6	15.1	9.7	9.4
Charpy-Schlagfestigkeit (KJ/m ²)	41	30	22	19	15	15

[0055] Bezüglich Tabelle 1 sind die Glasübergangstemperaturen in den Proben, die gemäß den Beispielen 1 bis 4 hergestellt wurden, im Bereich von etwa -38°C bis -33°C beobachtet worden, im Vergleich zu der Probe, die gemäß Vergleichsbeispiel 1 zubereitet wurde, worin n-Butylacrylat nicht verwendet worden war.

[0056] Ferner wiesen die Proben der Beispiele 1 bis 4 niedrigere Glasübergangstemperaturen als die Glasübergangstemperatur von 125°C der Probe des Vergleichsbeispiels 1 auf, worin n-Butylacrylat nicht verwendet wurde, und besaßen eine höhere Izod-Schlagfestigkeit als die Probe des Vergleichsbeispiels 1. Anders ausgedrückt, wurden eine hohe Glasübergangstemperatur und eine niedrige Schlagfestigkeit beobachtet, sogar wenn ein RAFT-Mittel verwendet wurde, wenn keine Blockcopolymerisation durchgeführt worden war, wie in Vergleichsbeispiel 1.

[0057] Es wurde auch bestätigt, dass die Proben, die gemäß den Beispielen 1 bis 4 hergestellt worden waren, höhere Glasübergangstemperaturen und höhere Izod-Schlagfestigkeiten aufwiesen, als die Probe, die gemäß Vergleichsbeispiel 2 zubereitet worden war, worin kein RAFT-Mittel verwendet worden war.

[0058] Da die Proben der Beispiele 1 bis 4 keiner Extrusion unterzogen wurden, kann erwartet werden, dass die Schlagfestigkeiten hiervon durch Extrusion und Injektionsformen bei hohem Druck weiter verbessert werden.

[0059] Fig. 3 zeigt die ¹H-NMR-Messergebnisse der Probe des Beispiels 1. Wie man aus Fig. 3 ersieht, kann bestätigt werden, dass die Probe des Beispiels 1 nicht nur Methylmethacrylat, sondern auch n-Butylacrylat enthält. Weil die chemischen Strukturen von Methylmethacrylat und n-Butylacrylat sich nicht signifikant voneinander unterscheiden, überlappen generell viele Peaks in den ¹H-NMR-Messergebnissen. Weil jedoch der intrinsische Peak von n-Butylacrylat bei etwa 4,08 im ¹H-NMR-Messergebnis beobachtet wird und der intrinsische Peak von Methylmethacrylat bei etwa 3,68 beobachtet wird, kann das molare Verhältnis von [n-Butylacrylat]/[Methylmethacrylat] der Probe des Beispiels 1 durch Berechnen des Integralverhältnisses der Peaks erhalten werden.

[0060] Wie aus der vorstehenden Beschreibung ersichtlich ist, kann mit dem Verfahren zur Herstellung des Methacrylat-Blockcopolymers gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung ein Methacrylat-Blockcopolymer mit exzellenter Wärmebeständigkeit und Schlagfestigkeit mit hoher Transparenz und herausragender Wetterbeständigkeit bereitgestellt werden. Das Methacrylat-Blockcopolymer, das gemäß dem Verfahren der vorliegenden Offenbarung hergestellt ist, kann für innere und äußere Materialien für Fahrzeuge, Gebäude und elektronische Vorrichtungen als auch für optische Materialien verwendet werden.

[0061] Obwohl einige Ausführungsformen des Verfahren zur Herstellung eines Methacrylat-Blockcopolymers gemäß den Ausführungsformen der vorliegenden Offenbarung gezeigt und beschrieben worden sind, wird der Fachmann verstehen, dass Veränderungen an diesen Ausführungsformen durchgeführt werden können, ohne vom Prinzip und Geist der Offenbarung abzuweichen, deren Umfang in den Ansprüchen und in ihren Äquivalenten definiert ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Methacrylat-Blockcopolymers, wobei das Verfahren die Handlungen umfasst:

(a) Zubereiten einer ersten Polymerlösung, die einen Methacrylat-Polymerblock umfasst, durch Polymerisieren eines Methacrylat-Monomers unter Verwendung eines Polymerisationsinitiators und eines reversiblen Additions-Fragmentierungs-Kettentransfer (RAFT)-Mittels in der Gegenwart von Wasser eines organischen Lösungsmittels;

(b) Zubereiten einer zweiten Polymerlösung, die ein einen Acrylat-Polymerblock enthaltendes Methacrylat-Diblock-Copolymer umfasst, durch Zugabe eines Acrylat-Monomers und eines Styrol-Monomers zu der in Handlung (a) zubereiteten Polymerlösung;

(c) Zubereiten einer dritten Polymerlösung, die ein einen Methacrylatpolymer-Block enthaltendes Methacrylat-Triblock-Copolymer umfasst, durch Zugabe eines Methacrylat-Monomers zu der in der Handlung (b) zubereiteten Polymerlösung; und

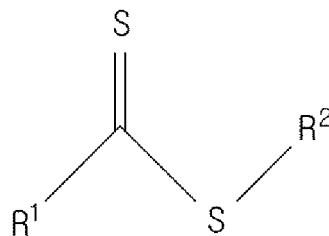
(d) Gewinnen eines Polymers, das nach den Handlungen (b) und (c) zubereitet worden ist, und Entfernen des RAFT-Mittels, das endständig an dem Polymer vorliegt, unter Verwendung eines auf Amin basierenden organischen Materials.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, worin das in der Handlung (d) gewonnene Polymer 60 bis 90 Gew.% des Methacrylat-Monomers, 10 bis 40 Gew.% des Acrylat-Monomers und 0,1 bis 10 Gew.% des Styrol-Monomers umfasst, bezogen auf das Gesamtgewicht des in der Handlung (d) gewonnenen Polymers.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, worin das in der Handlung (a) verwendete RAFT-Mittel mindestens eines umfasst, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Dithioestern und Thrithiocarbonaten.

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, worin der Dithioester eine durch die nachstehende Formel 1 dargestellte Verbindung umfasst:

Formula 1

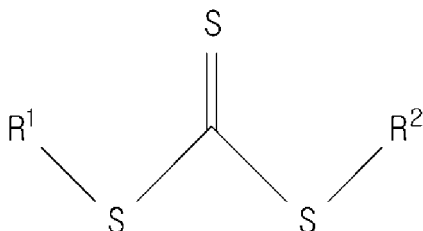


worin R1 mindestens eines umfasst, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einer Alkylgruppe, einer Cycloalkylgruppe und einer Arylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, und R2 eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist,

worin mindestens ein Wasserstoffatom der Alkylgruppe von R1 oder R2 durch mindestens eine funktionelle Gruppe ersetzt ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einer Hydroxylgruppe, einer Carboxylgruppe und einer Cyanogruppe.

5. Verfahren gemäß Anspruch 3, worin das Trithiocarbonat eine durch die nachstehende Formel 2 dargestellte Verbindung umfasst:

Formel 2



worin R1 mindestens eines umfasst, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einer Alkylgruppe, einer Cycloalkylgruppe und einer Arylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, und R2 eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist,

worin mindestens ein Wasserstoffatom der Alkylgruppe von R1 oder R2 durch mindestens eine funktionelle Gruppe ersetzt ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einer Hydroxylgruppe, einer Carboxylgruppe und einer Cyanogruppe.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, worin das molare Verhältnis des RAFT-Mittels zu jedem von dem Methacrylat-Monomer der Handlung (a), dem Acrylat-Monomer und dem Styrol-Monomer der Handlung (b) und dem Methacrylat-Monomer der Handlung(c) im Bereich von 1:100 bis 500 liegt.

7. Verfahren gemäß Anspruch 1, worin das molare Verhältnis des RAFT-Mittels zu dem Polymerisationsinitiator im Bereich von 1:5 bis 10 liegt.

8. Verfahren gemäß Anspruch 1, worin die in den Handlungen (a) und (c) verwendeten Methacrylat-Monomere mindestens eines umfassen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Methylmethacrylat (MMA), Ethylmethacrylat und Cyclohexylmethacrylat.

9. Verfahren gemäß Anspruch 1, worin das in der Handlung (b) verwendete Acrylat-Monomer mindestens eines umfasst, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat und Hexylacrylat, und

das Styrol-Monomer mindestens eines umfasst, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Styrol, α -Methylstyrol, p-Bromstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol und o-Bromstyrol.

10. Verfahren gemäß Anspruch 1, worin das auf Amin basierende organische Material, das in der Handlung (d) verwendet wird, mindestens eines umfasst, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem primären Amin, umfassend Propylamin, n-Butylamin, t-Butylamin, n-Hexylamin und n-Octylamin, einem sekundären Amin, umfassend Pyridin, Pyrrolidin, Piperidin und Pyrrol, und 2 Äquivalent-Aminen, umfassend Imidazol, Pyrimidin und Hydrazin.

11. Verfahren gemäß Anspruch 1, worin der Polymerisationsinitiator mindestens eines umfasst, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Azobisisobutyronitril, 1,1'-Azobis(cyclohexancarbonitril), einem wasserlöslichen Azoinitiator VA-061, einem wasserlöslichen Azoinitiator V-501, Natriumpersulfat, Kaliumpersulfat, Ammoniumpersulfat und Natriumdodecylsulfat.

Es folgen 3 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1

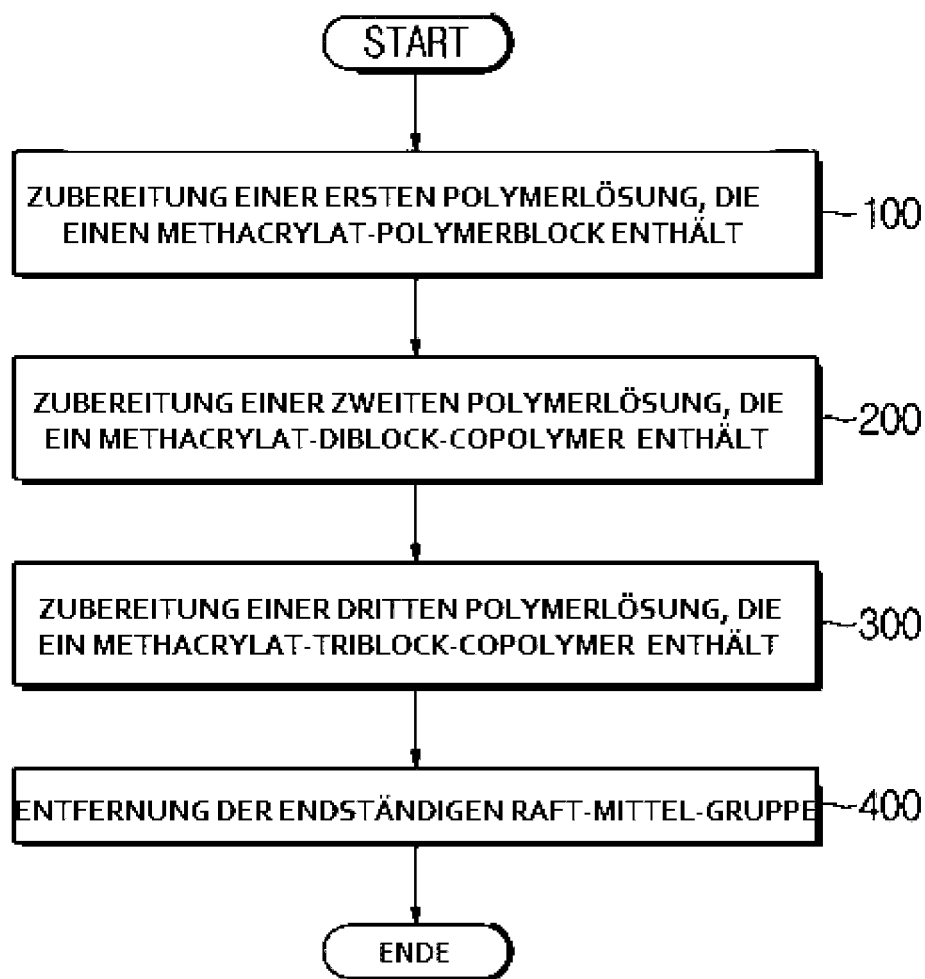


FIG. 2

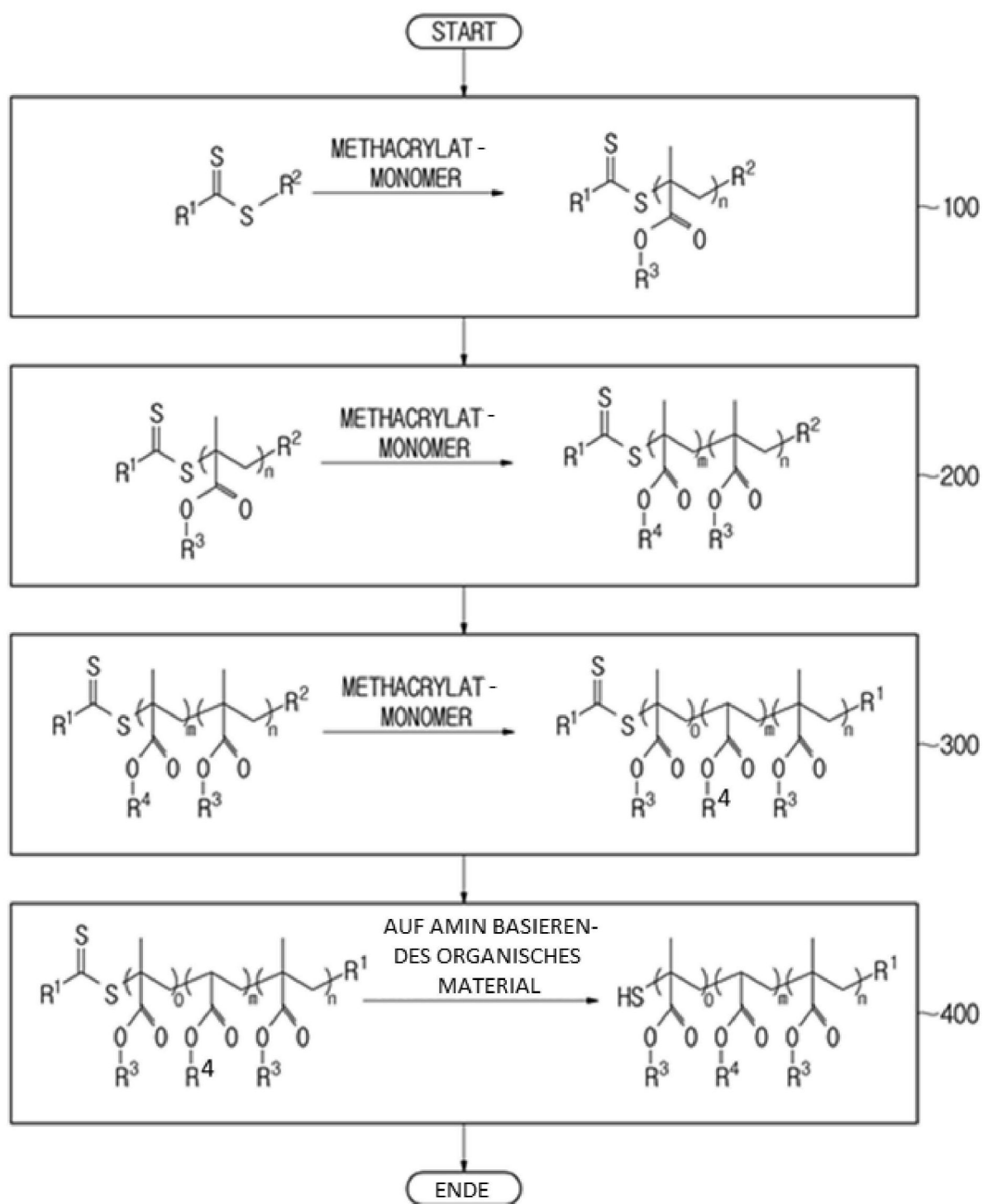


FIG. 3

