



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 602 10 326 T2 2006.08.24

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 442 079 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 602 10 326.6

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/EP02/11513

(96) Europäisches Aktenzeichen: 02 785 215.1

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2003/035752

(86) PCT-Anmeldetag: 14.10.2002

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 01.05.2003

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 04.08.2004

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 29.03.2006

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 24.08.2006

(51) Int Cl.⁸: C08L 53/02 (2006.01)
C08K 5/07 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

01203974 18.10.2001 EP

(73) Patentinhaber:

KRATON Polymers Research B.V., Amsterdam, NL

(74) Vertreter:

Stolmár, Hinkelmann & Partner GbR, 80331
München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR

(72) Erfinder:

MUYLDERMANS, Xavier, B-1348
Ottignies-Louvain-La-Neuve, BE; ROUMACHE,
Olivier, B-1348 Ottignies-Louvain-La-Neuve, BE

(54) Bezeichnung: FESTE HÄRTBARE POLYMERZUSAMMENSETZUNG

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 eingelebt, 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**Gebiet der Erfindung**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine feste härtbare Polymerzusammensetzung. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Härtung der festen härtbaren Polymerzusammensetzung, das Erzeugnis dieses Verfahrens und Gegenstände, die die feste härtbare Polymerzusammensetzung oder die gehärtete Polymerzusammensetzung enthalten, wie zum Beispiel Druckplatten.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Thermoplastische Elastomere sind aus dem Stand der Technik gut bekannt und viele thermoplastische Elastomere sind handelsüblich. Eine wichtige Klasse thermoplastischer Elastomere ist die Klasse der styrolhaltigen Blockcopolymere. Diese Blockcopolymere sind typischerweise durch mindestens zwei Polymerblöcke aus hauptsächlich polymerisierten monovinylaromatischen Kohlenwasserstoffmonomeren charakterisiert, die durch mindestens einen elastomeren Polymerblock getrennt sind, wie zum Beispiel ein Polyolefin oder ein (n optional hydrierter) Polymerblock aus hauptsächlich polymerisierten konjugierten Dienmonomeren. Ihr Verhalten wird auf der Basis der so genannten Domänen-Theorie erklärt, bei der die poly(monovinylaromatischen Kohlenwasserstoff) Polymerblöcke sich zusammenlagern und die elastomeren Polymerblöcke eine separate Gummiphase bilden, die die Matrix ist.

[0003] Beim Erwärmen eines styrolhaltigen Blockcopolymers über die Glasübergangstemperatur der poly(monovinylaromatischen Kohlenwasserstoff) Blöcke (ungefähr 95 °C im Falle von Polystyrol) bleibt aufgrund des Nicht-Newtonischen Verhaltens der Schmelze die Viskosität und die Elastizität des Blockcopolymers hoch im Vergleich zu einem Homopolymer mit demselben Molekulargewicht. Dieses Verhalten ist auf die Fortdauer einer Zweiphasen „Domänen“-Struktur zurückzuführen, die unterhalb der so genannten Ordnung-Unordnung-Übergangstemperatur gefunden wird. In einer derartigen Domänenstruktur kann das Fließen nur durch die poly(monovinylaromatischen Kohlenwasserstoff) Polymerblöcke des aus den Domänen herausgezogenen Blockcopolymers stattfinden.

[0004] Selektiv hydrierte Blockcopolymere, die mindestens zwei größtenteils nicht hydrierte poly(monovinylaromatische Kohlenwasserstoff) Blöcke, zum Beispiel Polystyrolblöcke, enthalten, die durch mindestens einen teilweise bis vollständig hydrierten konjugierten Dienblock getrennt sind, weisen aufgrund ihrer extremen Segmentinkompatibilität sehr hohe und sehr Nicht-Newtonische Viskositäten auf. Dementsprechend ist die Verarbeitung schwierig und muss unter Hochscherungsbedingungen stattfinden.

[0005] Bei den meisten praktischen Anwendungen werden die hydrierten styrolhaltigen Blockcopolymere mit anderen Bestandteilen gemischt, die mit der Gummiphase kompatibel sind (wie paraffinische Weichmacher oder hydrierte Stoffe zur Erhöhung der Klebrigkeits) oder mit der poly(vinylaromatischen Kohlenwasserstoff) Phase kompatibel sind (wie PS-Harze mit niedrigem Molekulargewicht) oder die einfach leicht mit dem Blockcopolymersystem dispergiert werden können (wie CaCO₃-Füllstoffe oder Polypropylen).

[0006] Viele Anwendungen erfordern elastomere Systeme, die in verschiedenen Schritten ihrer Lebensdauer drei völlig unterschiedliche Sätze von Eigenschaften zeigen:

- 1) Das erste Verhalten ist typischerweise eines mit geringer Viskosität in Gegenwart oder Abwesenheit von guten Lösungsmitteln. Dieses Verhalten wird typischerweise während der Misch- und Verarbeitungsphasen benötigt.
- 2) Das zweite Verhalten kann mit ‚fest und noch verarbeitbar und/oder löslich‘ zusammengefasst werden. ‚Fest‘ ist hier so definiert, dass es seine Form während eines akzeptablen Zeitrahmens (zum Beispiel mehrere Tage oder Wochen) behält, sobald es nur geringen Belastungen ausgesetzt ist. Dieses Verhalten wird typischerweise während der Lagerungsphase und nach jeder Formungsphase benötigt.
- 3) Das dritte Verhalten ist direkt mit der Endanwendungsphase verbunden. Das Material muss typischerweise das Verhalten eines Feststoffs sowie eine hohe Beständigkeit gegen Belastung, Temperatur, Lösungsmittel, Tageslicht, Luft und Ozon ... zeigen.

[0007] Herkömmliche thermoplastische Materialien weisen keinen Unterschied zwischen 2) und 3) auf, während beim Duroplast nicht 1) von 2) getrennt ist. Als Folge davon weisen Thermoplaste einen Kompromiss der Eigenschaften 1) bis 3) auf, während Duroplaste einen Kompromiss zwischen 1) und 2) bilden müssen. Mit anderen Worten, Systeme mit einfacher Verarbeitung und akzeptabler Temperatur sind entweder in ihrer Temperaturbeständigkeit und/oder ihrer Quellbeständigkeit (Thermoplaste) eingeschränkt oder auch durch ihre

Trübung eingeschränkt, ein Feststoffverhalten zu zeigen, obwohl sie noch bearbeitbar sind (Duroplaste).

[0008] Der herkömmliche Weg, sowohl die Vorteile der thermoplastischen Elastomere als auch Duroplastgummi zu erhalten, besteht in der Härtung eines thermoplastischen Elastomers sobald alle Verarbeitungs- und Formungsschritte beendet sind. Zum Erhalten eines hoch differenzierten gehärteten Systems erfordert diese Methode typischerweise ein reaktives thermoplastisches Elastomer wie die Verwendung eines ungesättigten Gummis und die Verwendung von Härtungsmitteln. Diese Systeme sind typischerweise nach der Härtungsreaktion noch immer reaktiv/instabil und sie können nicht einer aggressiven Umgebung in Gegenwart von UV-Licht, Ozon und/oder hohen Temperaturen widerstehen. Beispiele derartiger Systeme können in der US-A-2002/001775, US-A-5,972,565, US-A-5,948,594, US-A-5,512,419, EP-A-0,467,136, EP-A-4,894,315, US-A-5,472,824, US-A-5,112,725, US-A-4,959,285, US-A-4,320,188, US-A-4,430,417, JP-A-55/121-445 und US-A-4,162,919 gefunden werden.

[0009] Dementsprechend wäre es wünschenswert, wenn eine Polymerzusammensetzung gefunden werden könnte, die in der Lage ist, die Viskosität styrolhaltiger Blockcopolymere während der Verarbeitung zu vermindern, ohne deren Feststoffcharakter bei Raumtemperatur zu ändern und vorzugsweise in der Lage ist, gute Hochtemperatur-eigenschaften und Lösungsmittelbeständigkeit bei der Endanwendung zu verleihen, während sie vorzugsweise andere nützliche Eigenschaften der Polymerzusammensetzung beibehält.

[0010] Diese Entdeckung sollte von großem Interesse für Endanwendungen, wie Gummimassen und Dichtungsmassen sein. Unter anderem sind mögliche Anwendungen: Klebstoffe und Beschichtungen.

[0011] Eine feste härtbare Polymerzusammensetzung, die die vorstehenden Eigenschaften zeigt, wäre insbesondere als gummiartige Masse im Bereich von Druckplatten, zum Beispiel im Bereich von Flexodruckplatten interessant.

[0012] Eine auf einer photohärtbaren Mischung basierende Druckplatte kann bis zu 80 % an ungesättigtem SIS (Styrol-Isopren-Styrol)- oder SBS (Styrol-Butadien-Styrol)-Copolymer und beinahe 15 an Acrylatmonomeren mit einem Photoinitiator, UV-Stabilisator, Weichmachern, usw. enthalten.

[0013] Das den Druck repräsentierende Relief wird durch eine Maske in der Platte UV gehärtet und ein Waschschritt in Lösungsmitteln, der die nicht gehärteten Teile entfernt, enthüllt die letztendliche Platte.

[0014] Derzeit gibt es einen Trend zur Herstellung einer neuen Generation von Druckplatten mit erhöhter Stabilität gegen UV Licht, Ozon und Lösungsmitteln. Zum Beispiel neigen Druckplatten aus dem Stand der Technik dazu, nach Gebrauch zu brechen oder klebrig zu werden, sobald sie in einer UV und/oder Ozon enthaltenden Umgebung verwendet werden. Daher sind die idealerweise verwendeten Polymere thermoplastische Elastomere, die auf einem poly(monovinylaromatischen Kohlenwasserstoff) Block A und einer größtenteils gesättigten elastomeren Kohlenwasserstoffkette basieren. Da die elastomere Kette gesättigt ist, ist das Polymer gegen Temperatur, Ozon und UV-Licht hoch stabil. Diese Stabilität hat jedoch zur Folge, dass diese Art von Polymer mit herkömmlichen gummihärtenden Systemen sehr schwierig zu härtten ist.

[0015] Die US-A-4 151 057 offenbart eine durch Elektronenstrahl gehärtete Klebstoffzusammensetzung, die eine gute Kohäsionsfestigkeit bei hohen Temperaturen mit guter Scherfestigkeit und Lösungsmittelbeständigkeit besitzt. Der Klebstoff ist ein hydriertes styrolhaltiges Blockcopolymer, das ein Harz zur Erhöhung der Klebrigkeit und (Meth)acrylatester enthält. Die Klebstoffe sind insbesondere zur Zubereitung als 100 % Heißschmelzklebstoffe geeignet, da sie ausreichende Verarbeitungsviskositäten und eine gute Topfzeit von bis zu mehreren Stunden bei einer Verarbeitungstemperatur von ungefähr 150 °C liefern.

[0016] Die EP-A-0 336 154 offenbart einen polymerisierbaren Klebstoffprimer, der Ester und Methacrylsäure, monomerlösliches Elastomer, ein Elastomerharz und einen Photoinitiator umfasst.

[0017] Eine Mischung aus Isobutylmethacrylat 72.0, 1,4-Butandioldimethacrylat 5.0, SEBS/SEPS 10, Ketonharz 5.0 und Pigmentfüllstoffen 8,0 %, enthaltend ein Arylketon als Photoinitiator wurde auf EPDM aufgetragen und durch UV-Licht gehärtet. Desgleichen offenbart die EP-A-0,454,359 photohärtbare Copolymerzusammensetzungen, die für Dichtungsmassen, Beschichtungen und geformte Gegenstände verwendet werden und die von flüssiger Beschaffenheit sind (das heißt, als leicht bearbeitbare Lösung oder alternativ dazu als homogene Mischung). Die JP-A-2002/060,407 ist ein weiteres Beispiel einer flüssigen Zusammensetzung. Überdies werden in beiden Verweisstellen relativ hohe Mengen an Monomer verwendet.

[0018] Keine dieser Veröffentlichungen bietet eine Lösung des hier vorstehend erwähnten Problems von Druckplatten. In der Tat zeigt das System entweder keine ausreichende Quellbeständigkeit, während es ausreichende Weichheit behält, oder das flüssige System besitzt nicht das benötigte Feststoffverhalten (Maßbeständigkeit), das für den Formungs- und/oder Lagerungsschritt benötigt wird.

[0019] Es besteht daher noch immer ein Bedarf zur Entwicklung einer festen härtbaren Polymerzusammensetzung, die es gestattet, eine Lösung für die vorstehenden Nachteile, insbesondere für das Quellproblem zu finden.

Zusammenfassung der Erfindung

[0020] Überraschend wurde festgestellt, dass gut gewählte reaktive Verbindungen sich, sobald sie zu den vorstehend erwähnten thermoplastischen Blockcopolymeren gegeben wurden, als Verarbeitungshilfe während der Verarbeitungsphase, als Gummi-Weichmacherhilfe ohne negative Auflösungswirkungen bei Raumtemperatur verhalten können, wodurch dem Polymer in diesen Zuständen das Beibehalten eines Feststoffverhaltens erlaubt wird, und schließlich als kompatibler stabiler gehärteter Gummi nach Polymerisation verhalten können. Mit diesen festen härtbaren Polymerzusammensetzungen war es möglich, Druckplatten zum Flexodruck herzustellen, die nicht länger quellen oder nur eine geringe Quellung aufweisen.

[0021] Dementsprechend betrifft die vorliegende Erfindung eine feste härtbare Polymerzusammensetzung, umfassend

- (i) ein thermoplastisches Blockcopolymer, enthaltend wenigstens zwei Polymerblöcke A, die durch wenigstens einen Polymerblock B getrennt sind, worin jeder Polymerblock A hauptsächlich ein poly(monovinylaromatischer Kohlenwasserstoff) Block ist, und der Polymerblock B hauptsächlich ein gesättigter elastomerer Kohlenwasserstoffpolymerblock ist;
- (ii) von 10 bis 60 Gew-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymerblocks B und aller damit kompatiblen Verbindungen, ausgewählt aus (ii), (iii), (v) und (vii), aber weniger als 1,5-mal die Menge in Gewicht/Gewicht im Vergleich zu dem thermoplastischen Blockcopolymer (i) von
 - einer polymerisierbaren monofunktionellen Verbindung (I), die mit dem Polymerblock B kompatibel ist, oder
 - einer Zusammensetzung (II) von polymerisierbaren funktionellen Verbindungen, wobei die Zusammensetzung (II) mit dem Polymerblock B kompatibel ist und wenigstens eine monofunktionelle Verbindung (I) umfasst und bis zu 30 Gew-% der Zusammensetzung (II) von einer oder mehreren multifunktionellen härtbaren Verbindungen (III) und worin die polymerisierbare monofunktionelle Verbindung (I) oder die Zusammensetzung (II) einen Löslichkeitsparameter im Bereich von 15,3 bis 17,8 (MPa)^{1/2} (gemäß den Standards ISBN 0-471-81244.7) aufweist;
 - (iii) wahlweise bis zu 15 Gewichtsteile auf 100 Gewichtsteile des Bestandteils (ii) eines Initiators, der wenigstens teilweise mit dem Polymerblock B und/oder dem Bestandteil (ii) kompatibel ist;
 - (iv) wahlweise ein Polyolefinpolymer;
 - (v) wahlweise bis zu 400 Gewichtsteile auf 100 Gewichtsteile der Polymerblöcke B eines Weichmachers, der mit dem Polymerblock B kompatibel ist und mit den Polymerblöcken A inkompatibel ist;
 - (vi) wahlweise ein aromatisches Harz, das mit den Polymerblöcken A kompatibel ist und mit dem Polymerblock B inkompatibel oder nur teilweise kompatibel ist, und
 - (vii) wahlweise bis zu 200 Gewichtsteile auf 100 Gewichtsteile der Polymerblöcke B eines Harzes zur Erhöhung der Klebrigkeit, das mit den Polymerblöcken B kompatibel ist und größtenteils mit dem Endblock A inkompatibel ist.

[0022] Die „feste härtbare Polymerzusammensetzung“ kann durch ihr viskoelastisches Verhalten von einem flüssigen System unterschieden werden. Ein flüssiges System wird zum Beispiel eine von weniger als 1000 Pa·s, entsprechend der Messung durch DMA, aufweisen, wohingegen die Viskoelastizität eines Feststoffs mehr als 10.000 Pa·s und ein Tangensdelta unterhalb von 1 aufweist. Die letzteren Kriterien bedeuten, dass das viskoelastische Material bei 1 Hz mit 0,1 % Deformation bei 25 °C (wie mit RDAll aus Rheometriebestimmungen) elastischer (wie Feststoffe) als viskos (wie Flüssigkeiten) ist.

[0023] Die polymerisierbare monofunktionelle Verbindung (I) ist mit dem Polymerblock B zumindest teilweise kompatibel, vorzugsweise kompatibel. Mit dem Härtten bildet die monofunktionelle polymerisierbare Verbindung ein Harz, das typischerweise mit dem Polymerblock kompatibel ist und der gehärteten Polymerzusammensetzung vorzugsweise gute Hochtemperatureigenschaften verleiht. In einer bevorzugten Ausführungsform ist die gehärtete Polymerzusammensetzung typischerweise noch thermoplastisch.

[0024] Für die Zwecke der vorliegenden Beschreibung kann die Kompatibilität zwischen zwei Bestandteilen über die Transparenz und makroskopische Homogenität einer Mischung der zwei betrachteten Bestandteile bei ihrem in der Formulierung verwendeten Gewichtsverhältnis und bei Raumtemperatur bewertet werden. Eine derartige Mischung soll kompatibel sein, wenn sie transparent ist und es kein Ausbluten oder makroskopische Trennung von einem Bestandteil aus der Mischung gibt. Im Gegensatz dazu sollen zwei Bestandteile inkompatibel sein, wenn die Mischung ein nicht transparentes (das heißt milchiges) Aussehen aufweist und/oder wenn mindestens ein Bestandteil eine makroskopische augenscheinliche Neigung zum Ausbluten aus der Mischung aufweist. Dieses Kompatibilitätskonzept wurde in der US-A-3,917,607 und US-A-5,472,824 beschrieben.

[0025] Für den Zwecke der vorliegenden Beschreibung ist ein Bestandteil als „B-Phasenbestandteil“ definiert, wenn er mit dem Mittelblock B oder wenn er wenigstens mit einer Mischung, bestehend aus einem B-Block und B-kompatiblen Bestandteilen in dem in der betrachteten Formulierung vorkommenden Verhältnis, kompatibel ist.

[0026] Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer festen gehärteten Polymerzusammensetzung, das zum Beispiel das radikalische Polymerisieren der polymerisierbaren monofunktionellen Verbindung(en) in der härtbaren Polymerzusammensetzung umfasst.

[0027] Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin eine feste gehärtete Zusammensetzung, die durch Härtung der härtbaren Polymerzusammensetzung, wie hier beschrieben ist, erhältlich ist. Zusätzlich betrifft die vorliegende Erfindung Gegenstände, die die feste härtbare Polymerzusammensetzung oder die gehärtete Polymerzusammensetzung enthalten. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist der Gegenstand eine beim Flexodruck verwendete Druckplatte mit dem Vorteil, dass sie nicht/wenig quellt und eine gute UV- und Ozonbeständigkeit aufweist.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0028] Der Polymerblock A ist hauptsächlich ein poly(monovinylaromatischer Kohlenwasserstoff) Block. Für den Zweck der vorliegenden Erfindung bedeutet „hauptsächlich“ in Bezug auf den Polymerblock A, dass der Polymerblock A mindestens zu 75 Gew-%, vorzugsweise mindestens zu 90 Gew-% aus monovinylaromatischem Kohlenwasserstoff besteht. Der Rest des Blocks ist typischerweise ein polymerisiertes olefinisches Monomer (dessen Definition andere Vinylverbindungen und Diene umfasst). Der Polymerblock A besteht bevorzugter im Wesentlichen aus demselben polymerisierten Monomer, das heißt, dass der Polymerblock A bevorzugter zu mindestens 95 Gew-% aus einem monovinylaromatischen Kohlenwasserstoff besteht. Der Polymerblock A besteht besonders bevorzugt zu 100 Gew-% aus einem monovinylaromatischen Kohlenwasserstoff.

[0029] Der monovinylaromatische Kohlenwasserstoff wird vorzugsweise aus der Gruppe aus Styrol, C₁-C₄-Alkylstyrol und C₁-C₄-Dialkylstyrol, insbesondere Styrol, α-Methylstyrol, o-Methylstyrol oder p-Methylstyrol, 1,3-Dimethylstyrol, p-tert-Butylstyrol oder Mischungen davon, bevorzugter Styrol oder α-Methylstyrol, besonders bevorzugt Styrol ausgewählt.

[0030] Der Polymerblock B ist ein gesättigter elastomerer Kohlenwasserstoffpolymerblock. Er kann ein Polyolefin sein, an das die Blöcke A gepropft wurden. Der Polymerblock B basiert vorzugsweise auf einem hydrierten hauptsächlich poly(konjugierten Dien) Block. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung bedeutet „hauptsächlich“ in Bezug auf den Polymerblock B, dass der Polymerblock B vor der Hydrierung mindestens zu 70 Gew-% oder mindestens zu 90 Gew-% aus einem konjugierten Dien besteht. Der Rest des Blocks ist ein monovinylaromatischer Kohlenwasserstoff. Der Polymerblock B besteht bevorzugter im Wesentlichen aus demselben polymerisierten Monomer, das heißt, dass der Polymerblock B vor der Hydrierung bevorzugter mindestens zu 95 Gew-% aus einem konjugierten Dien besteht. Der Polymerblock B besteht besonders bevorzugt zu 100 Gew-% aus einem hydrierten poly(konjugierten Dien) Block.

[0031] Das konjugierte Dien wird vorzugsweise aus konjugierten Dienen, die von 3 bis 24 Kohlenstoffatome, bevorzugter von 3 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten, insbesondere aus Butadien oder Isopren ausgewählt. Ist das konjugierte Dien Butadien, so vorzugsweise ein wesentlicher Teil des Butadiens eher über 1,2-Addition als 1,4-Addition polymerisiert. Die Menge an Butadien, das über 1,2-Addition polymerisiert wird beträgt vorzugsweise mindestens 25 % der Gesamtmenge an polymerisiertem Butadien. In anderen Worten, beträgt der so genannte 1,2-Vinylgehalt vor der Hydrierung vorzugsweise mindestens 25 und liegt bevorzugter im Bereich von 30 bis 90 %. Gemäß bevorzugten Ausführungsformen ist der gesättigte elastomere Kohlenwasserstoffblock ein Copolymer aus Ethylen-Butylen oder Ethylen-Propylen.

[0032] In dem in der Polymerzusammensetzung der vorliegenden Erfindung zu verwendenden selektiv hydrierten Blockcopolymer sind typischerweise mindestens 80 %, vorzugsweise mindestens 90 %, bevorzugter mindestens 95 %, insbesondere mindestens 99 % der Diendoppelbindungen in dem (den) poly(konjugierten Dien) Block (Blöcken) hydriert. Der Hydrierungsgrad kann unter Verwendung des kernmagnetischen Resonanz (NMR)-Verfahrens analysiert werden. Vorzugsweise sind nicht mehr als 25 Gew-%, bevorzugter nicht mehr als 10 Gew-%, insbesondere nicht mehr als 5 Gew-% von jeglichem monovinylaromatischen Kohlenwasserstoff hydriert.

[0033] Das Blockcopolymer weist typischerweise die Struktur A-B-A, A-B-A', A-B-A'-B', (A-B)nX oder (A-B)pX(B'-(A')r)q auf, worin X der Rest eines Kopplungsmittels, A' und B' Polymerblöcke mit dem gleichen oder verschiedenen Molekulargewicht wie die Polymerblöcke A beziehungsweise B sind und die Polymerblöcke A' und B' ausgewählt sind aus der gleichen Gruppe der chemischen Verbindungen wie die Polymerblöcke A beziehungsweise B; n ≥ 2, p ≥ 1, r ist 0 oder 1, q ≥ 1, und (r•q + p) ≥ 2. Vorzugsweise ist n ≤ 100 und (p + q) ≤ 100, bevorzugter ist n ≤ 20 und (p + q) ≤ 20, insbesondere ist n ≤ 6 und (p + q) ≤ 6.

[0034] Die Polymerblöcke A umfassen vorzugsweise von 5 bis 90 Gew-%, bevorzugter von 10 bis 60 Gew-%, besonderes bevorzugt von 10 bis 45 Gew-%, insbesondere von 13 bis 35 Gew-% des Blockcopolymers.

[0035] Die Polymerblöcke A weisen typischerweise ein massegemitteltes Molekulargewicht im Bereich von 3.000 bis 100.000, vorzugsweise von 4.000 bis 60.000, bevorzugter von 5.500 bis 15.000 g/mol auf.

[0036] Die Polymerblöcke B weisen typischerweise ein massegemitteltes Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 300.000, vorzugsweise von 30.000 bis 180.000, bevorzugter von 35.000 bis 100.000 g/mol auf.

[0037] Das gesamte Blockcopolymer weist typischerweise ein massegemitteltes Molekulargewicht im Bereich von 16.000 bis 1.000.000, vorzugsweise von 25.000 bis 900.000 auf. Wenn das Blockcopolymer linear ist, liegt das massegemittelte Molekulargewicht bevorzugter im Bereich von 30.000 bis 200.000, insbesondere im Bereich von 35.000 bis 150.000. Wenn das Blockcopolymer radial ist, liegt das massegemittelte Molekulargewicht von jedem Arm bevorzugter im Bereich von 10.000 bis 100.000 und das gesamte massegemittelte Molekulargewicht liegt im Bereich von 35.000 bis 500.000.

[0038] Das massegemittelte Molekulargewicht, auf das hierin verweisen wird, ist das tatsächliche massegemittelte Molekulargewicht in g/mol. Es wird nochmals berechnet, wobei die tatsächliche chemische Zusammensetzung des Polymers, dessen Struktur und die genaue Messung des tatsächlichen Molekulargewichts der A Blöcke, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie gemäß der ASTM D3536 unter Verwendung reiner A Homopolymerstandards, berücksichtigt wird.

[0039] Das Blockcopolymer kann eine Mischung aus Blockcopolymeren sein und/oder bis zu 80 Gew-% eines Diblockcopolymers enthalten, das einen Polymerblock A und einen Polymerblock B, basierend auf dem Gesamtblockcopolymergehalt, enthält. Die bevorzugte Menge an Diblockcopolymer hängt sehr stark von der beabsichtigten Endanwendung ab. Ist es zum Beispiel erwünscht, eine klebrige Klebstoffzusammensetzung oder eine Dichtungsmasse mit geringer Reißdehnung bereitzustellen, kann daher die gewünschte Menge an Diblockcopolymer ziemlich hoch sein. Der Diblockcopolymergehalt beträgt, sofern er vorhanden ist, vorzugsweise nicht mehr als 40 Gew-%, bevorzugter nicht mehr als 30 Gew-%. Gemäß einer Ausführungsform enthält das Blockcopolymer kein Diblockcopolymer.

[0040] Wie vorstehend dargelegt ist kann das Blockcopolymer durch jedes aus dem Stand der Technik bekannte Verfahren hergestellt werden und es wird typischerweise durch anionische Polymerisation hergestellt. Das Blockcopolymer kann zum Beispiel unter Verwendung des gut bekannten vollständig sequentiellen Polymerisationsverfahrens, wahlweise in Kombination mit Reinitiierung, oder des Kopplungsverfahrens durch anionische Polymerisation hergestellt werden. Die anionische Polymerisation von Blockcopolymeren ist aus dem Stand der Technik gut bekannt und ist zum Beispiel in den US Patentbeschreibungen mit den Nummern 3,595,942; 3,322,856; 3,231,635; 4,077,893; 4,219,627 und 4,391,949 und in den internationalen und europäischen Patentanmeldungen mit den Veröffentlichungsnummern EP 0413294, EP 0387671, EP 0636654 und in der WO 94/22931, auf deren Offenbarungsgehalte hier volumnäßig Bezug genommen wird, beschrieben worden.

[0041] Zur Herstellung eines gesättigten Kohlenwasserstoffpolymerblocks B über anionische Polymerisation wird typischerweise zuerst ein konjugiertes Dien polymerisiert und unter Verwendung von Hydrierungskatalysatoren wird die olefinische Ungesättigkeit selektiv hydriert. Die selektive Hydrierung konjugierter Diene ist

ebenfalls aus dem Stand der Technik gut bekannt und ist zum Beispiel in den US Patentbeschreibungen mit den Nummern 3,595,942, 3,700,633, 5,925,717, 5,814,709, 5,886,107 und 5,952,30, auf deren Offenbarungsgehalte hier vollumfänglich Bezug genommen wird, beschrieben worden.

[0042] Techniken zur Erhöhung des Vinylgehalts des Butadienteils sind gut bekannt und können die Verwendung polarer Verbindungen, wie zum Beispiel Ether, Amine und andere Lewisbasen und insbesondere diejenigen betreffen, die aus der Gruppe, bestehend aus Dialkylethern von Glykolen ausgewählt sind. Besonders bevorzugte Modifikatoren sind aus Dialkylether von Ethylenglykol ausgewählt, der dieselbe oder unterschiedliche endständige Alkoxygruppen enthält und wahlweise einen Alkylsubstituenten auf dem Ethylenradikal trägt, wie zum Beispiel Monoglykolether, Diglykolether, Diethoxyethan, 1,2-Diethoxypropan, 1-Ethoxy-2,2-tert-butoxyethan, von denen 1,2-Diethoxypropan besonders bevorzugt ist.

[0043] Die polymerisierbare monofunktionelle Verbindung (I) kann geeigneterweise jede Verbindung sein, die den vorstehenden Kriterien genügt. Es wird angenommen, dass der Löslichkeitsparameter der polymerisierbaren monofunktionellen Verbindung typischerweise nahe an dem Löslichkeitsparameter des Polymerblocks B liegt.

[0044] Der Löslichkeitsparameter ist dem Fachmann gut bekannt und wurde im 'Polymer Handbook', 3. Auflage (1989), herausgegeben von J. BRANDRUP und E. H. IMMERGUT, John Wiley & Sons (ISBN 0-471-81244-7), auf dessen Offenbarungsgehalt hier vollumfänglich Bezug genommen wird, beschrieben. Das Buch beschreibt ein Gruppenbeitragsverfahren, das zum Schätzen des Löslichkeitsparameters chemischer Verbindungen, basierend auf der Kenntnis ihrer chemischen Struktur und ihrer Dichte, verwendet werden kann. Löslichkeitsparameter, die unter Verwendung des Gruppenbeitragsverfahrens und unter Verwendung der in demselben Buch aufgelisteten gemessenen Dichten berechnet wurden, sind in $(\text{MPa})^{1/2} \{(\text{cal/cm}^3)^{1/2}\}$ angegeben: amorphes Polystyrol: 18,44 {9,02}; amorphes Polyethylen: 16,89 {8,26}; amorphes Polypropylen: 15,89 {7,77}; amorphes Polybuten-1: 16,13 {7,89}, Gummipolymer, wie zum Beispiel Ethylen/Butylen: 16,36 {8,0}.

[0045] Der Löslichkeitsparameter der polymerisierbaren monofunktionellen Verbindung sollte typischerweise im Bereich von 15,3 bis 17,8 $(\text{MPa})^{1/2} \{7,5 \text{ bis } 8,7 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}\}$ liegen.

[0046] Die polymerisierbare monofunktionelle Verbindung (I) muss wenigstens teilweise mit dem Polymerblock B kompatibel sein und ist vorzugsweise mit dem Polymerblock B kompatibel. Die polymerisierbare monofunktionelle Verbindung (I) kann aus der Gruppe der Acrylester und Methacrylester von n-Alkyl ausgewählt werden, wobei die Alkylkette von mehr als fünf bis zu dreißig Kohlenstoffatome, vorzugsweise von 8 bis 15 Kohlenstoffatome enthält, wie zum Beispiel Octylacrylat; aus der Gruppe von Acrylestern und Methacrylestern von sekundären oder verzweigtkettigen Alkylen ausgewählt werden, wobei die Alkylkette von mehr als drei bis zu dreißig Kohlenstoffatome, vorzugsweise von fünf bis zu fünfzehn Kohlenstoffatome enthält, wie zum Beispiel 2-Ethylhexylacrylat und Isodecylacrylat, Laurylmethacrylat, Isobornyl(meth)acrylat; und sie kann aus Mischungen davon ausgewählt werden.

[0047] Für die Zwecke der vorliegenden Beschreibung wird „kompatibel“ so definiert, wie vorstehend hier dargelegt ist.

[0048] Die relativen Mengen der verschiedenen Verbindungen der Zusammensetzung sollten so gewählt werden, dass eine feste Verbindung erzeugt wird. Zum Beispiel kann bei Verwendung eines Blockcopolymers mit einem relativ hohen Molekulargewicht als Bestandteil (i) eine relativ große Menge der polymerisierbaren monofunktionellen Verbindung (I) oder der Zusammensetzung (II) sowie eine relative große Menge anderer Bestandteile, die mit dem Polymerblock B kompatibel sind, vorhanden sein.

[0049] Die polymerisierbare monofunktionale Verbindung (I) oder die Zusammensetzung (II) ist in einer solchen Menge vorhanden, dass der Prozentsatz des Gewichts davon im Bereich von 10 bis 60, vorzugsweise von 15 bis 50 Gew-% liegt, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymerblocks B und aller damit kompatiblen Verbindungen. Andererseits sollte die polymerisierbare monofunktionelle Verbindung (I) oder Zusammensetzung (II) in einer Menge vorhanden sein, die kleiner als das 1,5-fache der Menge in Gewicht/Gewicht des thermoplastischen Blockcopolymers (i) ist, vorzugsweise kleiner als die Menge in Gewicht/Gewicht des thermoplastischen Blockcopolymers (i) ist.

[0050] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform, bei der der Block B ein Copolymer vom Ethylen-Propylen-Typ ist und einen Löslichkeitsparameter von ungefähr 16,35 {8,0} aufweist, weist die polymerisierbare Mo-

nomererverbindung einen Löslichkeitsparameter zwischen 15,3 und 17,8 (MPa)^{1/2} {7,5 bis 8,7 (cal/cm³)^{1/2}} auf.

[0051] Jede polymerisierbare monofunktionelle Monomer verbindung, die diesen Löslichkeitskriterien genügt, ist für den Zweck der vorliegenden Erfindung geeignet. Ohne auf die folgenden Beispiele beschränkt sein zu wollen sind die polymerisierbaren monofunktionellen Monomere hier vorstehend aufgelistet.

[0052] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung umfasst die feste härtbare Polymerzusammensetzung, wie in dem U.S. Patent 4,151,057 beschrieben ist, wahlweise eine multifunktionelle härtbare Verbindung (III) und in einer solchen Menge, dass die Mischung der Verbindungen (I) und (II) immer noch mit den B Blockpolymeren kompatibel ist und einen massegemittelten Löslichkeitsparameter im Bereich von 15,3 bis 17,8 (MPa)^{1/2} {7,5 bis 8,7 (cal/cm³)^{1/2}} aufweist. Diese multifunktionelle härtbare Verbindung (III) kann aus Trimethylolpropantriacrylat, Hexandioldiacrylat oder jeder anderen Verbindung ausgewählt werden, die das U.S. Patent 4,151,057 befürwortet, und sie stellt typischerweise weniger als 30 % der gesamten härbaren polymerisierbaren Verbindungen dar.

[0053] Gemäß einer Ausführungsform ist die härtbare Polymerzusammensetzung nach dem Härteten immer noch thermoplastisch. Somit kann eine thermoplastische Polymerzusammensetzung hergestellt werden, die bei hohen Temperaturen noch verarbeitbar ist. Dementsprechend kann jetzt eine thermoplastische Zusammensetzung bereitgestellt werden, die vor dem Härteten leicht verarbeitbar ist und nach dem Härteten immer noch verarbeitbar ist und bestimmte verbesserte Eigenschaften aufweist, wie zum Beispiel eine höhere Temperaturbeständigkeit und eine bessere Lösungsmittelbeständigkeit. Die Verarbeitbarkeit der Polymerzusammensetzung nach dem Härteten wird zum Beispiel vom Gesichtspunkt der Umwelt aus als wichtig angenommen, da sie das Recycling der Polymerzusammensetzung erlaubt.

[0054] Die härtbare Polymerzusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann einen Initiator umfassen. Der Initiator sollte zumindest teilweise mit den Polymerblöcken B und/oder der polymerisierbaren monofunktionellen Verbindung (I) oder der Zusammensetzung (II) kompatibel sein.

[0055] Beispiele geeigneter Initiatoren umfassen Photoinitiatoren und thermische Initiatoren, das heißt, Radikalinitiatoren, die sich unter Bildung von Radikalen bei einer bestimmten Temperatur zersetzen.

[0056] Beispiele derartiger thermischer Radikalinitiatoren sind Peroxidverbindungen und Azoverbindungen. Viele solcher Verbindungen sind aus dem Stand der Technik bekannt und handelsüblich. Die spezifischen Verbindungen unterscheiden sich in der Temperatur, bei der sie sich unter Bildung von Radikalen zersetzen. Es ist wichtig, die Halbwertszeit des thermischen Radikalinitiators zu kennen, um seinen nützlichen Temperaturbereich zu bestimmen. Somit ist zum Beispiel die Temperatur, bei der die Halbwertszeit $t_{1/2}$ von Benzoylperoxid eine Stunde beträgt, 91 °C und die Temperatur, bei der die Halbwertszeit 10 Stunden beträgt, ist 71 °C. Für t-Butylperbenzoat beträgt die Temperatur 125 °C oder 105 °C, wenn $t_{1/2}$ 1 Stunde beziehungsweise 10 Stunden beträgt. Für 1,1'-Azobis(cyclohexancarbonitril) beträgt die Temperatur 105 °C oder 88 °C, wenn $t_{1/2}$ 1 Stunde beziehungsweise 10 Stunden beträgt.

[0057] Dem Fachmann wird es keine Schwierigkeiten bereiten, einen geeigneten thermischen Radikalinitiator mit der geeigneten Halbwertszeit bei der richtigen Temperatur auszuwählen. Wie ausführlicher nachstehend diskutiert wird, sollte darauf geachtet werden, dass der thermische Radikalinitiator bei einer Temperatur verwendet wird, die unterhalb der Ordnung-Unordnung-Übergangstemperatur des Blockcopolymers in der Polymerzusammensetzung liegt.

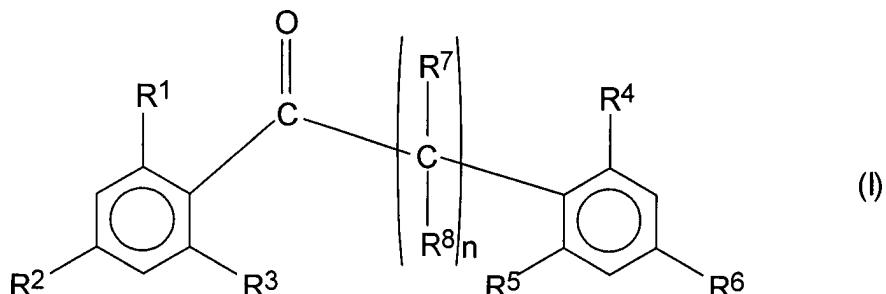
[0058] Azoverbindungen und Peroxyverbindungen wurden ausführlich in der Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley & Sons (1988), Band 2, Seiten 143–157 beziehungsweise Band 11, Seiten 1–21 diskutiert, auf deren Offenbarungsgehalte hier vollumfänglich Bezug genommen wird. Es wird erwartet, dass eine besonders nützliche Gruppe thermischer Radikalinitiatoren solche Initiatoren sind, die im Allgemeinen in der Radikalpolymerisation von Styrol zur Herstellung von Polystyrol verwendet werden. Beispiele handelsüblicher Verbindungen sind (siehe ebenfalls Band 16, Seite 26 der vorstehenden Enzyklopädie): (2,2'-Azobis(isobutyronitril); 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril); 1,1'-Azobis(cyclohexancarbonitril), Benzoylperoxid, t-Butyl-2-methylperbenzoat, Dicumylperoxid, t-Butylcumylperoxid, Di-t-butylperoxid, 1,1-Di(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan, Dilauroylperoxid, Di(2-ethylhexyl)peroxydicarbonat, t-Amylperoxtat, t-Butylperacetat, t-Butylperbenzoat, 2,5-Bis(benzoylperoxy)-2,5-dimethylhexan; Di-t-butylperoxyazelat und 1,1-Di(t-butylperoxy)cyclohexan.

[0059] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist der Radikalinitiator ein Photoinitiator. Photoinitiatoren

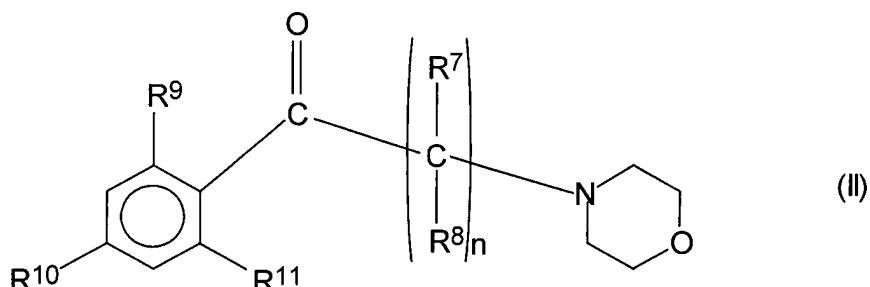
sind aus dem Stand der Technik bekannt und Beispiele geeigneter Photoinitiatoren sind in der europäischen Patentbeschreibung Nr. 0 696 761 und in den U.S. Patenten mit den Nummern 4,894,315; 4,460,675 und 4,234,676 offenbart. Der Photoinitiator wird typischerweise aus wahlweise substituierten mehrkernigen Chinothen, aromatischen Ketonen, Benzoin und Benzoinethern und 2,4,5-Triarylimidazolyldimeren ausgewählt.

[0060] Der Photoinitiator wird vorzugsweise aus der Gruppe ausgewählt, bestehend aus:

(1) einem Benzophenon mit der allgemeinen Formel (I)



worin R¹ bis R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Methyl darstellen, und worin R⁷ und/oder R⁸ dieselbe Bedeutung wie R¹ bis R⁶ haben oder zusätzlich Alkoxy oder 1 bis 4 Kohlenstoffatome darstellen und worin n einen Wert von 0, 1 oder 2 wahlweise in Kombination mit mindestens einem tertiären Amin aufweist,



(2) einer Schwefel-enthaltenden Carbonylverbindung, worin die Carbonylgruppe direkt an mindestens einen aromatischen Ring gebunden ist und vorzugsweise die allgemeine Formel II aufweist, worin R⁹, R¹⁰ und R¹¹ jeweils Wasserstoff, ein Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder ein Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen können, und

(3) Mischungen aus (1) und (2).

[0061] Beispiele geeigneter Verbindungen der Kategorie (1) sind Benzophenon, 2,4,6-Trimethylbenzophenon, 4-Methylbenzophenon und eutektische Mischungen aus 2,4,6-Trimethylbenzophenon und 4-Methylbenzophenon (ESACURE TZT), oder 2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-on (IRGACURE 651) (ESACURE und IRGACURE sind Warenzeichen). Diese Verbindungen können in Kombination mit tertiären Aminen, wie zum Beispiel UVECRYL 7100 (UVRCRYL ist ein Warenzeichen) verwendet werden. Die Kategorie (2) umfasst Verbindungen, wie zum Beispiel 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropanon-1, handelsüblich als IRGACURE 907. Ein Beispiel für geeignete Mischungen (Kategorie (3)) ist eine Mischung aus 15 Gew-% einer Mischung aus 2-Isopropylthioxanthon und 4-Isopropylthioxanthon und 85 Gew-% einer Mischung aus 2,4,6-Trimethylbenzophenon und 4-Methylbenzophenon. Diese Mischung ist unter dem Markennamen ESACURE X15 handelsüblich. Photoinitiatoren von irgendeiner der vorstehenden Kategorien (1), (2) und (3) können ebenfalls in Kombination mit anderen Photoinitiatoren, wie zum Beispiel UVACRYL P115 (ein Diamin) verwendet werden. Besonders verwendbar ist eine Kombination aus Benzophenon oder IRGACURE 651 und dem UVECRYL P115.

[0062] In einer bevorzugteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird der Photoinitiator aus der Gruppe ausgewählt, bestehend aus (i) Benzophenon oder 2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-on (IRGACURE 651), (ii) einer Mischung aus Benzophenon oder IRGACURE 651 und einem tertiären Amin, und (iii) 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropanon-1. Von diesen wird besonders 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropanon-1 oder 2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-on bevorzugt.

[0063] Der Photoinitiator ist typischerweise in einer Menge von 0,005 bis 15 Gewichtsteilen, vorzugsweise von 0,1 bis 5 Gewichtsteilen auf 100 Gewichtsteile des Bestandteils (ii) vorhanden.

[0064] Gemäß einer anderen Ausführungsform könnte die gut bekannte Elektronenstrahlhärtung verwendet werden, wobei in diesem Fall Initiatoren nicht notwendig sind.

[0065] Die härbare Polymerzusammensetzung, wie sie hierin beschrieben ist, kann weiterhin ein aliphatisches oder cycloaliphatisches Verdünnungsmittel (Verarbeitungshilfsmittel, Weichmacher, flüssige Harze) oder eine Mischung von Verdünnungsmitteln, die mit den Polymerblöcken B kompatibel sind und mit dem Endblock A größtenteils inkompafitibel sind, umfassen.

[0066] Beispiele geeigneter aliphatischer und cycloaliphatischer Verdünnungsmittel sind: paraffinische Verfahrensöle (zum Beispiel CATENEX SM925); naphthenische Öle; vollständig oder hoch hydrierte Verfahrensöle (zum Beispiel ONDINA N68 oder PRIMOL 352), Wachse; flüssige hydrierte aromatische Harze (zum Beispiel REGALITE R1010); flüssige Polyalphaolefine (zum Beispiel DURASYN 166) und flüssige Polymere, wie zum Beispiel hydriertes Polyisopren, hydriertes Polybutadien oder Polybuten-1 (CATENEX, ONDINA, PRIMOL, REGALITE und DURASYN sind Warenzeichen).

[0067] Die Verdünnungsmittel können, sofern sie vorhanden sind, typischerweise in einer Menge von bis zu 400 Gewichtsteilen auf „100 Gewichtsteile Polymerblöcke B“ in Abhängigkeit von der Endanwendung vorhanden sein. Im Allgemeinen wird die Menge an Verdünnungsmittel im Bereich von 20 bis 400 Gewichtsteilen liegen.

[0068] Zusätzlich oder alternativ dazu kann die härbare Polymerzusammensetzung weiterhin ein Harz zur Erhöhung der Klebrigkeiit umfassen, das mit den Polymerblöcken B kompatibel ist und mit dem Endblock A größtenteils inkompafitibel ist. Harze zur Erhöhung der Klebrigkeiit sind dem Fachmann gut bekannt. Eine große Vielzahl verschiedener Harze zur Erhöhung der Klebrigkeiit ist handelsüblich. Das in der vorliegenden Erfindung zu verwendende Harz zur Erhöhung der Klebrigkeiit ist vorzugsweise ein teilweise oder vollständig hydriertes aliphatisches Kohlenwasserstoffharz oder hydrierter Harzester oder ein teilweise oder vollständig hydriertes aromatisches Kohlenwasserstoffharz.

[0069] Spezielle Beispiele geeigneter Harze zur Erhöhung der Klebrigkeiit sind: hydrierte auf Styrol basierende Harze, wie zum Beispiel REGALREZ Harze, die mit 1018, 1033, 1065, 1078, 1094 und 1126 bezeichnet sind; REGALREZ 6108, ein zu 60 % hydriertes aromatisches Harz, hydrierte Harze zur Erhöhung der Klebrigkeiit, basierend auf C₅ und/oder C₉ Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterialien, wie zum Beispiel ARKON P-70, P-90, P-100, P-125, P-115, M-90, M-110 und M-120 Harze und REGALITE R-100, MGB-63, MGB-67 und MGB-70 Harze; hydrierte Polycyclopentadiene, wie zum Beispiel ESCOREZ 5320, 5300 und 5380 Harze; hydrierte Polyterpene und andere natürlich vorkommende Harze, wie zum Beispiel CLEARON P-105, P-115, P-125, M-105 und M-115 Harze und EASOTACK H-100, H-115 und H-130 Harze (REGALREZ, ARKON, ESCOREZ, CLEARON und EASOTACK sind alles Warenzeichen).

[0070] Das Harz zur Erhöhung der Klebrigkeiit weist typischerweise einen Erweichungspunkt von mindestens 70 °C, vorzugsweise im Bereich von 75 bis 125 °C, bevorzugter von 80 bis 105 °C auf, entsprechend der Bestimmung durch das Ring und Kugelverfahren (ASTM E 28).

[0071] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Harz zur Erhöhung der Klebrigkeiit ein vollständig hydriertes Kohlenwasserstoffharz.

[0072] Die Harze zur Erhöhung der Klebrigkeiit können, sofern sie vorhanden sind, in einer Menge von bis zu 500 Gewichtsteilen auf „100 Gewichtsteile Polymerblöcke B“, in Abhängigkeit von der gewünschten Endanwendung vorhanden sein. Im Allgemeinen wird die Menge an Harz zur Erhöhung der Klebrigkeiit, sofern es vorhanden ist, im Bereich von 10 bis 200 Gewichtsteilen liegen.

[0073] Die härbare Polymerzusammensetzung, wahlweise umfassend Harze zur Erhöhung der Klebrigkeiit und/oder Verdünnungsmittel, kann mit einem Polyolefin gemischt werden. Beispiele geeigneter Polyolefine sind Polyethylen, Polypropylen, Polybuten-1, Copolymeren dieser Polyolefine, EPDM und andere Polyolefinlastomere, einschließlich derjenigen Polyolefine mit geringerer Dichte, die mit so genannten Metallocenkatalysatoren hergestellt werden.

[0074] Die Polyolefine können, sofern sie vorhanden sind, typischerweise in einer Menge von bis zu 2500 Gewichtsteilen auf „100 Gewichtsteile Polymerblöcke B“, in Abhängigkeit von der gewünschten Endanwendung vorhanden sein.

[0075] Falls Polyolefine in einer solchen Menge vorhanden sind, dass sie die Matrix der Mischung mit der härtbaren Polymerzusammensetzung bilden, kann eine thermoplastische Mischung bei Härtung der härtbaren Polymerzusammensetzung erzeugt werden, selbst wenn die Zusammensetzung als solches nach Härtung duroplastisch wäre.

[0076] Es wird erwartet, dass durch dynamische Vulkanisierung (Härtung) der härtbaren Polymerzusammensetzung, während sie mit einem Polyolefin in einem Extruder gemischt wird, ein thermoplastisches Vulkanisat gebildet werden kann. Dies ist insbesondere bei Verwendung von Blockcopolymeren mit hohem Molekulargewicht ($M_w > 160.000 \text{ g/mol}$) von Interesse.

[0077] Daher betrifft die vorliegende Erfindung weiterhin ein thermoplastisches Gemisch, umfassend von 10 bis 2500 Gewichtsteilen, vorzugsweise von 15 bis 100 Gewichtsteilen eines Polyolefins auf 100 Gewichtsteile einer härtbaren Polymerzusammensetzung oder einer gehärteten Polymerzusammensetzung, wie hierin beschrieben ist. Die Polymerzusammensetzung als solches ist vorzugsweise nach Härtung duroplastisch.

[0078] Stabilisatoren, wie zum Beispiel Antioxidantien/UV-Stabilisatoren/Radikalfänger können zusätzlich in der härtbaren Polymerzusammensetzung vorhanden sein.

[0079] Insbesondere sind sterisch gehinderte Phenole, Organometallverbindungen, aromatische Amine, aromatische Phosphite und Schwefelverbindungen für diesen Zweck verwendbar. Bevorzugte Stabilisatoren umfassen phenolische Antioxidantien, Thioverbindungen und Tris(alkylphenyl)phosphite.

[0080] Beispiele handelsüblicher Antioxidantien/Radikalfänger sind Pentaerythrityltetrakis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat) (IRGANOX 1010); Octadecylester von 3,5-Bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxybenzolpropansäure (IRGANOX 1076); 2,4-Bis(n-octylthio)-6-(4-hydroxy-3,5-di-tert-butylanilino)-1,3,5-triazin (IRGANOX 565); 2-tert-Butyl-6-(3-tert-butyl-2'-hydroxy-5-methylbenzyl)-4-methylphenylacrylat (SUMILIZER GM); Tris(nonylphenyl)phosphit; Tris(gemischtes mono- und diphenyl)phosphit; Bis(2,4-tert-butylphenyl)pentaerythritoldiphosphit (ULTRANOX 626); Distearyl pentaerythritoldiphosphit (WESTON 618); styrolisiertes Diphenylamin (NAUGARD 445); N-1,3-Dimethylbutyl-N'-phenylparaphenylendiamin (SUMILIZER 116 PPD); Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit (IRGAPOS 168); 4,4-Butyldienbis(3-methyl-6-tert-butylphenol) (SUMILIZER BBMS) (IRGANOX, SUMILIZER, ULTRANOX, WESTON, NAUGARD und IRGAPOS sind Warenzeichen).

[0081] Der (die) Stabilisator(en) ist (sind) typischerweise in der härtbaren Polymerzusammensetzung in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 5 Gew-%, vorzugsweise 0,2 bis 3 Gew-%, basierend auf der gesamten härtbaren Polymerzusammensetzung, vorhanden.

[0082] Andere gut bekannte Bestandteile, die vorhanden sein können, umfassen Polymerisationsinhibitoren, Antiozonmittel, Färbemittel, Füllstoffe oder Mittel zur Verstärkung. Es ist Sache des Fachmanns, die geeigneten zusätzlichen Komponenten in den geeigneten Mengen auszuwählen.

[0083] Die härtbare Polymerzusammensetzung kann weiterhin Endblockharze und Füllstoffe umfassen.

[0084] Ist ein Photoinitiator vorhanden, so wird die härtbare Polymerzusammensetzung durch aktinische Strahlung gehärtet. Diese kann Tageslicht oder eine künstliche aktinische Strahlungsquelle sein. Normalerweise ist der verwendete Photoinitiator im ultravioletten Bereich am empfindlichsten. Daher sollte die künstliche Strahlungsquelle vorzugsweise eine wirksame Menge dieser Strahlung liefern, wobei sie bevorzugter ein Ausgabespektrum im Bereich von 200 bis 500 nm, bevorzugter im Bereich von 230 bis 450 nm aufweist. Besonders geeignete UV-Quellen sind FUSION Glühlampen mit Ausgabemaxima bei 260–270 nm, 320 nm und 360 nm („H“-Birne), bei 350–390 nm („D“-Birne) oder bei 400–430 nm („V“-Birne) (FUSION ist ein Warenzeichen). Es können ebenfalls Kombinationen dieser FUSION Glühlampen verwendet werden. Die H- und D-Glühlampen sind besonders brauchbar, obwohl eine Kombination aus D- und H-Birne ebenfalls geeignet verwendet werden kann.

[0085] Ein weiteres Beispiel einer geeigneten UV-Strahlungsquelle ist eine Quecksilberdampflampe, wie zum Beispiel eine UV-Quecksilberlampe mit mittlerem Druck und 300 W/inch (300 W/2,5 cm) von der American UV Company.

[0086] Die gehärtete Polymerzusammensetzung kann in vielen Endanwendungen verwendet werden, bei denen zum Beispiel eine bessere Temperatur- oder Lösungsmittelbeständigkeit benötigt wird und/oder dort, wo

es einen Bedarf für ein leichteres Verarbeiten der Polymerzusammensetzung gibt. Zusätzlich wird erwartet, aufgrund der Existenz polarer Gruppen, die in den monofunktionellen und eventuell in den multifunktionellen härtbaren Monomeren vorhanden sind, eine bessere spezifische Adhäsion auf polaren Substraten zu erhalten.

[0087] Typische Endanwendungen umfassen gummiartige Verbindungen für eine Vielzahl von Anwendungen, gummiartige Verbindungen für Druckplatten, Polymermodifikation und Klebstoffe.

[0088] Daher betrifft die vorliegende Erfindung weiterhin Gegenstände, die die härtbare Polymerzusammensetzung, wie sie hier beschrieben ist, oder die gehärtete Polymerzusammensetzung (oder das Blockcopolymer), wie sie hier beschrieben ist, enthalten.

[0089] Die Erfindung wird nun weiterhin unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele beschrieben.

Beispiele

[0090] Blockcopolymere (bc), die in den Experimenten als Bestandteil (i) erfindungsgemäß verwendet wurden, sind in der folgenden Tabelle beschrieben:

Tabelle (i)

Name des Blockcopolymers:	bcA	bcB
Art des ‚A Blocks‘	PS*	PS*
Art des ‚B Blocks‘	EB**	EP***
‚A Block‘-Gehalt (Gew-%)	30	7
‚B Block‘-Gehalt (Gew-%)	70	93
Grundstruktur	A-B-A	(A-B) nX
n	/	≈ 8
‚A Block‘ Mw (g/mol)	10.000	3.500
A-B-Gehalt (Gew-%) (Diblock)	/	10
Grundstruktur Mw (g/mol)	67.000	400.000
Gummi Löslichkeitsparameter (MPa) ^{1/2} (cal/cm ³) ^{1/2}	16,56 (8,1)	16,29 (7,97)

* PS: Polystyrol

** EB: Ethylen-Butylen-Block, hier hydrierter Polybutadienblock

*** EP: Ethylen-Propylen-Block, hier hydrierter Polyisoprenblock

[0091] Die folgenden Komponenten wurden als Bestandteil (ii) verwendet:

Octyldecylacrylat (ODA); Tridecylacrylat (TDA) und Isobornylacrylat (IBOA). Die folgende Tabelle (ii) stellt den berechneten ‚KLEINEN‘ Löslichkeitsparameter δ für die verschiedenen Bestandteile dar und den Unterschied zum Löslichkeitsparameter von Polystyrol und von vollständig hydriertem 1,4-Polyisopren oder Ethylen/Propylen (40/60).

Tabelle (ii)

Bestandteile		ODA	TDA	IBOA
Berechnetes δ	(MPa) ^{1/2}	17,17	17,15	16,91
	(cal/cm ³) ^{1/2}	8,40	8,39	8,27
$\delta_{\text{Ing}}-\delta(\text{PS})$	(MPa) ^{1/2}	-1,33	-1,35	-1,57
	(cal/cm ³) ^{1/2}	-0,65	-0,66	-0,77
$\delta_{\text{Ing}}-\delta(\text{EP})$	(MPa) ^{1/2}	+0,88	+0,86	+0,61
	(cal/cm ³) ^{1/2}	+0,43	+0,42	+0,3
EP Gummi 50/50 Kompatibilität		Hoch	Hoch	Hoch

Beschreibung anderer reaktiver Bestandteile

[0092] IRGACURE 651 (2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-on) wurde als UV-empfindlicher Photoinitiator verwendet. LUPEROX 101 Peroxid wurde als thermisch induzierter Härtungsinitiator verwendet. Zusammen aushärtende Vernetzungsmittel: Hexandioldiacrylatmonomer (HDDA), EPDM Trilene 67 Oligomer.

Bestandteile		HDDA	Trilene 67
Berechnetes δ	(MPa) ^{1/2}	18,69	16,33
	(cal/cm ³) ^{1/2}	9,14	7,99
$\delta_{\text{Ing}}-\delta(\text{EP})$	(MPa) ^{1/2}	+2,39	+0,04
	(cal/cm ³) ^{1/2}	+1,17	+0,02
PS Kompatibilität		Hoch	Keine
EP Kompatibilität		Keine	Gut

Andere Bestandteile:

Paraffinisches Weißöl: PRIMOL 352 (ex. EXXON);
Naphthenisches Weißöl: ONDINA N68 (ex Shell); Polypropylen Moplen EP2X29GK (ex. Basell); Antioxidans: ORGANOX 1010 (ex. Ciba)

Beispiel 1

[0093] Das erste Beispiel zeigt die Kombination von sowohl der einfachen Verarbeitung vor dem Härteten als auch dem Temperaturverhalten der erfindungsgemäßen gehärteten Systeme. Zwei Verdünnungsmittel wurden zum Vergleich in Kombination mit demselben styrolhaltigen Blockcopolymer bcA bewertet. Die in Tabelle 1 dargestellten Bestandteile wurden in mehreren Schritten gemischt. Zuerst wurde der Photoinitiator mit dem flüssigen Verdünnungsmittel gemischt. Dann wurde diese Vormischung mit dem Blockcopolymerpulver „trocken“ gemischt. Schließlich wurde diese vorgemischte Masse einem Brabender-Innenmischer zugeführt und bei 120 °C oder 140 °C gemischt. Das aufgetretene Drehmoment wurde bei konstanter Rotationsgeschwindigkeit aufgezeichnet. Diese Drehmomentwerte geben einen guten Hinweis auf die Viskosität der Formulierung (bei gleicher Rotationsgeschwindigkeit, je höher das Drehmoment ist, umso höher ist die Viskosität). Die resultierenden Formulierungen wurden dann in Platten mit einer Dicke von +/- 2 mm gepresst. Die resultierenden Platten wurden mit 20 Durchläufen bei 10 m/Minute unter einer 300 W/2,5 cm (300 W/inch) UV-Lampe gehärtet. Die gehärteten Proben wurden bezüglich der Shore-Härte A gemessen. Dann wurden die gehärteten Proben mit den gemessenen Gewichten (Winitial) in Toluol getaut und während 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die resultierenden Systeme wurden mit 10 mesh Filtern filtriert. Dann wurde das Filtrat, sofern es vorhanden war (ein gequollenes Gel), schnell gewogen (Wswollen), dann in Luft während 24 Stunden und in einem

Vakuumofen während 1 Stunde getrocknet. Das Gewicht dieser getrockneten Probe wurde als Trockengewicht (Wdried) aufgezeichnet. Das in Toluol unlösliche und Gequollene wurde dann unter Verwendung der folgenden Gleichungen berechnet:

$$\text{Toluol Gequollenes} = \frac{W_{\text{swollen}}}{W_{\text{dried}}} \cdot W_{\text{dried}}$$

$$\text{Toluol Unlösliches} = \frac{W_{\text{dried}}}{W_{\text{initial}}} \cdot W_{\text{initial}}$$

[0094] Die Temperaturbeständigkeit wurde über die Erweichungspunkt (SP)-Temperatur, entsprechend der Messung auf der Kofflerbank bewertet.

Tabelle 1

Bestandteile	I/1	I/2#	I/3#	I/4	I/5
(i) bcA	20	20	20	20	20
(ii) TDA	15			13	8
HDDA		15		2	2
Trilene					5
Primol 352			15		
Irgacure 651	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Irganox 1010	0,3	0,3	0,3		
Mischtemp. (°C)	120	120	140	140	140
Schmelztemp. (°C)	125	120	148	143	143
Drehmoment (N.m)	9,6	1,2	15	5,8	10,7
Optisches Aussehen	tr.	weiß	tr.	tr.	tr.
Härte (Shore A)	44	>90	36	55	54
Toluol Unlösliches (Gew-%)	0	50	0	42	32
Toluol Gequollenes (Gew-%)	/	422	/	650	1120
Kofflerbank SP (°C)	240	n.m.	180	n.m.	n.m.
Aussehen	flex.	br.	flex.	flex.	flex.
Monomer Löslichkeitsparameter (MPa) ^{1/2} {(cal/cm ³) ^{1/2} }	17,15 8,39	18,69 9,14	/	17,36 8,49	17,46 8,54
Monomergehalt in der ‚B Phase‘ (Gew-%)	51	0	0	51	34
Monomergehalt (Gew-%)	42	42	0	42	28

nicht erfindungsgemäß

tr. = transparent

n.m.: nicht gemessen

br. = brüchig

flex. = flexibel

[0095] Die Formulierung I/1 enthält erfindungsgemäß ein hydriertes Blockcopolymer und ein monofunktionelles Monomer mit guter Kompatibilität mit der Gummiphase. Dieses System zeigt bei 120 °C eine geringe Viskosität, eine ausgezeichnete Transparenz sowohl vor als auch nach dem Härteten und es zeigt nach dem Härteten eine gute Temperaturbeständigkeit (SP = 240 °C), während es ein thermoplastisches Verhalten beibehält.

[0096] Im Vergleich dazu enthält die Formulierung I/2 ein Monomer, das mit dem EB-Gummi größtenteils unlöslich ist. In dem Mischer erscheint dieses System inhomogen, was zu einer abnormalen niedrigen Viskosität und einer weißen Farbe führt. Nach dem Härteln wird dieses System hart und brüchig. Die Formulierung I/3 enthält einen nicht reaktiven Weichmacher: ein mineralisches Weißöl. Das System ist transparent, was die gute Kompatibilität des Gesamtsystems zeigt. Das gemessene Drehmoment weist im Vergleich zu I/1 auf eine signifikant höhere Viskosität hin. Sobald dieses System I/3 gehärtet ist, zeigt es gegenüber I/1 eine drastisch geringere Temperaturbeständigkeit.

[0097] Die Systeme I/4 und I/5 machen Gebrauch von einer Kombination aus einem Großteil an monofunktionallem Monomer, modifiziert durch einen kleineren Teil bifunktioneller Monomere. Beide Systeme sind transparent und zeigen eine niedrige Viskosität. Es wird eine interessante Kombination aus Härte, geringem Quellen in Toluol und Gelgehalt erreicht.

Beispiel 2

[0098] Dieses Beispiel zeigt die Notwendigkeit, mehr als 3 Gew-% an (ii) zuzugeben.

[0099] Die Tropfpunktemperatur wurde gemessen, indem die Probe in eine Schale gegeben wurde, die ein Loch mit einem Durchmesser von 0,28 cm im Boden enthält. Die Probe wurde mit einer Rate von 5 °C/min erhitzt. Die Temperatur, bei der ein Tropfen der Probe durch das Loch der Schale fließt, wird Tropfpunktemperatur genannt. Ein sehr ähnlicher Test wird in der ASTM D3104-87: Testverfahren für den Erweichungspunkt von Teeren (Metler Erweichungspunktverfahren) beschrieben. Zur Messung des Tropfpunktes gehärteter Systeme wurde das nicht gehärtete System in Schalen gegeben und dann wurden die Schalen auf dieselbe Weise wie die Filme bestrahlt.

Experimente:

Tabelle II

Bestandteile		II/1#	II/2#	II/3#
(i) bcA Blockcopolymer		10	10	10
(ii) ODA		3		89
ONDINA N68		86,7	90	
IRGACURE 651		0,3		1
Monomer	Löslichkeitsparameter (MPa) ^{1/2}	17,17	/	17,17
{(cal/cm ³) ^{1/2} }		8,4		8,4
Monomergehalt in der ‚B Phase‘ (Gew-%)		3,1	0	92
Monomergehalt (Gew-%)		3	0	89
Nicht gehärtetes Aussehen (23 °C)		tr. Gel	tr. Gel	tr. Flüssigkeit
Gehärtetes Aussehen		tr. Gel	tr. Gel	trübes Gel
Nicht gehärteter Tropfpunkt (DPuc)		80 °C	87 °C	< 25 °C
Gehärteter Tropfpunkt (DPC)		84 °C	88 °C	213 °C
Toluol Gequollenes Gew-%		/	/	1071
Toluol Unlösliches Gew-%		0	0	69

= nicht erfindungsgemäß

[0100] II/1, das 3 Gew-% (ii) enthält, führt tatsächlich zu keinem verbesserten Temperaturverhalten im Vergleich zu dem gut bekannten System II/2. II/3, das 89 % (ii) enthält, scheint bei Raumtemperatur nicht fest zu sein, was für die beabsichtigten Anwendungen nicht akzeptabel ist. Zusätzlich verliert II/3 seine Transparenz während des UV-Härtungsschritts.

Beispiel 3

[0101] Dieses Beispiel untersucht die Wirkung des Gehalts des Bestandteils (ii) in Kombination mit einem hohen Mm bcB (i) auf Eigenschaften, wie Mühelosigkeit des Mischens, Härte, Gelgehalt nach dem Härteten. Es zeigt ebenfalls die Wirksamkeit dieser Bestandteile, um eine einfache Verarbeitung, hohe Gehalte an Toluol Unlöslichem, weiche und gummiartige Zusammensetzungen zu erhalten. Das Mischverfahren, sowie die Härtungs- und Testverfahren sind so, wie in Beispiel 1 beschrieben ist.

Experimente:

Tabelle III

Bestandteile	III/1	III/2	III/3	III/4	III/5#	III/6#	III/7#	III/8#
(i) bcB	30	25	20	20	30	25	20	20
(ii) TDA	5	10	15					
(ii) IBOA				17,5				
HDDA								15
PRIMOL 352					5	10	15	
IRGACURE 651	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3			0,3
Monomer Löslichkeitsparameter (MPa) ^{1/2} { [*] }	17,13 8,39	17,13 8,39	17,13 8,39	16,91 8,27	/	/	/	18,68 9,24
Monomergehalt (Gew-%)	14	28	42	46	0	0	0	42
„B Phase“ Monomergehalt (Gew-%)	15	30	44	48	0	0	0	0
Mischertemp. (°C)	120	120	120	120	145	120	120	120
Schmelztemp. (°C)	134	129	122	123	157	128	124	120
Drehmoment (N.m)	27	15	7,5	8	24	17,5	9,2	< 1
Härte (SA)	44	36	30	70	43	30	19	> 90
Toluol Unlösliches (%)	92	83	88	41	4	< 5	< 5	93
Toluol Gequollenes (%)	2560	3312	3260	6260	/	/	/	467

= nicht erfundungsgemäß

* = (cal/cm³)^{1/2}

Beispiel 4

[0102] Dieses Beispiel zeigt das Interesse, einige multifunktionelle Bestandteile zuzugeben, wenn diese kombiniert mit den (ii) Bestandteilen in dem Gummi kompatibel sind. Das Mischverfahren sowie die Härtungs- und Testverfahren sind so, wie in Beispiel 1 beschrieben ist.

Tabelle IV

Bestandteile	IV/1	IV/2	IV/3#	IV/4#	IV/5
(i) bcb	20	20	20	30	30
(ii) TDA	15				5
(ii) IBOA		15			
HDDA	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1
PRIMOL 352			15	5	
IRGACURE 651	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Monomer Löslichkeitsparameter (MPa) ^{1/2} {*} {	17,34	17,11	18,69	18,69	17,60
	8,48	8,37	9,14	9,14	8,61
Monomergehalt (Gew-%)	48	48	5,6	5,6	19
„B Phase“ Monomergehalt (Gew-%)	48	48	0	0	20
Mischertemp. (°C)	120	120	120	120	120
Schmelztemp. (°C)	121	120	123	133	131
Drehmoment (N.m)	6,4	8,3	8,7	28,3	27
Härte (SA)	0s46	0s77	0s31	48	48
Toluol Unlösliches (%)	94	95	59	90	98
Toluol Gequollenes (%)	640	926	2700	1600	2050

= nicht erfundungsgemäß.

* = (cal/cm³)^{1/2}

[0103] Die Formulierungen IV/1 und IV/2 zeigen eine ausgezeichnete Ausgewogenheit mit niedriger Viskosität während der Verarbeitung, hohe Gehalte an unlöslichem und geringes Quellen in Toluol. Sie liegen im Bereich von geringer bis hoher Härte, jedoch keiner brüchigen Härte, sobald sie gehärtet sind. Die Formulierung IV/1, 2, 5 zeigt die positive Wirkung der multifunktionellen Verbindung zum Erreichen eines hohen Gelgehalts, wenn sie mit dem Gummi kompatibel ist, sobald sie mit dem Bestandteil (ii) kombiniert ist. Den Vergleichsformulierungen IV/3, 4, die anstelle von (ii) Öl enthalten, gelang es deutlich nicht, einen sehr hohen Gelgehalt oder/und sehr geringes Quellen in Toluol zu erreichen.

Beispiel 5

Tabelle V

Bestandteile	V/1#	V/2
(i) bcA	50	50
(ii) TDA		25
Öl	30	
TMPTA		5
PP Moplen EP2X29GK	20	20
IRGACURE 651	0,85	0,85
Monomer Löslichkeitsparameter (MPa) ^{1/2} {(cal/cm ³) ^{1/2} }	/	17,48 8,55
Monomergehalt (Gew-%)	0	30
„B Phase“ Monomergehalt (Gew-%)	0	45,5
Mischertemp. (°C)	190	160
Schmelztemp. (°C)	196	169
Drehmoment (N.m)	6	5,7
Aussehen vor dem Härteten	transparent	transparent
Aussehen nach dem Härteten	transparent	transparent
Härte (SA)	65	78
Druckverformung 50 °C, 24 Stunden	56	51

= nicht erfindungsgemäß.

[0104] Die Formulierungen V/1 und V/2 enthalten beide ein auf PP basierendes Copolymer. V/2 zeigt ein niedrigeres Drehmoment als V/1, selbst wenn es unterhalb von 30 °C gemessen wird. Sobald V/2 ausgehärtet ist, führt V/2 zu einer höheren elastischen Erholung und somit zu einer geringeren Druckverformung, entsprechend der Messung nach ASTM D395-B.

Patentansprüche

1. Feste härtbare Polymerzusammensetzung umfassend
 - i) ein thermoplastisches Blockcopolymer enthaltend wenigstens zwei Polymerblöcke A, die durch wenigstens einen Polymerblock B voneinander getrennt sind, worin jeder Polymerblock A hauptsächlich ein poly(monovinylnaromatischer Kohlenwasserstoff) Block ist, und wobei die A-Blöcke von 5 bis 60 Gew-% von (i) darstellen, und der Polymerblock E hauptsächlich ein gesättigter elastomerer Kohlenwasserstoffpolymerblock ist;
 - ii) von 10 bis 60 Gew-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymerblocks B und aller damit kompatiblen Verbindungen, ausgewählt aus (ii), (iii), (v) und (vii), aber weniger als 1,5-mal die Menge in Gewicht/Gewicht des thermoplastischen Blockcopolymers (i) von
 - einer polymerisierbaren monofunktionellen Verbindung (I), die mit dem Polymerblock B kompatibel ist oder
 - einer Zusammensetzung (II) von polymerisierbaren funktionellen Verbindungen, wobei die Zusammensetzung (II) mit dem Polymerblock B kompatibel ist und wenigstens eine monofunktionelle Verbindung (I) umfasst und bis zu 30 Gew-% der Zusammensetzung (II) von einer oder mehreren multifunktionellen härtbaren Verbindungen (III) und worin die polymerisierbare monofunktionelle Verbindung (I) oder die Zusammensetzung (II) einen Löslichkeitsparameter im Bereich von 15,3 bis 17,8 (MPa)^{1/2} (gemäß den Standards ISBN 0-471-81244.7) aufweist;

(iii) wahlweise bis zu 15 Gewichtsprozent auf 100 Gewichtsteile des Bestandteils (ii) eines Initiators, der wenigstens teilweise mit dem Polymerblock B und/oder dem Bestandteil (ii) kompatibel ist;
(iv) wahlweise ein Polyolefinpolymer;
(v) wahlweise bis zu 400 Gewichtsteile auf 100 Gewichtsteile des Polymerblocks B eines Weichmachers, der mit dem Polymerblock B kompatibel ist und mit den Polymerblöcken A inkompatibel ist;
(vi) wahlweise ein aromatisches Harz, das mit den Polymerblöcken A kompatibel ist und mit dem Polymerblock B inkompatabil oder nur teilweise kompatibel ist, und
(vii) wahlweise bis zu 200 Gewichtsteile auf 100 Gewichtsteile der Polymerblöcke B eines Harzes zur Erhöhung der Klebrigkei, das mit den Polymerblöcken B kompatibel ist und größtenteils mit dem Endblock A inkompatibel ist.

2. Feste härbare Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1, worin der Initiator ein Photoinitiator ist.

3. Feste härbare Polymerzusammensetzung nach Anspruch 2, worin der Photoinitiator in einer Menge von 0,05 bis 15 Gewichtsteile auf 100 Gewichtsteile des Bestandteils (ii) vorhanden ist.

4. Feste härbare Polymerzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin in dem Blockcopolymer, der Polymerblock B ein hydrierter poly(konjugierter Dien)Block ist.

5. Feste härbare Polymerzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin das Blockcopolymer die Struktur A-B-A, A-B-A', A-B-A'-B', (A-B)pX(B'(-A')r)q ist, und worin X der Rest eines Kopplungsmittels ist; A' und B' sind Polymerblöcke mit dem gleichen oder verschiedenen Molekulargewicht wie die Polymerblöcke A und B und worin die Polymerblöcke A' und B' ausgewählt sind aus der gleichen Gruppe der chemischen Verbindungen wie die Polymerblöcke A bzw. B; n ≥ 2, p ≥ 1; r ist 0 oder 1; q ≥ 1; und (r•q + p) ≥ 2.

6. Feste härbare Polymerzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die polymerisierbare monofunktionelle Verbindung (I) ausgewählt ist aus der Gruppe der n-Alkylacrylester und -methacrylester, und wobei die Alkylkette mehr als fünf und bis zu dreißig Kohlenstoffatome enthält; Acrylester und Methacrylester von sekundären oder verzweigtkettigen Alkylen, wobei die Alkylkette wenigstens mehr als drei und bis zu dreißig Kohlenstoffatome enthält, und Mischungen davon.

7. Feste härbare Polymerzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Gewichtsprozentanteile des Bestandteils (ii) in einer Menge von 15 bis 50 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymerblocks B und aller damit kompatibler Verbindungen vorhanden sind.

8. Verfahren zur Herstellung einer gehärteten Polymerzusammensetzung, das das Polymerisieren des Bestandteils (ii) in der härbaren polymeren Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche umfasst, bei einer Temperatur die unterhalb der Ordnung – Unordnung Umwandlungstemperatur der Polymerzusammensetzung liegt.

9. Gehärtete Polymerzusammensetzung erhältlich durch das Härteln einer härbaren Polymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 und Formkörper diese enthaltend.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen