



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 698 31 782 T2 2006.07.20

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 921 157 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 698 31 782.3

(96) Europäisches Aktenzeichen: 98 403 042.9

(96) Europäischer Anmeldetag: 04.12.1998

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 09.06.1999

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 05.10.2005

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 20.07.2006

(51) Int Cl.⁸: C08L 53/00 (2006.01)
C08F 297/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

33378097 04.12.1997 JP
31771198 09.11.1998 JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE, DE, FR, GB, IT, NL

(73) Patentinhaber:

Kaneka Corp., Osaka, JP

(72) Erfinder:

Hiroyuki Tomoki, Akashi-shi, Hyogo 673-0849, JP;
Ozawa, Shinji, Kyoto-shi, Kyoto 604-0024, JP;
Aoyama, Taizo, Takasago-shi, Hyogo 676-0025, JP

(74) Vertreter:

Vossius & Partner, 81675 München

(54) Bezeichnung: Alkenylgruppen enthaltende Isobutylengruppenblockcopolymere und Verfahren zu ihrer Herstellung

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

Technisches Fachgebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Alkenylgruppen enthaltendes Isobutylengruppenblockcopolymer und ein Isobutylengruppenblockcopolymer, das reaktive Siliciumgruppen enthält. Insbesondere betrifft die Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung eines Alkenylgruppen enthaltenden Isobutylengruppenblockcopolymers und eines Isobutylengruppenblockcopolymers, das reaktive Siliciumgruppen enthält.

Stand der Technik

[0002] Das Isobutylengruppenblockcopolymer ist, obwohl es nicht vernetzt ist, hinsichtlich Festigkeit und Elastizität mit einem vernetzten Kautschuk vergleichbar, da es eine hohe Schlagfestigkeit und Flexibilität aufweist, und ist so leicht formbar, wie ein thermoplastisches Harz. Daher wurden Versuche unternommen, um es als ein elastomeres Material oder als ein die Schlagfestigkeit verbessertes Mittel für ein thermoplastisches Harz nutzbar zu machen.

[0003] Das Japanische Kokoku koho Hei-7-100763 offenbart zum Beispiel eine Zusammensetzung, die ein Isobutylengruppenblockcopolymer und ein thermoplastisches Harz umfasst. In einer Zusammensetzung dieses Typs ist jedoch in Abhängigkeit vom Typ des Harzes die Verträglichkeit des thermoplastischen Harzes mit dem Isobutylengruppenblockcopolymer nicht ausreichend hoch, und daher kann die Zusammensetzung keine ausreichend nutzbaren physikalischen Eigenschaften, wie Schlagfestigkeit und mechanische Festigkeit aufweisen.

[0004] Als ein Verfahren zum Vermeiden des vorstehenden Nachteils ist ein Verfahren bekannt, welches das Einführen einer funktionellen Gruppe in ein Isobutylengruppenblockcopolymer umfasst. Die Japanische Offenlegungsschrift Kokai Hei-6-271751 offenbart zum Beispiel eine Zusammensetzung, die ein Isobutylengruppenblockcopolymer mit endständigen Hydroxygruppen und ein Polyesterharz umfasst. Die Japanische Offenlegungsschrift Kokai Hei-6-271751 offenbart weiterhin als ein Zwischenprodukt des Isobutylengruppenblockcopolymers mit endständigen Hydroxygruppen ein Isobutylengruppenblockcopolymer mit endständigen Alkenylgruppen, das durch Dehydrochlorierung eines Blockcopolymers mit endständigen Chloratomen erhältlich ist, welches im System, das 1,4-Di-(2-methoxy-2-propyl)benzol und Titan-tetrachlorid als Initiator umfasst, synthetisiert wird.

[0005] Da diese Technologien jedoch den Nachteil besitzen, dass sie stringente Reaktionsbedingungen erfordern und dass eine Erhöhung der Reaktionsge-

schwindigkeit schwierig ist, ist die Geschwindigkeit der Einführung der Alkenylgruppe nicht ausreichend hoch. Da die Alkenylgruppe, die eingeführt werden kann, weiterhin auf Gruppen vom Isopropenyltyp beschränkt ist, ist die eingeführte Alkenylfunktion nicht ausreichend reaktiv und kann nicht einfach in andere funktionelle Gruppen umgewandelt werden.

[0006] EP-A-0 761 752 beschreibt Harzzusammensetzungen, die ein amorphes Polyolefinharz und ein Blockcopolymer, umfassend einen Polymerblock aus einer aromatischen Vinylverbindung und einen Isobutylengruppenblockcopolymer, enthalten.

[0007] EP-A-0 264 214 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polyisobutylenepolymeren mit endständigen Allylgruppen, das die Umsetzung eines tertiären chlorierten Polyisobutylens mit Allyltrimethylsilan in Gegenwart einer Friedel-Crafts-Lewis-Säure umfasst.

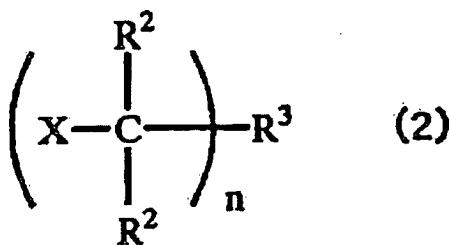
Zusammenfassung der Erfindung

[0008] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Isobutylengruppenblockcopolymer, das mit einer hohen Alkenyleinführungsgeschwindigkeit einfach synthetisiert werden kann, wobei eine hohe Reaktivität der derart eingeführten Alkenylgruppe sichergestellt wird, und ein Isobutylengruppenblockcopolymer, das reaktive Siliciumgruppen enthält, und ein zweckdienliches Verfahren zur Herstellung dieser Copolymer bereitzustellen.

[0009] Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein Alkenylgruppen enthaltendes Isobutylengruppenblockcopolymer, umfassend einen Polymerblock, der von (a) einer Monomerkomponente stammt, die eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, und einen Polymerblock, der von (b) einer Monomerkomponente stammt, die nicht eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, wobei das Alkenylgruppen enthaltende Isobutylengruppenblockcopolymer eine Allylgruppe der Formel $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ enthält und wobei der Polymerblock, der von (b) einer Monomerkomponente stammt, die nicht eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, ein Polymerblock ist, welcher von einer Monomerkomponente stammt, die als überwiegendes Monomer ein aromatisches Vinylmonomer enthält.

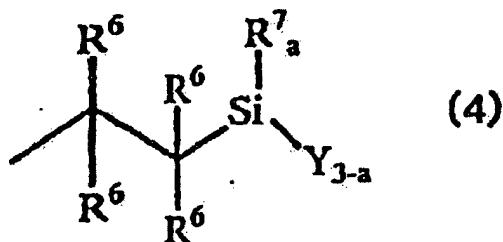
[0010] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Alkenylgruppen enthaltenden Isobutylengruppenblockcopolymers, umfassend die Zugabe einer Alkenylgruppen enthaltenden Siliciumverbindung im Verlauf der Polymerisation von (a) einer Monomerkomponente, die eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, und (b) einer Monomerkomponente, die nicht eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, in Gegen-

wart eines Polymerisationsinitiators der nachstehenden allgemeinen Formel (2):



wobei die mehreren Reste R^2 gleich oder verschieden sein können und jeder ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen, 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltenden Kohlenwasserstoffrest darstellt; R^3 einen ein- oder mehrwertigen aromatischen Kohlenwasserstoffrest oder einen ein- oder mehrwertigen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest darstellt; X ein Halogenatom oder einen 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkoxy- oder Acyloxyrest darstellt; und n eine ganze Zahl von 1 bis 6 darstellt, mit der Maßgabe, dass die mehreren Reste X gleich oder verschieden sein können, falls n gleich 2 oder mehr ist.

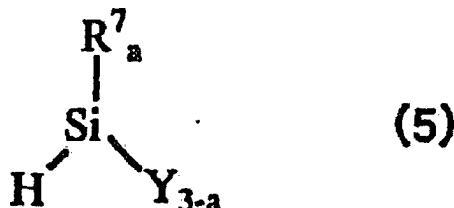
[0011] Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Isobutylengruppenblockcopolymer, das reaktive Siliciumgruppen enthält, umfassend einen Polymerblock, der von (a) einer Monomerkomponente stammt, die eine Isobutylengruppe als überwiegender Monomer enthält, und einen Polymerblock, der von (b) einer Monomerkomponente stammt, die nicht eine Isobutylengruppe als überwiegender Monomer enthält, wobei das Copolymer eine reaktive Siliciumgruppe der allgemeinen Formel (4) enthält:



wobei die mehreren Reste R^6 gleich oder verschieden sein können und jeder ein Wasserstoff-, Halogenatom oder einen substituierten oder nichtsubstituierten, einwertigen organischen Rest darstellt; R^7 einen einwertigen, 1 bis 5 Kohlenstoffatome enthaltenden organischen Rest darstellt, und wenn zwei Reste R^7 enthalten sind, diese gleich oder verschieden sein können; Y ein Halogenatom oder einen Alkoxyrest darstellt, und wenn mehr als zwei Reste Y enthalten sind, diese gleich oder verschieden sein können; und a eine ganze Zahl von 0 bis 2 darstellt.

[0012] Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Isobutylengruppenblockcopolymers, das reaktive Siliciumgruppen enthält, welches die Durchführung einer Hydrosilylierungsreaktion der Verbindung der nachstehenden all-

gemeinen Formel (5) mit einem Alkenylrest eines Alkenylgruppen enthaltenden Isobutylengruppenblockcopolymers umfasst, das einen Polymerblock, der von (a) einer Monomerkomponente stammt, die eine Isobutylengruppe als überwiegender Monomer enthält, und einen Polymerblock, der von (b) einer Monomerkomponente stammt, die nicht eine Isobutylengruppe als überwiegender Monomer enthält, umfasst;



wobei R^7 einen einwertigen, 1 bis 5 Kohlenstoffatome enthaltenden organischen Rest darstellt, und wenn zwei Reste R^7 enthalten sind, diese gleich oder verschieden sein können; Y ein Halogenatom oder einen Alkoxyrest darstellt, und wenn mehr als zwei Reste Y enthalten sind, diese gleich oder verschieden sein können; und a eine ganze Zahl von 0 bis 2 darstellt.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0013] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Alkenylgruppen enthaltendes Isobutylengruppenblockcopolymer, umfassend einen Polymerblock, der von (a) einer Monomerkomponente stammt, die eine Isobutylengruppe als überwiegender Monomer enthält, und einen Polymerblock, der von (b) einer Monomerkomponente stammt, die nicht eine Isobutylengruppe als überwiegender Monomer enthält, wobei das Alkenylgruppen enthaltende Isobutylengruppenblockcopolymer eine Allylgruppe der Formel $-CH_2CH=CH_2$ enthält und wobei der Polymerblock, der von (b) einer Monomerkomponente stammt, die nicht eine Isobutylengruppe als überwiegender Monomer enthält, ein Polymerblock ist, welcher von einer Monomerkomponente stammt, die als überwiegender Monomer ein aromatisches Vinylmonomer enthält.

[0014] Der Polymerblock, der von (a) einer Monomerkomponente stammt, die eine Isobutylengruppe als überwiegender Monomer enthält, kann oder kann nicht jede von einer Isobutylengruppe verschiedene Monomerkomponente als Comonomerkomponenteneinheit enthalten. Das von einer Isobutylengruppe verschiedene Monomer, das verwendet werden kann, ist nicht besonders eingeschränkt, mit der Maßgabe, dass es ein Monomer ist, das zur kationischen Polymerisation geeignet ist, sondern schließt neben anderen Monomeren aliphatische Olefine, aromatische Vinylverbindungen, Diene, Vinylether, Silane, Vinylcarbazol, β -Pinen und Acenaphthylen ein. Diese Monomere können jeweils einzeln oder als Kombination verwendet werden.

[0015] Die aliphatischen olefinischen Monomere,

die verwendet werden können, sind nicht besonders eingeschränkt, sondern schließen unter anderem ein: Propylen, 1-Buten, 2-Methyl-1-butene, 3-Methyl-1-butene, Penten, Hexen, Cyclohexen, 4-Methyl-1-penten, Vinylcyclohexen, Octen und Norbornen. Diese Monomerkomponenten können jeweils einzeln oder als Kombination verwendet werden.

[0016] Die aromatischen Vinylmonomere, die verwendet werden können, sind nicht besonders eingeschränkt, sondern schließen unter anderem ein: Styrol, o-, m- oder p-Methylstyrol, α-Methylstyrol, β-Methylstyrol, 2,6-Dimethylstyrol, 2,4-Dimethylstyrol, α-Methyl-o-methylstyrol, α-Methyl-m-methylstyrol, α-Methyl-p-methylstyrol, β-Methyl-o-methylstyrol, β-Methyl-m-methylstyrol, β-Methyl-p-methylstyrol, 2,4,6-Trimethylstyrol, α-Methyl-2,6-dimethylstyrol, α-Methyl-2,4-dimethylstyrol, β-Methyl-2,6-dimethylstyrol, o-, m- oder p-Chlorstyrol, 2,6-Dichlorstyrol, 2,4-Dichlorstyrol, α-Chlor-o-chlorstyrol, α-Chlor-m-chlorstyrol, α-Chlor-p-chlorstyrol, β-Chlor-o-chlorstyrol, β-Chlor-m-chlorstyrol, β-Chlor-p-chlorstyrol, 2,4,6-Trichlorstyrol, α-Chlor-2,6-dichlorstyrol, α-Chlor-2,4-dichlorstyrol, β-Chlor-2,6-dichlorstyrol, β-Chlor-2,4-dichlorstyrol, o-, m- oder p-t-Butylstyrol, o-, m- oder p-Methoxystyrol, o-, m- oder p-Chlormethylstyrol, o-, m- oder p-Brommethylstyrol, Silyl-substituierte Styrolderivate, Vinylnaphthalinderivate und Indenderivate. Diese Monomere können jeweils einzeln oder als Kombination verwendet werden.

[0017] Die Dienmonomere, die verwendet werden können, sind ebenfalls nicht besonders eingeschränkt, sondern schließen unter anderem ein: Butadien, Isopren, Cyclopentadien, Cyclohexadien, Di-cyclopentadien, Divinylbenzol und Ethyldennorbornen. Diese Diene können jeweils unabhängig voneinander oder als Kombination verwendet werden.

[0018] Die Vinylethermonomere, die verwendet werden können, sind nicht besonders eingeschränkt, sondern schließen unter anderem ein: Methylvinylether, Ethylvinylether, (n- oder iso)Propylvinylether, (n-, sec-, tert- oder iso)Butylvinylether, Methylpropenylether und Ethylpropenylether. Diese Vinylether können jeweils unabhängig voneinander oder als Kombination verwendet werden.

[0019] Die Silanverbindungen, die verwendet werden können, sind nicht besonders eingeschränkt, sondern schließen unter anderem ein: Vinyltrichlorsilan, Vinylmethyldichlorsilan, Vinyldimethylchlorsilan, Vinyldimethylmethoxysilan, Vinyltrimethylsilan, Divinyldichlorsilan, Divinylmethoxysilan, Divinyltrimethylsilan, 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan, Trivinylmethysilan, γ-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan und γ-Methacryloyloxypropylmethyldimethoxysilan. Diese Silanverbindungen können jeweils unabhängig voneinander oder als Kombination ver-

wendet werden.

[0020] Der Polymerblock, der von (a) einer Monomerkomponente stammt, die eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, ist ein Polymerblock, der 60 Gew.-% oder mehr, vorzugsweise 80 Gew.-% oder mehr Isobutylengruppen als Monomer-einheit enthält.

[0021] Der Polymerblock, der von (b) einer Monomerkomponente stammt, die nicht eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, ist ein Polymerblock mit einem Gehalt an Isobutylengruppen von nicht mehr als 30 Gew.-%, vorzugsweise von nicht mehr als 10 Gew.-% und stärker bevorzugt von nicht mehr als 3 Gew.-% und enthält ein von einer Isobutylengruppe verschiedenes Monomer. Die von einer Isobutylengruppe verschiedene Monomerkomponente, die verwendet werden kann, ist nicht besonders eingeschränkt, mit der Maßgabe, dass sie ein Monomer ist, das zur kationischen Polymerisation geeignet ist, und es können die vorstehend erwähnten Spezies verwendet werden.

[0022] Der Polymerblock, der von (b) einer Monomerkomponente stammt, die nicht eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, ist ein Polymerblock, der neben den von einer Isobutylengruppe verschiedenen Monomerspezies ein aromatisches Vinylmonomer als Monomereinheit, die den Hauptbestandteil darstellt, umfasst. In diesem Fall beträgt der Gehalt an aromatischem Vinylmonomer in dieser Monomerkomponente nicht weniger als 60 Gew.-%, vorzugsweise nicht weniger als 80 Gew.-%. Das bevorzugte aromatische Vinylmonomer ist Styrol, α-Methylstyrol, p-Methylstyrol oder Indol. Diese Monomerkomponenten können jeweils unabhängig voneinander oder als Kombination verwendet werden.

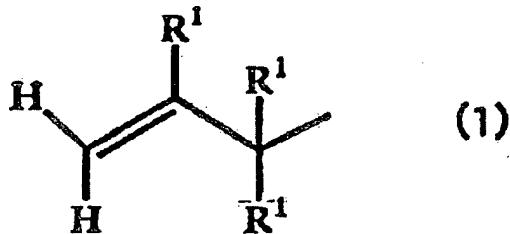
[0023] Die Struktur des Alkenylgruppen enthaltenen Isobutylengruppenblockcopolymers ist nicht besonders eingeschränkt, sondern schließt ein: ein Diblockcopolymer, bestehend aus einem Polymerblock, der von (b) einer Monomerkomponente stammt, die nicht eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält – einem Polymerblock, der von (a) einer Monomerkomponente stammt, die eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, ein Triblockcopolymer, bestehend aus einem Polymerblock, der von (b) einer Monomerkomponente stammt, die nicht eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält – einem Polymerblock, der von (a) einer Monomerkomponente stammt, die eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält – einem Polymerblock, der von (b) einer Monomerkomponente stammt, die nicht eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, ein Tri-blockcopolymer, bestehend aus einem Polymerblock, der von (a) einer Monomerkomponente

stammt, die eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält – einem Polymerblock, der von (b) einer Monomerkomponente stammt, die nicht eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält – einem Polymerblock, der von (a) einer Monomerkomponente stammt, die eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, und ein Sternblockcopolymer, umfassend drei oder mehr Arme, von denen jeder besteht aus: einem Polymerblock, der von (a) einer Monomerkomponente stammt, die eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, und einem Polymerblock, der von (b) einer Monomerkomponente stammt, die nicht eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, wobei diese an einen polyfunktionellen Kern einer Verbindung gebunden sind. Unter derartigen Blockstrukturen wird eine Triblockcopolymerstruktur, bestehend aus einem Polymerblock, der von (b) einer Monomerkomponente stammt, die nicht eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält – einem Polymerblock, der von (a) einer Monomerkomponente stammt, die eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält – einem Polymerblock, der von (b) einer Monomerkomponente stammt, die nicht eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, vom Standpunkt des Gleichgewichtes der physikalischen Eigenschaften aus bevorzugt. Stärker bevorzugt wird ein Triblockcopolymer, umfassend einen Polymerblock, der von einer Monomerkomponente stammt, die eine aromatische Vinylmonomerkomponente als überwiegendes Monomer enthält – einen Polymerblock, der von (a) einer Monomerkomponente stammt, die eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält – einen Polymerblock, der von einer Monomerkomponente stammt, die ein aromatisches Vinylmonomer als überwiegendes Monomer enthält.

[0024] Das Verhältnis des Polymerblocks, der von (a) einer Monomerkomponente stammt, die eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, zum Polymerblock, der von (b) einer Monomerkomponente stammt, die nicht eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, das verwendet werden kann, ist nicht besonders eingeschränkt, sondern kann gemäß den gewünschten Copolymer-eigenschaften gewählt werden. Vorzugsweise wird das Verhältnis des Polymerblocks, der von (a) einer Monomerkomponente stammt, die eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, zum Polymerblock, der von (b) einer Monomerkomponente stammt, die nicht eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, so gewählt, dass die Isobutylengruppe 95 bis 20 Gew.-% beziehungsweise das aromatische Vinylmonomer 5 bis 80 Gew.-% des Alkenylgruppen enthaltenden Isobutylengruppenblockcopolymerproduktes ausmacht. Stärker bevorzugt macht die Isobutylengruppe 85 bis 60 Gew.-% und die aromatische Vinylmonomerkomponente 15 bis 40 Gew.-% aus. Wenn die Isobutylengruppe alleine für

(a) eine Monomerkomponente, die eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, verwendet wird und die aromatische Vinylmonomerkomponente alleine für (b) eine Monomerkomponente, die nicht eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, verwendet wird, kann der Anteil des Polymerblocks, der von (a) einer Monomerkomponente stammt, die eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, innerhalb des Bereiches von 95 bis 20 Gew.-% und der Anteil des Polymerblocks, der von (b) einer Monomerkomponente stammt, die nicht eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, innerhalb des komplementären Bereiches von 5 bis 80 Gew.-% gewählt werden. Wenn der Anteil des aromatischen Vinylmonomers 80 Gew.-% übersteigt, wird das Alkenylgruppen enthaltende Isobutylengruppenblockcopolymer zu hart. Wenn der Anteil des aromatischen Vinylpolymers geringer ist als 5 Gew.-%, wird das Alkenylgruppen enthaltende Isobutylengruppenblockcopolymerprodukt zu weich, mit dem Ergebnis, dass es die von einem elastomeren Material geforderten Leistungsmerkmale nicht in ausreichendem Maße aufweisen kann.

[0025] Im erfindungsgemäßen Alkenylgruppen enthaltenden Isobutylengruppenblockcopolymer enthält der Polymerblock, der von (b) einer Monomerkomponente stammt, die nicht eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, vorzugsweise die Alkenylgruppe der folgenden allgemeinen Formel (1);



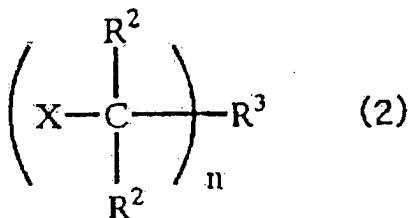
wobei die mehreren Reste R¹ in der Alkenylgruppe der allgemeinen Formel (1) gleich oder verschieden sein können und jeder ein Wasserstoff-, Halogenatom oder einen substituierten oder nichtsubstituierten, einwertigen organischen Rest darstellt. Das vorstehend erwähnte Halogenatom ist nicht besonders eingeschränkt, sondern kann zum Beispiel ein Chlor-, Fluor-, Brom- oder Iodatom darstellen. Der substituierte oder nichtsubstituierte, einwertige organische Rest, der verwendet werden kann, ist ebenfalls nicht besonders eingeschränkt, sondern kann zum Beispiel einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest, einen Alkoxyrest, eine Phenoxygruppe, eine Carboxylgruppe oder einen Esterrest darstellen.

[0026] Der vorstehend erwähnte Kohlenwasserstoffrest schließt ein: geradkettige oder verzweigte Alkyl- und Alkenylreste, von denen jeder 1 bis 20 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatome und stärker bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoff-

atome enthält; einen 3 bis 10 Kohlenstoffatome enthaltenden Cycloalkylrest; eine Phenylgruppe; einen 7 bis 20 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 7 bis 14 Kohlenstoffatome und stärker bevorzugt 7 bis 10 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkylarylrest. Der Alkoxyrest enthält 1 bis 20 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatome und stärker bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatome. Sofern die vorteilhaften Merkmale der vorliegenden Erfindung nicht gefährdet sind, können mindestens einige der Wasserstoffatome im Kohlenwasserstoffrest durch geeignete Substituenten ersetzt werden.

[0027] Die bevorzugte Spezies des Alkenylrestes ist eine Allylgruppe. Das Alkenylgruppen enthaltende Isobutylengruppenblockcopolymer kann den Alkenylrest in jeder gewünschten Position der Molekülkette aufweisen, aber vom Standpunkt der Reaktivität aus befindet sich der Alkenylrest vorzugsweise in mindestens einer endständigen Position der Molekülkette.

[0028] Der zweite Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Alkenylgruppen enthaltenden Isobutylengruppenblockcopolymers, umfassend die Zugabe einer Alkenylgruppen enthaltende Siliciumverbindung im Verlauf der Polymerisation von (a) einer Monomerkomponente, die eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, und (b) einer Monomerkomponente, die nicht eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, in Gegenwart eines Polymerisationsinitiators der nachstehenden allgemeinen Formel (2):



[0029] Es wird angenommen, dass der Polymerisationsinitiator der allgemeinen Formel (2) den Ort zur Initiierung der kationischen Polymerisation zur Verfügung stellt. Die mehreren Reste R^2 können gleich oder verschieden sein und jeder stellt ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen, 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltenden Kohlenwasserstoffrest dar. Der einwertige, 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltende Kohlenwasserstoffrest ist nicht besonders eingeschränkt, sondern kann zum Beispiel eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- oder Isopropylgruppe darstellen. R^3 stellt einen ein- oder mehrwertigen aromatischen Kohlenwasserstoffrest oder einen ein- oder mehrwertigen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest dar. In der vorstehenden Formel stellt X ein Halogenatom oder einen 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkoxy- oder Acyloxyrest dar. Das vorstehend erwähnte Halogenatom ist nicht besonders eingeschränkt, son-

dern kann zum Beispiel ein Chlor-, Fluor-, Brom- oder Iodatom darstellen. Der 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltende Alkoxyrest ist nicht besonders eingeschränkt, sondern kann zum Beispiel eine Methoxy-, Ethoxy-, n-Propoxy- oder Isopropoxygruppe darstellen. Der 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltende Acyloxyrest ist nicht besonders eingeschränkt, sondern kann zum Beispiel eine Acetoxy- oder Propionyloxygruppe darstellen. Das Symbol n bedeutet eine ganze Zahl von 1 bis 6. Wenn n zwei oder mehr bedeutet, können die mehreren Reste X gleich oder verschieden sein.

[0030] Der vorstehende Polymerisationsinitiator, der verwendet werden kann, schließt speziell 1-Chlor-1-methylethylbenzol [$C_6H_5C(CH_3)_2Cl$], 1,4-Bis(1-chlor-1-methylethyl)benzol [$1,4-Cl(CH_3)_2CC_6H_4C(CH_3)_2Cl$], 1,3-Bis(1-chlor-1-methylethyl)benzol [$1,3-Cl(CH_3)_2CC_6H_4C(CH_3)_2Cl$], 1,3,5-Tris(1-chlor-1-methylethyl)benzol [$1,3,5-(ClC(CH_3)_2)_3C_6H_3$] und 1,3-Bis(1-chlor-1-methylethyl)-5-(tert-butyl)benzol [$1,3-(C(CH_3)_2Cl)_2-5-(C(CH_3)_3)C_6H_3$] ein, ist aber nicht darauf beschränkt. Hier ist Bis(1-chlor-1-methylethyl)benzol auch als Bis(α -chlorisopropyl)benzol, Bis(2-chlor-2-propyl)benzol oder Dicumylchlorid bekannt. Von diesen Initiatoren wird 1,4-Bis(1-chlor-1-methylethyl)benzol vom Standpunkt der Reaktivität und Verfügbarkeit aus besonders bevorzugt.

[0031] Die vorstehend erwähnte (a) Monomerkomponente, die eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, kann oder kann nicht von einer Isobutylengruppe verschiedene Monomerkomponentenspezies enthalten. Derartige von einer Isobutylengruppe verschiedene Monomerspezies sind nicht besonders eingeschränkt, mit der Maßgabe, dass sie zur kationischen Polymerisation geeignet sind und die vorstehend erwähnten speziellen Monomere als solche verwendet werden können.

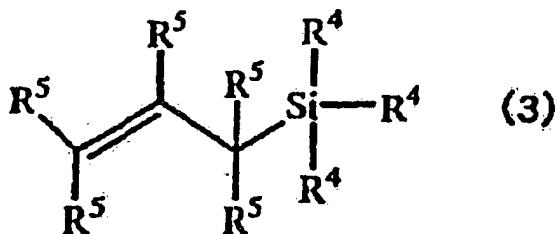
[0032] Die vorstehend erwähnte (a) Monomerkomponente, die eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, ist eine Monomerkomponente, die mindestens 60 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 80 Gew.-% einer Isobutylengruppe enthält.

[0033] Die (b) Monomerkomponente, die nicht eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, ist eine Monomerkomponente, die 30 Gew.-% oder weniger, vorzugsweise 10 Gew.-% oder weniger, stärker bevorzugt 3 Gew.-% oder weniger einer Isobutylengruppe enthält. Das von einer Isobutylengruppe verschiedene Monomer, das verwendet werden kann, ist nicht besonders eingeschränkt, mit der Maßgabe, dass es zur kationischen Polymerisation geeignet ist und die vorstehend erwähnten speziellen Monomere als solche verwendet werden können.

[0034] Die (b) Monomerkomponente, die nicht eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, ist vorzugsweise so beschaffen, dass sie als überwiegendes Monomer ein aromatisches Vinylmonomer enthält. In diesem Fall beträgt der Anteil des aromatischen Vinylmonomers in der vorstehenden Monomerkomponente mindestens 60 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 80 Gew. %. Die bevorzugte Spezies unter den aromatischen Vinylmonomeren ist Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol oder Inden. Diese Monomerkomponenten können jeweils einzeln oder als Kombination aus zwei oder mehreren Spezies verwendet werden.

[0035] Die vorstehend erwähnte Alkenylgruppen enthaltende Siliciumverbindung ist eine Siliciumverbindung, die einen oder mehrere Alkenylreste enthält und zur Umsetzung mit der aktiven Stelle der kationischen Polymerisation geeignet ist. Sie wird zum Zweck der Einführung des Alkenylrestes in das Copolymer verwendet.

[0036] Die vorstehende Alkenylgruppen enthaltende Siliciumverbindung weist vorzugsweise die folgende allgemeine Formel (3) auf:



[0037] In der Alkenylgruppen enthaltenden Siliciumverbindung der allgemeinen Formel (3) können die mehreren Reste R^4 gleich beziehungsweise verschieden sein und jeder ein Wasserstoff-, Halogenatom oder einen substituierten oder nichtsubstituierten, einwertigen organischen Rest darstellen und die mehreren Reste R^5 Wasserstoffatome darstellen. Das vorstehend erwähnte Halogenatom ist nicht besonders eingeschränkt, sondern kann zum Beispiel ein Chlor-, Fluor-, Brom- oder Iodatom darstellen. Der substituierte oder nichtsubstituierte, einwertige organische Rest, der verwendet werden kann, ist nicht besonders eingeschränkt, sondern kann zum Beispiel einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest, einen Alkoxyrest, eine Phenoxygruppe, eine Carboxylgruppe oder einen Esterrest darstellen.

[0038] Der vorstehend erwähnte Kohlenwasserstoffrest schließt ein: geradkettige oder verzweigte Alkyl- und Alkenylreste, von denen jeder 1 bis 20 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatome und stärker bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthält; einen 3 bis 10 Kohlenstoffatome enthaltenden Cycloalkylrest; eine Phenylgruppe; einen 7 bis 20 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 7 bis 14 Kohlenstoffatome und stärker bevorzugt 7 bis 10 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkylarylrest. Der Alkoxyrest

enthält 1 bis 20 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatome und stärker bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatome. Sofern der Vorteil der vorliegenden Erfindung nicht gefährdet ist, können mindestens einige der Wasserstoffatome im Kohlenwasserstoffrest durch geeignete Substituenten ersetzt werden.

[0039] Die bevorzugte Spezies für die Reste R^4 schließt ein Wasserstoffatom, ein Chloratom, eine Methyl-, Allyl-, Phenyl-, Methoxy- und Ethoxygruppe ein. Siliciumverbindungen mit diesen Substituenten sind leicht verfügbar und hochreakтив. Daher kann das Alkenylgruppen enthaltende Isobutylengruppen-blockcopolymer unter deren Verwendung einfach hergestellt werden.

[0040] Die speziellen Beispiele für die Alkenylgruppen enthaltende Siliciumverbindung, die verwendet werden kann, sind unter anderem Allyldimethylsilan, Allyltrimethylsilan, Allyltriethylsilan, Allyltripropylsilan, Allyltriisopropylsilan, Allyltributylsilan, Allyltriphenylsilan, Allyldimethoxysilan, Allyltrimethoxysilan, Allyl-trioxysilan, Allyldichlorsilan, Allylmethyldichlorsilan, Allylphenyldichlorsilan, Allyl(chlorpropyl)dichlorsilan, Allyltrichlorsilan, Diallyldimethylsilan, Diallyldiethylsilan, Diallyldipropylsilan, Diallyldibutylsilan, Diallyldiphenylsilan, Triallylmethylsilan und Tetraallylsilan. Diese Siliciumverbindungen können jeweils einzeln oder in einer geeigneten Kombination aus zwei oder mehreren Spezies verwendet werden. Unter diesen Siliciumverbindungen werden Allyltrimethylsilan, Diallyldimethylsilan, Triallylmethylsilan und Tetraallylsilan bevorzugt. Am meisten bevorzugt wird Allyltrimethylsilan.

[0041] Da gemäß der zweiten Ausführungsform der Erfindung der einzuführende Alkenylrest von der Siliciumverbindung stammt, kann unter Verwendung der für die beabsichtigte Anwendung geeigneten Siliciumverbindung eine Vielfalt an Alkenylresten eingeführt werden. Wenn zum Beispiel vom eingeführten Alkenylrest eine hohe Reaktivität erwartet wird, kann vorzugsweise eine Siliciumverbindung verwendet werden, welche die Allylfunktion, die zum Beispiel eine hohe Reaktivität aufweist, enthält.

[0042] Die vorstehend erwähnte Alkenylgruppen enthaltende Siliciumverbindung kann in jeder gewünschten Stufe während des Schrittes der Polymerisation (a) einer Monomerkomponente, die eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, oder des Schrittes der Polymerisation (b) einer Monomerkomponente, die nicht eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, zugegeben werden. Damit kann im Schritt der Polymerisation (a) einer Monomerkomponente, die eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, die Zugabe vor der Zugabe (a) einer Monomerkomponente, die eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, gleichzeitig mit der Zugabe der Monomerkom-

ponente (a), nachdem die Zugabe der Monomerkomponente (a) abgeschlossen ist oder nachdem die Polymerisation der Monomerkomponente (a) im Wesentlichen abgeschlossen ist, erfolgen. Im Schritt der Polymerisation (b) einer Monomerkomponente, die nicht eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, kann die Zugabe vor der Zugabe (b) einer Monomerkomponente, die nicht eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, gleichzeitig mit der Zugabe der Monomerkomponente (b), nachdem die Zugabe der Monomerkomponente (b) abgeschlossen ist oder nachdem die Polymerisation der Monomerkomponente (b) im Wesentlichen abgeschlossen ist, erfolgen. Vom Standpunkt der physikalischen Eigenschaften des Blockcopolymerproduktes und des Polymerisationsverfahrens aus wird die Zugabe vorzugsweise in der Stufe durchgeführt, in der die Polymerisation der Monomerkomponente (a) oder der Monomerkomponente (b) im Wesentlichen abgeschlossen ist.

[0043] Gegebenenfalls kann die vorstehende Polymerisationsreaktion in Gegenwart eines Lewis-Säure-Katalysators durchgeführt werden. Die Lewis-Säure, die als saurer Katalysator verwendet werden kann, kann jede Verbindung sein, die zur kationischen Polymerisation verwendet werden kann, was vorzugsweise Metallhalogenide, wie $TiCl_4$, $TiBr_4$, BCl_3 , $BF_3 \cdot OEt_2$, $SnCl_4$, $SbCl_5$, SbF_5 , WCl_6 , $TaCl_5$, VCl_5 , $FeCl_3$, $ZnBr_2$, $AlCl_3$, $AlBr_3$ usw.; und Organometallhalogenide, wie Et_2AlCl , $EtAlCl_2$ usw., einschließt. Hinsichtlich Katalysatoraktivität und kommerzieller Verfügbarkeit werden $TiCl_4$, BCl_3 oder $SnCl_4$ besonders bevorzugt.

[0044] Die vorstehend erwähnte Lewis-Säure wird im allgemeinen mit einem Anteil von 0,1 bis 100 Moläquivalenten, vorzugsweise 0,3 bis 50 Äquivalenten, bezogen auf den Polymerisationsinitiator, verwendet.

[0045] Die vorstehende Polymerisation kann gegebenenfalls auch in Gegenwart einer Elektronendonatorkomponente durchgeführt werden. Die Elektronendonatorkomponente kann aus bekannten Elektronendonatoren ausgewählt werden, mit der Maßgabe, dass ihre Donatorenzahl 15 bis 60 beträgt. Die bevorzugte Elektronendonatorkomponente schließt Pyridine, Amine, Amide, Sulfoxide und Metallverbindungen, die ein direkt an ein Metallatom gebundenes Sauerstoffatom enthalten, ein, ist aber nicht darauf beschränkt.

[0046] Bezuglich der vorstehenden Elektronendonatorkomponente können Verbindungen mit Donatorenzahlen im Bereich von 15 bis 60 verwendet werden. Die Donatorenzahl ist ein Parameter, der die Stärke von verschiedenen Verbindungen als Elektronendonatoren darstellt. Im allgemeinen können daher verwendet werden: 2,6-Di-t-butylpyridin, 2-t-Butylpyridin, 2,4,6-Trimethylpyridin, 2,6-Dimethylpyri-

din, 2-Methylpyridin, Pyridin, Diethylamin, Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N,N-Diethylacetamid, Dimethylsulfoxid, Diethylether, Methylacetat, Ethylacetat, Trimethylphosphat, Hexamethylphosphorsäuretriamid, Titanalkoxide, wie Titan(III)methoxid, Titan(IV)methoxid, Titan(IV)isopropoxid, Titan(IV)butoxid usw.; und Aluminiumalkoxide, wie Aluminumtriethoxid, Aluminumtributoxid usw. Bevorzugt werden 2,6-Di-t-butylpyridin, 2,6-Dimethylpyridin, 2-Methylpyridin, Pyridin, Diethylamin, Trimethylamin, Triethylamin, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, Titan(IV)isopropoxid und Titan(IV)butoxid.

[0047] Zur Information über die Donatorenzahlen (DN-Werte) der vorstehenden und verschiedener anderer Stoffe kann auf Gutmann: Donor and Acceptor (übersetzt von Ohtaki und Okada, Gakkai Shuppan Center, 1983) Bezug genommen werden. Von diesen Stoffen werden 2-Methylpyridin, das eine ausgeprägte Wirkung der Addition zur Verfügung stellt, und Titan(IV)isopropoxid, das ein homogenes Reaktionssystem sicherstellt, besonders bevorzugt.

[0048] Die Elektronendonatorkomponente wird mit einem Anteil von im allgemeinen 0,01 bis 10 Moläquivalenten, vorzugsweise 0,2 bis 4 Moläquivalenten, bezogen auf den Polymerisationsinitiator, verwendet.

[0049] Die vorstehende Polymerisationsreaktion kann gegebenenfalls in einem Lösungsmittel durchgeführt werden. Das Lösungsmittel kann jedes bekannte Lösungsmittel sein, mit der Maßgabe, dass es die kationische Polymerisation nicht wesentlich beeinträchtigt. Das Lösungsmittel schließt daher folgende ein, ist aber nicht darauf beschränkt: halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylchlorid, Dichlormethan, n-Propylchlorid, n-Butylchlorid, Chlorbenzol usw.; Benzol und Alkylbenzole, wie Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Propylbenzol, Butylbenzol usw.; geradkettige aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Ethan, Propan, Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Nonan, Decan usw.; verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie 2-Methylpropan, 2-Methylbutan, 2,3,3-Trimethylpentan, 2,2,5-Trimethylhexan usw.; alicyclische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan, Methylcyclohexan, Ethylcyclohexan usw.; und Paraffinöl, das durch Hydrierung und Reinigung einer Petroleumfraktion erhältlich ist. Diese Lösungsmittel können jeweils einzeln oder als Kombination aus zwei oder mehreren Spezies verwendet werden, wobei das Gleichgewicht zwischen den Polymerisations-eigenschaften der Monomerbestandteile für das Blockcopolymer und die Löslichkeit des Copolymerproduktes in Betracht zu ziehen sind.

[0050] Die Lösungsmittelmenge wird im allgemeinen so gewählt, dass die Polymerkonzentration unter Berücksichtigung der Viskosität des erhaltenen Poly-

mers und der Leichtigkeit der Wärmeabfuhr 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 35 Gew. % betragen wird.

[0051] Bei der Durchführung der vorstehenden Polymerisationsreaktion werden die vorstehend erwähnten Materialkomponenten vorzugsweise unter Kühlung, zum Beispiel bei einer Temperatur zwischen –100°C und 0°C, gemischt. Um das Gleichgewicht zwischen Energiekosten und Polymerisationsstabilität zu treffen, wird ein Temperaturbereich von –80°C bis –30°C besonders empfohlen.

[0052] Bei der Herstellung des Alkenylgruppen enthaltenden Isobutylengruppenblockcopolymers besteht keine besondere Einschränkung bezüglich der Art und Reihenfolge der Zugabe von Lewis-Säure, Polymerisationsinitiator, Elektronendonatorkomponente und Monomerkomponenten. Ein bevorzugtes Verfahren kann zum Beispiel umfassen: (A) einen Schritt der Polymerisation (a) einer Monomerkomponente, die eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, in Gegenwart des Polymerisationsinitiator-Lewis-Säure-Initiationssystems und der Elektronendonatorkomponente, (B) einen Schritt der Zugabe (b) einer Monomerkomponente, die nicht eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, zur Polymerisierung und (C) einen Schritt der Zugabe der Alkenylgruppen enthaltenden Siliciumverbindung zur Einführung einer Alkenylfunktion in einer Stufe, in der die Polymerisation im wesentlich abgeschlossen ist. Im vorstehenden Verfahren wird die Zugabe der Monomerkomponente (b) im allgemeinen durchgeführt, wenn die Polymerisation der Monomerkomponente (a) in Schritt (A) im Wesentlichen abgeschlossen ist. Wenn jedoch als Monomerkomponente (b) eine Monomerkomponente verwendet wird, die für die kationische Polymerisation weniger aktiv ist als eine Isobutylengruppe, kann das angestrebte Blockcopolymer selbst dann noch hergestellt werden, wenn die Monomerkomponente (b) zugegeben wird, bevor die Polymerisation der Monomerkomponente (a) in Schritt (A) im Wesentlichen abgeschlossen ist. Wenn außerdem eine Comonomerkomponente, deren kationische Polymerisationsaktivität im Wesentlichen äquivalent zu derjenigen der Isobutylengruppe ist und die gleichzeitig copolymerisierbar ist, als Monomerkomponente (b) verwendet wird, kann ein Blockcopolymer mit einem teilweise randomisierten Polymerblock hergestellt werden, indem (b) eine Monomerkomponente, die nicht eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, zugegeben wird, bevor die Polymerisation von (a) einer Monomerkomponente, die eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, in Schritt (A) im Wesentlichen abgeschlossen ist.

[0053] Die Anteile der einzelnen Komponenten können gemäß den vom Blockcopolymerprodukt geforderten Eigenschaften vernünftig gewählt werden. Die

Anteile der Monomerkomponente (a) und der Monomerkomponente (b) werden vorzugsweise so gewählt, dass die Isobutylengruppe 95 bis 20 Gew.-% und die aromatische Vinylmonomerkomponente 5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzahl der Monomereinheiten, aus denen das Blockcopolymerprodukt besteht, ausmacht. Stärker bevorzugt macht die Isobutylengruppe 85 bis 60 Gew.-% und das aromatische Vinylmonomer 15 bis 40 Gew.-% aus. Wenn die Isobutylengruppe alleine als Monomerkomponente (a) und das aromatische Vinylmonomer alleine als Monomerkomponente (b) verwendet wird, kann der Anteil der Monomerkomponente (a) auf 95 bis 20 Gew.-% und derjenige der Monomerkomponente (b) auf die komplementäre Menge von 5 bis 80 Gew.-% festgelegt werden. Das Molekulargewicht des Blockcopolymerproduktes kann durch Einstellen des Molverhältnisses der Monomerkomponente (a), der Monomerkomponente (b) und des Polymerisationsinitiators der allgemeinen Formel (2) reguliert werden. Üblicherweise wird das vorstehende Verhältnis so gewählt, dass das Zahlenmittel des Molekulargewichts des Blockcopolymerproduktes etwa 20000 bis 500000 betragen wird.

[0054] Die dritte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft ein Alkenylgruppen enthaltendes Isobutylengruppenblockcopolymer, das durch das vorstehende Herstellungsverfahren der zweiten Ausführungsform der Erfindung hergestellt wird.

[0055] Das Alkenylgruppen enthaltende Isobutylengruppenblockcopolymer ist nicht besonders eingeschränkt, mit der Maßgabe, dass es einen Polymerblock, der von (a) einer Monomerkomponente stammt, die eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, und einen Polymerblock, der von (b) einer Monomerkomponente stammt, die nicht eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, enthält. So können zum Beispiel unter anderem lineare, verzweigte lineare und Sternblockcopolymerstrukturen oder Diblock-, Triblock- und Multi-blockcopolymerstrukturen beliebig gewählt werden.

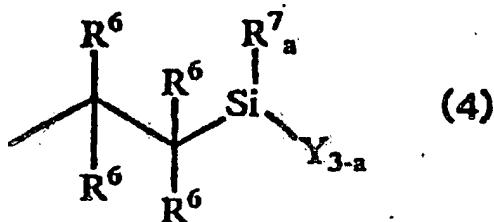
[0056] Das erfindungsgemäße Alkenylgruppen enthaltende Isobutylengruppenblockcopolymer kann in Anwendungen ähnlich wie die herkömmlichen Isobutylengruppenblockcopolymeren verwendet werden. Zum Beispiel kann es unter anderem als ein elastomeres Material, ein Harz oder ein Asphalt modifizierendes Mittel oder eine Harzverbindungskomponente verwendet werden.

[0057] Die Schmelzviskosität des erfindungsgemäßen Alkenylgruppen enthaltenden Isobutylengruppenblockcopolymers kann durch Zugabe verschiedener Vernetzungsmittel beliebig reguliert werden. Wenn das erfindungsgemäße Alkenylgruppen enthaltende Isobutylengruppenblockcopolymer mit einem anderen Harz gemischt werden soll, kann deren

Verträglichkeit daher durch Abgleichen der Schmelzvisositäten der beiden Komponenten verbessert werden.

[0058] Durch Umsetzung des erfindungsgemäßen Alkenylgruppen enthaltenden Isobutylengruppenblockcopolymers mit einem geeigneten Reagens kann die Alkenylgruppe außerdem in eine andere funktionelle Gruppe umgewandelt werden. Die durch die Umwandlung erhältliche funktionelle Gruppe kann zum Beispiel eine Epoxy-, Carboxy-, Hydroxy-, Amino- oder Cyanogruppe sein. Durch Wahl der richtigen funktionellen Gruppe können die Verträglichkeit des Isobutylengruppenblockcopolymers mit anderen Harzen, die Reaktivität, die Polarität und andere Eigenschaften wie gewünscht reguliert werden.

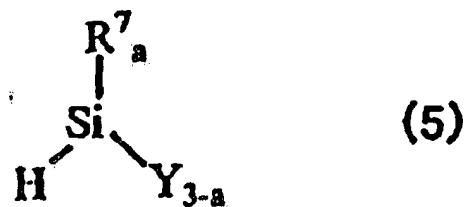
[0059] Die vierte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft ein Isobutylengruppenblockcopolymer, das reaktive Siliciumgruppen enthält, umfassend einen Polymerblock, der von (a) einer Monomerkomponente stammt, die eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, und einen Polymerblock, der von (b) einer Monomerkomponente stammt, die nicht eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, wobei das Copolymer eine reaktive Siliciumgruppe der allgemeinen Formel (4) enthält:



wobei die mehreren der Reste R^6 gleich oder verschieden sein können und jeder ein Wasserstoff-, Halogenatom oder einen substituierten oder nichtsubstituierten, einwertigen organischen Rest darstellt; R^7 einen einwertigen, 1 bis 5 Kohlenstoffatome enthaltenden organischen Rest darstellt, und wenn zwei Reste R^7 enthalten sind, diese gleich oder verschieden sein können; Y ein Halogenatom oder einen Alkoxyrest darstellt, und wenn mehr als zwei Reste Y enthalten sind, diese gleich oder verschieden sein können; und a eine ganze Zahl von 0 bis 2 darstellt. Das Halogenatom, der substituierte oder nichtsubstituierte, einwertige organische Rest und der Alkoxyrest sind nicht eingeschränkt, sondern schließen zum Beispiel die vorstehend erwähnten Verbindungen ein. Der einwertige, 1 bis 5 Kohlenstoffatome enthaltende organische Rest ist nicht eingeschränkt, sondern schließt zum Beispiel Kohlenwasserstoffreste, wie eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl- oder Butylgruppe ein.

[0060] Das vorstehende Isobutylengruppenblockcopolymer, das reaktive Siliciumgruppen enthält, kann für verschiedene Anwendungen vorteilhaft verwendet werden, zum Beispiel unter anderem als ein elastomeres Material, ein Harz oder ein Asphalt modifizierendes Mittel oder eine Harzverbindungskomponente.

[0061] Die fünfte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Isobutylengruppenblockcopolymers, das reaktive Siliciumgruppen enthält, welches die Durchführung einer Hydrosilylierungsreaktion der Verbindung der nachstehenden allgemeinen Formel (5) mit einem Alkenylrest eines Alkenylgruppen enthaltenden Isobutylengruppenblockcopolymers umfaßt, das einen Polymerblock, der von (a) einer Monomerkomponente stammt, die eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, und einen Polymerblock, der von (b) einer Monomerkomponente stammt, die nicht eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, umfasst;



wobei R^7 einen einwertigen, 1 bis 5 Kohlenstoffatome enthaltenden organischen Rest darstellt, und wenn zwei Reste R^7 enthalten sind, diese gleich oder verschieden sein können; Y ein Halogenatom oder einen Alkoxyrest darstellt, und wenn mehr als zwei Reste Y enthalten sind, diese gleich oder verschieden sein können; und a eine ganze Zahl von 0 bis 2 darstellt. Das Halogenatom und der substituierte oder nichtsubstituierte, einwertige organische Rest sind nicht besonders eingeschränkt, sondern können zum Beispiel die Bedeutung der vorstehend erwähnten Beispiele haben.

[0062] Wegen der hohen Aktivität des Alkenylrestes ist das Alkenylgruppen enthaltende Isobutylengruppenblockcopolymer vorzugsweise ein Alkenylgruppen enthaltendes Isobutylengruppenblockcopolymer der ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0063] Außerdem wird das Alkenylgruppen enthaltende Isobutylengruppenblockcopolymer vorzugsweise mit dem Verfahren der zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung hergestellt.

[0064] Als Verbindung der allgemeinen Formel (5) werden zum Beispiel Trichlorsilan, Methyldichlorsilan, Dimethylchlorsilan, Trimethoxysilan, Dimethoxy-methylsilan, Dimethylethoxysilan, Diethoxymethylsilan erwähnt. Diese Verbindungen können einzeln oder als Kombination verwendet werden.

[0065] In der Hydrosilylierungsreaktion wird im allgemeinen ein Übergangsmetallkatalysator als Kata-

lysator für die Hydrosilylierungsreaktion verwendet. Der Übergangsmetallkatalysator, der verwendet werden kann, ist nicht besonders eingeschränkt, sondern schließt zum Beispiel ein: Verbindungen, in denen Platin in einem Träger, wie Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Ruß usw., dispergiert ist; Platinchlorid; einen Komplex aus Platinchlorid mit einem Alkohol, Aldehyd oder Keton usw.: einen Platin-Olefin-Komplex; einen Platin(0)-divinyltetramethyldisiloxan-Komplex; von Platinverbindungen verschiedene Verbindungen, wie $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, RhCl_3 , RuCl_3 , IrCl_3 , FeCl_3 , AlCl_3 , $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NiCl_2 oder TiCl_4 . Diese können einzeln oder als Kombination verwendet werden.

[0066] Im Hinblick auf den Wirkungsgrad der Hydrosilylierungsreaktion wird die Hydrosilylierungsreaktion vorzugsweise unter Verwendung eines Platinkomplexes als Katalysator bei einer Temperatur von 40°C oder höher durchgeführt.

Beispiele

[0067] Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung detaillierter veranschaulichen und sollten keinesfalls als den Umfang der Erfindung, wie er in den Ansprüchen definiert ist, definierend interpretiert werden.

Beispiel 1

[0068] Das Polymerisationsgefäß aus einem abtrennabaren 500 ml Kolben wurde nach dem Spülen mit Stickstoff mit 120 ml n-Hexan (mit Molekularsieb entwässert), unter Verwendung einer Spritze mit 80 ml Methylenchlorid (mit Molekularsieb entwässert) und 0,0876 g (0,38 mMol) p-Dicumylchlorid beschickt. Das Polymerisationsgefäß wurde in einem Trockeneis/Methanol-Bad bei -70°C gekühlt, und 0,036 g (0,39 mMol) 2-Methylpyridin wurden zugegeben. Dann wurde ein Teflonzuleitungsrohr mit einem druckfesten Kondensationsrohr aus Glas verbunden, das mit einem Dreiwegehahn ausgestattet war und 33,9 ml (419,9 mMol) Isobutylene monomerkomponente enthielt, und die Isobutylengruppenmonomerkomponente wurde unter Stickstoffdruck dem Polymerisationsgefäß zugeführt. Dann wurden 1,50 ml (13,7 mMol) Titan-tetrachlorid zur Initiierung der Polymerisation zugegeben. Nach 1 Stunde Röhren nach Beginn der Polymerisation bei der gleichen Temperatur wurde etwa 1 ml der Polymeraufschlammung zu Probenahmezwecken entnommen. Dann wurde ein Gemisch aus 12,15 g (116,7 mMol) Styrolmonomerkomponente, 12 ml n-Hexan und 8 ml Methylenchlorid, das vorher auf -70°C gekühlt wurde, zum Polymerisationsgefäß zugegeben. 10 Minuten nach der Zugabe des vorstehenden Gemisches wurden 0,134 g (1,17 mMol) Allyltrimethylsilan zugegeben, und das Gemisch wurde bei der aktuellen Temperatur 60 Minuten gerührt. Die Umsetzung wurde dann durch Zugabe von etwa 10 ml Methanol gestoppt. Aus diesem

Reaktionsgemisch wurden das Lösungsmittel usw. abdestilliert, und der Rückstand wurde in Toluol gelöst und mit 2 Portionen Wasser gewaschen. Zur Toluollösung wurde eine große Menge Methanol zugegeben, um das Polymer auszufällen, welches im Vakuum bei 60°C 24 Stunden getrocknet wurde, wobei das angestrebte Blockcopolymer erhalten wurde.

[0069] Die GPC-Analyse des Blockcopolymerproduktes (Instrument: Waters Modell 510 GPC System, mobile Phase: Chloroform, Polymerkonzentration: 2 mg/ml, Säulentemperatur 35°C, Standard: Polystyrol) zeigte, dass während das Zahlenmittel des Molekulargewichtes (M_n) und die Molekulargewichtsverteilung (M_w/M_n) des Isobutylengruppenblockcopolymers vor der Zugabe von Styrol 70000 beziehungsweise 1,16 betrugen, das Zahlenmittel des Molekulargewichtes (M_n) und die Molekulargewichtsverteilung (M_w/M_n) des Blockcopolymers nach der Polymerisation von Styrol 101000 beziehungsweise 1,23 betrugen.

[0070] Das integrierte Intensitätsverhältnis der Isobutylengruppe und das der Allylgruppe im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Instrument: Varian Gemini-300, Messlösungsmittel: CDCH_3) des erhaltenen Blockcopolymers ließ darauf schließen, dass im Mittel 1,9 Allylgruppen pro Polymermolekül eingeführt wurden.

Beispiel 2

[0071] Mit der Ausnahme, dass die Menge an p-Dicumylchlorid auf 0,35 g (1,52 mMol) und die von 2-Methylpyridin auf 0,072 g (0,78 mMol) festgelegt wurde, wurde ansonsten das Verfahren von Beispiel 1 wiederholt.

[0072] Die GPC-Analyse des erhaltenen Blockcopolymers zeigte, dass während das Zahlenmittel des Molekulargewichtes und die Molekulargewichtsverteilung des Isobutylengruppenpolymers vor der Zugabe von Styrol $M_n = 18000$ beziehungsweise $M_w/M_n = 1,22$ betrugen, die entsprechenden Werte des Blockcopolymers nach der Polymerisation von Styrol $M_n = 26000$ beziehungsweise $M_w/M_n = 1,38$ betrugen.

[0073] Das integrierte Intensitätsverhältnis der Isobutylengruppe und das der Allylgruppe im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des erhaltenen Blockcopolymers ließ darauf schließen, dass im Mittel 1,7 Allylgruppen pro Polymermolekül eingeführt wurden.

Beispiel 3

[0074] Ein mit einem Kühlern ausgestatteter 200 ml Vierhalskolben wurde mit 10,0 g des in Beispiel 2 erhaltenen Blockcopolymers, 2,50 ml Toluol, $1,8 \times 10^{-3}$ mMol Platindivinyltetramethyldisiloxankomplex (gelöst in Xylol) und 0,85 g (0,8 mMol) Dimethoxymethyl-

silan beschickt, und das Gemisch wurde 10 Stunden bei 80°C gerührt, um die Hydrosilylierung des Blockcopolymers durchzuführen. Das Reaktionsgemisch wurde dann in 200 ml Methanol gegossen, um ein Isobutylengruppenblockcopolymer, das reaktive Siliciumgruppen enthält, zur Verfügung zu stellen.

[0075] Das integrierte Intensitätsverhältnis der Isobutylengruppe und das der Methylgruppe des Siliciums im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des vorstehenden Polymers ließ darauf schließen, dass im Mittel 1,3 Dimethoxymethylsilylgruppen pro Polymermolekül eingeführt wurden.

Vergleichsbeispiel 1

[0076] Mit der Ausnahme, dass anstelle des in Beispiel 1 erhaltenen Blockcopolymers ein Blockcopolymer mit endständigen Isopropenylgruppen verwendet wurde, das durch Wärmebehandlung eines Copolymers aus Styrol mit endständigen Chloratomen und Styrol mit Isobutylengruppen erhalten wurde, wurde das Reaktionsverfahren aus Beispiel 3 ansonsten wiederholt, wobei ein Polymer erhalten wurde.

[0077] Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieses Polymers zeigte keinen Peak einer Dimethoxymethylsilylgruppe.

[0078] Aus den vorstehenden Beispielen wird ersichtlich, dass die Geschwindigkeit der Einführung der Alkenylgruppe in das Blockcopolymer gemäß dem Verfahren der Erfindung hoch ist, und dass die Alkenylgruppe im Blockcopolymer der Erfindung hochreaktiv ist und leicht in eine Dimethoxymethylsilylgruppe umgewandelt werden kann.

Wirkung der Erfindung

[0079] Mit der vorstehend beschriebenen Beschaffenheit ermöglicht die vorliegende Erfindung die Synthese eines Isobutylengruppenblockcopolymers, das eine hochreaktive Alkenylgruppe enthält, mit einer hohen Einführungsgeschwindigkeit einer Alkenylgruppe in zweckdienlicher Art und Weise. Weiterhin ermöglicht die vorliegende Erfindung die Synthese eines Blockcopolymers, das eine reaktive Siliciumgruppe enthält, in vorteilhafter Art und Weise.

Patentansprüche

1. Alkenylgruppen enthaltendes Isobutylengruppenblockcopolymer, umfassend einen Polymerblock, der von (a) einer Monomerkomponente stammt, die eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, und einen Polymerblock, der von (b) einer Monomerkomponente stammt, die nicht eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, wobei das Alkenylgruppen enthaltende Isobutylengrup-

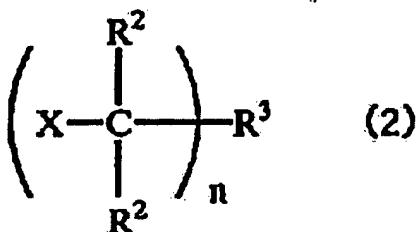
penblockcopolymer eine Allylgruppe der Formel $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ enthält und wobei der Polymerblock, der von (b) einer Monomerkomponente stammt, die nicht eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, ein Polymerblock ist, welcher von einer Monomerkomponente stammt, die als überwiegendes Monomer ein aromatisches Vinylmonomer enthält.

2. Alkenylgruppen enthaltendes Isobutylengruppenblockcopolymer gemäß Anspruch 1, wobei der Polymerblock, der von (b) einer Monomerkomponente stammt, die nicht eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, die Allylgruppe der Formel $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ enthält.

3. Alkenylgruppen enthaltendes Isobutylengruppenblockcopolymer gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei das Copolymer mindestens eine endständige Allylgruppe der Formel $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ aufweist.

4. Alkenylgruppen enthaltendes Isobutylengruppenblockcopolymer gemäß Anspruch 1, 2 oder 3, welches ein Triblockcopolymer ist, umfassend einen Polymerblock, welcher von einer Monomerkomponente stammt, die als überwiegendes Monomer eine aromatische Vinylmonomerkomponente enthält – einen Polymerblock, der von (a) einer Monomerkomponente stammt, die eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält – einen Polymerblock, der von einer Monomerkomponente stammt, die als überwiegendes Monomer eine aromatische Vinylmonomerkomponente enthält.

5. Verfahren zur Herstellung eines Alkenylgruppen enthaltenden Isobutylengruppenblockcopolymer gemäß Anspruch 1, wobei eine Alkenylgruppen enthaltende Siliciumverbindung im Verlauf der Polymerisation von (a) einer Monomerkomponente, die eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, und (b) einer Monomerkomponente, die nicht eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, in Gegenwart eines Polymerisationsinitiators der nachstehenden allgemeinen Formel (2) hinzugegeben wird:

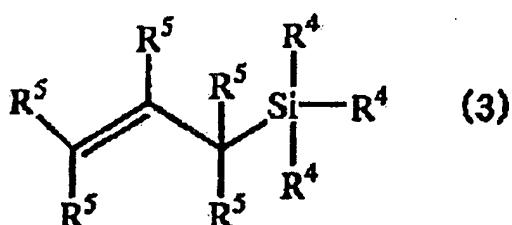


wobei die mehreren Reste R^2 gleich oder verschieden sein können und jeder ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen, 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltenden Kohlenwasserstoffrest darstellt; R^3 einen ein- oder mehrwertigen aromatischen Kohlenwasserstoffrest oder einen ein- oder mehrwertigen aliphatischen

Kohlenwasserstoffrest darstellt; X ein Halogenatom oder einen 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkoxy- oder Acyloxyrest darstellt; und n eine ganze Zahl von 1 bis 6 darstellt, mit der Maßgabe, dass die mehreren Reste X gleich oder verschieden sein können, falls n gleich 2 oder mehr ist.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, wobei die Alkenylgruppen enthaltende Siliciumverbindung hinzugefügt wird, wenn die Polymerisation von (a) einer Monomerkomponente, die eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, und (b) einer Monomerkomponente, die nicht eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, im Wesentlichen abgeschlossen ist.

7. Verfahren gemäß der Ansprüche 5 und 6, wobei die Alkenylgruppen enthaltende Siliciumverbindung eine Verbindung der nachstehenden allgemeinen Formel (3) ist:



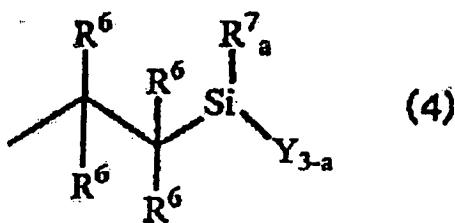
wobei die mehreren Reste R⁴ gleich beziehungsweise verschieden sein können und jeder ein Wasserstoff-, Halogenatom oder einen substituierten oder nichtsubstituierten, einwertigen organischen Rest darstellt, und die mehreren Reste R⁵ Wasserstoffatome darstellen.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, wobei die Alkenylgruppen enthaltende Siliciumverbindung Allyltrimethylsilan ist.

9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 5 bis 8, wobei der Polymerisationsinitiator 1,4-Bis(1-chlor-1-methylethyl)benzol ist.

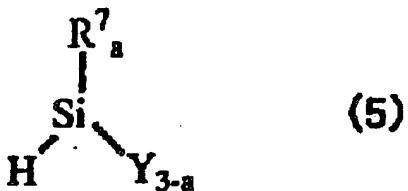
10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 5 bis 9, wobei die in Anspruch 1 genannte aromatische Vinylmonomerkomponente mindestens eine aus Styrol, α-Methylstyrol, p-Methylstyrol, Vinylnaphthalinderivaten und Indenderivaten ausgewählte Komponente ist.

11. Isobutylengruppenblockcopolymer, das reaktive Siliciumgruppen enthält, umfassend einen Polymerblock, der von (a) einer Monomerkomponente stammt, die eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, und einen Polymerblock, der von (b) einer Monomerkomponente stammt, die nicht eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, und das Copolymer eine reaktive Siliciumgruppe der allgemeinen Formel (4) enthält:



wobei die mehreren der Reste R⁶ gleich oder verschieden sein können und jeder ein Wasserstoff-, Halogenatom oder einen substituierten oder nichtsubstituierten, einwertigen organischen Rest darstellt; R⁷ einen einwertigen, 1 bis 5 Kohlenstoffatome enthaltenden organischen Rest darstellt, und wenn zwei Reste R⁷ enthalten sind, diese gleich oder verschieden sein können; Y ein Halogenatom oder einen Alkoxyrest darstellt, und wenn mehr als zwei Reste Y enthalten sind, diese gleich oder verschieden sein können; und a eine ganze Zahl von 0 bis 2 darstellt.

12. Verfahren zur Herstellung eines Isobutylengruppenblockcopolymers, das reaktive Siliciumgruppen enthält, gemäß Anspruch 11, welches die Durchführung einer Hydrosilylierungsreaktion der Verbindung der nachstehenden allgemeinen Formel (5) mit einem Alkenylrest eines Alkenylgruppen enthaltenen Isobutylengruppenblockcopolymers umfasst, das einen Polymerblock, der von (a) einer Monomerkomponente stammt, die eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, und einen Polymerblock, der von (b) einer Monomerkomponente stammt, die nicht eine Isobutylengruppe als überwiegendes Monomer enthält, umfasst;



wobei R⁷ einen einwertigen, 1 bis 5 Kohlenstoffatome enthaltenden organischen Rest darstellt, und wenn zwei Reste R⁷ enthalten sind, diese gleich oder verschieden sein können; Y ein Halogenatom oder einen Alkoxyrest darstellt, und wenn mehr als zwei Reste Y enthalten sind, diese gleich oder verschieden sein können; und a eine ganze Zahl von 0 bis 2 darstellt.

13. Verfahren gemäß Anspruch 12, wobei das Alkenylgruppen enthaltende Isobutylengruppenblockcopolymer das Alkenylgruppen enthaltende Isobutylengruppenblockcopolymer gemäß Anspruch 1 ist.

14. Verfahren gemäß Anspruch 12 oder 13, wobei das Alkenylgruppen enthaltende Isobutylengruppenblockcopolymer durch das Verfahren gemäß einem der Ansprüche 5 bis 10 hergestellt wird.

15. Verfahren gemäß Anspruch 12, 13 oder 14,

wobei die Hydrosilylierungsreaktion unter Verwendung eines Platinkomplexes als Katalysator bei einer Temperatur von 40°C durchgeführt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen