



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 17 841 T2** 2006.07.27

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 320 554 B1**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 4/00** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 17 841.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP01/10782**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 982 310.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/024762**

(86) PCT-Anmeldetag: **18.09.2001**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **28.03.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **25.06.2003**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **08.03.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **27.07.2006**

(30) Unionspriorität:

00810880

25.09.2000

EP

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(73) Patentinhaber:

Ciba Speciality Chemicals Holding Inc., Basel, CH

(72) Erfinder:

**WUNDERLICH, Wiebke, I-40134 Bologna, IT;
PFAENDNER, Rudolf, 64668 Rimbach, DE**

(74) Vertreter:

Zumstein & Klingseisen, 80331 München

(54) Bezeichnung: **ZUSAMMENSETZUNG UND VERFAHREN FÜR VERBESSERTE KONTROLLIERTE FREIE RADIKALPOLYMERISATION**

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

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Zusammensetzung und ein Verfahren zur Verbesserung der kontrollierten Radikalpolymerisation in Gegenwart von Nitroxylen und Nitroxylethern durch die Zugabe eines Kettenübertragungsmittels, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Mercaptanen, Thioethern und Disulfiden, zu dem polymerisierbaren Gemisch.

[0002] US 4 581 429, Solomon et al., erteilt am 8. April 1986, offenbart ein Radikalpolymerisationsverfahren, das das Wachstum der Polymerketten so kontrolliert, daß kurzkettige oder oligomere Homopolymere und Copolymere erzeugt werden, einschließlich Block- und Pfropfcopolymere. Diese Art von Polymerisation wird häufig „Living-Polymerisation“ genannt. Das Verfahren nutzt einen Initiator mit der Formel (ein Teil) $R'R''N-O-X$, worin X eine freie Radikalspezies ist, die ungesättigte Monomere polymerisieren kann. Die Reaktionen haben typischerweise geringe Umsatzraten. Speziell genannte radikalische Gruppen $R'R''N-O\cdot$ stammen aus 1,1,3,3-Tetraethylisindolin, 1,1,3,3-Tetrapropylisindolin, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, 2,2,5,5-Tetramethylpyrrolidin oder Di-t-butylamin.

[0003] US 5322912, Georges et al, erteilt am 21. Juni 1994, offenbart ein Polymerisationsverfahren unter Verwendung eines Radikalinitiators, einer polymerisierbaren Monomerverbindung und eines stabilen radikalischen Mittels mit der Grundstruktur $R'R''N-O\cdot$ für die Synthese von Homopolymeren und Blockcopolymeren.

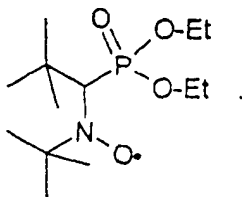
[0004] EP 0 759 039, Georges et. al., beschreibt die verbesserte Polymerisation von Acrylaten unter Verwendung des freien Radikals 4-oxo-2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy als stabiles radikalisches Mittel $R'R''N-O\cdot$.

[0005] Die vorgeschlagenen Verbindungen erfüllen jedoch nicht alle Erfordernisse. Insbesondere verläuft die Polymerisation von Acrylaten nicht schnell genug und/oder die Monomer-zu-Polymer-Umwandlung ist nicht so hoch wie gewünscht.

[0006] Aus diesem Grund sind in den letzten Jahren viele Versuche unternommen worden, die Umsatzrate zu verbessern, während die Vorteile einer kontrollierten Polymerisation wie beispielsweise geringe Polydispersität und die Fähigkeit zur Blockcopolymerbildung aufrechterhalten bleiben. Viele Verbesserungen sind durch die Modifizierung der chemischen Struktur des Nitroxylradikals oder des Nitroxylethers erreicht worden.

[0007] WO 98/13392 beschreibt zum Beispiel offenkettige Alkoxyaminverbindungen, die ein symmetrisches Substitutionsmuster aufweisen und aus NO-Gas oder aus Nitrosoverbindungen stammen.

[0008] WO 96/24620 beschreibt ein Polymerisationsverfahren, in dem sehr spezifische stabile Radikalische Mittel verwendet werden, wie zum Beispiel



WO 98/30601 offenbart spezielle Nitroxyle, die auf Imidazolidinonen basieren.

[0009] WO 98/44008 offenbart spezielle Nitroxyle, die auf Morpholinonen, Piperazinonen und Piperazindinonen basieren.

[0010] Ungeachtet der oben genannten strukturellen Versuche, kontrollierte Radikalpolymerisationsreaktionen zu verbessern, besteht nach wie vor der Bedarf nach der Verbesserung des Polymerisationsverfahrens, um höhere Ausbeuten in kürzeren Reaktionszeiten zu erhalten.

[0011] EP-A-735 052 offenbart zum Beispiel ein Verfahren zur Herstellung thermoplastischer Polymere mit enger Polydispersität durch Radikalpolymerisation, umfassend die Zugabe eines Radikalinitiators, eines stabilen radikalischen Mittels und eines Pyridiniumtosylats zu einem Styrolmonomer, wodurch die Reaktionszeit und die Umsatzrate der Polymerisation verbessert werden.

[0012] Andere Beschleuniger wie Phosphon- und Sulfonsäuren werden in WO 96/18663 beschrieben, Phosphate werden in US 5 610 249 beschrieben und Protonsäuren werden in US 5 322 912 beschrieben.

[0013] Überraschenderweise ist nun mehr herausgefunden worden, daß die Polymerisations- und Umsatzrate stark verbessert werden kann, indem dem polymerisierbaren Gemisch ein Kettenübertragungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem Mercaptan, einem Thioether oder einem Disulfid, zugegeben wird. Es werden höhere Molekulargewichte in kürzeren Reaktionszeiten erreicht, während die Polydispersität gering bleibt und überraschenderweise können die Polymere unter Bildung von Blockcopolymeren vollständig reinitiiert werden. Das ist daher überraschend, da man davon ausgeht, daß zumindest teilweise terminierte Polymere (nicht nur „Living“-Polymere) gebildet werden.

[0014] Überdies ist bei der Reinitiiierung eines Polymers, das über kontrollierte Radikalpolymerisation in Gegenwart eines Nitroxylradikals oder eines Nitroxylethers unter Bildung von Blockcopolymeren hergestellt wurde, auch eine merkliche Steigerung der Rate und Umwandlung der Blockcopolymerbildung zu beobachten, wenn die Kettenübertragungsmittels in den Blockcopolymerisationsschritt eingebracht werden.

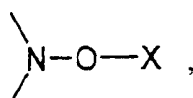
[0015] Die geringe Polydispersität, die für kontrollierte Radikalpolymerisationen charakteristisch ist, bleibt durch die Zugabe der Kettenübertragungsmittel im wesentlichen unbeeinflusst.

[0016] Die Polymerisationsverfahren und Harzprodukte der vorliegenden Erfindung sind in vielen Anwendungen nützlich, einschließlich einer Vielzahl an Spezialanwendungen, wie beispielsweise zur Herstellung von Blockcopolymeren und/oder Pfropfcopolymeren, die als Verträglichkeitsvermittler für Polymermischungen oder Dispergiemittel für Beschichtungssysteme nützlich sind.

[0017] Polymere, die durch Nitroxylradikal- oder Nitroxylether-vermittelte Radikalpolymerisation hergestellt wurden, zeigen manchmal eine gelb/braune Farbe. Es ist überraschend herausgefunden worden, daß die Gegenwart des Kettenübertragungsmittels in der polymerisierbaren Zusammensetzung in vielen Fällen auch für die Farbe des endgültigen Polymers vorteilhaft ist.

[0018] Ein Ziel der vorliegenden Erfindung ist eine polymerisierbare Zusammensetzung, umfassend

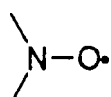
- a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer oder Oligomer, und
- b1) mindestens einen Nitroxylether mit dem Strukturelement



worin

X eine Gruppe mit mindestens einem Kohlenstoffatom darstellt, und so gestaltet ist, daß das freie Radikal X^\cdot , das von X abgeleitet ist, die Polymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere initiieren kann; oder

- b2) mindestens ein stabiles freies Nitroxylradikal

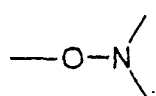


und einen freien Radikalinitiator und

- c) ein Kettenübertragungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem Mercaptan, einem Thioether und einem Disulfid, mit der Maßgabe, daß, wenn ein stabiles freies Nitroxylradikal vorhanden ist, das Kettenübertragungsmittel kein Disulfid ist.

[0019] Auch ein Ziel der Erfindung ist eine polymerisierbare Zusammensetzung, umfassend

- a) einen Makroinitiator, der ein Oligomer oder Polymer ist, das in Gegenwart eines Nitroxylradikals oder eines Nitroxylethers hergestellt wurde und an der Oligomer/Polymerhauptkette eine Nitroxylgruppe mit dem Strukturelement



aufweist;

- b) ein ethylenisch ungesättigtes Monomer oder Oligomer und
- c) ein Kettenübertragungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem Mercaptan, einem Thioether und einem Disulfid.

[0020] Der Makroinitiator kann durch die Polymerisierung eines Monomers in Gegenwart eines Nitroxyls oder eines Nitroxylethers oder durch die Pfropfung eines existierenden herkömmlich polymerisierten Polymers mit einem Nitroxylether oder einem Nitroxylradikal hergestellt werden, wie in EP-A-1 115 766 oder EP-A-1 115 765 beschrieben.

[0021] Ein ethylenisch ungesättigtes Oligomer ist zum Beispiel ein Polyethylenglykoldiacrylat oder allgemein ein Oligomer, das an den Endgruppen funktionalisiert worden ist. Solche Oligomere sind bekannt und weitgehend Handelsgüter.

[0022] Bevorzugt wird das ethylenisch ungesättigte Monomer aus der Gruppe ausgewählt, bestehend aus Ethylen, Propylen, n-Butylen, i-Butylen, Styrol, substituiertem Styrol, konjugierten Dienen, Acrolein, Vinylacetat, Vinylpyrrolidon, Vinylimidazol, Maleinsäureanhydrid, (Alkyl)acrylsäureanhydriden, (Alkyl)acrylsäuresalzen, (Alkyl)acrylsäureestern, (Alkyl)acrylnitrilen, (Alkyl)acrylamiden, Vinylhalogeniden oder Vinylidenhalogeniden.

[0023] Bevorzugt ist das ethylenisch ungesättigte Monomer eine Verbindung der Formel $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_a)-(\text{C}=\text{Z})-\text{R}_b$, worin R_a Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl ist, R_b NH_2 , $\text{O}^-(\text{Me}^+)$, Glycidyl, unsubstituiertes C_1 - C_{18} -Alkoxy, C_2 - C_{100} -Alkoxy, unterbrochen durch mindestens ein N- und/oder O-Atom, oder Hydroxy-substituiertes C_1 - C_{18} -Alkoxy, unsubstituiertes C_1 - C_{18} -Alkylamino, $\text{Di}(\text{C}_1$ - C_{18} -alkyl)amino, Hydroxy-substituiertes C_1 - C_{18} -Alkylamino oder Hydroxy-substituiertes $\text{Di}(\text{C}_1$ - C_{18} -alkyl)amino, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ oder $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{An}^-$ ist;

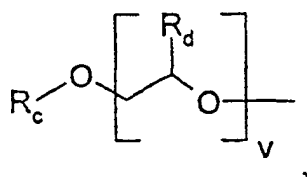
An^- ein Anion einer einwertigen organischen oder anorganischen Säure ist;

Me ein einwertiges Metallatom oder das Ammoniumion ist;

Z Sauerstoff oder Schwefel ist.

[0024] Beispiele von Säuren, aus denen das Anion An^- stammt, sind C_1 - C_{12} -Carbonsäuren, organische Sulfonsäuren wie $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ oder $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, Mineralsäuren wie HCl , HBr oder HI , oxo-Säuren wie HClO_4 oder Komplexsäuren wie HPF_6 oder HBF_4 .

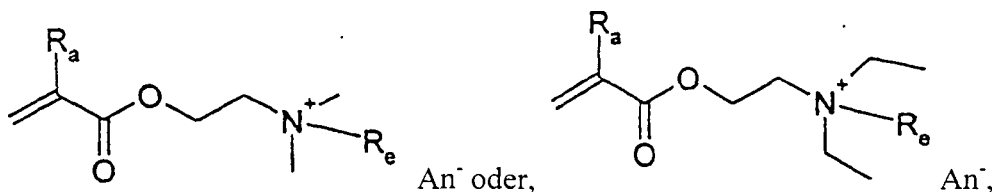
[0025] Beispiele für R_a als C_2 - C_{100} -Alkoxy, unterbrochen durch mindestens ein O-Atom sind die der Formel



worin R_c C_1 - C_{25} -Alkyl, Phenyl oder Phenyl, das durch C_1 - C_{18} -Alkyl substituiert ist, ist;

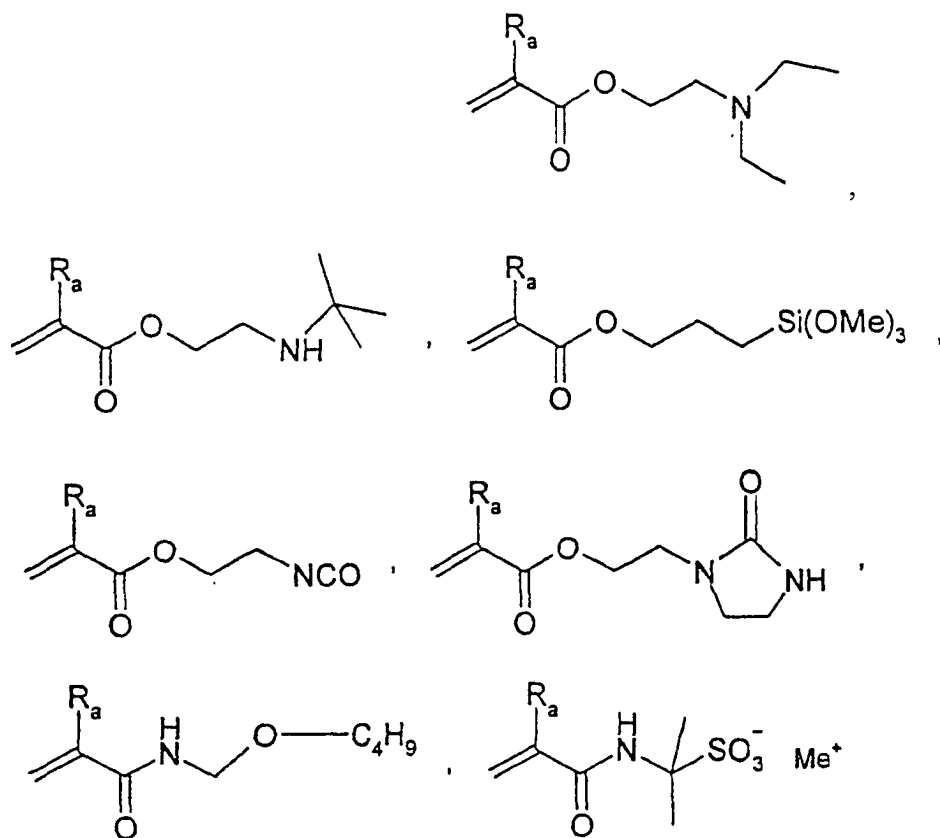
R_d Wasserstoff oder Methyl ist und v eine Zahl von 1 bis 50 ist. Diese Monomere stammen zum Beispiel aus nicht-ionischen oberflächenaktiven Mitteln durch Acylierung der entsprechenden alkoxylierten Alkohole oder Phenole. Die Wiederholungseinheiten können aus Ethylenoxid, Propylenoxid oder Gemischen aus beiden stammen.

[0026] Weitere Beispiele geeigneter Acrylat- oder Methacrylatmonomere werden nachstehend angegeben.

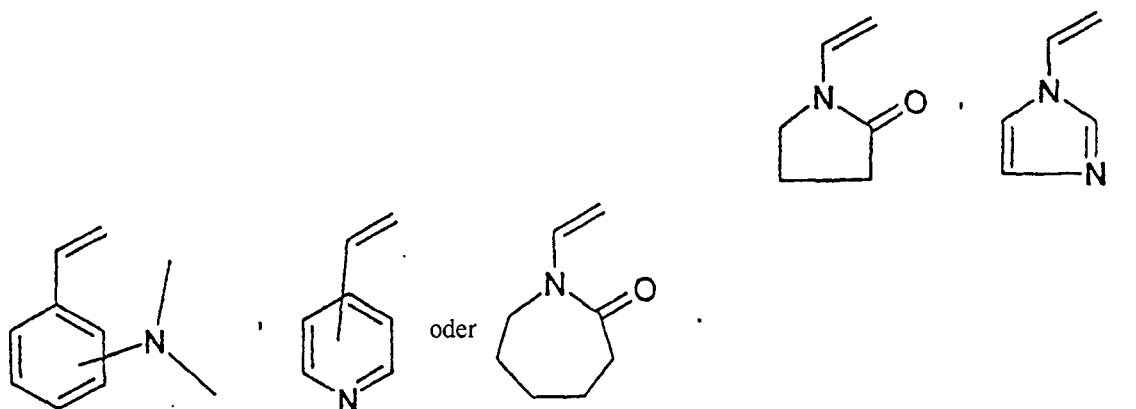


worin An^- und R_a die oben definierte Bedeutung haben und R_e Methyl oder Benzyl ist. An^- ist bevorzugt Cl^- , Br^- oder $^-\text{O}_3\text{S}-\text{CH}_3$.

[0027] Weitere Acrylatmonomere sind



[0028] Beispiele für geeignete andere Monomere als Acrylate sind



[0029] Bevorzugt ist R_a Wasserstoff oder Methyl, R_b NH_2 , Gycidyl, unsubstituiertes oder Hydroxy-substituiertes C_1 - C_4 -Alkoxy, unsubstituiertes C_1 - C_4 -Alkylamino, Di(C_1 - C_4 -alkyl)amino, Hydroxy-substituiertes C_1 - C_4 -Alkylamino oder Hydroxy-substituiertes Di(C_1 - C_4 -alkyl)amino und Z Sauerstoff.

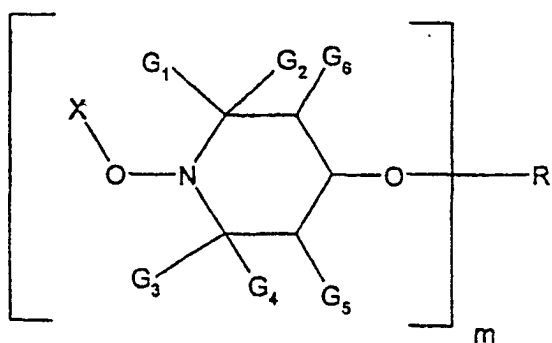
[0030] Stärker bevorzugt ist das ethylenisch ungesättigte Monomer ein Acrylsäureester, Acrylamid, Acrylnitril, Methacrylsäureester, Methacrylamid, Methacrylnitril.

[0031] Acrylsäureester und Methacrylsäureester sind typischerweise C_1 - C_{18} -Alkylester.

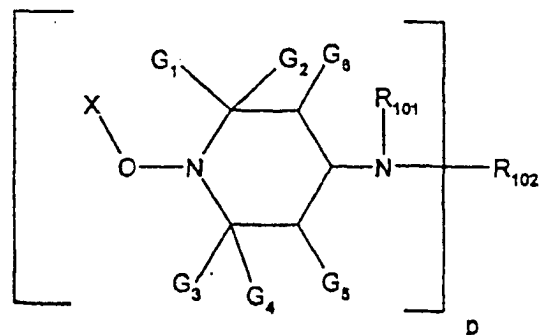
[0032] Am stärksten bevorzugt ist n-Butylacrylat, tert-Butylacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Hexylacrylat und Hydroxyethylacrylat.

[0033] Die Nitroxylether und Nitroxylradikale sind prinzipiell aus US-A-4 581 429 oder EP-A621 878 bekannt. Besonders nützlich sind die offenkettigen Verbindungen, die in WO 98/13392, WO 99/03894 und WO 00/07981 beschrieben werden, die Piperidinderivate, die in WO 99/67298 und GB 2335190 beschrieben werden oder die heterocyclischen Verbindungen, die in GB 2342649 und WO 96/24620 beschrieben werden.

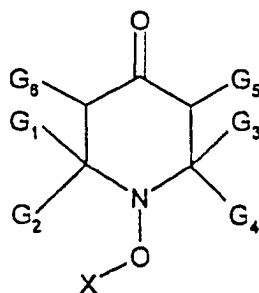
[0034] Bevorzugt ist der Nitroxylether der Komponente b1) aus der Formel A, B oder O,



(A)



(B)



(O)

worin

m 1 ist,

R Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, das nicht unterbrochen oder durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen ist, Cyanoethyl, Benzoyl, Glycidyl, ein einwertiger Rest einer aliphatischen Carbonsäure mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, einer cycloaliphatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, oder einer α,β-ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder einer aromatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen ist;

p 1 ist;

R₁₀₁ C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, C₇-C₈-Aralkyl, C₂-C₁₈-Alkanoyl, C₃-C₅-Alkenoyl oder Benzoyl ist;

R₁₀₂ C₁-C₁₈-Alkyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, C₂-C₈-Alkenyl, das unsubstituiert oder durch eine Cyano-, Carbonyl- oder Carbamidgruppe substituiert ist, oder Glycidyl, eine Gruppe der Formel -CH₂CH(OH)-Z oder der Formel -CO-Z oder -CONH-Z ist, worin Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl ist;

G₆ Wasserstoff ist und G₅ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist,

G₁ und G₃ Methyl sind und G₂ und G₄ Ethyl oder Propyl sind oder G₁ und G₂ Methyl sind und G₃ und G₄ Ethyl oder Propyl sind; und

X aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus -CH₂-Phenyl, CH₃CH-Phenyl, (CH₃)₂C-Phenyl, (C₅-C₆-Cycloalkyl)₂CCN, (CH₃)₂CCN, -CH₂CH=CH₂, CH₃CH-CH=CH₂(C₁-C₄-Alkyl)CR₂₀-C(O)-phenyl, (C₁-C₄)-Alkyl-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₄)-alkoxy, (C₁-C₄)-Alkyl-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₄)-alkyl, (C₁-C₄)-Alkyl-CR₂₀-C(O)-N-di(C₁-C₄)-alkyl, (C₁-C₄)-Alkyl-CR₂₀-C(O)-NH(C₁-C₄)-alkyl, (C₁-C₄)-Alkyl-CR₂₀-C(O)-NH₂, worin R₂₀ Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl ist.

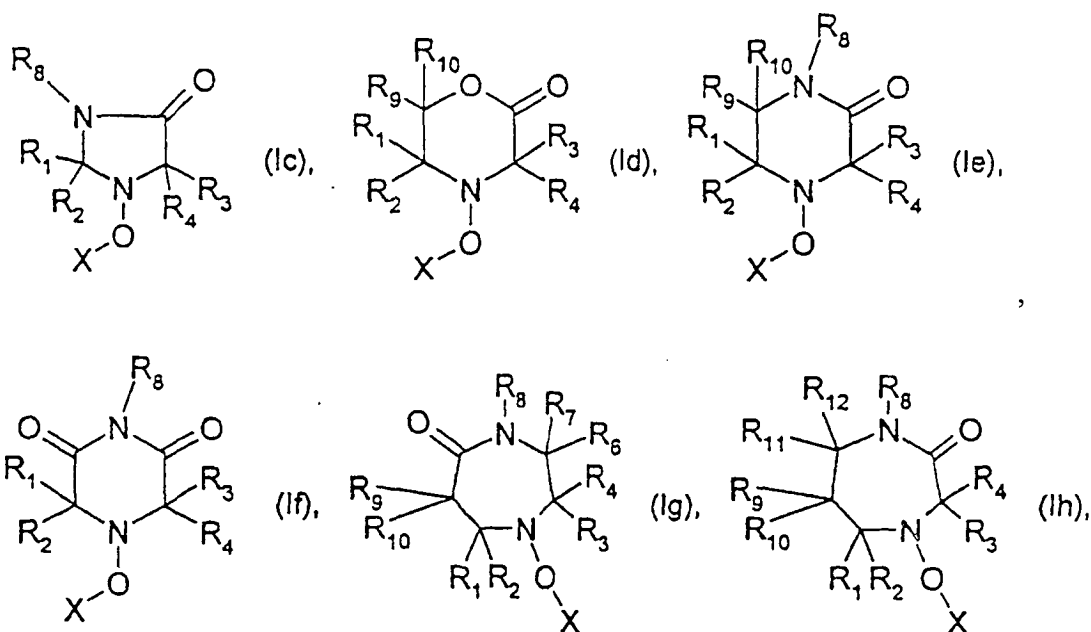
[0035] Stärker bevorzugt ist in Formel A, B und O

R Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, Cyanoethyl, Benzoyl, Glycidyl, ein einwertiger Rest einer aliphatischen Carbonsäure;

R₁₀₁ C₁-C₁₂-Alkyl, C₇-C₈-Aralkyl, C₂-C₁₈-Alkanoyl, C₃-C₅-Alkenoyl oder Benzoyl; R₁₀₂ C₁-C₁₈-Alkyl, Glycidyl, eine Gruppe der Formel -CH₂CH(OH)-Z oder der Formel -CO-Z, worin Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl ist; und X CH₃-CH-Phenyl.

[0036] Die obigen Verbindungen und ihre Herstellung werden in GB 2335190 beschrieben.

[0037] Eine andere bevorzugte Gruppe von Nitroxylethern der Komponente b1) sind die der Formel (Ic), (Id), (Ie), (If), (Ig) oder (Ih)



worin

R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_1 - C_{18} -Alkyl, C_3 - C_{18} -Alkenyl, C_3 - C_{18} -Alkynyl, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_3 - C_{18} -Alkenyl, C_3 - C_{18} -Alkynyl, die durch OH, Halogen oder eine Gruppe $-O-C(O)-R_5$ substituiert sind, C_2 - C_{18} -Alkyl, das durch mindestens ein O-Atom und/oder eine NR_5 -Gruppe unterbrochen ist, C_3 - C_{12} -Cycloalkyl oder C_6 - C_{10} -Aryl sind oder R_1 und R_2 und/oder R_3 und R_4 zusammen mit dem Bindungskohlenstoffatom einen C_3 - C_{12} -Cycloalkylrest bilden;

R_5 , R_6 und R_7 unabhängig Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl oder C_6 - C_{10} -Aryl sind;

R_8 Wasserstoff, OH, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_3 - C_{18} -Alkenyl, C_3 - C_{18} -Alkynyl, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_3 - C_{18} -Alkenyl, C_3 - C_{18} -Alkynyl, die durch ein oder mehrere OH, Halogen oder einer Gruppe $-O-C(O)-R_5$ substituiert sind, C_2 - C_{18} -Alkyl, das durch mindestens ein O-Atom und/oder eine NR_5 -Gruppe unterbrochen ist, C_3 - C_{12} -Cycloalkyl oder C_6 - C_{10} -Aryl, C_7 - C_9 -Phenylalkyl, C_5 - C_{10} -Heteroaryl, $-C(O)-C_1$ - C_{18} -Alkyl, $-O-C_1$ - C_{18} -Alkyl oder $-COOC_1$ - C_{18} -Alkyl sind;

R_9 , R_{10} , R_{11} und R_{12} unabhängig Wasserstoff, Phenyl oder C_1 - C_{18} -Alkyl sind; und

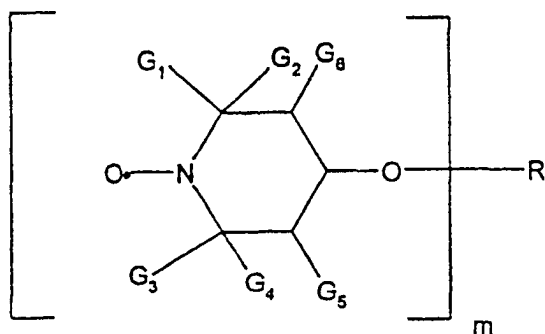
X aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus $-CH_2$ -Phenyl, CH_3CH -Phenyl, $(CH_3)_2C$ -Phenyl, $(C_5-C_6$ -Cycloalkyl) $_2CCN$, $(CH_3)_2CCN$, $-CH_2CH=CH_2$, $CH_3CH-CH=CH_2(C_1-C_4$ -Alkyl) $CR_{20}-C(O)$ -phenyl, (C_1-C_4) -Alkyl- $CR_{20}-C(O)-(C_1-C_4)$ -alkoxy, (C_1-C_4) -Alkyl- $CR_{20}-C(O)-(C_1-C_4)$ -alkyl, (C_1-C_4) -Alkyl- $CR_{20}-C(O)-N$ -di(C_1-C_4)-alkyl, (C_1-C_4) -Alkyl- $CR_{20}-C(O)-NH(C_1-C_4)$ -alkyl, (C_1-C_4) -Alkyl- $CR_{20}-C(O)-NH_2$, worin R_{20} Wasserstoff oder (C_1-C_4) -Alkyl ist.

[0038] Stärker bevorzugt sind in Formel (Ic), (Id), (Ie), (If), (Ig) und (Ih) mindestens zwei von R_1 , R_2 , R_3 und R_4 Ethyl, Propyl oder Butyl und die restlichen sind Methyl; oder R_1 und R_2 oder R_3 und R_4 bilden zusammen mit dem Bindungskohlenstoffatom einen C_5 - C_6 -Cycloalkylrest und einer der verbleibenden Substituenten ist Ethyl, Propyl oder Butyl.

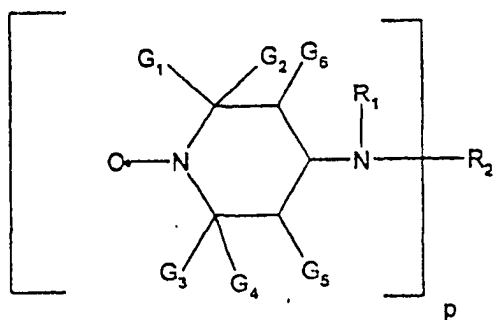
[0039] Am stärksten bevorzugt ist X CH_3CH -Phenyl.

[0040] Die obigen Verbindungen und ihre Herstellung werden in GB 2342649 beschrieben.

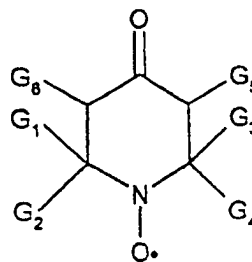
[0041] Wenn ein Nitroxylradikal zusammen mit einem freien Radikalinitiator verwendet wird, ist das Nitroxylradikal der Komponente b2) bevorzugt von der Formel A', B' oder O',



(A')



(B')



(O')

worin

m 1 ist,

R Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, das nicht unterbrochen oder durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen ist, Cyanoethyl, Benzoyl, Glycidyl, ein einwertiger Rest einer aliphatischen Carbonsäure mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, einer cycloaliphatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einer α,β-ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder einer aromatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen ist;

p 1 ist;

R₁ C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, C₇-C₈-Aralkyl, C₂-C₁₈-Alkanoyl, C₃-C₅-Alkenoyl oder Benzoyl ist;

R₂ C₁-C₁₈-Alkyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, C₂-C₈-Alkenyl, das unsubstituiert oder durch eine Cyano-, Carbonyl- oder Carbamidgruppe substituiert ist, oder Glycidyl, eine Gruppe der Formel -CH₂CH(OH)-Z oder der Formel -CO-Z oder -CONH-Z ist, worin Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl ist;

G₆ Wasserstoff ist und G₅ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist, und

G₁ und G₃ Methyl sind und G₂ und G₄ Ethyl oder Propyl sind oder G₁ und G₂ Methyl sind und G₃ und G₄ Ethyl oder Propyl sind.

[0042] Stärker bevorzugt ist in Formel A', B' und O'

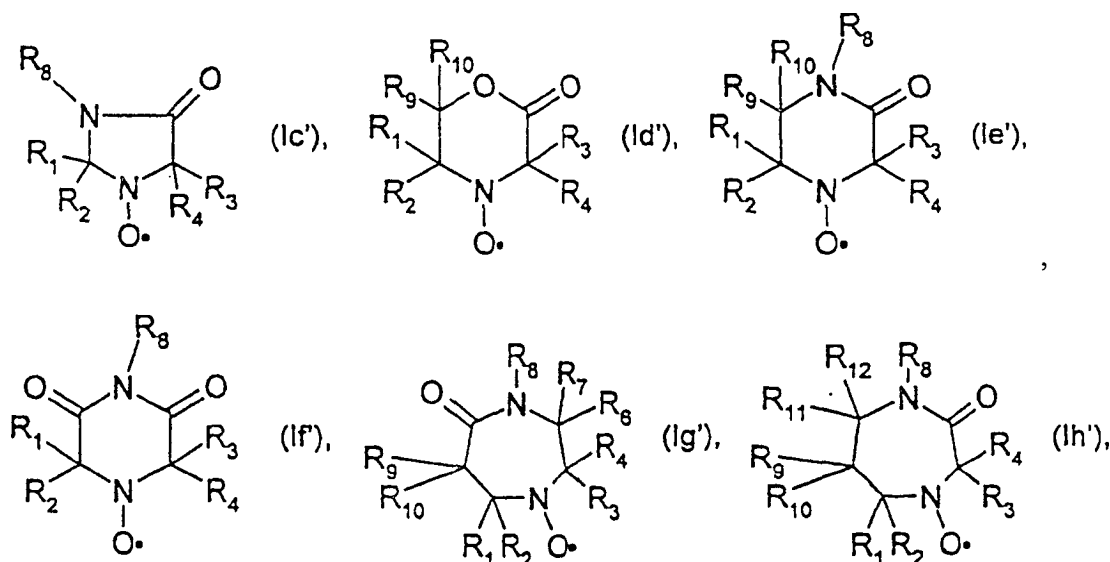
R Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, Cyanoethyl, Benzoyl, Glycidyl, ein einwertiger Rest einer aliphatischen Carbonsäure;

R₁ C₁-C₁₂-Alkyl, C₇-C₈-Aralkyl, C₂-C₁₈-Alkanoyl, C₃-C₅-Alkenoyl oder Benzoyl;

R₂ C₁-C₁₈-Alkyl, Glycidyl, eine Gruppe der Formel -CH₂CH(OH)-Z oder der Formel -CO-Z, worin Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl ist.

[0043] Die obigen Verbindungen und ihre Herstellung werden in GB 2335190 beschrieben.

[0044] Eine andere bevorzugte Gruppe von Nitroxylradikalen sind die der Formel (Ic'), (Id'), (Ie'), (If'), (Ig') oder (Ih')



worin

R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_{18} -Alkenyl, C_3 - C_{18} -Alkynyl, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_3 - C_{18} -Alkenyl, C_3 - C_{18} -Alkynyl, die durch OH, Halogen oder eine Gruppe $-O-C(O)-R_5$ substituiert sind, C_2 - C_{18} -Alkyl, das durch mindestens ein O-Atom und/oder eine NR_5 -Gruppe unterbrochen ist, C_3 - C_{12} -Cycloalkyl oder C_6 - C_{10} -Aryl ist oder R_1 und R_2 und/oder R_3 und R_4 zusammen mit dem Bindungskohlenstoffatom einen C_3 - C_{12} -Cycloalkylrest bilden;

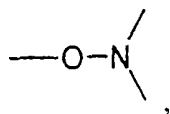
R_5 , R_6 und R_7 unabhängig Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl oder C_6 - C_{10} -Aryl sind;

R_8 Wasserstoff, OH, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_3 - C_{18} -Alkenyl, C_3 - C_{18} -Alkynyl, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_3 - C_{18} -Alkenyl, C_3 - C_{18} -Alkynyl, die durch ein oder mehrere OH, Halogen oder eine Gruppe $-O-C(O)-R_5$ substituiert sind, C_2 - C_{18} -Alkyl, das durch mindestens ein O-Atom und/oder eine NR_5 -Gruppe unterbrochen ist, C_3 - C_{12} -Cycloalkyl oder C_6 - C_{10} -Aryl, C_7 - C_9 -Phenylalkyl, C_5 - C_{10} -Heteroaryl, $-C(O)-C_1$ - C_{18} -Alkyl, $-O-C_1$ - C_{18} -Alkyl oder $-COOC_1$ - C_{18} -Alkyl sind; und R_9 , R_{10} , R_{11} und R_{12} unabhängig Wasserstoff, Phenyl oder C_1 - C_{18} -Alkyl sind.

[0045] Stärker bevorzugt sind in Formel (Ic'), (Id'), (Ie'), (Ig'), (Ig') und (Ih') mindestens zwei von R_1 , R_2 , R_3 und R_4 Ethyl, Propyl oder Butyl und die restlichen sind Methyl; oder R_1 und R_2 oder R_3 und R_4 bilden zusammen mit dem Bindungskohlenstoffatom einen C_5 - C_6 -Cycloalkylrest und einer der verbleibenden Substituenten ist Ethyl, Propyl oder Butyl.

[0046] Die obigen Verbindungen und ihre Herstellung werden in GB 2342649 beschrieben.

[0047] Das Strukturelement



das an die Polymerhauptkette des Makroinitiators angebracht ist, stammt bevorzugt von einer Verbindung der Formeln A, B, O (A', B', O') oder der Formeln Ic, Id, Ie, If, Ig, Ih (Ic', Id', Ie', If', Ig', Ih').

[0048] Weitere Vorzüge, die oben für den Nitroxylether und das Nitroxylradikal angegeben sind, gelten auch für die Nitroxyleinheit, die an die Polymerhauptkette des Makroinitiators angebracht ist.

[0049] Die Alkylreste in den verschiedenen Substituenten können linear oder verzweigt sein. Beispiele für Alkyl, das 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, 2-Butyl, Isobutyl, t-Butyl, Pentyl, 2-Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, t-Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Hexadecyl und Octadecyl.

[0050] Alkenyl mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen ist ein linearer oder verzweigter Rest wie beispielsweise Propenyl, 2-Butenyl, 2-Butenyl, Isobutenyl, n-2,4-Pentadienyl, 3-Methyl-2-butenyl, n-2-Octenyl, n-2-Dodecenyl, Isododecenyl, Oleyl, n-2-Octadecenyl oder n-4-Octadecenyl. Bevorzugt ist Alkenyl mit 3 bis 12, besonders bevorzugt mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen.

[0051] Alkynyl mit 3 bis 18 ist ein linearer oder verzweigter Rest, wie beispielsweise Propinyl ($-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$), 2-Butinyl, n-3-Butinyl, n-2-Octinyl oder n-2-Octadecinyl. Bevorzugt ist Alkynyl mit 3 bis 12, besonders bevorzugt mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen.

[0052] Beispiele für Hydroxy-substituiertes Alkyl sind Hydroxypropyl, Hydroxybutyl oder Hydroxyhexyl.

[0053] Beispiele für Halogen-substituiertes Alkyl sind Dichlorpropyl, Monobrombutyl oder Trichlorhexyl.

[0054] $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ -Alkyl, das durch mindestens ein O-Atom unterbrochen ist, ist beispielsweise $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ - oder $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ -. Bevorzugt stammt es von Polyethlenglykol. Eine allgemeine Beschreibung ist $-(\text{CH}_2)_a-\text{O})_b-\text{H}/\text{CH}_3$, worin a eine Zahl von 1 bis 6 ist und b eine Zahl von 2 bis 10 ist.

[0055] $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ -Alkyl, das durch mindestens eine NR_5 -Gruppe unterbrochen ist, kann allgemein als $-(\text{CH}_2)_a-\text{NR}_5)_b-\text{H}/\text{CH}_3$ beschrieben werden, worin a, b und R_5 wie oben definiert sind.

[0056] $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ -Cycloalkyl ist typischerweise Cyclopropyl, Cyclopentyl, Methylcyclopentyl, Dimethylcyclopentyl, Cyclohexyl, Methylcyclohexyl oder Trimethylcyclohexyl.

[0057] $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Aryl ist zum Beispiel Phenyl oder Naphthyl, ebenso jedoch auch $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl-substituiertes Phenyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy-substituiertes Phenyl, Hydroxy, Halogen oder Nitro-substituiertes Phenyl. Beispiele für Alkyl-substituiertes Phenyl sind Ethylbenzol, Toluol, Xylol und deren Isomere, Mesitylen oder Isopropylbenzol. Halogen-substituiertes Phenyl ist zum Beispiel Dichlorbenzol oder Bromtoluol.

[0058] Alkoxy substituenten sind typischerweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy oder Butoxy und deren entsprechende Isomere.

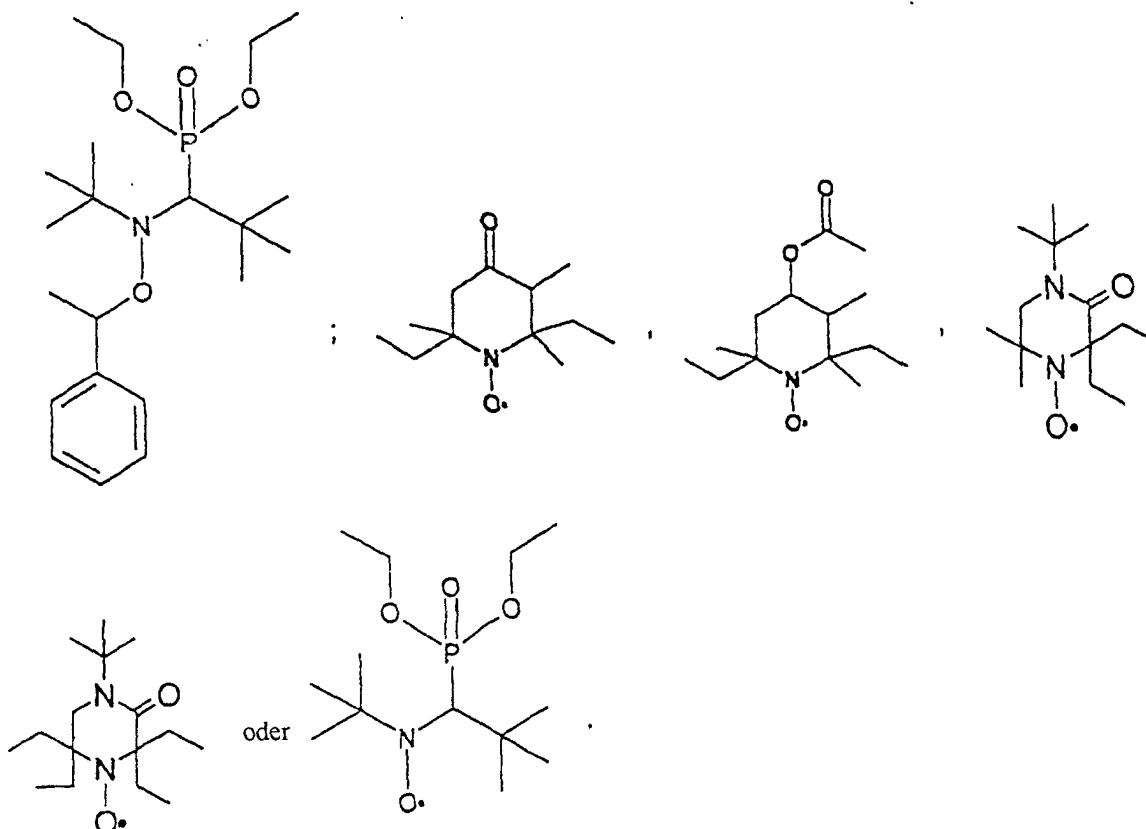
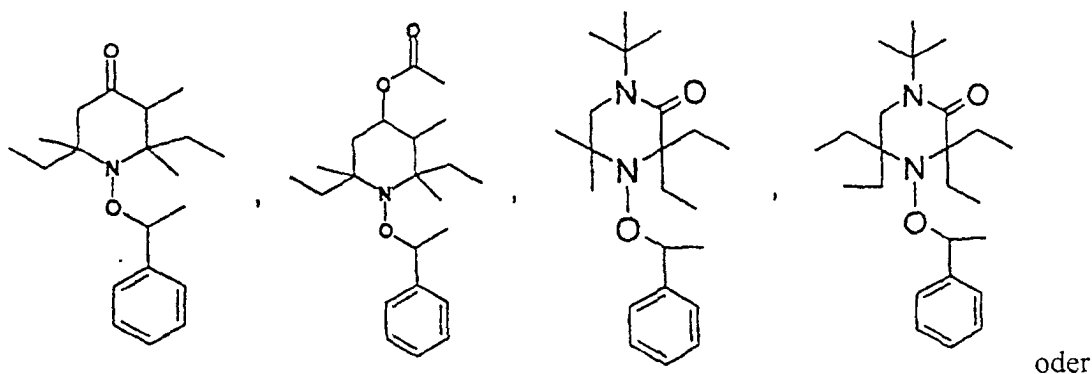
[0059] $\text{C}_7\text{-C}_9$ -Phenylalkyl ist Benzyl, Phenylethyl oder Phenylpropyl.

[0060] $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ -Heteroaryl ist zum Beispiel Pyrrol, Pyrazol, Imidazol, 2,4-Dimethylpyrrol, 1-Methylpyrrol, Thiofen, Furan, Furfural, Indol, Cumaron, Oxazol, Thiazol, Isoxazol, Isothiazol, Triazol, Pyridin, α -Picolin, Pyridazin, Pyrazin oder Pyrimidin.

[0061] Wenn R ein einwertiger Rest einer Carbonsäure ist, ist dieser zum Beispiel ein Acetyl-, Propionyl-, Butyryl-, Valeroyl-, Caproyl-, Stearoyl-, Lauroyl-, Acryloyl-, Methacryloyl-, Benzoyl-, Cinnamoyl- oder β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionylrest.

[0062] $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkanoyl ist zum Beispiel Formyl, Propionyl, Butyryl, Octanoyl, Dodecanoyl, aber bevorzugt Acetyl, und $\text{C}_3\text{-C}_5$ -Alkenoyl ist bevorzugt Acryloyl.

[0063] Besonders geeignete Nitroxylether und Nitroxylradikale sind die der Formeln



[0064] Der Radikalinitiator der Komponente b2) ist bevorzugt eine bis-azo-Verbindung, ein Peroxidperester oder ein Hydroperoxid.

[0065] Speziell bevorzugte Radikalquellen sind 2,2'-Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), 1,1'-Azobis(1-cyclohexanecarbonitril), 2,2'-Azobis(isobutyramid)dihydrat, 2-Phenylazo-2,4-dimethyl-4-methoxyvaleronitril, Dimethyl-2,2'-azobisisobutyrat, 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril, 2,2'-Azobis(2,4,4-trimethylpentan), 2,2'-Azobis(2-methylpropan), 2,2'-Azobis(N,N'-dimethylenisobutyramidin), freie Base oder Hydrochlorid, 2,2'-Azobis(2-amidinopropan), freie Base oder Hydrochlorid, 2,2'-Azobis{2-methyl-N-[1,1-bis(hydroxymethyl)ethyl]propionamid} oder 2,2'-Azobis{2-methyl-N-[1,1-bis(hydroxymethyl)-2-hydroxyethyl]propionamid; Acetylcyclohexansulfonylperoxid, Diisopropylperoxydicarbonat, t-Amylpernodecanoat, t-Butylpernodecanoat, t-Butylperpivalat, Tamyperpivalat, Bis(2,4-dichlorbenzoyl)peroxid, Diisononoylperoxid, Didecanoylperoxid, Dioctanoylperoxid, Dilauroylperoxid, Bis(2-methylbenzoyl)peroxid, Dibernsteinsäureperoxid, Diacetylperoxid, Dibenzoylperoxid, t-Butylper-2-ethylhexanoat, Bis(4-chlorbenzoyl)-peroxid, t-Butylperisobutyrat, t-Butylpermaleinat, 1,1-Bis(t-butylperoxy)3,5,5-trimethylcyclohexan, 1,1-Bis(t-butylperoxy)cyclohexan, t-Butylperoxyisopropylcarbonat, t-Butylperisononaoat, 2,5-Dimethylhexan-2,5-dibenzoat, t-Butylperacetat, t-Amylperbenzoat, t-Butylperbenzoat, 2,2-Bis(t-butylperoxy)butan, 2,2-Bis(t-butylperoxy)propan, Dicumylperoxid, 2,5-Dimethylhexan-2,5-di-t-butylperoxid, 3-t-Butylperoxy-3-phenylphthalid, Di-t-amylperoxid, α,α' -Bis(t-butylperoxyisopropyl)benzol, 3,5-Bis(t-butylperoxy)3,5-dimethyl-1,2-dioxolan, Di-t-butylperoxid, 2,5-Dimethylhexin-2,5-di-t-butylperoxid, 3,3,6,6,9,9-Hexamethyl-1,2,4,5-tetraoxacyclononan, p-Menthanhydroperoxid, Pinanhydroperoxid, Di-

isopropylbenzolmono- α -hydroperoxid, Cumenhydroperoxid oder t-Butylhydroperoxid.

[0066] Azoinitiatoren und Peroxide sind am stärksten bevorzugt.

[0067] Bevorzugt ist Komponente c) eine Verbindung der Formel (IIa), (IIb) oder (IIc)

$R_{30}-S-H$ (IIa),

$R_{30}-S-R_{30}$ (IIb),

$R_{31}-S-S-R_{31}$ (IIc)

worin

R_{30} C_1-C_{18} -Alkyl, C_3-C_{18} -Alkenyl, C_3-C_{18} -Alkynyl, (C_1-C_{18}) -Alkyl-O- $(C_1-C_{18}$ -alkylen)-, HO- $(C_1-C_{18}$ -alkylen)-, $(C_1-C_{18}$ -Alkyl) $_2$ N- $(C_1-C_{18}$ -alkylen)-, (C_1-C_{18}) -Alkyl-O-C(O)- $(C_1-C_{18}$ -alkylen)-, Phenyl, Phenyl- $(C_1-C_3$ -alkyl), Phenyl-C(O)- oder $(C_1-C_{18}$ -Alkyl) $_2$ N-C(S)- ist; und

R_{31} C_1-C_{18} -Alkyl, C_3-C_{18} -Alkenyl, C_3-C_{18} -Alkynyl, (C_1-C_{18}) -Alkyl-O- $(C_1-C_{18}$ -alkylen)-, HO- $(C_1-C_{18}$ -alkylen)- ist.

[0068] Besonders bevorzugt ist eine Verbindung der Formel (IIa), (IIb) oder (IIc), worin R_{30} und R_{31} C_1-C_{18} -Alkyl sind.

[0069] Spezielle Verbindungen sind Mercaptoethanol, Dodecylmercaptan, Dibenzylsulfid, Dibutylsulfid, Octadecyldisulfid, Distearylthiodipropionat (Irganox PS 802), Dipalmyldithiodipropionat, Dilaurylthiodipropionat (Irganox PS 800).

[0070] Stärker bevorzugt weist Komponente c) die Formel (IIa) auf und R_{30} ist C_8-C_{18} -Alkyl.

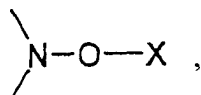
[0071] Am stärksten bevorzugt ist Dodecylmercaptan.

[0072] Kettenübertragungsmittel sind bekannt und werden beispielsweise in „The Chemistry of Free Radical Polymerization“, Hrsg. G. Moad, E. Rizzardo, Pergamon 1995, Seiten 234–251, beschrieben. Diese sind weitgehend Handelsgüter.

[0073] Im Gegensatz zu so genannten „Iniferter“ (Initiator-Transfermittel-Terminator), werden Kettenübertragungsmittel nicht allein ohne einen Radikalinitiator verwendet. Sie initiieren die Polymerisation an sich nicht ausreichend. Eine Definition und Beispiele für „Iniferter“ werden von T. Otsu, A. Matsumoto in Adv. Polym. Sci. 1998, 136, 75–137 angegeben.

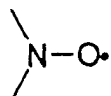
[0074] Ein weiteres Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Oligomers, eines Cooligomers, eines Polymers oder eines Copolymers (Block, statistisch oder Pfropf) durch Radikalpolymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer oder Oligomer, umfassend die (Co)Polymerisation des Monomers oder der Monomere/Oligomere in Gegenwart von

b1) mindestens einem Nitroxylether mit dem Strukturelement



unter Reaktionsbedingungen, durch die die Spaltung der O-X-Bindung herbeigeführt werden kann, um so zwei freie Radikale zu bilden, wobei das Radikal $\cdot\text{X}$ die Polymerisation initiieren kann; oder

b2) mindestens einem stabilen freien Nitroxylradikal

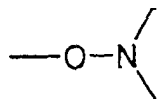


und einem freien Radikalinitiator und

c) einem Kettenübertragungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem Mercaptan, einem Thioether und einem Disulfid, mit der Maßgabe, daß, wenn ein stabiles freies Nitroxylradikal vorhanden ist, das Kettenübertragungsmittel kein Disulfid ist.

[0075] Auch ein Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Block(co)polymers durch Radikalpolymerisation, umfassend die (Co)Polymerisation

a) eines Makroinitiators, der ein Oligomer oder Polymer ist, das durch Radikalpolymerisation in Gegenwart eines Nitroxylradikals oder eines Nitroxylethers hergestellt wurde und an der Oligomer/Polymerhauptkette eine Nitroxylgruppe aufweist, mit dem Strukturelement



und

b) eines ethylenisch ungesättigten Monomers oder Oligomers in Gegenwart von

c) einem Kettenübertragungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem Mercaptan, einem Thioether und einem Disulfid, unter Reaktionsbedingungen, durch die Spaltung der O-Polymerbindung herbeigeführt werden kann, um so zwei freie Radikale zu bilden, wobei das Polymerradikal (Makroinitiator) die Polymerisation initiieren kann.

[0076] Definitionen und Vorzüge für die Komponenten sind oben bereits angegeben worden.

[0077] Bevorzugt ist der Nitroxylether der Komponente b1) oder das Nitroxylradikal der Komponente b2) in einer Menge von 0,001 mol-% bis 20 mol-%, stärker bevorzugt 0,002 mol-% bis 10 mol-% und am stärksten bevorzugt 0,00 mol-% bis 5 mol-%, basierend auf dem Monomer oder dem Monomergemisch, vorhanden.

[0078] Bevorzugt ist der freie Radikalinitiator in einer Menge von 0,001 mol-% bis 20 mol-%, basierend auf dem Monomer oder dem Monomergemisch, vorhanden.

[0079] Das Molverhältnis von Radikalinitiator zu stabilem freiem Nitroxylradikal beträgt bevorzugt 20:1 bis 1:2, stärker bevorzugt 10:1 bis 1:2.

[0080] Die Spaltung der O-X-Bindung oder der O-Polymerbindung des Nitroxylethers oder des Makroinitiators kann durch Ultraschallbehandlung, Bestrahlung mit aktinischem Licht oder Erwärmen herbeigeführt werden.

[0081] Die Spaltung der O-X-Bindung oder der O-Polymerbindung wird bevorzugt durch Erwärmung herbeigeführt und findet bei einer Temperatur zwischen 50°C und 130°C, stärker bevorzugt 80 bis 145°C statt.

[0082] Bevorzugt ist das Kettenübertragungsmittel, Komponente c), in einer Menge von 0,001 mol-% bis 0,5 mol-%, stärker bevorzugt 0,001 mol-% bis 0,3 mol-% und am stärksten bevorzugt 0,001 mol-% bis 0,25 mol-%, basierend auf dem Monomer oder dem Monomergemisch, vorhanden.

[0083] Das Molverhältnis von stabilem freiem Nitroxylradikal oder Nitroxylether zu Kettenübertragungsmittel beträgt bevorzugt 100:1 bis 4:1.

[0084] Nachdem der Polymerisationsschritt beendet ist, kann das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur unter 60°C, bevorzugt auf Raumtemperatur heruntergekühlt werden. Das Polymer kann bei dieser Temperatur gelagert werden, ohne daß weitere Reaktionen stattfinden.

[0085] Das Verfahren kann in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels oder in Gegenwart von Wasser oder in Gemischen aus organischen Lösungsmitteln und Wasser durchgeführt werden. Zusätzliche Colösungsmittel oder oberflächenaktive Mittel wie Glykole oder Ammoniumsalze von Fettsäuren können vorhanden sein. Andere geeignete Colösungsmittel werden nachstehend beschrieben.

[0086] Wenn organische Lösungsmittel verwendet werden, sind geeignete Lösungsmittel oder Gemische aus Lösungsmitteln typischerweise reine Alkane (Hexan, Heptan, Octan, Isooctan), aromatische Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Xylol), halogenierte Kohlenwasserstoffe (Chlorbenzol), Alkanole (Methanol, Ethanol, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonomethylether), Ester (Ethylacetat, Propyl-, Butyl- oder Hexylacetat) und Ether (Diethylether, Dibutylether, Ethylenglykoldimethylether) oder Gemische davon.

[0087] Die wässrigen Polymerisationsreaktionen können mit einem wassermischbaren oder hydrophilen Colösungsmittel ergänzt werden, um so sicherzustellen, daß das Reaktionsgemisch eine homogene Einzelphase über die Monomerumwandlung hinweg bleibt. Es kann jedes wasserlösliche oder wassermischbare Colösungsmittel verwendet werden, so lange das wässrige Lösungsmittelmedium effektiv ein Lösungsmittel-

system bereitstellt, das die Ausfällung oder Phasentrennung der Reaktanten oder der Polymerprodukte verhindert, bis alle Polymerisationsreaktionen beendet sind. Beispielhafte Colösungsmittel, die in der vorliegenden Erfindung nützlich sind, können aus der Gruppe ausgewählt werden, bestehend aus aliphatischen Alkoholen, Glykolen, Ethern, Glykoethern, Pyrrolidinen, N-Alkylpyrrolidinonen, N-Alkylpyrrolidonen, Polyethylenglykolen, Polypropylenglykolen, Amiden, Carbonsäuren und Salzen davon, Estern, Organosulfiden, Sulfoxiden, Sulfonen, Alkoholderivativen, Hydroxyetherderivaten wie Butylcarbitol oder Cellosolve, Aminoalkoholen, Ketonen und dergleichen, sowie Derivaten davon und Gemischen davon. Spezielle Beispiele umfassen Methanol, Ethanol, Propanol, Dioxan, Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Glycerol, Dipropylenglykol, Tetrahydrofuran und andere wasserlösliche oder wassermischbare Materialien und Gemische davon. Wenn Gemische aus Wasser und wasserlöslichen oder wassermischbaren organischen Flüssigkeiten als die wässrigen Reaktionsmedien ausgewählt werden, liegt das Gewichtsverhältnis von Wasser zu Colösungsmittel typischerweise im Bereich von 100:0 bis 10:90.

[0088] Das Verfahren ist insbesondere zur Herstellung von Blockcopolymeren nützlich.

[0089] Blockcopolymere sind zum Beispiel Blockcopolymere von Polystyrol und Polyacrylat (z. B. Poly(styrol-co-acrylat) oder Poly(styrol-co-acrylat-co-styrol). Sie sind als Haftmittel oder als Verträglichkeitsvermittler für Polymermischungen oder als Polymerzähigmacher nützlich. Poly(methylmethacrylat-co-acrylat)diblockcopolymere oder Poly(methylacrylat-co-acrylat-co-methacrylat)triblockcopolymere sind als Dispergiermittel für Beschichtungssysteme, als Beschichtungszusätze (z. B. Rheologiemittel, Verträglichkeitsvermittler, reaktive Verdünnungsmittel) oder als Harzkomponente in Beschichtungen (z. B. Farben mit hohem Feststoffgehalt) nützlich. Blockcopolymere von Styrol, (Meth)acrylaten und/oder Acrylnitril sind als Modifikatoren für Kunststoffe, Elastomere und Haftmittel nützlich.

[0090] Ferner sind Blockcopolymere dieser Erfindung, worin die Blöcke zwischen polaren Monomeren und nicht polaren Monomeren alternieren, in vielen Anwendungen als amphiphile oberflächenaktive Mittel oder Dispergiermittel zur Herstellung überaus gleichmäßiger Polymermischungen nützlich.

[0091] Die (Co)polymere der vorliegenden Erfindung können ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1.000 bis 400.000 g/mol, bevorzugt 2.000 bis 250.000 g/mol und stärker bevorzugt 2.000 bis 200.000 g/mol aufweisen. Das zahlenmittlere Molekulargewicht kann durch Größenausschlusschromatographie (SEC), matrixgestützte Laserdesorptions/Ionisationsmassenspektrometrie (MALDI-MS) oder, wenn der Initiator eine Gruppe trägt, die leicht von dem Monomer zu unterscheiden ist, durch NMR-Spektroskopie oder andere herkömmliche Verfahren bestimmt werden.

[0092] Die Polymere oder Copolymere der vorliegenden Erfindung weisen bevorzugt eine Polydispersität von 1,1 bis 2, stärker bevorzugt 1,2 bis 1,8 auf.

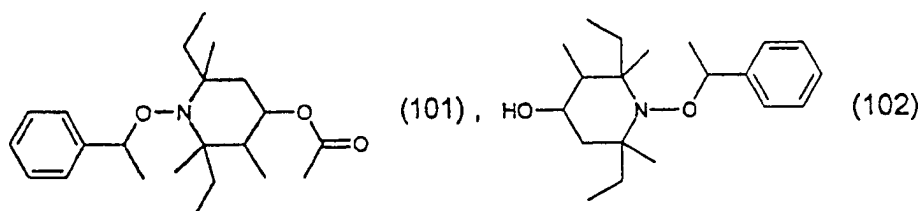
[0093] Daher umfaßt die vorliegende Erfindung in der Synthese auch neue Block-, Multiblock-, Stern-, Gradienten-, statistische, hochverzweigte und dendritische Copolymere, sowie Pfropfcopolymere.

[0094] Die Polymere, die durch die vorliegende Erfindung hergestellt werden, sind für folgende Anwendungen nützlich: Haftmittel, Waschmittel, Dispergiermittel, Emulgatoren, oberflächenaktive Mittel, Entschäumer, Haftunterstützer, Korrosionsinhibitoren, Viskositätsverbesserer, Schmiermittel, Rheologiemodifikatoren, Verdickungsmittel, Vernetzer, Papierbehandlung, Wasserbehandlung, elektronische Materialien, Farben, Beschichtungen, Photographie, Tintenmaterialien, Bildgebungsmaterialien, Superabsorber, Kosmetika, Haarprodukte, Konservierungsstoffe, biozide Materialien oder Modifikatoren für Asphalt, Leder, Textilien, Keramiken und Holz.

[0095] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung.

Verwendete Verbindungen

[0096] Die Nitroxyletherverbindungen (101) und (102) werden gemäß GB 2335190 hergestellt



[0097] Verbindung 102 ist die Verbindung aus Beispiel 7 in GB 2335190. Verbindung 101 ist der 4-Acetylcyclohexyl-ester von Verbindung 102 und kann aus Verbindung 101 durch Standardverfahren hergestellt werden. n-Butylacrylat und tert.-Butylacrylat sind kommerziell zum Beispiel von Merck erhältlich. 1-Dodecylmercaptan und Ethylhexylthioglycolat sind kommerziell von Aldrich und WAKO erhältlich.

Beispiele E1 bis E3

[0098] In einer evakuierten Schlenk-Röhre, die mit Argon gespült wurde und mit einem Magnetrührer ausgestattet ist, wurde die in Tabelle 1 angegebene Menge an Nitroxylether und Dodecylmercaptan zu 0,436 mol frisch destilliertem n-Butylacrylat unter Argonatmosphäre zugegeben. Die Schlenk-Röhre wurde verschlossen und der verbleibende Sauerstoff wurde in zwei Gefrier/Tau-Kreisläufen mit flüssigem Stickstoff entfernt. Die Röhre wurde mit Argon gefüllt und 6 Stunden unter Rühren auf 120°C erwärmt. Das verbleibende Monomer wurde unter Vakuum bei Raumtemperatur entfernt. Das Trocknen wurde bis zu einem konstanten Gewicht des Rückstandes fortgesetzt. Das Molekulargewicht und die -verteilung wurden unter Verwendung von Größenausschlußchromatographie mit Tetrahydrofuran bestimmt und mit Polystyrolstandards kalibriert. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1: Einfluß von Dodecylmercaptan auf die kontrollierte Polymerisation von n-Butylacrylat

Probe-Nr.	Nitroxylether (101), mol-% an Monomer	Dodecylmercaptan (mol-%) an Monomer	Ausbeute (%)	M _n (ber.)	M _n	M _w	M _w /M _n
Vergleich V1	1	-	23	3300	3300	4500	1,36
Beispiel E1	1	0,1	66	7100	8700	13100	1,5
Beispiel E2	1	0,25	85	9100	10500	16800	1,6

[0099] Unter denselben Polymerisationsbedingungen ist eine signifikante Steigerung der Ausbeute und des Molekulargewichtes zu beobachten, wohingegen die Polydispersität (PD) gering bleibt. Die leichte Steigerung der Polydispersität ist den höheren Molekulargewichten zuzuschreiben, die in den Beispielen E1 und E2 erreicht wird.

[0100] Tabelle 2 zeigt das Ergebnis, wenn der Nitroxylether teilweise durch das Kettenübertragungsmittel ersetzt wurde.

Tabelle 2: Einfluß der teilweisen Substitution des Nitroxylethers durch Dodecylmercaptan auf die kontrollierte Polymerisation von n-Butylacrylat.

Probe Nr.	Nitroxylether (101), mol-% an Monomer	Dodecylmercaptan (mol-%) an Monomer	Ausbeute (%)	M _n (ber.)	M _n	M _w	M _w /M _n
Vergleich V1	1	-	23	3300	3300	4500	1,36
Beispiel E3	0,8	0,2	84	13500	11200	18200	1,62

[0101] Eine Substitution von 20% Nitroxylether durch Dodecylmercaptan führt zu einer signifikanten Steigerung der Ausbeute und die Polydispersität bleibt eng.

Reinitierungsbeispiele E5 und E6 unter Verwendung von Makroinitiatoren, die in Gegenwart eines Nitroxylethers und eines Kettenübertragungsmittels hergestellt wurden

[0102] 2,5 g der Polymere, die als die Proben Nr. V1 und E1 hergestellt wurden (im Folgenden als Makroinitiatoren, MI, bezeichnet) und 7,5 g Monomer wurden in eine Schlenk-Röhre gegeben, die mit Argon gespült war und mit einem Magnetrührer ausgestattet ist. Der Schlenk-Reaktor wurde verschlossen, und der verbleibende Sauerstoff wurde in zwei Gefrier/Tau-Kreisläufen mit flüssigem Stickstoff entfernt. Die Röhre wurde mit Argon gefüllt und 6 Stunden unter Rühren auf 130°C erwärmt. Das verbleibende Monomer wurde unter Vakuum bei Raumtemperatur entfernt. Das Trocknen wurde bis zu einem konstanten Gewicht des Rückstandes fortgesetzt. Das Molekulargewicht und die -verteilung wurden unter Verwendung von Größenausschlußchromatographie mit Tetrahydrofuran bestimmt und mit Polystyrolstandards kalibriert. Die Ergebnisse werden in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3: Blockcopolymerisation mit n-Butylacrylat und Styrol

Probe	MI	M _n (MI)	M _w /M _n (MI)	zugegebenes Monomer	Ausbeute an zugegebenem Monomer (%)	M _n	M _w	M _w /M _n
Vergleich V2	V1	3300	1,36	n-Butylacrylat	22	5600	7100	1,27
E5	E1	8700	1,50	n-Butylacrylat	45	18500	26100	1,41
Vergleich V3	V1	3300	1,35	Styrol	57	7800	10900	1,40
E6	E1	8700	1,50	Styrol	59	20500	28500	1,39

[0103] Die Ergebnisse in Tabelle 3 zeigen deutlich, daß die Polymere (Makroinitiatoren), die in dem ersten Schritt in Gegenwart eines Kettenübertragungsmittels (Beispiel E1) hergestellt wurden, zu höheren Ausbeuten und höheren Molekulargewichten führen, wenn sie einer zweiten Blockcopolymerisation entweder mit n-Butylacrylat oder Styrol unterzogen werden, im Vergleich zu dem Vergleichsmakroinitiator (Beispiel V1).

Beispiele E7–E14

[0104] Die Polymerisation wird wie für die Beispiele E1–E3 beschrieben, unter Verwendung von n-Butylacrylat und tert.-Butylacrylat als Monomere und Verbindung 102 als Nitroxylether durchgeführt. Die Thiolverbindung ist 1-Dodecylmercaptan oder Ethylhexylthioglycolat. Die Ergebnisse werden in Tabelle 4 bis 7 gezeigt.

Tabelle 4: Einfluß von 1-Dodecylmercaptan auf die kontrollierte Polymerisation von tert.-Butylacrylat

Probe Nr.	Nitroxylether mol-% an Monomer	Thiolverbindung, (mol-%) an Monomer	Ausbeute (%)	M _n (ber.)	M _n (GPC)	M _w (GPC)	M _w /M _n
Vergleich V4	1	-	33	4500	4300	6100	1,4
E7	1	0,1	56	7500	8400	12400	1,5
E8	1	0,25	67	8900	7600	11800	1,6

Tabelle 5: Einfluß von Ethylhexylthioglycolat auf die kontrollierte Polymerisation von n-Butylacrylat

Probe Nr.	Nitroxylether mol-% an Monomer	Thiolverbindung (mol-%) an Monomer	Ausbeute (%)	M _n (ber.)	M _n (GPC)	M _w (GPC)	M _w /M _n
Vergleich V5	1	-	32	4300	4300	5400	1,2
E9	1	0,25	49	6600	6200	8200	1,3
E10	1	0,5	54	7300	6200	8400	1,4

Tabelle 6: Einfluß der teilweisen Substitution des Nitroxylethers durch Ethylhexylthioglycolat auf die kontrollierte Polymerisation von tert.-Butylacrylat

Probe Nr.	Nitroxylether mol-% an Monomer	Thiolverbindung (mol-%) an Monomer	Ausbeute (%)	M _n (ber.)	M _n (GPC)	M _w (GPC)	M _w /M _n
Vergleich V4	1	-	33	4500	4300	6100	1,4
E11	0,8	0,2	63	10400	9700	13900	1,4
E12	0,7	0,3	61	11500	10400	14900	1,4

Tabelle 7: Einfluß der teilweisen Substitution des Nitroxylethers durch Ethylhexylthioglycolat auf die kontrollierte Polymerisation von n-Butylacrylat

Probe Nr.	Nitroxylether mol-% an Monomer	Thiolverbindung (mol-%) an Monomer	Ausbeute (%)	M _n (ber.)	M _n (GPC)	M _w (GPC)	M _w /M _n
Vergleich V5	1	-	32	4300	4300	5400	1,2
E13	0,8	0,2	70	11600	11000	13600	1,2
E14	0,7	0,3	70	13100	10700	15800	1,5

[0105] In beiden Experimentreihen kann durch den Austausch einer maximalen Menge von 30% (bezogen auf mol) Nitroxylether noch immer das kontrollierte Radikalpolymerisationsverfahren mit gesteigerter Ausbeute zusammen mit einem Polydispersitätswert, der so gering ist, wie für die Referenzprobe gemessen, stattfinden.

Reinitiationsexperimente unter Verwendung eines Makroinitiators, der in Gegenwart eines Nitroxylethers ohne Zugabe eines Kettenübertragungsmittels hergestellt wurde (Beispiele E15–E17), Tabelle 8

Herstellung des Makroinitiators (V6).

[0106] Der Makroinitiator (V6) wurde unter Verwendung von 1 mol-% Nitroxylether 101 in einem 21-Autoklaven bei 120°C hergestellt. Das Monomer, n-Butylacrylat, wurde durch die Anwendung von drei aufeinanderfolgenden Vakuum-Argon-Spülkreisläufen bei Raumtemperatur entgast, dann wurde die Lösung unter Rühren

schnell auf 120°C erwärmt. Der Nitroxylether, gelöst in 50 ml Monomer, wurde auf einmal zugegeben, als die endgültige Reaktionstemperatur erreicht war. Die Polymerisation konnte 6 Stunden fortlaufen. Nach der Polymerisation wurde das restliche Monomer verdampft, und das Polymer in Vakuum bei 30°C getrocknet, bis ein konstantes Gewicht erreicht war. Der Makroinitiator V6 war ein klares, leicht oranges, viskoses Polymer. Die Gesamtausbeute betrug 40%. Die Molekulargewichte wurden unter Verwendung von SEC, kalibriert mit Polystyrolstandards, analysiert.

Reinitiationsexperimente

[0107] In einer 100 ml Schlenk-Röhre, ausgestattet mit einem Magnetrührer, wurden 10 g V6 in 50 g destilliertem Monomer (wie in der Tabelle angegeben) gelöst, bis der Makroinitiator vollständig aufgelöst war. Dann wurden berechnete Mengen an 1-Dodecylmercaptan zugegeben. Zusätzlich wurde ein Experiment in jeder Reihe ohne Thiol als Referenz durchgeführt. Die Röhren wurden durch drei aufeinanderfolgende Gefrier/Tau-Kreisläufe entgast und mit Argon gespült. Dann wurden sie in ein Ölbad bei 130°C eingetaucht und die Polymerisation konnte fortlaufen. Nach 6 Stunden wurde das restliche Monomer in Vakuum verdampft und das erhaltene Polymer bei 30°C in Vakuum getrocknet, bis ein konstantes Gewicht erreicht war. Die SEC-Analyse wurde an den rohen Reaktionsprodukten durchgeführt.

Tabelle 8: Reinitiationsexperimente mit unterschiedlichen Konzentrationen an zugegebenem Thiol

Probe Nr.	zugegebenes Monomer	Menge an zugeg. Thiol (Schätzung, basierend auf C-O-N-Endgruppen in Makroinitiator V6)	Ausbeute (%) an zugeg. Monomer	M_n	M_w	M_w/M_n
Makroinitiator V6				5500	7900	1,4
Vergleich V7	n-Butylacrylat		24	12500	15400	1,2
E15	n-Butylacrylat	35 mg	69	21700	31000	1,4
E16	n-Butylacrylat	70 mg	72	20300	30700	1,5
V8	tert.-Butylacrylat	-	16	10600	13300	1,25
E17	tert.-Butylacrylat	70 mg	66	18900	26000	1,4

[0108] Aus den erhaltenen Daten ist ersichtlich, daß das Konzept der Zugabe eines Kettenübertragungsmittels zu der kontrollierten Polymerisation von Vinylmonomeren zur Steigerung der Ausbeute und des Molekulargewichtes nicht nur für einen Homopolymerisationsschritt sondern auch für alle anderen Reaktionsschritte in einem Mehrschrittpolymerisationsverfahren wertvoll ist.

[0109] Tabelle 9 zeigt die Ergebnisse eines zweiten Reinitiationsschrittes. Zur Bildung einer dritten darauffolgenden Polymerisation wurde ein Polymer, angegeben in Tabelle 8 (E15), einer aufeinanderfolgenden Polymerisationsroutine ohne jegliche zusätzliche Thiolzugabe unterworfen. Die SEC-Analyse bestätigte die Reinitiationsfähigkeit des Polymers.

Mehrfache Reinitiationsexperimente (Beispiele E18–E19) Tabelle 9

[0110] 10 Gramm des Polymers E15 (n-Butylacrylat/n-Butylacrylat), synthetisiert in Gegenwart eines Kettenübertragungsmittels im zweiten Polymerisationsschritt, wurden zu 50 Gramm reinem Monomer in einer Schlenk-Röhre, die mit einem Magnetrührstab ausgestattet ist, gegeben und gelöst. Die Röhren wurden durch drei aufeinanderfolgende Gefrier/Tau-Kreisläufe entgast und mit Argon gespült. Dann wurden sie in ein Ölbad bei 130°C getaucht und die Polymerisation konnte fortlaufen. Nach 6 Stunden wurde das restliche Monomer in Vakuum verdampft und das erhaltene Polymer bei 30°C in Vakuum getrocknet, bis ein konstantes Gewicht erreicht war. Die SEC-Analyse wurde an den rohen Reaktionsprodukten durchgeführt.

[0111] Die Molekulargewichtsdaten bestätigen, daß der dritte Polymerisationsschritt erfolgreich war. Es fand Kettenwachstum statt, während die Molekulargewichtskontrolle aufrechterhalten blieb.

Tabelle 9: Reinitiationsexperimente unter Verwendung eines Polymers (Makroinitiator), das in Gegenwart eines Kettenübertragungsmittels erhalten wurde

Probe Nr.	Comonomer	Ausbeute (%) an zugeg. Monomer	M_n	M_w	M_w/M_n	Ausgangspo- lymer	Endpolymer
E15			21700	31000	1,4	nBuA-nBuA	-
E18	n-Butrylacrylat	37	38700	62200	1,6	nBuA-nBuA	nBuA-nBuA- nBuA
E19	Styrol	64	60400	83700	1,4	nBuA-nBuA	nBuA-nBuA-Sty

[0112] Tabelle 10 zeigt die Farbverbesserung des Endproduktes, wenn die Polymerisation in Gegenwart eines Kettenübertragungsmittels durchgeführt wird.

[0113] Die Herstellung von Vergleichsbeispiel V10 ist mit dem Polymerisationsverfahren wie zuvor für n-Butylacrylat in Beispiel E1–E3 beschrieben, identisch, mit der Ausnahme, daß Dicumylperoxid als Initiator anstelle von Nitroxylether (101) und kein Dodecylmercaptan zugegeben wird.

Tabelle 10

Probe	Dicumylper- oxid, mol-% Monomer	Nitroxylether (101), mol-% an Monomer	Dodecylmer- captan (mol-%) an Monomer	Gelbgradindex 5 Messungen und Durchschnittswert aus 5 werden angegeben					
				#1	#2	#3	#4	#5	Ø
V1	-	1	-	7,27	6,58	6,52	5,32	4,56	6,05
E1	-	1	0,1	4,7	4,41	4,53	4,42	4,27	4,47
E2	-	1	0,25	3,95	3,7	3,66	3,79	3,57	3,73
E3	-	0,8	0,2	3,83	3,51	3,61	3,56	3,78	3,66
V10	1	-	-	3,47	3,37	3,37	3,44	3,39	3,41

YI-Werte wurden mit einem Minolta Spektrophotometer CM 3600d gemessen.

[0114] Die Ergebnisse in Tabelle 10 zeigen, daß der Gelbgradindex der Polymere, die gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt wurden, im Vergleich zu dem Polymer, das mit dem Nitroxylether allein erhalten wurde, geringer ist.

Patentansprüche

1. Polymerisierbare Zusammensetzung, umfassend

- a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer oder Oligomer, und
- b1) mindestens einen Nitroxylether mit dem Strukturelement

chen ist, Cyanoethyl, Benzoyl, Glycidyl, ein einwertiger Rest einer aliphatischen Carbonsäure mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, einer cycloaliphatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, oder einer α,β -ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder einer aromatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen ist;

p 1 ist;

R_{101} C_1 - C_{12} -Alkyl, C_5 - C_7 -Cycloalkyl, C_7 - C_8 -Aralkyl, C_2 - C_{18} -Alkanoyl, C_3 - C_5 -Alkenoyl oder Benzoyl ist;

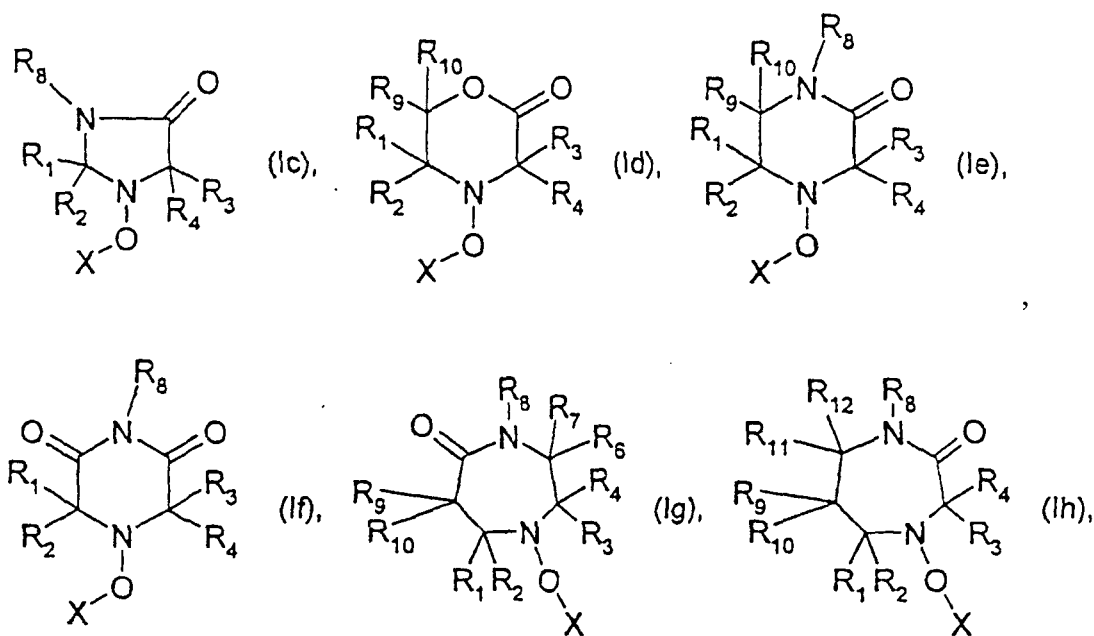
R_{102} C_1 - C_{18} -Alkyl, C_5 - C_7 -Cycloalkyl, C_2 - C_8 -Alkenyl, das unsubstituiert oder durch eine Cyano-, Carbonyl- oder Carbamidgruppe substituiert ist, oder Glycidyl, eine Gruppe der Formel $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{Z}$ oder der Formel $-\text{CO}-\text{Z}$ oder $-\text{CONH}-\text{Z}$ ist, worin Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl ist;

G_6 Wasserstoff ist und G_5 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl ist,

G_1 und G_3 Methyl sind und G_2 und G_4 Ethyl oder Propyl sind oder G_1 und G_2 Methyl sind und G_3 und G_4 Ethyl oder Propyl sind; und

X aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus $-\text{CH}_2$ -Phenyl, CH_3CH -Phenyl, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ -Phenyl, $(\text{C}_5\text{-C}_6\text{-Cycloalkyl})_2\text{CCN}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CCN}$, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})$ -phenyl, $(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})\text{-CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alkoxy})$, $(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})\text{-CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alkyl})$, $(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})\text{-CR}_{20}-\text{C}(\text{O})\text{-N-di}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alkyl})$, $(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})\text{-CR}_{20}-\text{C}(\text{O})\text{-NH}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alkyl})$, $(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})\text{-CR}_{20}-\text{C}(\text{O})\text{-NH}_2$, worin R_{20} Wasserstoff oder $(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})$ ist.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin Komponente b1) die Formel (Ic), (Id), (Ie), (If), (Ig) oder (Ih) aufweist,



worin

R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_1 - C_{18} -Alkyl, C_3 - C_{18} -Alkenyl, C_3 - C_{18} -Alkynyl, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_3 - C_{18} -Alkenyl, C_3 - C_{18} -Alkynyl, die durch OH, Halogen oder eine Gruppe $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}_5$ substituiert sind, C_2 - C_{18} -Alkyl, das durch mindestens ein O-Atom und/oder eine NR_5 -Gruppe unterbrochen ist, C_3 - C_{12} -Cycloalkyl oder C_6 - C_{10} -Aryl sind oder R_1 und R_2 und/oder R_3 und R_4 zusammen mit dem Bindungskohlenstoffatom einen C_3 - C_{12} -Cycloalkylrest bilden;

R_5 , R_6 und R_7 unabhängig Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl oder C_6 - C_{10} -Aryl sind;

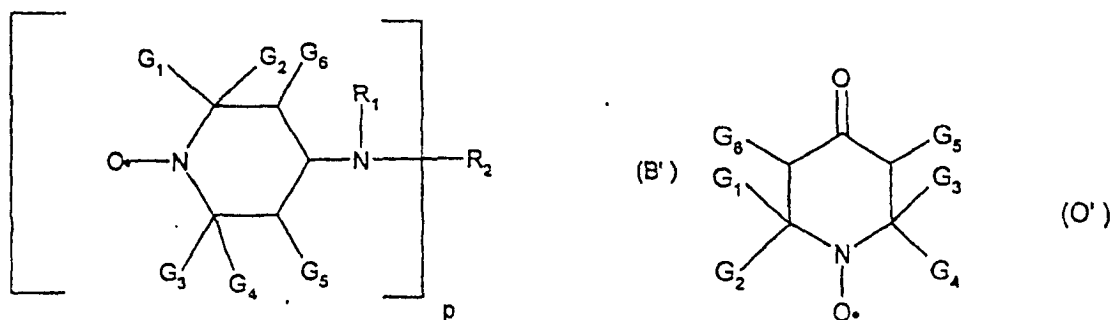
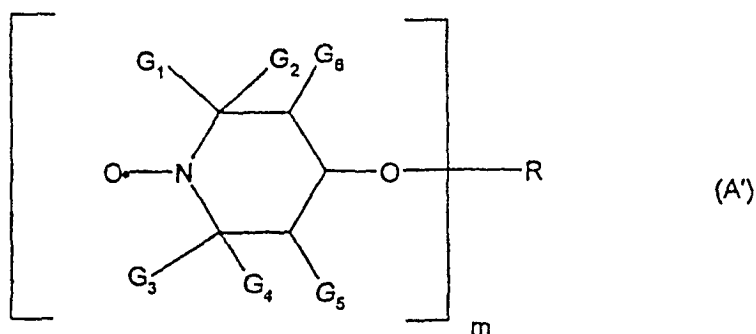
R_8 Wasserstoff, OH, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_3 - C_{18} -Alkenyl, C_3 - C_{18} -Alkynyl, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_3 - C_{18} -Alkenyl, C_3 - C_{18} -Alkynyl, die durch ein oder mehrere OH, Halogen oder eine Gruppe $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}_5$ substituiert sind, C_2 - C_{18} -Alkyl, das durch mindestens ein O-Atom und/oder eine NR_5 -Gruppe unterbrochen ist, C_3 - C_{12} -Cycloalkyl oder C_6 - C_{10} -Aryl, C_7 - C_9 -Phenylalkyl, C_5 - C_{10} -Heteroaryl, $-\text{C}(\text{O})-\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$, $-\text{O}-\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$ oder $-\text{COOC}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$ sind;

R_9 , R_{10} , R_{11} und R_{12} unabhängig Wasserstoff, Phenyl oder C_1 - C_{18} -Alkyl sind; und

X aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus $-\text{CH}_2$ -Phenyl, CH_3CH -Phenyl, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ -Phenyl, $(\text{C}_5\text{-C}_6\text{-Cycloalkyl})_2\text{CCN}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CCN}$, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})$ -phenyl, $(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})\text{-CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alkoxy})$, $(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})\text{-CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alkyl})$, $(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})\text{-CR}_{20}-\text{C}(\text{O})\text{-N-di}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alkyl})$, $(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})\text{-CR}_{20}-\text{C}(\text{O})\text{-NH}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alkyl})$, $(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})\text{-CR}_{20}-\text{C}(\text{O})\text{-NH}_2$, worin R_{20} Wasserstoff oder $(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})$ ist.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin das Nitroxylradikal der Komponente b2) die Formel A', B'

oder O' aufweist,



worin

m 1 ist,

R Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, das nicht unterbrochen oder durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen ist, Cyanoethyl, Benzoyl, Glycidyl, ein einwertiger Rest einer aliphatischen Carbonsäure mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, einer cycloaliphatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einer α,β-ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder einer aromatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen ist;

p 1 ist;

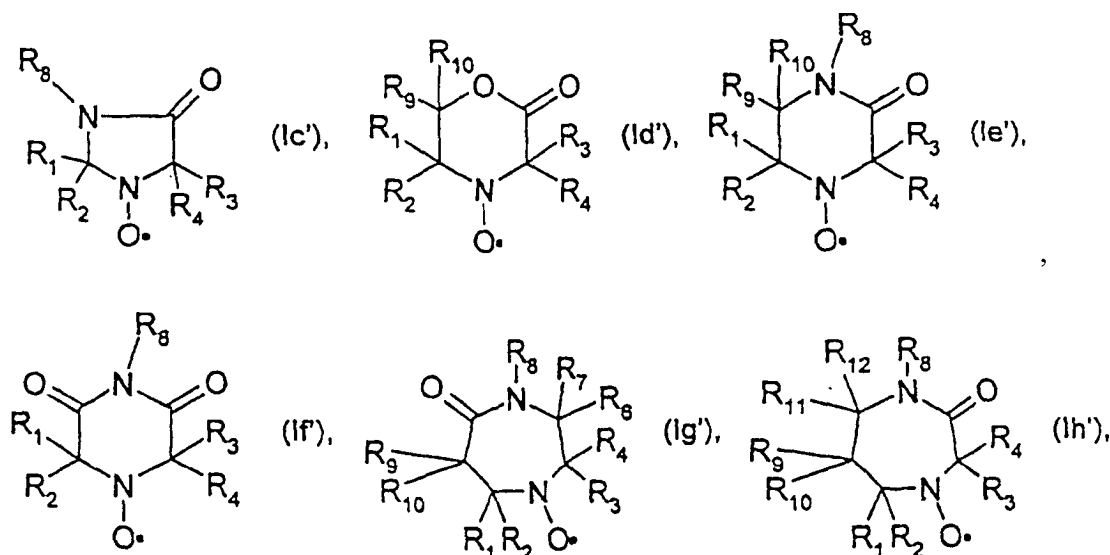
R₁ C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, C₇-C₈-Aralkyl, C₂-C₁₈-Alkanoyl, C₃-C₅-Alkenoyl oder Benzoyl ist;

R₂ C₁-C₁₈-Alkyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, C₂-C₈-Alkenyl, das unsubstituiert oder durch eine Cyano-, Carbonyl- oder Carbamidgruppe substituiert ist, oder Glycidyl, eine Gruppe der Formel -CH₂CH(OH)-Z oder der Formel -CO-Z oder -CONH-Z ist, worin Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl ist;

G₆ Wasserstoff ist und G₅ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist, und

G₁ und G₃ Methyl sind und G₂ und G₄ Ethyl oder Propyl sind oder G₁ und G₂ Methyl sind und G₃ und G₄ Ethyl oder Propyl sind.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin das Nitroxylradikal der Komponente b2) die Formel (lc'), (ld'), (le'), (lf'), (lg') oder (lh') aufweist,



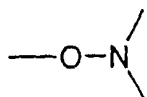
worin

R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_1 - C_{18} -Alkyl, C_3 - C_{18} -Alkenyl, C_3 - C_{18} -Alkynyl, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_3 - C_{18} -Alkenyl, C_3 - C_{18} -Alkynyl, die durch OH, Halogen oder eine Gruppe $-O-C(O)-R_5$ substituiert sind, C_2 - C_{18} -Alkyl, das durch mindestens ein O-Atom und/oder eine NR_5 -Gruppe unterbrochen ist, C_3 - C_{12} -Cycloalkyl oder C_6 - C_{10} -Aryl ist oder R_1 und R_2 und/oder R_3 und R_4 zusammen mit dem Bindungskohlenstoffatom einen C_3 - C_{12} -Cycloalkylrest bilden;

R_5 , R_6 und R_7 unabhängig Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl oder C_6 - C_{10} -Aryl sind;

R_8 Wasserstoff, OH, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_3 - C_{18} -Alkenyl, C_3 - C_{18} -Alkynyl, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_3 - C_{18} -Alkenyl, C_3 - C_{18} -Alkynyl, die durch ein oder mehrere OH, Halogen oder eine Gruppe $-O-C(O)-R_5$ substituiert sind, C_2 - C_{18} -Alkyl, das durch mindestens ein O-Atom und/oder eine NR_5 -Gruppe unterbrochen ist, C_3 - C_{12} -Cycloalkyl oder C_6 - C_{10} -Aryl, C_7 - C_9 -Phenylalkyl, C_5 - C_{10} -Heteroaryl, $-C(O)-C_1$ - C_{18} -Alkyl, $-O-C_1$ - C_{18} -Alkyl oder $-COOC_1$ - C_{18} -Alkyl sind; und R_9 , R_{10} , R_{11} und R_{12} unabhängig Wasserstoff, Phenyl oder C_1 - C_{18} -Alkyl sind.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 2, wobei das Strukturelement



des Makroinitiators von einer Verbindung der Formeln A, B, O (A', B', O') nach Anspruch 3 oder der Formeln Ic, Id, Ie, If, Ig, Ih (Ic', Id', Ie', If', Ig', Ih') nach Anspruch 4 stammt.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, worin Komponente c) eine Verbindung der Formel (IIa), (IIb) oder (IIc) ist,

R_{30} -S-H (IIa),

R_{30} -S- R_{30} (IIb),

R_{31} -S-S- R_{31} (IIc)

worin

R_{30} C_1 - C_{18} -Alkyl, C_3 - C_{18} -Alkenyl, C_3 - C_{18} -Alkynyl, (C_1-C_{18}) -Alkyl-O- $(C_1-C_{18}$ -alkylen)-, HO- $(C_1-C_{18}$ -alkylen)-, $(C_1-C_{18}$ -Alkyl) $_2$ N- $(C_1-C_{18}$ -alkylen)-, (C_1-C_{18}) -Alkyl-O-C(O)- $(C_1-C_{18}$ -alkylen)-, Phenyl, Phenyl- $(C_1-C_3$ -alkyl), Phenyl-C(O)- oder $(C_1-C_{18}$ -Alkyl) $_2$ N-C(S)- ist; und

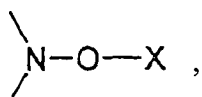
R_{31} C_1 - C_{18} -Alkyl, C_3 - C_{18} -Alkenyl, C_3 - C_{18} -Alkynyl, (C_1-C_{18}) -Alkyl-O- $(C_1-C_{18}$ -alkylen)-, HO- $(C_1-C_{18}$ -alkylen)- ist.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, worin Komponente c) die Formel (IIa) aufweist und R_{30} C_8 - C_{18} -Alkyl ist.

10. Verfahren zur Herstellung eines Oligomers, eines Cooligomers, eines Polymers oder eines Copolymers (Block, statistisch oder Pfropf) durch Radikalpolymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten

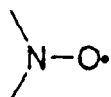
tigten Monomer oder Oligomer, umfassend die (Co)Polymerisation des Monomers oder der Monomere/Oligomere in Gegenwart von

b1) mindestens einem Nitroxylether mit dem Strukturelement



unter Reaktionsbedingungen, durch die die Spaltung der O-X-Bindung herbeigeführt werden kann, um so zwei freie Radikale zu bilden, wobei das Radikal $\cdot\text{X}$ die Polymerisation initiieren kann; oder

b2) mindestens einem stabilen freien Nitroxylradikal

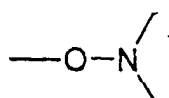


und einem freien Radikalinitiator

c) einem Kettenübertragungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem Mercaptan, einem Thioether und einem Disulfid, mit der Maßgabe, daß, wenn ein stabiles freies Nitroxylradikal vorhanden ist, das Kettenübertragungsmittel kein Disulfid ist.

11. Verfahren zur Herstellung eines Block(co)polymers durch Radikalpolymerisation, umfassend die (Co)Polymerisation

a) eines Makroinitiators, der ein Oligomer oder Polymer ist, das durch Radikalpolymerisation in Gegenwart eines Nitroxylradikals oder eines Nitroxylethers hergestellt wurde und an der Oligomer/Polymerhauptkette eine Nitroxylgruppe aufweist, mit dem Strukturelement



und

b) eines ethylenisch ungesättigten Monomers oder Oligomers in Gegenwart von

c) einem Kettenübertragungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem Mercaptan, einem Thioether und einem Disulfid, unter Reaktionsbedingungen, durch die Spaltung der O-Polymerbindung herbeigeführt werden kann, um so zwei freie Radikale zu bilden, wobei das Polymerradikal (Makroinitiator) die Polymerisation initiieren kann.

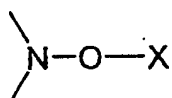
12. Verfahren nach Anspruch 10, worin der Nitroxylether der Komponente b1) oder das Nitroxylradikal der Komponente b2) in einer Menge von 0,001 mol-% bis 20 mol-%, basierend auf dem Monomer oder dem Monomergemisch, vorhanden sind.

13. Verfahren nach Anspruch 10, worin der Radikalinitiator in einer Menge von 0,001 mol-% bis 20 mol-%, basierend auf dem Monomer oder dem Monomergemisch, vorhanden ist.

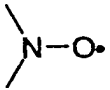
14. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, worin die Spaltung der O-X-Bindung oder die Spaltung der O-Polymerbindung durch Erwärmung herbeigeführt wird und bei einer Temperatur zwischen 50°C und 180°C stattfindet.

15. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, worin das Kettenübertragungsmittel, Komponente c), in einer Menge von 0,001 mol-% bis 0,5 mol-%, basierend auf dem Monomer oder dem Monomergemisch, vorhanden ist.

16. Verwendung eines Kettenübertragungsmittels, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem Mercaptan, einem Thioether und einem Disulfid, zur Steigerung der Rate und Ausbeute der kontrollierten Radikalpolymerisationen in Gegenwart eines Nitroxylethers



oder eines stabilen freien Nitroxylradikals



und eines freien Radikalinitiators,
mit der Maßgabe, daß, wenn ein stabiles freies Nitroxylradikal vorhanden ist, das Kettenübertragungsmittel kein Disulfid ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen