



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 60 2004 003 106 T2 2007.06.21**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 512 722 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **60 2004 003 106.2**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **04 255 008.7**

(96) Europäischer Anmeldetag: **20.08.2004**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **09.03.2005**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **08.11.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **21.06.2007**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08L 63/00 (2006.01)**

**C08L 33/08 (2006.01)**

**C08L 67/06 (2006.01)**

**C08L 21/00 (2006.01)**

(30) Unionspriorität:

**449480 P      02.09.2003      US**

(73) Patentinhaber:

**Rohm and Haas Co., Philadelphia, Pa., US**

(74) Vertreter:

**Müller-Boré & Partner, Patentanwälte, European  
Patent Attorneys, 81671 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FR, GB, IT**

(72) Erfinder:

**La Fleur, Edward Ewart, Holland Pennsylvania  
18966, US**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Zähigkeitsvermittlern für wärmehärtende Zusammensetzungen**

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

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

**Beschreibung**

## HINTERGRUND

**[0001]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Verfahren zur Herstellung von Zähigkeitsvermittlern für durch Wärme härtbare Zusammensetzungen, die dadurch gebildeten Zähigkeitsvermittlerzusammensetzungen, zäh gemachte, durch Wärme härtbare Zusammensetzungen, enthaltend die Zähigkeitsvermittlerzusammensetzungen, und Verbundwerkstoffe und -gegenstände, gebildet aus den zäh gemachten, durch Wärme härtbaren Zusammensetzungen.

**[0002]** Moderne Verbundwerkstoffe mit hoher Wärmebeständigkeit sind in Hochleistungsbauteilkonstruktionsanwendungen in der Bau-, Elektronik-, Automobil-, Computer-, Luft- und Raumfahrt- sowie der Elektroindustrie von Nutzen. Viele dieser modernen Verbundwerkstoffe basieren auf dem Wärmehärten („Härten durch Wärme“) von flüssigen Harzformulierungen, welche bei der Vernetzung feste, hochvernetzte Polymermatrizes bilden.

**[0003]** Es ist bekannt, daß solche festen, hochvernetzten Polymermatrizes brüchig sind und eine schlechte Stoßfestigkeit aufweisen. Verschiedene Zähigkeitsvermittler für diese durch Wärme härtbaren Materialien sind entwickelt worden, einschließlich bestimmter partikulärer Kautschuke. Die partikulären Kautschuke können von flüssigen Kautschuken („LRs“), welche niedrige Viskositäten aufweisen und gewöhnlich mit den ungehärteten flüssigen Harzformulierungen mischbar sind, abgeleitet werden. Die LRs können mit den ungehärteten flüssigen Harzformulierungen gemischt werden, woraufhin sie typischerweise bei dem Härten (der Vernetzung) der durch Wärme härtbaren Harze Phasentrennung unterliegen, wodurch kautschukelastische Mikrodomänen in der vernetzten Polymermatrix des durch Wärme härtbaren Harzes gebildet werden. Diese kautschukelastischen Mikrodomänen, typischerweise mit einer Größe von etwa 0,1 bis etwa 5 Mikrometer, unterstützen das zäh machen der festen, vernetzten Polymermatrix unter Beibehaltung der Wärmebeständigkeit und Dimensionsstabilität der Matrix. Verschiedene Arten von LR-Zähigkeitsvermittlern werden beispielsweise in Mulhaupt, R., „Flexibility or Toughness? – The Design of Thermoset Toughening Agents“, *Chimia* 44 (1990), S. 43-52, offenbart.

**[0004]** Die meisten, wenn nicht alle, bekannten LR-Zähigkeitsvermittler enthalten funktionale Gruppen. Allgemein wird angenommen, daß diese funktionalen Gruppen die Grenzflächenhaftung der phasengetrenten kautschukelastischen Domäne an die vernetzte Polymermatrix verstärken, indem eine kovalente chemische Bindung zwischen den funktionalen Gruppen der LRs und den funktionalen Gruppen des vernetzbaren Polymerharzes zugelassen wird. Häufig befinden sich die funktionalen Gruppen der LRs an den Enden von Polymerketten, als „terminal funktionale“ LRs oder als „funktional terminierte“ LRs bezeichnet. Außerdem bewirken terminal funktionale Gruppen gewöhnlich eine Erhöhung des Molekulargewichts der Polymerketten in den kautschukelastischen Mikrodomänen während des Härtens, wodurch sich gewöhnlich ebenso die Stoßfestigkeit verbessert.

**[0005]** Ein wichtiger Konstruktionsparameter in bezug auf einen LR-Zähigkeitsvermittler ist sein Molekulargewicht. Während sich die Phasentrennung und Zähigkeit typischerweise mit zunehmendem Molekulargewicht des LR verbessern, verbessert sich die Kompatibilität zwischen dem LR und den ungehärteten flüssigen, durch Wärme härtbaren Harzen typischerweise mit abnehmendem Molekulargewicht. Der LR ist Idealerweise mit dem ungehärteten flüssigen, durch Wärme härtbaren Harz mischbar, da einphasige flüssige, durch Wärme härtbare Harzformulierungen niedrigere Viskositäten und bessere Verarbeitungsmerkmale aufweisen als mehrphasige flüssige, durch Wärme härtbare Harzformulierungen, die gewöhnlich ein komplexes rheologisches Verhalten aufweisen.

**[0006]** Kommerziell erhältliche LR-Zähigkeitsvermittler umfassen Copolymere von Butadien und Acrylnitril mit funktionalen Endgruppen und umfassen Copolymere mit entzündiger Carboxylgruppe (bekannt als „CTBN“), Copolymere mit entzündiger Aminogruppe („ATBN“), Copolymere mit entzündiger Vinylgruppe („VTBN“) und Copolymere mit entzündiger Epoxidgruppe („ETBN“). Von den beiden üblichen durch Wärme härtbaren Harzen, dem Epoxid und ungesättigten Polyester, haben sich die Epoxidharze als empfänglich für eine Zähigkeitsvermittlung durch niedrige Gehalte an CTBN- oder ATBN-Copolymeren erwiesen. Die Carbonsäure- und Amin-funktionalen Gruppen sind dafür bekannt, daß sie die Mischbarkeit der LR-Zähigkeitsvermittler in ungehärteten Epoxidharzen verstärken. Diese flüssigen Kautschuke sind ebenso zum Verbessern des Reißbildungsresistenz und der Stoßfestigkeit wirksam, während sie die Wärmefestigkeitseigenschaften der normalerweise brüchigen Epoxidharze nur wenig beeinträchtigen.

**[0007]** Leider sind mit terminal funktionalen LR's mehrere Nachteile verbunden. Einer besteht darin, daß die funktionalen Gruppen gewöhnlich umgesetzt und vernetzt werden, was eine Erhöhung des Molekulargewichts des LR zur Folge hat. Dies kann zu Erhöhungen der Viskosität und/oder zu einer geringeren Mischbarkeit der flüssigen Mischung aus dem LR/dem durch Wärme härtbaren Harz führen, wodurch sich die Verarbeitung erschwert. Besonders ernsthaft ist dieses Problem bei Polymeren, die reaktive funktionale Gruppen an jedem Ende der Polymerkette aufweisen. Ein anderer Nachteil besteht darin, daß starke Wechselwirkungen und/oder eine starke Reaktion zwischen terminal funktionalen Gruppen und reaktiven Gruppen an den durch Wärme härtbaren Harzen auch eine erhöhte Viskosität und verringerte Mischbarkeit (Phasentrennung) der Mischung aus dem LR/dem flüssigen durch Wärme härtbaren Harz verursacht.

**[0008]** Ein anderer Nachteil besteht darin, daß, obgleich CTBN- und ATBN-LR's häufig mit flüssigen, durch Wärme härtbaren Epoxidharzen verwendet werden, das Einführen von geringen Mengen an CTBN- und/oder ATBN-LR's in die ungesättigten Polyesterharze eine unwesentliche Verbesserung der Reißbildungsresistenz und der Stoßfestigkeit auf Kosten einer Verringerung der Wärmefestigkeitseigenschaften der gehärteten Harzmatrix bewirkt.

**[0009]** Die obengenannten Probleme verhindern somit die Verwendung solcher Mischungen, besonders jener, die auf ungesättigten, durch Wärme härtbaren Polyesterharzen basieren, in Verarbeitungsvorgängen, bei denen niedrige Viskositäten erforderlich sind, wie bei Pultrusion, RTM-Verfahren und Aufschleudern. Überdies muß der Endverbraucher bei der Herstellung von Mischungen aus einem LR/einem durch Wärme härtbaren flüssigen Harz diese einzelnen Komponenten sorgfältig abmessen und mischen. Dadurch erschwert sich die Herstellung von „Einkomponenten“-Mischungen aus einem LR/einem durch Wärme härtbaren flüssigen Harz.

**[0010]** Die Erfinder haben deswegen zuvor festgestellt, daß flüssige Kautschuke, die gewöhnlich in flüssigen, durch Wärme härtbaren Harzen mischbar sind, durch Zugabe mindestens einer nicht-funktionalen aromatischen Endgruppe zu den Polymerketten von solchen flüssigen Kautschukzusammensetzungen mischbar gemacht werden können. Diese neuen flüssigen Kautschukzusammensetzungen können in bezug auf die Phasentrennung zu kautschukelastischen Mikrodomänen beim Härten von durch Wärme härtbaren Harzen, umfassend ungesättigte, durch Wärme härtbare Polyesterharze, kontrolliert werden. Wie festgestellt wurde, verbessern die resultierenden neuen Verbundwerkstoffe die Bruchzähigkeit von gehärteten, durch Wärme härtbaren Harzen unter Beibehaltung der Dimensions- und Wärmebeständigkeit. Die neuen LR's sind sehr vorteilhaft, da die Mischungen aus dem LR/dem durch Wärme härtbaren flüssigen Harz in dem ungehärteten Zustand über die Zeit mischbar bleiben, eine niedrige Viskosität und leichte Verarbeitbarkeit aufweisen und chemisch stabil sind.

**[0011]** Die neuen LR's, die mindestens eine nicht-funktionale aromatische Endgruppe aufweisen, werden bevorzugt unter Verwendung von Kohlenwasserstoff-Radikalinitiatoren in aromatischen Lösungsmitteln, bevorzugt in einem Durchflußmischreaktor („CFSTR“), hergestellt. Durchflußmischreaktoren sind häufig für Herstellungsverfahren bevorzugt, da sie häufig die Produktionskapazität erhöhen können. In Durchflußmischreaktoren werden die Reaktanten zur gleichen Zeit zugegeben, wie die Produkte entnommen werden. In Semi-Batch-Reaktoren werden die Reaktanten während des Reaktionsverlaufs kontinuierlich zugegeben, und dann werden die Produkte entnommen. In Batch-Reaktoren werden Reaktanten zugegeben, die Reaktion schreitet fort und dann werden die Produkte entnommen.

**[0012]** Ein Verfahren zur Herstellung solcher flüssigen Kautschuk- bzw. Gummizusammensetzungen wird in US-Patent Nr. 6,812,313 (D1) von La Fleur offenbart. La Fleur offenbart ein Verfahren zur Herstellung einer flüssigen Kautschukzusammensetzung für ein gehärtetes, durch Wärme härtbares Harz, wobei die flüssige Kautschukzusammensetzung dadurch gekennzeichnet ist, daß sie im ungehärteten Zustand des durch Wärme härtbaren Harzes mischbar und im gehärteten Zustand der durch Wärme härtbaren Harze nicht mischbar ist, wobei die flüssige Kautschukzusammensetzung Polymerketten mit mindestens einer nicht-funktionalen aromatischen terminalen Endgruppe, einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von mindestens 500 g/mol und einer Glasübergangstemperatur von weniger als 25 °C umfaßt, wobei das Verfahren (a) das Bilden eines Reaktionsgemisches, wobei das Reaktionsgemisch (i) 1,0 bis 99,999 Gew.-% des Reaktionsgemisches von mindestens einem C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylacrylatmonomer und (ii) 0,001 bis 20 Gew.-% des Reaktionsgemisches von mindestens einem aromatenhaltigen Initiator umfaßt; (b) das Einbringen des Reaktionsgemisches in einen Reaktor, der bei einer Reaktionstemperatur von bis zu 400 °C gehalten wird; (c) das Initiieren der Polymerisation des Monomers mit dem aromatenhaltigen Initiator, um ein Reaktionsprodukt, enthaltend die Polymerketten, zu bilden; und (d) die Bereitstellung einer Reaktionsverweilzeit, die zur Bildung der Polymerketten ausreicht, umfaßt.

**[0013]** Obwohl das obige Verfahren für die beabsichtigten Zwecke geeignet ist, besteht dennoch anhaltender Bedarf an Verbesserungen hinsichtlich der Herstellung solcher LR's, insbesondere Verfahren, die eine Herstellung entweder durch kontinuierliche, Semi-Batch- oder Batch-Verfahren ermöglichen. Ein weiterer Vorteil wäre, wenn der Initiator auf übliche Weise erhältlich wäre, bei Beibehaltung der Kontrolle über das Molekulargewicht der flüssigen Kautschuke, wodurch eine Abstimmung der Eigenschaften der Zusammensetzungen aus dem LR/dem durch Wärme härtbaren Harz, einschließlich Stabilität und Verarbeitbarkeit der LR/durch Wärme härtbaren flüssigen Harze, sowie Formbarkeit, Reißbildungsresistenz und Stoßfestigkeit von LR/durch Wärme härtbaren Verbundwerkstoffen, möglich wäre. Die betreffenden Erfinder haben unerwartet festgestellt, daß nicht-funktionale flüssige Kautschuke mit einer aromatischen Endgruppe unter Verwendung von nicht-aromatischen Peroxidinitiatoren durch kontinuierliche, Semi-Batch- oder Batch-Verfahren gebildet werden können.

#### ERKLÄRUNG DER ERFINDUNG

**[0014]** Die vorliegende Erfindung in ihren verschiedenen Aspekten ist, wie in den anhängenden Ansprüchen dargestellt.

**[0015]** In einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung einer flüssigen Kautschuk- bzw. Gummizusammensetzung für ein gehärtetes, durch Wärme härtbares Harz bereitgestellt, wobei die flüssige Kautschukzusammensetzung dadurch gekennzeichnet ist, daß sie im ungehärteten Zustand des durch Wärme härtbaren Harzes mischbar und im gehärteten Zustand der durch Wärme härtbaren Harze nicht mischbar ist, wobei die flüssige Kautschukzusammensetzung Polymerketten mit mindestens einer nicht-funktionalen aromatischen terminalen Endgruppe, einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von mindestens 500 g/mol und einer Glasübergangstemperatur von weniger als  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  umfaßt, wobei das Verfahren das Initiieren der Polymerisation eines Reaktionsgemisches, umfassend ein Monomer mit niedriger Tg und einen nicht-aromatischen Peroxidinitiator, und das Beibehalten der Polymerisation bei einer Temperatur und für eine Zeitdauer, die wirksam ist, ein Reaktionsprodukt zu bilden, umfaßt.

**[0016]** In einer zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung einer flüssigen Kautschukzusammensetzung für ein gehärtetes, durch Wärme härtbares Harz bereitgestellt, wobei die flüssige Kautschukzusammensetzung dadurch gekennzeichnet ist, daß sie im ungehärteten Zustand des durch Wärme härtbaren Harzes mischbar und im gehärteten Zustand der durch Wärme härtbaren Harze nicht mischbar ist, wobei die flüssige Kautschukzusammensetzung Polymerketten mit mindestens einer nicht-funktionalen aromatischen terminalen Endgruppe, einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von mindestens 500 g/mol und einer Glasübergangstemperatur von weniger als  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  umfaßt, wobei das Verfahren im wesentlichen aus dem thermischen Initiieren der Polymerisation eines Reaktionsgemisches, umfassend einen nicht-aromatenhaltigen Peroxidinitiator, 1 bis 99,999 Gew.-% des Reaktionsgemisches von mindestens einem  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkylacrylatmonomer und 0,001 bis 99 Gew.-% des Reaktionsgemisches von mindestens einem aromatenhaltigen Lösungsmittel, und dem Beibehalten der Polymerisation bei einer Temperatur von 200 bis 500  $^{\circ}\text{C}$  für eine Zeitdauer, die wirksam ist, ein Reaktionsprodukt, enthaltend die Polymerketten, zu bilden, besteht.

**[0017]** In einer dritten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine flüssige Kautschukzusammensetzung, gebildet durch die vorhergehenden Verfahren, bereitgestellt.

**[0018]** In einer vierten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Verbundwerkstoff bereitgestellt, umfassend mindestens eine gehärtete, durch Wärme härtbare Harzmatrix; und kautschukelastische Domänen, dispergiert in der Matrix, wobei die kautschukelastischen Domänen den flüssigen Kautschuk, gebildet durch die obigen Verfahren, umfassen.

**[0019]** In einer fünften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung einer einphasigen ungehärteten, durch Wärme härtbaren Zusammensetzung bereitgestellt, wobei das Verfahren das Mischen von mindestens einem ungehärteten, durch Wärme härtbaren Harz und einer flüssigen Kautschukzusammensetzung, gebildet durch die obigen Verfahren, umfaßt.

**[0020]** Es ist unerwartet festgestellt worden, daß nicht-aromatische und/oder einfach aromatische Gruppe, enthaltend Radikalinitiatoren, zum Herstellen der LR's mit nicht-funktionaler aromatischer Endgruppe unter Verwendung einer Radikalkettenpolymerisation hergestellt werden können, wobei die Kettenübertragung basierend auf dem aromatischen Lösungsmittel stattfindet, wodurch die nicht-funktionalen aromatischen Endgruppen bereitgestellt werden. Die Verwendung solcher Initiatoren vereinfacht das Verfahren und eignet sich zur Verwendung in Batch-, Semi-Batch- und kontinuierlichen Verfahren. Die so hergestellten flüssigen Kautschuke sind mit den unter Verwendung von Kohlenwasserstoff-Initiatoren hergestellten vergleichbar. Als ein

Merkmal von besonderer Bedeutung können die Zusammensetzung, das Molekulargewicht und andere Eigenschaften der durch das vorliegende Verfahren hergestellten LR's so eingestellt werden, daß sich die Löslichkeit der LR's in den flüssigen, durch Wärme härtbaren Zusammensetzungen verbessert, wodurch Zusammensetzungen aus einem LR/einem flüssigen durch Wärme härtbaren Harz mit ausgezeichneter Mischbarkeit erhalten werden.

#### AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG

**[0021]** Hierin werden die folgenden Definitionen verwendet. Der Ausdruck „Teile“ bedeutet „Gew.-Teile“. Wenn nicht anders angegeben, muß die Summe der „Gew.-Teile“ nicht unbedingt 100 ergeben. Der Ausdruck „Molekulargewicht“ bezieht sich auf das Gewichtsmittel des Molekulargewichts. Die hierin verwendeten Ausdrücke „Dalton“ und „g/mol“ beziehen sich auf „Gramm pro Mol“.

**[0022]** Der hierin verwendete Ausdruck „Alkyl“ bezieht sich auf lineare, verzweigte und cyclische gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen. Der Ausdruck „C<sub>n</sub>-Alkyl“, wobei n eine Zahl ist, bezieht sich auf gesättigte Alkylgruppen mit n Kohlenstoffatomen. Der Ausdruck „Aryl“ bezieht sich auf aromatische Verbindung mit einem und mehreren Ringen, wobei die Arylgruppen substituiert oder unsubstituiert sein können, beispielsweise Phenyl-, Biphenyl-, Naphthyl-, Biphenyl-, Anthracenylgruppen und dergleichen. Der hierin verwendete Ausdruck „(Meth)acrylat“ bezieht sich sowohl auf „Acrylat“ als auch „Methacrylat“.

**[0023]** Alle hierin offenbarten Bereiche sind inklusive und kombinierbar. „Ein“ und „eine“, wie hierin verwendet, schließt einen oder mehrere des genannten Gegenstands ein.

**[0024]** Die flüssigen Kautschuke, gebildet durch das vorliegende Verfahren, bestehen aus flexiblen Polymerketten mit mindestens einer nicht-funktionalen aromatischen terminalen Endgruppe. Während die Polymerketten mit Flexibilität ausgestattet werden, indem sichergestellt wird, daß die Glasübergangstemperatur (T<sub>g</sub>) der Polymerketten weniger als -20 Grad Celsius („°C“) beträgt, ist häufig eine T<sub>g</sub> von weniger als -40 °C typisch.

**[0025]** Es ist unerwartet festgestellt worden, daß nicht-aromatenhaltige Peroxid-Radikalinitiatoren zum Herstellen der LR's mit einer nicht-funktionalen aromatischen Endgruppe unter Verwendung einer Radikalkettenpolymerisation verwendet werden können, wobei die Ketterübertragung basierend auf einem aromatischen Lösungsmittel stattfindet, wodurch die nicht-funktionalen aromatischen Endgruppen bereitgestellt werden. Geeignete nicht-aromatenhaltige Peroxidinitiatoren umfassen Hochtemperatur-Peroxidinitiatoren wie: Di-tert-butylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexan, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexin-3; 3,6,9-Triethyl-3,6,9-trimethyl-1,4,7-triperoxonan, 1,1,3,3-Tetramethylbutylhydroperoxid, Diisopropylbenzolmonohydroperoxid, tert-Butylhydroperoxid, tert-Amylhydroperoxid und dergleichen, sowie Gemische, umfassend mindestens eines der vorhergehenden Peroxide. Ferner ist festgestellt worden, daß einfach aromatenhaltige Peroxidinitiatoren ebenfalls verwendet werden können, beispielsweise Cumylperoxid, tert-Butylcumylperoxid, Diisopropylbenzolmonohydroperoxid, Di(tert-butylperoxyisopropyl)benzol und dergleichen, sowie Gemische, umfassend mindestens eines der vorhergehenden Peroxide. Gemische aus nicht-aromatischen und einfach aromatischen Peroxiden können ebenfalls verwendet werden. Andere Initiatoren können vorliegen, beispielsweise bestimmte Alkyl-substituierte Diphenylverbindungen wie 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan, wie in US 2003/002292A1 offenbart, das hierin in seiner Gesamtheit durch Verweis aufgenommen wird.

**[0026]** Geeignete aromatische Lösungsmittel sind bei Reaktionstemperaturen flüssig und umfassen beispielsweise Benzol und Naphthylen, sowie C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-substituierte Benzole wie Isopropylbenzol, Ethylbenzol, Toluol, und C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-substituierte Naphthylene wie Isopropyl-naphthylen. Benzole und Naphthylene, enthaltend verschiedene C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylsubstitutionen, wie Xylole, können ebenfalls verwendet werden. Aromatenhaltige Mineralöle, wie Aromatic 100, können ebenfalls in der Lösungsmittelmischung bereitgestellt werden.

**[0027]** Es können ebenfalls ein oder mehrere nicht-aromatische Hilfslösungsmittel mit dem aromatischen Lösungsmittel gemischt werden, so lange die Kettenübertragung zu dem aromatischen Lösungsmittel häufiger stattfindet als die Kettenübertragung zu dem nicht-aromatischen Hilfslösungsmittel. Es können ebenfalls Gemische von zwei oder mehreren aromatenhaltigen Lösungsmitteln, gegebenenfalls mit nichtaromatischen Hilfslösungsmitteln, hergestellt werden. In Lösungsmittelmischungen sollte der Gewichtsanteil des aromatischen Lösungsmittels zu dem des Gesamtlösungsmittels mehr als 20, üblicher mehr als 40, noch üblicher mehr als 60 und am üblichsten mehr als 80 Gew.-% betragen. In den Fällen, wo der Kettenübertragungskoeffizient von einem oder mehreren aromatischen Lösungsmitteln erheblich größer ist als der von nicht-aromatischen Lösungsmitteln, kann der Gewichtsanteil des aromatischen Lösungsmittels weniger als 20 Gew.-% betragen.

**[0028]** Das Molekulargewicht des Polymers nimmt ebenfalls ab, wenn die Gesamthäufigkeit der Kettenübertragung bei Radikalkettenpolymerisationen zunimmt. Entsprechend trägt die Radikalkettenpolymerisation flexibler Polymere in aromatenhaltigen Lösungsmitteln bei Bedingungen von hohem Druck und hoher Temperatur zur Herstellung flexibler Polymere mit Molekulargewichten von bis zu 20.000 g/mol bei. Überdies enthalten die resultierenden flexiblen Polymere mindestens eine nicht-funktionale aromatische terminate Endgruppe.

**[0029]** Obwohl eine nicht-funktionale aromatische terminate Endgruppe zum Verbessern der Mischbarkeit von flexiblen Polymerketten in ungehärteten, durch Wärme härtbaren Harzen ausreicht, enthalten die Polymerketten gewöhnlich mehr als eine nicht-funktionale aromatische terminate Endgruppe. Zwei solche aromatische Endgruppen können unter Verwendung eines aromatenhaltigen Radikalinitiators während der Polymerisation der LR-Polymerketten in aromatischem Lösungsmittel bereitgestellt werden. Somit können einige oder alle Polymerketten mit einem aromatenhaltigen Molekül sowohl initiiert als auch terminiert werden.

**[0030]** Die Polymerketten der flüssigen Kautschuke der vorliegenden Erfindung weisen mindestens eine nicht-funktionale aromatische Endgruppe auf. Wo die Polymerketten lineare Ketten mit zwei Enden sind, ist es üblicher, daß beide Enden nicht-funktionale aromatische Endgruppen umfassen. Andere Polymerarchitekturen (wie Pfropfcopolymere, Blockcopolymere, Kammpolymere, Sternpolymere, Starburstpolymere usw.), wobei jede zwei oder mehrere Polymerketten oder Kettenfragmente aufweist, liegen ebenfalls im Umfang der vorliegenden Erfindung. Einige oder alle Kettenenden können nicht-funktionale aromatische Endgruppen enthalten.

**[0031]** Die flüssigen Kautschukzusammensetzungen der vorliegenden Erfindungen können ferner andere Polymerketten umfassen, die nicht mindestens eine nicht-aromatische Endgruppe aufweisen. In diesen Ausführungsformen kann das Gesamtzahlenmittel von nicht-funktionalen aromatischen Endgruppen pro Polymerkette in der flüssigen Kautschukzusammensetzung weniger als 1 betragen. In diesen Fällen besteht dann eine verbesserte Mischbarkeit der flüssigen Kautschuke in durch Wärme härtbaren Harzen in dem ungehärteten Zustand, wenn das Gesamtzahlenmittel von nicht-funktionalen aromatischen Endgruppen pro Polymerkette in der flüssigen Kautschukzusammensetzung mindestens 0,2, typischerweise mindestens 0,4, üblicher mindestens 0,5 und noch üblicher mindestens 0,7 beträgt.

**[0032]** Der Gewichtsanteil der nicht-funktionalen aromatischen Endgruppen beträgt typischerweise 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen Kautschukzusammensetzung. Beträgt dieser Gewichtsanteil weniger als 1 Prozent, dann wird die flüssige Kautschukzusammensetzung gewöhnlich in dem ungehärteten durch Wärme härtbaren Harz nicht mischbar sein. Ist dieser Gewichtsanteil größer als 20 Gew.-%, dann wird beim Härten des durch Wärme härtbaren Harzes keine angemessene Phasentrennung der Polymerketten in kautschukelastische Mikrodomänen erfolgen.

**[0033]** In bestimmten Ausführungsformen kann die Bereitstellung zusätzlicher nicht-funktionaler aromatischer Endgruppen durch eine Nachreaktion der flexiblen Polymerketten mit einem aromatenhaltigen Molekül erwünscht sein. Bei der Radikalkettenpolymerisation von ethylenisch ungesättigtem Monomer wird häufig das terminierende Kettenende ungesättigt sein. Eine anschließende Reaktion von einem aromatenhaltigen Molekül, das mit dem ungesättigten Kettenende reagiert, wird eine Polymerkette mit einer nicht-funktionalen aromatischen Endgruppe zur Folge haben.

**[0034]** Die LRs werden durch Polymerisation von Monomeren mit „niedriger Tg“, genauer gesagt, von Monomeren, die den Polymerketten die erwünschte Tg (weniger als 25 °C) verleihen, erhalten. Geeignete polymerisierbare Monomere mit niedriger Tg umfassen beispielsweise C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylacrylatmonomere wie Butylacrylat, Ethylacrylat, n-Octylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat; Dienmonomere wie Butadien und Isopren; Siloxanmonomere wie Dimethylsiloxan; und Vinylacetatmonomere. Gemische, umfassend mindestens eines der vorhergehenden Monomere, können ebenfalls verwendet werden. Zur Bereitstellung flüssiger Kautschuke, die gegen Abbau durch Licht und Wärme beständig sind, sind C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylacrylate besonders bevorzugt.

**[0035]** Für die Zwecke einer Maximierung der Polymerkettenflexibilität sollte die Gewichtsfraktion von Monomereinheiten mit niedriger Tg der Polymerketten höchstmöglich sein. Entsprechend umfassen Einheiten, abgeleitet von den Monomeren mit niedriger Tg, typischerweise mindestens 20, üblicher mindestens 40, noch üblicher mindestens 60 und am üblichsten mindestens 80 Gew.-% der polymerisierten Einheiten der flüssigen Kautschukpolymerketten. Die Ausgleichsgewichtsfraktion der flexiblen Polymerketten kann verschiedene Comonomere, Initiatorfragmente, Kettenüberträger, Lösungsmittelfragmente, funktionale terminate Gruppen, nicht-funktionale terminale Gruppen, Haftvermittler, Vernetzer und andere Polymerkettenfragmente wie Polymerketten mit einer Glasübergangstemperatur von mindestens 25 °C umfassen.

**[0036]** Jedoch können in bestimmten Fällen, wenn die Gewichtsfraktion der Monomere mit niedriger Tg hoch ist, Probleme hinsichtlich der Mischbarkeit mit dem durch Wärme härtbaren flüssigen Harz auftreten. Folglich ist es in den Fällen, wo eine Mischbarkeit in ungesättigten Polyesterharzen bestehen soll, beispielsweise erwünscht, daß die Gewichtsfraktion der Einheiten, abgeleitet von C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylacrylatmonomeren, typischerweise nicht mehr als 75, üblicher nicht mehr als 65, noch üblicher nicht mehr als 55 und am üblichsten nicht mehr als 40 Gew.-% der polymerisierten Einheiten der flüssigen Kautschukpolymerketten liefert, wobei der Rest überwiegend zusätzliche copolymerisierbare Monomereinheiten umfaßt, welche die Löslichkeit in dem durch Wärme härtbaren flüssigen Harz verbessern. Methylmethacrylat oder Methacrylat ist ein solches zusätzliches Monomer, das die Löslichkeit verbessert.

**[0037]** Verschiedene polymerisierbare Comonomere, die ebenfalls in die Polymerketten eingeschlossen werden können, umfassen ein oder mehrere ethylenisch ungesättigte Monomere aus einer oder mehreren der folgenden Monomerklassen: (Meth)acrylsäuren; (Meth)acrylnitrile; (Meth)acrylamide; 2-(Perfluor[C1-C20]alkyl)ethyl(meth)acrylate; 2-(Perhalogen[C1-C20]alkyl)ethyl(meth)acrylate; Alkylacrylate, wobei die Alkylgruppe mehr als 20 Kohlenstoffatome aufweist; Alkylmethacrylate, wobei die Alkylgruppen 1 bis 20 oder mehr als 20 Kohlenstoffatome aufweisen und substituiert sein können; (C1-C20)Alkyl(ethylenoxy)<sub>n</sub>(meth)acrylate, wobei n 1 bis 40 ist; Amino(meth)acrylate; Aryl(meth)acrylate; konjugierte Diene; Silane; Siloxane; vinylaromatische Verbindungen, einschließlich Mehrfachringen und substituierten Ringen; Vinylbenzoesäuren; Arylgruppen, substituiert mit ethylenisch ungesättigten Gruppen, wie Vinyl; Vinylbenzoesäuren; Vinylester; Vinylether; Vinylhalogenide; Vinylphosphorsäuren; Vinylsulfonsäuren; Vinylanhydride; Vinylidenhalogenide; Fluorphenyl(meth)acrylate; Vinyltrimethylsilane; und ähnliche Monomere. Gemische, umfassend mindestens eines der vorhergehenden Comonomere, können ebenfalls verwendet werden.

**[0038]** Die verschiedenen Comonomere sind typischerweise aromatische Vinyl- (z. B. Styrol-), (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylmethacryl- (z. B. Methylmethacrylat-) und Acrylnitrilmomere. Diese Comonomere unterstützen die Einstellung der Löslichkeit des flüssigen Kautschuks in den ungehärteten flüssigen durch Wärme härtbaren Harzen.

**[0039]** Die Gegenwart von ungesättigten Endgruppen (d. h. Vinylendgruppen) an den LR-Polymerketten bewirkt gewöhnlich eine stärkere Mischbarkeit und/oder Reaktivität mit den durch Wärme härtbaren Harzen. In bestimmten Ausführungsformen, wobei das LR-Polymerkettenende eine Vinylendgruppe enthält, ist die Sättigung mindestens eines Teils, typischerweise mindestens 50 % und üblicher mindestens 75 dieser ungesättigten Endgruppen wünschenswert. Entsprechend wird die Phasentrennung von LR mit einer geringeren Anzahl an ungesättigten Vinylendgruppen typischerweise vollständiger beim Härten der Mischzusammensetzung aus dem durch Wärme härtbaren Harz/LR stattfinden als die der entsprechenden Mischung, in welcher der LR eine größere Anzahl an ungesättigten Endgruppen aufweist.

**[0040]** Die Polymerketten können ferner polymerisierte Einheiten umfassen, die beim Härten des durch Wärme härtbaren Harzes vernetzen können. Die Menge solcher polymerisierbarer Vernetzungsmittel, wenn verwendet, beträgt typischerweise 0,1 bis 15 Gew.-%, üblicher 0,5 bis 10 Gew.-% und noch üblicher 1 bis 7,5 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht der Polymerketten. Vernetzbare Einheiten können mindestens zwei Vorteile aufweisen, die darin bestehen, daß sie typischerweise den Phasentrennungsgrad des LR während der Härtung (was typischerweise die Festigkeit des gehärteten, durch Wärme härtbaren Materials steigert) erhöhen und typischerweise das Molekulargewicht der Polymerketten der kautschukelastischen Mikrodomänen (was typischerweise die Stoßfestigkeit des gehärteten, durch Wärme härtbaren Materials erhöht) vergrößern.

**[0041]** Monomere, die geeignete polymerisierbare Vernetzungseinheiten bereitstellen („vernetzbares Monomere“), werden wegen ihrer Fähigkeit einer Copolymerisation mit dem/den Monomer(en) mit niedriger Tg und dem/den optionalen Comonomer(en), sowie wegen ihrer Fähigkeit, den LR weiter zu vernetzen, wenn die Mischung aus dem LR/dem durch Wärme härtbaren Harz gehärtet wird, ausgewählt und können beispielsweise ethylenisch ungesättigte Verbindungen mit einer zusätzlichen „reaktiven“ Komponente, wie Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat; Glycidyl(meth)acrylat; und Gemische, umfassend mindestens eines der vorhergehenden vernetzbaren Monomere, sein.

**[0042]** Eine andere geeignete Klasse von vernetzbarem Monomer umfaßt ethylenisch ungesättigte Monomere, die der Hydrolyse unterliegen, gefolgt von der Kondensation, beispielsweise Alkoxysilanmonomere, wie 2-Methacryloxyethyl-trimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyl-trimethoxysilan („MATS“), 3-Acryloxypropyl-trimethoxysilan und Kombinationen, umfassend mindestens eines der vorhergehenden härtbaren Monomere. Nützliche Gewichtsverhältnisse der Summe von Monomer(en) mit niedriger Tg und optionalem/optionalen Comonomer(en) zu dem/den polymerisierbaren Vernetzungsmonomer(en) in den LR-Polymerketten betragen etwa

80/20 bis 99,9/0,1. Ist das polymerisierbare Vernetzungsmonomer ein Silan, betragen typische Verwendungsverhältnisse etwa 90/10 bis etwa 98/2 und am üblichsten 94/6 bis 98/2.

**[0043]** Die Polymerketten der flüssigen Kautschuke der vorliegenden Erfindung weisen Molekulargewichte auf, die Viskositäten bereitstellen, welche mit den Viskositäten der flüssigen, durch Wärme härtbaren Harze, mit denen sie gemischt werden, vergleichbar sind, wobei sie typischerweise weniger als diese betragen. Das Molekulargewicht von Polymerketten der LRs wird ebenfalls so ausgewählt, daß es relativ gering ist, was eine Mischbarkeit in flüssigen, durch Wärme härtbaren Harzen gewährleistet. Das Molekulargewicht der Polymerkette beträgt typischerweise weniger als 20.000 g/mol, üblicher weniger als 10.000 g/mol, noch üblicher weniger als 5.000 g/mol und am üblichsten weniger als 3.000 g/mol. Flüssige Kautschuke mit einem Molekulargewicht unter 500 g/mol werden bei der Härtung gewöhnlich keine Phasentrennung zeigen. Flüssige Kautschuke, die keine angemessene Phasentrennung zeigen, verringern gewöhnlich wesentlich die Wärmedimensionsstabilität, indem sie die Glasübergangstemperatur der Harzmatrix des gehärteten, durch Wärme härtbaren Gegenstands herabsenken. Folglich wird das Molekulargewicht der Polymerkette mindestens 500 g/mol, üblicher mindestens 750 g/mol und noch üblicher mindestens 1.000 g/mol betragen.

**[0044]** Wie oben erwähnt, haben die betreffenden Erfinder festgestellt, daß eine Batch- oder Semi-Batch-Polymerisation verwendet werden kann. Das Batch-Verfahren zum Bilden des LR umfaßt das Initiieren der Polymerisation eines Reaktionsgemisches, umfassend ein durch freie Radikale polymerisierbares Monomer, gegebenenfalls Comonomer, gegebenenfalls vernetzbares Monomer, mit niedriger Tg; ein aromatisches Lösungsmittel und gegebenenfalls ein nicht-aromatisches Lösungsmittel; und den nicht-aromatenhaltigen Initiator; und das Beibehalten der Polymerisation bei einer Temperatur und für eine Zeitdauer, die wirksam sind, den erwünschten LR herzustellen.

**[0045]** Ein beispielhaftes Batch-Verfahren besteht im wesentlichen aus: der Zugabe von Reaktanten zu einem Reaktor, um ein Reaktionsgemisch zu bilden, umfassend ein durch freie Radikale polymerisierbares Monomer mit niedriger Tg, bevorzugt ein C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylacrylat, und einen nicht-aromatenhaltigen und/oder einfach aromatenhaltigen Initiator; dem Initiieren der Polymerisation; dem Beibehalten der Polymerisation bei einer Temperatur und für eine Zeitdauer, die wirksam sind, ein Reaktionsprodukt, enthaltend die Polymerketten, zu bilden; gegebenenfalls dem Abkühlen des Reaktionsproduktes; und dem Entfernen des Reaktionsproduktes aus dem Reaktor. Die Reaktanten können einzeln oder in Form eines Reaktionsgemisches zugegeben werden. Während kleine Mengen eines oder mehrerer zugegebener Reaktanten während eines Reaktionsverlaufs diskontinuierlich zugegeben werden können, um beispielsweise die Endeigenschaften des Produktes einzustellen, oder kleine Produktmengen der Reaktion entnommen werden können, um den Reaktionsverlauf zu analysieren, soll das hierin verwendete Batch-Reaktionsverfahren eine kontinuierliche Zugabe aller Reaktanten und/oder eine kontinuierliche Entnahme aller Produkte während des Polymerisationsverlaufs ausschließen.

**[0046]** Obwohl das Verfahren unter einem Überdruck durchgeführt wird, scheint der Reaktionsdruck keine erhebliche Wirkung auf die Ausbeute zu haben.

**[0047]** Die Reaktionsverweilzeit in Batch-Reaktoren wird typischerweise durch die Zeitdauer, in der die Reaktion erfolgen darf, kontrolliert. Bei den meisten Verfahren werden Reaktionsverweilzeiten typischerweise weniger als 1000 Minuten betragen. Es ist festgestellt worden, daß sich das Molekulargewicht des LR-Polymerproduktes bei einer vorgegebenen Temperatur im allgemeinen mit zunehmender Verweilzeit erhöht. Es ist ebenfalls festgestellt worden, daß die Menge abgebauter Nebenreaktionsprodukte bei zunehmender Verweilzeit zunimmt. Während die Verweilzeit in der Reaktionszone bei niedrigen Reaktionstemperaturen sogar 1000 Minuten betragen kann, wird normalerweise aufgrund der Verfärbung von Reaktionsnebenprodukten und aufgrund anderer Nebenreaktionen die Verwendung kürzerer Verweilzeiten erforderlich sein.

**[0048]** Die Verweilzeit beträgt bei den meisten Radikalkettenpolymerisationen geeigneterweise 1 bis 100 Minuten und typischerweise 5 bis 50 Minuten. Im allgemeinen kann durch längere Verweilzeiten die Produktausbeute wachsen, doch ist die Zuwachsrate der Produktausbeute im allgemeinen nach etwa 60 Minuten der Reaktion sehr langsam.

**[0049]** Nicht umgesetztes Monomer, Initiator und gegebenenfalls Lösungsmittel können ohne weiteres durch in der Technik bekannte Destillationstechniken aus dem Reaktionsprodukt entfernt werden.

**[0050]** Für eine gesteigerte Effizienz kann nicht umgesetztes Monomer durch irgendein geeignetes in der Technik bekanntes Mittel, wie durch Destillation, aus dem Reaktor rückgewonnen und im nächsten Batch-Ver-

fahren in den Reaktor zurückgeführt werden.

**[0051]** Geeignete Reaktoren für die Batch-Reaktion sind in der chemischen Verfahrenstechnik bekannt und können zum Herstellen von LRs durch das vorliegende Verfahren verwendet werden. Typischerweise weisen die Reaktoren Reaktionstemperaturen von bis zu 500 °C und Betriebsdrücke von 6.894 kPa bis 13.788 kPa (1 bis 2000 psi) oder sogar 34.470 kPa (5000 psi) auf. Bei höheren Temperaturen werden durch die entstehenden höheren Gasdrücke möglicherweise eine spezielle Ausrüstung und spezielle Verfahrensweisen für eine sichere Handhabung notwendig. Da mehrere der Acrylmonomere oberhalb 200 °C und Atmosphärendruck als Dampf vorliegen, sind geeignete Reaktoren typischerweise aus Materialien (z. B. Edelstahl) gefertigt, die hohen Drücken, wie solchen von bis zu 10 MPa, standhalten können. Das Mischen kann durch irgendein in den chemischen Verfahrenstechniken bekanntes Verfahren erfolgen, wie in *The Chemical Engineer's Handbook*, 5. Auflage, Kap. 19, Kap. 21 McGraw-Hill (1973), beschrieben. Geeignete Polymerisationstemperaturen können beispielsweise durch in den Reaktor eingetauchte Heizschlangen und/oder einen an der Außenseite des Reaktors befindlichen Wärmemantel erhalten werden.

**[0052]** In einer Ausführungsform ist der Reaktor ein diskontinuierlich gerührter Mischreaktor („BSTR“), angepaßt an einen variablen Füllvorgang von nur 10 bis zu sogar 100 % dessen nutzbaren Volumens für die Herstellung von LR-Polymeren. Der BSTR kann entweder horizontal oder vertikal sein und verfügt typischerweise über irgendein erwünschtes Mittel zur eingehenden Kontrolle der Temperatur in diesem, einschließlich der Kontrolle durch einen Kühlmantel, durch innere Kühlschlangen oder durch die Entfernung von verdampftem Monomer, gefolgt von dessen Kondensation und der Rückführung des kondensierten Monomers zu der Reaktionszone. Zahlreiche Reaktoren können in Reihe oder parallel betrieben werden.

**[0053]** Ein BSTR, der sich zur Durchführung des Verfahren als ziemlich geeignet erwiesen hat, ist ein Mischreaktor, der mit Kühlschlangen ausgestattet ist, welche ausreichend sind, jedwede Reaktionswärme, die nicht durch das Erhöhen der Temperatur des kontinuierlich zugeführten Reaktionsgemisches aufgenommen wurde, zu entziehen, so daß sich eine vorher ausgewählte Temperatur für die Polymerisation in diesem beibehalten läßt. Typischerweise ist ein solcher BSTR mit mindestens einem und gewöhnlich mehreren Rührern mit Schaufeln, angetrieben durch eine externe Energiequelle, wie einen Motor, ausgestattet. Mindestens ein solcher Rührer ist so positioniert, daß er das Rühren der in dem Reaktor enthaltenen Flüssigkeit unter minimaler Befüllung, d. h. bei nur 10 % dessen Volumens, ermöglicht.

**[0054]** Beim Ausführen des vorliegenden Verfahrens können die Flexibilität und der Bereich der Wahl bei den hergestellten Polymerarten sowie deren Produktionsgeschwindigkeit durch geeignete Wahl der Polymerisationsreaktionsbedingungen realisiert werden.

**[0055]** In bestimmten Ausführungsformen wird das Reaktionsgemisch zu dem Reaktor zugeführt, und die Temperatur der Monomerbefüllung wird eingestellt, beispielsweise auf 500 °C, um die Polymerisation einzuleiten. Der Reaktor kann von einem gerührten Beschickungsbehälter, enthaltend das Reaktionsgemisch, unter einer inerten Atmosphäre beschickt werden. Durch Bereitstellung einer inerten Atmosphäre, obwohl nicht erforderlich, wird typischerweise Sauerstoff durch Spülen des Reaktors mit einem inerten Gas, wie Stickstoff, Argon oder Helium, entfernt. Das Reaktionsgemisch kann vor der Beschickung filtriert werden. Die Polymerisationsbedingungen werden kontinuierlich in dem Reaktor beibehalten, um ein LR-Polymer mit einem ausgewählten Molekulargewicht und ausgewähltem Umwandlungsgrad herzustellen. Die Reaktoren können so betrieben werden, daß eine LR-Polymerkonzentration von nur etwa 1 Gew.-% bis sogar 100 Gew.-% erhalten wird. Der Füllstand des Reaktors kann von nur 10 Prozent bis sogar 100 Prozent an nutzbarem Volumen variieren und kann durch irgendein erwünschtes Mittel, beispielsweise einen Füllstandsregler und ein zugehöriges Ventil oder eine zugehörige Pumpe in der Transferleitung aus dem Reaktor kontrolliert werden. Nach der Polymerisation des Reaktionsgemisches auf in etwa den erwünschten Feststoffgehalt wird der Reaktor abgekühlt, und das flüssige Gemisch des Reaktionsproduktes wird typischerweise angezogen.

**[0056]** Die Herstellung kann ebenso ein kontinuierliches Verfahren sein. In kontinuierlichen Reaktoren wird die ausgewählte erwünschte Fließgeschwindigkeit von der Reaktionstemperatur, den Inhaltsstoffen, dem erwünschten Molekulargewicht des Produktes, der erwünschten Molekulargewichtsverteilung und der jeweils verwendeten Ausrüstung abhängen. Um ein bestimmtes LR-Polymer mit einem erwünschten Molekulargewicht mit geringem Anteil an Restmonomer herzustellen, werden die Reaktionstemperatur und die Verweilzeiten gemeinsam gemäß den hierin bereitgestellten Grundsätzen manipuliert.

**[0057]** In Verfahren unter Verwendung von CFSTRs wird der Reaktor typischerweise gut gemischt, um eine enge Verteilung der Verweilzeiten von Durchflußelementen beizubehalten und somit ein homogenes Reakti-

onsprodukt herzustellen. Ein gut gemischter CFSTR erleichtert die Sicherstellung der Homogenität in dem LR-Polymerprodukt. CFSTRs, die nicht gut gemischt sind, können „tote Zonen“ entwickeln oder Zonen innerhalb des CFSTR, aus denen das Reaktionsgemisch nicht fließen kann und wo es nicht aus dem CFSTR austreten kann. Reaktionsgemische in solchen „toten Zonen“ können übermäßig lange Verweilzeiten innerhalb des CFSTR aufweisen, was ein unerwünscht hohes Molekulargewicht und abgebaute Reaktionsprodukte zur Folge hat.

**[0058]** Die Gegenwart von „toten Zonen“ als Folge eines schlecht gemischten CFSTR führen ebenso zu schlechter Wärmeübertragung mit dem Ergebnis von „Hot Spots“, die auch zu einem unerwünscht hohen Molekulargewicht und abgebauten Reaktionsprodukten führen können. Ein ausreichendes Mischen wird im allgemeinen unter Verwendung einer Reihe Laufschaufeln in gleichem Abstand an einer Mischwelle, der schnell in dem CFSTR rotiert, erreicht. Es ist ebenfalls wünschenswert, daß sich zur Unterstützung des Mischens in den Wänden des CFSTR Prallbleche befinden.

**[0059]** Für eine gesteigerte Effizienz kann nicht umgesetztes Monomer durch irgendein geeignetes in der Technik bekanntes Mittel, wie durch Destillation, aus dem Reaktor rückgewonnen und in den Reaktor zurückgeführt werden.

**[0060]** In einer Ausführungsform verwendet das Verfahren für die Polymerisation von Monomeren zu LR-Polymeren mit einer engen Molekulargewichtsverteilung einen gerührten CFSTR mit variabler Befüllungsart unter geeignetem Ausgleich der Bedingungen der Polymerisation und der Fließgeschwindigkeiten. Der Reaktor kann einen CFSTR von irgendeinem Typ umfassen, angepaßt an einen variablen Füllvorgang von nur 10 bis zu sogar 100 % dessen nutzbaren Volumens für die Herstellung von LR-Polymeren. Dieser CFSTR kann entweder horizontal oder vertikal sein, verfügt typischerweise über irgendein erwünschtes Mittel zur eingehenden Kontrolle der Temperatur in diesem, einschließlich der Kontrolle durch einen Kühlmantel, durch innere Kühlschlangen oder durch die Entfernung von verdampftem Monomer, gefolgt von dessen Kondensation und der Rückführung des kondensierten Monomers zu der Reaktionszone.

**[0061]** Fachleuten wird es offensichtlich sein, daß der in dieser Ausführungsform verwendete Reaktor bei Bedarf aus zahlreichen, in Reihe betriebenen CFSTRs aufgebaut sein kann. Ebenso wird es offensichtlich sein, daß ein solcher Reaktor bei Bedarf mehr als einen parallel betriebenen CFSTR umfassen kann, wobei mehrere relativ kleine Reaktoren verwendet werden können, um die Kapazität der Endreaktionszone zu erfüllen, eher als daß ein einzelner großer Reaktor für den Zweck verwendet wird.

**[0062]** Ein CFSTR, der sich zur Durchführung des Verfahrens als ziemlich geeignet erwiesen hat, ist ein Mischreaktor, der mit Kühlschlangen ausgestattet ist, welche ausreichend sind, jedwede Reaktionswärme, die nicht durch das Erhöhen der Temperatur des kontinuierlich zugeführten Reaktionsgemisches aufgenommen wurde, zu entziehen, so daß sich eine vorher ausgewählte Temperatur für die Polymerisation in diesem beibehalten läßt. Typischerweise ist ein solcher CFSTR mit mindestens einem und gewöhnlich mehreren Rührern mit Schaufeln, angetrieben durch eine externe Energiequelle, wie einen Motor, ausgestattet. Mindestens ein solcher Rührer ist so positioniert, daß er das Rühren der in dem Reaktor enthaltenen Flüssigkeit unter minimaler Befüllung, d. h. bei nur 10 % dessen Volumens, ermöglicht.

**[0063]** Beim Ausführen des vorliegenden Verfahrens können die Flexibilität und der Bereich der Wahl bei den hergestellten Polymerarten sowie deren Produktionsgeschwindigkeit durch geeignete Wahl der Polymerisationsreaktionsbedingungen realisiert werden.

**[0064]** In bestimmten Ausführungsformen wird das Reaktionsgemisch zu dem Reaktor zugeführt, und die Temperatur der Monomerbefüllung wird auf bis zu 500 °C eingestellt, um die Polymerisation einzuleiten. Der Reaktor wird typischerweise von einem inerten gerührten Beschickungsbehälter, der das Reaktionsgemisch enthält, beschickt. Durch Bereitstellung einer inerten Atmosphäre, obwohl nicht erforderlich, wird typischerweise Sauerstoff durch Spülen des Reaktors mit einem inerten Gas, wie Stickstoff, Argon oder Helium, entfernt. Nach der Anfangsbefüllung des Reaktors bis zum erwünschten, vorher ausgewählten Füllstand und der Polymerisation des zugeführten Reaktionsgemisches auf in etwa den erwünschten Feststoffgehalt wird das Volumen des dazugeführten Reaktionsgemisches typischerweise auf so einen Wert eingestellt, bei dem eine solche vorher ausgewählte Flüssigkeitsmenge in dem Reaktor beibehalten werden kann. Danach wird das flüssige Gemisch an ungesättigtem Reaktionsprodukt typischerweise aus dem Reaktor abgezogen, um die vorher ausgewählte Menge an dem flüssigen Gemisch in dem Reaktor beizubehalten.

**[0065]** In bestimmten Ausführungsformen werden die Polymerisationsbedingungen in dem Reaktor kontinu-

erlich beibehalten, um ein LR-Polymer mit einem ausgewählten Molekulargewicht und einem ausgewählten Umwandlungsgrad herzustellen. Die Reaktoren können so betrieben werden, daß eine LR-Polymerkonzentration von nur etwa 1 Gew.-% bis sogar 100 Gew.-% erzeugt wird. Der Füllstand des Reaktors kann von nur 10 Prozent bis sogar 100 Prozent an nutzbarem Volumen variieren und kann durch irgendein erwünschtes Mittel, beispielsweise einen Füllstandsregler und ein zugehöriges Ventil oder eine zugehörige Pumpe in der Transferleitung aus dem Reaktor kontrolliert werden.

**[0066]** Die Gesamtmenge an polymerisierbarem Monomer (Monomer, gegebenenfalls Comonomer und gegebenenfalls vernetzbarem Monomer mit niedriger Tg) in dem Reaktionsgemisch kann 1,0 bis 99,999 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reaktionsgemisches, betragen. Typischerweise beträgt die Gesamtmenge an polymerisierbarem Monomer mindestens 10 Gew.-%, üblicher mindestens 20 Gew.-% und noch üblicher mindestens 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reaktionsgemisches.

**[0067]** Die Menge von nicht-aromatischem und/oder monoaromatischem Peroxidinitiator kann 0,001 bis 99 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reaktionsgemisches, betragen. Typischerweise beträgt die Menge mindestens 0,01 Gew.-%, üblicher mindestens 0,05 Gew.-%, noch üblicher mindestens 0,15 Gew.-% und am üblichsten mindestens 0,50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reaktionsgemisches.

**[0068]** Das Lösungsmittel ist ein aromatisches Lösungsmittel, wie oben beschrieben, zusammen mit einem optionalen nicht-aromatischen Lösungsmittel. Die Menge an aromatischem Lösungsmittel in dem Lösungsmittelgemisch beträgt typischerweise 1 bis 99 Gew.-%, üblicher 5 bis 80 Gew.-%, üblicher 10 bis 75 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Lösungsmittelgemisches. Die Gesamtmenge an Lösungsmittel beträgt 0,001 bis 90 Gew.-%, üblicher 1 bis 80 Gew.-%, üblicher 1 bis 70 Gew.-% und am üblichsten 1 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtreaktionsgemisch.

**[0069]** Wirksame Polymerisationstemperaturen werden im allgemeinen bei einer Temperatur von 25 bis 300 °C beibehalten. Bei anionischen Polymerisationen betragen die Polymerisationstemperaturen typischerweise weniger als 200 °C, üblicher weniger als 150 °C und noch üblicher weniger als 100 °C. Bei Radikalkettenpolymerisationen betragen die Polymerisationstemperaturen typischerweise mehr als 100 °C und üblicher mehr als 200 °C. Bei Radikalkettenpolymerisationen schwankt das Molekulargewicht des Polymers gewöhnlich mit der Reaktionstemperatur; unter 100 °C werden typischerweise Polymere mit einem Molekulargewicht von mehr als 20.000 g/mol bereitgestellt. Wenn Polymerisationstemperaturen etwa 400 °C übersteigen, treten Nebenreaktionsprodukte häufiger auf, so daß die Qualität des Produkts gefährdet sein kann.

**[0070]** Das vorliegende Verfahren ist so angepaßt, daß Ausbeuten, ohne Rückführung, von theoretisch mindestens etwa 15 % erzielt werden können. Durch geeignete Auswahl der Reaktionsparameter und Monomere gemäß der ausführlichen Beschreibung der bereitgestellten Erfindung können Ausbeuten zwischen 25 % und 90 % erzielt werden. Im allgemeinen erhöht sich der Gewichtsanteil an zu LR-Polymer umgewandeltem Monomer mit kürzer werdenden Reaktionsverweilzeiten.

**[0071]** Verschiedene Verfahren können zur Herstellung der einphasigen ungehärteten Zusammensetzungen aus einem LR/einem durch Wärme härtbaren flüssigen Harz der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Typischerweise werden die gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellten LR-Polymere geeigneterweise mit ungehärteten flüssigen, durch Wärme härtbaren Harzen unter Verwendung von konventionellen, in der Technik bekannten Vorrichtungen gemischt.

**[0072]** Zur Herstellung von zäh gemachten, festen, durch Wärme härtbaren Harzmaterialien und Verbundwerkstoffen beträgt der Gewichtsanteil des LR in der Mischung aus dem LR/dem durch Wärme härtbaren Harz mindestens 1,0 Gew.-%, typischerweise mindestens 2,0 Gew.-% und üblicher mindestens 5,0 Gew.-%, und beträgt üblicherweise nicht mehr als 25 Gew.-%, üblicher nicht mehr als 15 Gew.-% und am üblichsten nicht mehr als 10 Gew.-%.

**[0073]** Weiche und flexible durch Wärme härtbare Harzmaterialien und Verbundwerkstoffe (vergleichbar mit den in dem vorhergehenden Absatz beschriebenen) können ebenfalls hergestellt werden, wenn der Gewichtsanteil des durch Wärme härtbaren Harzes in der Mischung aus dem LR/dem durch Wärme härtbaren Harz mindestens 10,0 Gew.-%, üblicherweise mindestens 20,0 Gew.-% und üblicher mindestens 30,0 Gew.-% beträgt, und üblicherweise nicht mehr als 75 Gew.-%, üblicher nicht mehr als 60 Gew.-% und am üblichsten nicht mehr als 50 Gew.-% beträgt.

**[0074]** Die meisten, wenn nicht alle, der kommerziell erhältlichen durch Wärme härtbaren Harze können in

der vorliegenden Erfindung verwendet werden, beispielsweise Alkydharze, Allyldiglykolcarbonatharze, Diallylisophthalatharze, Diallylphthalatharze, Melaminharze, Melamin-/Phenolharze, Phenolharze, Vinylesterharze; Epoxidharze, ungesättigte Polyesterharze, Cyanoacrylatharze, Melamin-Formaldehydharze, Polyurethanharze, Polyimidharze, Polyphenolharze und Kombinationen, umfassend mindestens eines der vorhergehenden Harze. Während irgendeines diese durch Wärme härtbaren Harze verwendet werden kann, um mischbare Harzformulierungen mit den LRs der vorliegenden Erfindung herzustellen, sind die LRs typischerweise in ungesättigten Polyesterharzen, Vinylesterharzen und Epoxidharzen mischbar.

**[0075]** Die mischbaren Mischungen von flüssigen Kautschuken, hergestellt wie hierin beschrieben, und durch Wärme härtbare Harze weisen verbesserte Viskositätsmerkmale zur verbesserten Verarbeitung von durch Wärme härtbaren Kautschukmodifizierten Harzen auf. Diese mischbaren Mischungen sorgen ebenfalls für eine verbesserte Zähigkeitsvermittlung in den resultierenden durch Wärme härtbaren Verbundwerkstoffen bei minimaler Verringerung der Wärme und Dimensionsstabilität.

#### Herstellung von flüssigen Kautschuken

##### Flüssiger Kautschuk A

**[0076]** Ein flüssiger Kautschuk, der zur Herstellung von einphasigen ungehärteten Zusammensetzungen aus einem LR/einem durch Wärme härtbaren flüssigen Harz gemäß der vorliegenden Erfindung geeignet ist, wurde durch eine Batch-Radikalkettenpolymerisation in einem CFSTR wie folgt hergestellt. Ein Monomergemisch wurde aus n-Butylacrylat („BA“), Methylmethacrylat („MMA“) und Glycidylmethacrylat („GMA“) in einem Gewichtsverhältnis von 90 : 5 : 5 hergestellt. Di-tert-butylperoxid („DTBP“, 4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Monomers) wurde zugegeben, und dieses Gemisch wurde in ein Glasgefäß eingeführt. Das Gemisch wurde mit einem inerten Gas wie Stickstoff gereinigt, dann entgast und unter einer Stickstoffdecke aufbewahrt. Das Lösungsmittel/der Kettenüberträger (Toluol, 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des eingeführten Monomers) wurde zu dem Reaktor zugeführt, der über das Quetschventil auf einen Außendruck von 861 kPa (125 psi) eingestellt war. Der Reaktor (das Lösungsmittel) wurde dann auf eine konstante Temperatur von 200 °C erhitzt. Innerhalb weniger Sekunden der Temperaturstabilisierung wurde das Monomergemisch in den Reaktor durch eine Hochleistungspumpe innerhalb sechs Minuten (Fließgeschwindigkeit = 30 g/min) eingeführt, und das gesamte Gemisch wurde bei 300 U/min gerührt. Das Gemisch wurde dann durch eine Reihe von Filtern in einen 600-ml-BSTR, in dem die Monomere über etwa 40 bis 60 Minuten copolymerisiert wurden, gepumpt, was eine Monomerumwandlung von 92 bis 95 Gew.-% zur Folge hatte. Das Restmonomer und das Lösungsmittel wurden durch Abnahme der flüchtigen Bestandteile unter Vakuum entfernt, wodurch das Endprodukt, p(BA/MMA/GMA), mit einem Gewichtsverhältnis von 90/5/5 erhalten wurde. Die Entfernung der flüchtigen Bestandteile kann ebenfalls durch den Durchlauf durch einen statischen Mischer mit einer Länge von 45,7 cm und einem Durchmesser von 2,54 cm (18 Inch lang, 1 Inch im Durchmesser) unter Niederdruck erfolgen.

**[0077]** Die NMR-Spektroskopie zeigt an, daß das Produkt ungefähr 0,72 mol an terminalen Einheiten, abgeleitet von BA, 30,75 mol an inneren Einheiten, abgeleitet von BA, 1,30 mol an inneren Einheiten, abgeleitet von GMA, 1,30 mol an terminalen Einheiten, abgeleitet von Toluol, und 1,65 mol an Einheiten, abgeleitet von Methylmethacrylat, umfaßt. Die NMR-Spektroskopie zeigte ebenfalls an, daß Benzylgruppen (abgeleitet von Toluol) in die Polymerkette in Form eines Dimers mit Methylmethacrylat eingeführt wurden. Es wurden keine Initiatorfragmente in der Polymerkette nachgewiesen.

##### Flüssiger Kautschuk B

**[0078]** Ein flüssiger Kautschuk, geeignet zur Herstellung von einphasigen ungehärteten Zusammensetzungen aus einem LR/einem durch Wärme härtbaren flüssigen Harz gemäß der vorliegenden Erfindung, wurde durch eine Batch-Radikalkettenpolymerisation in einem BSTR wie folgt hergestellt. Ein Monomergemisch wurde hergestellt, enthaltend BA (200,2 g), MMA (200,2 g), GMA (22,23 g) und DTPB (4 %, bezogen auf das Gesamtgewicht des Monomers, 16,90 g). Dieses Gemisch wurde in ein Glasgefäß eingeführt, in dem das Gemisch entgast und unter einer inerten Atmosphäre (Stickstoff) aufbewahrt wurde. Das Lösungsmittel/der Kettenüberträger (Toluol, 181,13 g, 30 Gew.-% des gesamten Reaktionsgemisches) wurde zu dem Reaktor zugeführt, der über das Quetschventil auf einen Außendruck von 861 kPa (125 psi) eingestellt war. Der Reaktor (das Lösungsmittel) wurde dann auf eine konstante Temperatur von 200 °C erhitzt. Innerhalb weniger Sekunden der Temperaturstabilisierung wurde das Monomergemisch in den Reaktor durch eine Hochleistungspumpe innerhalb sechs Minuten eingeführt. Das gesamte Gemisch wurde bei 300 U/min gerührt. Innerhalb der ersten drei Minuten fand eine Temperaturerhöhung von 25 °C statt. Dies war die einzige bemerkbare exotherme

Reaktion. Die gesamte Charge wurde bei den vorgegebenen Bedingungen innerhalb 20 Minuten stabil. Der gesamte Kreislauf, einschließlich der Polymerisation und des Abkühlens, dauerte 2 Stunden, wodurch eine Umwandlung von 89 % und ein Feststoffgehalt von 71,78 % erreicht wurden. Restmonomer und Lösungsmittel wurden durch Abnahme der flüchtigen Bestandteile unter Vakuum entfernt, was eine Ausbeute von p(BA/MMA/GMA) mit einem Gewichtsverhältnis von 47,5/47,5/5 ergab.

**[0079]** Die NMR-Spektroskopie zeigte an, daß das Produkt ungefähr 1,15 mol an terminalen Einheiten, abgeleitet von BA, 7,57 mol an inneren Einheiten, abgeleitet von BA, 0,65 mol an inneren Einheiten, abgeleitet von GMA, 0,53 mol an inneren Einheiten, abgeleitet von Toluol, und 5,68 mol an inneren Einheiten, abgeleitet von Methylmethacrylat, umfaßt. Terminale Einheiten, abgeleitet von Methylmethacrylat, lagen ebenso vor. Die NMR-Spektroskopie zeigte ebenfalls an, daß Benzylgruppen (abgeleitet von Toluol) in die Polymerkette in Form eines Dimers von Methylmethacrylat eingeführt wurden. Es wurden keine Initiatorfragmente in der Polymerkette nachgewiesen.

#### Flüssiger Kautschuk C

**[0080]** Ein flüssiger Kautschuk wurde durch die in dem Verfahren für den flüssigen Kautschuk B beschriebenen Abläufe hergestellt, mit der Ausnahme, daß Xylol als das Lösungsmittel in einer Menge von 20 Gew.-% des gesamten Reaktionsgemisches verwendet wurde, wodurch p(BA/MMA/GMA) mit einem Gewichtsverhältnis von 47,5/47,5/5 erhalten wurde.

#### Flüssiger Kautschuk D (Vergleich)

**[0081]** Ein flüssiger Kautschuk, geeignet zur Herstellung von einphasigen ungehärteten Zusammensetzungen aus einem LR/einem durch Wärme härtbaren flüssigen Harz, wurde unter Verwendung einer kontinuierlichen Fließreaktion gemäß den in US 2003/0022992 A1 beschriebenen Verfahren wie folgt hergestellt. Die Monomere (BA, MMA und GMA), der Initiator (3,4-Dimethyl-3,4-diphenylbutan, typischerweise 4 Gew.-% Monomer) und das Lösungsmittel (Toluol, 20 Gew.-% des gesamten Reaktionsgemisches) wurden gemischt und in ein Glasgefäß eingeführt, das mit Stickstoff gereinigt wurde. Nach der Reinigung wurde das Gemisch entgast und unter einer Stickstoffdecke gehalten. Das Gemisch wurde dann bei einer Geschwindigkeit von 12 g/min durch eine Reihe von Filtern in einen 600-ml-CFSTR gepumpt, in dem die Monomere copolymerisiert wurden, wodurch das flüssige Kautschukpolymerprodukt erhalten wurde. Die Reaktionsbedingungen waren die folgenden: Temperatur: 260 bis 300; Druck: 300 bis 800 psi; Reaktantenfließgeschwindigkeit: 10 bis 15 g/min; Verweilzeit im Reaktor: 40 bis 60 Minuten. Die Umwandlung von Monomer zu Polymer betrug typischerweise 92 bis 95 Gew.-%. Restmonomer und Lösungsmittel wurden durch Abnahme der flüchtigen Bestandteile unter Vakuum entfernt, wodurch p(BA/MMA/GMA) mit einem Gewichtsverhältnis von 47,5/47,5/5 erhalten wurde.

#### Flüssiger Kautschuk E

**[0082]** Ein flüssiger Kautschuk wurde durch die in dem Verfahren für den flüssigen Kautschuk D beschriebenen Abläufe hergestellt, mit der Ausnahme, daß die Mengen an Monomeren eingestellt wurden und Xylol als das Lösungsmittel in einer Menge von 20 Gew.-% des gesamten Reaktionsgemisches verwendet wurde, wodurch p(BA/MMA/GMA) mit einem Gewichtsverhältnis von 80,8/14,2/5 erhalten wurde.

#### Flüssiger Kautschuk F

**[0083]** Ein flüssiger Kautschuk wurde durch die für den flüssigen Kautschuk D beschriebenen Abläufe hergestellt, mit der Ausnahme, daß Xylol als das Lösungsmittel in einer Menge von 20 Gew.-% des gesamten Reaktionsgemisches verwendet wurde, wodurch p(BA/MMA/GMA) mit einem Gewichtsverhältnis von 47,5/47,5/5 erhalten wurde.

**[0084]** Die folgende Tabelle 1 zeigt einen Vergleich zwischen den Molekulargewichtsangaben für Oligomere, hergestellt mit der vorliegenden Charge, und kontinuierliche Vergleichsverfahren.

flüssiger Kautschuk	Verfahren	Mw	Mn	Mw/Mn
D (Vergleich)	CFSTR	2375	1333	1,78
E	CFSTR	2318	1028	2,25
F	CFSTR	2187	999	2,19
C	Batch	2231	1074	2,08

**[0085]** Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, daß in dem Batch- und dem CFSTR-Verfahren der Initiator (Di-tert-butylperoxid) hauptsächlich als ein Aktivator der Methylgruppe von Toluol oder Xylol und Methylmethacrylat wirkt, was eine Erklärung für das Einführen der Benzylgruppe und von MMA in Form deren Dimers an der Oligomerkette ist. Das Batch-Verfahren begünstigt anscheinend die Erzeugung einer hohen Konzentration von aktiven Radikalen, anfangs aus dem Peroxidmolekül und danach aus dem Lösungsmittel (Toluol oder Xylol) und MMA-Monomer. Im Frühstadium des Batch-Reaktionsverfahrens wird eine Kettenübertragungsreaktion, d. h. der Abbruch einer Kettenfortpflanzung, vorgezogen. In späteren Stadien nimmt durch die erhöhte Monomerkonzentration die Geschwindigkeit der Kettenfortpflanzung auf Kosten der Abbruchgeschwindigkeit zu. Diese Konkurrenz führt schließlich zu einem quasistationären Zustand ähnlich dem, der in dem CFSTR-Gefäß in einem stationären Zustand stattfindet.

#### Herstellung von LR/durch Wärme härtbaren Verbundwerkstoffen

##### Beispiel 1 (Vergleich)

**[0086]** Ein Harzgemisch, umfassend ein durch Wärme härtbares Vinylesterharz auf Bisphenol-A-Epoxid-Basis, DERA-KANE 411-C-50 (Dow Chemical Company), kein LR, 1,7 % eines nicht-schäumenden Peroxidkatalysators, Trigonox 239A (Akzo Nobel) und 0,4 % eines Reduktionsmittels, Cobaltnaphthenat (6 % Co und 53 % Lösungsbenzin, Alfa Aesar), wurde wie folgt hergestellt. Achthundert (800) Gramm Vinylesterharz wurden in ein Harzgefäß gefüllt und für 15 Minuten mit trockenem Stickstoff gespült. Nach 15 Minuten wurde das Harz unter Vakuum (635 mmHg) gesetzt und für fünfzehn Minuten entgast. Der Promoter, Cobaltnaphthenat, wurde dann zu dem Harz zugegeben, gefolgt von gründlichem Mischen, wodurch ein einheitliches Gemisch erhalten wurde, gefolgt von dem Initiator, Trigonox 239A. Nach Zugabe des Initiators wurde das gesamte Gemisch für 15 Minuten entgast, um jedwede eingeschlossenen Gasblasen zu entfernen, die in dem Mischverfahren entstanden waren.

**[0087]** Vor dem Härten des flüssigen Harzgemisches wurde eine geschlossene Aluminiummetallform auf einen Druck von 84 kPa (635 mmHg) evakuiert. Das entgaste flüssige Harzgemisch wurde mit Hilfe eines Gegendrucks von 344 kPa (50 psi) in die Form eingespritzt. Das Harz wurde anschließend bei Raumtemperatur für mindestens 12 Stunden gehärtet und bei 125 °C für 1 Stunde in einem Belüftungsofen nachgehärtet.

**[0088]** Nach dem Härten wurden die festen Platten aus den Formen entfernt, und Prüfkörper wurden zur Bewertung gemäß ASTM-Standardprüfverfahren ausgeschnitten.

##### Beispiel 2 (Vergleich)

**[0089]** Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß ein durch Wärme härtbares Kautschuk-modifiziertes Vinylesterharz, DERA-KANE 8084 (Dow Chemical Company), verwendet wurde. Dieses Material wurde aus dem Reaktionsprodukt von Bisphenol-A-Epoxid, Carboxyl-terminiertem Butadien-Acrylnitril-Copolymer und Methacrylsäure formuliert.

##### Beispiel 3 (Vergleich)

**[0090]** Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß das flüssige Harzgemisch 720 g DERA-KANE 411-C-50 und 80 g an flüssigem Kautschuk D enthält. Die resultierende ungehärtete, durch Wärme härtbare Harzzusammensetzung war transparent, was anzeigte, daß eine einphasige ungehärtete, durch Wärme härtbare Zusammensetzung hergestellt worden ist.

## Beispiel 4

**[0091]** Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß das flüssige Harzgemisch 720 g DERAKANE 411-C-50 und 80 g an flüssigem Kautschuk F enthielt. Die resultierende ungehärtete, durch Wärme härtbare Harzzusammensetzung war transparent, was anzeigte, daß eine einphasige ungehärtete, durch Wärme härtbare Zusammensetzung hergestellt worden ist.

## Beispiel 5

**[0092]** Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß das flüssige Harzgemisch 720 g DERAKANE 411-C-50 und 80 g an flüssigem Kautschuk C enthielt. Die resultierende ungehärtete, durch Wärme härtbare Harzzusammensetzung war transparent, was anzeigte, daß eine einphasige ungehärtete, durch Wärme härtbare Zusammensetzung hergestellt worden ist.

**[0093]** Die folgenden ASTM-Tests wurden zur Bewertung der Eigenschaften von gehärteten, durch Wärme härtbaren Prüflatten verwendet:

Eigenschaft:	ASTM-TEST
Kic und Gic	D 5045-96
Dehngrenze	D 638
Biegemodul	D 790
Formbeständigkeitstemperatur (HDT)	D 648

**[0094]** Die physikalischen und mechanischen Eigenschaften eines gehärteten, durch Wärme härtbaren Harzes ohne Kautschukmodifikator (Beispiel 1), eines gehärteten, durch Wärme härtbaren in situ Kautschuk-modifizierten Harzes (Beispiel 2), eines gehärteten, durch Wärme härtbaren Harzes, modifiziert unter Verwendung eines Kautschuks, hergestellt durch ein kontinuierliche Verfahren unter Verwendung eines Kohlenwasserstoffinitiators (Beispiel 3); eines gehärteten, durch Wärme härtbaren Harzes, modifiziert unter Verwendung eines Kautschuks, hergestellt durch ein kontinuierliches Verfahren der vorliegenden Erfindung unter Verwendung eines nichtaromatischen Peroxidinitiators (Beispiel 4), und eines gehärteten durch Wärme härtbaren Harzes, modifiziert unter Verwendung eines Kautschuks, hergestellt durch das vorliegende Batch-Verfahren unter Verwendung eines nicht-aromatischen Peroxidinitiators (Beispiel 5), sind in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2

Komponente	Beispiel Nr.				
	1*	2*	3*	4	5
DERAKANE 411-C-50, Gew.-%	100	-	-	90	90
DERAKANE 8084, Gew.-%	-	100	-	-	-
flüssiger Kautschuk D <sup>a</sup> , Gew.-%	-	-	10	-	-
flüssiger Kautschuk F <sup>b</sup> , Gew.-%	-	-	-	10	-
flüssiger Kautschuk C <sup>c</sup> , Gew.-%	-	-	-	-	10
Zugdehnungseigenschaften					
Festigkeit, MPa	85,5 ± 4,70	80,67	73,64 ± 0,26	75,22 ± 0,52	73,98 ± 0,22
Dehngrenze, GPa	3,50 ± 0,09	2,92	3,03 ± 0,04	3,25 ± 0,05	3,10 ± 0,09
Dehnung, %	0,0	4,81	4,74	4,47	4,49
Dehnungsbruch, %	3,84	5,85	9,29	6,43	6,65
Biegeeigenschaften					
Festigkeit, MPa	150,20	153,8	138,70	139,8	133,5
Dehngrenze, GPa	2,96	2,95	2,62	2,62	2,13
Dehnung, %	5,9	7,4	7,90	7,5	7,5
Dehnungsbruch, %	20,9	30,2	8,90	7,6	7,7
Bruchzähigkeit					
K <sub>ic</sub> , MPam <sup>1/2</sup>	1,17 ± 0,06	1,4 ± 0,08	1,55 ± 0,05	1,60 ± 0,08	1,52 ± 0,07
G <sub>ic</sub> , J/m <sup>2</sup>	211,33 ± 48	172,80 ± 35	392,32 ± 46	549 ± 83	421,90 ± 92
Formbeständigkeitstemperatur					
HDT (UA), °C	101,55	82,0	94,20	90,95	94,50
HDT (A), °C	102,25	84,3	97,55	93,85	93,50
Barcol-Härte	20,80	22,1	14,20	15,5	15,0
Viskosität, cPoise	160	590	180	210	220

\*Vergleichsbeispiel

<sup>a</sup>p(BA/MMA/GMA) = 47,5/47,5/5, kontinuierliches Verfahren in Toluol

<sup>b</sup>p(BA/MMA/GMA) = 47,5/47,5/5, kontinuierliches Verfahren in Xylol

<sup>c</sup>p(BA/MMA/GMA) = 47,5/47,5/5, Batch-Verfahren in Xylol

**[0095]** Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, zeigt der Kautschuk-modifizierte Verbundwerkstoff von Beispiel 3 eine erhebliche Verbesserung der Bruchenergie über den unmodifizierten Verbundwerkstoff von Beispiel 1. Außerdem ist das Gesamtgleichgewicht der Eigenschaften von Beispiel 3, enthaltend einen durch kontinuierlichen Fluß hergestellten Kautschuk, mit dem von Beispiel 3, enthaltend einen durch kontinuierlichen Fluß hergestellten Kautschuk, vergleichbar und ist mit dem des Verbundwerkstoffs, hergestellt aus dem kommerziell erhältlichen Kautschuk-modifizierten Harz von Beispiel 2, vergleichbar. Beispiel 3 zeigt ferner eine Abnahme der Zug- und Biegefestigkeit von vierzehn Prozent bzw. sieben Prozent im Vergleich zu dem unmodifizierten Verbundwerkstoff von Beispiel 1.

**[0096]** Die Abnahme der Zug- und Biegefestigkeiten stellt übliche Merkmale von gummierten, durch Wärme härtbaren Harzsystemen dar. Die geringfügigen Verluste von Zug- und Biegefestigkeit werden erheblich durch die Verbesserung der Bruchzähigkeit (32 % Zunahme in K<sub>ic</sub>) und der Bruchenergiefreisetzungsrates (86 % Zunahme in G<sub>ic</sub>) kompensiert. Kombiniert man die Verstärkung dieser Eigenschaften mit der geringeren Veränderung der Wärmeformbeständigkeit (8 % Abnahme in HDT) und der Viskosität, scheint Beispiel 3 hinsichtlich der thermischen und mechanischen Eigenschaften dem Verbundwerkstoff, hergestellt aus dem kommerziell

erhältlichen Kautschuk-modifizierten Harz von Beispiel 2, überlegen zu sein.

**[0097]** Ein Vergleich der Beispiele 3, 4 und 5 läßt darauf schließen, daß weder die Verfahren, Batch gegenüber CFSTR, noch die Lösungsmittel, Toluol gegenüber Xylol, die Leistung der flüssigen Kautschukproben beeinflussen. Dies läßt darauf schließen, daß keine schädliche Wirkung auf die Produktqualität ausgeübt werden sollte, wenn ein nicht-aromatischer Peroxidinitiator durch einen Kohlenwasserstoffinitiator ersetzt, ein Batch-Verfahren durch das CFSTR-Verfahren ersetzt und/oder Xylol anstelle von Toluol als das Polymerisationslösungsmittel verwendet wird.

#### Beispiel 6 (Vergleich)

**[0098]** Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß der Bisphenol-A-Epoxyvinylester, DERA KANE 441-400 (Dow Chemical Company), verwendet wurde.

#### Beispiel 7

**[0099]** Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß das flüssige Harzgemisch 720 g DERA KANE 441-400 und 80 g an flüssigem Kautschuk E enthielt. Die resultierende ungehärtete, durch Wärme härtbare Harzzusammensetzung war transparent, was anzeigte, daß eine einphasige ungehärtete, durch Wärme härtbare Zusammensetzung hergestellt worden ist.

#### Beispiel 8 (Vergleich)

**[0100]** Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß das flüssige Harzgemisch 720 g DERA KANE 441-400 und 80 g an flüssigem Kautschuk D enthielt. Die resultierende ungehärtete, durch Wärme härtbare Harzzusammensetzung war transparent, was anzeigte, daß eine einphasige ungehärtete, durch Wärme härtbare Zusammensetzung hergestellt worden ist.

#### Beispiel 9

**[0101]** Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß das flüssige Harzgemisch 720 g DERA KANE 441-400 und 80 g an flüssigem Kautschuk F enthielt. Die resultierende ungehärtete, durch Wärme härtbare Harzzusammensetzung war transparent, was anzeigte, daß eine einphasige ungehärtete, durch Wärme härtbare Zusammensetzung hergestellt worden ist.

#### Beispiel 10

**[0102]** Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß das flüssige Harzgemisch 720 g DERA KANE 441-400 und 80 g an flüssigem Kautschuk C enthielt. Die resultierende ungehärtete, durch Wärme härtbare Harzzusammensetzung war transparent, was anzeigte, daß eine einphasige ungehärtete, durch Wärme härtbare Zusammensetzung hergestellt worden ist.

**[0103]** Die physikalischen und mechanischen Eigenschaften eines gehärteten, durch Wärme härtbaren Harzes ohne Kautschukmodifikator (Beispiel 6) sind in Tabelle 3 aufgeführt. DERA KANE 441-400 unterscheidet sich von DERA KANE 411-C-50 darin, daß das erstere Harz 28 Gew.-% Styrol enthält, wohingegen das letztere Harz 50 Gew.-% Styrol enthält. Diese zwei Vinylesterharze unterscheiden sich auch hinsichtlich des Molekulargewichts des Vinylestermakromers. Das DERA KANE 411-C-50-Harz wird aus einem Makromer mit höherem Molekulargewicht, als zum Formulieren des DERA KANE 441-400-Harzes verwendet wird, hergestellt.

**[0104]** Tabelle 3 gibt ebenfalls Angaben zu einem gehärteten, durch Wärme härtbaren Harz, modifiziert unter Verwendung eines Kautschuks, hergestellt durch ein kontinuierliches Verfahren unter Verwendung eines Kohlenwasserstoffinitiators (Beispiel 8); zwei gehärteten, durch Wärme härtbaren Harzen, modifiziert unter Verwendung eines Kautschuks, hergestellt durch ein kontinuierliches Verfahrens unter Verwendung eines nicht-aromatischen Peroxidinitiators (Beispiele 7 und 9), und einem gehärteten, durch Wärme härtbaren Harz, modifiziert unter Verwendung eines Kautschuks, hergestellt durch das vorliegende Batch-Verfahren unter Verwendung eines nichtaromatischen Peroxidinitiators (Beispiel 10).

Tabelle 3

Komponente	Beispiel Nr.				
	6*	7	8*	9	10
DERAKANE 411-400	100	90	90	90	90
flüssiges Harz E <sup>a</sup>	-	10	-	-	-
flüssiges Harz D <sup>b</sup>	-	-	10	-	-
flüssiges Harz F <sup>c</sup>	-	-	-	10	-
flüssiges Harz C <sup>d</sup>	-	-	-	-	10
Zugdehnungseigenschaften					
Festigkeit, MPa	86,88 ± 7,89	78,05 ± 0,67	92,19 ± 1,14	89,70 ± 1,91	90,05 ± 1,9
Dehngrenze, GPa	3,52 ± 0,13	3,30 ± 0,07	3,58 ± 0,09	3,59 ± 0,11	3,69 ± 0,05
Dehnung, %	0,0	4,36	4,64	4,52	4,68
Dehnungsbruch, %	3,61	5,54	4,86	4,64	5,15
Biegeeigenschaften					
Festigkeit, MPa	143,70	121,7 ± 28	160,90	161,2	134,5
Dehngrenze, GPa	3,18	2,30 ± 0,09	3,32	2,92	2,89
Dehnung, %	5,10	5,5	6,10	6,9	5,2
Dehnungsbruch, %	19,7	17,00	19,8	23,4	22,4
Bruchzähigkeit					
K <sub>ic</sub> , MPam <sup>1/2</sup>	0,96 ± 0,21	1,52 ± 0,11	1,14 ± 0,15	0,90 ± 0,07	1,10 ± 0,1
G <sub>ic</sub> , J/m <sup>2</sup>	89,58 ± 55	403,6 ± 96	242,46 ± 74	155,72 ± 30	205,28 ± 53
Formbeständigkeitstemperatur					
HDT (UA), °C	111,90	98,6	97,40	97,80	98,50
HDT (A), °C	112,40	100,2	97,80	97,65	96,60
Barcol-Härte	27,10	15,8	25,40	26,30	28,9
Viskosität, cPoise	540,00	690	NM	840	820

\*Vergleichsbeispiel

<sup>a</sup>p(BA/MMA/GMA), 80,8/14,2/5, kontinuierliches Verfahren in Xylol

<sup>b</sup>p(BA/MMA/GMA), 47,5/47,5/5, kontinuierliches Verfahren in Toluol

<sup>c</sup>p(BA/MMA/GMA), 47,5/47,5/5, kontinuierliches Verfahren in Xylol

<sup>d</sup>MJC0353 p(BA/MMA/GMA), 47,5/47,5/5, Batch-Verfahren in Xylol

**[0105]** Die Angaben der Beispiele 6 und 8 zeigen, daß der Kautschukmodifikator, hergestellt durch ein kontinuierliches Verfahren unter Verwendung eines Kohlenwasserstoffinitiators, erheblich die Eigenschaften des gehärteten DERAKANE 441-400-Harzes verbessert. Die Verbesserung der Eigenschaften ist denen des kommerziell erhältlichen Kautschuk-modifizierten DERAKANE 8084-Harzes (Beispiel 2 von Tabelle 2) überlegen. Die Reaktion des DERAKANE 441-400-Harzes auf den Zähigkeitsvermittler unterscheidet sich dahingehend erheblich von der Reaktion von DERAKANE 411-C-50, daß Zug- und Biegefestigkeit und Module erheblich zunehmen. Hinsichtlich des K<sub>ic</sub>-Wertes ist eine geringe Zunahme bemerkbar, wohingegen die Bruchenergiefreisetzungsrates, G<sub>ic</sub>, eine Zunahme des Wertes von 181 % zeigt.

**[0106]** Die Beispiele 7 und 9 zeigen, daß ein anderes Gleichgewicht der Eigenschaften mit einem Kautschuk mit einer höheren Konzentration von BA erreichbar ist. Eine Abnahme von Zug- und Biegefestigkeit wird durch die erheblichen Steigerungen der Bruchzähigkeit und Bruchenergiefreisetzungsrates mehr als kompensiert. Diese Steigerungen der Bruchzähigkeit sind nicht von einer signifikanten Abnahme der Formbeständigkeitstemperatur begleitet. Daraus läßt sich schließen, daß ein angemessenes Gleichgewicht der Eigenschaften

durch Einstellen der BA-Konzentration des Modifikators für die Modifikation des DERA-KANE 441-400-Harzes erreichbar ist.

**[0107]** Eine Überprüfung der Angaben der Beispiele 8 bis 10 zeigt, daß das Ersetzen eines Batch- durch ein CFSTR-Verfahren und von Xylol durch Toluol anscheinend keine schädlichen Wirkungen auf die Produktqualität und die Endleistung der flüssigen Kautschukproben hat.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer flüssigen Kautschuk- bzw. Gummizusammensetzung für ein gehärtetes, durch Wärme härtpbares Harz, wobei die flüssige Kautschukzusammensetzung gekennzeichnet ist, daß sie im ungehärteten Zustand des durch Wärme härtpbaren Harzes mischbar und im gehärteten Zustand der durch Wärme härtpbaren Harze nicht mischbar ist, wobei die flüssige Kautschukzusammensetzung Polymerketten mit mindestens einer nicht-funktionalen aromatischen terminalen Endgruppe, einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von mindestens 500 g/mol und einer Glasübergangstemperatur von weniger als  $-20^{\circ}\text{C}$  umfaßt, wobei das Verfahren das Initiieren der Polymerisation eines Reaktionsgemisches, umfassend einen nicht-aromatischen Peroxidinitiator, ein aromatisches Lösungsmittel und ein durch freie Radikale initiiertes polymerisierbares Monomer mit niedrigerer Tg, und das Beibehalten der Polymerisation bei einer Temperatur von  $25^{\circ}\text{C}$  bis weniger als  $300^{\circ}\text{C}$  für eine Zeitdauer, die wirksam ist, ein Reaktionsprodukt, enthaltend die Polymerketten, zu bilden, umfaßt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Polymerisation als eine Semi-Batch- oder Batch-Polymerisation durchgeführt wird.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Polymerisation als eine kontinuierliche Polymerisation durchgeführt wird.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Reaktionsgemisch mindestens 10 Gew.% eines C<sub>1</sub> bis C<sub>20</sub> Alkylacrylatmonomers umfaßt.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Verfahren aus dem termischen Initiieren der Polymerisation eines Reaktionsgemisches, umfassend einen nicht-aromatischen Peroxidinitiator, 1 bis 99,999 Gew.% des Reaktionsgemisches von mindestens einem C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> Alkylacrylatmonomer und 0,001 bis 99 Gew.% des Reaktionsgemisches von mindestens einem aromatenhaltigen Lösungsmittel, besteht.

6. Flüssige Kautschukzusammensetzung, gebildet durch das Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 5.

7. Kompositmaterial, umfassend eine gehärtete, durch Wärme härtpbare Harzmatrix; und kautschukelastische Domänen, dispergiert in der Matrix, wobei die kautschukelastischen Domänen den flüssigen Kautschuk, gebildet durch das Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, umfaßt.

8. Verfahren gemäß Anspruch 5, wobei das ungehärtete, durch Wärme härtpbare Harz ein Harz auf Epoxy-Basis, ein Harz auf Vinylester-Basis, ein Harz auf ungesättigter Polyester-Basis oder eine Kombination, umfassend mindestens eines der vorstehenden Harze, umfaßt.

9. Verfahren zur Herstellung einer einphasigen ungehärteten, durch Wärme härtpbaren Zusammensetzung, wobei das Verfahren das Mischen von mindestens einem ungehärteten, durch Wärme härtpbaren Harz und einer flüssigen Kautschukzusammensetzung, gebildet durch das Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, und das Härten der durch Wärme härtpbaren Zusammensetzung umfaßt.

10. Verfahren gemäß Anspruch 9, wobei das ungehärtete, durch Wärme härtpbare Harz ein Harz auf Epoxy-Basis, ein Harz auf Vinylester-Basis, ein Harz auf ungesättigter Polyester-Basis oder eine Kombination, umfassend mindestens eines der vorstehenden Harze, umfaßt.

11. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 oder 5, weiter umfassend das Beibehalten der Polymerisation bei einem Druck von 6,894 kPa bis 13.788 kPa (1 psi bis 2000 psi).

12. Flüssige Kautschukzusammensetzung, wie in Anspruch 5 beansprucht, wobei die flüssige Kautschukzusammensetzung ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von mindestens 500 g/mol und weniger als 10.000 g/mol aufweist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen