



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 21 194 T2 2006.03.09

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 153 043 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 21 194.8

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/EP99/06924

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 969 724.6

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 00/18807

(86) PCT-Anmeldetag: 18.09.1999

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 06.04.2000

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 14.11.2001

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 13.10.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 09.03.2006

(51) Int Cl.⁸: C08F 4/00 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

98810979 29.09.1998 EP

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(73) Patentinhaber:

Ciba Speciality Chemicals Holding Inc., Basel, CH

(72) Erfinder:

KRAMER, Andreas, CH-3186 Düdingen, CH;
MÜHLEBACH, Andreas, CH-5070 Frick, CH; RIME,
François, CH-2800 Delemont, CH

(74) Vertreter:
Zumstein & Klingseisen, 80331 München

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYMEREN ENTHALTEND ENDSTÄNDIGE N-0 GRUPPEN

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] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren, enthaltend N → O-Endgruppen und Zusammensetzungen, umfassend Polymere erhalten durch dieses Verfahren.

[0002] Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung von Polymeren charakterisiert durch einen geringen Polydispersitätsbereich, bevorzugt einen Polydispersitätsbereich, der geringer als 3 ist, und eine verbesserte Monomer-zu-Polymer-Umsatzleistung. Insbesondere betrifft diese Erfindung ein stabiles, durch freie Radikale gestartetes Polymerisationsverfahren mittels der ATRP-Methode (Atom Transfer Radikal Polymerisation), das Homopolymere, Random-Copolymere, Blockcopolymere, Multiblockcopolymere und Ppropfcopolymere, die einen geringen Polydispersitätsbereich und vorher festgelegte Molekulargewichte aufweisen, erzeugt.

[0003] Polymere oder Copolymere, hergestellt gemäß einer herkömmlichen freien radikalischen Polymerisationsreaktion, weisen inhärent breite Molekulargewichtsverteilungen und einen Polydispersitätsbereich, der im Allgemeinen größer als 3 ist, auf. Dies ist durch die Tatsache erklärbar, dass die Halbwertszeit der meisten freien Radikal-Initiatoren relativ lang ist und von einigen Minuten bis zu Stunden reicht. Polymerkettenreaktionen werden gestartet zu unterschiedlichen Zeitpunkten, die den Initiatoren ermöglichen, wachsende Ketten unterschiedlicher Längen zu jeder Zeit während des Polymerisationsprozesses zu erzeugen. Außerdem können die Wachstumsketten miteinander mittels Nebenreaktionen durch freie Radikale, bekannt als Kombination und Disproportionierung, reagieren. Diese beiden sind irreversible Kettenabbruchsreaktionsschritte. Die Bildung von Ketten unterschiedlicher Längen wird zu verschiedenen Zeitpunkten während der Reaktion abgebrochen und ergibt Polymere sehr unterschiedlicher, d.h. von sehr kurzen bis extrem langen, Kettenlängen und breite Polydispersitätsbereiche. Wann immer eine einheitliche Molekulargewichtsverteilung in einem freien radikalischen Polymerisationsverfahren gewünscht ist, wird das Wachstum der Polymerketten gleichzeitig gestartet, um einen Abbruch zu unterschiedlichen Zeitpunkten zu vermeiden.

[0004] Daher ist jedes herkömmliche freie radikalische Polymerisationsverfahren durch bedeutende Nachteile charakterisiert, wie Schwierigkeiten in der Voraussage und Kontrolle der Molekulargewichtsverteilung des erhaltenen Polymers und des Polydispersitätsbereichs. Des weiteren sind freie radikalische Polymerisationsverfahren schwierig zu kontrollieren. Die meisten Polymerisationsreaktionen sind stark exotherm und machen es somit fast unmöglich, die Hitze von der hochviskosen Polymerreaktionsmischung wirksam zu entfernen. Die Probleme der herkömmlichen freien radikalischen Polymerisationsreaktionen der oben erwähnten Arten können auch in einer ungewünschten Bildung von gelartigen Polymeren breiter Molekulargewichtsverteilung resultieren. Sie sind auch in den anschließenden Aufarbeitungsschritten, wie Trennung, Reinigung, Filtern und Trocknen, schwierig zu handhaben.

[0005] Es besteht ein dringendes Bedürfnis für geeignete Mittel, die brauchbar sind, diese Nachteile zu überwinden und die eine wirksame Kontrolle der durch freie Radikale gestarteten Polymerisationen schaffen. Diese wird zur Herstellung von Polymeren definierter chemischer und physikalischer Eigenschaften, wie Viskosität, Härte, Gel-Gehalt, Klarheit, Hochglanz und Beständigkeit, führen.

[0006] Daher ist die wirksame Kontrolle der Reaktionsparameter in freien radikalischen Polymerisationsverfahren äußerst erwünscht. Neben den verschiedenen vorgeschlagenen Methoden können einige durch den Begriff "lebende" Polymerisation definiert werden. Diese Methode ermöglicht ein definiertes Kettenwachstum durch die wirksame Verminderung von Ketten abbrechenden Nebenreaktionen. Eine solche Polymerisation würde eine Molekulargewichtskontrolle und eine enge Molekulargewichtsverteilung (MWD) liefern.

[0007] US-4 581 429 offenbart ein freies radikalisches Polymerisationsverfahren, das das kontrollierte oder "lebende" Wachstum von Polymerketten kontrolliert, um oligomere Homopolymere und Copolymere, einschließlich Block- und Ppropfcopolymere, herzustellen. Eine Ausführungsform des Verfahrens ist die Verwendung von Initiatoren der Teilformel $R'R''N-O-X$. In dem Polymerisationsverfahren werden die freien radikalischen Arten $R'R''N-O\cdot$ und $\cdot X$ erzeugt. $\cdot X$ stellt eine freie radikalische Gruppe, z.B. einen tert-Butyl- oder Cyanisopropylrest, die fähig ist Monomereinheiten enthaltend Ethylengruppen zu polymerisieren, dar. Die Monomereinheiten A sind durch die Initiatorfragmente $R'R''N-O\cdot$ und $\cdot X$ substituiert und polymerisieren zu Strukturen des Typs: $R'R''N-O-A_n-X$. Spezifische genannte $R'R''N-O-X$ -Initiatoren sind von cyclischen Strukturen, wie 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, oder offenkettigen Molekülen, wie Di-tert-butylamin, abgeleitet.

[0008] WO 96/30421 offenbart ein kontrolliertes oder "lebendes" Polymerisationsverfahren von ethylenisch ungesättigten Polymeren wie Styrol oder (Meth)Acrylaten durch Anwendung der ATRP-Methode. Gemäß dieser Methode werden Initiatoren eingesetzt, die ein radikalisches Atom wie $\cdot Cl$ erzeugen in Anwesenheit eines

Redox-Systems eines Übergangsmetalls unterschiedlicher Oxidationsstufen, z.B. Cu(I) und Cu(II), um eine "lebende" oder kontrollierte radikalische Polymerisation zu liefern.

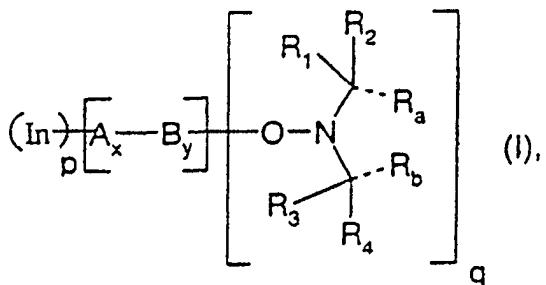
[0009] Ein genereller Nachteil dieser Methode des Stands der Technik ist in der Tatsache zu sehen, dass die durch ATRP hergestellten Polymerketten Halogen als Endfragment enthalten, das von dem Polymerisations-Initiator übertragen wurde. Der Gehalt an Halogen in Polymeren ist allgemein unerwünscht. Halogen, insbesondere Chlor und Brom, wird einer Eliminierung als Halogenwasserstoff abhängig von der Temperatur, insbesondere über 150 °C, unterworfen. Die so gebildete Doppelbindung wird einer Reaktion mit atmosphärischem Sauerstoff, der die antioxidative Widerstandsfähigkeit des Polymers vermindert, unterworfen. Überdies reagiert der aus dem Polymer freigesetzte Halogenwasserstoff mit anderen in dem Polymer anwesenden funktionellen Gruppen, wie in Acrylaten anwesenden Estergruppen. Abhängig von der Art des Polymers wird Chlor auch in Form eines Radikals eliminiert, das unerwünschte Kettenreaktionen in der Polymerstruktur starten könnte.

[0010] Die Entfernung von Halogen aus der Polymerstruktur, insbesondere aus der Endposition der Polymerkette, ist das Problem, welche die vorliegende Erfindung insbesondere betrifft. Es ist erwünscht, dass das Halogen durch geeignete Substituenten ersetzt wird.

[0011] M. Sawamoto und M. Kamigaito, J. Macromol. Sci. (J.M.S.) – Pure Appl. Chem. A 34 (10), Seiten 1803-1814 (1997) offenbaren ATRP von Methylacrylat mit dem Initiator Dichloracetophenon und einem Katalysatorsystem bestehend aus $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ und dem Co-Katalysator $\text{Al}(\text{O-iPr})_3$. Sie berichten, dass die Polymerisationsreaktion mit der Zugabe einer großen Menge von TEMPO (= 2,2,6,6-TETraMethylPiperidyl-1-Oxid) oder Galvinoxyl abgebrochen wird. Es wurde nicht berichtet, dass Produkte isoliert wurden und es wurden keine Eigenschaften geoffenbart.

[0012] Es wurde überraschend gefunden, dass endständiges Halogen in Polymerisaten, insbesondere durch ATRP hergestellt, wirksam durch die freie radikalische Spezies $\text{R}'\text{R}''\text{N-O}\cdot$, das eine offenkettige oder cyclische Struktur aufweisen kann, ersetzt werden kann.

[0013] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Polymers der Formel



worin:

In ein Polymerisationsinitiatorfragment eines Polymerisationsinitiators, der fähig ist, eine Polymerisation von Monomeren und Oligopolymeren, enthaltend Ethylengruppen, zu starten;

p eine Zahl größer als Null darstellt und die Zahl der Initiatorfragmente definiert;

A ein Oligopolymer- oder Polymerfragment bestehend aus sich wiederholenden Einheiten polymerisierbarer Monomere oder Oligopolymere, enthaltend Ethylengruppen, darstellt;

x eine Zahl größer als Eins darstellt und die Zahl der sich wiederholenden Einheiten in A definiert;

B ein Monomer-, Oligopolymer- oder Polymerfragment copolymerisiert mit A darstellt;

y Null oder eine Zahl größer als Null darstellt und die Zahl der sich wiederholenden Monomer-, Oligopolymer- oder Polymereinheiten in B definiert;

q eine Zahl größer als Null darstellt;

von den Resten R₁ und R₂ einer C₁-C₇-Alkyl darstellt und der andere C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkyl substituiert mit C₁-C₄-Alkoxy carbonyl oder C₁-C₄-Alkoxy darstellt; oder

R₁ und R₂ beide gemeinsam mit dem benachbarten Kohlenstoffatom C₃-C₇-Cycloalkyl darstellen;

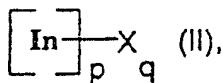
R₃ und R₄ wie R₁ und R₂ definiert sind;

R_a C₁-C₄-Alkyl, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy carbonyl, C₁-C₄-Alkanoyloxy, C₁-C₄-Alkanoyloxy-C₁-C₄-alkyl, Carbamoyl, Mono- oder Di-C₁-C₄-alkyl carbamoyl, Mono- oder Di-2-hydroxyethyl carbamoyl, Amidino, 2-Imidazolyl, 1-Hydroxy-2-hydroxymethyl-2-propyl carbamoyl oder 1,1-Dihydroxymethyl-2-hydroxycarbamoyl darstellt; und

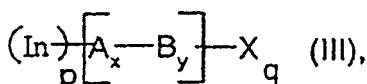
R_b wie R_a definiert ist; oder

R_a und R_b gemeinsam eine zweiwertige Gruppe darstellen und eine 5-, 6-, 7- oder 8-gliedrige aliphatische oder

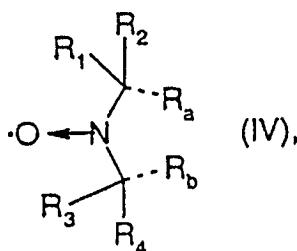
aromatische heterocyclische Gruppe bilden, die 1 bis 3 zusätzliche Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann; mit der Maßgabe, dass Verbindungen der Formel I, worin R_1 , R_2 , R_3 und R_4 Methyl darstellen und R_a und R_b 1,3-Propylen darstellen, ausgenommen sind; das umfasst Polymersieren eines aliphatischen Monomers oder Oligomers, enthaltend Ethylengruppen, mittels Atom-Transfer-Radikalpolymerisation (ATRP) in Anwesenheit eines Polymerisationsinitiators der Formel:



worin p und q wie oben definiert sind, In ein(e) radikalisch übertragbare(s) Atom oder Gruppe fähig eine Polymerisation von Monomeren oder Oligopolymeren, enthaltend Ethylengruppen, zu starten, darstellt und $-X$ eine Abgangsgruppe darstellt; und Ersetzen von $-X$ in einem Polymerisat der Formel



worin In, X, A, B, x, y und p und q wie vorstehend definiert sind, mit einer $\text{N} \rightarrow \text{O}$ -Verbindung der Formel



worin R_1 - R_4 und R_a und R_b wie vorstehend definiert sind, in Anwesenheit einer katalytisch wirksamen Menge eines oxidierbaren Übergangsmetallkomplexkatalysators.

[0014] Die Polymere gemäß der vorliegenden Erfindung sind brauchbar für viele Anwendungen einschließlich einer Vielzahl von speziellen technischen Anwendungen, wie die Verwendung von Blockcopolymeren als Kompatibilizer für Polymergemische oder Dispergiermittel für Beschichtungssysteme. Die Polymere oder Copolymeren sind durch eine einheitliche Molekulargewichtsverteilung und einen geringen Halogengehalt charakterisiert. Sie sind insbesondere brauchbar als Oligomere oder Polymere in der Beschichtungstechnologie zur Herstellung von thermoplastischen Filmen, Toner-Harzen und flüssigen Immersions-Entwicklungs-Farbarzen oder -Farbadditiven für elektrographische Bildverfahren.

[0015] In einem Polymeren (I) stellt die Gruppe In das Polymerisations-Initiatorfragment eines Polymerisations-Initiators (II) dar, der fähig ist, die Polymerisation der Fragmente A und B zu starten und anschließend durch einen Reaktionsmechanismus, bekannt unter dem Begriff ATRP, weiterführt. Ein geeigneter Polymerisations-Initiator enthält ein radikalisch übertragbares Atom oder eine Gruppe $\cdot\text{X}$ und ist in WO 96/30421 und WO 98/01480 beschrieben. Ein bevorzugtes radikalisch übertragbares Atom oder eine Gruppe $\cdot\text{X}$ ist $\cdot\text{Cl}$ oder $\cdot\text{Br}$, das von dem Initiator-Molekül als Radikal abgespalten wird und anschließend nach der Polymerisation als Abgangsgruppe durch eine $\text{N} \rightarrow \text{O}$ -Verbindung (IV) ersetzt wird. Der Index p ist 1, wenn eine Gruppe $\cdot\text{X}$ in dem Polymerisations-Initiator (II) anwesend ($q = 1$) ist. Der Polymerisations-Initiator kann auch mehr als eine Gruppe $\cdot\text{X}$ enthalten. In diesem Fall kann q 2 oder 3 sein.

[0016] Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft Polymere, worin p die Zahl Eins darstellt; q eine Zahl von Eins bis Drei darstellt; und In, A, B, x, y und R_1 - R_{10} wie vorstehend definiert sind.

[0017] Ein bevorzugter Polymerisations-Initiator (II) ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C_1 - C_8 -Alkylhalogeniden, C_6 - C_{15} -Aralkylhalogeniden, C_2 - C_8 -Halogenalkylestern, Arensulfonylchloriden, Halogenalkan-nitrilen, α -Halogenacrylaten und Halogenlactonen.

[0018] Spezielle Initiatoren sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus α,α' -Dichlor- oder α,α -Dibromo-xylen, p-Toluolsulfonylchlorid (PTS), Hexakis-(α -chlor- oder α -brommethyl)-benzol, 2-Chlor- oder 2-Brompro-pionsäure, 2-Chlor- oder 2-Bromisobuttersäure, 1-Phenethylchlorid oder -bromid, Methyl- oder Ethyl-2-chlor- oder -2-brompropionat, Ethyl-2-brom- oder Ethyl-2-chlorisobutyrat, Chlor- oder Bromacetonitril, 2-Chlor- oder

2-Brompropionitril, α -Brombenzacetonitril und α -Brom- γ -butyrolacton (= 2-Bromdihydro-2-(3H)-furanon).

[0019] Der Begriff Polymer umfasst Oligopolymere, Cooligopolymere, Polymere oder Copolymere wie Block-, Multiblock-, Stern-, Gradient-, Random-, Kamm-, hyperverzweigte und dendritische Copolymere sowie Ppropf- oder Copolymere. Ein Oligopolymer A enthält mindestens zwei sich wiederholende Einheiten polymerisierbarer aliphatischer Monomere enthaltend Ethylengruppen.

[0020] Das aliphatische Monomer oder Oligomere kann/können wasserlöslich oder wasserunlöslich sein und kann/können eine oder mehrere olefinische Doppelbindungen enthalten. Die Monomeren können von geringer (monomerer) oder hoher (oligomerer) Molekülmasse sein. Beispiele von Monomeren enthaltend eine olefinische Doppelbindung sind Styrole, die substituiert sein können an der Phenylgruppe durch zusätzliche Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, z.B. Chlor, und C_1 - C_4 -Alkyl, z.B. Methyl, Acrolein, Acrylnitril, Acrylsäure- oder C_1 - C_4 -Alkylacrylsäure-(C_1 - C_4 -alkyl)₄-ammoniumsalze, Acrylsäure- oder C_1 - C_4 -Alkylacrylsäure-(C_1 - C_4 -alkyl)₃-NH-salze, Acrylsäure- oder C_1 - C_4 -Alkylacrylsäure- C_1 - C_4 -alkylestern, Acrylsäure- oder C_1 - C_4 -Alkylacrylsäurehydroxy- C_2 - C_4 -alkylestern, Acrylsäure- oder C_1 - C_4 -Alkylacrylsäure-di- C_1 - C_4 -alkylamino- C_2 - C_4 -alkylestern, Acryl- oder C_1 - C_4 -Alkylacrylamide, N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkyl-substituierte Acryl- oder C_1 - C_4 -Alkylacrylamide und Acrylsäure- oder C_1 - C_4 -Alkylacrylsäureanhydride.

[0021] Spezielle Beispiele solcher Monomere sind Styrol, 4-Hydroxystyrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, 4-Chlorstyrol, Methyl, Ethyl, n-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, 2-Ethylhexyl, Isobornyl, Glycidyl, 2-Hydroxyethyl oder 2-Dimethylaminoethylacrylat oder die entsprechenden Methacrylate, Acryl- oder Methacrylsäureamid, oder Acryl- oder Methacrylsäure-N,N-dimethyl- oder -diethylamid. Silikonacrylate sind auch vorteilhaft.

[0022] x stellt eine Zahl größer als Eins dar und definiert die Zahl der sich wiederholenden Einheiten in A. Die niedrigste Zahl ist Zwei. Ein bevorzugter Bereich von x ist von 2 bis 1000.

[0023] Die oben genannten aliphatischen Monomere können auch in dem Polymer als Co-Monomere B anwesend sein, oder als Oligopolymer- oder Polymerfragmente B, copolymerisiert mit A.

[0024] y stellt Null dar oder eine Zahl größer als Null und definiert die Zahl der sich wiederholenden Monomer-, Oligomer- und Polymereinheiten in B. Ein bevorzugter Bereich von y ist von 0 bis 1000.

[0025] Eine bevorzugte Gruppe aliphatischer Monomere ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Styrol, Acrolein, Acrylnitril, Acrylsäure- oder C_1 - C_4 -Alkylacrylsäure- C_1 - C_{18} -alkylestern, Acrylsäure- oder C_1 - C_4 -Alkylacrylsäurehydroxy- C_2 - C_4 -alkylestern, Acrylsäure- oder C_1 - C_4 -Alkylacrylsäure-di- C_1 - C_4 -alkylamino- C_2 - C_4 -alkylestern, Acryl- oder C_1 - C_4 -Alkylacrylamide und Acrylsäure- oder C_1 - C_4 -Alkylacrylsäureanhydride.

[0026] Eine besonders bevorzugte Gruppe aliphatischer Monomere ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Styrol, Acrylsäure- oder C_1 - C_4 -Alkylacrylsäure- C_1 - C_4 -alkylestern, Acrylsäure- oder C_1 - C_4 -Alkylacrylsäurehydroxy- C_2 - C_4 -alkylestern, Acrylsäure- oder C_1 - C_4 -Alkylacrylsäure-di- C_1 - C_4 -alkylamino- C_2 - C_4 -alkylestern und Acryl- oder C_1 - C_4 -Alkylacrylamide, z.B. Styrol, Methyl, Ethyl, n-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, 2-Ethylhexyl, Isobornyl, Glycidyl, 2-Hydroxyethyl oder 2-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, oder (Meth)Acrylsäureamid.

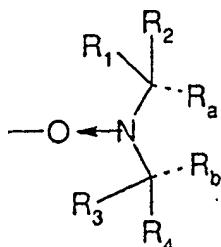
[0027] Beispiele von Monomeren enthaltend zwei oder mehrere Doppelbindungen sind Diacrylate von Ethylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol, Hexamethylenglykol oder Bisphenol-A, 4,4'-Bis-(2-acryloyloxyethoxy)-diphenylpropan, Trimethylopropantriacrylat oder – tetraacrylat oder Vinylacetat.

[0028] Ein polymerisierbares aliphatisches Monomer enthaltend Ethylengruppen ist charakterisiert durch eine relativ hohe Molekülmasse von 500 bis 3000. Geeignete Beispiele sind acrylierte Epoxidharze oder acrylierte Polyester. Ungesättigte Oligomere dieser Art können auch als Prepolymere bezeichnet werden.

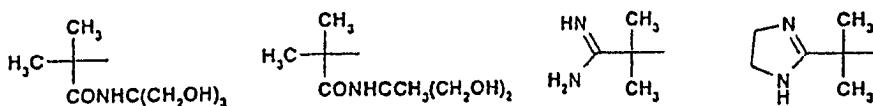
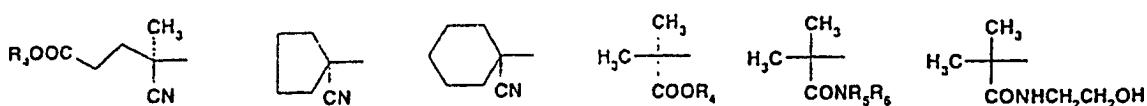
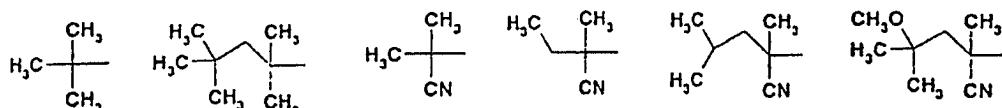
[0029] In einem Polymer (I) stellt von den Resten R₁ und R₂ einer C_1 - C_7 -Alkyl dar und der andere stellt C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkyl, substituiert mit C_1 - C_4 -Alkoxy carbonyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy dar; oder R₁ und R₂ stellen gemeinsam mit dem benachbarten Kohlenstoffatom C_3 - C_7 -Cycloalkyl dar; R₃ und R₄ sind wie R₁ und R₂ definiert; R_a stellt C_1 - C_4 -Alkyl, Cyano, C_1 - C_4 -Alkoxy carbonyl, C_1 - C_4 -Alkanoyloxy, C_1 - C_4 -Alkanoyloxy- C_1 - C_4 -alkyl, Carbamoyl, Mono- oder Di- C_1 - C_4 -alkyl carbamoyl, Mono- oder Di-2-hydroxyethyl carbamoyl, Amidin, 2-Imidazolyl, 1-Hydroxy-2-hydroxymethyl-2-propyl carbamoyl oder 1,1-Dihydroxymethyl-2-hydroxycarbamoyl dar; und R_b ist wie R_a definiert; oder

R_a und R_b stellen gemeinsam eine zweiwertige Gruppe dar und bilden eine 5-, 6-, 7- oder 8-gliedrige aliphatische oder aromatische heterocyclische Gruppe, die 1-3 zusätzliche Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, d.h. eine Piperidin-, Piperazin-, Morphin- oder Imidazolidingruppe, enthalten kann. Die heterocyclische Gruppe kann auch mit einer Phenylgruppe kondensiert sein. Wenn R_a und R_b gemeinsam eine zweiwertige Gruppe darstellen, können R_1 und R_2 und R_3 und R_4 gemeinsam auch Sauerstoff (außenständige Substitution) darstellen oder R_5 und R_6 oder R_7 und R_8 gemeinsam oder R_5 und R_6 und R_7 und R_8 gemeinsam Sauerstoff darstellen.

[0030] In einem Polymer (I) stellen die Substituenten R_1 , R_2 und R_a und R_3 , R_4 und R_b in einer Gruppen der Teilformel

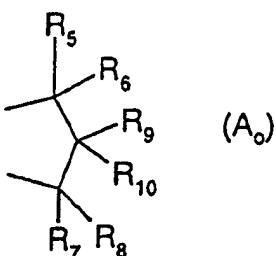


gemeinsam mit dem benachbarten Kohlenstoffatom an dem Stickstoffatom bevorzugt Gruppe der Teilformeln



dar.

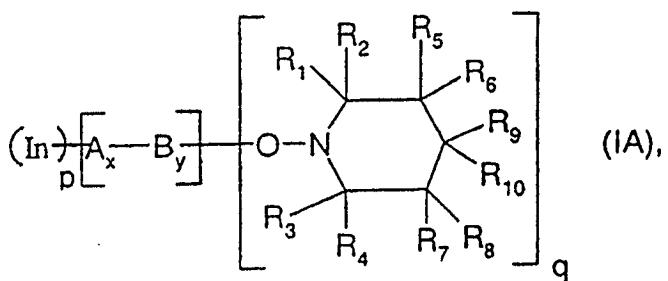
[0031] Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft die Herstellung von Polymeren (I), worin von den Resten R_1 und R_2 einer Methyl darstellt und der andere Methyl oder Ethyl darstellt und einer von R_3 und R_4 Methyl darstellt und der andere Methyl oder Ethyl darstellt, und R_a und R_b gemeinsam eine Gruppe der Formel



darstellen, worin

R_5 , R_6 , R_7 und R_8 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl darstellen; und einer von R_9 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff oder Substituenten darstellen oder R_9 und R_{10} gemeinsam Substituenten darstellen.

[0032] Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Polymers der Formel



(IA),

worin

In ein Polymerisationsinitiatorfragment eines Polymerisationsinitiators (II), der fähig ist, eine Polymerisation von Monomeren oder Oligopolymeren, enthaltend Ethylengruppen, zu starten, darstellt;

p eine Zahl größer als Null darstellt und die Zahl der Initiatorfragmente definiert;

A ein Oligopolymer- oder Polymerfragment darstellt, bestehend aus sich wiederholenden Einheiten polymerisierbarer Monomere oder Oligopolymeren, enthaltend Ethylengruppen;

x eine Zahl größer als Eins darstellt und die Zahl der sich wiederholenden Einheiten in A definiert;

B ein Monomer-, Oligopolymer- oder Polymerfragment, copolymerisiert mit A, darstellt;

y Null oder eine Zahl größer als Null darstellt und die Zahl der sich wiederholenden Monomer-, Oligopolymer- oder Polymereinheiten in B definiert;

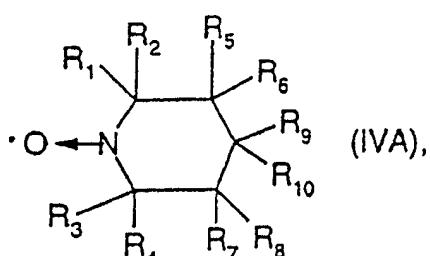
q eine Zahl größer als Null darstellt;

R₁, R₂, R₃ und R₄ C₁-C₄-Alkyl darstellen;

R₅, R₆, R₇ und R₈ Wasserstoff darstellen; und

einer von R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Substituenten darstellt oder R₉ und R₁₀ gemeinsam Substituenten darstellen,

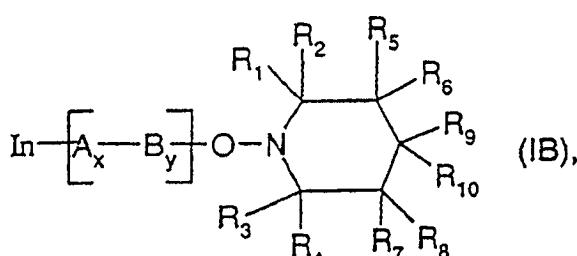
das umfasst Polymerisierung eines aliphatischen Monomers oder Oligomers, enthaltend Ethylengruppen, mittels Atom-Transfer-Radikalpolymerisation (ATRP) in Anwesenheit eines Polymerisationsinitiators (II), der ein(e) radikalisch übertragbare(s)Atom oder Gruppe, fähig eine Polymerisation von Monomeren oder Oligopolymeren, enthaltend Ethylengruppen, zu starten, aufweist und Ersatz der Abgangsgruppe -X in einem Polymerat (III) mit einer N → O-Verbindung der Formel



(IVA),

worin R₁-R₁₀ wie vorstehend definiert sind, in Anwesenheit einer katalytisch wirksamen Menge eines oxidierbaren Übergangsmetallkomplex-Katalysators.

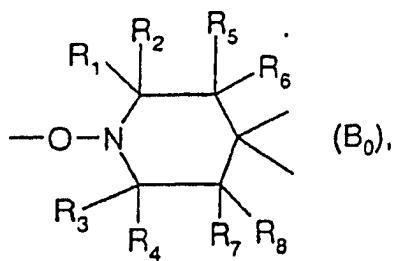
[0033] Eine andere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft die Herstellung eines Polymers der Formel



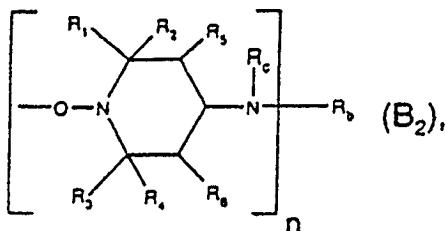
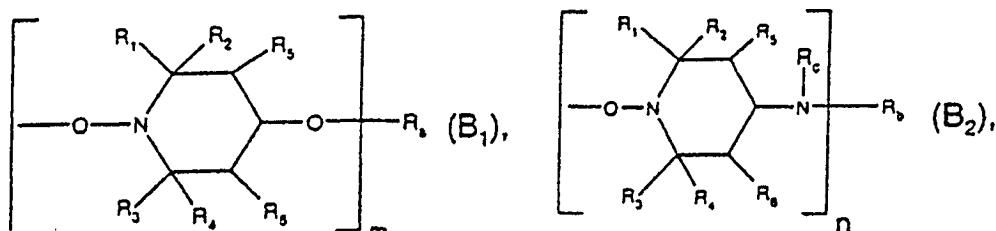
(IB),

worin In, A, B, x, y und R₁-R₁₀ wie vorstehend definiert sind.

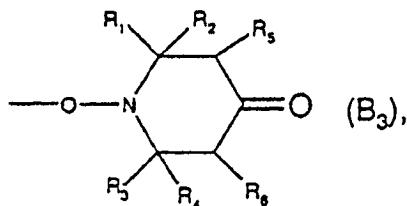
[0034] In dem Polymeren (IA) und (IB) stellt die cyclische N → O enthaltende Endgruppe eine Gruppe der Teilformel



dar, worin R_1 - R_8 wie vorstehend definiert sind und die 4-Stellung substituiert ist mit ein oder zwei Substituenten. Bevorzugt Gruppen B_0 , die Substituenten in 4-Stellung enthalten, sind durch die Teilformeln



und



dargestellt, worin

R_1 - R_6 wie vorstehend definiert sind;

m eine Zahl von Eins bis Vier darstellt;

n Eins, Zwei oder Drei darstellt;

wenn m Eins darstellt,

R_a Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, das nicht-unterbrochen oder unterbrochen ist durch ein oder mehrere Sauerstoffatome, 2-Cyanethyl, Benzoyl, Glycidyl, oder einen einwertigen Rest einer aliphatischen Carbonsäure, die 2 bis 18 Kohlenstoffatome aufweist, einer cycloaliphatischen Carbonsäure, die 7 bis 15 Kohlenstoffatome aufweist, einer a,b-ungesättigten Carbonsäure, die 3 bis 5 Kohlenstoffatome aufweist, oder einer aromatischen Carbonsäure, die 7 bis 15 Kohlenstoffatome aufweist, wobei jede Carbonsäure in dem aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Teil durch 1 bis 3 -COOZ-Gruppen substituiert sein kann, worin Z H, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_3 - C_{12} -Alkenyl, C_5 - C_7 -Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl darstellt, darstellt; oder R_a einen einwertigen Rest einer Carbaminsäure oder einer Phosphor enthaltenden Säure oder einen einwertigen Silylrest darstellt; oder wenn m Zwei darstellt,

R_a C_2 - C_{12} -Alkenyl, C_4 - C_{12} -Alkenylen, Xylylen darstellt, oder einen zweiwertigen Rest einer aliphatischen Dicarbonsäure, die 2 bis 36 Kohlenstoffatome aufweist, einer cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure, die 8 bis 14 Kohlenstoffatome aufweist, oder einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbaminsäure, die 8 bis 14 Kohlenstoffatome aufweist, wobei jede Dicarbonsäure in dem aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Teil mit ein oder zwei -COOZ-Gruppen substituiert sein kann, darstellt; oder R_a einen zweiwertigen Rest einer Phosphor enthaltenden Säure oder ein zweiwertiger Silylrest ist; oder wenn m Drei darstellt,

R_a einen dreiwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Tricarbonsäure, die in dem aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Teil durch -COOZ substituiert sein kann, einer aromatischen Tricarbaminsäure oder einer Phosphor enthaltenden Säure darstellt, oder ein dreiwertiger Silylrest ist; oder wenn m Vier darstellt,

R_a einen vierwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Tetracarbonsäure darstellt;

wenn n Eins darstellt,

R_b 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 darstellt;

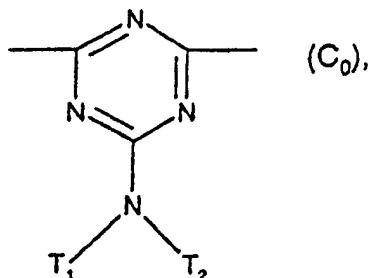
R_c C_1 - C_{18} -Alkyl, C_5 - C_7 -Cycloalkyl, C_2 - C_8 -Alkenyl, unsubstituiert oder substituiert durch eine Cyano-, Carbonyl- oder Carbamidgruppe, Glycidyl darstellt oder eine Gruppe der Formel - $CH_2CH(OH)-Z$, - $CO-Z$ oder - $CONH-Z$

darstellt, worin Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl darstellt, oder R_b und R_c zusammen den cyclischen Acylrest einer aliphatischen oder aromatischen 1,2- oder 1,3-Dicarbonsäure darstellen; wenn n Zwei darstellt,

R_b wie vorstehend definiert ist; und

C_2 - C_{12} -Alkylen, C_6 - C_{12} -Arylen, Xylylen, eine $-CH_2CH(OH)CH_2-O-B-O-CH_2CH(OH)-CH_2$ -Gruppe darstellt, worin B C_2 - C_{10} -Alkylen, C_6 - C_{15} -Arylen oder C_6 - C_{12} -Cycloalkylen darstellt; oder, vorausgesetzt dass R_b nicht Alkanoyl, Alkenoyl oder Benzoyl ist, R_c einen zweiwertigen Acylrest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure oder Dicarbaminsäure darstellt, oder die Gruppe $-CO-$ darstellt; oder

R_c eine Gruppe der Teilformel



darstellt, worin T_1 und T_2 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl darstellen, oder T_1 und T_2 gemeinsam C_4 - C_6 -Alkylen oder 3-Oxapentamethylen darstellen; oder

wenn n 3 darstellt,

R_c 2,4,6-Triazinyl darstellt.

[0035] Eine äußerst bevorzugte Gruppe B_0 , die Substituenten in 4-Stellung enthält, ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Teilformeln B_1 und B_2 , worin

m 1 darstellt;

R_a Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl darstellt, das nicht-unterbrochen oder unterbrochen ist durch ein oder mehrere Sauerstoffatome, 2-Cyanethyl, Benzoyl, Glycidyl, oder einen einwertigen Rest einer aliphatischen Carbonsäure, die 2 bis 12 Kohlenstoffatome aufweist, einer cycloaliphatischen Carbonsäure, die 7 bis 15 Kohlenstoffatome aufweist, einer a,b-ungesättigten Carbonsäure, die 3 bis 5 Kohlenstoffatome aufweist, oder einer aromatischen Carbonsäure, die 7 bis 15 Kohlenstoffatome aufweist, darstellt;

m 2 darstellt;

R_a einen zweiwertigen Rest einer aliphatischen Dicarbonsäure, die 2 bis 36 Kohlenstoffatome aufweist, darstellt;

n 1 darstellt;

R_b 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 darstellt; und R_c C_1 - C_{18} -Alkyl, C_5 - C_7 -Cycloalkyl, C_2 - C_8 -Alkenyl, unsubstituiert oder substituiert durch eine Cyano-, Carbonyl- oder Carbamidgruppe, Glycidyl darstellt, oder eine Gruppe der Formel $-CH_2CH(OH)-Z$, $-CO-Z$ oder $-CONH-Z$, worin Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl ist, darstellt.

[0036] Eine weitere äußerst bevorzugte Gruppe B_0 , die Substituenten in 4-Stellung enthält, ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Teilformeln B_1 und B_2 , worin

m 1 darstellt;

R_a Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, 2-Cyanethyl, Benzoyl, Glycidyl oder einen einwertigen Rest einer aliphatischen Carbonsäure, die 2 bis 12 Kohlenstoffatome aufweist, darstellt;

m 2 darstellt;

R_a einen zweiwertigen Rest einer aliphatischen Dicarbonsäure, die 2 bis 36 Kohlenstoffatome aufweist, darstellt;

n 1 darstellt;

R_b C_1 - C_{12} -Alkyl, C_7 - C_8 -Aralkyl, C_2 - C_{18} -Alkanoyl, C_3 - C_5 -Alkenoyl oder Benzoyl darstellt; und

R_c C_1 - C_{18} -Alkyl, Glycidyl, eine Gruppe der Formeln $-CH_2CH(OH)-Z$ oder $-CO-Z$, worin Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl ist, darstellt.

[0037] Eine weitere insbesondere bevorzugte Ausführungsform betrifft die Gruppe B_0 , worin einer von R_9 und R_{10} Wasserstoff darstellt und der andere C_1 - C_4 -Alkanoylamino darstellt.

[0038] Eine sehr bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft das Verfahren zur Herstellung eines Polymers (IA), worin

In ein Polymerisationsinitiatorfragment eines Polymerisationsinitiators, der fähig ist, eine Polymerisation von

Monomeren oder Oligopolymeren, enthaltend Ethylengruppen, zu starten, darstellt und dieser Polymerisationsinitiator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus C₁-C₈-Alkylhalogeniden, C₆-C₁₅-Aralkylhalogeniden, C₂-C₈-Halogenalkylestern, Arensulfonylchloriden, Halogenalkannitrilen, α -Halogenacrylaten und Halogenlactonen;

p Eins darstellt;

q eine Zahl von Eins bis Drei darstellt;

A und B Oligopolymer- oder Polymerfragmente, enthaltend sich wiederholende Einheiten polymerisierbarer Monomere, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Styrol, Acrolein, Acrylnitril, Acrylsäure- oder C₁-C₄-Alkylacrylsäure-C₁-C₄-alkylestern, Acrylsäure- oder C₁-C₄-Alkylacrylyhydroxy-C₂-C₄-alkylestern, Acrylsäure- oder C₁-C₄-Alkylacrylsäure-di-C₁-C₄-alkylamino-C₂-C₄-alkylestern, Acryl- oder C₁-C₄-Alkylacrylamiden und Acrylsäure- oder C₁-C₄-Alkylacrylsäureanhydriden darstellen;

x und y Zahlen größer als Eins darstellen;

R₁, R₂, R₃ und R₄ Methyl darstellen;

R₅, R₆, R₇ und R₈ Wasserstoff darstellen;

das cyclische N → O-Fragment in Formel IA strukturelle Ausführungsformen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Teilformeln B₁ und B₂, darstellt, worin

m 1 darstellt;

R_a Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, das nicht-unterbrochen oder unterbrochen ist durch ein oder mehrere Sauerstoffatome, 2-Cyanethyl, Benzoyl, Glycidyl darstellt, oder einen einwertigen Rest einer aliphatischen Carbonsäuren, die 2 bis 18 Kohlenstoffatome aufweist, oder einer cycloaliphatischen Carbonsäure, die 7 bis 15 Kohlenstoffatome aufweist, oder einer a,b-ungesättigten Carbonsäure, die 3 bis 5 Kohlenstoffatome aufweist, oder einer aromatischen Carbonsäure, die 7 bis 15 Kohlenstoffatome aufweist, darstellt;

m 2 darstellt;

R_a einen zweiwertigen Rest einer aliphatischen Dicarbonsäure, die 2 bis 36 Kohlenstoffatome aufweist, darstellt;

n 1 darstellt;

R_b C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, C₇-C₈-Aralkyl, C₂-C₁₈-Alkanoyl, C₃-C₅-Alkenoyl oder Benzoyl darstellt; und R_c C₁-C₁₈-Alkyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, C₂-C₈-Alkenyl, unsubstituiert oder substituiert durch eine Cyano-, Carbonyl- oder Carbamidgruppe, Glycidyl darstellt, oder eine Gruppe der Formeln -CH₂CH(OH)-Z, -CO-Z oder -CONH-Z, worin Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl ist, darstellt.

[0039] Eine am meisten bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft das Verfahren zur Herstellung des Polymers (IA), worin

In das Polymerisationsinitiatorfragment eines Polymerisationsinitiators, der fähig ist, eine Polymerisation von Monomeren oder Oligopolymeren, enthaltend Ethylengruppen, zu starten, darstellt und dieser Polymerisationsinitiator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus C₁-C₈-Alkylhalogeniden, C₆-C₁₅-Aralkylhalogeniden, C₂-C₈-Halogenalkylestern, Arensulfonylchloriden, Halogenalkannitrilen, α -Halogenacrylaten und Halogenlactonen;

p und q Eins darstellen;

A und B Oligopolymer- oder Polymerfragmente enthalten, sich wiederholende Einheiten polymerisierbarer Monomere, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Styrol, Acrylsäure- oder C₁-C₄-Alkylacrylsäure-C₁-C₄-alkylestern, Acrylsäure- oder C₁-C₄-Alkylacrylsäurehydroxy-C₂-C₄-alkylestern, Acrylsäure- oder C₁-C₄-Alkylacrylsäure-di-C₁-C₄-alkylamino-C₂-C₄-alkylestern und Acrylsäure- oder C₁-C₄-Alkylacrylamiden darstellen;

x und y Zahlen größer als Eins darstellen;

R₁, R₂, R₃ und R₄ Methyl darstellen;

R₅, R₆, R₇ und R₈ Wasserstoff darstellen;

das cyclische N → O-Fragment in Formel IA strukturelle Ausführungsformen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Teilformeln B₁ und B₂, darstellt, worin

m 1 darstellt;

R_a Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, 2-Cyanethyl, Benzoyl, Glycidyl, einen einwertigen Rest einer aliphatischen Carbonsäure, die 2 bis 12 Kohlenstoffatome aufweist, darstellt;

m 2 darstellt;

R_a einen zweiwertigen Rest einer aliphatischen Dicarbonsäure, die 2 bis 36 Kohlenstoffatome aufweist, darstellt;

n 1 darstellt;

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

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

[0040] Die (Co)Polymere (I), wie durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung erhalten, weisen typischer-

weise eine geringe Polydispersität auf. Bevorzugt ist die Polydispersität von 1,01 bis 2,2, bevorzugter von 1,01 bis 1,9 und am bevorzugtesten von 1,01 bis 1,5.

[0041] Im Zusammenhang mit der Beschreibung der vorliegenden Erfindung umfasst der Begriff Alkyl Methyl, Ethyl und die Isomeren von Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl und Dodecyl. Ein Beispiel von Aryl-substituiertem Alkyl ist Benzyl. Beispiele von Alkoxy sind Methoxy, Ethoxy und die Isomeren von Propoxy und Butoxy. Beispiele von Alkenyl sind Vinyl und Allyl. Ein Beispiel von Alkylen ist Ethylen, n-Propylen oder 1,2-Propylen.

[0042] Einige Beispiele von Cycloalkyl sind Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Methylcyclopentyl, Dimethylcyclopentyl und Methylcyclohexyl. Beispiele von substituiertem Cycloalkyl sind Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl-, Methoxy-, Dimethoxy-, Trimethoxy-, Trifluormethyl-, Bis-trifluormethyl- und Tris-trifluormethyl-substituierten Cyclopentyl und Cyclohexyl.

[0043] Beispiele von Aryl sind Phenyl und Naphthyl. Beispiele von Aryloxy sind Phenoxy und Naphthoxy. Beispiele von substituiertem Aryl sind Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl-, Methoxy-, Dimethoxy-, Trimethoxy-, Trifluormethyl-, Bis-trifluormethyl- oder Tris-trifluormethyl-substituiertes Phenyl. Ein Beispiel von Aralkyl ist Benzyl. Beispiele von substituiertem Aralkyl sind Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl-, Methoxy-, Dimethoxy-, Trimethoxy-, Trifluormethyl-, Bis-trifluormethyl- oder Tris-trifluormethyl-substituiertes Benzyl.

[0044] Einige Beispiele einer aliphatischen Carbonsäure sind Essig-, Propion- oder Buttersäure. Ein Beispiel einer cycloaliphatischen Carbonsäure ist Cyclohexansäure. Ein Beispiel einer aromatischen Carbonsäure ist Benzoesäure. Ein Beispiel einer Phosphor enthaltenden Säure ist Methylphosphonsäure. Ein Beispiel einer aliphatischen Dicarbonsäure ist Malonyl, Maleyl oder Succinyl. Ein Beispiel einer aromatischen Dicarbonsäure ist Phthaloyl.

[0045] Der Begriff Heterocycloalkyl umfasst ein oder zwei Heteroatome und Heteroaryl ein bis vier Heteroatome, die Heteroatome sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff. Einige Beispiele von Heterocycloalkyl sind Tetrahydrofuryl, Pyrrolidinyl, Piperazinyl und Tetrahydrothienyl. Einige Beispiele von Heteroaryl sind Furyl, Thienyl, Pyrrolyl, Pyridyl und Pyrimidinyl.

[0046] Ein Beispiel eines einwertigen Silylrestes ist Trimethylsilyl.

[0047] Das Verfahren kann ausgeführt werden in Anwesenheit von Wasser oder einem organischen Lösungsmittel oder Mischungen davon. Zusätzlich können Colösungsmittel oder Surfactants, wie Glykole oder Ammoniumsalze von Fettsäuren, der Reaktionsmischung zugesetzt werden. Die Lösungsmittelmenge sollte so gering wie möglich gehalten werden. Die Reaktionsmischung kann die oben genannten Monomeren oder Oligomeren in einer Menge von 1,0 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt von 5,0 bis 99,9 Gew.-% und insbesondere bevorzugt von 50,0 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die in dem Polymerisat anwesenden Monomeren, enthalten.

[0048] Sofern organische Lösungsmittel verwendet werden, stellen geeignete Lösungsmittel oder Mischungen von Lösungsmitteln typischerweise reine Alkane (Hexan, Heptan, Octan, Isooctan), Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Xylol), halogenierte Kohlenwasserstoffe (Chlorbenzol), Alkanole (Methanol, Ethanol, Ethylen glykol, Ethylenglykolmonomethylether), Ester (Ethylacetat, Propyl, Butyl oder Hexylacetat), und Ether (Diethylether, Dibutylether, Ethylenglykoldimethylether, Tetrahydrofuran) oder Mischungen hiervon dar.

[0049] Sofern Wasser als Lösungsmittel verwendet wird, kann die Reaktionsmischung durch ein wasserlösbares oder hydrophiles Colösungsmittel ergänzt werden. Die Reaktionsmischung wird dann in einer einzigen homogenen Phase die ganze Zeit der Monomerumsetzung hindurch verbleiben. Jedes wasserlösliche oder wassermischbare Colösungsmittel kann verwendet werden, solange das wässrige Lösungsmittelmedium bewirkt, dass ein Lösungsmittelsystem, das die Ausfällung oder Phasentrennung der Reaktanten oder Polymerprodukte bis zum vollständigen Abschluss der Polymerisation verhindert, zur Verfügung steht. Beispielhafte Colösungsmittel, geeignet in dem Verfahren, können ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen Alkoholen, Glykolen, Ethern, Glykolethern, Pyrrolidinen, N-Alkylpyrrolidinonen, N-Alkylpyrrolidonen, Polyethylenglykolen, Polypropylenglykolen, Amiden, Carbonsäuren und Salzen davon, Estern, Organo-sulfiden, Sulfoxiden, Sulfonen, Alkoholderivaten, Hydroxyetherderivaten wie Butylcarbitol oder Cellosolve, Aminoalkoholen, Ketonen und dergleichen, sowie Derivaten und Mischungen davon. Spezifische Beispiele schließen Methanol, Ethanol, Propanol, Dioxan, Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Glyzerin, Di-propylenglykol, Tetrahydrofuran und andere wasserlösliche oder wassermischbare Materialien und Mischungen davon ein. Wenn Mischungen von Wasser und wasserlöslichen oder wassermischbaren organischen Lö-

sungsmitteln für das Verfahren ausgewählt werden, ist das Wasser-zu-Colösungsmittel-Gewichtsverhältnis typischerweise in dem Bereich von ungefähr 100:0 bis ungefähr 10:90.

[0050] Wenn Monomer-Mischungen oder Monomer/Oligomer-Mischungen verwendet werden, basiert die Berechnung des Mol-% auf einem durchschnittlichen Molekulargewicht der Mischung.

[0051] Hydrophile Monomere, Polymere und Copolymeren der vorliegenden Erfindung können voneinander oder von der Polymerisationsreaktionsmischung getrennt werden, zum Beispiel durch Destillation, Ausfällen, Extraktion, Änderung des pH-Werts des Reaktionsmediums oder durch andere allgemein bekannte herkömmliche Trennungstechniken.

[0052] Die Polymerisationstemperatur kann von 50 °C bis 180 °C, bevorzugt von 80 °C bis 150 °C gehen. Bei Temperaturen über ungefähr 180 °C kann die kontrollierte Umwandlung der Monomeren zu Polymeren abnehmen, und ungewünschte Nebenprodukte wie durch Wärme ausgelöste Polymere werden geformt oder eine Zersetzung der Komponenten kann erfolgen.

[0053] Das Übergangsmetall in dem in dem Verfahren der Erfindung verwendeten oxidierbaren Übergangsmetallkomplex-Katalysatorsalz ist anwesend als ein oxidierbares Komplex-Ion in der niedrigeren Oxidationsstufe eines Redox-Systems. Bevorzugte Beispiele solcher Redox-Systeme sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Elementen der Gruppen V(B), VI(B), VII(B), VIII, IB und IIB, wie $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$, Cu^0/Cu^+ , $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$, $\text{Co}^+/\text{Co}^{2+}$, $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, Ni^0/Ni^+ , $\text{Ni}^+/\text{Ni}^{2+}$, $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, $\text{Mn}^0/\text{Mn}^{2+}$, $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ oder $\text{Zn}^+/\text{Zn}^{2+}$.

[0054] Die Ionenladungen werden durch in der Komplex-Chemie von Übergangsmetallen allgemein bekannte anionische Liganden ausgeglichen wie Hydridionen (H^-) oder Anionen, abgeleitet von anorganischen oder organischen Säuren, beispielsweise Halogeniden, z.B. F^- , Cl^- , Br^- oder I^- , Fluorkomplexen des Typs BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- oder AsF_6^- , Anionen von Sauerstoffsäuren, Alkoholaten oder Acetyliden oder Anionen von Cyclopentadien.

[0055] Anionen von Sauerstoffsäuren stellen zum Beispiel dar Sulfat, Phosphat, Perchlorat, Perbromat, Periodat, Antimonat, Arsenat, Nitrat, Carbonat, das Anion einer $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Carbonsäure, wie Formiat, Acetat, Propionat, Butyrat, Benzoat, Phenylacetat, Mono-, Di- oder Trichlor- oder -fluoracetat, Sulfonate, zum Beispiel Methylsulfonat, Ethylsulfonat, Propylsulfonat, Butylsulfonat, Trifluormethylsulfonat (Triflate), unsubstituiertes oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl-, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy- oder Halogen-, insbesondere Fluor-, Chlor- oder Brom-substituiertes Phenylsulfonat oder Benzylsulfonat, zum Beispiel Tosylat, Mesylat, Brosylat, p-Methoxy- oder p-Ethoxyphenylsulfonat, Pentafluorphenylsulfonat oder 2,4,6-Triisopropylsulfonat, Phosphonate, zum Beispiel Methylphosphonat, Ethylphosphonat, Propylphosphonat, Butylphosphonat, Phenylphosphonat, p-Methylphenylphosphonat oder Benzylphosphonat, Carboxylate abgeleitet von einer $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Carbonsäure, zum Beispiel Formiat, Acetat, Propionat, Butyrat, Benzoat, Phenylacetat, Mono-, Di- oder Trichlor- oder -fluoracetat, und auch $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkoholate, wie geradkettiges oder verzweigtes $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkoholate, z.B. Methanolat oder Ethanolat.

[0056] Anionische und neutrale Liganden können auch bis zu der bevorzugten Koordinationszahl des Komplex-Kations, insbesondere vier, fünf oder sechs, anwesend sein. Zusätzliche negative Ladungen werden durch Kationen, insbesondere einwertige Kationen wie Na^+ , K^+ , NH_4^+ oder $(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})_4\text{N}^+$ ausgeglichen.

[0057] Geeignete neutrale Liganden stellen in der Komplex-Chemie von Übergangsmetallen allgemein bekannt anorganische oder organische neutrale Liganden dar. Sie lagern sich koordinativ an das Metallion durch eine σ -, π -, μ -, η -Typbindung oder jegliche andere Kombinationen davon bis zur bevorzugten Koordinationszahl des Komplex-Kations an. Geeignete anorganische Liganden sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser (H_2O), Amino, Stickstoff, Kohlenmonoxid und Nitrosyl. Geeignete organische Liganden sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphinen, z.B. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$, $(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3\text{P}$, $(\text{C}_5\text{H}_9)_3\text{P}$ oder $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}$, Di-, Tri-, Tetra- und Hydroxyaminen, wie Ethylendiamin, Ethylendiaminetetraacetat (EDTA), N,N-Dimethyl-N',N'-bis-(2-dimethylaminoethyl)-ethylendiamin (Me_6TREN), Katechol, N,N'-Dimethyl-1,2-benzoldiamin, 2-(Methylamino)-phenol, 3-(Methylamino)-2-butanol oder N,N'-Bis-(1,1-dimethylethyl)-1,2-ethandiamin, N,N,N',N"-Pentamethyldiethyltriamin (PMDETA), $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Glykole oder Glyzeride, z.B. Ethylen- oder Propylenglykol oder Derivate davon, z.B. Di-, Tri- oder Tetraglykolether, und einzähnige oder zweizähnige heterocyclische Elektronen-Donorliganden.

[0058] Heterocyclische Elektronen-Donorliganden sind zum Beispiel von unsubstituierten oder substituierten Heteroarenen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Furan, Thiophen, Pyrrol, Pyridin, Bis-pyridin, Pico-

Iylimin, γ -Pyran, γ -Thiopyran, Phenanthrolin, Pyrimidin, Bis-pyrimidin, Pyrazin, Indol, Cumaron, Thionaphthen, Carbazol, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, Pyrazol, Imidazol, Benzimidazol, Oxazol, Thiazol, Bis-thiazol, Isoxazol, Isothiazol, Chinolin, Bis-chinolin, Isochinolin, Bis-isochinolin, Acridin, Chromen, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Triazin, Thianthren, Purin, Bis-imidazol und Bis-oxazol abgeleitet.

[0059] Der oxidierbare Übergangsmetallkomplex-Katalysator kann in einem separaten vorausgehenden Reaktionsschritt von seinen Liganden gebildet werden oder wird bevorzugt *in situ* von seinem Übergangsmetall-salz, z.B. Cu(I)Cl, das dann in seine Komplexverbindung durch Zusatz von Verbindungen entsprechend den in dem Komplex-Katalysator anwesenden Liganden, z.B. durch Zusatz von Ethylendiamin, EDTA, Me₆TREN oder PMDETA, überführt wird, gebildet.

[0060] Nach Abschluss des Polymerisationsschritts können die erhaltenen Polymere isoliert werden oder die N → O-Verbindung (IV) wird *in situ* zugefügt. Der Isolierungsschritt des vorliegenden Verfahrens kann durch bekannte Verfahren, z.B. durch Destillieren und Abfiltern des nicht-reagierten Monomers, ausgeführt werden. Nach Abschluß der Substitution des Polymerisats mit der N → O-Verbindung (IV) wird das Katalysatorsalz abgefiltert, gefolgt von einem Eindampfen des Lösungsmittels oder einem Ausfällen des N → O-Polymers (I) in einer geeigneten flüssigen Phase, Filtern des ausgefällten Polymers und Waschen und Trocknen.

[0061] Die Entfernung der Abgangsgruppe -X und die Substitution des Polymerisats mit dem N → O (IV) wird vorteilhafterweise in einer solchen Weise ausgeführt, dass das Polymerisat in einem Lösungsmittel gelöst wird und die N → O-Verbindung (IV) zugesetzt wird. Die Reaktion wird in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zum Siedepunkt der Reaktionsmischung, bevorzugt von Raumtemperatur bis 100 °C, durchgeführt. Das Übergangsmetall in dem oxidierbaren Übergangsmetallkomplex-Katalysatorsalz wird von seiner niedrigen Oxidationsstufe in den vorstehend genannten Redox-Systemen in seine höhere Oxidationsstufe überführt. In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird ein Cu(I)-Komplex-Katalysatorsalz in seine entsprechende Cu(II)-Oxidationsstufe überführt.

[0062] Da die vorliegende Polymerisation und Derivatisierung mit der N → O-Verbindung (IV) durch ATRP eine "lebende" Polymerisation darstellt, können sie praktisch nach Belieben begonnen und beendet werden. Die verschiedenen Vorteile des Verfahrens dieses Typs, der flexible Polymerisationsreaktionen erlaubt, sind durch K. Matyjaszewski in ACS Symp. Ser. Bd. 685 (1998), Seiten 2-30, beschrieben. Somit kann in einer Ausführungsform der Erfindung, sobald das erste Monomer in dem anfänglichen Polymerisierungsschritt verbraucht ist, anschließend ein zweites Monomer zugefügt werden, um einen zweiten Block in der wachsenden Polymerkette in einem zweiten Polymerisationsschritt zu bilden. Daher ist es möglich, zusätzliche Polymerisierungen mit dem gleichen oder unterschiedlichen Monomer(en) auszuführen, um Multiblockcopolymere herzustellen. Des weiteren können Blöcke, da dies eine radikalische Polymerisation darstellt, in im Wesentlichen jeder Reihenfolge hergestellt werden. Man ist nicht notwendigerweise darauf beschränkt, Blockcopolymere herzustellen, deren aufeinanderfolgenden Polymerisierungsschritte vom letzten stabilisierten Polymerzwischenprodukt zu dem stabilsten Polymerzwischenprodukt fließen muss, wie dies der Fall bei der ionischen Polymerisation ist. Somit ist es möglich, ein Multiblockcopolymer herzustellen, worin zuerst ein Polyacrylnitril oder ein Poly(meth)acrylatblock hergestellt wird und daran ein Styrolblock dann angefügt wird und so weiter.

[0063] Des weiteren wird keine Verbindungsgruppe benötigt, um die verschiedenen Blöcke des vorliegenden Blockcopolymers zu verbinden. Man kann einfach nacheinander Monomere hinzufügen, um aufeinanderfolgende Blöcke zu bilden.

[0064] Die Polymere oder Copolymere können darüber hinaus in den meisten Fällen ohne weiteren Reinigungsschritt weiterverarbeitet und verwendet werden. Dies stellt einen wichtigen Vorteil dar, wenn ein industrieller Maßstab angestrebt wird.

[0065] Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung stellen die Polymere, Copolymere oder Oligomere, erhältlich durch das oben beschriebene Verfahren, dar.

[0066] Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung stellt eine Polymer-Zusammensetzung dar, die umfasst:

- ein Polymer, Copolymer oder Oligomer, erhältlich durch das oben erwähnte Verfahren; und
- ein Polymer oder Oligomer der Formel

worin

A ein Oligopolymer- oder Polymerfragment darstellt, bestehend aus sich wiederholenden Einheiten eines polymerisierbaren Monomers oder Oligopolymers enthaltend Ethylengruppen;
 x eine Zahl größer als Eins darstellt und die Zahl der sich wiederholenden Einheit in A definiert;
 B ein Monomer-, Oligopolymer- oder Polymerfragment copolymerisiert mit A darstellt; und
 y Null oder eine Zahl größer als Null darstellt und die Zahl der sich wiederholenden Monomer-, Oligopolymer- oder Polymereinheiten in B definiert.

[0067] Die Polymere, erhältlich durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung, und die oben erwähnten Zusammensetzungen können zusätzlich zu den oben erwähnten Komponenten übliche Additive enthalten, wie Antioxidantien oder Lichtstabilisatoren können in kleinen Mengen zugesetzt werden, wie UV-Absorber, zum Beispiel solche des Hydroxyphenylbenzotriazol-, Hydroxyphenylbenzophenon-, Oxalamid- oder Hydroxyphenyl-s-triazin-Typs. Diese Verbindungen können einzeln oder in Mischungen mit oder ohne sterisch gehinderten Aminen (HALS) zugesetzt werden.

[0068] Die Zusammensetzungen können die oben erwähnten Polymer- oder Oligomerkomponenten in einer Menge von 0,01 bis 99 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 95 Gew.-%, insbesondere bevorzugt von 1 bis 90 Gew.-%, und sehr bevorzugt von 5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die in der Zusammensetzung anwesenden Monomeren, enthalten.

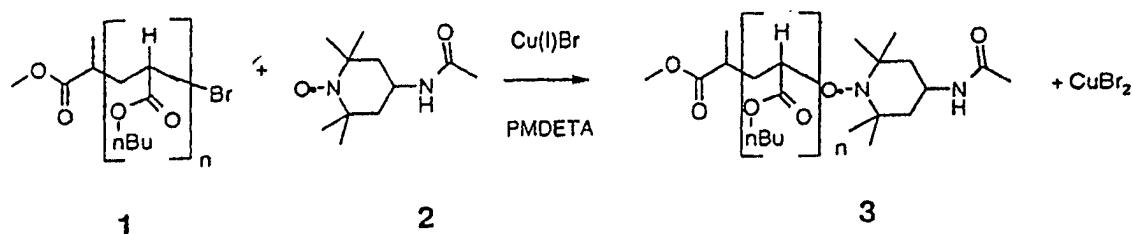
[0069] Die durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung erhaltenen Polymere und die oben erwähnten Zusammensetzungen sind als Adhäsionsmittel, Reinigungsmittel, Dispergiermittel, Emulgatoren, Tenside, Entschäumer, Haftfähigkeitsvermittler, Korrosionsinhibitoren, Viskositätsverbesserer, Schmiermittel, Rheologiemodifikatoren, Verdicker, Vernetzungsmittel, Papierbehandlungszusammensetzungen, Wasserbehandlungszusammensetzungen, elektronische Materialien, Farben, Beschichtungen, Tintenmaterialien, Bildmaterialien, Superabsorber, Kosmetika, Haarprodukte, Präservative, biozide Materialien oder Modifikatoren für Asphalt, Leder, Textilien, Keramik und Holz verwendbar.

[0070] N → O-Verbindungen der Formel (IV) sind bekannt. Sie sind kommerziell erhältlich oder können gemäß den in den US-Patentschriften Nr. 5 204 473 oder Nr. 4 581 429 beschriebenen Methoden hergestellt werden.

[0071] Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung:

Beispiel 1

a) Substitution von endständigen Brom durch endständiges N → O in Poly-n-butylacrylat (1) hohen Molekulargewichts



[0072] 1 stellt ein Polymer, hergestellt von Methyl-2-brompropionat (Starter), n-Butylacrylat (Monomer) und Cu(I)Br/N,N,N',N",N"-Pentamethyl-diethylenetriamin (PMDETA = Katalysator und Ligand) durch die ATRP-Methode hergestellt, dar. Seine Herstellung wird in Beispiel 1 c) beschrieben.

[0073] 10,0 g (1,48 mmol) Polymer mit endständigem Brom) 1, 0,315 g (1,48 mmol) 2, 0,212 g (1,48 mmol) CuBr und 10 ml Ethylacetat-Lösungsmittel werden in einen 100 ml-Rundkolben, ausgestattet mit einem Magnetrührer, gegeben. Der Kolben wird dann mit einem Gummi verschlossen. Die Luft wird aus dem Kolben durch Rühren und Entlüften und dreimaligen Spülen mit Stickstoff entfernt. 0,256 g (310 µl, 1,48 mmol) PMDETA werden durch den Gummiverschluss mittels einer Spritze zugesetzt. Die Lösung wird dann bei 80 °C für zwei Stunden in einem Ölbad erhitzt. Die Farbe der Reaktionsmischung wechselt von orange zu bräunlich und wird dann grünlich. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden die unlöslichen grünlichen Cu-Komplex-Katalysatorteilchen abgefiltert. Durch Zusatz von 3 g neutralem Aluminiumoxid (ALOX für Chromatographie, Merck) und Filtration wird der Komplexkatalysator vollständig entfernt. Nach Trocknung in dem Rotationsverdampfer bei 60 °C und dann in der Vakuumpumpe wird ein farbloses Polymer in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. Elementaranalyse: Br: <0,3 %, N: 0,36 % (0,41 % berechnet für 100 % Austausch des Halogens); GPC (THF):

M_n : 5980, M_w : 7010, PDI: 1,17.

b) In einer Reaktion analog zu a) wird als Lösungsmittel Dioxan verwendet. Das Verfahren wird für 3 Stunden bei 100 °C ausgeführt. Es wird bei 100 °C getrocknet.

Elementaranalyse: Br: <0,3 %, N: 0,39 % (0,41 % berechnet für 100 % Austausch des Halogens); GPC (THF): M_n : 5950, M_w : 6990, PDI: 1,17.

[0074] Beide Reaktionen a) und b) zeigen, dass mehr als 75 % des endständigen Halogens durch endständiges N → O ersetzt worden ist. Die Zahlen der Elementaranalyse von Stickstoff lassen erkennen, dass der Substitutionsgrad tatsächlich höher als 88 % ist.

c) Herstellung von Poly-n-butylacrylat (1) mit endständigen Br-Gruppen durch die ATRP-Methode ohne den Zusatz eines Lösungsmittels ($[M]:[I]:[CuBr]:[L] = 50:1:0,2:0,2$).

[0075] 89,8 g (100 l, 0,7 Mol) n-Butylacrylat (Fluka, rein) und 0,40 g (2,8 mmol) CuBr (Fluka, durch Behandlung mit Essigsäure gereinigt) werden in einen 500 ml-Rundkolben, ausgestattet mit einem Magnetrührer, gegeben. Die Luft wird aus dem Kolben durch Rühren und Entlüften und dreimaligem Spülen mit Stickstoff entfernt. 0,485 g (0,58 ml, 2,8 mmol) PMDETA werden durch den Gummiverschluss mittels einer Spritze zugesetzt. Nach Zusatz von 2,34 g (1,56 ml, 14 mmol) Methyl-2-brompropionat (Starter) und Erwärmen auf 80 °C in dem Ölbad wird die exotherme Polymerisationsreaktion gestartet. Die Temperatur steigt innerhalb von 30 Minuten auf 91 °C an. Die hergestellte Menge wird durch 1H -NMR-Analyse in $CDCl_3$ (56 %, 30 Minuten; 80 %, 1 Stunde; 90 %, 2 Stunden) bestimmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 150 ml Ethylacetat und 30 g neutrales Aluminiumoxid (ALOX für Chromatographie, Merck) zugesetzt. Das Polymer wird nach Rühren während 1 Stunde bei Raumtemperatur, Filtration und Trocknung in einem Rotationsverdampfer bei 80 °C und Trocknen in der Vakuumpumpe erhalten.

Ausbeute: 84 g (93 %); Elementaranalyse: Br: <1,18 %, Cu: <10 ppm (Röntgenstrahlen-Fluoreszenz); GPC (THF): M_n : 5640 (5620 berechnet), M_w : 6790, PDI: 1,20.

Beispiel 2

a) Substitution von endständigem Brom durch endständiges N → O in Poly-n-butylacrylat (1) niedrigen Molekulargewichts. Die Substitution wird in einer analogen Weise zu Beispiel 1 a) ausgeführt.

Tabelle 1

Äquiv. NO [•] 2 zugesetzt	Temperatur; Zeit	M_n ; PDI	Elementar- analyse Br; N [%]	Substitu- tions- grad [%] (Br-Analyse)	Substitu- tions- grad [%] (UV- Analyse von NO [•])
1,14	80 °C	1430	<0,3;	>94 %	>90 %
	0,5 h	1,18	1,75	(99 %)*	
1,00	80 °C	1410	0,84;	83 %	-
	0,5 h	1,17	1,40	(79 %)*	
1,14	60 °C	1410	<0,3;	>94 %	-
	2,0 h	1,18	1,66	(94 %)*	
0,50	60 °C	1350	2,61;	54 %	-
	2,0 h	1,19	0,74	(42 %)*	
1,00	60 °C	1430	0,42;	91 %	-
	2,0 h	1,17	1,47	(83 %)*	

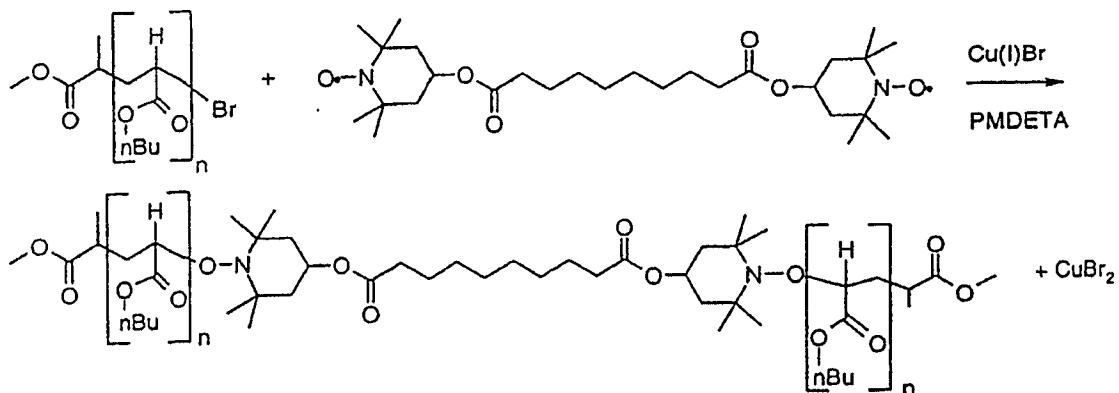
* berechnet aufgrund der N-Elementaranalyse (N-Gehalt nach vollständiger Substitution: 1,77 %)

b) Herstellung von Poly-n-butylacrylat (1) geringen Molekulargewichts mit endständigen Br-Gruppen durch ATRP unter Zusatz eines Lösungsmittels ($[M]:[I]:[CuBr]:[L] = 10:1:0,2:0,2$).

[0076] 160,2 g (1,25 Mol) n-Butylacrylat (Fluka, rein), 3,58 g (25 mmol) CuBr (Fluka, durch Behandlung mit Essigsäure gereinigt) und 152 ml Dioxan (Fluka, puriss.) werden in einen 500 ml-Rundkolben, ausgestattet mit einem Magnetruhrer, gegeben. Die Luft wird aus dem Kolben durch Rühren und Entlüften und dreimaligem Spülen mit Stickstoff entfernt. 4,33 g (25 mmol) PMDETA werden durch den Gummiverschluss mittels einer Spritze zugesetzt. Nach Zusatz von 20,87 g (0,125 Mol) Methyl-2-brompropionat (Starter) und Erhitzen auf 70 °C in dem Ölbad wird die exotherme Polymerisationsreaktion gestartet. Die Temperatur steigt langsam auf 90 – 100 °C. Die Reaktionsmischung wird in einem Eisbad kurz abgekühlt, um die Temperatur zwischen 90 und 95 °C zu halten. Die Reaktion ist nach ungefähr 30 Minuten beendet, was durch ¹H-NMR-Analyse in CDCl₃ (>98 °C) bestimmt wird. Nach Kühlen auf Raumtemperatur werden 100 ml Dioxan und 150 g neutrales Aluminiumoxid (ALOX für Chromatographie, Merck) zugesetzt. Das Polymer wird erhalten als eine farblose, viskose Flüssigkeit nach Röhren während 30 Minuten bei Raumtemperatur, Filtration, Trocknung in dem Rotationsverdampfer bei 60 °C und Trocknen in der Vakuumpumpe. Ausbeute: 143 g (79 %); Elementaranalyse: Br: 4,85 %; GPC (THF): M_n: 1280 (1282 berechnet), M_w: 1540, PDI: 1,20.

Beispiel 3

[0077] Substitution von zwei endständigen Brom-Atomen durch zwei untereinander verbundene, endständige N → O in Poly-n-butylacrylat (1) niederen Molekulargewichts



[0078] Die Substitution wird in einer Beispiel 1 a) analogen Weise ausgeführt. Die Herstellung des Poly-n-butylacrylats (1) niederen Molekulargewichts wird analog Beispiel 2 b) ausgeführt.

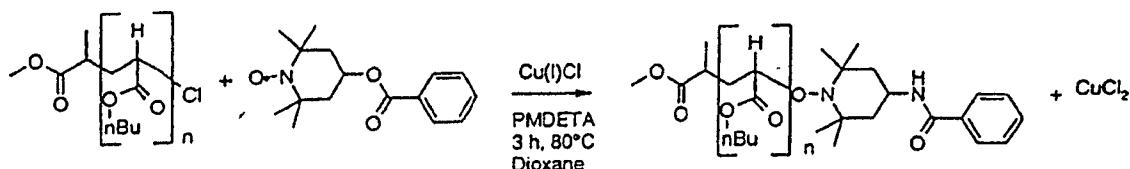
Tabelle 2

Äquiv. NO• 2 Zugesetzt	Temperatur; Zeit	M _n ; PDI	Elementar- analyse Br; N [%]	Substituitions- grad [%] (Br-Analyse)
1,14	60 °C	2090	0,49;	90 %
	0,5 h	1,26	0,67	(75 %)*

*) Wert berechnet aufgrund der N-Analyse

Beispiel 4

a) Substitution von endständigem Chlor durch endständiges N → O in Poly-n-butylacrylat (4) niederen Molekulargewichts



4

5

6

[0079] 5,0 g (355 mmol endständiges Cl) 4, 0,982 g (3,55 mmol) 5 und 0,351 g (3,55 mmol) CuCl werden unter Stickstoff mit 5,0 ml Dioxan in einem Drehhals-Rundkolben, ausgestattet mit einem Magnetrührer, gemischt. Die Luft wird aus dem Kolben durch Rühren und Entlüften und dreimaligem Spülen mit Stickstoff entfernt. Die Mischung wird in dem Ölbad auf 50 °C erhitzt. Wenn 0,615 g (3,55 mmol) PMDETA zugesetzt werden, wechselt die Farbe der Reaktionsmischung von orange zu grün. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung filtriert und 10 ml Dioxan und 2 × 5 g neutrales Aluminiumoxid (ALOX für Chromatographie, Merck) werden zugesetzt. Nach Filtration wird das Polymer 6 nach Trocknung für 1,5 Stunden in dem Rotationsverdampfer bei 60 °C erhalten.

Ausbeute: 5,41 g (92 %);

Elementaranalyse:	C	H	N	Cl
berechnet:	65,70	9,13	0,85	0,00
gefunden:	65,60	9,07	0,81	0,30

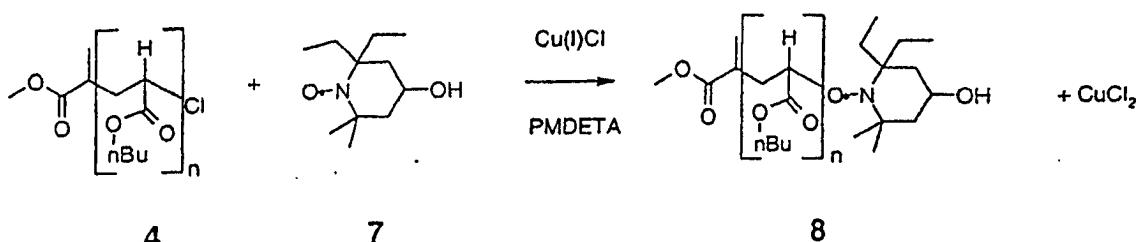
[0080] Ein Substitutionsgrad von >84 % wird aufgrund der Cl-Analyse berechnet; GPC (THF, PS-Standard); M_n: 1700 (17330 berechnet); PDI: 1,83.

b) Herstellung von Poly-n-butylacrylat (1) mit endständigen Cl-Gruppen mit dem Zusatz von Lösungsmittel ([M]:[I]:[CuBr]:[L] = 10:1:0,2:0,2).

[0081] 160,2 g (1,25 mmol) n-Butylacrylat (Fluka, rein) und 2,47 g (25 mmol) CuCl (Fluka, durch Behandlung mit Essigsäure gereinigt) werden in einen 750 ml-Rundkolben, ausgestattet mit einem mechanischen Rührer, gegeben. 152 ml Dioxan werden zugegeben und die Luft wird aus dem Kolben durch Rühren und Entlüften und dreimaligem Spülen mit Stickstoff entfernt. 4,33 g (25 mmol) PMDETA werden durch den Gummiverschluss mittels einer Spritze zugesetzt. Nach Zusatz von 15,32 g (125 mmol) Methyl-2-chlorpropionat (Starter) und Erhitzen auf 80 °C in dem Ölbad wird die exotherme Polymerisationsreaktion gestartet. Die Temperatur steigt innerhalb von Minuten auf 100 °C. Nach 30 Minuten wird die hergestellte Menge durch ¹H-NMR-Analyse in CDCl₃ (100 %) bestimmt. 100 ml Dioxan und 150 g neutrales Aluminiumoxid (ALOX für Chromatographie, Merck) werden zugegeben. Das Polymer wird nach Rühren für 30 Minuten bei Raumtemperatur, Filtration und Trocknung in dem Rotationsverdampfer bei 80 °C und Trocknung in der Vakuumpumpe erhalten.

Ausbeute: 155,6 g (89 %); Elementaranalyse: Cl: <1,92 %, N: 0 %; GPC (THF); Mn: 1490 (1400 berechnet), M_w: 1490, PDI: 1,87.

Beispiel 5



4

7

8

a) 5,0 g (2,7 mmol endständiges Cl) 4, 0,54 g (2,7 mmol) 7 und 0,267 g (2,7 mmol) CuCl werden unter Stickstoff mit 5,0 ml Dioxan in einem Drehhals-Rundkolben, ausgestattet mit einem Magnetrührer, gemischt. Die Luft wird aus dem Kolben durch Rühren und Entlüften und dreimaligem Spülen mit Stickstoff entfernt. Der Kolben wird dann mit einem Gummi verschlossen und 0,467 g (2,7 mmol) PMDETA werden durch den Gummiverschluss mittels einer Spritze zugesetzt. Die Mischung wird in dem Ölbad auf 90 °C erhitzt, während die Farbe der Reaktionsmischung von orange über braun zu grün wechselt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden die unlöslichen grünlichen Kupferkomplexe abfiltriert. Nach Zusatz von 10 ml Dioxan

und 5 g neutralem Aluminiumoxid (ALOX für Chromatographie, Merck) und einer weiteren Filtration werden die Katalysatorrückstände entfernt. Nach Trocknen bei 60 °C in dem Rotationsverdampfer wird das farblose Polymer 8 erhalten.

Ausbeute: 4,27 g (81 %);

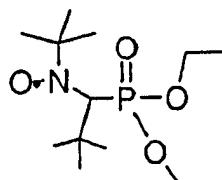
Elementaranalyse: N Cl

berechnet: 0,81 0,00

gefunden: 0,86 0,18

[0082] Ein Substitutionsgrad von >90 % wird aufgrund der Cl-Analyse berechnet; GPC (THF, PS-Standard); M_n : 1760 (1700 berechnet); PDI: 1,72; M_w : 3030.

b) In einer dem Beispiel 5 a) analogen Weise wird ein Polymer erhalten, jedoch ist die N → O-Verbindung ersetzt durch



Ausbeute: 4,27 g (81 %);

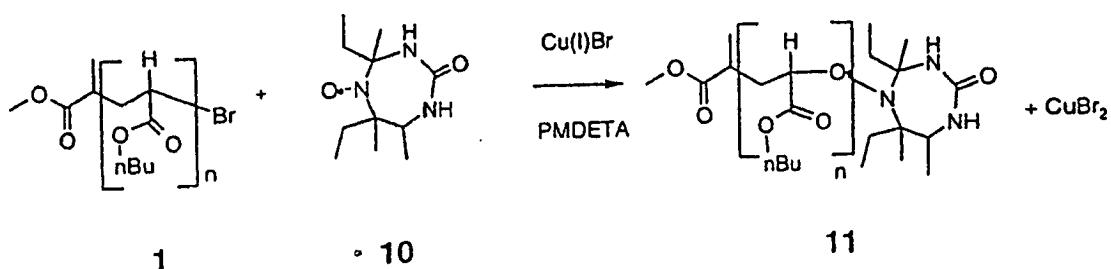
Elementaranalyse: N Cl P

berechnet: 0,75 0,00 1,25

gefunden: 0,54 0,41 1,67

[0083] Ein Substitutionsgrad von >80 % wird aufgrund der Cl-Analyse berechnet; GPC (THF, PS-Standard); M_n : 1760 (1630 berechnet); PDI: 1,72; M_w : 3040.

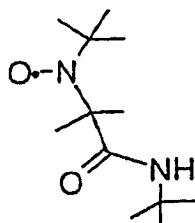
Beispiel 6



a) 5,0 g (3,3 mmol) Polymer mit endständigem Brom 1, 0,75 g (3,3 mmol) 10 und 0,47 g (3,3 mmol) CuBr und 5 ml Ethylacetat-Lösungsmittel werden in einen 50 ml-Kolben, ausgestattet mit einem Magnetrührer, gegeben. Der Kolben wird dann mit einem Gummi verschlossen. Die Luft wird aus dem Kolben durch Rühren und Entlüften und dreimaligem Spülen mit Stickstoff entfernt. 0,55 g (3,3 mmol) PMDETA werden durch den Gummiverschluss mittels einer Spritze zugesetzt. Die Lösung wird dann auf 90 °C für 3 Stunden in einem Ölbad erhitzt. Die Farbe der Reaktionsmischung wechselt von orange zu bräunlich und dann zu grünlich. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden die unlöslichen grünen Kupferkomplex-Katalysator-Teilchen abgefiltert. Durch Zusatz von 10 ml Dioxan, 3 g neutralem Aluminiumoxid (ALOX für Chromatographie, Merck) und Filtration wird der Komplexkatalysator vollständig entfernt. Nach Trocknung in dem Rotationsverdampfer bei 60 °C und dann in der Vakuumpumpe wird ein farbloses Polymer erhalten. Der Halogen-Austausch ist höher als 93 %.

Elementaranalyse: Br: 1,34 % (0 % berechnet), N: 1,60 % (1,72 % berechnet, für 100 % Austausch des Halogens); GPC (THF); M_n : 1410 (1390 berechnet), M_w : 1690, PDI: 1,20.

b) In einer dem Beispiel 5 a) analogen Weise wird ein Polymer erhalten, jedoch ist die N → O-Verbindung ersetzt durch



Ausbeute: 4,83 g (84 %);

Elementaranalyse: N Br

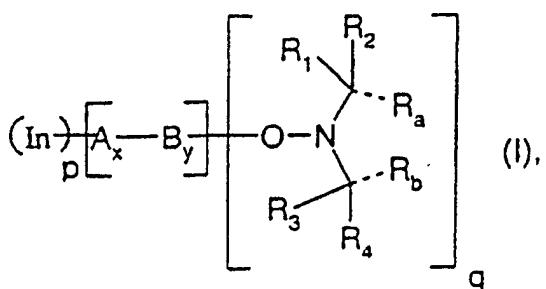
berechnet: 1,60 1,49

gefunden: 1,71 1,60

[0084] Ein Substitutionsgrad von >94 % wird aufgrund der N-Analyse berechnet; GPC (THF, PS-Standard); M_n : 1360 (1380 berechnet); PDI: 1,19; M_w : 1620.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Polymers der Formel



worin:

In ein Polymerisationsinitiatorfragment eines Polymerisationsinitiators, der fähig ist, eine Polymerisation von Monomeren und Oligopolymeren, enthaltend Ethylengruppen, zu starten;

p eine Zahl größer als Null darstellt und die Zahl der Initiatorfragmente definiert;

A ein Oligopolymer- oder Polymerfragment bestehend aus sich wiederholenden Einheiten polymerisierbarer Monomere oder Oligopolymere, enthaltend Ethylengruppen, darstellt;

x eine Zahl größer als Eins darstellt und die Zahl der sich wiederholenden Einheiten in A definiert;

B ein Monomer-, Oligopolymer- oder Polymerfragment copolymerisiert mit A darstellt;

y Null oder eine Zahl größer als Null darstellt und die Zahl der sich wiederholenden Monomer-, Oligopolymer- oder Polymereinheiten in B definiert;

q eine Zahl größer als Null darstellt;

von den Resten R1 und R2 einer C₁-C₇-Alkyl darstellt und der andere C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkyl substituiert mit C₁-C₄-Alkoxy carbonyl oder C₁-C₄-Alkoxy darstellt; oder

R₁ und R₂ beide gemeinsam mit dem benachbarten Kohlenstoffatom C₃-C₇-Cycloalkyl darstellen;

R₃ und R₄ wie R₁ und R₂ definiert sind;

R_a C₁-C₄-Alkyl, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy carbonyl, C₁-C₄-Alkanoyloxy, C₁-C₄-Alkanoyloxy-C₁-C₄-alkyl, Carbamoyl, Mono- oder Di-C₁-C₄-alkyl carbamoyl, Mono- oder Di-2-hydroxyethyl carbamoyl, Amidino, 2-Imidazolyl, 1-Hydroxy-2-hydroxymethyl-2-propyl carbamoyl oder 1,1-Dihydroxymethyl-2-hydroxycarbamoyl darstellt; und

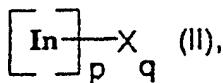
R_b wie R_a definiert ist; oder

R_a und R_b gemeinsam eine zweiwertige Gruppe darstellen und eine 5-, 6-, 7- oder 8-gliedrige aliphatische oder aromatische heterocyclische Gruppe bilden, die 1 bis 3 zusätzliche Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann;

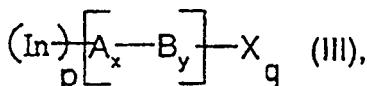
mit der Maßgabe, dass Verbindungen der Formel I, worin R₁, R₂, R₃ und R₄ Methyl darstellen und R_a und R_b 1,3-Propylen darstellen, ausgenommen sind;

das umfasst

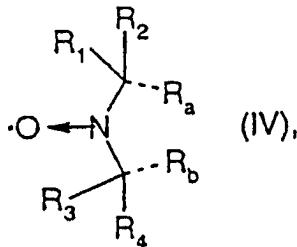
Polymerisieren eines aliphatischen Monomers oder Oligomers, enthaltend Ethylengruppen, mittels Atom-Transfer-Radikalpolymerisation (ATRP) in Anwesenheit eines Polymerisationsinitiators der Formel:



worin p und q wie oben definiert sind, In ein(e) radikalisch übertragbare(s) Atom oder Gruppe fähig eine Polymerisation von Monomeren oder Oligopolymeren, enthaltend Ethylengruppen, zu starten, darstellt und -X eine Abgangsgruppe darstellt; und Ersetzen von -X in einem Polymerisat der Formel



worin In, X, A, B, x, y und p und q wie vorstehend definiert sind, mit einer N → O-Verbindung der Formel



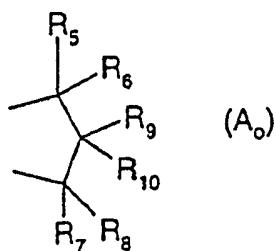
worin R₁-R₄ und R_a und R_b wie vorstehend definiert sind, in Anwesenheit einer katalytisch wirksamen Menge eines oxidierbaren Übergangsmetallkomplexkatalysators.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1 zur Herstellung eines Polymers der Formel I, worin p Eins darstellt; q eine Zahl von Eins bis Drei darstellt; und In, A, B, x, y, R₁-R₄ und R_a und R_b wie in Anspruch 1 definiert sind.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 zur Herstellung eines Polymers der Formel I, worin In das Polymerisationsinitiatorfragment eines Polymerisationsinitiators (II), der fähig ist, eine Polymerisation von Monomeren oder Oligopolymeren, enthaltend Ethylengruppen, zu starten, darstellt und dieser Polymerisationsinitiator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₁-C₈-Alkylhalogeniden, C₆-C₁₅-Aralkylhalogeniden, C₂-C₈-Halogenalkylestern, Arensulfonylchloriden, Halogenalkannitrilen, α-Halogenacrylaten und Halogenlactonen, p und q Eins darstellen; und A, B, x, y, R₁-R₄, R_a und R_b wie in Anspruch 1 definiert sind.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1 zur Herstellung eines Polymers der Formel I, worin A und B Oligopolymer- oder Polymerfragmente enthalten sich wiederholende Einheiten polymerisierbarer Monomere, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Styrol, Acrolein, Acrylnitril, Acrylsäure- oder C₁-C₄-Alkylacrylsäure-C₁-C₁₈-alkylestern, Acrylsäure- oder C₁-C₄-Alkylacrylsäure-hydroxy-C₂-C₄-alkylestern, Acrylsäure- oder C₁-C₄-Alkylacrylsäure-di-C₁-C₄-alkylamino-C₂-C₄-alkylestern, Acryl- oder C₁-C₄-Alkylacrylamide und Acrylsäure- oder C₁-C₄-alkylacrylsäureanhydren darstellen; und In, p, q, x, y, R₁-R₄, R_a und R_b wie in Anspruch 1 definiert sind.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1 zur Herstellung eines Polymers der Formel I, worin von den Resten R₁ und R₂ einer Methyl darstellt und der andere Methyl oder Ethyl darstellt und einer von R₃ und R₄ Methyl darstellt und der andere Methyl oder Ethyl darstellt und R_a und R_b gemeinsam eine Gruppe der Formel

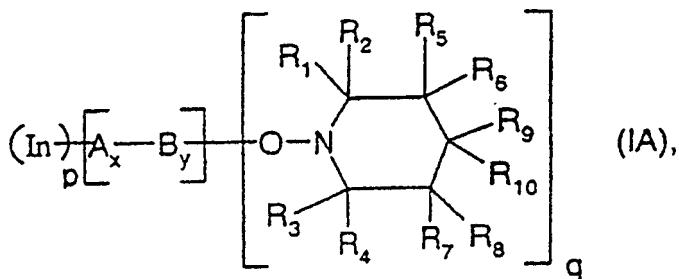


darstellt, worin

R₅, R₆, R₇ und R₈ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl darstellen; und

R_9 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff oder Substituenten darstellen oder R_9 und R_{10} gemeinsam Substituenten darstellen.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1 zur Herstellung eines Polymers der Formel



worin:

In ein Polymerisationsinitiatorfragment eines Polymerisationsinitiators (II), der fähig ist, eine Polymerisation von Monomeren oder Oligopolymeren, enthaltend Ethylengruppen, zu starten, darstellt;

p eine Zahl größer als Null darstellt und die Zahl des Initiatorfragments definiert;

A ein Oligopolymer- oder Polymerfragment darstellt, bestehend aus sich wiederholenden Einheiten polymerisierbarer Monomere oder Oligopolymeren, enthaltend Ethylengruppen;

x eine Zahl größer als Eins darstellt und die Zahl der sich wiederholenden Einheiten in A definiert;

B ein Monomer-, Oligopolymer- oder Polymerfragment, copolymerisiert mit A, darstellt;

y Null oder eine Zahl größer als Null darstellt und die Zahl der sich wiederholenden Monomer-, Oligopolymer- oder Polymereinheiten in B definiert;

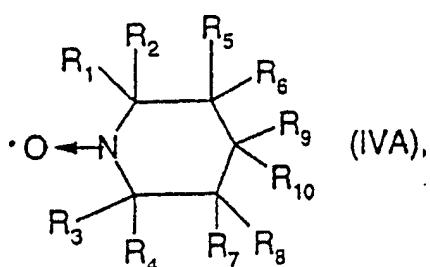
q eine Zahl größer als Null darstellt,

R_1 , R_2 , R_3 und R_4 C_1 - C_4 -Alkyl darstellen;

R_5 , R_6 , R_7 und R_8 Wasserstoff darstellen; und

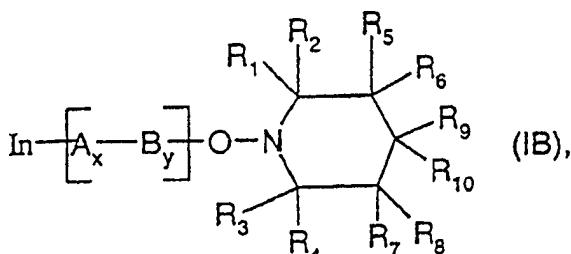
einer von R_9 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff oder Substituenten darstellt oder R_9 und R_{10} gemeinsam Substituenten darstellen,

das umfasst Polymerisierung eines aliphatischen Monomers oder Oligomers, enthaltend Ethylengruppen, mittels Atom-Transfer-Radikalpolymerisation (ATRP) in Anwesenheit eines Polymerisationsinitiators (II), der ein(e) radikalisch übertragbare(s) Atom oder Gruppe, fähig eine Polymerisation von Monomeren oder Oligopolymeren, enthaltend Ethylengruppen, zu starten, aufweist und Ersatz der Abgangsgruppe -X in einem Polymerisat (III) mit einer $N \rightarrow O$ -Verbindung der Formel



worin R_1 - R_{10} wie vorstehend definiert sind, in Anwesenheit einer katalytisch wirksamen Menge eines oxidierbaren Übergangsmetallkomplexkatalysators.

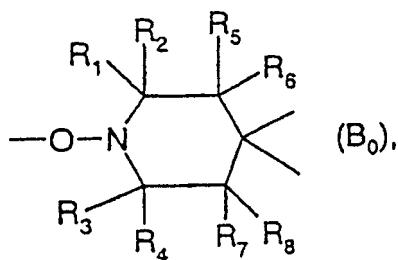
7. Verfahren gemäß Anspruch 6 zur Herstellung eines Polymers der Formel:



worin In, A, B, x, y und R_1 - R_{10} wie in Anspruch 6 definiert sind.

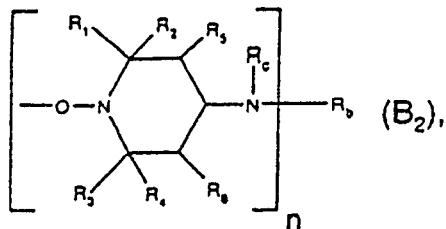
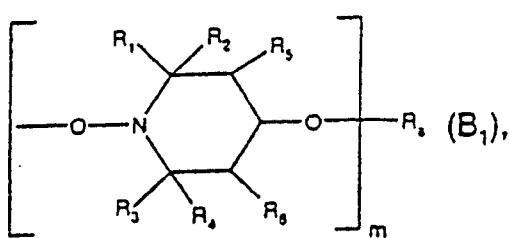
8. Verfahren gemäß Anspruch 6 zur Herstellung eines Polymers, worin das cyclische $N \rightarrow O$ -Fragment in

Formel IA eine strukturelle Ausführungsform der Teilformel darstellt

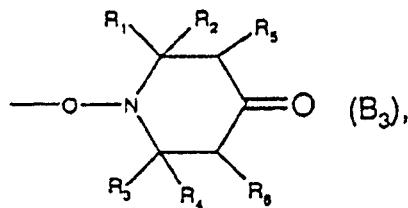


worin R₁-R₈ wie in Anspruch 6 definiert sind und die 4-Stellung substituiert ist mit einem oder zwei Substituent(en).

9. Verfahren gemäß Anspruch 8 zur Herstellung eines Polymers, worin die Teilformel B₀ strukturelle Ausführungsformen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Teilformeln



und



darstellt, worin

R₁-R₆ wie in Anspruch 1 definiert sind;

m eine Zahl von Eins bis Vier darstellt;

n Eins, Zwei oder Drei darstellt;

wenn m Eins darstellt,

R_a Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, das nicht-unterbrochen oder unterbrochen ist durch ein oder mehrere Sauerstoffatome, 2-Cyanethyl, Benzoyl, Glycidyl darstellt, oder einen einwertigen Rest einer aliphatischen Carbonsäure, die 2 bis 18 Kohlenstoffatome aufweist, einer cycloaliphatischen Carbonsäure, die 7 bis 15 Kohlenstoffatome aufweist, einer a,b-ungesättigten Carbonsäure, die 3 bis 5 Kohlenstoffatome aufweist, oder einer aromatischen Carbonsäure, die 7 bis 15 Kohlenstoffatome aufweist, wobei jede Carbonsäure in dem aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Teil durch 1 bis 3 -COOZ-Gruppen substituiert sein kann, worin Z H, C₁-C₂₀-Alkyl, C₃-C₁₂-Alkenyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl darstellt, darstellt; oder R_a einen einwertigen Rest einer Carbaminsäure oder einer Phosphor enthaltenden Säure oder einen einwertigen Silylrest darstellt; oder wenn m Zwei darstellt,

R_a C₂-C₁₂-Alkylen, C₄-C₁₂-Alkenylen, Xylylen darstellt, oder einen zweiwertigen Rest einer aliphatischen Dicarbonsäure, die 2 bis 36 Kohlenstoffatome aufweist, einer cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure, die 8 bis 14 Kohlenstoffatome aufweist, oder einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbaminsäure, die 8 bis 14 Kohlenstoffatome aufweist, wobei jede Dicarbonsäure in dem aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Teil mit ein oder zwei -COOZ-Gruppen substituiert sein kann, darstellt; oder R_a einen zweiwertigen Rest einer Phosphor enthaltenden Säure oder ein zweiwertiger Silylrest ist; oder wenn m Drei darstellt,

R_a einen dreiwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Tricarbonsäure, die in dem aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Teil mit -COOZ substituiert sein kann, einer aromatischen Tricarbaminsäure oder einer Phosphor enthaltenden Säure darstellt, oder ein dreiwertiger Silylrest ist; oder

wenn m Vier darstellt,

R_a einen vierwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Tetracarbonsäure darstellt;

wenn n Eins darstellt,

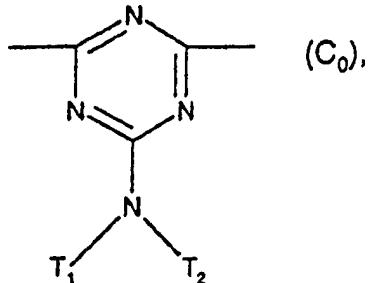
R_b C_1 - C_{12} -Alkyl, C_5 - C_7 -Cycloalkyl, C_7 - C_8 -Aralkyl, C_2 - C_{18} -Alkanoyl, C_3 - C_5 -Alkenoyl oder Benzoyl darstellt; R_c C_1 - C_{18} -Alkyl, C_5 - C_7 -Cycloalkyl, C_2 - C_8 -Alkenyl, unsubstituiert oder substituiert durch eine Cyano-, Carbonyl- oder Carbamidgruppe, Glycidyl darstellt oder eine Gruppe der Formel $-CH_2CH(OH)Z$, $-COZ$ oder $-CONHZ$ darstellt, worin Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl darstellt, oder R_b und R_c zusammen den cyclischen Acylrest einer aliphatischen oder aromatischen 1,2- oder 1,3-Dicarbonsäure darstellen;

wenn n Zwei darstellt,

R_b wie vorstehend definiert ist; und

R_c C_2 - C_{12} -Alkylen, C_6 - C_{12} -Arylen, Xylylen, eine $-CH_2CH(OH)CH_2-O-B-O-CH_2CH(OH)-CH_2$ -Gruppe darstellt, worin B C_2 - C_{10} -Alkylen, C_6 - C_{15} -Arylen oder C_6 - C_{12} -Cycloalkylen darstellt; oder, vorausgesetzt dass R_b nicht Alkanoyl, Alkenoyl oder Benzoyl ist, R_c einen zweiwertigen Acylrest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure oder Dicarbaminsäure darstellt, oder die Gruppe $-CO-$ darstellt; oder

R_c eine Gruppe der Teilformel



darstellt, worin T_1 und T_2 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl darstellen, oder T_1 und T_2 gemeinsam C_4 - C_6 -Alkylen oder 3-Oxapentamethylen darstellen; oder

wenn n 3 darstellt,

R_c 2,4,6-Triazinyl darstellt.

10. Verfahren gemäß Anspruch 9 zur Herstellung eines Polymers, worin das cyclische N \rightarrow O-Fragment der Formel B_0 strukturelle Ausführungsformen darstellt, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Teilformeln B_1 und B_2 , worin

m 1 darstellt;

R_a Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl darstellt, das nicht-unterbrochen oder unterbrochen ist durch ein oder mehrere Sauerstoffatome, 2-Cyanethyl, Benzoyl, Glycidyl, oder einen einwertigen Rest einer aliphatischen Carbonsäure, die 2 bis 12 Kohlenstoffatome aufweist, einer cycloaliphatischen Carbonsäure, die 7 bis 15 Kohlenstoffatome aufweist, einer a,b-ungesättigten Carbonsäure, die 3 bis 5 Kohlenstoffatome aufweist, oder einer aromatischen Carbonsäure, die 7 bis 15 Kohlenstoffatome aufweist, darstellt;

m 2 darstellt;

R_a einen zweiwertigen Rest einer aliphatischen Dicarbonsäure, die 2 bis 36 Kohlenstoffatome aufweist, darstellt;

n 1 darstellt;

R_b 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 darstellt; und R_c C_1 - C_{18} -Alkyl, C_5 - C_7 -Cycloalkyl, C_2 - C_8 -Alkenyl, unsubstituiert oder substituiert durch eine Cyano-, Carbonyl- oder Carbamidgruppe, Glycidyl darstellt, oder eine Gruppe der Formel $-CH_2CH(OH)Z$, $-COZ$ oder $-CONHZ$, worin Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl ist, darstellt.

11. Verfahren gemäß Anspruch 9 zur Herstellung eines Polymers, worin das cyclische N \rightarrow O-Fragment der Formel B_0 strukturelle Ausführungsformen darstellt, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Teilformeln B_1 und B_2 , worin

m 1 darstellt;

R_a Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, 2-Cyanethyl, Benzoyl, Glycidyl oder einen einwertigen Rest einer aliphatischen Carbonsäure, die 2 bis 12 Kohlenstoffatome aufweist, darstellt;

m 2 darstellt;

R_a einen zweiwertigen Rest einer aliphatischen Dicarbonsäure, die 2 bis 36 Kohlenstoffatome aufweist, darstellt;

n 1 darstellt;

R_b C_1 - C_{12} -Alkyl, C_7 - C_8 -Aralkyl, C_2 - C_{18} -Alkanoyl, C_3 - C_5 -Alkenoyl oder Benzoyl darstellt; und

R_c C_1 - C_{18} -Alkyl, Glycidyl, eine Gruppe der Formeln $-CH_2CH(OH)Z$ oder $-COZ$, worin Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl ist, darstellt.

12. Verfahren zur Herstellung eines Polymers gemäß Anspruch 6, worin

In ein Polymerisationsinitiatorfragment eines Polymerisationsinitiators, der fähig ist, eine Polymerisation von Monomeren oder Oligopolymeren, enthaltend Ethylengruppen, zu starten, darstellt und dieser Polymerisationsinitiator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus C_1 - C_8 -Alkylhalogeniden, C_6 - C_{15} -Aralkylhalogeniden, C_2 - C_8 -Halogenalkylestern, Arensulfonylchloriden, Halogenalkannitrilen, α -Halogenacrylaten und Halogenlactonen;

p Eins darstellt;

q eine Zahl von Eins bis Drei darstellt;

A und B Oligopolymer- oder Polymerfragmente, enthaltend sich wiederholende Einheiten polymerisierbarer Monomere, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Styrol, Acrolein, Acrylnitril, Acrylsäure- oder C_1 - C_4 -Alkylacrylsäure- C_1 - C_4 -alkylestern, Acrylsäure- oder C_1 - C_4 -Alkylacrylhydroxy- C_2 - C_4 -alkylestern, Acrylsäure- oder C_1 - C_4 -Alkylacrylsäure-di- C_1 - C_4 -alkylamino- C_2 - C_4 -alkylestern, Acryl- oder C_1 - C_4 -Alkylacrylamiden und Acrylsäure- oder C_1 - C_4 -Alkylacrylsäureanhydriden darstellen;

x und y Zahlen größer als Eins darstellen;

R_1 , R_2 , R_3 und R_4 Methyl darstellen;

R_5 , R_6 , R_7 und R_8 Wasserstoff darstellen;

das cyclische N → O-Fragment in Formel IA strukturelle Ausführungsformen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Teilformeln B_1 und B_2 , darstellt, worin

m 1 darstellt;

R_a Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, das nicht-unterbrochen oder unterbrochen ist durch ein oder mehrere Sauerstoffatome, 2-Cyanethyl, Benzoyl, Glycidyl darstellt, oder einen einwertigen Rest einer aliphatischen Carbonsäure, die 2 bis 18 Kohlenstoffatome aufweist, oder einer cycloaliphatischen Carbonsäure, die 7 bis 15 Kohlenstoffatome aufweist, oder einer a,b-ungesättigten Carbonsäure, die 3 bis 5 Kohlenstoffatome aufweist, oder einer aromatischen Carbonsäure, die 7 bis 15 Kohlenstoffatome aufweist, darstellt;

m 2 darstellt;

R_a einen zweiwertigen Rest einer aliphatischen Dicarbonsäure, die 2 bis 36 Kohlenstoffatome aufweist, darstellt;

n 1 darstellt;

R_b 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 darstellt; und

R_c C_1 - C_{18} -Alkyl, C_5 - C_7 -Cycloalkyl, C_2 - C_8 -Alkenyl, unsubstituiert oder substituiert durch eine Cyano-, Carbonyl- oder Carbamidgruppe, Glycidyl darstellt, oder eine Gruppe der Formeln $-CH_2CH(OH)-Z$, $-CO-Z$ oder $-CONH-Z$, worin Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl ist, darstellt.

13. Verfahren zur Herstellung eines Polymers gemäß Anspruch 6, worin

In das Polymerisationsinitiatorfragment eines Polymerisationsinitiators, der fähig ist, eine Polymerisation von Monomeren oder Oligopolymeren, enthaltend Ethylengruppen, zu starten, darstellt und dieser Polymerisationsinitiator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus C_1 - C_8 -Alkylhalogeniden, C_6 - C_{15} -Aralkylhalogeniden, C_2 - C_8 -Halogenalkylestern, Arensulfonylchloriden, Halogenalkannitrilen, α -Halogenacrylaten und Halogenlactonen;

p und q Eins darstellen;

A und B Oligopolymer- oder Polymerfragmente enthaltend, sich wiederholende Einheiten polymerisierbarer Monomere, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Styrol, Acrylsäure- oder C_1 - C_4 -Alkylacrylsäure- C_1 - C_4 -alkylestern, Acrylsäure- oder C_1 - C_4 -Alkylacrylsäurehydroxy- C_2 - C_4 -alkylestern, Acrylsäure- oder C_1 - C_4 -Alkylacrylsäure-di- C_1 - C_4 -alkylamino- C_2 - C_4 -alkylestern und Acrylsäure- oder C_1 - C_4 -Alkylacrylamiden darstellen;

x und y Zahlen größer als Eins darstellen;

R_1 , R_2 , R_3 und R_4 Methyl darstellen;

R_5 , R_6 , R_7 und R_8 Wasserstoff darstellen;

das cyclische N → O-Fragment in Formel IA strukturelle Ausführungsformen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Teilformeln B_1 und B_2 , darstellt, worin

m 1 darstellt;

R_a Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, 2-Cyanethyl, Benzoyl, Glycidyl, einen einwertigen Rest einer aliphatischen Carbonsäure, die 2 bis 12 Kohlenstoffatome aufweist, darstellt;

m 2 darstellt;

R_a einen zweiwertigen Rest einer aliphatischen Dicarbonsäure, die 2 bis 36 Kohlenstoffatome aufweist, darstellt;

n 1 darstellt;

R_b C_1 - C_{12} -Alkyl, C_7 - C_8 -Aralkyl, C_2 - C_{18} -Alkanoyl, C_3 - C_5 -Alkenoyl oder Benzoyl darstellt; und

R_c C_1 - C_{18} -Alkyl, Glycidyl oder eine Gruppe der Formel $-CH_2CH(OH)-Z$ oder $-CO-Z$, worin Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl ist, darstellt.

14. Verfahren gemäß Anspruch 1, worin das oxidierbare Übergangsmetall in dem Übergangsmetallkomplexsalz anwesend ist als ein Übergangsmetallkomplexion in der niedrigeren Oxidationsstufe eines Redox-Systems.

15. Verfahren gemäß Anspruch 14, worin das Übergangsmetallkomplexion ein Kupfer(I)-komplexion in dem Kupfer(I)/Kupfer(II)-System ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen