



PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08F 297/04</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/40079</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. Oktober 1997 (30.10.97)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/01670</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 3. April 1997 (03.04.97)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 196 15 533.9 19. April 1996 (19.04.96) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KNOLL, Konrad [DE/DE]; Horst-Schork-Strasse 184, D-67069 Ludwigshafen (DE). GAUSEPOHL, Hermann [DE/DE]; Medardusring 74, D-67112 Mutterstadt (DE). NIESSNER, Norbert [DE/DE]; Buhl'scher Hof 10, D-67159 Friedelsheim (DE). NAEGELE, Paul [DE/DE]; Zanderstrasse 43, D-67166 Otterstadt (DE). FISCHER, Wolfgang [DE/DE]; Lindenberger Strasse 4, D-67067 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	
<p>(54) Title: THERMOPLASTIC MOULDING COMPOUND</p> <p>(54) Bezeichnung: THERMOPLASTISCHE FORMMASSE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Rubber-elastic block copolymers of at least one hard block A consisting of styrene monomers and at least one elastomeric block (B/A) of styrene monomers and containing dienes, the glass temperature T_g of block A being over 25 °C and that of block B/A is under 25 °C and the phase volume ratio between block A and block B/A being such that the proportion of the hard phase in the entire block copolymer is 1 to 40 vol %, and the proportion by weight of the diene is under 50 wt.%. The relative proportion of 1,2 bonds of the polydiene in relation to the sum of 1,2 and 1,4 cis/trans-bonds is under 15 %, process for their production by anionic polymerisation by means of lithium alkyl in a non-polar solvent in the presence of a soluble potassium salt and their use for the production of mouldings.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Kautschukelastische Blockcopolymerisate aus mindestens einem aus Styrolmonomeren aufgebauten harten Block A und mindestens einem aus Styrolmonomeren sowie Dienen aufweisenden elastomeren Block (B/A), wobei die Glastemperatur T_g des Blocks A über 25 °C und die des Blocks B/A unter 25 °C liegt und das Phasenvolumen-Verhältnis von Block A zu Block (B/A) so gewählt ist, daß der Anteil der Hartphase am gesamten Blockcopolymerisat 1 bis 40 Vol.-% und der Gewichtsanteil des Diens weniger als 50 Gew.-% beträgt, und wobei der relative Anteil an 1,2-Verknüpfungen des Polydiens, bezogen auf die Summe an 1,2- und 1,4-cis/trans-Verknüpfungen unterhalb von 15 % liegt, Verfahren zu ihrer Herstellung durch anionische Polymerisation mittels Lithiumalkyl in einem nicht polaren Lösungsmittel in Gegenwart eines löslichen Kaliumsalzes sowie deren Verwendung zur Herstellung von Formteilen.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Thermoplastische Formmasse

Beschreibung

5

Blockcopolymeren von Vinylaromaten (z.B. Styrol) und Dienen (z.B. Butadien) sind Copolymeren aus mehreren aneinandergereihten oder sonstwie verknüpften Polymermolekül-Bereichen (sog. Blöcken), die in sich mehr oder weniger einheitlich aufgebaut sind. Sie können
10 je nach Struktur und Gehalt an Dienmonomeren - bei einer bestimmten Temperatur - insgesamt elastomere, d.h. kautschukelastische Eigenschaften oder steife, nicht-kautschukelastische Eigenschaften haben, d.h. sie verhalten sich nach außen hin insgesamt entweder kautschukelastisch, ähnlich wie ein Polydien und haben z.B.
15 als sog. SB-Rubber Bedeutung, oder wie transparente, schlagzähe Styrolpolymere. Es ist üblich, in Anlehnung an die Bezeichnungen beim schlagzäh modifizierten Polystyrol diejenigen Molekülteile, die das kautschukelastische Verhalten bestimmen, als Weichphase und die starren Molekülteile (den reinen Polystyrolanteil) als
20 Hartphase zu bezeichnen. SB-Rubber müssen wie gewöhnliche Dienpolymere zum Gebrauch vulkanisiert werden, was ihre Verwendung stark einschränkt und die Verarbeitung verteuert.

Die Erfindung betrifft normalerweise transparente, rein thermoplastisch verarbeitbare Blockcopolymeren von Vinylaromaten und
25 Dienen mit elastomerem Verhalten und besonderen mechanischen und verbesserten thermischen Eigenschaften.

Hierzu ist folgendes vorzuschicken:

30

Die zu sog. lebenden Polymeren (living polymers) führende anionische Polymerisation, bei der das Wachstum eines Kettenmoleküls an einem Kettenende stattfindet, das mangels spontaner Kettenabbruch- oder Übertragungsreaktion theoretisch beliebig
35 lange lebt (polymerisationsfähig bleibt), und die Umsetzung des lebenden Polymeren mit ein- oder multifunktionellen Reaktionspartnern bietet bekanntlich eine vielseitig verwendbare Möglichkeit zum Aufbau von Blockcopolymeren, wobei die Auswahl an Monomeren allerdings beschränkt ist; in der Praxis haben nur Block-
40 copolymeren von vinylaromatischen Verbindungen, also Styrol und seinen Abkömmlingen einerseits und Dienen, im wesentlichen Butadien oder Isopren andererseits Bedeutung erlangt. Blockcopolymeren erhält man dadurch, daß jeweils bis annähernd zur Erschöpfung eines Monomerenvorrats polymerisiert und das oder die Monomeren
45 dann gewechselt werden. Dieser Vorgang ist mehrfach wiederholbar.

Lineare Blockcopolymere werden z.B. in den US-PSen 3 507 934 und 4 122 134 beschrieben. Sternförmige Blockcopolymere sind z.B. aus den US-PSen 4 086 298; 4 167 545 und 3 639 517 bekannt.

- 5 Das Eigenschaftsprofil dieser Blockcopolymeren wird wesentlich durch den Gehalt einpolymerisierter Dienmonomere, d.h. Länge, Anordnung und Mengenverhältnis von Polydien- und Polystyrol-Blöcken geprägt. Darüberhinaus spielt die Art und Weise des Übergangs zwischen unterschiedlichen Blöcken eine wichtige Rolle. Der
- 10 Einfluß scharfer und sog. verschmierter (tapered) Übergänge (je nachdem, ob der Monomerenwechsel abrupt oder allmählich stattfindet) ist in der DE-A1-44 20 952 ausführlich erörtert, sodaß hier auf eine nochmalige Darstellung verzichtet werden kann.
- 15 Es soll lediglich daran erinnert werden, daß bei Blockcopolymeren mit verschmiertem Blockübergang die Sequenzlängen keineswegs statistisch verteilt sind, sondern daß die Sequenzlänge der reinen Dienphase gegenüber der Polystyrolphase und somit das Volumenverhältnis zugunsten der Dienphase verschoben ist. Dies hat den
- 20 Nachteil, daß sich die negativen Eigenschaften des Dien-Polymeren bei der Verarbeitung im Werkstoffverhalten unnötig stark bemerkbar machen.

- Besonders Materialien mit einem Dien-Gehalt von über 35 Gew.%,
- 25 die aufgrund ihres Eigenschaftsprofils (Zähigkeit, Transparenz, Gasdurchlässigkeit) für medizintechnische Anwendungen wie Infusionsschläuche, Infusionstropfkammern und Dehnfolien geeignet wären, sind nur sehr schwierig durch Profilextrusion, Spritzguß oder Schlauchfolienextrusion zu verarbeiten; sie sind trotz Sta-
- 30 bilisierung mit Antioxidantien und Radikalfängern thermisch sehr empfindlich und neigen zur Klebrigkeit, so daß man sich aufwendig mit Additiven behelfen muß. Das sog. Blocken (Verkleben von Folien und Schläuchen auf der Rolle) und schlechte Entformbarkeit können die Verarbeitung durch Spritzguß gänzlich unmöglich
- 35 machen.

- Die DE-A1-44 20 952 hat hierzu vorgeschlagen, ein kautschukelastisches Blockcopolymerisat herzustellen, das aus mindestens einem einpolymerisierte Einheiten eines vinylaromatischen
- 40 Monomeren aufweisenden, eine Hartphase bildenden Block A und/oder einem Dienmonomere aufweisenden, eine erste kautschukelastische (Weich)-Phase bildenden Block B und mindestens einem einpolymerisierte Einheiten eines vinylaromatischen Monomeren sowie eines Diens aufweisenden elastomeren, eine - gegebenenfalls
- 45 weitere - Weichphase bildenden Block (B/A) besteht, wobei die Glasktemperatur T_g des Blocks A über 250C und die des Blocks (B/A) unter 250C liegt und das Phasenvolumen-Verhältnis von Block A zu

Block (B/A) so gewählt ist, daß der Anteil der Hartphase am gesamten Blockcopolymerisat 1-40 Vol.-% und der Gewichtsanteil des Diens weniger als 50 Gew.-% beträgt. Diese Blockcopolymerisate bedeuten bereits einen erheblichen Fortschritt gegenüber den bis dahin bekannten Blockcopolymeren mit verschmierten Blockübergängen.

Auch Materialien mit einem Dien-Gehalt bis zu 35 % tendieren jedoch bei längerer thermischer Belastung und Scherbeanspruchung, wie sie vor allem bei der Extrusion vorkommen, nach wie vor zu Gelbildung (Vernetzung über die olefinisch ungesättigten Ketten-elemente). Insbesondere bei der Herstellung von Folien können sich Gelanteile als sogenannte "Stippen" störend bemerkbar machen. Die Vernetzungsneigung wird vor allem den in Polydienen vorhandenen Kurzkettenverzweigungen, also Seitenketten der Struktur $\begin{array}{l} > \\ > \end{array} \text{CH-CH=CH}_2$ zugeschrieben.

Die Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, durch geeignete Wahl der molekularen Struktur zu elastomeren, also sich kautschukelastisch verhaltenden Blockcopolymeren zu gelangen, die großtechnisch einfach herstellbar sind, bei niedrigem Diengehalt ein Maximum an Zähigkeit besitzen und wie Thermoplaste auf Extrudern und Spritzgußmaschinen einfach und insbesondere ohne störende Stippenbildung zu verarbeiten sind.

Erfindungsgemäß wird dies, allgemein ausgedrückt, dadurch möglich, daß man in einem Vinylaromat-Dien-Blockcopolymerisat aus Blöcken, die eine Hartphase (Blocktyp A) und solchen, die eine Weichphase bilden, an die Stelle eines reinen Polydienblocks (Blocktyp B) als Weichphase einen Block (B/A) aus Dien- und Vinylaromaten-Einheiten treten läßt, der streng statistischen Aufbau besitzt, wobei der relative Anteil an 1,2-Verknüpfungen des Polydiens, bezogen auf die Summe an 1,2- und 1,4-cis/trans-Verknüpfungen in jedem Fall unterhalb von etwa 12 bis 15 % liegt. Der Aufbau kann dabei entlang der Kette im statistischen Mittel homogen oder inhomogen sein.

Unmittelbarer Erfindungsgegenstand ist ein kautschukelastisches Blockcopolymerisat aus mindestens einem einpolymerisierte Einheiten eines vinylaromatischen Monomeren aufweisenden, eine Hartphase bildenden Block A und mindestens einem einpolymerisierte Einheiten eines vinylaromatischen Monomeren sowie eines Diens aufweisenden elastomeren, eine Weichphase bildenden Block (B/A), wobei die Glasstemperatur T_g des Blocks A über 250C und die des Blocks (B/A) unter 250C liegt und das Phasenvolumen-Verhältnis von Block A zu Block (B/A) so gewählt ist, daß der Anteil der Hartphase am gesamten Blockcopolymerisat 1 bis 40 Vol.-% und der

Gewichtsanteil des Diens weniger als 50 Gew.-% beträgt, wobei der relative Anteil an 1,2-Verknüpfungen des Polydiens, bezogen auf die Summe an 1,2- und 1,4-cis/trans-Verknüpfungen unterhalb von etwa 12 bis 15% liegt.

5

Bevorzugt wird das vinylaromatische Monomere ausgewählt aus Styrol, α -Methylstyrol, Vinyltoluol und 1,1-Diphenylethylen und das Dien aus Butadien und Isopren.

- 10 Man erhält ein solches erfindungsgemäßes kautschukelastisches Blockcopolymerisat mit reduzierter Vernetzungsneigung dadurch, daß im Rahmen der vorstehenden Parameter die Weichphase aus einen statistischen Copolymerisat eines Vinylaromaten mit einem Dien gebildet wird; statistische Copolymerisate von Vinylaromaten und
- 15 Dienen erhält man durch Polymerisation in Gegenwart eines in unpolaren Lösungsmitteln löslichen Kaliumsalzes. Die statistische Copolymerisation von Styrol und Butadien in Cyclohexan in Gegenwart von löslichen Kaliumsalzen wird von S.D.Smith, A. Ashraf und Mitarbeitern in Polymer Preprints 34(2), 672 (1993) und 35(2),
- 20 466 (1994) beschrieben. Als lösliche Kaliumsalze werden Kalium-2,3-dimethyl-3-pentanolat und Kalium-3-ethyl-3-pentanolat erwähnt.

- Prinzipiell ist es bereits möglich, durch Zusatz von polaren,
- 25 koordinierenden Lösungsmitteln, wie in der DE-A1-44 20 952 beschrieben, statistische Copolymere zu erzeugen, die jedoch einen höheren Anteil an 1,2-Verknüpfungen zur Folge haben. Der erfindungsgemäße Unterschied zur dort beschriebenen Methode besteht nun darin, daß das Verhältnis der 1,2- zu den 1,4-Verknüpfungen des Diens durch den Zusatz des Kaliumsalzes nicht verändert
- 30 wird. Der relative Anteil an der 1,2-Vinyl-Struktur bleibt beim Zusatz der Kaliumsalzmenge, die zur streng statistischen Copolymerisation von z.B. Styrol und Butadien benötigt wird, unter 15, im günstigen Falle unter etwa 11 bis 12%, bezogen auf
- 35 die Summe von 1,2-Vinyl- und 1,4-cis-/trans-Mikrostruktur. Bei mit Butyllithium initiiert Polymerisation in Cyclohexan liegt in diesem Fall das Molverhältnis von Lithium zu Kalium bei etwa 10:1 bis 40:1. Wird entlang des statistischen Blocks ein Zusammensetzungsgradient (d.h. eine sich im Rahmen der Erfindung von
- 40 Butadien nach Styrol mehr oder weniger gleitend sich ändernde Zusammensetzung) gewünscht, sind Li/K-Verhältnisse größer als 40 zu 1 zu wählen; bei einem Gradienten von Styrol nach Butadien Verhältnisse kleiner 10:1.

- 45 Ein erfindungsgemäßes Blockcopolymerisat kann z.B. durch eine der allgemeinen Formeln 1 bis 11 dargestellt werden:

- (1) $(A-(B/A))_n$;
 (2) $(A-(B/A))_{n-A}$;
 (3) $(B/A)-(A-(B/A))_n$;
 (4) $X-[(A-(B/A))_n]_{m+1}$;
 5 (5) $X-[(B/A)-A]_{m+1}$;
 (6) $X-[(A-(B/A))_{n-A}]_{m+1}$;
 (7) $X-[(B/A)-A]_{n-(B/A)}]_{m+1}$;
 (8) $Y-[(A-(B/A))_n]_{m+1}$;
 (9) $Y-[(B/A)-A]_{m+1}$;
 10 (10) $Y-[(A-(B/A))_{n-A}]_{m+1}$;
 (11) $Y-[(B/A)-A]_{n-(B/A)}]_{m+1}$;

wobei A für den vinylaromatischen Block und (B/A) für die Weich-
 phase, also den statistisch aus Dien- und vinylaromatischen Ein-
 15 heiten aufgebauten Block steht, X den Rest eines n-funktionellen
 Initiators, Y den Rest eines m-funktionellen Kopplungsmittels und
 m und n natürliche Zahlen von 1 bis 10 bedeuten.

Bevorzugt ist ein Blockcopolymerisat einer der allgemeinen
 20 Formeln $A-(B/A)-A$, $X-[-(B/A)-A]_2$ und $Y-[-(B/A)-A]_2$ (Bedeutung der
 Abkürzungen wie vorstehend) und besonders bevorzugt ein Block-
 copolymerisat, dessen Weichphase unterteilt ist in Blöcke

- (12) $(B/A)_1-(B/A)_2$;
 25 (13) $(B/A)_1-(B/A)_2-(B/A)_1$;
 (14) $(B/A)_1-(B/A)_2-(B/A)_3$;

wobei die Blöcke unterschiedlich aufgebaut sind bzw. sich deren
 Vinylaromat/Dien-Verhältnis in den einzelnen Blöcken (B/A) derart
 30 ändert, daß in jedem Teilabschnitt (Teilblock) ein Zusammenset-
 zungsgradient $(B/A)_{p1} \ll (B/A)_{p2} \ll (B/A)_{p3} \dots\dots$ vorkommt, wobei
 die Glasübergangstemperatur T_g jedes Teilblocks unter 25°C liegt.
 Solche Blockcopolymerisate, die innerhalb eines Blocks (B/A) z.B.
 p sich wiederholende Abschnitte (Teilblöcke) mit wechselndem
 35 Monomeraufbau aufweisen, können durch p-portionsweise Zugabe der
 Monomeren gebildet werden, wobei p eine ganze Zahl zwischen 2 und
 10 bedeutet (vgl. auch die nachstehenden Beispiele). Die porti-
 onsweise Zugabe kann z.B. dazu dienen, den Wärmehaushalt im Reak-
 tionsgemisch zu kontrollieren.

40

Ein Blockcopolymerisat, das mehrere Blöcke (B/A) und/oder A mit
 jeweils unterschiedlicher Molmasse je Molekül aufweist, ist eben-
 falls bevorzugt.

45 Ebenso kann an die Stelle eines ausschließlich aus vinyl-
 aromatischen Einheiten aufgebauten Blocks A ein Block B treten,
 da es insgesamt lediglich darauf ankommt, daß ein kautschuk-

elastisches Blockcopolymerisat gebildet wird. Solche Copolymerisate können z.B. die Struktur (15) bis (18) haben

- (15) B-(B/A)
- 5 (16) (B/A)-B-(B/A)
- (17) (B/A)₁-B-(B/A)₂
- (18) B[(B/A)₁-(B/A)]₂.

Erfindungsgemäße Blockcopolymerisate eignen sich hervorragend zur
10 Herstellung von kautschukelastischen Formteilen mit den üblichen Methoden der Thermoplastverarbeitung, z.B. als Folie, Schaum, Thermoformling, Spritzgußformling oder Profilextrudat.

Bevorzugt als vinylaromatische Verbindung im Sinne der Erfindung
15 ist Styrol und ferner α -Methylstyrol und Vinyltoluol sowie Mischungen dieser Verbindungen. Bevorzugte Diene sind Butadien und Isopren, ferner Piperylen, 1-Phenylbutadien sowie Mischungen dieser Verbindungen.

20 Eine besonders bevorzugte Monomerkombination ist Butadien und Styrol. Alle nachstehenden Gewichts- und Volumenangaben beziehen sich auf diese Kombination; bei Verwendung der technischen Äquivalente von Styrol und Butadien muß man ggf. die Angaben entsprechend umrechnen.

25 Der (B/A)-Block wird z.B. aus 75-40 Gew.-% Styrol und 25-60 Gew.-% Butadien aufgebaut. Besonders bevorzugt hat ein Weichblock einen Butadienanteil zwischen 35 und 70% und einen Styrolanteil zwischen 65 und 30%.

30 Der Gewichtsanteil des Diens im gesamten Blockcopolymer liegt im Falle der Monomerkombination Styrol/Butadien bei 15-65 Gew.-%, derjenige der vinylaromatischen Komponente entsprechend bei 85-35 Gew.-%. Besonders bevorzugt sind Butadien-Styrol-Blockcopolymer
35 mit einer Monomerzusammensetzung aus 25-60 Gew.-% Dien und 75-40 Gew.-% an vinylaromatischer Verbindung.

Die Blockpolymeren werden durch anionische Polymerisation in einem unpolaren Lösungsmittel hergestellt, wobei die Initiierung
40 mittels metallorganischer Verbindungen erfolgt. Bevorzugt sind Verbindungen der Alkalimetalle, besonders des Lithiums. Beispiele für Initiatoren sind Methyllithium, Ethyllithium, Propyllithium, n-Butyllithium, sek. Butyllithium und tert. Butyllithium. Die metallorganische Verbindung wird als Lösung in einem chemisch in-
45 differenten (inerten) Kohlenwasserstoff zugesetzt. Die Dosierung richtet sich nach dem angestrebten Molekulargewicht des Polymeren, liegt aber in der Regel im Bereich von 0.002 bis 5 Mol-%,

wenn man sie auf die Monomeren bezieht. Als Lösungsmittel werden bevorzugt aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan oder Methylcyclohexan verwendet.

- 5 Erfindungsgemäß werden die statistischen, gleichzeitig Vinyl-
aromat und Dien enthaltenden Blöcke der Blockcopolymeren unter
Zusatz eines löslichen Kaliumsalzes, insbesondere eines Kalium-
alkoholates, hergestellt. Es besteht dabei die Vorstellung, daß
das Kaliumsalz mit dem Lithium-Carbanion-Ionenpaar einen Metal-
10 laustausch eingeht, wobei sich Kalium-Carbanionen bilden, die
bevorzugt Styrol anlagern, während Lithium-Cabanionen bevorzugt
Butadien addieren. Weil Kalium-Carbanionen wesentlich reaktiver
sind, genügt schon ein kleiner Bruchteil, nämlich 1/10 bis 1/40,
um zusammen mit den überwiegenden Lithium-Carbanionen im Mittel
15 den Einbau von Styrol und Butadien gleich wahrscheinlich zu
machen. Ferner besteht die Vorstellung, daß es während des Poly-
merisationsvorgangs häufig zu einem Metallaustausch zwischen den
lebenden Ketten sowie zwischen einer lebenden Kette und dem
gelösten Salz kommt, sodaß dieselbe Kette einmal bevorzugt Styrol
20 und dann wieder Butadien addiert. Im Ergebnis sind die Copoly-
merisationsparameter dann für Styrol und Butadien annähernd
gleich. Als Kaliumsalze eignen sich vor allem Kaliumalkoholate,
hier insbesondere tertiäre Alkoholate mit mindestens 7 Kohlen-
stoffatomen. Typische korrespondierende Alkohole sind z.B.
25 3-Ethyl-3-pentanol und 2,3-Dimethyl-3-pentanol. Als besonders ge-
eignet erwies sich Tetrahydrolinalool (3,7-Dimethyl-3-oktanol).
Grundsätzlich geeignet sind neben den Kaliumalkoholaten auch an-
dere Kaliumsalze, die sich gegenüber Metallalkylen inert ver-
halten. Zu nennen sind hier Dialkylkaliumamide, alkylierte
30 Diarylkaliumamide, Alkylthiolate und alkylierte Arylthiolate.

Wichtig ist der Zeitpunkt, zu dem das Kaliumsalz dem Reaktions-
medium zugegeben wird. Üblicherweise werden zumindest Teile des
Lösungsmittels und das Monomer für den ersten Block im Reaktions-
35 gefäß vorgelegt. Es empfiehlt sich nicht, zu diesem Zeitpunkt das
Kaliumsalz zuzugeben, da es durch Spuren an protischen Verunrei-
nungen zumindest teilweise zu KOH und Alkohol hydrolysiert
wird. Die Kaliumionen sind dann irreversibel für die Polymeri-
sation desaktiviert. Daher sollte zuerst das Lithiumorganyl zuge-
40 geben und eingemischt werden, dann erst das Kaliumsalz. Ist der
erste Block ein Homopolymerisat, empfiehlt es sich, das Kalium-
salz erst kurz vor der Polymerisation des statistischen Blocks
hinzuzufügen.

- 45 Das Kaliumalkoholat kann aus dem entsprechenden Alkohol leicht
durch Rühren einer Cyclohexanlösung in Gegenwart von überschüssi-
ger Kalium-Natrium-Legierung hergestellt werden. Nach 24 Stunden

bei 25°C ist die Wasserstoffentwicklung und damit die Umsetzung beendet. Die Umsetzung kann aber auch durch Refluxieren bei 80°C auf wenige Stunden verkürzt werden. Als alternative Umsetzung bietet sich an, den Alkohol mit einem geringen Überschuß an
5 Kaliummethylat, Kaliumethylat oder Kaliumtertiärbutylat in Gegenwart eines hochsiedenden inerten Lösungsmittels wie Dekalin oder Ethylbenzol zu versetzen, den niedersiedenden Alkohol, hier Methanol, Ethanol oder Tertiärbutanol abzudestillieren, den Rückstand mit Cyclohexan zu verdünnen und von überschüssigem schwer-
10 löslichem Alkoholat abzufiltrieren.

Der Anteil an 1,2-Verknüpfungen im Verhältnis zur Summe aus 1,2- und 1,4-Verknüpfungen des Diens erreicht durch den Zusatz der Kaliumverbindung i.a. zwischen 11 und 9 %. Demgegenüber erreicht
15 der Anteil an 1,2- bzw 1,4-Verknüpfungen der Dieneinheiten bei Verwendung einer Lewis-Base nach der DE-A1-44 20 952 z.B. einen Wert von 15-40 % für die 1,2- und 85-60 % für die 1,4-Verknüpfungen, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an einpolymerisierten Dieneinheiten.

20

Die Polymerisationstemperatur kann zwischen 0 und 130°C betragen. Bevorzugt wird der Temperaturbereich zwischen 30 und 100°C.

Für die mechanischen Eigenschaften ist der Volumenanteil der
25 Weichphase im Festkörper von entscheidender Bedeutung. Erfindungsgemäß liegt der Volumenanteil der aus Dien- und vinylaromatischen Sequenzen aufgebauten Weichphase bei 60-95, bevorzugt bei 70-90 und besonders bevorzugt bei 80-90 Vol.-%. Die aus den vinylaromatischen Monomeren entstandenen Blöcke A bilden die
30 Hartphase, deren Volumenanteil entsprechend 5-40, bevorzugt 10-30 und besonders bevorzugt 10-20 Vol.-% ausmacht.

Es ist darauf hinzuweisen, daß zwischen den oben erwähnten Mengenverhältnissen von vinylaromatischer Verbindung und Dien,
35 den vorstehend angegebenen Grenzwerten der Phasenvolumina und der Zusammensetzung, die sich aus den erfindungsgemäßen Bereichen der Glastemperatur ergibt, keine strenge Übereinstimmung besteht, da es sich um jeweils auf volle Zehnerstellen gerundete Zahlenwerte handelt. Dies könnte vielmehr nur zufällig der Fall sein.

40

Meßbar ist der Volumenanteil der beiden Phasen mittels kontrastierter Elektronenmikroskopie oder Festkörper-NMR-Spektroskopie. Der Anteil der vinylaromatischen Blöcke läßt sich nach Osmiumabbau des Polydienanteils durch Fällern und Auswiegen bestimmen.
45 Das künftige Phasenverhältnis eines Polymeren läßt sich auch aus

den eingesetzten Monomermengen berechnen, wenn man jedesmal vollständig auspolymerisieren läßt.

- Im Sinne der Erfindung eindeutig definiert wird das Block-
- 5 copolymere durch den Quotienten aus dem Volumenanteil in Prozent der aus den (B/A)-Blöcken gebildeten Weichphase und dem Anteil an Dieneinheiten in der Weichphase, der für die Kombination Styrol/Butadien zwischen 25 und 70 Gew.% liegt.
- 10 Durch die den statischen Einbau der vinylaromatischen Verbindungen in den Weichblock des Blockcopolymeren und die Verwendung von Kaliumalkoholaten während der Polymerisation wird die Glasübergangstemperatur (T_g) beeinflusst. Eine Glasübergangstemperatur zwischen -50 und $+25^\circ\text{C}$, bevorzugt -50 bis $+5^\circ\text{C}$ ist
- 15 typisch. Bei den erfindungsgemäßen kaliumkatalysierten statistischen Copolymeren liegt die Glasübergangstemperatur im Schnitt um $2-5^\circ$ niedriger als bei den entsprechenden Lewis-Base-katalysierten Produkten, weil letztere einen erhöhten Anteil an 1,2-Butadien-Verknüpfungen aufweisen. 1,2-Polybutadien hat eine um
- 20 $70-90^\circ$ höhere Glasübergangstemperatur als 1,4-Polybutadien.

Das Molekulargewicht des Blocks A liegt dabei i.a. zwischen 1000 und 200 000, bevorzugt zwischen 3 000 und 80 000 [g/mol]. Innerhalb eines Moleküls können A-Blöcke unterschiedliche Molmasse

25 haben.

Das Molekulargewicht des Blocks (B/A) liegt üblicherweise zwischen 2 000 und 250 000 [g/mol], bevorzugt werden Werte zwischen 5 000 und 150 000 [g/mol].

30

Auch ein Block (B/A) kann ebenso wie ein Block A innerhalb eines Moleküls unterschiedliche Molekulargewichtswerte einnehmen.

Das Kupplungszentrum X wird durch die Umsetzung der lebenden an-

35 ionischen Kettenenden mit einem mindestens bifunktionellen Kupplungs-(Kopplungs-)mittel gebildet. Beispiel für derartige Verbindungen sind in den US-PSen 3 985 830, 3 280 084, 3 637 554 und 4 091 053 zu finden. Bevorzugt werden z.B. epoxidierte Glyceride wie epoxidiertes Leinsamenöl oder Sojaöl eingesetzt; geei-

40 gnet ist auch Divinylbenzol. Speziell für die Dimerisierung sind Dichlordialkylsilane, Dialdehyde wie Terephthalaldehyd und Ester wie Ethylformiat oder Ethylbenzoat geeignet.

Bevorzugte Polymerstrukturen sind $A-(B/A)-A$; $X-[-(B/A)-A]_2$ und

45 $Y-[-(B/A)-A]_2$, wobei der statistische Block (B/A) selbst wieder in Blöcke $(B_1/A_1)-(B_2/A_2)-(B_3/A_3)-\dots$ unterteilt sein kann. Bevorzugt besteht der statistische Block aus 2 bis 15 statistischen Teil-

blöcken, besonders bevorzugt aus 3 bis 10 Teilblöcken. Die Aufteilung des statistischen Blocks (B/A) in möglichst viele Teilblöcke B_n/A_n bietet den entscheidenden Vorteil, daß sich auch bei einer sich kontinuierlich ändernden Zusammensetzung (einem Gradienten) innerhalb eines Teilblocks B_n/A_n , wie er sich in der anionischen Polymerisation unter praktischen Bedingungen nur schwer vermeiden läßt (s.u.), der (B/A)-Block insgesamt wie ein nahezu perfektes statistisches Polymer verhält. Es bietet sich deshalb an, weniger als die theoretische Menge an Kaliumalkoholat zuzusetzen. Ein größerer oder ein kleinerer Anteil der Teilblöcke kann mit einem hohen Dienanteil ausgestattet werden. Dies bewirkt, daß das Polymer auch unterhalb der Glas temperatur der überwiegenden (B/A)-Blöcke eine Restzähigkeit behält und nicht vollständig versprödet.

15

Die erfindungsgemäßen Blockcopolymeren besitzen ein dem Weich-PVC sehr ähnliches Eigenschaftsspektrum, können jedoch vollkommen frei von migrationsfähigen, niedermolekularen Weichmachern hergestellt werden. Sie sind unter den üblichen Verarbeitungsbedingungen (180 bis 220°C) gegen Vernetzung stabil. Die hervorragende Stabilität der erfindungsgemäßen Polymisaten gegen Vernetzung kann mittels Rheographie eindeutig belegt werden. Die Versuchsanordnung entspricht derjenigen der MVR-Messung. Bei konstanter Schmelzeflußrate wird der Druckanstieg in Abhängigkeit von der Zeit aufgezeichnet. Die erfindungsgemäßen Polymeren zeigen selbst nach 20 min. bei 250°C keinen Druckanstieg und ergeben einen glatten Schmelzestrang, während sich bei einer nach der DE-A1-44 20 952 mit THF hergestellte Vergleichsprobe unter den gleichen Bedingungen der Druck verdreifacht und der Strang ein für Vernetzung typisches stacheldrahtähnliches Aussehen annimmt.

Die erfindungsgemäßen Blockcopolymeren zeichnen sich ferner durch eine hohe Sauerstoffpermeation P_0 und Wasserdampfpermeation P_w von über 2 000 [$\text{cm}^3 \cdot 100 \text{ mm} / \text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar}$] bzw. über 10 [$\text{g} \cdot 100 \text{ mm} / \text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar}$] aus, wobei P_0 die Sauerstoffmenge in cm^3 bzw. P_w die Wasserstoffmenge in Gramm angibt, die durch 1 m^2 Folie mit einer Normdicke von 100 mm je Tag und je bar Partialdruckdifferenz hindurchtreten.

Eine hohe Rückstellkraft bei Deformation, so wie man sie bei thermoplastischen Elastomeren beobachtet, eine hohe Transparenz (über 90% bei 10 mm Schichtdicke), eine niedrige Verschweißtemperatur von unter 120°C und ein breiter Schweißbereich (über 5°) bei einer moderaten Klebrigkeit machen die erfindungsgemäßen Blockcopolymeren zu einem geeigneten Ausgangsmaterial für die Herstellung von sogenannten Dehn- oder Stretchfolien, Infusionsschläuchen und anderen extrudierten, spritzgegossenen, thermogeformten

oder blasgeformten Fertigteilen, für die hohe Transparenz und Zähigkeit verlangt werden, insbesondere für Anwendungen im Bereich der Medizintechnik.

- 5 Die Polymerisation wird mehrstufig durchgeführt und bei monofunktionaler Initiierung z.B. mit der Herstellung des Hartblocks A begonnen. Ein Teil der Monomeren wird im Reaktor vorgelegt und die Polymerisation durch Zugabe des Initiators gestartet. Um einen definierten, aus der Monomer- und Initiator dosierung berechenbaren Kettenaufbau zu erzielen, ist es empfehlenswert, den Prozeß bis zu einem hohen Umsatz (über 99%) zu führen, bevor die zweite Monomerzugabe erfolgt. Zwingend erforderlich ist dies jedoch nicht.
- 10
- 15 Die Abfolge der Monomerzugabe richtet sich nach dem gewählten Blockaufbau. Bei monofunktionaler Initiierung wird z.B. zuerst die vinylaromatische Verbindung entweder vorgelegt oder direkt zudosiert. Anschließend wird eine Cyclohexanlösung des Kaliumalkoholats zugegeben. Danach sollten Dien und Vinylaromat möglichst gleichzeitig zugegeben werden. Die Zugabe kann in mehreren Portionen geschehen, z.B. Wärmeabfuhr und vergleichsmäßig durch Zusammensetzung. Durch das Mengenverhältnis von Dien zu vinylaromatischer Verbindung, die Konzentration des Kaliumsalzes sowie die Temperatur wird der statistische Aufbau und die Zusammensetzung des Blocks (B/A) bestimmt. Erfindungsgemäß nimmt das Dien relativ zur Gesamtmasse einschließlich vinylaromatischer Verbindung einen Gewichtsanteil von 25% bis 70% ein. Anschließend kann Block A durch Zugabe des Vinylaromaten anpolymerisiert werden. Stattdessen können benötigte Polymerblöcke auch durch die
- 20
- 25
- 30 Kopplungsreaktion miteinander verbunden werden. Im Falle der bifunktionalen Initiierung wird zuerst der (B/A)-Block aufgebaut, gefolgt vom A-Block.

Die weitere Aufarbeitung erfolgt nach den üblichen Verfahren. Es empfiehlt sich, dabei in einem Rührkessel zu arbeiten und mit einem Alkohol wie Isopropanol die Carbanionen zu protonieren, vor der weiteren Aufarbeitung in üblicher Weise mit CO₂/Wasser schwach sauer zu stellen, das Polymer mit einem Oxidationsinhibitor und einem Radikalfänger (handelsübliche Produkte wie Trisnonylphenylphosphit (TNPP) oder alpha-Tocopherol (Vitamin E bzw. unter dem Handelsnamen Irganox 1076 oder Irganox 3052 erhältliche Produkte) zu stabilisieren, das Lösungsmittel nach den üblichen Verfahren zu entfernen, zu extrudieren und zu granulieren. Das Granulat kann wie andere Kautschuksorten mit einem Antiblockmittel wie

40

45 [®]Acrawax, [®]Besquare oder [®]Aerosil gegen Verkleben geschützt werden.

Beispiele

Für jedes Beispiel wurde ein simultan heiz- und kühlbarer 50 Liter-Edelstahlautoklav, der mit einem Kreuzbalkenrührer ausgerüstet war, durch Spülen mit Stickstoff, Auskochen mit einer Lösung von sec-Butyllithium und 1,1-Diphenylethylen im Mol-verhältnis 1:1 in Cyclohexan und Trocknen vorbereitet.

Dann wurden jeweils 22,8 l Cyclohexan eingefüllt und die in der Tabelle 1 angegebenen Mengen an Initiator, Monomeren und Kaliumalkoholat zugesetzt. Angegeben ist auch die Polymerisationsdauer, Anfangs- und Endtemperatur T_A bzw. T_E , wobei die Monomerzulaufdauer stets klein gegen die Polymerisationsdauer war.

Die Temperatur des Reaktionsgemisches wurde durch Heizung oder Kühlung des Reaktormantels gesteuert. Nach Umsetzungsende (Verbrauch der Monomeren) wurde in den Beispielen 1-7 und dem Vergleichsversuch mit Ethanol, im Beispiel 8 mit Ethylformiat und in Beispiel 9 mit epoxidiertem Leinsamenöl bis zur Farblosigkeit bzw. in den Beispielen 11 und 12 bis hellgelb titriert und die Mischung mit einem 1,5-fachen Überschuß an Ameisensäure sauer gestellt. Zuletzt wurden 34 g eines handelsüblichen Stabilisators ([®]Irganox 3052; Ciba-Geigy/Basel) und 82 g Trisnonylphenylphosphit zugesetzt.

Die Lösung wurde auf einem Entgasungsextruder (drei Dome, Vorwärts- und Rückwärtsentgasung) bei 200°C aufgearbeitet und granuliert. Das Granulat wurde in einem Fluidmischer mit 10 g [®]Acrawax als Außenschmierung versetzt.

Für die mechanischen Messungen wurden 2 mm dicke Platten gepreßt (200°C, 3 min) und Normprüfkörper ausgestanzt.

35

40

45

Tabelle 1: Polymerisation und Analytik linearer S-SB-S-Block-copolymerer und eines Sternblockcopolymeren (Bsp. 9; Tab. 1a))

5	Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6
	s-BuLi [mmol]	87,3	87,3	87,3	87,3	87,3	87,3
10	Styrol 1 [g]	1048	1048	1048	1048	1048	1048
	T _A /T _E [°C]	40/70	40/70	40/70	40/70	40/70	40/70
	Zeit [min]	30	30	30	30	30	30
	K-Salz [mmol]	1,09	2,18	3,27	4,37	6,55	8,73
15	Li:K-Verhältnis	80:1	40:1	26,7:1	20:1	13,3:1	10:1
	Butadien 1 [g]	1172	1172	1172	1172	1172	1172
	Styrol 2 [g]	1477	1477	1477	1477	1477	1477
	T _A /T _E [°C]	52/75	52/75	52/75	52/75	52/75	52/75
20	Zeit [min]	13	13	13	13	13	13
	Butadien 2 [g]	1172	1172	1172	1172	1172	1172
	Styrol 3 [g]	1477	1477	1477	1477	1477	1477
	T _A /T _E [°C]	55/76	55/76	55/76	55/76	55/76	55/76
25	Zeit [min]	13	13	13	13	13	13
	Butadien 3 [g]	1172	1172	1172	1172	1172	1172
	Styrol 4 [g]	1477	1477	1477	1477	1477	1477
	T _A /T _E [°C]	54/75	54/75	54/75	54/75	54/75	54/75
30	Zeit [min]	17	17	17	17	17	17
	Styrol 5 [g]	1148	1148	1148	1148	1148	1148
	T _A /T _E [°C]	70/72	70/72	70/72	70/72	70/72	70/72
	Zeit [min]	40	40	40	40	40	40
35	M _n [g/mol.10 ⁻³]	130	136	134	131	131	132
	M _p [g/mol.10 ⁻³]	155	156	155	150	150	155
	M _w [g/mol.10 ⁻³]	162	169	172	166	173	186
40	T _{g,1} [°C] ^{a)}	-72/-30	-50/0	-48/0	-45/0	-40/-5	-40-5
	T _{g,2} [°C] ^{b)}	30/89	50/90	50/90	50/90	50/90	50/90

a), b) es handelt sich um 2 jeweils über den angegebenen Bereich verlaufende Glasübergangsstufen, die vermutlich den chemisch verschiedenen Polymerbezirken zugeordnet werden können.

Tabelle 1a

	Beispiel/Vergl.	7	8	9	Vergleich
5	s-BuLi [mmol]	87,3	174,6	261,9	87,3
	Styrol 1 [g]	1048	2096	2096	1048
	T _A /T _E [°C]	40/70	30/75	30/75	40/70
	Zeit [min]	30	25	20	30
10	K-Salz [mmol]	17,46	4,37	4,37	42 ml THF (statt K-Salz)
	Li:K-Verhältnis	5:1	20:1	20:1	
	Butadien 1 [g]	1172	1172	1172	1172
15	Styrol 2 [g]	1477	1477	1477	1477
	T _A /T _E [°C]	52/75	52/75	52/75	52/78
	Zeit [min]	13	10	10	11
	Butadien 2 [g]	1172	1172	1172	1172
20	Styrol 3 [g]	1477	1477	1477	1477
	T _A /T _E [°C]	55/76	50/71	50/72	55/77
	Zeit [min]	13	10	10	12
	Butadien 3 [g]	1172	1172	1172	1172
25	Styrol 4 [g]	1477	1477	1477	1477
	T _A /T _E [°C]	54/75	50/70	50/71	54/76
	Zeit [min]	17	14	12	15
30	Styrol 5 [g]	1148	–	–	1148
	T _A /T _E [°C]	70/72			65/67
	Zeit [min]	40			30
35	Koppl.mittel.[g]	–	6,46 ^{c)}	21,34 ^{d)}	–
	M _n [g/mol.10 ⁻³]	124	121	90	117
	M _p [g/mol.10 ⁻³]	147	151	–	159
	M _w [g/mol.10 ⁻³]	174	15	175	181
40	T _{g,1} [°C] ^{a)}	–40/–5	–45/0	–45/0	–32/–2
	T _{g,2} [°C] ^{b)}	50–90	50–90	50–90	50–90

a), b) vgl. oben

c) Ethylformiat; d) ®Edenol B 316 der Fa. Henkel

Tabelle 2: Mechanische Eigenschaften (alle Werte in [N/mm²])

	Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6
5	Streckspannung	4,8	2,2	1,8	1,50	1,35	1,42
	Bruchspannung	25,5	25,1	23,3	21,3	21,5	20,2
	Bruchdehnung (%)	718	750	767	803	840	865
	Spannung 200%	4,5	4,0	3,5	2,9	2,7	2,7
10	Spannung 400%	10,5	8,7	7,6	6,4	5,8	5,5
	Spannung 600%	18,1	15,3	13,5	11,3	10,5	9,8

Fortsetzung Tabelle 2

15	Beispiel/Vergl.	7	8	9	Vergleich
	Streckspannung	1,56	1,51	1,42	1,39
	Bruchspannung	16,4	20,2	18,5	20,4
20	Bruchdehnung (%)	738	880	832	851
	Spannung 200%	3,1	2,6	2,5	2,7
	Spannung 400%	6,9	5,4	5,2	5,6
	Spannung 600%	11,6	9,7	9,4	10,2

25 Tabelle 3: Rheographische Messung (Bestimmung der Thermo-
stabilität) bei 250°C

		Beispiel 4	Vergleichsversuch
30	Zeit [min]	Druck [bar]	Druck [bar]
	0	9	10
	10	9,5	21
	20	10	38
35	30	14,5	80
	40	20	über Meßbereich

Die rheographischen Messungen wurden an einem MFI-Gerät der Fa. Göttfert durchgeführt. Bei konstantem Fluß wurde der Druckanstieg verfolgt, der ein Maß für die zunehmende Vernetzung der Probe bei der gewählten Temperatur darstellt. Da die Materialien speziell auch für Dünnschichten geeignet sind, ist ein extrem geringer Gelgehalt, d.h. geringe Vernetzungsneigung bei einer Verarbeitungstemperatur von z.B. 200 bis 220°C wesentlich.

Patentansprüche

1. Kautschukelastisches Blockcopolymerisat aus mindestens einem
5 einpolymerisierte Einheiten eines aus vinylaromatischen Monomeren aufgebauten, eine Hartphase bildenden Block A und mindestens einem einpolymerisierte Einheiten eines vinylaromatischen Monomeren sowie eines Diens aufweisenden elastomeren, eine Weichphase bildenden Block (B/A), wobei die Glas-
10 temperatur T_g des Blocks A über 25°C und die des Blocks B/A unter 25°C liegt und das Phasenvolumen-Verhältnis von Block A zu Block (B/A) so gewählt ist, daß der Anteil der Hartphase am gesamten Blockcopolymerisat 1 bis 40 Vol.-% und der
Gewichtsanteil des Diens weniger als 50 Gew.-% beträgt, wobei
15 der relative Anteil an 1,2-Verknüpfungen des Polydiens, bezogen auf die Summe an 1,2- und 1,4-cis/trans-Verknüpfungen unterhalb von 15% liegt.
2. Blockcopolymerisat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
20 daß der relative Anteil an 1,2-Verknüpfungen des Polydiens unter 12 % liegt.
3. Blockcopolymerisat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
25 daß T_g der Hartphase über 50 und T_g der Weichphase unter 5°C liegt.
4. Blockcopolymerisat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
30 daß das vinylaromatische Monomere ausgewählt ist aus Styrol, -Methylstyrol, Vinyltoluol und 1,1-Diphenylethylen und das Dien aus Butadien und Isopren.
5. Blockcopolymerisat nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch ein
Molekulargewicht des Blocks B/A zwischen 2 000 und 250 000,
des Blocks A zwischen 1 000 und 200 000 [g/mol].
35
6. Blockcopolymerisat nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine
Monomierzusammensetzung aus 25-60 Gew.% Dien und 75-40 Gew.%
an vinylaromatischer Verbindung.
- 40 7. Blockcopolymerisat nach Anspruch 6, gekennzeichnet durch eine
Brutto-Monomierzusammensetzung aus 75-40 Gew.-% Styrol und
25-60 Gew.-% Butadien.
8. Blockcopolymerisat nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch
45 einen Butadienanteil im Weichblock (B/A) zwischen 35 und 70%
und einen Styrolanteil zwischen 65 und 30%.

17

9. Blockcopolymerisat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Weichphase (B/A) ein statistisches Copolymerisat aus Vinylaromat und Dien ist.
- 5 10. Blockcopolymerisat nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine der allgemeinen Formeln 1 bis 11:
- (1) $(A-(B/A))_n$;
 (2) $(A-(B/A))_n-A$;
 10 (3) $(B/A)-A-(B/A)_n$;
 (4) $X-[(A-(B/A))_n]_{m+1}$;
 (5) $X-[(B/A)-A]_{m+1}$;
 (6) $X-[(A-(B/A))_n-A]_{m+1}$;
 (7) $X-[(B/A)-A]_n-(B/A)_{m+1}$;
 15 (8) $Y-[(A-(B/A))_n]_{m+1}$;
 (9) $Y-[(B/A)-A]_{m+1}$;
 (10) $Y-[(A-(B/A))_n-A]_{m+1}$;
 (11) $Y-[(B/A)-A]_n-(B/A)_{m+1}$;
- 20 wobei A für den vinylaromatischen Block und (B/A) für den statistisch aus Dien- und vinylaromatischen Einheiten aufgebauten Block steht, X den Rest eines n-funktionellen Initiators, Y den Rest eines m-funktionellen Kopplungsmittels und m und n natürliche Zahlen von 1 bis 10 bedeuten.
- 25 11. Blockcopolymerisat nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine der allgemeinen Formeln Formeln $A-(B/A)-A$, $X-[-(B/A)-A]_2$ und $Y-[-(B/A)-A]_2$.
- 30 12. Blockcopolymerisat nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Unterteilung der Weichphase (B/A) in mehrere Blöcke der allgemeinen Formeln 12 bis 14:
- (12) $(B/A)_1-(B/A)_2$;
 35 (13) $(B/A)_1-(B/A)_2-(B/A)_1$;
 (14) $(B/A)_1-(B/A)_2-(B/A)_3$;
- wobei die Blöcke innerhalb des Rahmens des Anspruchs 1 unterschiedlich aufgebaut sind.
- 40 13. Blockcopolymerisat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mehrere Blöcke (B/A) vorhanden sind und das Vinylaromat/Dien-Verhältnis in den einzelnen Blöcken (B/A) unterschiedlich ist.
- 45

14. Blockcopolymerisat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß innerhalb eines Blocks (B/A) p sich wiederholende Abschnitte (Teilblöcke) mit wechselndem Monomeraufbau vorhanden sind, wie sie durch p -portionsweise Zugabe der Monomeren gebildet werden, wobei p eine ganzer Zahl zwischen 2 und 10 bedeutet.
15. Blockcopolymerisat nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Zusammensetzung innerhalb eines Blocks in den Grenzen des Anspruchs 1 derart ändert, daß in jedem Teilabschnitt (Teilblock) ein Zusammensetzungsgradient $(B/A)_{p1} \ll (B/A)_{p2} \ll (B/A)_{p3} \dots$ vorkommt, wobei die Glasübergangstemperatur T_g jedes Teilblocks unter 25°C liegt.
16. Blockcopolymerisat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mehrere Blöcke (B/A) und/oder A mit jeweils unterschiedlicher Molmasse je Molekül vorhanden sind.
17. Verfahren zur Herstellung eines Blockcopolymerisats nach Anspruch 1 durch anionische Polymerisation mittels Lithiumalkyl in einem nicht polaren Lösungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation mindestens der Weichphase (B/A) in Gegenwart eines löslichen Kaliumsalzes vorgenommen wird.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß als Kaliumsalz ein Kaliumalkoholat eines tertiären Alkohols mit mindestens 7 Kohlenstoffatomen eingesetzt wird.
19. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß als lösliches Kaliumsalz Kalium-2,3-dimethyl-3-pentanolat, Kalium-3,7-dimethyl-3-oktanolat oder Kalium-3-ethyl-3-pentanolat verwendet werden.
20. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von Lithium zu Kalium 10:1 bis 40:1 beträgt.
21. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erzielung eines Zusammensetzungsgradienten entlang des Blocks (B/A) das Molverhältnis von Lithium zu größer als 40:1 oder kleiner als 10:1 gewählt wird.
22. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Kaliumsalz erst kurz vor der Polymerisation des statistischen Blocks zugegeben wird, wobei gegebenenfalls zuerst (weiteres) Lithiumorganyl und dann das Kaliumsalz zugegeben wird.

23. Verwendung eines Blockcopolymerisats nach Anspruch 1 zur Herstellung von Formteilen in Gestalt einer Folie, Schaum, Thermoformling, Spritzgußformling oder Profilextrudat.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/01670

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08F297/04				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08F				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	ADVANCES IN ELASTOMERS AND RUBBER ELASTICITY, 1986, NEW-YORK & LONDON, pages 129-142, XP000677016 L. TUNG ET AL.: "diene triblock polymers with styrene-alpha-methylstyrene copolymer end blocks" see example 17 ---	1		
X	POLYMERIC MATERIALS SCIENCE & ENGINEERING, vol. 73, 1995, pages 535-536, XP000676905 J. AYALA ET AL.: "polystyrene block and vinyl microstructure of styrene-butadiene copolymers synthesized with THF and TMEDA" see the whole document --- -/--	1		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"> <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. </td> <td style="width: 50%; border: none;"> <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. </td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.	<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.	<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.			
* Special categories of cited documents :				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"> *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td style="width: 50%; border: none;"> *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family </td> </tr> </table>			*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">24 June 1997</div>		Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">18. 07. 97</div>		
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		Authorized officer <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Glikman, J-F</div>		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/01670

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 385 994 A (D. GRAVES ET AL.) 31 January 1995	1
A	--- DE 44 20 952 A (BASF AG) 21 December 1995 cited in the application -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/01670

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5385994 A	31-01-95	EP 0649861 A JP 7324107 A	26-04-95 12-12-95

DE 4420952 A	21-12-95	CA 2193264 A WO 9535335 A EP 0766706 A	28-12-95 28-12-95 09-04-97

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/01670

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C08F297/04				
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK				
B. RECHERCHIERTE GEBIETE				
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C08F				
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen				
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)				
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN				
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.		
X	ADVANCES IN ELASTOMERS AND RUBBER ELASTICITY, 1986, NEW-YORK & LONDON, Seiten 129-142, XP000677016 L. TUNG ET AL.: "diene triblock polymers with styrene-alpha-methylstyrene copolymer end blocks" siehe Beispiel 17 ---	1		
X	POLYMERIC MATERIALS SCIENCE & ENGINEERING, Bd. 73, 1995, Seiten 535-536, XP000676905 J. AYALA ET AL.: "polystyrene block and vinyl microstructure of styrene-butadiene copolymers synthesized with THF and TMEDA" siehe das ganze Dokument --- -/--	1		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen</td> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie</td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie			
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"> * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist </td> <td style="width: 50%; border: none;"> "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist </td> </tr> </table>			* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist			
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts		
24. Juni 1997		18. 07. 97		
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Glikman, J-F		

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 385 994 A (D. GRAVES ET AL.) 31.Januar 1995	1
A	--- DE 44 20 952 A (BASF AG) 21.Dezember 1995 in der Anmeldung erwähnt -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/01670

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5385994 A	31-01-95	EP 0649861 A	26-04-95
		JP 7324107 A	12-12-95

DE 4420952 A	21-12-95	CA 2193264 A	28-12-95
		WO 9535335 A	28-12-95
		EP 0766706 A	09-04-97
