

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. Juni 2010 (17.06.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/066613 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08F 226/06 (2006.01) *A61K 8/81* (2006.01)
C08F 220/30 (2006.01) *A61K 9/28* (2006.01)
C08F 216/14 (2006.01) *A61L 29/08* (2006.01)
C09D 139/04 (2006.01) *B01D 69/00* (2006.01)
C09J 139/04 (2006.01) *C03C 25/28* (2006.01)
A01C 1/08 (2006.01) *D21H 19/00* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/066188

(22) Internationales Anmeldedatum:

2. Dezember 2009 (02.12.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

08171502.1 12. Dezember 2008 (12.12.2008) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **FISCHER, Frank** [DE/DE]; Mittlerer Waldweg 7, 67281 Kirchheim (DE). **WEGMANN, Ludger** [DE/DE]; Hohenzollernstr.74, 67063 Ludwigshafen (DE). **EHLE, Michael** [DE/DE]; Pater-Baroffio-Weg 43, 67071 Ludwigshafen (DE). **BAUER, Stephan** [DE/DE]; Lahnstr. 8 e, 65239 Hochheim (DE). **MEYER, Harald** [DE/DE]; Pegauer Str.7c, 67157 Wachenheim (DE). **NGUYEN KIM, Son** [DE/DE]; Zedernweg 9, 69502 Hemsbach (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF SE**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: MODIFIED POLYVINYLACTAMS

(54) Bezeichnung : MODIFIZIERTE POLYVINYLACTAME

(57) Abstract: Modified polyvinylactams and use thereof.

(57) Zusammenfassung: Modifizierte Polyvinylactame und deren Verwendung.



WO 2010/066613 A1

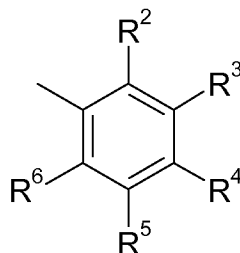
Modifizierte Polyvinylactame

Beschreibung

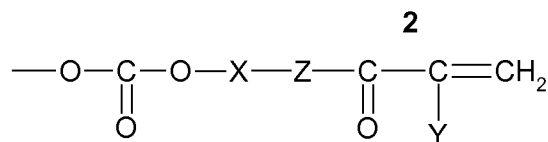
- 5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Copolymerisat, enthaltend in einpolymerisierter Form
- 0,01 bis 20 Gew.-% wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Verbindung der allgemeinen Formel (I) [Monomere A],
- 10 50 bis 99,99 Gew.-% wenigstens eines N-Vinylactams der allgemeinen Formel (VII) [Monomere B] und
- 0 bis 49,99 Gew.-% wenigstens einer weiteren, sich von den Monomeren A und Monomeren B unterscheidenden ethylenisch ungesättigten Verbindung [Monomere C], wobei sich die Gesamtmengen der
- 15 Monomeren A, B und C zu 100 Gew.-% aufsummieren (Gesamtmonomerenmenge), mit

$R-(C=O)-R^1$ als Formel (I), wobei

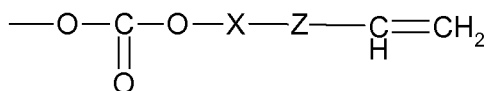
- 20 R für einen geradkettigen C_1 - C_4 -Alkylrest, einen verzweigten, gegebenenfalls substituierten C_3 - bzw. C_4 -Alkylrest, einen Arylrest, oder den Rest R^1 steht und
- R^1 für den Rest



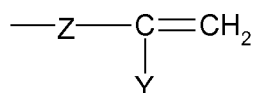
- 25 steht, wobei die Reste R^2 bis R^6 untereinander gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, OH, OCH_3 , OC_2H_5 , SH, SCH_3 , SC_2H_5 , F, Cl, Br, CN, CO_2H , CO_2Alkyl , CO_2Aryl , CF_3 , $N(Alkyl)_2$, $N(Alkyl)(Aryl)$, $N(Aryl)_2$, $N^+(Alkyl)_3A^-$, $N^+H(Alkyl)_2A^-$, wobei A^- für das Anion einer Säure steht und mindestens einer aber maximal drei der
- 30 Reste R^2 bis R^6 für einen der Reste



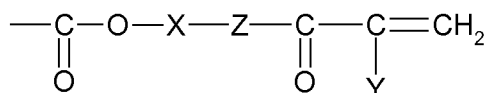
Formel (II), oder



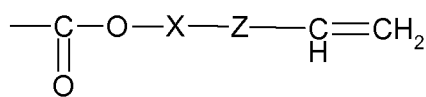
Formel (III), oder



Formel (IV), oder



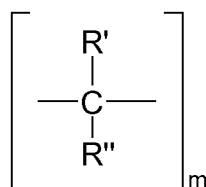
Formel (V), oder



Formel (VI)

stehen, worin

- 5 X für einen zweiwertigen, gegebenenfalls substituierten Alkylenrest $-(\text{CH}_2)_m-$, einen Rest



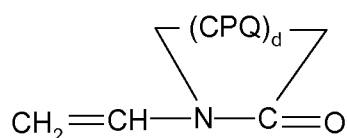
- 10 mit $m = 1$ bis 10, worin R' und R'' untereinander gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, CO_2H , CO_2CH_3 oder $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ stehen, einen perfluorierten Alkylenrest $-(\text{CF}_2)_m-$ mit $m = 1$ bis 10, einen Oxaalkylenrest des Typs $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_p-$, einen perfluorierten Oxaalkylenrest des Typs $-(\text{CF}_2)_n-\text{O}-(\text{CF}_2)_p-$ mit $n = 1$ bis 5 und $p = 1$ bis 5, oder einen gegebenenfalls perfluorierten Polyoxaalkylenrest mit 2 bis 20 Sauerstoffatomen, die miteinander über mindestens eine $-\text{CH}_2-$, $-\text{CF}_2-$ oder $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ Gruppe verbunden sind, für einen Alkylenrest des Typs $-(\text{CH}_2)_a-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_b-$, $-(\text{CH}_2)_a-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_b-$, $-(\text{CH}_2)_a-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_b-$, $-(\text{CH}_2)_a-\text{CO}-(\text{CH}_2)_b-$ oder $-(\text{CH}_2)_a-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_b-$
- 15

mit $a = 1$ bis 10 und $b = 1$ bis 10, einen gegebenenfalls mit Alkyl, OH, OCH₃, OC₂H₅, SH, SCH₃, SC₂H₅, Cl, F, N(Alkyl)₂ oder N(CH₃)C₆H₅ in o-, m- und/oder p-Stellung substituierten Phenyl-, oder einen Cycloalkylenrest mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen, einen (Bis)methylencycloalkylenrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, steht,

Y für Wasserstoff, Alkyl oder Aryl, und
Z für O oder NY stehen,

oder für den Fall, dass R für einen Arylrest steht, einer der Reste R² oder R⁶ für ein Schwefelatom stehen kann, durch das der Arylrest R in o-Position mit R¹ verbunden ist,

und mit



als Formel (VII), wobei

P, Q: unabhängig voneinander Wasserstoff und/oder Alkyl und
d: eine ganze Zahl von 2 bis 8 bedeuten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Copolymerisats sowie dessen Verwendung in verschiedensten Anwendungsgebieten, insbesondere zur Porenbildung in und dauerhaften Hydrophilierung von Polymermembranen.

Copolymerisate, enthaltend UV-strahlungsempfindliche Gruppen sind dem Fachmann geläufig (siehe hierzu beispielsweise EP-A 246848, EP-A 377191, EP-A 377199 oder EP-A 1478671). Solche Copolymerisate werden in der Regel durch Polymerisation von Monomeren, welche eine strahlungsempfindliche Gruppe tragen, mit anderen Monomeren, welche im Wesentlichen aus hydrophoben Monomereinheiten, wie Alkylester von α,β -monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₆-Mono- oder Dicarbonsäuren, vinylaromatische Verbindungen, Alkylester von Vinylalkohol, Nitrile α,β -monoethylenisch ungesättigter Carbonsäure oder konjugierte C₄₋₈-Diene aufgebaut sind, hergestellt. Hierbei werden lediglich in untergeordneten Mengen hydrophile Monomere, insbesondere α,β -monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₆-Mono- oder Dicarbonsäuren sowie deren Amide, eingesetzt. In der Regel sind die erhaltenen Polymerisate nicht oder lediglich in sehr eingeschränktem Umfang wasserlöslich, weswegen ihr Einsatz in vielen Anwendungsgebieten nicht möglich ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, im Wesentlichen aus hydrophilen Monomereinheiten aufgebaute und daher gut in Wasser lösliche Copolymerisate, enthaltend strahlungsempfindliche Gruppen zur Verfügung zu stellen.

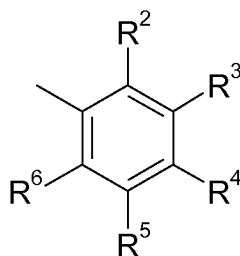
Überraschender Weise wurde die Aufgabe durch die eingangs definierten Copolymerisate gelöst.

- 5 Im Rahmen dieser Schrift steht „Alkyl“ für lineare oder verzweigte C₁- bis C₂₄-Alkylreste, bevorzugt C₁- bis C₁₀-Alkylreste und insbesondere für C₁- bis C₄-Alkylreste und „Aryl“ für C₆-, C₁₀- oder C₁₄- mono oder polycyclische Aromatenreste, wie Phenyl, 1- oder 2-Naphtyl, 1-, 2- oder 9-Anthracenyl sowie 1-, 2- oder 9-Phenanthryl, welche gegebenenfalls noch mit einem oder mehreren Substituenten, wie insbesondere
- 10 Hydroxy, Dialkylamino, Halogen, wie Fluor, Chlor und Brom, Alkoxy, wie Methoxy, Ethoxy und n-Butoxy oder Alkoxycarbonyl, wie Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl und n-Butoxycarbonyl substituiert sein können. Bevorzugte Alkylreste sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl oder 2-Ethoxyethyl und bevorzugte Arylreste sind Phenyl, p-Chlorophenyl und Toly.

15

Als Monomere A finden Verbindungen der allgemeinen Formel (I) Verwendung, wobei

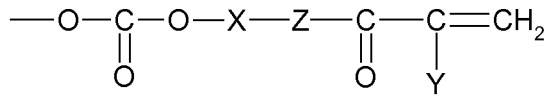
- R für einen geradkettigen C₁-C₄-Alkylrest, vorzugsweise Methyl, Ethyl oder n-Propyl, einen verzweigten, gegebenenfalls substituierten C₃- bzw. C₄-Alkylrest,
- 20 wie iso-Propyl, 2-Hydroxyisopropyl, 2-Dimethylaminoisopropyl, 2-Morpholinoisopropyl oder tert.-Butyl, einen Arylrest, wie beispielsweise Phenyl, o-, m- oder p-Tolyl, 1- oder 2-Naphthyl, oder den Rest R¹ steht und
- R¹ für den Rest



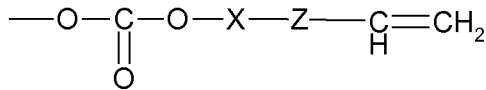
25

- steht, wobei die Reste R² bis R⁶ untereinander gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, OH, OCH₃, OC₂H₅, SH, SCH₃, SC₂H₅, F, Cl, Br, CN, CO₂H, CO₂Alkyl, CO₂Aryl, CF₃, N(Alkyl)₂, N(Alkyl)(Aryl), N(Aryl)₂, N⁺(Alkyl)₃A⁻, N⁺H(Alkyl)₂A⁻,
- 30 wobei A⁻ für das Anion einer Säure, beispielsweise Cl⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, CH₃CO₂⁻, BF₄⁻, CF₃SO₃⁻, SbF₆⁻, AsF₆⁻ oder PF₆⁻ steht und mindestens einer aber maximal drei der Reste R² bis R⁶ für einen der Reste

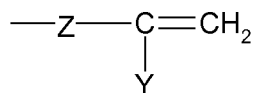
5



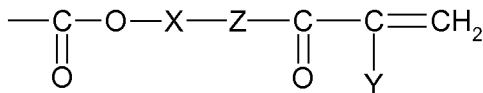
Formel (II), oder



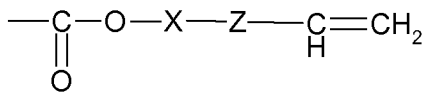
Formel (III), oder



Formel (IV), oder



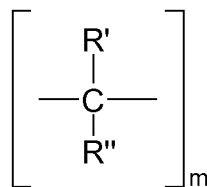
Formel (V), oder



Formel (VI)

stehen, worin

- 5 X für einen zweiwertigen, gegebenenfalls substituierten Alkylrest $\text{---}(\text{CH}_2)_m\text{---}$, einen Rest



- 10 mit $m = 1$ bis 10, worin R' und R'' untereinander gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, CO_2H , CO_2CH_3 oder $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ stehen, einen perfluorierten Alkylrest $\text{---}(\text{CF}_2)_m\text{---}$ mit $m = 1$ bis 10, vorzugsweise einen Perfluorethylenrest, einen Oxaalkylrest des Typs $\text{---}(\text{CH}_2)_n\text{---O---}(\text{CH}_2)_p\text{---}$, einen perfluorierten Oxaalkylrest des Typs $\text{---}(\text{CF}_2)_n\text{---O---}(\text{CF}_2)_p\text{---}$ mit $n = 1$ bis 5 und $p = 1$ bis 5, beispielsweise Tetrafluorethylen, oder einen gegebenenfalls perfluorierten Polyoxaalkylrest mit 2 bis 20 Sauerstoffatomen, die miteinander über mindestens eine $\text{---CH}_2\text{---}$, $\text{---CF}_2\text{---}$ oder $\text{---CH}_2\text{---CH}(\text{CH}_3)\text{---}$ Gruppe verbunden sind, für einen Alkylrest des Typs $\text{---}(\text{CH}_2)_a\text{---O---CO---O---}(\text{CH}_2)_b\text{---}$, $\text{---}(\text{CH}_2)_a\text{---O---CO---NH---}(\text{CH}_2)_b\text{---}$, ---
- 15

(CH₂)_a-NH-CO-O-(CH₂)_b-, -(CH₂)_a-CO-(CH₂)_b- oder -(CH₂)_a-O-CO-(CH₂)_b- mit a = 1 bis 10 und b = 1 bis 10, einen gegebenenfalls mit Alkyl, OH, OCH₃, OC₂H₅, SH, SCH₃, SC₂H₅, Cl, F, N(Alkyl)₂ oder N(CH₃)C₆H₅ in o-, m- und/oder p-Stellung substituierten Phenyl-, oder einen Cycloalkylenrest mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen, einen (Bis)methylencycloalkylenrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, steht,

Y für Wasserstoff, Alkyl oder Aryl, und

Z für O oder NY stehen,

10

oder für den Fall, dass R für einen Arylrest steht, einer der Reste R² oder R⁶ für ein Schwefelatom stehen kann, durch das der Arylrest R in o-Position mit R¹ verbunden ist.

Die Herstellung dieser Monomeren A ist dem Fachmann beispielsweise aus der EP-A 377191 [wenigstens einer der Reste R² bis R⁶ steht für das Strukturelement der Formeln (II) und (III)], der EP-A 1478671 [wenigstens einer der Reste R² bis R⁶ steht für das Strukturelement der Formeln (IV)] bekannt. Die in diesen Schriften offenbarten, den Monomeren A entsprechenden Verbindungen, sollen durch diese ausdrückliche Bezugnahme als Bestandteil dieser Schrift angesehen werden. Desweiteren können derartige Monomeren A beispielsweise als Verkaufsprodukte Uvercryl® P 36 der Fa. Sigma-Aldrich Chemie GmbH oder Ebecryl® P 36 der Fa. Cytec Surface Specialties Inc. [wenigstens einer der Reste R² bis R⁶ steht für das Strukturelement der Formel (V)] bezogen werden. Als Monomere A bevorzugt sind die den Monomeren A entsprechenden Verbindungen der Beispiele 19 bis 34 der EP-A 377191, 4-Vinyloxybenzophenon der EP-A 1478671 sowie die vorgenannten Verkaufsprodukte Uvercryl® P 36 und Ebecryl® P 36. Als Monomere A insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in der für

R Phenyl,
 30 R², R³, R⁵, R⁶, Wasserstoff, und
 R⁴ eine Gruppe der Formel (II) steht, worin
 X (CH₂)₄,
 Y Wasserstoff, und
 Z O,
 35 bedeuten,

oder in der für

R Phenyl,
 40 R², R³, R⁵, R⁶, Wasserstoff, und
 R⁴ eine Gruppe der Formel (IV) steht, worin
 Y Wasserstoff, und
 Z O

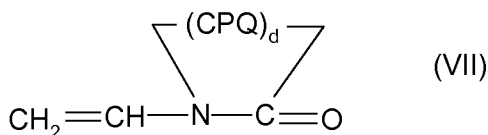
bedeuten,

oder in der für

- 5 R p-Chlorphenyl,
 R², R³, R⁵, R⁶, Wasserstoff, und
 R⁴ eine Gruppe der Formel (V) steht, worin
 X (CH₂)₂
 Y Wasserstoff, und
 10 Z O
 bedeuten.

- Die Gesamtmenge an Monomeren A im erfindungsgemäßen Copolymerisat beträgt
 0,01 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 0,1 bis
 15 5 Gew.-% in einpolymerisierter Form.

Als Monomere B finden N-Vinylactame der allgemeinen Formel (VII) Verwendung,



20

wobei

P, Q: unabhängig voneinander Wasserstoff und/oder Alkyl und
 d: eine ganze Zahl von 2 bis 8 bedeuten.

25

- Dabei können P und Q unabhängig voneinander Wasserstoff und/oder C₁-C₈-Alkyl,
 beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl sowie n-
 Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl oder n-Octyl und deren isomeren Alkylgruppen sein. Als P
 und Q bevorzugt sind Wasserstoff und Methyl. Insbesondere bevorzugt ist Wasserstoff.
 30 Häufig enthält das N-Vinylactam (VII) keine oder insgesamt lediglich eine Methylgrup-
 pe.

Erfindungsgemäß steht d für eine ganze Zahl von 2 bis 8, häufig für 3, 4, 5, 6 und 7.
 Insbesondere steht d für 3 und 5.

35

- Beispiele für Monomere B sind die N-Vinylderivate nachfolgender Lactame: 2-
 Pyrrolidon, 2-Piperidon, ε-Caprolactam und deren Alkylderivate, wie beispielsweise 3-
 Methyl-2-pyrrolidon, 4-Methyl-2-pyrrolidon, 5-Methyl-2-pyrrolidon, 3-Ethyl-2-pyrrolidon,
 3-Propyl-2-pyrrolidon, 3-Butyl-2-pyrrolidon, 3,3-Dimethyl-2-pyrrolidon, 3,5-Dimethyl-2-
 40 pyrrolidon, 5,5-Dimethyl-2-pyrrolidon, 3,3,5-Trimethyl-2-pyrrolidon, 5-Methyl-5-ethyl-2-
 pyrrolidon, 3,4,5-Trimethyl-2-pyrrolidon, 3-Methyl-2-piperidon, 4-Methyl-2-piperidon, 5-

Methyl-2-piperidon, 6-Methyl-2-piperidon, 6-Ethyl-2-piperidon, 3,5-Dimethyl-2-piperidon, 4,4-Dimethyl-2-piperidon, 3-Methyl- ϵ -caprolactam, 4-Methyl- ϵ -caprolactam, 5-Methyl- ϵ -caprolactam, 6-Methyl- ϵ -caprolactam, 7-Methyl- ϵ -caprolactam, 3-Ethyl- ϵ -caprolactam, 3-Propyl- ϵ -caprolactam, 3-Butyl- ϵ -caprolactam, 3,3-Dimethyl- ϵ -caprolactam oder 7,7-Dimethyl- ϵ -caprolactam. Selbstverständlich können auch mehrere Monomere B in einpolymerisierter Form vorliegen. Mit besonderem Vorteil finden N-Vinylpyrrolidon und/oder N-Vinylcaprolactam Verwendung, wobei N-Vinylpyrrolidon insbesondere bevorzugt ist.

Die Gesamtmenge an Monomeren B im erfindungsgemäßen Copolymerisat beträgt 50 bis 99,99 Gew.-%, bevorzugt 90 bis 99,9 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 95 bis 99,9 Gew.-% in einpolymerisierter Form.

Als Monomere C kommen alle diejenigen ethylenisch ungesättigten Verbindungen in Betracht, welche mit den Monomeren A und B in einfacher Weise radikalisch copolymerisierbar sind, wie beispielsweise vinylaromatische Monomere, wie Styrol, α -Methylstyrol, o-Chlorstyrol oder Vinyltoluole, Vinylhalogenide, wie Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid, Ester aus Vinylalkohol und 1 bis 18 C-Atome aufweisenden Monocarbonsäuren, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-n-butytrat, Vinylneodecanoat, Vinyl-laurat und Vinylstearat, Ester aus vorzugsweise 3 bis 6 C-Atome aufweisenden α,β -monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, wie insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure, mit im allgemeinen 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 8 und insbesondere 1 bis 4 C-Atome aufweisenden Alkoholen, wie besonders Acrylsäure- und Methacrylsäuremethyl-, -ethyl-, -n-butyl-, -isobutyl-, -pentyl-, -hexyl-, -heptyl-, -octyl-, -nonyl-, -decyl- und -2-ethylhexylester, Fumar- und Maleinsäuredimethylester oder -di-n-butylester, Nitrile α,β -monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, wie Acrylnitril, Methacrylnitril, Fumarsäuredinitril, Maleinsäuredinitril, Ether aus Vinylalkohol und 1 bis 18 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkoholen, wie beispielsweise n-Butyl-, Cyclohexyl-, Dodecyl-, Ethyl-, 4-Hydroxybutyl- oder Octadecylvinylether sowie C_{4-8} -konjugierte Diene, wie 1,3-Butadien (Butadien) und Isopren. In aller Regel weisen diese Monomeren in Wasser bei Normalbedingungen [20 °C, 1 atm (absolut)] lediglich eine mäßige bis geringe Löslichkeit auf. Im Normalfall werden die vorgenannten Monomeren C lediglich als modifizierende Monomere in Mengen von ≤ 10 Gew.-%, bevorzugt ≤ 5 Gew.-% und insbesondere bevorzugt ≤ 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren C, eingesetzt. Insbesondere bevorzugt finden jedoch keinerlei derartigen Monomere C Verwendung.

Monomere C, die unter den vorgenannten Bedingungen eine erhöhte Wasserlöslichkeit aufweisen, sind solche, die entweder wenigstens eine Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppe bzw. deren entsprechendes Anion und/oder wenigstens eine Amino-, Amido-, Ureido- oder N-heterocyclische Gruppe und/oder deren am Stickstoff protonierten oder alkylierten Ammoniumderivate enthalten. Beispielhaft genannt seien Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure und Itaconsäure, Vinylsulfonsäure, 2-

Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Styrolsulfonsäure und deren wasserlösliche Salze, vorteilhaft deren Alkalimetall- oder Ammoniumsalze, Acrylamid und Methacrylamid sowie 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, 2-Vinylimidazol, 2-(N,N-Dimethylamino)ethylacrylat, 2-(N,N-Dimethylamino)ethylmethacrylat, 2-(N,N-Diethylamino)ethylacrylat, 2-(N,N-Diethylamino)ethylmethacrylat, 2-(N-tert.-Butylamino)ethylmethacrylat, N-(3-N',N'-Dimethylaminopropyl)methacrylamid und 2-(1-Imidazolin-2-onyl)ethylmethacrylat. Die genannten Monomere bilden in der Regel die Hauptmonomeren, die, bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren C, einen Anteil von ≥ 50 Gew.-%, bevorzugt ≥ 80 Gew.-% und insbesondere bevorzugt ≥ 90 Gew.-% auf sich vereinen oder sogar die Gesamtmenge der Monomeren C bilden. Insbesondere bevorzugt finden jedoch keinerlei derartigen Monomere C Verwendung.

Monomere C, die üblicherweise die innere Festigkeit der Verfilmungen einer Polymermatrix erhöhen, weisen normalerweise wenigstens eine Hydroxy-, wenigstens eine Epoxy-, bzw. wenigstens eine Carbonylgruppe oder wenigstens zwei nicht konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen auf. Beispiele hierfür sind zwei Vinylreste aufweisende Monomere, zwei Vinylidenreste aufweisende Monomere sowie zwei Alkenylreste aufweisende Monomere. Besonders vorteilhaft sind dabei die Di-Ester zweiwertiger Alkohole mit α,β -monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren unter denen die Acryl- und Methacrylsäure bevorzugt sind. Beispiele für derartige zwei nicht konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisende Monomere sind Alkylenglykoldiacrylate und -dimethacrylate, wie Ethylenglykoldiacrylat, 1,2-Propylenglykoldiacrylat, 1,3-Propylenglykoldiacrylat, 1,3-Butylenglykoldiacrylat, 1,4-Butylenglykoldiacrylate und Ethylenglykoldimethacrylat, 1,2-Propylenglykoldimethacrylat, 1,3-Propylenglykoldimethacrylat, 1,3-Butylenglykoldimethacrylat, 1,4-Butylenglykoldimethacrylat sowie Divinylbenzol, N,N'-Divinylethylenharnstoff, Vinylmethacrylat, Vinylacrylat, Allylmethacrylat, Allylacrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Methylenbisacrylamid, Cyclopentadienylacrylat, Triallylcyanurat oder Triallylisocyanurat. Vorteilhaft können auch hydroxyfunktionalisierte Acryl- oder Methacrylsäurealkylester, wie beispielsweise 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl- oder 4-Hydroxybutylacrylat oder -methacrylat eingesetzt werden. Häufig werden die vorgenannten vernetzenden Monomeren C in Mengen von ≤ 10 Gew.-%, bevorzugt jedoch in Mengen von ≤ 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren C, eingesetzt. Insbesondere bevorzugt finden jedoch keinerlei derartige Monomere C Verwendung.

Die Gesamtmenge an Monomeren C im erfindungsgemäßen Copolymerisat beträgt 0 bis 49,99 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 0 bis 5 Gew.-% in einpolymerisierter Form.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymerisate ist unkritisch und erfolgt durch Polymerisation, bevorzugt durch radikalische Polymerisation der Monomeren A und B sowie gegebenenfalls C. Dabei kann die radikalische Polymerisation der Monomeren A

und B sowie gegebenenfalls C in Form einer Substanz- oder in Form einer Lösungspolymerisation erfolgen.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymerisate ist es möglich, jeweils
5 gegebenenfalls eine Teil- oder die Gesamtmenge an Monomeren A und B sowie gegebenenfalls C im Polymerisationsgefäß vorzulegen. Es ist aber auch möglich, jeweils die Gesamtmenge oder die gegebenenfalls verbliebene Restmenge an Monomeren A und B sowie gegebenenfalls C während der Polymerisationsreaktion zuzudosieren. Die
10 jeweilige Gesamtmenge oder die gegebenenfalls verbliebene Restmenge an Monomeren A und B sowie gegebenenfalls C kann dem Polymerisationsgefäß dabei diskontinuierlich in einer oder mehreren Portionen oder kontinuierlich mit gleichbleibenden oder sich verändernden Mengenströmen zudosiert werden. Selbstverständlich sind erfindungsgemäß auch Copolymerisate umfasst, welche nach der sogenannten Stufen- bzw. Gradientenfahrweise erhalten werden. Mit Vorteil werden wenigstens Teilmengen
15 der Monomeren vorgelegt.

Mit Vorteil erfolgt die radikalische Polymerisation in Form einer Lösungsmittelpolymerisation beispielsweise in Wasser oder in einem organischen Lösungsmittel. Bevorzugt erfolgt die radikalisch initiierte Lösungspolymerisation der Monomeren A, B und/oder C
20 in einem protischen oder einem aprotischen organischen Lösungsmittel, wobei protische Lösungsmittel insbesondere bevorzugt sind. Als protische organische Lösungsmittel kommen alle organischen Lösemittel in Frage, welche unter Polymerisationsbedingungen wenigstens ein ionisierbares Proton im Molekül enthalten. Beispiele für derartige Lösungsmittel sind bevorzugt alle linearen, verzweigten oder cyclischen C₁- bis
25 C₈-Alkohole, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Methylpropanol-1, 2-Methylpropanol-2, n-Pentanol sowie isomere Verbindungen, n-Hexanol sowie isomere Verbindungen, n-Heptanol sowie isomere Verbindungen oder n-Octanol sowie isomere Verbindungen, Ethylenglykol, Propylenglykol, aber auch Cyclopentanol, Cyclohexanol, 1,2-Cyclopentandiol oder 1,2-
30 Cyclohexandiol sowie die alkoxylierten, insbesondere ethoxylierten bzw. propoxylierten Derivate der vorgenannten Alkohole. Als aprotische organische Lösungsmittel kommen alle organischen Lösemittel in Frage, welche unter Polymerisationsbedingungen kein ionisierbares Proton im Molekül enthalten. Beispiele für derartige Lösungsmittel sind aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, o-, m-, p-Xylol und Isomerengemische
35 sowie Ethylbenzol, lineare oder cyclische aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Nonan, Dodecan, Cyclohexan, Cyclooctan, Methylcyclohexan, sowie Mischungen der genannten Kohlenwasserstoffe und Benzinfraktionen, welche keine polymerisierbaren Monomeren enthalten, aliphatische oder aromatische Halogenkohlenwasserstoffe, wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Hexachlorethan, Dichlo-
40 rethan, Tetrachlorethan, Chlorbenzol sowie flüssige C₁- bzw. C₂-Fluorchlorkohlenwasserstoffe, aliphatische C₂- bis C₅-Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, Butyronitril oder Valeronitril, lineare oder cyclische aliphatische C₃- bis C₇-Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methyisobutylketon, 2- bzw. 3-Hexanon, 2-, 3- bzw. 4-

Heptanon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, lineare oder cyclische aliphatische Ether, wie Diisopropylether, 1,3- oder 1,4-Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethylether, Carbonate, wie Diethylcarbonat, Amide, wie Dimethylacetamid sowie Ester aus aliphatischen C₁- bis C₅-Carbonsäuren oder aromatischen Carbonsäuren mit aliphatischen C₁- bis C₅-Alkoholen, wie Ameisensäureethylester, Ameisensäure-n-propylester, Ameisensäureisopropylester, Ameisensäure-n-butylester, Ameisensäureisobutylester, Ameisensäure-tert.-butylester, Ameisensäureamylester, Essigsäuremethylester, Essigsäureethylester, Essigsäure-n-propylester, Essigsäureisopropylester, Essigsäure-n-butylester, Essigsäureisobutylester, Essigsäure-tert.-butylester, Essigsäureamylester Propionsäuremethylester, Propionsäureethylester, Propionsäure-n-propylester, Propionsäureisopropylester, Propionsäure-n-butylester, Propionsäureisobutylester, Propionsäure-tert.-butylester, Propionsäureamylester, Buttersäuremethylester, Buttersäureethylester, Buttersäure-n-propylester, Buttersäureisopropylester, Buttersäure-n-butylester, Buttersäureisobutylester, Buttersäure-tert.-butylester, Buttersäureamylester, Valeriansäuremethylester, Valeriansäureethylester, Valeriansäure-n-propylester, Valeriansäureisopropylester, Valeriansäure-n-butylester, Valeriansäureisobutylester, Valeriansäure-tert.-butylester, Valeriansäureamylester, Benzoesäuremethylester oder Benzoesäureethylester sowie Lactone, wie Butyrolacton, Valerolacton, Caprolacton, N-Methylpyrrolidon oder N-Ethylpyrrolidon.

Vorzugsweise werden jedoch solche protischen organischen Lösungsmittel ausgewählt, in welchen sich die jeweils eingesetzten Radikalinitiatoren gut lösen. Insbesondere werden solche protischen organischen Lösungsmittel eingesetzt, in denen sich neben den Radikalinitiatoren auch die erfindungsgemäßen Copolymerisate gut lösen. Insbesondere bevorzugt werden solche protischen organischen Lösungsmittel ausgewählt, welche sich zusätzlich in einfacher Weise, beispielsweise durch Destillation, Inertgasstrippung und/oder Wasserdampfdestillation aus der erhaltenen Copolymerisatlösung abtrennen lassen. Bevorzugte Beispiele hierfür sind Methanol, Ethanol, n-Propanol oder iso-Propanol sowie die entsprechenden Alkohol-Wasser-Gemische. Günstig ist es, wenn das Lösungsmittel bei Atmosphärendruck (1 atm $\hat{=}$ 1,013 bar absolut) einen Siedepunkt ≤ 140 °C, häufig ≤ 125 °C und insbesondere ≤ 100 °C aufweist oder mit Wasser ein niedrig siedendes Wasser/Lösungsmittel-Azeotropgemisch bildet. Selbstverständlich kann auch eine Mischung mehrerer Lösungsmittel eingesetzt werden. Insbesondere bevorzugt erfolgt die Polymerisation jedoch in wässrigem Medium.

Die Menge an Lösungsmittel bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Copolymerisats beträgt 1 bis 9900 Gew.-Teile, bevorzugt 100 bis 1900 Gew.-Teile und insbesondere bevorzugt 150 bis 900 Gew.-Teile, jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile Gesamtmonomeren.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymerisate ist es möglich, gegebenenfalls eine Teil- oder die Gesamtmenge an Lösungsmittel im Polymerisationsgefäß vorzulegen. Es ist aber auch möglich, die Gesamtmenge oder die gegebenenfalls ver-

bliebene Restmenge an Lösungsmittel während der Polymerisationsreaktion zuzudosieren. Die Gesamtmenge oder die gegebenenfalls verbliebene Restmenge an Lösungsmittel kann dem Polymerisationsgefäß dabei diskontinuierlich in einer oder mehreren Portionen oder kontinuierlich mit gleichbleibenden oder sich verändernden Mengenströmen zudosiert werden. Vorteilhaft wird eine Teilmenge des Lösungsmittels als Polymerisationsmedium vor Initiierung der Polymerisationsreaktion gemeinsam mit der Gesamt-/Teilmenge der Monomeren A und B sowie gegebenenfalls C im Polymerisationsgefäß vorgelegt und die verbliebene Restmenge gemeinsam mit den Monomeren A und B sowie gegebenenfalls C und dem Radikalinitiator während der Polymerisationsreaktion zudosiert.

Wird die Polymerisation der Monomeren A und B sowie gegebenenfalls C in wässrigem Medium durchgeführt, werden häufig so genannte wasserlösliche Radikalinitiatoren, welche der Fachmann üblicherweise bei der radikalisch initiierten wässrigen Emulsionspolymerisation verwendet, eingesetzt. Wird dagegen die Polymerisation der Monomeren in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt, werden in der Regel so genannte öllösliche Radikalinitiatoren, welche der Fachmann üblicherweise bei der radikalisch initiierten Lösungspolymerisation verwendet, eingesetzt. Im Rahmen dieser Schrift sollen als wasserlösliche Radikalinitiatoren alle diejenigen Radikalinitiatoren verstanden werden, die bei 20 °C und Atmosphärendruck in entionisiertem Wasser eine Löslichkeit ≥ 1 Gew.-% aufweisen, während unter öllöslichen Radikalinitiatoren alle diejenigen Radikalinitiatoren verstanden werden, die unter vorgenannten Bedingungen eine Löslichkeit < 1 Gew.-% aufweisen. Häufig weisen wasserlösliche Radikalinitiatoren unter vorgenannten Bedingungen eine Wasserlöslichkeit ≥ 2 Gew.-%, ≥ 5 Gew.-%, oder ≥ 10 Gew.-% auf, während öllösliche Radikalinitiatoren häufig eine Wasserlöslichkeit $\leq 0,9$ Gew.-%, $\leq 0,8$ Gew.-%, $\leq 0,7$ Gew.-%, $\leq 0,6$ Gew.-%, $\leq 0,5$ Gew.-%, $\leq 0,4$ Gew.-%, $\leq 0,3$ Gew.-%, $\leq 0,2$ Gew.-% oder $\leq 0,1$ Gew.-% aufweisen.

Bei den wasserlöslichen Radikalinitiatoren kann sich dabei beispielsweise sowohl um Peroxide wie auch um Azoverbindungen handeln. Als Peroxide können prinzipiell anorganische Peroxide, wie Wasserstoffperoxid oder Peroxodisulfate, wie die Mono- oder Di-Alkalimetall- oder Ammoniumsalze der Peroxodischwefelsäure, wie beispielsweise deren Mono- und Di-Natrium-, -Kalium- oder Ammoniumsalze oder organische Hydroperoxide, wie Alkylhydroperoxide, beispielsweise tert.-Butyl-, p-Mentyl- oder Cumylhydroperoxid eingesetzt werden. Als Azoverbindung finden im wesentlichen 2,2'-Azobis-2-(2-imidazolin-2-yl)propyl)dihydrochlorid oder 2,2'-Azobis(amidinopropyl)dihydrochlorid Verwendung.

Als öllösliche Radikalinitiatoren seien beispielhaft genannt Dialkyl- bzw. Diarylperoxide, wie Di-tert.-amylperoxid, Dicumylperoxid, Bis(tert.-butylperoxyisopropyl)benzol, 2,5-Bis(tert.-butylperoxy)-2,5-dimethylhexan, tert.-Butylcumolperoxid, 2,5-Bis(tert.-butylperoxy)-2,5-dimethyl-3-hexen, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)cyclohexan, 2,2-Bis(tert.-butylperoxy)butan oder Di-tert.-

- butylperoxid, aliphatische und aromatische Peroxiester, wie Cumylperoxineodecanoat, 2,4,4-Trimethylpentyl-2-peroxineodecanoat, tert.-Amylperoxineodecanoat, tert.-Butylperoxineodecanoat, tert.-Amylperoxipivalat, tert.-Butylperoxipivalat, tert.-Amylperoxi-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperoxi-2-ethylhexanoat, tert.-
- 5 Butylperoxidiethylacetat, 1,4-Bis(tert.-butylperoxi)cyclohexan, tert.-Butylperoxiisobutanoat, tert.-Butylperoxi-3,5,5-trimethylhexanoat, tert.-Butylperoxyacetat, tert.-Amylperoxybenzoat oder tert.-Butylperoxybenzoat, Dialkanoyl- bzw. Dibenzoylperoxide, wie Diisobutanoylperoxid, Bis(3,5,5-trimethylhexanoyl)peroxid, Dilauroylperoxid, Didecanoylperoxid, 2,5-Bis(2-
- 10 ethylhexanoylperoxi)-2,5-dimethylhexan oder Dibenzoylperoxid, sowie Peroxycarbonate, wie Bis(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxidicarbonat, Bis(2-ethylhexyl)peroxidicarbonat, Di-tert.-butylperoxidicarbonat, Diacetylperoxidicarbonat, Dimyristylperoxidicarbonat, tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat oder tert.-Butylperoxi-2-ethylhexylcarbonat. Als gut öllösliche Azoinitiatoren finden beispielsweise 2,2'-Azobis(isobutyronitril), 2,2'-
- 15 Azobis(2-methylbutyronitril), Dimethyl-2,2'-azobisisobutyrat, 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) und 4,4'-Azobis(4-cyanopentansäure) Verwendung.

Bevorzugt wird als Azo-Radikalinitiator eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe umfassend 2,2'-Azobis(isobutyronitril), 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), Dimethyl-2,2'-

20 azobisisobutyrat, 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril), 4,4'-Azobis(4-cyanopentansäure) oder 2,2'-Azobis(amidinopropyl)dihydrochlorid eingesetzt. Selbstverständlich ist es auch möglich, Gemische vorgenannter Radikalinitiatoren einzusetzen.

- 25 Die Menge an eingesetztem Radikalinitiator bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Copolymerisats beträgt in der Regel 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 1 bis 4 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmonomerenmenge.
- 30 Bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Copolymerisats ist es möglich, gegebenenfalls eine Teil- oder die Gesamtmenge an Radikalinitiator im Polymerisationsgefäß vorzulegen. Es ist aber auch möglich, die Gesamtmenge oder die gegebenenfalls verbliebene Restmenge an Radikalinitiator während der Polymerisationsreaktion zuzudosieren. Die Gesamtmenge oder die gegebenenfalls verbliebene Restmenge an Radikalinitiator kann dem Polymerisationsgefäß dabei diskontinuierlich in einer oder mehreren
- 35 Portionen oder kontinuierlich mit gleichbleibenden oder sich verändernden Mengenströmen zudosiert werden. Insbesondere vorteilhaft erfolgt die Dosierung der Radikalinitiatoren während der Polymerisationsreaktion kontinuierlich mit gleichbleibendem Mengenstrom – insbesondere in Form einer Lösung des Radikalinitiators mit dem verwendeten Lösungsmittel.
- 40

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Gesamtmengen der Monomeren A, B sowie gegebenenfalls C in einem Lösungsmittel vorgelegt und ein radikalischer Po-

lymerisationsinitiator unter Polymerisationsbedingungen diskontinuierlich in mehreren Portionen zudosiert.

Vorteilhaft weist das erfindungsgemäße Copolymerisat einen K-Wert im Bereich ≥ 10 und ≤ 130 (bestimmt bei 25 °C in einer 1 gew.-%igen wässrigen Lösung) auf. Insbesondere vorteilhaft weist das Copolymerisat einen K-Wert im Bereich ≥ 20 und ≤ 100 auf. Die Einstellung des K-Wertes bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Copolymerisats ist dem Fachmann geläufig und erfolgt vorteilhaft durch radikalisch initiierte Lösungspolymerisation in Anwesenheit von radikalkettenübertragenden Verbindungen, den sogenannten Radikalkettenreglern. Auch die Bestimmung des K-Wertes ist dem Fachmann geläufig (siehe beispielsweise H. Fikentscher, „Systematik der Cellulosen aufgrund ihrer Viskosität in Lösung“ in Cellulose-Chemie 13 (1932), Seiten 58 bis 64 sowie Seiten 71 bis 74 oder Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 21, 2. Ausgabe (1970), Seiten 427 und 428).

Geeignete Radikalkettenregler sind beispielsweise iso-Propanol oder Schwefel in gebundener Form enthaltende organische Verbindungen. Hierzu gehören beispielsweise Mercaptoverbindungen, wie Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Mercaptobutanol, Mercaptoessigsäure, Mercaptopropionsäure, Butylmercaptan und Dodecylmercaptan. Weitere Radikalkettenregler sind dem Fachmann geläufig. Falls die Polymerisation in Gegenwart von Radikalkettenreglern durchgeführt wird, werden häufig 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomerenmenge, verwendet.

Bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Copolymerisats kann wenigstens eine Teilmenge des Radikalkettenreglers im Polymerisationsmedium vorgelegt werden und die gegebenenfalls verbliebene Restmenge dem Polymerisationsmedium nach Initiierung der radikalischen Polymerisationsreaktion diskontinuierlich in einer Portion, diskontinuierlich in mehreren Portionen sowie kontinuierlich mit gleich bleibenden oder sich verändernden Mengenströmen zugegeben werden.

Durch gezielte Variation von Art und Menge der Monomeren A und B sowie gegebenenfalls C ist es dem Fachmann erfindungsgemäß möglich, Copolymerisate herzustellen, die eine Glasübergangstemperatur bzw. einen Schmelzpunkt im Bereich von -60 bis 270 °C aufweisen. Erfindungsgemäß vorteilhaft beträgt die Glasübergangstemperatur des Copolymerisats ≥ 40 °C und ≤ 250 °C und bevorzugt ≥ 100 °C und ≤ 200 °C.

Mit der Glasübergangstemperatur T_g , ist der Grenzwert der Glasübergangstemperatur gemeint, dem diese gemäß G. Kanig (Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere, Bd. 190, S. 1, Gleichung 1) mit zunehmendem Molekulargewicht zustrebt. Die Glasübergangstemperatur bzw. der Schmelzpunkt wird nach dem DSC-Verfahren ermittelt (Differential Scanning Calorimetry, 20 K/min, midpoint-Messung, DIN 53765).

Nach Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, Seite 123 und gemäß Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, Bd. 19, Seite 18, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1980) gilt für die Glasübergangstemperatur von höchstens schwach vernetzten Mischpolymerisaten in guter Näherung:

5

$$1/T_g = x^1/T_g^1 + x^2/T_g^2 + \dots x^n/T_g^n,$$

wobei $x^1, x^2, \dots x^n$ die Massenbrüche der Monomeren 1, 2, ..., n und $T_g^1, T_g^2, \dots T_g^n$ die Glasübergangstemperaturen der jeweils nur aus einem der Monomeren 1, 2, ..., n aufgebauten Polymerisaten in Grad Kelvin bedeuten. Die T_g -Werte für die Homopolymerisate der meisten Monomeren sind bekannt und z.B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Bd. 5, Vol. A21, Seite 169, VCH Weinheim, 1992, aufgeführt; weitere Quellen für Glasübergangstemperaturen von Homopolymerisaten bilden z.B. J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, 1st Ed., J. Wiley, New York 1966, 2nd Ed. J. Wiley, New York 1975, und 3rd Ed. J. Wiley, New York 1989).

Die radikalisch initiierte Polymerisation erfolgt – abhängig vom verwendeten Radikalinitiator – üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von 40 bis 180 °C, vorzugsweise von 50 bis 150 °C und insbesondere von 60 bis 110 °C. Sobald die Temperatur bei der Polymerisationsreaktion oberhalb des Siedepunktes des Lösungsmittels und/oder einem der Monomeren A und B sowie gegebenenfalls C liegt, wird die Polymerisation vorteilhaft unter Druck (> 1 atm absolut) durchgeführt. Die Temperatur- und Druckbedingungen sind dem Fachmann geläufig oder können von diesem in wenigen Routineversuchen ermittelt werden.

25

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Copolymerisats kann in Anwesenheit von Luft durchgeführt werden; vorteilhaft erfolgt die Polymerisation jedoch unter sauerstoffarmen oder -freien Bedingungen, wie beispielsweise unter Inertgas, wie Stickstoff oder Argon.

30

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Copolymerisats kann in den üblichen Polymerisationsvorrichtungen erfolgen. Hierzu verwendet man beispielsweise Glaskolben (Labor) oder Rührkessel (technischer Maßstab), die mit einem Anker-, Blatt-, Impeller-, Kreuzbalken-, MIG- oder Mehrstufenimpulsgegenstromrührer ausgestattet sind. Insbesondere bei der Polymerisation in Anwesenheit lediglich kleiner Mengen an Lösungsmittel kann es auch vorteilhaft sein, die Polymerisation in üblichen ein- oder zweiwelligen (gleich- oder gegenläufig) Kneterreaktoren, wie beispielsweise solchen der Fa. List oder Buss SMS durchzuführen.

40

Erfolgt die Herstellung des erfindungsgemäßen Copolymerisats in einem organischen Lösungsmittel, so wird in der Regel das organische Lösungsmittel zumindest teilweise, vorteilhaft zu ≥ 50 Gew.-% oder ≥ 90 Gew.-% und insbesondere vorteilhaft vollständig entfernt und das Copolymerisat in Wasser, vorteilhaft in entionisiertem Wasser aufge-

- nommen. Die entsprechenden Verfahren sind dem Fachmann geläufig. So kann beispielsweise der Austausch des Lösungsmittels gegen Wasser derart erfolgen, dass das Lösungsmittel, beispielsweise bei Atmosphärendruck oder im Unterdruck (< 1atm absolut) zumindest teilweise, vorteilhaft vollständig in einer oder mehreren Stufen abdestilliert und durch Wasser ersetzt wird. Häufig kann es günstig sein, das Lösungsmittel durch Einleiten von Wasserdampf aus der Lösung zu entfernen und dabei gleichzeitig durch Wasser zu ersetzen. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn das organische Lösungsmittel eine gewisse Wasserdampflichkeit aufweist.
- 10 Insbesondere vorteilhaft sind die erfindungsgemäßen Copolymerisate, die bei 20 °C und 1 atm (absolut) eine Löslichkeit ≥ 100 g, bevorzugt ≥ 300 g und insbesondere bevorzugt ≥ 500 g pro 1000 g entionisiertem Wasser aufweisen. Häufig weisen die Copolymerisate eine unbegrenzte Löslichkeit mit entionisiertem Wasser auf.
- 15 Die erfindungsgemäßen Copolymerisate können erfindungsgemäß in Form von Copolymerisatpulvern [beispielsweise aus wässrigen Copolymerisat-Lösungen durch Gefriertrocknung, Walzentrocknung oder Sprühtrocknung zugänglich] oder in Form von Lösungen in wässrigen Medien oder in organischen Lösungsmitteln vorliegen und erfindungsgemäß eingesetzt werden. Mit Vorteil werden Copolymerisatpulver oder Lösungen des erfindungsgemäßen Copolymerisats in einem wässrigen Medium eingesetzt. Insbesondere werden die erfindungsgemäßen Copolymerisate in dem wässrigen Medium eingesetzt, in welchem die Polymerisation der Copolymerisate durchgeführt wurde, oder welches nach Austausch des organischen Lösungsmittels gegen Wasser erhalten wurde.
- 25 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zugänglichen Copolymerisate wirken einerseits in wässrigem Medium als Verdicker und sind andererseits in der Lage, wasserlösliche bzw. nach UV-Bestrahlung wasserunlösliche Filme auszubilden. Sie werden daher insbesondere in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen eingesetzt, beispielsweise als Additive oder Träger in Haarlack, Haarfestiger oder Haarspray, in hautkosmetischen Zubereitungen, als Hautklebegele oder als Immunochemikalien, wie Katheter-Coatings. Spezielle pharmazeutische Anwendungen der erfindungsgemäßen Copolymerisate umfassen insbesondere den Einsatz als Feucht- oder Trockenbindemittel, Matrixretardierungsmittel oder
- 35 Coatingretardierungsmittel (für Slow-Release-Darreichungsformen), Instant-Release-Coatings und Dragierhilfsmittel. Weiterhin können die erfindungsgemäßen Copolymerisate als Hilfsstoffe für die Agrochemie, beispielsweise für das Saatgut-Coating oder für Soil-Release-Düngemittelformulierungen oder als Hilfsmittel bei der Herstellung von Fischfuttergranulaten verwendet werden.
- 40 Aufgrund der hohen Dispergierwirkung der erfindungsgemäßen Copolymerisate, sowohl für organische als auch für anorganische Pigmente, kommen diese als Rostverhinderer oder Rostentferner von metallischen Oberflächen, als

Kesselsteinverhinderer oder Kesselsteinentferner, als Dispergiermittel in Farbstoffpigmentdispersionen, beispielsweise in Druckfarben, in Frage. In diesem Zusammenhang sei auch auf die Verwendung der erfindungsgemäßen Copolymerisate für Tintenstrahl-Aufzeichnungsmedien, Tinten- und Kugelschreiberpasten hingewiesen.

5

Anwendungstechnisch von Interesse ist auch die hohe Neigung der erfindungsgemäßen Copolymerisate zur Ausbildung von Komplexen mit weiteren organischen Verbindungen, beispielsweise niederen Kohlenwasserstoffen, Phenolen, Tanninen oder diversen Antioxydantien, mit Enzymen und Proteinen sowie mit anderen organischen Polymeren. Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Copolymerisate in der Lage, Komplexe mit anorganischen Verbindungen, insbesondere mit Wasserstoffperoxid, Metallen oder Metallsalzen zu bilden. Dementsprechend können die erfindungsgemäßen Copolymerisate vorteilhaft zur Entfernung von Tanninen, Phenolen, Eiweissstoffen oder polyvalenten Kationen aus wässrigem Medium, in Ionenaustauschern, zur Stabilisierung von Wasserstoffperoxid, beispielsweise in Desinfektionsmitteln oder zur Stabilisierung von Antioxydantien, beispielsweise in Konservierungsmitteln verwendet werden. Die erfindungsgemäßen Copolymerisate können weiterhin für die Stabilisierung von Metallkolloiden verwendet werden. In diesem Zusammenhang sei auch auf die Verwendung der erfindungsgemäßen Copolymerisate zur Herstellung von Edelmetall-Kristallisationskeimen für die Silberfällung sowie als Stabilisator für Silberhalogenidemulsionen hingewiesen.

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate eignen sich weiterhin zur Modifizierung von Oberflächen- und Grenzflächeneigenschaften. Sie lassen sich daher beispielsweise zur Hydrophilisierung von Oberflächen einsetzen und können so als Textilhilfsmittel, beispielsweise als Abzieh- und Egalisierungshilfsmittel in Textileinfärbungsverfahren oder als Aufhellmittel in Textildruckverfahren verwendet werden. Aufgrund der modifizierenden Wirkung für Oberflächen können die erfindungsgemäßen Copolymerisate zur Beschichtung von organischen und anorganischen Substraten, beispielsweise für Polyolefine, für Glas und Glasfasern verwendet werden. Auch sei in diesem Zusammenhang auf die Verwendung der erfindungsgemäßen Copolymerisate als Hilfsmittel bei der Erdölgewinnung aus ölhaltigem Wasser, als Hilfsmittel bei der Erdöl- und Erdgasförderung sowie dem Erdöl- und Erdgastransport hingewiesen. Weiterhin finden die erfindungsgemäßen Copolymerisate Verwendung als Hilfsmittel bei der Reinigung von Abwässern, sei es als Flockungshilfsmittel oder bei der Entfernung von Farb- und Ölresten aus Abwasser. Auch können die erfindungsgemäßen Copolymerisate als Phasentransferkatalysatoren und als Löslichkeitsverbesserer verwendet werden.

Darüber hinaus finden die erfindungsgemäßen Copolymerisate Verwendung bei der Anfärbung von Polyolefinen, als Farbübertragungsinhibitoren in Waschmitteln, als Farbmischungsinhibitoren für fotografische Diffusions-Transfer-Materialien, als Haftvermittler für Farbstoffe, als Hilfsmittel für die Lithografie, für das Foto-Imaging, für

die Diazotypie, als Hilfsmittel für den Metallguss und die Metallhärtung, als Hilfsmittel in Metallquenchbädern, als Hilfsmittel bei der Gasanalytik, als Bestandteil in Keramikbindern, als Papierhilfsmittel für Spezialpapiere, als Bindemittel in Papierstreichfarben und als Bindemittelbestandteil in Gipsbinden.

5

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate eignen sich weiterhin als Protonenleiter und können in elektrisch leitenden Schichten, beispielsweise bei Charge-Transfer-Kathoden, als Festelektrolyte, beispielsweise in Festbatterien, wie insbesondere Lithiumbatterien, eingesetzt werden. Aus den erfindungsgemäßen Copolymerisaten

10

lassen sich auch Kontaktlinsen, synthetische Fasern, Luftfilter, z. B. Zigarettenfilter, oder Membrane herstellen. Daneben finden die erfindungsgemäßen Copolymerisate Verwendung in wärmebeständigen Schichten, wärmeempfindlichen Schichten und wärmeempfindlichen Widerständen.

15

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate eignen sich besonders vorteilhaft für Anwendungen, bei denen eine photochemische Vernetzung der Copolymerisate von Vorteil sind. Diese Vorteile können beispielsweise die Fixierung an Oberflächen, die Erzeugung von teilvernetzten oder vernetzten Gelen sein. Daher eignen sich die erfindungsgemäßen Copolymerisate und/oder Formulierungen, welche solche

20

Copolymerisate enthalten, vorteilhaft für die Anwendung von Coatingretardierungsmittel und Gelbildner, insbesondere für Slow-Release-Darreichungsformen von Arzneimitteln, für Saatgutbeschichtung, für photochemisch vernetzbare Kleber und Klebegele, insbesondere Hautklebegele, für Tintenstrahl-Aufzeichnungsmedien, Druckfarben, Beschichtungsmittel, beispielsweise für Fasern, Folien, Gläsern und Oberflächen jeglicher Art, zur photochemischen Fixierung der Copolymerisate in Membranen, im besonderen in Polymermembranen und insbesondere zur dauerhaften und nicht auswaschbaren Hydrophilierung von Membranoberflächen.

25

30

Insbesondere vorteilhaft finden die erfindungsgemäßen Copolymerisate als Beschichtungsmittel oder Beize für Saatgut, als Bindemittel oder Beschichtungsmittel für Pharmazeutika, als Filmbildner oder Verdicker in Kosmetikformulierungen, als Klebstoffkomponente in Klebstoffen oder Klebstoffstiften, als Beschichtungsmittel von Papier, Glasfasern oder medizinischen Kathetern, als Bindemittel bei der Herstellung von Farben und Lacken sowie zur Porenbildung in und dauerhaften Hydrophilierung von Polymermembranen Verwendung.

35

40

Von den erfindungsgemäßen Copolymerisaten können Copolymerisatfilme hergestellt werden, indem Copolymerisat-Lösungen auf Substrate auf oder in Substrate eingebracht werden, danach die Lösungsmittel, beispielsweise durch Erwärmen, bei Normaldruck oder im Unterdruck entfernt und dabei die Copolymerisate bei einer Temperatur, welche höher als die Glasübergangstemperatur bzw. die entsprechende Filmbildungstemperatur der Copolymerisate ist, verfilmt werden und danach die erhaltenen

Copolymerisatfilme mit UV-Licht bestrahlt werden, wodurch sich vernetzte Copolymerisatfilme mit neuen, verbesserten Eigenschaften, wie beispielsweise verminderte Wasserlöslichkeit, erhöhte Härte oder verbesserte Dehnungseigenschaften, ausbilden. Als UV-Strahler können die üblichen Strahler, beispielsweise Quecksilberdampf-, -mittel- oder -hochdrucklampen eingesetzt werden, welche Leistungen von 20 bis 100 J/sec x cm² haben können. Dabei ermöglichen Lampen mit höherer Leistung im Allgemeinen eine schnellere Vernetzung. In manchen Fällen kann bei der vernetzenden Bestrahlung gleichzeitig durch den IR-Anteil der Lampen restliches Lösungsmittel entfernt werden.

10

Sollen die erfindungsgemäßen Copolymerisate zur Porenbildung in und dauerhaften Hydrophilierung von Polymermembranen eingesetzt werden, so werden insbesondere solche synthetische Polymerisate eingesetzt, welche eine gute Löslichkeit in polaren, aprotischen Lösungsmitteln aber keine oder lediglich eine sehr geringe Löslichkeit in wässrigen Medien aufweisen, wie beispielsweise Polysulfone, wie Polyethersulfone, insbesondere polymere aromatische Polysulfone, die beispielsweise unter dem Handelsnamen Ultrason® von BASF SE, Radel® und Udel® von Solvay GmbH vertrieben werden. Daneben werden beispielsweise auch Polyvinylidenfluorid (PVDF), welche beispielsweise unter dem Handelsnamen Kynar® PVDF von Arkema S.A., Dyneon® PVDF von Dyneon GmbH oder Solef® PVDF von Solvay GmbH vertrieben werden, sowie geeignete Polycarbonate, Polyvinylchlorid, Polyacrylate, Polyether, Cellulosederivate, Polysorbate, Polyurethane für die Membranherstellung eingesetzt. Dabei erfolgt die Membranherstellung dergestalt, dass das entsprechende synthetische Polymerisat gemeinsam mit einem erfindungsgemäßen Copolymerisat in einem polaren aprotischen Lösungsmittel, insbesondere Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon oder Gemische daraus gelöst und aus diesen unter geeigneten Fällbedingungen unter Ausbildung poröser Polymermembranen ausgefällt werden.

Dabei werden die Mengen so gewählt, dass in der fertigen Polymerlösung die Menge an synthetischem Polymerisat in der Regel 10 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 12 bis 20 Gew.-% und insbesondere 14 bis 18 Gew.-%, während die Menge an erfindungsgemäßigem Copolymerisat in der Regel 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% und insbesondere 2 bis 8 Gew.-% beträgt. Neben dem erfindungsgemäßen Copolymerisat können noch andere wasserlösliche Copolymerisate, wie beispielsweise Homo- oder Copolymerisate des Vinylpyrrolidons eingesetzt werden.

Die Polymerlösung wird in der Regel noch filtriert und anschließend in einer dem Fachmann geläufigen Art und Weise, beispielsweise mittels einer sogenannten Fällungsdüse in ein Fällmedium eingetragen (siehe hierzu beispielsweise K. Ohlrogge, K. Ebert, Membranen: Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, 2006).

40

Dabei besteht das Fällmedium in der Regel aus einem Gemisch eines der vorgenannten polaren aprotischen Lösungsmittel mit Wasser, welches die Fällung des synthetischen Polymerisats auslöst, andererseits aber das hydrophile Copolymerisat unter Ausbildung einer porösen Membran teilweise herauslöst. Selbstverständlich kann das Fällmedium übliche Additive zugesetzt enthalten. Abhängig von der Art des Eintrags der Polymerlösung in das Fällmedium werden bevorzugt Flach- und Hohlfasermembranen erhalten.

Durch anschließende Bestrahlung der erhaltenen porösen Membranen mit UV-Licht, wird das auf der Membranoberfläche verbliebene erfindungsgemäße Copolymerisat einer Vernetzungsreaktion unterworfen, wodurch das vernetzte erfindungsgemäße Copolymerisat wasserunlöslich wird und so dauerhaft auf der Membranoberfläche anhaftet, während sich die hydrophilen Eigenschaften des vernetzten erfindungsgemäßen Copolymerisats praktisch nicht ändern.

Folgende nichteinschränkende Beispiele sollen die Erfindung erläutern.

I. Herstellung der Polymerisate

20 Polymerisat A

In einen 2 l-Vierhalskolben, ausgestattet mit Ankerrührer, Rückflusskühler und Stickstoffeinleitung, wurden bei 20 bis 25 °C (Raumtemperatur) und unter Stickstoffatmosphäre 410 g N-Vinylpyrrolidon, 870 g entionisiertes Wasser, 1,2 g einer 25 gew.-%igen wässrigen Ammoniaklösung sowie 11,5 g einer 35 gew.-%igen Lösung von 4-[(Benzoylphenoxy)carboxy]butylacrylat in Methylethylketon gegeben und das erhaltene Reaktionsgemisch unter Stickstoffatmosphäre auf 75 °C aufgeheizt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurden dem Reaktionsgemisch 10,0 g einer 30 gew.-%igen wässrigen Lösung von Wasserstoffperoxid und 0,5 g einer 0,01 gew.-%igen wässrigen Lösung von Kupfer-II-chlorid in einem Schuss zugegeben. Gleichzeitig beginnend wurden dem Polymerisationsgemisch 2,0 g einer 25 gew.-%igen wässrigen Ammoniaklösung innerhalb von 35 Minuten kontinuierlich zudosiert, daran anschließend das Polymerisationsgemisch auf 85 °C aufgeheizt und 25 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Daran anschließend wurden 1,7 g der 30 gew.-%igen wässrigen Lösung von Wasserstoffperoxid und 0,2 g der 0,01 gew.-%igen wässrigen Lösung von Kupfer-II-chlorid in einem Schuss zugegeben und das Polymerisationsgemisch für eine Stunde bei 85 °C gerührt. Daran anschließend wurden 2,9 g der 30 gew.-%igen wässrigen Lösung von Wasserstoffperoxid und 0,2 g der 0,01 gew.-%igen wässrigen Lösung von Kupfer-II-chlorid in einem Schuss zugegeben, das Polymerisationsgemisch für eine weitere Stunde bei 85 °C gerührt und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhielt eine Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 32 Gew.-%. Das erhaltene Polymerisat wies einen K-Wert von 29 auf.

Der Feststoffgehalt wurde generell bestimmt, indem eine definierte Menge der wässrigen Polymerisatlösung (ca. 1 g) in einem Aluminiumtiegel mit einem Innendurchmesser von ca. 5 cm bei 120 °C in einem Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde (ca. 2 Stunden). Es wurden jeweils zwei separate Messungen durchgeführt. Die in den Beispielen angegebenen Werte stellen den Mittelwert der jeweiligen beiden Messergebnisse dar.

Die K-Wertbestimmung nach Fikentscher erfolgte generell bei 25 °C mit einem Gerät der Fa. Schott, Mainz (Kapillare: Mikro-Ostwald; Typ: MO-Ic). Die erhaltenen wässrigen Copolymerisatlösungen wurden dabei derart mit entionisiertem Wasser gemischt, dass die resultierenden homogenen Lösungen einen Polymerisatgehalt von 1,0 Gew.-% aufwiesen.

Polymerisat B

In einen 2 l-Vierhalskolben, ausgestattet mit Ankerrührer, Rückflusskühler und Stickstoffeinleitung, wurden bei Raumtemperatur und unter Stickstoffatmosphäre 200 g N-Vinylpyrrolidon, 950 g entionisiertes Wasser gegeben und der pH-Wert mittels einer 25 gew.-%igen wässrigen Ammoniaklösung auf 8,5 eingestellt. Daran anschließend wurde die wässrige Vorlage auf 75 °C aufgeheizt. Beim Erreichen einer Temperatur von 70 °C wurden 0,5 g einer 25 gew.-%igen Lösung von 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) in iso-Propanol in einem Schuss und gleichzeitig beginnend ein Gemisch aus 43,6 g N-Vinylpyrrolidon und 6,4 g einer 35 gew.-%igen Lösung von 4-[(Benzoylphenoxy)carboxy]butylacrylat in Methylethylketon innerhalb von 30 Minuten kontinuierlich zudosiert. Daran anschließend ließ man das Polymerisationsgemisch für 30 Minuten bei 75 °C rühren, gab erneut 0,5 g der isopropanolischen Lösung von 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) in einem Schuss zu, ließ für weitere 60 Minuten bei 75 °C rühren, gab weitere 2,0 g der isopropanolischen Lösung von 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) in einem Schuss zu, ließ für weitere 30 Minuten bei 75 °C rühren, heizte dann das Polymerisationsgemisch auf 90 °C auf und beließ es für 2 Stunden bei dieser Temperatur. Die so erhaltene Copolymerisatlösung wurde mit Ameisensäure auf einen pH-Wert von 3 eingestellt, 30 Minuten gerührt, anschließend mittels der 25 gew.-%igen wässrigen Ammoniaklösung neutralisiert und dann die erhaltene Polymerisatlösung so lange mit Wasserdampf gestrippt, bis ca. 500 ml Flüssigkeit aus dem Polymerisationsgefäß in die Destillationsvorlage abdestilliert waren. Anschließend wurde die erhaltene Polymerisatlösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Die so erhaltene Polymerisatlösung wies einen Feststoffgehalt von 21 Gew.-% auf. Der K-Wert wurde zu 93 bestimmt.

Polymerisat C

Die Herstellung von Polymerisat C erfolgte analog zu Polymerisat B, mit dem Unterschied, dass 2,4 g 4-Vinyloxybenzophenon anstelle von 4-

[(Benzoylphenoxy)carboxy]butylacrylat zugegeben wurden. Die so erhaltene Polymerisatlösung wies einen Feststoffgehalt von 23 Gew.-% auf. Der K-Wert wurde zu 90 bestimmt.

5 Polymerisat D

Die Herstellung von Polymerisat D erfolgte analog zu Polymerisat B, mit dem Unterschied, dass 2,4 g 2-(Acryloyloxy)ethyl-4-(4-chlorobenzoyl)benzoat (Uvecryl® P 36 der Firma Sigma-Aldrich Chemie GmbH) anstelle von 4-

10 [(Benzoylphenoxy)carboxy]butylacrylat zugegeben wurden. Die so erhaltene Polymerisatlösung wies einen Feststoffgehalt von 25 Gew.-% auf. Der K-Wert wurde zu 95 bestimmt.

Polymerisat E (Vergleichsbeispiel 1)

15

Die Herstellung von Polymerisat E erfolgte analog zur Herstellung von Polymerisat A, mit dem Unterschied, dass kein 4-[(Benzoylphenoxy)carboxy]butylacrylat eingesetzt wurde. Die so erhaltene Polymerisatlösung wies einen Feststoffgehalt von 31 Gew.-% auf. Es wurde ein K-Wert von 31 bestimmt.

20

Polymerisat F (Vergleichsbeispiel 2)

Die Herstellung von Polymerisat F erfolgte analog zur Herstellung von Polymerisat B, mit dem Unterschied, dass kein 4-[(Benzoylphenoxy)carboxy]butylacrylat eingesetzt wurde. Die so erhaltene Polymerisatlösung wies einen Feststoffgehalt von 19 Gew.-% auf. Es wurde ein K-Wert von 93 bestimmt.

25

II. Untersuchungen zur Löslichkeit der Polymerisatfilme

30 Alle vorgenannten Polymerisatlösungen wurden mit entionisiertem Wasser auf einen Feststoffgehalt von 15 Gew.-% eingestellt. Anschließend wurden Teilmengen der Polymerlösungen der Polymerisate E und F gefriergetrocknet, anschließend in iso-Propanol zu einer 15 gew.-%igen alkoholischen Lösung aufgenommen und mit jeweils 1 Gew.-% der folgenden kommerziell erhältlichen Fotoinitiatoren Irgacur® 500 und Darocur® 1173 (Verkaufsprodukte der Firma Ciba Spezialitätenchemie, Lampertheim)

35 sowie Benzophenon, jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt der Polymerisatlösungen, versetzt und durch 5-minütiges Rühren homogen vermischt. Daran anschließend wurden die Polymerisatlösungen der Polymerisate A bis F, sowie der mit den vorgenannten Fotoinitiatoren additvierten Polymerisatlösungen der Polymerisate E und F in

40 zwei Serien mit einer Schichtdicke von 500 µm auf fettfreie 8 x 30 cm-Glasplatten aufgetragen und die so erhaltenen beschichteten Glasplatten für 24 Stunden in einem Klimaraum bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit getrocknet. Die auf den Glasplatten erhaltenen Polymerisatfilme wiesen eine Schichtdicke von ca. 50 µm auf. Nach

dem Trocknen wurde eine Serie der beschichteten Glasplatten mittels einer UV-Belichtungsanlage der Firma IST Strahlentechnik Metz GmbH, enthaltend zwei Lampen des Typs eta plus M400-U2HC (UV-Strahler im Wellenlängenbereich von 180 bis 450 nm) mit einer Strahlungsintensität von 3700 mJ/cm² bestrahlt. Daran anschließend wurden die beschichteten Glasplatten beider Serien bei Raumtemperatur für 5 Minuten senkrecht in entionisiertes Wasser getaucht, anschließend die beschichteten Glasplatten mit einem Baumwollgewebe trockengetupft und die Beschichtung der Glasplatten visuell bewertet. Dabei wurden die in folgender Tabelle aufgelisteten Ergebnisse erhalten:

10

	Polymerisat	Filmzustand nach Wasserbad	
		unbestrahlt	bestrahlt
	A	gelöst	ungelöst
	B	gelöst	ungelöst
15	C	gelöst	ungelöst
	D	gelöst	ungelöst
	E	gelöst	gelöst
	E + Irgacur 500	gelöst	gelöst
	E + Darocur 1173	gelöst	gelöst
20	E + Benzophenon	gelöst	gelöst
	F	gelöst	gelöst
	F + Irgacur 500	gelöst	gelöst
	F + Darocur 1173	gelöst	gelöst
	F + Benzophenon	gelöst	gelöst

25

Aus den Ergebnissen ist klar ersichtlich, dass die erfindungsgemäßen Copolymerisate (Polymerisate A bis D) nach dem Bestrahlen mit UV-Licht wasserunlösliche, teils leicht gequollene Filme ausbildeten, während sich die entsprechenden Polymerisatfilme ohne UV-Bestrahlung vollständig in Wasser auflösten. Dagegen bildeten Polyvinylpyrrolidone (Polymerisate E und F), welche keine Monomere der allgemeinen Formel (I) in einpolymerisierter Form enthielten oder denen sogenannte UV-Fotoinitiatoren als separate Komponenten nachträglich zugemischt wurden, auch nach entsprechender UV-Bestrahlung nur gut wasserlösliche Polymerisatfilme aus.

30

Patentansprüche

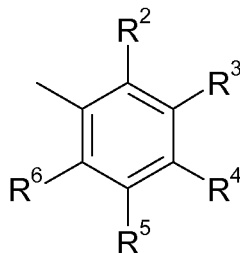
1. Copolymerisat, enthaltend in einpolymerisierter Form

- 5 0,01 bis 20 Gew.-% wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Verbindung der allgemeinen Formel (I) [Monomere A],
 50 bis 99,99 Gew.-% wenigstens eines N-Vinylactams der allgemeinen Formel (VII) [Monomere B] und
 10 0 bis 49,99 Gew.-% wenigstens einer weiteren, sich von den Monomeren A und Monomeren B unterscheidenden ethylenisch ungesättigten Verbindung [Monomere C], wobei sich die Gesamtmengen der Monomeren A, B und C zu 100 Gew.-% aufsummieren (Gesamtmonomerenmenge), mit

- 15 R-(C=O)-R¹ als Formel (I), wobei

R für einen geradkettigen C₁-C₄-Alkylrest, einen verzweigten, gegebenenfalls substituierten C₃- bzw. C₄-Alkylrest, einen Arylrest, oder den Rest R¹ steht und

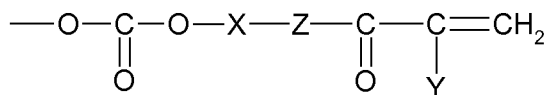
- 20 R¹ für den Rest



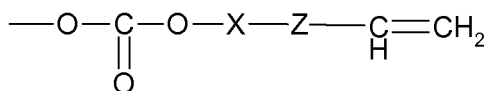
- 25 steht, wobei die Reste R² bis R⁶ untereinander gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, OH, OCH₃, OC₂H₅, SH, SCH₃, SC₂H₅, F, Cl, Br, CN, CO₂H, CO₂Alkyl, CO₂Aryl, CF₃, N(Alkyl)₂, N(Alkyl)(Aryl), N(Aryl)₂, N⁺(Alkyl)₃A⁻, N⁺H(Alkyl)₂A⁻, wobei A⁻ für das Anion einer Säure steht und mindestens einer aber maximal drei der Reste R² bis R⁶ für einen der Reste

30

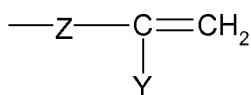
25



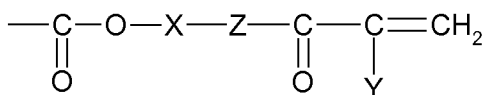
Formel (II), oder



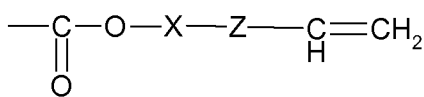
Formel (III), oder



Formel (IV), oder



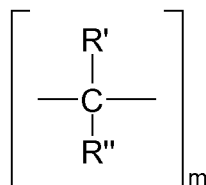
Formel (V), oder



Formel (VI)

stehen, worin

- 5 X für einen zweiwertigen, gegebenenfalls substituierten Alkylenrest $\text{---}(\text{CH}_2)_m\text{---}$, einen Rest



- 10 mit $m = 1$ bis 10, worin R' und R'' untereinander gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, CO_2H , CO_2CH_3 oder $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ stehen, einen perfluorierten Alkylenrest $\text{---}(\text{CF}_2)_m\text{---}$ mit $m = 1$ bis 10, einen Oxaalkylenrest des Typs $\text{---}(\text{CH}_2)_n\text{---O---}(\text{CH}_2)_p\text{---}$, einen perfluorierten Oxaalkylenrest des Typs $\text{---}(\text{CF}_2)_n\text{---O---}(\text{CF}_2)_p\text{---}$ mit $n = 1$ bis 5 und $p = 1$ bis 5, oder einen gegebenenfalls perfluorierten Polyoxaalkylenrest mit 2 bis 20 Sauerstoffatomen, die miteinander über mindestens eine $\text{---CH}_2\text{---}$, $\text{---CF}_2\text{---}$ oder $\text{---CH}_2\text{---CH}(\text{CH}_3)\text{---}$ Gruppe verbunden sind, für einen Alkylenrest des Typs $\text{---}(\text{CH}_2)_a\text{---O---CO---O}(\text{CH}_2)_b\text{---}$, $\text{---}(\text{CH}_2)_a\text{---O---CO---NH---}(\text{CH}_2)_b\text{---}$, $\text{---}(\text{CH}_2)_a\text{---NH---CO---O---}$
- 15

5 $(\text{CH}_2)_b-$, $-(\text{CH}_2)_a-\text{CO}-(\text{CH}_2)_b-$ oder $-(\text{CH}_2)_a-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_b-$ mit $a = 1$ bis 10 und $b = 1$ bis 10, einen gegebenenfalls mit Alkyl, OH, OCH_3 , OC_2H_5 , SH, SCH_3 , SC_2H_5 , Cl, F, $\text{N}(\text{Alkyl})_2$ oder $\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ in o-, m- und/oder p-Stellung substituierten Phenylen-, oder einen Cycloalkylenrest mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen, einen (Bis)methylencycloalkylenrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, steht,

Y für Wasserstoff, Alkyl oder Aryl, und

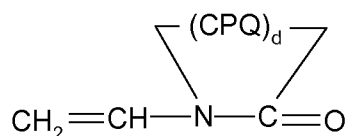
Z für O oder NY stehen,

10

oder für den Fall, dass R für einen Arylrest steht, einer der Reste R^2 oder R^6 für ein Schwefelatom stehen kann, durch das der Arylrest R in o-Position mit R^1 verbunden ist,

15

und mit



als Formel (VII), wobei

20 P, Q: unabhängig voneinander Wasserstoff und/oder Alkyl und
d: eine ganze Zahl von 2 bis 8 bedeuten.

2. Copolymerisat nach Anspruch 1, enthaltend ausschließlich

25 0,1 bis 5 Gew.-% an Monomeren A und
95 bis 99,9 Gew.-% an Monomeren B.

3. Copolymerisat nach einem der Ansprüche 1 oder 2, enthaltend als Monomer B N-Vinylpyrrolidon und/oder N-Vinylcaprolactam.

30 4. Copolymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend als Monomer A eine Verbindung in der für

R Phenyl,

R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , Wasserstoff, und

R^4 eine Gruppe der Formel (II) steht, worin

35 X $(\text{CH}_2)_4$,

Y Wasserstoff, und

Z O

bedeuten.

40 5. Copolymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend als Monomer A eine Verbindung in der für

- 5 R Phenyl,
 R², R³, R⁵, R⁶, Wasserstoff, und
 R⁴ eine Gruppe der Formel (IV) steht, worin
 Y Wasserstoff, und
 Z O
 bedeuten.
- 10 6. Copolymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend als Monomer A
 eine Verbindung in der für
 R p-Chlorphenyl,
 R², R³, R⁵, R⁶, Wasserstoff, und
 R⁴ eine Gruppe der Formel (V) steht, worin
 X (CH₂)₂
 Y Wasserstoff, und
 Z O
 bedeuten.
- 15 7. Verfahren zur Herstellung eines Copolymerisats gemäß einem der Ansprüche 1
 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomeren A und B sowie gegebenen-
 falls C radikalisch polymerisiert werden.
- 20 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtmengen
 Monomeren A, B sowie gegebenenfalls C in einem Lösungsmittel vorgelegt und
 ein radikalischer Polymerisationsinitiator unter Polymerisationsbedingungen zu-
 dosiert wird.
- 25 9. Verwendung eines Copolymerisats gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 als Be-
 schichtungsmittel oder Beize für Saatgut, Bindemittel oder Beschichtungsmittel
 für Pharmazeutika, Filmbildner oder Verdicker in Kosmetikformulierungen, Kleb-
 stoffkomponente in Klebstoffen oder Klebstoffstiften, Beschichtungsmittel von
 Papier, Glasfasern oder medizinischen Kathetern, Bindemittel bei der Herstel-
 lung von Farben und Lacken sowie zur Porenbildung in und dauerhaften
 Hydrophilierung von Polymermembranen.
- 30 10. Verfahren zum Beschichten bzw. zum Modifizieren eines Substrats, dadurch
 gekennzeichnet, dass eine Copolymerisat-Lösung auf ein Substrat auf oder in
 ein Substrat eingebracht wird, danach das Lösungsmittel bei Normaldruck oder
 im Unterdruck entfernt wird, dabei das Copolymerisat verfilmt wird und danach
 der erhaltenen Copolymerisatfilm mit UV-Licht bestrahlt wird.
- 35 40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/066188

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08F226/06 C08F220/30 C08F216/14
ADD. C09D139/04 C09J139/04 A01C1/08 A61K8/81 A61K9/28
A61L29/08 B01D69/00 C03C25/28 D21H19/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 377 199 A2 (BASF AG [DE]) 11 July 1990 (1990-07-11) cited in the application page 3, line 53 -----	1-9
A	EP 0 377 191 A2 (BASF AG [DE]) 11 July 1990 (1990-07-11) cited in the application the whole document -----	1-9
A	WO 03/070792 A1 (BASF AG [DE]; MEYER HARALD [DE]; BECKER HEIKE [DE]; ERHARDT ULRICH [DE]) 28 August 2003 (2003-08-28) cited in the application page 4, line 19 ----- -/-	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 Januar 2010

Date of mailing of the international search report

21/04/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Friebe, Lars

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/066188

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2 109 392 A (SERICOL GROUP LTD) 2 June 1983 (1983-06-02) page 4, left-hand column, lines 52, 54; example 4 -----	1-9
A	US 3 992 356 A (JACQUET BERNARD ET AL) 16 November 1976 (1976-11-16) column 5, lines 1-5, 33-45 example 9 -----	1-9
A	WO 99/47176 A2 (SURMODICS INC [US]) 23 September 1999 (1999-09-23) page 40, lines 4-14; example 25 page 21/2 -----	1-9
A	WO 03/064061 A1 (CIBA SPEZIALITAETENCHEMIE LAMP [DE]; KUNZ MARTIN [DE]; BAUER MICHAEL []) 7 August 2003 (2003-08-07) examples 12-14 -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2009/066188**Box No. II** Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See extra sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1-9

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

PCT/ISA/210

The International Searching Authority has found that the international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 1-9

Copolymer according to claims 1 to 6; method for producing a copolymer according to one of claims 1 to 6, pursuant to claims 7 and 8, use of a copolymer according to one of claims 1 to 6, pursuant to claim 9.

2. Claim 10

Method for coating or modifying a substrate, characterized in that a copolymer solution is introduced onto or into a substrate, the solvent is then removed at normal pressure or under low pressure, whereby the copolymer is covered with film and the obtained copolymer film is then irradiated with UV light.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/066188

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0377199	A2	11-07-1990	AU 619069 B2	16-01-1992
			AU 4733789 A	05-07-1990
			CA 2005241 A1	30-06-1990
			DE 3844445 A1	19-07-1990
			ES 2055002 T3	16-08-1994
			FI 98921 B	30-05-1997
			JP 2229810 A	12-09-1990
			JP 2846014 B2	13-01-1999
			US 5128386 A	07-07-1992
EP 0377191	A2	11-07-1990	CA 2005283 A1	30-06-1990
			DE 3844444 A1	09-08-1990
			ES 2061921 T3	16-12-1994
			JP 2270844 A	05-11-1990
			JP 2925200 B2	28-07-1999
WO 03070792	A1	28-08-2003	AT 373025 T	15-09-2007
			AU 2003208787 A1	09-09-2003
			DE 10206987 A1	21-08-2003
			EP 1478671 A1	24-11-2004
			ES 2290434 T3	16-02-2008
			US 2005080213 A1	14-04-2005
GB 2109392	A	02-06-1983	BE 894686 A1	31-01-1983
			CA 1200037 A1	28-01-1986
			CH 655506 B	30-04-1986
			DE 3236068 A1	11-05-1983
			FR 2515835 A1	06-05-1983
			IT 1163009 B	08-04-1987
			NL 8203802 A	01-06-1983
			US 4499175 A	12-02-1985
US 3992356	A	16-11-1976	BE 801677 A1	02-01-1974
			CA 1023086 A1	20-12-1977
			CH 590302 A5	15-08-1977
			DE 2333306 A1	10-01-1974
			FR 2197023 A1	22-03-1974
			GB 1443454 A	21-07-1976
			IT 1050465 B	10-03-1981
			JP 49054550 A	27-05-1974
			JP 58028250 B	15-06-1983
			LU 65622 A	04-01-1974
			NL 7309146 A	02-01-1974
			SE 419599 B	17-08-1981
			SE 425249 B	13-09-1982
			SE 7709915 A	02-09-1977
WO 9947176	A2	23-09-1999	AU 755304 B2	12-12-2002
			AU 2903699 A	11-10-1999
			CA 2323627 A1	23-09-1999
			DE 69931252 T2	01-03-2007
			EP 1069916 A2	24-01-2001
			JP 2002506688 T	05-03-2002
			US 6465525 B1	15-10-2002
			US 6555587 B1	29-04-2003
WO 03064061	A1	07-08-2003	AT 314156 T	15-01-2006
			BR 0307285 A	28-12-2004

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/066188

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03064061	A1	CA 2472063 A1	07-08-2003
		CN 1622862 A	01-06-2005
		DE 60303011 T2	22-06-2006
		DK 1472009 T3	10-04-2006
		EP 1472009 A1	03-11-2004
		ES 2254942 T3	16-06-2006
		JP 2005515889 T	02-06-2005
		MX PA04007334 A	26-11-2004
		NZ 534617 A	26-08-2005
		RU 2301117 C2	20-06-2007
		US 2005147919 A1	07-07-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/066188

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08F226/06 C08F220/30 C08F216/14
ADD. C09D139/04 C09J139/04 A01C1/08 A61K8/81 A61K9/28
A61L29/08 B01D69/00 C03C25/28 D21H19/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08F

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 377 199 A2 (BASF AG [DE]) 11. Juli 1990 (1990-07-11) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 53	1-9
A	EP 0 377 191 A2 (BASF AG [DE]) 11. Juli 1990 (1990-07-11) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-9
A	WO 03/070792 A1 (BASF AG [DE]; MEYER HARALD [DE]; BECKER HEIKE [DE]; ERHARDT ULRICH [DE]) 28. August 2003 (2003-08-28) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Zeile 19	1-9

-/--



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Januar 2010

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/04/2010

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Friebe, Lars

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/066188

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 2 109 392 A (SERICOL GROUP LTD) 2. Juni 1983 (1983-06-02) Seite 4, linke Spalte, Zeilen 52, 54; Beispiel 4 -----	1-9
A	US 3 992 356 A (JACQUET BERNARD ET AL) 16. November 1976 (1976-11-16) Spalte 5, Zeilen 1-5, 33-45 Beispiel 9 -----	1-9
A	WO 99/47176 A2 (SURMODICS INC [US]) 23. September 1999 (1999-09-23) Seite 40, Zeilen 4-14; Beispiel 25 Seite 21/2 -----	1-9
A	WO 03/064061 A1 (CIBA SPEZIALITAETENCHEMIE LAMP [DE]; KUNZ MARTIN [DE]; BAUER MICHAEL []) 7. August 2003 (2003-08-07) Beispiele 12-14 -----	1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/066188

Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich _____

2. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich _____

3. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.

3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. _____

4. ☒ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:
1-9

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchegebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.
- ☐ Die zusätzlichen Recherchegebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.
- ☐ Die Zahlung der zusätzlichen Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-9

Copolymerisat entsprechend Ansprüchen 1-6;
Verfahren zur Herstellung eines Copolymerisats gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, entsprechend Ansprüchen 7 und 8;
Verwendung eines Copolymerisats gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, entsprechend Anspruch 9.

2. Anspruch: 10

Verfahren zum Beschichten bzw. zum Modifizieren eines Substrats, dadurch gekennzeichnet, dass eine Copolymerisat-Lösung auf ein Substrat auf oder in ein Substrat eingebracht wird, danach das Lösungsmittel bei Normaldruck oder im Unterdruck entfernt wird, dabei das Copolymerisat verfilmt wird und danach der erhaltenen Copolymerisatfilm mit UV-Licht bestrahlt wird.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/066188

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0377199 A2	11-07-1990	AU 619069 B2	16-01-1992
		AU 4733789 A	05-07-1990
		CA 2005241 A1	30-06-1990
		DE 3844445 A1	19-07-1990
		ES 2055002 T3	16-08-1994
		FI 98921 B	30-05-1997
		JP 2229810 A	12-09-1990
		JP 2846014 B2	13-01-1999
EP 0377191 A2	11-07-1990	US 5128386 A	07-07-1992
		CA 2005283 A1	30-06-1990
		DE 3844444 A1	09-08-1990
		ES 2061921 T3	16-12-1994
		JP 2270844 A	05-11-1990
		JP 2925200 B2	28-07-1999
WO 03070792 A1	28-08-2003	AT 373025 T	15-09-2007
		AU 2003208787 A1	09-09-2003
		DE 10206987 A1	21-08-2003
		EP 1478671 A1	24-11-2004
		ES 2290434 T3	16-02-2008
		US 2005080213 A1	14-04-2005
GB 2109392 A	02-06-1983	BE 894686 A1	31-01-1983
		CA 1200037 A1	28-01-1986
		CH 655506 B	30-04-1986
		DE 3236068 A1	11-05-1983
		FR 2515835 A1	06-05-1983
		IT 1163009 B	08-04-1987
		NL 8203802 A	01-06-1983
		US 4499175 A	12-02-1985
US 3992356 A	16-11-1976	BE 801677 A1	02-01-1974
		CA 1023086 A1	20-12-1977
		CH 590302 A5	15-08-1977
		DE 2333306 A1	10-01-1974
		FR 2197023 A1	22-03-1974
		GB 1443454 A	21-07-1976
		IT 1050465 B	10-03-1981
		JP 49054550 A	27-05-1974
		JP 58028250 B	15-06-1983
		LU 65622 A	04-01-1974
		NL 7309146 A	02-01-1974
		SE 419599 B	17-08-1981
		SE 425249 B	13-09-1982
		SE 7709915 A	02-09-1977
WO 9947176 A2	23-09-1999	AU 755304 B2	12-12-2002
		AU 2903699 A	11-10-1999
		CA 2323627 A1	23-09-1999
		DE 69931252 T2	01-03-2007
		EP 1069916 A2	24-01-2001
		JP 2002506688 T	05-03-2002
		US 6465525 B1	15-10-2002
		US 6555587 B1	29-04-2003
WO 03064061 A1	07-08-2003	AT 314156 T	15-01-2006
		BR 0307285 A	28-12-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/066188

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 03064061	A1	CA 2472063 A1	07-08-2003
		CN 1622862 A	01-06-2005
		DE 60303011 T2	22-06-2006
		DK 1472009 T3	10-04-2006
		EP 1472009 A1	03-11-2004
		ES 2254942 T3	16-06-2006
		JP 2005515889 T	02-06-2005
		MX PA04007334 A	26-11-2004
		NZ 534617 A	26-08-2005
		RU 2301117 C2	20-06-2007
		US 2005147919 A1	07-07-2005