



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 602 25 550 T2 2009.04.02

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 397 403 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 602 25 550.3

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/FR02/01349

(96) Europäisches Aktenzeichen: 02 727 681.5

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2002/090409

(86) PCT-Anmeldetag: 19.04.2002

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 14.11.2002

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 17.03.2004

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 12.03.2008

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 02.04.2009

(51) Int Cl.⁸: C08F 293/00 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

C09D 153/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

288844 P 04.05.2001 US

(73) Patentinhaber:

Rhodia Chimie, Boulogne Billancourt, FR

(74) Vertreter:

WUESTHOFF & WUESTHOFF Patent- und
Rechtsanwälte, 81541 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

ADAM, Herve, PRINCETON, NJ 08540, US; HERVE,
Pascal, WEST WINDSOR, NJ 08550, US;
JOANICOT, Mathieu, LAWRENCEVILLE, NJ 08648,
US; LIU, Wan-Li, Belle Mead, NJ 08502, US;
TALINGTING, Maria Ruela, Burlington, NJ 08016,
US

(54) Bezeichnung: BLOCKCOPOLYMER-TENSIDE DURCH EINE KONTROLIERTE RADIKALPOLYMERISATION
HERGESTELLT

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

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

Beschreibung

[0001] Ziel der vorliegenden Erfindung ist ein Blockcopolymer-Tensid, das mittels kontrollierter radikalischer Polymerisation hergestellt wird, sowie ein Verfahren zur Herstellung der Copolymere.

[0002] Die vorliegende Erfindung hat somit ein Blockcopolymer-Tensid zum Gegenstand, welches wenigstens einen hydrophilen Block und wenigstens einen hydrophoben Block aufweist und hergestellt ist durch ein Herstellungsverfahren, das lebend genannt wird, mittels eines Transfermittels, wobei der hydrophile Block erhalten wird, indem wenigstens ein Monomer, gewählt aus Acrylsäure und Acrylamid, verwendet wird, und das Copolymer aufweist:

- eine molekulare Massenzahl zwischen 1.000 und 50.000, vorzugsweise zwischen 2.000 und 20.000, noch bevorzugter zwischen 4.000 und 16.000
- eine Glasübergangstemperatur des hydrophoben Blocks von weniger als 30°C, vorzugsweise weniger als 25°C, und mehr als –100°C, und
- eine Oberflächenspannung von weniger als 60 Millinewton pro Meter (mN/m), vorzugsweise weniger als 50 mN/m, gemessen bei einer Konzentration in demineralisiertem Wasser von weniger als oder gleich 10⁻⁴ mol/l, bei 20°C und unter Atmosphärendruck.

[0003] Optional wird für einige Anwendungen der Copolymere bevorzugt, das an einem der Enden des Moleküls befindliche Transfermittel chemisch inert zu machen oder auch das Mittel zu zerstören.

[0004] Weitere Vorteile und charakteristische Merkmale der vorliegenden Erfindung werden beim Lesen der Beschreibung und der Beispiele, die folgen, besser verständlich.

[0005] Gemäß der Erfindung werden die Blockcopolymer-Tenside, die wenigstens einen hydrophilen Block und wenigstens einen hydrophoben Block aufweisen, mittels eines Verfahrens der lebend oder kontrolliert genannten radikalischen Polymerisation hergestellt, welche die Verwendung eines Transfermittels zur genauen Kontrolle der radikalischen Polymerisation umfasst.

[0006] Im Allgemeinen können die vorgenannten Blockcopolymere durch jedes lebend oder kontrolliert genannte Polymerisationsverfahren erhalten werden, wie beispielsweise:

- die kontrollierte radikalische Polymerisation durch Xanthate gemäß der Lehre aus der Anmeldung WO 98/58974,
- die kontrollierte radikalische Polymerisation durch Dithioester gemäß der Lehre aus der Anmeldung WO 98/01478,
- die Polymerisation mittels Nitroxid-Vorläufern gemäß der Lehre aus der Anmeldung WO 99/03894,
- die kontrollierte radikalische Polymerisation durch Dithiocarbamate gemäß der Lehre aus der Anmeldung WO 99/31144,
- die radikalische Polymerisation unter Atom-Transfer (ATRP) gemäß der Lehre aus der Anmeldung WO 96/30421,
- die kontrollierte radikalische Polymerisation durch Iniferter gemäß der Lehre von Otu et al., Makromol. Chem. Rapid. Commun., 3, 127 (1982),
- die kontrollierte radikalische Polymerisation durch degenerative Übertragung von Jod gemäß der Lehre von Tatimoto et al., Jap. 50, 127, 991 (1975), Daikin Kogyo Co Ltd Japan und Matyjaszewski et al., Macromolecules, 28, 2093 (1995),
- die Polymerisation durch Gruppenübertragung gemäß der Lehre von Webster O. W., "Group Transfer Polymerization", S. 580–588, in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Bd. 7, und H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger und G. Menges, Hrsg., Wiley Interscience, New York, 1987,
- die kontrollierte radikalische Polymerisation durch Derivate von Tetraphenylethan (D. Braun et al., Macromol. Symp. 111, 63 (1996)),
- die kontrollierte radikalische Polymerisation durch Organokobaltkomplexe (Wayland et al., J. Am. Chem. Soc., 116, 7973 (1994)).

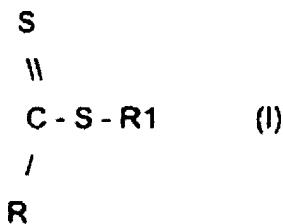
[0007] Die zur Durchführung des kontrollierten Polymerisationsverfahrens bevorzugten Transfermittel werden gewählt aus den Dithioestern, Thioether-Thionen, Dithiocarbamaten und den Xanthaten.

[0008] Die bevorzugte Polymerisation ist die lebende radikalische Polymerisation mittels Xanthaten.

[0009] Die Erfindung betrifft des Weiteren ein Verfahren zur Herstellung dieser Blockcopolymere.

[0010] Das Verfahren besteht aus:

1. dem in Kontakt Bringen von:
 - wenigstens einem ethylenisch ungesättigten Monomer,
 - wenigstens einer Quelle von freien Radikalen und
 - wenigstens einem Transfermittel der Formel (I):



in welcher:

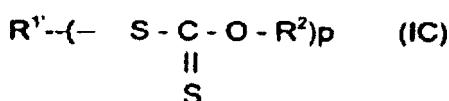
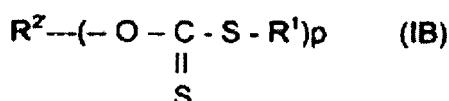
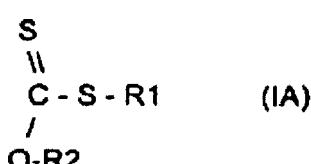
- R eine Gruppe R20-, R2R'2N- oder R3 darstellt, wobei:
 - R2 und R'2, identisch oder verschieden, (i) eine Gruppe Alkyl, Acyl, Aryl, Alken oder Alkin oder (ii) einen Kohlenstoffzyklus, gesättigt oder nicht, gegebenenfalls aromatisch, oder (iii) einen Heterozyklus, gesättigt oder nicht, darstellen, wobei diese Gruppen und Zyklen (i), (ii) und (iii) substituiert sein können,
 - R3 Wasserstoff, Chlor, eine Alkyl-, Aryl-, Alken- oder Alkingruppe, einen (Hetero-)Zyklus, gesättigt oder nicht, gegebenenfalls substituiert, eine Alkylthio-, Alkoxy carbonyl-, Aryloxy carbonyl-, Carboxy-, Acyloxygruppe, Carbamoyl-, Cyano-, Dialkyl- oder Diarylphosphonato-, Dialkyl- oder Diarylphosphinato-, eine Polymerkette darstellt,
 - R1 (i) eine Gruppe Alkyl, Acyl, Aryl, Alken oder Alkin, gegebenenfalls substituiert, oder (ii) einen Kohlenstoffzyklus, gesättigt oder nicht, gegebenenfalls substituiert oder aromatisch, oder (iii) einen Heterozyklus, gesättigt oder nicht, gegebenenfalls substituiert, oder eine Polymerkette darstellt, und

[0011] die Gruppen R1, R2, R'2 und R3 durch substituierte Phenyl- oder Alkylgruppen substituiert werden können, durch substituierte aromatische Gruppen oder durch die folgenden Gruppen: Oxo, Alkoxy carbonyl oder Aryloxy carbonyl (-COOR), Carboxy (-COOH), Acyloxy (-O2CR), Carbamoyl (-CONR2), Cyano (-CN), Alkyl carbonyl, Alkylaryl carbonyl, Aryl carbonyl, Arylalkyl carbonyl, Isocyanat, Phthalimido, Maleinimido, Succinimido, Amidino, Guanidino, Hydroxy (-OH), Amino (-NR2), Halogen, Allyl, Epoxy, Alkoxy (-OR), S-Alkyl, S-Aryl, Silyl, Gruppen mit hydrophilem oder ionischem Charakter, wie die Alkalalisalze von Carbonsäuren oder Alkalisalze von Sulfonsäuren, Polyoxyalkylenketten (POE, POP), kationische Substituenten (quaternäre Ammoniumsalze), wobei R eine Alkyl- oder Arylgruppe darstellt, und

2. wenigstens einmaliges Wiederholen des vorgenannten in Kontakt Bringens unter Verwendung von:
 - unterschiedlichen Monomeren zu denen des vorigen Durchgangs, und
 - statt der Vorläuferverbindung der Formel (I) das Polymer, das aus dem vorigen Durchgang hervorgegangen ist.

3. Inertmachen des Transfermittels am Ende der Polymerisation.

Vorzugsweise ist das Transfermittel der Formel (I) ein Dithiocarbonat, gewählt aus den Verbindungen der folgenden Formeln (IA), (IB) und (IC):



in denen:

- R2 und R2' (i) eine Gruppe Alkyl, Acyl, Aryl, Alken oder Alkin oder (ii) einen Kohlenstoffzyklus, gesättigt oder nicht, gegebenenfalls aromatisch, oder (iii) einen Heterozyklus, gesättigt oder nicht, darstellen, wobei diese Gruppen und Zyklen (i), (ii) und (iii) substituiert sein können,

- R1 und R1' (i) eine Gruppe Alkyl, Acyl, Aryl, Alken oder Alkin, gegebenenfalls substituiert, oder (ii) einen Kohlenstoffzyklus, gesättigt oder nicht, gegebenenfalls substituiert oder aromatisch, oder (iii) einen Heterozyklus, gegebenenfalls substituiert, eine Polymerkette darstellen, und
- p zwischen 2 und 10 liegt.

[0012] Im Laufe von Schritt 1 wird ein erster Block des Polymers hydrophil oder hydrophob entsprechend der Natur und Menge der verwendeten Monomere synthetisiert. Im Laufe von Schritt 2 wird der andere Block des Polymers synthetisiert.

[0013] Die ethylenisch ungesättigten Monomere werden gewählt aus den hydrophilen und hydrophoben Monomeren in Anteilen, die geeignet sind, um ein Blockcopolymer-Tensid zu erhalten, dessen Blöcke die charakteristischen Merkmale der Erfindung aufweisen. Gemäß dem Verfahren wird, wenn alle aufeinanderfolgenden Reaktionen im gleichen Reaktor durchgeführt werden, es im Allgemeinen bevorzugt, dass alle während eines Schritts verwendeten Monomere verbraucht sind, bevor die Polymerisation des nachfolgenden Schritts anfängt, folglich bevor die neuen Monomere eingebracht werden. Es kann jedoch vorkommen, dass die hydrophoben oder hydrophilen Monomere des vorausgegangenen Schritts während der Polymerisation des folgenden Blocks noch immer in dem Reaktor vorhanden sind. In diesem Fall stellen diese Monomere im Allgemeinen nicht mehr als 5 mol-% aller Monomere dar, und sie nehmen an der Polymerisation des folgenden Blocks teil, indem sie hydrophobe oder hydrophile Einheiten in den folgenden Block einbringen.

[0014] Die gemäß diesem Polymerisationsverfahren hergestellten Blockcopolymer-Tenside können einfache Diblock-Copolymere mit einem hydrophoben Block und einem hydrophilen Block sein oder auch Triblock-Copolymere mit entweder einem hydrophilen Block, der von zwei hydrophoben Blöcken umgeben ist, oder auch einem hydrophoben Block, der von zwei hydrophilen Blöcken umgeben ist.

[0015] Als Beispiel für hydrophobe Monomere, die zur Herstellung des hydrophoben Blocks verwendet werden können, können insbesondere die (Meth)acrylester, die Vinylester und die Vinylnitrile genannt werden.

[0016] Mit (Meth)acrylestern werden die Ester der Acrylsäure und der Methacrylsäure bezeichnet, mit hydrierten oder fluorierten Alkoholen mit C₁-C₁₂, vorzugsweise C₁-C₈. Aus den Verbindungen dieser Art können genannt werden: Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, t-Butylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat. Die bevorzugten Monomere sind die Ester von Acrylsäure mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit C₁-C₄, wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat und Butylacrylat.

[0017] Die Vinylnitrile umfassen genauer jene mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie insbesondere Acrylnitril und Methacrylnitril. Die anderen ethylenisch ungesättigten Monomere, die einzeln oder als Gemisch verwendet werden können oder mit den oben genannten Monomeren copolymerisierbar sind, sind insbesondere:

- die Vinylester von Carbonsäure, wie Vinylacetat, Vinylversatat, Vinylpropionat,
- Vinylhalogenide,
- Vinylaminamide, insbesondere Vinylformamid oder Vinylacetamid,
- ethylenisch ungesättigte Monomere, die eine sekundäre, tertiäre oder quaternäre Aminogruppe aufweisen, oder eine heterocyclische Gruppe, die Stickstoff enthält, wie zum Beispiel Vinylpyridine, Vinylimidazol, Aminoalkyl(meth)acrylate und Aminoalkyl(meth)acrylamide, wie Dimethylaminoethylacrylat oder -methacrylat, Dimethylbutylaminoethylacrylat oder -methacrylat, Dimethylaminomethyl-acrylamid oder -methacrylamid.

[0018] Es ist selbstverständlich möglich, in die Zusammensetzung der Blockcopolymere einen gewissen Anteil an hydrophoben Monomeren in den hydrophilen Block und einen gewissen Anteil an hydrophilen Monomeren in den hydrophoben Block einzubringen, sofern die Tensid-Eigenschaften und die Grenzen der molekularen Massenzahl die Glasübergangstemperatur der hydrophoben Gruppe und die Oberflächenspannung erfüllt bleiben.

[0019] Die Polymerisation des Copolymers kann in einem wässrigen Medium und/oder organischen Lösungsmittel, wie beispielsweise Tetrahydrofuran oder einem aliphatischen Alkohol mit C₁-C₈, linear, cyclisch oder verzweigt, wie Methanol, Ethanol oder Cyclohexanol, oder einem Diol, wie Ethylenglykol, durchgeführt werden. Ein alkoholisches Lösungsmittel wird genauer für den Fall empfohlen, dass die hydrophilen Monomere Acrylsäure (AA), Acrylamid (AM), 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure (AMPS) und Styrolsulfonat (SS) sind und die hydrophoben Monomere n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, t-Butylacrylat sind.

[0020] Am Ende des Schritts der kontrollierten Polymerisation kann das an einem Ende der Blockpolymer-Tensidkette befindliche Transfermittel, falls gewünscht, für die endgültige Verwendung des Copolymers inert gemacht werden. Es ist möglich, dass die Art des Reaktionsmediums für die Polymerisation (zum Beispiel pH-Bedingungen, Art der Bestandteile des Reaktionsmediums (zu polymerisierende Monomere) an sich ausreichend ist, um das Transfermittel am Ende der Polymerisation zu inaktivieren. Es ist ebenfalls möglich, dass das bei der endgültigen Verwendung des Copolymers zu behandelnde Medium auf inhärente Weise das Transfermittel inaktiviert oder neutralisiert. Falls dies für bestimmte Anwendungen erforderlich ist, wird empfohlen, die chemisch aktiven Funktionen des Mittels durch ein geeignetes chemisches Maskiermittel zu maskieren oder das Transfermittel durch eine Hydrolysereaktion, Oxidationsreaktion durch Metallkatalyse oder durch Verwendung primärer Radikale zu zerstören. In dem Fall von Xanthaten als Transfermittel wird empfohlen, diese, falls erforderlich, durch eine Behandlung des gebildeten Copolymers mittels einer Wärmebehandlung, zum Beispiel in Intervallen bei der Temperatur 80 bis 180°C in Gegenwart eines Alkanolamins, wie beispielsweise Triethanolamin, inert zu machen.

[0021] Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls das Erhalten von Blockcopolymeren, die außer ihren Eigenschaften als Tenside und als Stabilisatoren einer wässrigen Lösung die Oberflächenspannung von Wasser senken, die Bildung von Mizellen und/oder kleinen Bläschen in Suspension in Wasser, in deren Innern eine chemische Reaktion durchgeführt werden kann oder die einen Wirkstoff einschließen können, bewirken.

[0022] Die Erfindung betrifft ebenfalls die Verwendung der vorgenannten Blockcopolymere als Haftungsprodukte. Sie sind ebenfalls als Benetzungsmittel oder Hydrophilisierungsmittel für das Streichen mehr oder weniger hydrophober Oberflächen mit permanenter Wirkung nach Spülen verwendbar. Vorzugsweise können die Polymere im Allgemeinen in einer Menge zwischen 0,1 und 10 Gew.-% bezogen auf das wässrige Medium verwendet werden. Die Blockcopolymere gemäß der Erfindung weisen insbesondere den Vorteil auf, das Haftungsvermögen von Farben auf hydrophoben Substraten, wie beispielsweise Substraten aus Kunststoff, zu verbessern und die Haftung von Fasern und Trägern aus Kunststoff an Verbindungen, die aus wässrigen Dispersionen hervorgehen (Zement, Spachtelmassen), zu vergrößern. Bei dieser bestimmten Anwendung als Haftmittel wird empfohlen, 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% an Copolymer bezogen auf das Gesamtgewicht der Farbe zu verwenden. Bei der Anwendung als Benetzungsmittel in wässriger Lösung wird empfohlen, eine Menge von 0,01 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-% an Copolymer bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung zu verwenden.

[0023] Die Blockcopolymere gemäß der Erfindung sind ebenfalls Promotoren für herkömmliche Reinigungsmittel, wie Alkylsulfonatbenzole, wenn sie in Verbindung mit den Letztgenannten in einer Menge von vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gewicht an Reinigungsmittel verwendet werden.

[0024] In dem bestimmten Fall eines Blockcopolymers Butylpolyacrylat/Polyacrylsäure, bezeichnet p(BA)-b-p(AA), gemäß der Erfindung wird das folgende Spektrum an Eigenschaften erhalten, indem die Massenverhältnisse p(BA)/p(AA) wie folgt verändert werden:

Eigenschaften als Tensid und als Stabilisator einer wässrigen Lösung:

p(BA)/p(AA) zwischen 10/90 und 40/60;

Bildung von Bläschen:

p(BA)/p(AA) zwischen 70/30 und 80/20; und

Promotor für Haftungsvermögen und Benetzungsmittel:

p(BA)/p(AA) zwischen 70/30 und 40/60.

[0025] Am Ende des Schritts der kontrollierten Polymerisation kann das an einem Ende der Blockpolymer-Tensidkette befindliche Transfermittel auf jede geeignete Weise chemisch inert gemacht werden. Die Inertisierung des Transfermittels kann für einige Anwendungen vorteilhaft sein. Es wird somit empfohlen, die aktiven chemischen Funktionen des Mittels durch ein geeignetes chemisches Maskiermittel zu maskieren oder das Transfermittel durch eine Hydrolysereaktion, Oxidationsreaktion durch Metallkatalyse oder durch Verwendung primärer Radikale zu zerstören.

[0026] Nun werden konkrete Beispiele der Erfindung vorgestellt.

[0027] In den folgenden Beispielen:

- stellt Mn die mittlere molekulare Massenzahl Mn von Polymeren dar, Mn wird in Polystyrol-Äquivalenten (g/mol) ausgedrückt;
- stellt Mw die mittlere Molmasse in Gewicht (g/mol) dar,
- stellt Mw/Mn den Polydispersitätsindex dar,

– werden die Polymere vor der Hydrolyse mittels Chromatographie (GPC) mit THF als Lösungsmittel für die Flution analysiert.

[0028] Die folgenden Beispiele zeigen die Herstellung von Diblockcopolymer-Tensiden gemäß der Erfindung:

Beispiel 1: Herstellung eines Diblockpolymers 50/50 in Gewicht p(BA)-b-p(AA) (Butylpolyacrylat/Polyacrylsäure) mit einem reaktiven Ende der Art Xanthat

[0029] In einen Reaktor, der mit einem Magnetrührer und einer Rückflusskolonne ausgestattet ist und 160 g Aceton aufweist, wird die folgende Mischung eingebracht:

- 3,04 g S-Ethylpropionyl O-Ethyldithiocarbonat (Xanthat)
- 21,24 g Isopropanol und
- 0,82 g Azo-bis-isobutyronitril (AIBN).

[0030] Die Mischung wird dann gerührt und bei 70°C im Rückfluss gehalten. Es werden 66 g Acrylsäure (AA) und 15 g Wasser nach und nach für 3 Stunden hinzugefügt. Dann werden 0,41 g Azo-bis-isobutyronitril nach einer Stunde des Hinzufügens zugefügt, anschließend werden noch einmal 0,41 g Azo-bis-isobutyronitril nach einer zweiten Stunde des Hinzufügens zugefügt. Sobald das Hinzufügen von Acrylsäure beendet ist, wird die Polymerisation für eine weitere Stunde andauern gelassen. Eine Menge von 0,20 g des Reaktionsgemischs wird als Probe des PAA-Homopolymers entnommen.

[0031] Die Temperatur wird anschließend durch Hinzufügen von 560 g Aceton auf 65°C abgesenkt. Es werden nach und nach 140 g Butylacrylat (BA) für 3 Stunden hinzugefügt, wobei die Temperatur auf 65°C gehalten wird. Es werden zu Beginn des Hinzufügens von BA 0,40 g AIBN hinzugefügt. Die Reaktion wird für weitere 3 Stunden andauern gelassen. Das Reaktionsgemisch wird abkühlen gelassen, und die Lösungsmittel werden praktisch vollständig mittels eines Rotavaps (Rotationsverdampfer) entfernt. Der erhaltene Rest wird in Wasser dispergiert und lyophilisiert. Die Polymere werden durch kernmagnetische Resonanz (NMR) von Kohlenstoff 13 und durch das Messen des Säuregehalts analysiert.

[0032] Die molekulare Massenzahl des Copolymers beträgt 15 000.

[0033] Die Glasübergangstemperatur des hydrophoben Blocks beträgt –54°C.

[0034] Die Oberflächenspannung beträgt 55 mN/m bei 10⁻⁴ mol/l.

Beispiel 2: Herstellung eines Diblockpolymers 70/30 in Gewicht p(BA)-b-p(AA) (Butylpolyacrylat/Polyacrylsäure) mit einem reaktiven Ende der Art Xanthat

[0035] In einen Reaktor, der mit einem Magnetrührer und einer Rückflusskolonne ausgestattet ist und 160 g Aceton aufweist, wird unter Stickstoffatmosphäre die folgende Mischung eingebracht:

- 0,61 g S-Ethylpropionyl O-Ethyldithiocarbonat (Xanthat)
- 4,25 g Isopropanol und
- 0,16 g Azo-bis-isobutyronitril.

[0036] Die Mischung wird dann gerührt und bei 70°C im Rückfluss gehalten. Es werden 13,2 g Acrylsäure (AA) und 30,3 g Wasser nach und nach für 3 Stunden hinzugefügt. Dann werden 0,08 g Azo-bis-isobutyronitril nach einer Stunde des Hinzufügens zugefügt, anschließend werden noch einmal 0,08 g Azo-bis-isobutyronitril nach einer zweiten Stunde des Hinzufügens zugefügt. Sobald das Hinzufügen von Acrylsäure beendet ist, wird die Polymerisation für eine weitere Stunde andauern gelassen. Eine Menge von 4,1 g des Reaktionsgemischs wird als Probe des PAA-Homopolymers entnommen.

[0037] Die Temperatur wird anschließend durch Hinzufügen von 112 g Aceton auf 65°C abgesenkt. Es werden nach und nach 28 g Butylacrylat (BA) für 3 Stunden hinzugefügt, wobei die Temperatur auf 65°C gehalten wird. Es werden zu Beginn des Hinzufügens von BA 0,08 g AIBN hinzugefügt. Die Stickstoffentlüftung wird gestoppt und die Reaktion wird für weitere 12 Stunden andauern gelassen. Das Reaktionsgemisch wird abkühlen gelassen, und die Lösungsmittel werden praktisch vollständig mittels eines Rotavaps (Rotationsverdampfer) entfernt. Der erhaltene Rest wird in Wasser dispergiert und lyophilisiert. Die Polymere werden durch kernmagnetische Resonanz (NMR) von Kohlenstoff 13 und durch das Messen des Säuregehalts analysiert.

[0038] Die molekulare Massenzahl des Copolymers beträgt 15 000.

[0039] Die Glasübergangstemperatur des hydrophoben Blocks beträgt –54°C.

[0040] Die Oberflächenspannung beträgt 52 mN/m bei 10^{-4} mol/l.

Beispiel 3: Herstellung eines Diblockpolymers 60/40 in Gewicht p(BA)-b-p(AA) mit einem reaktiven Ende der Art Xanthat

[0041] In einen Reaktor, der mit einem Magnetrührer und einer Rückflusskolonne ausgestattet ist und 160 g Aceton aufweist, wird die folgende Mischung eingebracht:

- 1,53 g S-Ethylpropionyl O-Ethyldithiocarbonat (Xanthat)
- 10,72 g Isopropanol und
- 0,42 g Azo-bis-isobutyronitril (AIBN).

[0042] Die Mischung wird dann gerührt und bei 70°C im Rückfluss gehalten. Es werden 44,0 g Acrylsäure (AA) und 75,4 g Wasser nach und nach für 3 Stunden hinzugefügt. Dann werden 0,21 g Azo-bis-isobutyronitril nach einer Stunde des Hinzufügens zugefügt, anschließend werden noch einmal 0,21 g Azo-bis-isobutyronitril nach einer zweiten Stunde des Hinzufügens zugefügt. Sobald das Hinzufügen von Acrylsäure beendet ist, wird die Polymerisation für eine weitere Stunde andauern gelassen. Eine Menge von 10,98 g des Reaktionsgemischs wird als Probe des PAA-Homopolymers entnommen.

[0043] Die Temperatur wird anschließend durch Hinzufügen von 280 g Aceton auf 65°C abgesenkt. Es werden nach und nach 60 g Butylacrylat (BA) für 3 Stunden hinzugefügt, wobei die Temperatur auf 65°C gehalten wird. Es werden zu Beginn des Hinzufügens von BA 0,20 g AIBN hinzugefügt. Die Stickstoffentlüftung wird gestoppt und die Reaktion wird für weitere 12 Stunden andauern gelassen. Das Reaktionsgemisch wird abkühlen gelassen, und die Lösungsmittel werden praktisch vollständig mittels eines Rotavaps (Rotationsverdampfer) entfernt. Der erhaltene Rest wird in Wasser dispergiert und lyophilisiert. Die Polymere werden durch kernmagnetische Resonanz (NMR) von Kohlenstoff 13 und durch das Messen des Säuregehalts analysiert.

[0044] Die molekulare Massenzahl des Copolymers beträgt 15 000.

[0045] Die Glasübergangstemperatur des hydrophoben Blocks PBA beträgt –54°C und 105°C für den Block PAA.

[0046] Die Oberflächenspannung beträgt 58,8 mN/m bei 10^{-4} mol/l.

Beispiel 4: Herstellung eines Diblockpolymers 80/20 in Gewicht p(BA)-b-p(AA) (Butylpolyacrylat/Polyacrylsäure) mit einem reaktiven Ende der Art Xanthat

[0047] In einen Reaktor, der mit einem Magnetrührer und einer Rückflusskolonne ausgestattet ist und 160 g Aceton aufweist, wird die folgende Mischung eingebracht:

- 0,61 g S-Ethylpropionyl O-Ethyldithiocarbonat (Xanthat)
- 4,21 g Isopropanol und
- 0,16 g Azo-bis-isobutyronitril (AIBN).

[0048] Die Mischung wird dann gerührt und bei 70°C im Rückfluss gehalten. Es werden 8,80 g Acrylsäure (AA) und 30,35 g Wasser nach und nach für 3 Stunden hinzugefügt. Dann werden 0,08 g Azo-bis-isobutyronitril nach einer Stunde des Hinzufügens zugefügt, anschließend werden noch einmal 0,08 g Azo-bis-isobutyronitril nach einer zweiten Stunde des Hinzufügens zugefügt. Sobald das Hinzufügen von Acrylsäure beendet ist, wird die Polymerisation für eine weitere Stunde andauern gelassen. Eine Menge von 3,7 g des Reaktionsgemischs wird als Probe des PAA-Homopolymers entnommen.

[0049] Die Temperatur wird anschließend durch Hinzufügen von 112 g Aceton auf 65°C abgesenkt. Es werden nach und nach 32 g Butylacrylat (BA) für 3 Stunden hinzugefügt, wobei die Temperatur auf 65°C gehalten wird. Es werden zu Beginn des Hinzufügens von BA 0,08 g AIBN hinzugefügt. Die Stickstoffentlüftung wird gestoppt, und die Reaktion wird für weitere 12 Stunden andauern gelassen. Das Reaktionsgemisch wird abkühlen gelassen, und die Lösungsmittel werden praktisch vollständig mittels eines Rotavaps (Rotationsverdampfer) entfernt. Der erhaltene Rest wird in Wasser dispergiert und lyophilisiert. Die Polymere werden durch kernmagnetische Resonanz (NMR) von Kohlenstoff 13 und durch das Messen des Säuregehalts analysiert.

[0050] Die molekulare Massenzahl des Copolymers beträgt 15 000.

[0051] Die Glasübergangstemperatur des hydrophoben Blocks PBA beträgt –54°C und 105°C für den Block PAA.

Beispiel 5: Herstellung eines Diblockpolymers 55/45 in Gewicht p(BA)-b-p(AA) (Butylpolyacrylat/Polyacrylsäure) mit einem reaktiven Ende der Art Xanthat

[0052] In einen Reaktor, der mit einem Magnetrührer und einer Rückflusskolonne ausgestattet ist und 160 g Aceton aufweist, wird die folgende Mischung eingebracht:

- 0,61 g S-Ethylpropionyl O-Ethyldithiocarbonat (Xanthat)
- 4,31 g Isopropanol und
- 0,17 g Azo-bis-isobutyronitril (AIBN).

[0053] Die Mischung wird dann gerührt und bei 70°C im Rückfluss gehalten. Es werden 19,80 g Acrylsäure (AA) und 30,31 g Wasser nach und nach für 3 Stunden hinzugefügt. Dann werden 0,08 g Azo-bis-isobutyronitril nach einer Stunde des Hinzufügens zugefügt, anschließend werden noch einmal 0,08 g Azo-bis-isobutyronitril nach einer zweiten Stunde des Hinzufügens zugefügt. Sobald das Hinzufügen von Acrylsäure beendet ist, wird die Polymerisation für eine weitere Stunde andauern gelassen. Eine Menge von 4,76 g des Reaktionsgemischs wird als Probe des PAA-Homopolymers entnommen.

[0054] Die Temperatur wird anschließend durch Hinzufügen von 112 g Aceton auf 65°C abgesenkt. Es werden nach und nach 22 g Butylacrylat (BA) für 3 Stunden hinzugefügt, wobei die Temperatur auf 65°C gehalten wird. Es werden zu Beginn des Hinzufügens von BA 0,08 g AIBN hinzugefügt. Die Stickstoffentlüftung wird gestoppt, und die Reaktion wird für weitere 12 Stunden andauern gelassen. Das Reaktionsgemisch wird abkühlen gelassen, und die Lösungsmittel werden praktisch vollständig mittels eines Rotavaps (Rotationsverdampfer) entfernt. Der erhaltene Rest wird in Wasser dispergiert und lyophilisiert. Die Polymere werden durch kernmagnetische Resonanz (NMR) von Kohlenstoff 13 und durch das Messen des Säuregehalts analysiert.

[0055] Die molekulare Massenzahl des Copolymers beträgt 15 000.

[0056] Die Glasübergangstemperatur des hydrophoben Blocks PBA beträgt –54°C und 105°C für den Block PAA.

[0057] Die Oberflächenspannung beträgt 58,0 mN/m bei 10^{-4} mol/l.

Beispiel 6: Herstellung eines Diblockpolymers mit einem Gewichtsverhältnis p(BA)/p(AM) 60/40 p(BA)₃₀₀₀-b-p(AM)₂₀₀₀ (Butylpolyacrylat-Polyacrylamid) mit einem reaktiven Ende der Art Xanthat

[0058]

1) Schritt 1: Synthese des Monoblocks p(BA)₃₀₀₀-X (X = Xanthat)

Zusammensetzung des Reaktionsgemischs:

Tetrahydrofuran	66,38 g.
Butylacrylat	24,00 g.
S-Ethylpropionyl (O-Ethyldithiocarbonat)	1,664 g.
AIBN (Azo-bis-isobutyronitril)	0,263 g.

[0059] Die oben genannten Zutaten werden in einen 250-ml-Polymerisationsreaktor, der mit einem Magnetrührer ausgestattet ist, geladen. Die Reaktion wird unter trockener Stickstoffatmosphäre für 20 Minuten durchgeführt, dann wird das Reaktionsgemisch auf 60°C erwärmt und für 20 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Es werden von Zeit zu Zeit kleine Mengen an Proben des Polymers entnommen, um den Umsatz zu kontrollieren. Der Gehalt an Feststoff beträgt 28,09%.

2) Schritt 2: Synthese des Diblocks p(BA)₃₀₀₀-b-p(AM)₂₀₀₀-X

Zusammensetzung des Reaktionsgemischs:

Tetrahydrofuran	63,00 g.
Acrylamid	16,00 g.
AIBN (Azo-bis-isobutyronitril)	0,263 g.

[0060] Die oben genannten Zutaten werden unter trockener Stickstoffatmosphäre für 20 Minuten in einen tro-

ckenen Behälter geladen, dann mittels einer Spritze mit 2 Spitzen in den Polymerisationsreaktor übertragen. Am Ende der Übertragung wird das Reaktionsgemisch dann auf 60°C geheizt und für 20 Stunden bei dieser Temperatur gehalten.

[0061] Es werden von Zeit zu Zeit kleine Mengen an Proben des Polymers entnommen, um den Umsatz zu kontrollieren. Der Gehalt an Feststoff beträgt 24,59%.

[0062] Das Reaktionsgemisch wird abkühlen gelassen, und die Lösungsmittel werden praktisch vollständig mittels eines Rotavapors (Rotationsverdampfer) entfernt.

[0063] Die molekulare Massenzahl des Copolymers beträgt 5 000.

[0064] Die Glasübergangstemperatur des hydrophoben Blocks PBA beträgt -54°C und q165°C für den Block PAM.

[0065] Die Oberflächenspannung beträgt 58 mN/m.

Beispiel 7: Herstellung eines Diblockpolymers mit einem Gewichtsverhältnis p(BA)/p(AA) 80/20 p(BA)₄₀₀₀-b-p(AA)₁₀₀₀ (Butylpolyacrylat-Polyacrylsäure) mit einem reaktiven Ende der Art Xanthat in Ethanol

[0066]

1) Schritt 1: Synthese des Monoblocks p(BA)₄₀₀₀-X

Zusammensetzung des Reaktionsgemischs:

Ethanol	79,00 g.
Butylacrylat	32,00 g.
S-Ethylpropionyl (O-Ethyldithiocarbonat)	1,664 g.
AIBN (Azo-bis-isobutyronitril)	0,263 g.

[0067] Die oben genannten Zutaten werden in einen 250-ml-Polymerisationsreaktor, der mit einem Magnetrührer ausgestattet ist, geladen. Die Reaktion wird unter trockener Stickstoffatmosphäre für 20 Minuten durchgeführt, dann wird das Reaktionsgemisch auf 60°C erwärmt und für 20 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Es werden von Zeit zu Zeit kleine Mengen an Proben des Polymers entnommen, um den Umsatz zu kontrollieren. Der Gehalt an Feststoff beträgt 30,04%.

2) Schritt 2: Synthese des Diblocks p(BA)₄₀₀₀-b-p(AA)₁₀₀₀-X

Zusammensetzung des Reaktionsgemischs:

Ethanol	19,00 g.
Acrylsäure	8,00 g.
AIBN (Azo-bis-isobutyronitril)	0,066 g.

[0068] Die oben genannten Zutaten werden unter trockener Stickstoffatmosphäre für 20 Minuten in einen trockenen Behälter geladen, dann mittels einer Spritze mit 2 Spitzen in den Polymerisationsreaktor übertragen. Am Ende der Übertragung wird das Reaktionsgemisch dann auf 60°C geheizt und für 20 Stunden bei dieser Temperatur gehalten.

[0069] Es werden von Zeit zu Zeit kleine Mengen an Proben des Polymers entnommen, um den Umsatz zu kontrollieren. Der Gehalt an Feststoff beträgt 30%.

[0070] Das Reaktionsgemisch wird abkühlen gelassen, und die Lösungsmittel werden praktisch vollständig mittels eines Rotavapors (Rotationsverdampfer) entfernt.

[0071] Die molekulare Massenzahl des Copolymers beträgt 5 000.

[0072] Die Glasübergangstemperatur des hydrophoben Blocks PBA beträgt -54°C und 105°C für den Block pAA.

Beispiel 8: Herstellung eines Diblocks p(BA)₇₅₀₀-b-P(AA)₇₅₀₀-X mit einem Gewichtsverhältnis p(BA)/p(AA) 50/50

[0073]

A) Schritt 1: Synthese des Monoblocks p(BA)₇₅₀₀-X

Zusammensetzung des Reaktionsgemischs:

Tetrahydrofuran	48,00 g.
Butylacrylat	20,00 g.
S-Ethylpropionyl O-Ethyldithiocarbonat	0,555 g.
AIBN (Azo-bis-isobutyronitril)	0,088 g.

[0074] Die oben genannten Zutaten werden in einen 250-ml-Polymerisationsreaktor, der mit einem Magne-trührer ausgestattet ist, geladen. Die Reaktion wird unter trockener Stickstoffatmosphäre für 20 Minuten durchgeführt, dann wird das Reaktionsgemisch auf 60°C erwärmt und für 20 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Es werden von Zeit zu Zeit kleine Mengen an Proben des Polymers entnommen, um den Umsatz zu kontrollieren. Der Gehalt an Feststoff beträgt 30,2%.

B) Schritt 2: Synthese des Diblocks p(BA)₇₅₀₀-b-P(AA)₇₅₀₀-X

Zusammensetzung des Reaktionsgemischs:

Tetrahydrofuran	47,00 g.
Acrylsäure	20,00 g.
AIBN (Azo-bis-isobutyronitril)	0,088 g.

[0075] Die oben genannten Zutaten werden unter trockener Stickstoffatmosphäre für 20 Minuten in einen trockenen Behälter geladen, dann mittels einer Spritze mit 2 Spitzen in den Polymerisationsreaktor übertragen. Am Ende der Übertragung wird das Reaktionsgemisch dann auf 60°C geheizt und für 20 Stunden bei dieser Temperatur gehalten.

[0076] Es werden von Zeit zu Zeit kleine Mengen an Proben des Polymers entnommen, um den Umsatz zu kontrollieren. Der Gehalt an Feststoff beträgt 30%.

[0077] Das Reaktionsgemisch wird abkühlen gelassen, und die Lösungsmittel werden praktisch vollständig mittels eines Rotavaps (Rotationsverdampfer) entfernt.

[0078] Die molekulare Massenzahl des Copolymers beträgt 15 000.

[0079] Die Glasübergangstemperatur des hydrophoben Blocks p(BA) beträgt –54°C und 105°C für den Block p(AA).

[0080] Die Oberflächenspannung beträgt 55 mN/m.

Beispiel 9: Synthese des Diblocks p(BA)₁₀₀₀-b-p(AA)₄₀₀₀-X mit einem Gewichtsverhältnis p(BA)/p(AA) 80/20

A) Schritt 1: Synthese des Monoblocks p(BA)₁₀₀₀-X

[0081] Die Vorgehensweise aus Schritt A) aus Beispiel 8 wird genau wiederholt, mit der Ausnahme, dass das folgende Reaktionsgemisch verwendet wird:

Tetrahydrofuran	23,00 g.
Butylacrylat	8,00 g.
S-Ethylpropionyl O-Ethyldithiocarbonat	1,664 g.
AIBN (Azo-bis-isobutyronitril)	0,263 g.

[0082] Der Gehalt an Feststoffen beträgt 30,2%.

B) Schritt 2: Synthese des Diblocks p(BA)₁₀₀₀-b-p(AA)₄₀₀₀-X

[0083] Die Vorgehensweise aus Schritt B) aus Beispiel 8 wird genau wiederholt, mit der Ausnahme, dass das folgende Reaktionsgemisch verwendet wird:

Tetrahydrofuran	75,00 g.
Acrylsäure	32,00 g.
AIBN (Azo-bis-isobutyronitril)	0,263 g.

[0084] Das Reaktionsgemisch wird abkühlen gelassen, und die Lösungsmittel werden praktisch vollständig mittels eines Rotavapors (Rotationsverdampfer) entfernt.

[0085] Die molekulare Massenzahl des Copolymers beträgt 5 000.

[0086] Die Glasübergangstemperatur des hydrophoben Blocks pBA beträgt –54°C und 105°C für den Block pAA.

[0087] Die Oberflächenspannung beträgt 45,11 mN/m.

Beispiel 10: Synthese des Diblocks p(BA)₂₀₀₀-b-p(AM)₃₀₀₀-X mit einem Gewichtsverhältnis p(BA)/p(AM) 40/60

A) Schritt 1: Synthese des Monoblocks p(BA)₁₀₀₀-X

[0088] Die Vorgehensweise aus Schritt A) aus Beispiel 8 wird genau wiederholt, mit der Ausnahme, dass das folgende Reaktionsgemisch verwendet wird:

Tetrahydrofuran	30,00 g.
Butylacrylat	16,00 g.
S-Ethylpropionyl O-Ethyldithiocarbonat	1,664 g.
AIBN (Azo-bis-isobutyronitril)	0,263 g.

[0089] Der Gehalt an Feststoff beträgt 37,4%.

B) Schritt 2: Synthese des Diblocks p(BA)₂₀₀₀-b-p(AA)₃₀₀₀-X

[0090] Die Vorgehensweise aus Schritt B) aus Beispiel 8 wird genau wiederholt, mit der Ausnahme, dass das folgende Reaktionsgemisch verwendet wird:

Tetrahydrofuran	100,00 g.
Acrylamid	24,00 g.
AIBN (Azo-bis-isobutyronitril)	0,263 g.

[0091] Das Reaktionsgemisch wird abkühlen gelassen, und die Lösungsmittel werden praktisch vollständig mittels eines Rotavapors (Rotationsverdampfer) entfernt.

[0092] Die molekulare Massenzahl des Copolymers beträgt 5 000.

[0093] Die Glasübergangstemperatur des hydrophoben Blocks p(BA) beträgt –54°C und 165°C für den Block p(AM).

[0094] Die Oberflächenspannung beträgt 52 mN/m.

Beispiel 11: Schritt des Abbaus von Thiocarbonylthio (Dithiocarbonat oder Xanthat) am Ende der Kette von Copolymeren

[0095] Dieser Schritt des Abbaus ist allgemeiner Art und wird auf alle Copolymeren aus den Beispielen 1 bis 10 angewendet:

Zu einer Lösung zu 6 g eines Copolymers wie aus irgendeinem der Beispiele 1 bis 10 zu 30 Gew.-% in Tetrahydrofuran werden 0,09 g Triethanolamin in einen mit einem Magnetrührer ausgestatteten abgedichteten Behälter hinzugefügt. Der Behälter wird gerührt und in einem Olband für 16 Stunden auf 160°C erwärmt. Das inert gemachte Polymer wird mittels ¹³C-NMR charakterisiert. Das Verhältnis an Gruppen C=S bei 216 ppm zu Gruppen C=O in dem Polymer bei 176 ppm sinkt als Funktion der Reaktionszeit. Am Ende der Reaktion sind die Gruppen C=S verschwunden.

Patentansprüche

1. Blockcopolymer-Tensid, welches wenigstens einen hydrophilen Block und wenigstens einen hydrophoben Block aufweist und hergestellt ist durch ein Herstellungsverfahren, das lebend genannt wird, mittels eines Transfermittels, wobei
- der hydrophile Block erhalten wird, indem wenigstens ein Monomer, gewählt aus Acrylsäure und Acrylamid, verwendet wird, und
 - das Copolymer aufweist:
 - eine molekulare Massenzahl zwischen 1.000 und 50.000, vorzugsweise zwischen 2.000 und 20.000, noch bevorzugter zwischen 4.000 und 16.000
 - eine Glasübergangstemperatur des hydrophoben Blocks von weniger als 30°C, vorzugsweise weniger als 25°C, und mehr als –100°C, und
 - eine Oberflächenspannung von weniger als 60 Millinewton pro Meter (mN/m), vorzugsweise weniger als 50 mN/m, gemessen bei einer Konzentration in demineralisiertem Wasser von weniger als oder gleich 10⁻⁴ mol/l, bei 20°C und unter Atmosphärendruck.

2. Blockcopolymer-Tensid gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Transfermittel aus den Dithioestern, Thioether-Thionen, Dithiocarbamaten und den Xanthaten gewählt ist.

3. Verfahren zur Herstellung eines Copolymers wie in Anspruch 1 definiert, dadurch gekennzeichnet, dass das Blockcopolymer mittels eines Verfahrens hergestellt ist, das die folgenden Schritte aufweist:

a) das in Kontakt Bringen von:

- wenigstens einem ethylenisch ungesättigten Monomer,
- wenigstens einer Quelle von freien Radikalen, und
- wenigstens einem Transfermittel der Formel (I)

S

C - S - R1 (I)

/

R

in welcher

– R eine Gruppe R20-, R2R'2N- oder R3 darstellt, wobei:

R2 und R'2, identisch oder verschieden, eine Gruppe (i) Alkyl, Acyl, Aryl, Alken oder Alkin oder einen Kohlenstoffzyklus (ii), gesättigt oder nicht, gegebenenfalls aromatisch, oder einen Heterozyklus (iii), gesättigt oder nicht, darstellen, wobei diese Gruppen und Zyklen (i), (ii) und (iii) substituiert sein können,

– R3 Wasserstoff, Chlor, eine Alkyl-, Aryl-, Alken- oder Alkingruppe, einen (Hetero)Zyklus, gesättigt oder nicht, gegebenenfalls substituiert, eine Alkylthio-, Alkoxycarbonyl-, Aryloxy carbonyl-, Carboxy-, Acyloxygruppe, Carbamoyl-, Cyano-, Dialkyl- oder Diarylphosphonato-, Dialkyl- oder Diarylphosphinato-, eine Polymerkette darstellt,

– R1 eine Gruppe (i) Alkyl, Acyl, Aryl, Alken oder Alkin, gegebenenfalls substituiert, oder einen Kohlenstoffzyklus (ii), gesättigt oder nicht, gegebenenfalls substituiert oder aromatisch, oder einen Heterozyklus (iii), gesättigt oder nicht, gegebenenfalls substituiert, oder eine Polymerkette darstellt, und

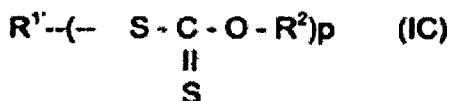
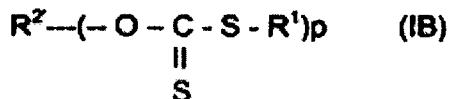
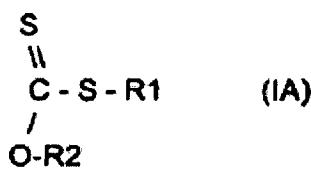
b) wenigstens einmaliges Wiederholen des vorgenannten in Kontakt Bringens unter Verwendung von:

- unterschiedlichen Monomeren des vorigen Durchgangs, und
- statt der Vorläuferverbindung der Formel (I) das Polymer, das aus dem vorigen Durchgang hervorgegangen ist.

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren des Weiteren den folgenden Schritt aufweist:

c) Inertmachen des Transfermittels am Ende der Polymerisation.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Transfermittel der Formel (I) ein Dithiocarbonat ist, gewählt aus den Verbindungen der folgenden Formeln (IA), (IB) und (IC):



in denen:

- R2 und R2' eine Gruppe (i) Alkyl, Acyl, Aryl, Alken oder Alkin oder einen Kohlenstoffzyklus (ii), gesättigt oder nicht, gegebenenfalls aromatisch, oder einen Heterozyklus (iii), gesättigt oder nicht, darstellen, wobei diese Gruppen und Zyklen (i), (ii) und (iii) substituiert sein können,
- R1 und R1' eine Gruppe (i) Alkyl, Acyl, Aryl, Alken oder Alkin, gegebenenfalls substituiert, oder einen Kohlenstoffzyklus (ii), gesättigt oder nicht, gegebenenfalls substituiert oder aromatisch, oder einen Heterozyklus (iii), gegebenenfalls substituiert, eine Polymerkette darstellen, und
- p zwischen 2 und 10 liegt.

6. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt 3 das Maskieren der aktiven chemischen Funktionen des Transfermittels mit Hilfe eines Maskierungsmittels oder die Zerstörung des Transfermittels durch eine Hydrolysereaktion, metallkatalytische Oxidation oder durch Verwendung von primären Radikalen aufweist.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrophoben Monomere gewählt sind aus:

- den Ester von Acrylsäure und von Methacrylsäure mit hydrogenierten oder fluorierten Alkoholen mit C₁-C₁₂, vorzugsweise C₁-C₈; wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, t-Butylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat,
- den Vinylnitrilen mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie Acrylnitril und Methacrylnitril,
- den Vinylestern von Carbonsäure, wie Vinylacetat, Vinylversatat, Vinylpropionat,
- den Vinylhalogeniden,
- den Amiden von Vinylamin, insbesondere Vinylformamid oder Vinylacetamid, und
- den ethylenisch ungesättigten Monomeren, welche eine sekundäre, tertiäre oder quarternäre Aminogruppe, oder eine heterozyklische Gruppe, die Stickstoff enthält, aufweist, wie zum Beispiel die Vinylpyridine, Vinylimidazol, die Aminoalkyl(meth)acrylate und die Aminoalkyl(meth)acrylamide, wie Dimethylaminoethylacrylat oder -methacrylat, Diteriobutylaminoethylacrylat oder -methacrylat, Dimethylaminomethylacrylamid oder -methacrylamid.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrophoben Monomere gewählt sind aus den Ester der Acrylsäure mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit C₁-C₄, wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat und Butylacrylat.

9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 3 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation des Copolymers in Tetrahydrofuran oder einem aliphatischen Alkohol mit C₁-C₈, linear, zyklisch oder verzweigt, durchgeführt wird.

10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkohol Methanol, Ethanol, Cyclohexanol oder Ethylenglykol ist und das hydrophile Monomer Acrylsäure (AA), Acrylamid (AM) ist.

11. Verwendung in einem wässrigen Medium von Blockcopolymeren wie in Anspruch 1 oder 2 definiert als Haftvermittler, Netzmittel oder Hydrophilisierungsmittel, in einer Menge zwischen 0,1 und 10 Gew.-% bezogen auf das wässrige Medium.

12. Verwendung von Blockcopolymeren wie in Anspruch 1 definiert für die Verbesserung der Haftung von Farben auf hydrophoben Trägern, in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% an

Copolymer bezogen auf das Gesamtgewicht der Farbe.

13. Verwendung von Blockcopolymeren wie in Anspruch 1 oder 2 definiert als Netzmittel in wässriger Lösung, mit einer Menge von 0,01 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-% an Copolymer bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung.

14. Verwendung von Blockcopolymeren wie in Anspruch 1 oder 2 definiert als Promotor für Reinigungsmittel.

15. Verwendung von Blockcopolymeren gemäß Anspruch 14 in Verbindung mit einem Reinigungsmittel, mit einer Menge von vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen