



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08G 67/02		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/45352
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. Oktober 1998 (15.10.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/01553		(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 LUDWIGSHAFEN (DE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 18. März 1998 (18.03.98)		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: 197 14 031.9 4. April 1997 (04.04.97) DE		(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): GEPRÄGS, Michael [DE/DE]; Bubensteig 6, D-67245 Lambsheim (DE). QUEISSE, Joachim [DE/DE]; Mollstrasse 13, D-68165 Mannheim (DE). RIEGER, Bernhard [DE/DE]; Johann-Stockar-Weg 50, D-89075 Ulm (DE). MÖLLER, Martin [DE/DE]; Käthe-Kollwitz-Weg 39, D-89081 Ulm (DE). ABU-SURRAH, Adnan, S. [JO/DE]; Frauensteige 2/218, D-89075 Ulm (DE). KLOK, Harm-Anton [NL/DE]; Reuttierstrasse 5, D-89231 Neu-Ulm (DE). EIBECK, Peter [DE/DE]; Kauträckerweg 24, D-89077 Ulm (DE). SCHMID, Markus [DE/DE]; Kaiserstrasse 22, D-72793 Pfullingen (DE).		(73) Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: LINEAR ALTERNATING FUNCTIONALIZED α -OLEFIN/CO-COPOLYMERS AND THEIR USE IN PREPARING ION-SELECTIVE MEMBRANES			
(54) Bezeichnung: LINEARE ALTERNIERENDE FUNKTIONALISIERTE α -OLEFIN/CO-COPOLYMERE UND DEREN VERWENDUNG FÜR DIE HERSTELLUNG VON IONENSELEKTIVEN MEMBRANEN			
(57) Abstract			
<p>The invention concerns linear alternating α-olefin/CO-copolymers obtained by polymerizing a monomer mixture that contains: a) carbon monoxide; b) 1-alkenes which are functionalized in the polyheteroatom structure with a covalently bonded crown ether or cryptand unit A containing at least 5 heteroatoms selected from the group comprising nitrogen, oxygen, sulphur and/or selenium; and optionally c) C₂ to C₂₄ 1-alkenes.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Lineare alternierende α-Olefin/CO-Copolymere, erhältlich durch Polymerisation eines Monomerengemisches, enthaltend: a) Kohlenmonoxid; b) 1-Alkene, die mit einer kovalent gebundenen Kronenether- oder Kryptandeinheit A, enthaltend mindestens 5-Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel und/oder Selen, im Polyheteroatomgerüst funktionalisiert sind, und ggf. c) C₂ – bis C₂₄–1-Alkene.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		

Lineare alternierende funktionalisierte α -Olefin/CO-Copolymere und deren Verwendung für die Herstellung von ionenselektiven Membranen

5

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft lineare alternierende α -Olefin/CO-Copolymere, erhältlich durch Polymerisation eines

10 Monomerengemisches, enthaltend

a) Kohlenmonoxid,

b) 1-Alkene, die mit einer kovalent gebundenen Kronenether- oder
15 Kryptandteinheit A, enthaltend mindestens 5-Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Selen, im Polyheteroatomgerüst funktionalisiert sind, und ggf.

20 c) C₂- bis C₂₄-1-Alkene.

Des Weiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der funktionalisierten α -Olefin/CO-Copolymere sowie deren Verwendung für die Herstellung von Formkörpern, Folien, Fasern
25 und Beschichtungen. Außerdem betrifft die Erfindung ionenselektive Membranen, herstellbar aus den funktionalisierten α -Olefin/CO-Copolymeren und deren Verwendung als Bestandteil von ionenselektiven Elektroden oder chemisch modifizierten Feldeffekt-Transistoren.

30

Binäre und ternäre α -Olefin/CO-Copolymere (Kohlenmonoxidcopolymere) finden sich in der Fachliteratur hinlänglich beschrieben. Beispielsweise offenbart die EP-B 121 965 Ethen/CO-Copolymere, die EP-A 416 681 Ethen/Propen/CO-Copolymere. Ebenso wie Kohlenmonoxidcopolymere aus Kohlenmonoxid und 1-Buten bzw. 1-Hexen (vgl. US 5 352 767) finden sich auch bereits Kohlenmonoxidterpolymere mit längerkettigeren α -Olefinen beschrieben (vgl. unveröffentlichte Deutsche Patentanmeldung 19649072.3).

40 Während sich herkömmliche Kohlenmonoxid/Ethen-Copolymere durch ihre Härte, aber auch durch Sprödigkeit auszeichnen und mittlerweile als technische Kunststoffe zum Einsatz kommen, gelingt bei Kohlenmonoxidcopolymeren mit hohen mittleren Molekulargewichten M_w (oberhalb 80000 g/mol) (vgl. die unveröffentlichte deutsche
45 Patentanmeldung 196 10 358.4) oder mit Kohlenmonoxidcopolymeren, enthaltend langkettige α -Olefineinheiten (> C₆) auch ein Zugang zu Formmassen mit einem thermoplastisch elastomeren Eigenschafts-

profil, d.h. zu Copolymeren, deren Glasübergangstemperaturwerte (T_g -Werte) kleiner 20°C sind.

Die Einsatzbreite der bekannten Kohlenmonoxid-Copolymere wird
5 durch die Auswahl der sie bildenden Monomerkomponenten in engen Grenzen gehalten.

Es wäre daher wünschenswert, gerade solche Monomerkomponenten einbauen zu können, die helfen, die auf das Kohlenmonoxidgerüst
10 zurückgehenden Nachteile, z.B. die Sprödigkeit, abzustellen und die gleichzeitig die Möglichkeit bieten, unter Ausnutzung der durch eben dieses Grundgerüst vorgegebenen Eigenschaften, d.h. hydrophobes Verhalten zu zeigen und dabei trotzdem relativ polar zu sein, zu neuen Formmassen zu gelangen, die auch für komplexe
15 Spezialanwendungen geeignet sind.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, neue Kohlenmonoxidcopolymere zu finden, die bereits aufgrund der Auswahl der Monomerkomponenten sich im Produkt durch eine Kombination an aufeinander abgestimmten Eigenschaften auszeichnen und daher für komplexe Anwendungen in Frage kommen. Insbesondere lag der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ionenselektive Membranen zur Verfügung zu stellen, die im wesentlichen aus den erfindungsgemäßen Kohlenmonoxidcopolymeren bestehen oder diese als
20 essentiellen Bestandteil enthalten und die die geschilderten Nachteile derartiger Membranen oder Membransysteme nicht aufweisen.

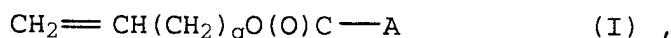
Demgemäß wurden die eingangs beschriebenen Kohlenmonoxidcopolymere gefunden. Des weiteren wurde ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Kohlenmonoxidcopolymeren sowie deren Verwendung für die Herstellung von Fasern, Formkörpern, Beschichtungen Folien und ionenselektiven Membranen gefunden. Außerdem wurden ionenselektive Membranen auf der Basis von den erfindungsgemäßen Kohlenmonoxidcopolymeren sowie deren Verwendung als Bestandteil von ionenselektiven Elektroden oder chemisch modifizierten Feldeffekt-Transistoren gefunden.

Bevorzugt sind α -Olefin/CO-Copolymere, die herstellbar sind durch
40 Copolymerisation der Komponenten

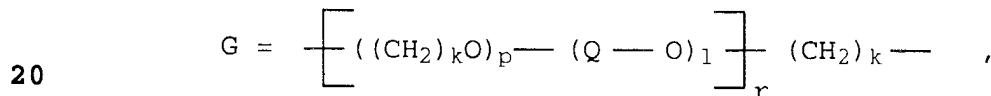
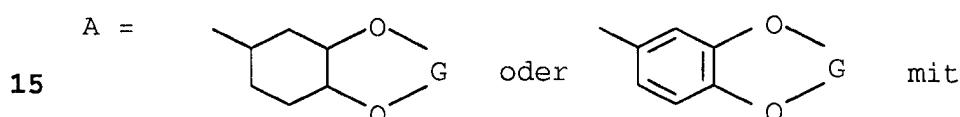
- a) Kohlenmonoxid,
- b) ein 1-Alken, das mit einer kovalent gebundenen Kronenether-
45 einheit A, enthaltend 5 bis 10 Sauerstoffatome, funktionalisiert ist, und

c) ein C₂- bis C₂₀-1-Alken.

Besonders bevorzugt sind α -Olefin/CO-Copolymere, die erhältlich sind durch Copolymerisation von Kohlenmonoxid (a)), einem funktionalisierten 1-Alken (b)) der allgemeinen Formel (I)



10 worin



worin die Substituenten und Indizes die folgende Bedeutung haben:

25

$\text{Q} =$ 1,2-Cyclohexyl oder 1,2-Phenyl,

k = unabhängig voneinander 2, 3 oder 4,

30 p = 1, 2, 3 oder 4,

l = 0 oder 1,

r = 1, 2, 3 oder 4 und

35

$\text{q} =$ eine ganze Zahl im Bereich von 4 bis 24, insbesondere im Bereich von 6 bis 16

und einem C₃- bis C₁₈-1-Alken (c)).

40

Die erfindungsgemäßen Copolymere sind aus Einheiten aufgebaut, die auf die Monomeren Kohlenmonoxid und eine oder mehrere α -olefinisch ungesättigte Verbindungen zurückgehen. In den erfindungsgemäßen binären Copolymeren liegen die unterschiedlichen Monomereinheiten in der Regel streng alternierend vor. Bei den ternären und höheren Copolymersystemen ist die Abfolge von Kohlenmonoxid und Olefinkomponente in der Regel ebenfalls streng

alternierend, wobei die Kronenether-funktionalisierten Alkenmonomeren in Bezug auf die in Betracht kommenden Olefineinbaupositionen im wesentlichen in statistischer Verteilung in die lineare Copolymerkette eingebaut werden.

5

Als α -olefinisch ungesättigte Verbindungen b) kommen grundsätzlich alle mit einer kovalent gebundenen Kronenethereinheit funktionalsierten Monomere dieser Verbindungsklasse in Betracht.

- 10 Als α -olefinisch ungesättigter Anteil geeignet sind zum Beispiel der Propenyl-, 1-Butenyl-, 1-Pentenyl-, 1-Hexenyl-, 1-Heptenyl-, 1-Octenyl-, 1-Nonenyl-, 1-Decenyl-, 1-Dodecenyl-, 1-Hexadecenyl-, 1-Octadecenyl oder der 1-Eicosenylrest. Bevorzugt werden Verbindungen b) eingesetzt, deren α -olefinisch ungesättigter
- 15 Anteil zurückgeht auf C₅- bis C₁₈-1-Alkenylreste, besonders bevorzugt sind C₇- bis C₁₄-1-Alkenylreste.

Grundsätzlich fallen unter Kronenether im Sinne der vorliegenden Erfindung neben Kronenethern auch Kryptanden, Podanden und Coro-

- 20 nanden, wie sie z.B. in F. Vögtle, Supramolekulare Chemie, B.G. Teubner, Stuttgart, 1989) beschrieben sind. Unter einer Kronenehereinheit sind z.B. solche macrocyclischen Polyetherverbindungen zu verstehen, die über eine sich wiederholende Einheit -O-(CH₂)_h- verfügen (mit h = 2, 3 oder 4). Beispielsweise fallen
- 25 hierunter die in C.J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc. 1967, 89, 7017-7036 beschriebenen cyclischen Polyether.

Zu den Kryptanden sind grundsätzlich alle bicyclischen polyheteroaromatischen Macrocylen und insbesondere alle makropoly-

- 30 cyclischen Azapolyether, in denen zwei Brückenkopf-Stickstoffatome durch ein oder mehrere Sauerstoffatome enthaltende Brücken verbunden sind, zu zählen. Neben anderen sind als geeignete Kryptanden zu nennen: [2.2.2]-, [2.2.1]-, [2.1.1]- und [1.1.1]-Kryptand (bzgl. der Nomenklatur von Kryptanden siehe
- 35 F. Vögtle, Supramolekulare Chemie, B.G. Teubner, Stuttgart, 1989, S. 47).

Bevorzugt sind Kronenethereinheiten A mit 5 bis 10 Sauerstoffatomen und Kryptandeinheiten A, enthaltend 3 bis 6 Sauerstoff-

- 40 atome, wobei auch Benzol- und/oder Cyclohexanringe, zumeist über Verknüpfungen an benachbarten Ringkohlenstoffatomen, in das Macrocyllengerüst integriert sein können.

Die Einheiten A sind kovalent, in der Regel über eine Einfach-

- 45 bindung mit dem olefinisch ungesättigten Monomer verbunden. Als verbrückende Strukturelemente können zum Beispiel Ether-, Ester-, Amid- oder Carbamatgruppen oder eine Kohlenstoff/Kohlenstoffbin-

5

dung verwendet werden. Eine gängige Verbindungseinheit ist die Estergruppe, wobei der diese Gruppe bildende Carbonsäurerest bevorzugt der Komponente A und die Hydroxygruppe der α -olefinisch ungesättigten Monomereinheit entstammt.

5

Demgemäß können geeignete Verbindungen b) formal aus Alkoholen, wie Allylalkohol, But-3-en-1-ol, Pent-4-en-1-ol, Hex-5-en-1-ol, Hept-6-en-1-ol, Oct-7-en-1-ol, Non-8-en-1-ol, Dec-8-en-1-ol, Dodec-11-en-1-ol, Hexadec-15-en-1-ol, Octadec-17-en-1-ol oder 10 Eicos-19-en-1-ol, und mit Carbonsäuregruppen versehenen Kronenethern oder Kryptanden abgeleitet werden.

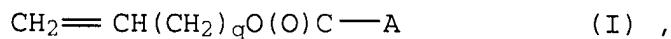
Einen Kronenether mit einer kovalent gebundenen Carbonsäuregruppe erhält man zum Beispiel durch Acylierung von Benzo-15-krone-5

15 (bzgl. Nomenklatur und Synthese, siehe V. Percec, R. Rodenhouse, Macromolecules 1989, 22, 4408) und anschließender Oxidation mittels Natriumhypobromit (vgl. M. Bourgoin, K.H. Wong, J.Y. Hui, J. Smid, J. Am. Chem. Soc. 1975, 97, 3462).

20 Für die Verknüpfung von Carbonsäure- und Alkoholkomponente zur Herstellung der Verbindung b) kann gleichfalls auf etablierte Methoden zurückgegriffen werden (vgl. Vogel's Handbook of Practical Organic Chemistry, 5. Aufl., Longman Scientific & Technical, 1989).

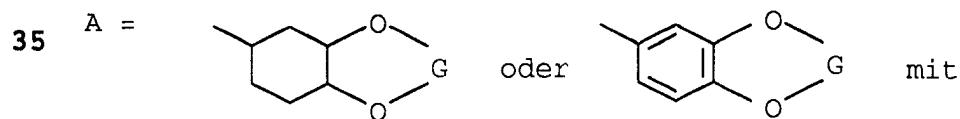
25

Bevorzugte esterverbrückte olefinisch ungesättigte Verbindungen b) fallen zum Beispiel unter die allgemeine Formel (I)

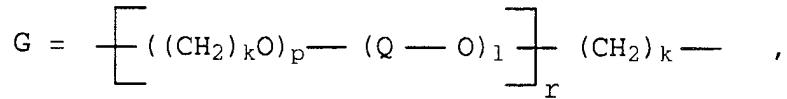


30

worin



40



45

worin die Substituenten und Indizes die folgende Bedeutung haben:

6

Q = 1,2-Cyclohexyl oder 1,2-Phenyl,

k = unabhängig voneinander 2, 3 oder 4,

5 p = 1, 2, 3 oder 4,

l = 0 oder 1,

r = 1, 2, 3 oder 4 und

10

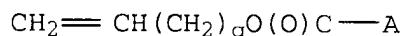
q = eine ganze Zahl im Bereich von 4 bis 24, insbesondere 6 bis 16

bedeuten.

15

Besonders bevorzugt sind von den vorgenannten Verbindungen jene, die unter die allgemeine Formel (I) fallen

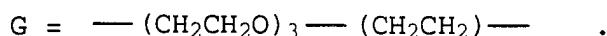
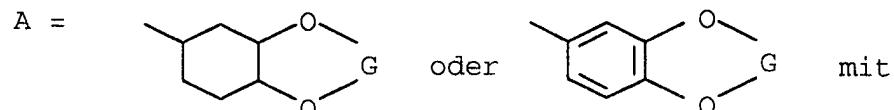
20



mit q = 8 oder 9 und

worin die Kronenetherfunktionalität den nachfolgenden Bedingungen 25 genügt:

30



35

Als geeignete Monomerverbindung b) für die Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymeren kommt demgemäß zum Beispiel 4'-(Undec-10-enylcarboxylat)benzo-15-krone-5 in Betracht.

40

Als Verbindungen b) kommen aber nicht nur einheitliche Monomer-chargen in Frage, sondern ebenfalls Verbindungsgemische, wobei es unerheblich ist, ob die Unterschiede im α -olefinisch ungesättigten Monomerrest oder bei der Kronenether- oder Kryptandkomponente 45 oder in beiden Teilen gleichzeitig auftreten.

Die beschriebenen funktionalisierten 1-Alkene b) können mit Kohlenmonoxid zu den erfundungsgemäßen linearen alternierenden Copolymeren umgesetzt werden.

- 5 Darüber hinaus sind ebenfalls ternäre und höhere Copolymersysteme enthaltend funktionalisierte 1-Alkene b) zugänglich.

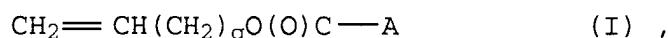
Für den Fall erfundungsgemäßer ternärer Copolymere kommen als weitere Monomerkomponente c) grundsätzlich alle α -olefinisch
10 ungesättigten Verbindungen dieser Verbindungsklasse in Betracht.

Geeignet als Monomere c) für nicht-binäre Copolymere, insbesondere ternäre Kohlenmonoxidcopolymere sind insbesondere C₂-bis C₂₄-1-Alkene.

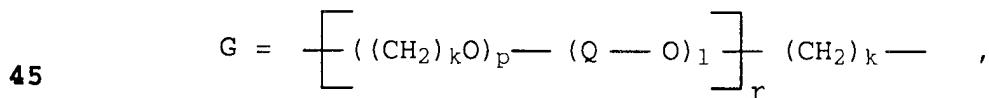
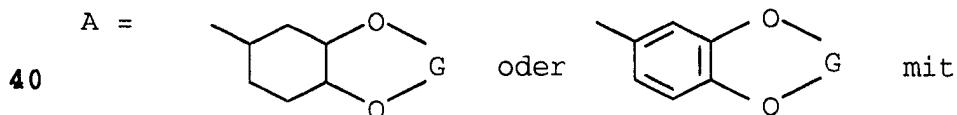
15

- Beispielsweise seien genannt Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Hexadecen, 1-Octadecen oder 1-Eicosen. Bevorzugt werden Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen- 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen,
20 1-Dodecen, 1-Hexadecen und ein 1-Octadecen, insbesondere Propen, 1-Hexen, 1-Dodecen und 1-Octadecen eingesetzt. Besonders bevorzugt werden unter den letztgenannten Verbindungen C₆- bis C₁₂-1-Alkene eingesetzt.
- 25 Außer den bereits genannten Alkenen eignen sich als olefinisch ungesättigte Verbindungen c) auch konjugierte oder isolierte C₆-bis C₂₀-Diene, beispielsweise 1,4-Hexadien und 1,5-Hexadien.

Bevorzugte Terpolymere gehen zurück auf Kohlenmonoxid (a)), eine
30 Verbindung (b)), die unter die allgemeinen Formel (I) fällt



35 worin



worin die Substituenten und Indizes die folgende Bedeutung haben:

Q = 1,2-Cyclohexyl oder 1,2-Phenyl,

5

k = unabhängig voneinander 2, 3 oder 4,

p = 1, 2, 3 oder 4,

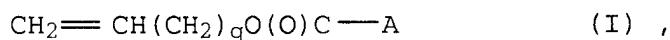
10 l = 0 oder 1,

r = 1, 2, 3 oder 4 und

15 q = eine ganze Zahl im Bereich von 4 bis 24, insbesondere von 6 bis 16

und ein C₃- bis C₁₈-1-Alken (c)).

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden Terpolymere 20 eingesetzt, die herstellbar sind aus Kohlenmonoxid, einer Verbindung der allgemeinen Formel (I)

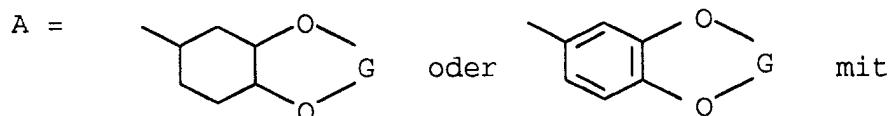


25

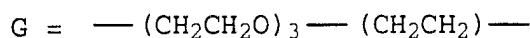
mit q = 8 oder 9

worin

30



35



40 und einem C₆- bis C₁₂-Alken.

Unter den ternären Kohlenmonoxidcopolymeren sind insbesondere die Systeme basierend auf Kohlenmonoxid/Propen/4'-(Undec-10-enylcarboxylat)benzo-15-krone-5, Kohlenmonoxid/1-Hexen/4'-(Undec-10-enylcarboxylat)benzo-15-krone-5, Kohlenmonoxid/1-Dodecen/4'-(Undec-10-enylcarboxylat)benzo-15-krone-5 und Kohlenmonoxid/1-Dodecadecen/4'-(Undec-10-enylcarboxylat)benzo-15-krone-5 sowie ins-

besondere Kohlenmonoxid/1-Hexen/4'-(Undec-10-enylcarboxylat)benzo-15-krone-5 und Kohlenmonoxid/1-Dodecen/4'-(Undec-10-enylcarboxylat)benzo-15-krone-5 zu nennen.

- 5 Die mittleren Molekulargewichte M_w (gemessen mit der Methode der Gelpermeationschromatographie (GPC) bei 25°C mit Microstyragel (Waters) als Säulenmaterial und Chloroform als Lösungsmittel gegen Polystyrol-Standard) der erfindungsgemäßen Kohlenmonoxidcopolymeren liegen üblicherweise im Bereich von 5000 bis 200000 g/mol,
10 es können aber auch Copolymeren mit mittleren Molekulargewichten bis 300000 g/mol und sogar 400000 g/mol erhalten werden.

Während sich mit kurzkettigeren Monomerkomponenten c), wie Propen, in der Regel ohne weiteres mittlere Molekulargewichte M_w 15 größer 100000 g/mol realisieren lassen, liegen die in Gegenwart von langkettigen Alkenen, wie 1-Octadecen, erzielten Resultate allerdings zumeist darunter.

Die erfindungsgemäßen Terpolymeren zeichnen sich u.a. durch ihre 20 thermoplastisch elastomeren Eigenschaften aus und verfügen demgemäß über T_g -Werte im Bereich von 20 bis -90°C. Beispielhaft seien als Kohlenmonoxidcopolymeren mit besonders geeignetem thermoplastisch elastomeren Eigenschaftsprofil diejenigen Terpolymeren hervorgehoben, deren Komponente b) auf ein mit Benzo-15-krone-5 25 funktionalisiertes α -Olefin und deren Komponente c) auf ein C₆-bis C₁₂-Alken zurückgehen.

Unter Terpolymeren gemäß der vorliegenden Erfindung sind auch bereits solche Verbindungen zu verstehen, bei denen der molare 30 Anteil der Komponente b) am Gesamtcopolymer bei 0,01 mol-% liegt. In der Regel sind aber molare Anteile von 5 oder 10 % oder auch darüber ohne weiteres zugänglich.

Der Anteil an Kopf-Schwanz verknüpften Einheiten liegt bei den 35 erfindungsgemäßen Terpolymeren im allgemeinen im Bereich von 1 bis 80 % und befindet sich für Kohlenmonoxid-Copolymere, enthaltend z.B. eine Benzo-15-Krone-5-Funktionalität und C₃- bis C₁₂-1-Alkene, üblicherweise im Bereich von 40 bis 70 %.

40 Die Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n (Gewichtsmittelwert/Zahlennmittelwert) der erfindungsgemäßen Copolymeren, gemessen mit der Methode der Gelpermeationschromatographie (GPC) analog vorangeganger Beschreibung, beträgt im allgemeinen 1,2 bis 4, nimmt jedoch bevorzugt einen Wert kleiner als 2,5 an.

10

Das molare Verhältnis von Kohlenmonoxid zur Summe der auf die olefinisch ungesättigten Monomeren zurückzuführenden Struktur-einheiten in den erfindungsgemäßen binären und höheren Kohlenmon-oxidcopolymeren liegt im allgemeinen bei 1 : 1.

5

Die erfindungsgemäßen Polymermaterialien besitzen aufgrund ihrer schlagzähmodifizierenden Eigenschaften und ihres biokompatiblen Verhaltens vielfältige Anwendungsmöglichkeiten, z.B. im Bereich der Polymerblend-Technologie oder der Medizintechnik.

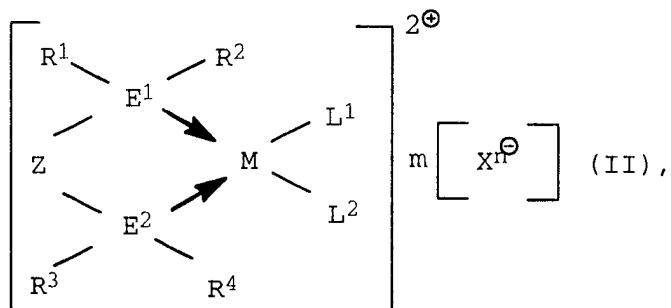
10

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen linearen, thermoplasti-schen, elastomeren Copolymere kann Kohlenmonoxid mit olefinisch ungesättigten Verbindungen in einem praktisch alkohol- oder wasserfreien Polymerisationsmedium in Gegenwart eines Kataly-

15 sators copolymerisiert werden, dessen aktive Masse gebildet wird aus

A') einem Metallkomplex der allgemeinen Formel (II)

20



25

in der die hervorgehobenen Pfeile eine koordinative Bindung darstellen und die Substituenten und Indizes folgende Bedeu-tung haben:

30

M ein Metall aus der Gruppe VIIIB des Perioden-systems der Elemente

35

E¹, E² ein Element aus der Gruppe VA des Periodensystems der Elemente,

40

Z eine verbrückende Struktureinheit aus einer, zwei, drei oder vier Substruktureinheiten von Elementen der Gruppe IVA, VA, VIA des Periodensystems der Elemente,

45

R¹ bis R⁴ Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₁- bis C₂₀-kohlenstofforganischen und C₃- bis C₃₀-siliciumorganischen Resten, wobei die Reste ein Element oder mehrere Elemente der Gruppe IVA, VA,

11

VIA und VIIA des Periodensystems der Elemente enthalten können,

5
 L^1, L^2 formal ungeladene Lewis-Basenliganden
 X ein- oder zweiwertige Anionen
 m, n 1 oder 2,

10 wobei $m \times n = 2$

B') einer Aktivatorkomponente, welche eine Hydroxylgruppe im Molekül enthält, die bezogen auf M in (II), in einer Menge von 0 bis 1500 Moläquivalente eingesetzt wird.

15 Als ein weiteres Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen linearen, thermoplastischen, elastomeren Copolymeren kommt die Copolymerisation von Kohlenmonoxid mit olefinisch ungesättigten Verbindungen in einem praktisch alkohol- oder wasserfreien

20 Polymerisationsmedium in Gegenwart eines Katalysators in Frage, dessen aktive Masse gebildet wird aus

i) einem Salz eines Metalls M der Gruppe VIIIB des Periodensystems der Elemente,

25 ii) einer Verbindung oder mehreren Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Protonensäuren und Lewissäuren,

iii) einer Chelatverbindung der allgemeinen Formel (III)

$$R^1 R^2 E^1 - Z - E^2 R^3 R^4 \quad (111)$$

in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

35 E^1, E^2 ein Element aus der Gruppe VA des Periodensystems der Elemente

40 Z eine verbrückende Struktureinheit aus einer, zwei, drei oder vier Substruktureinheiten von Elementen der Gruppe IVA, VA, VIA des Periodensystems der Elemente.

45 R¹ bis R⁴ Substituenten ausgewählt aus der Gruppe der C₁- bis C₂₀-kohlenstofforganischen und C₃- bis C₃₀-siliciumorganischen Reste, wobei die Reste ein Element oder mehrere Elemente der Gruppe

12

IVA, VA, VIA und VIIA des Periodensystems der Elemente enthalten können,

- d) einer Aktivatorkomponente B'), welche eine Hydroxygruppe im Molekül enthält, die, bezogen auf M in (II), in einer Menge von 0 bis 1500 Moläquivalenten eingesetzt wird.

Die Polymerisationen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Kohlenmonoxid-Copolymeren können sowohl ansatzweise als auch kontinuierlich in Gegenwart eines Polymerisationskatalysators aus A'), bzw. i), ii), iii) und fakultativ B') bzw. iv) durchgeführt werden.

Als Polymerisationskatalysatoren kommen Metallverbindungen der acht Nebengruppe des Periodensystems der Elemente (VIIIB) in Frage, die als definierte Metallkomplexe (II) vorliegen oder in situ aus einem Metallsalz i) der Metalle der Gruppe VIIIB des Periodensystems der Elemente, Protonen- und/oder Lewissäuren ii) und einer Chelatverbindung iii) der Formel (III) gebildet werden können. Gegebenenfalls können den Metallverbindungen Aktivatoren B') bzw. iv) zugesetzt werden.

Als Metalle M eignen sich die Metalle der Gruppe VIIIB des Periodensystems der Elemente, also neben Eisen, Cobalt und Nickel vornehmlich die Platinmetalle wie Ruthenium, Rhodium, Osmium, Iridium und Platin sowie ganz besonders Palladium. Die Metalle Nickel, Palladium und Platin liegen im allgemeinen formal zweifach positiv geladen, die Metalle Cobalt, Rhodium und Iridium im allgemeinen formal einfach positiv geladen und die Metalle Eisen, Ruthenium und Osmium im allgemeinen formal ungeladen in den Komplexen vor.

Als Elemente E¹ und E² des Chelatliganden, im folgenden auch Chelatverbindung (III) genannt, kommen die Elemente der V. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente (Gruppe VA), also Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon oder Bismut in Betracht. Besonders geeignet sind Stickstoff oder Phosphor, insbesondere Phosphor. Der Chelatligand oder die Chelatverbindung (III) kann unterschiedliche Elemente E¹ und E² enthalten, so zum Beispiel Stickstoff und Phosphor, vorzugsweise enthält er/sie jedoch gleiche Elemente E¹ und E² und insbesondere sind E¹ und E² Phosphor.

Die verbrückende Struktureinheit Z ist eine Atomgruppierung, die die beiden Elemente E¹ und E² miteinander verbindet. Substruktur-einheiten aus einem Atom oder mehreren miteinander verbundenen Atomen aus der Gruppe IVA, VA oder VIA des Periodensystems der

13

Elemente bilden üblicherweise die Brücke zwischen E¹ und E². Mögliche freie Valenzen dieser Brückenatome können mannigfaltig abgesättigt sein, so zum Beispiel durch Substitution mit Wasserstoff oder mit Elementen aus der Gruppe IVA, VA, VIA oder VIIA

5 des Periodensystems der Elemente. Diese Substituenten können untereinander oder mit dem Brückenatom Ringstrukturen bilden.

Gut geeignete verbrückende Struktureinheiten Z sind solche mit einem, zwei, drei oder vier Elementen aus der Gruppe IVA des
10 Periodensystems der Elemente wie Methylen (-CH₂-), 1,2-Ethylen (-CH₂-CH₂-), 1,3-Propylen (-CH₂-CH₂-CH₂-), 1,4-Butylen, 1,3-Disilapropylen (-R⁵R⁶Si-CH₂-SiR⁵R⁶-, worin R⁵, R⁶ C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₀-Aryl bedeuten), Ethyleniden (CH₃(H)C=), 2-Propyliden ((CH₃)₂C=), Diphenylmethylen ((C₆H₅)₂C=) oder ortho-Phenylen.

15

Als besonders geeignete verbrückende Struktureinheiten seien 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen und 1,4-Butylen genannt.

Als kohlenstofforganische Reste R¹ bis R⁴ kommen, unabhängig von-
20 einander, aliphatische sowie cycloaliphatische und aromatische mit 1 bis 20 C-Atomen in Betracht, beispielsweise die Methyl-, Ethyl-, 1-Propyl-, 1-Butyl-, 1-Pentyl, 1-Hexyl- und 1-Octylgruppe sowie deren Strukturanaloga. Ferner sind lineare Arylalkylgruppen mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen
25 im Arylrest geeignet, wie Benzyl. Als weitere Reste R¹ bis R⁴ seien Arylreste genannt, zum Beispiel Tollyl, Anisyl, vorzugsweise ortho-Anisyl, Xylyl und andere substituierte Phenylgruppen, insbesondere Phenyl.

30 Als cycloaliphatische Reste kommen C₃- bis C₁₀-monocyclische Systeme wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl in Betracht, besonders bevorzugt ist Cyclohexyl.

Als verzweigte aliphatische Reste eignen sich C₃- bis C₂₀-, vorzugsweise C₃- bis C₁₂-Alkylreste, wie die i-Propyl-, i-Butyl-, s-Butyl-, Neopentyl- und t-Butylgruppe.

Besonders geeignete verzweigte aliphatische Reste sind die t-Butylgruppe, die i-Propylgruppe und die s-Butylgruppe.

40

Auch Alkylgruppen mit weiter außen liegender Verzweigung sind als Substituenten R¹ bis R⁴ gut geeignet, wie die i-Butyl-, die 3-Methyl-but-2-yl- und 4-Methylpentylgruppe.

45 Die Substituenten R¹ bis R⁴ können auch, unabhängig voneinander, Atome aus der Gruppe IVA, VA, VIA oder VIIA des Periodensystems der Elemente enthalten, zum Beispiel Halogen, Sauerstoff,

14

Schwefel, Stickstoff, Silicium, hier beispielsweise die Bis(trimethylsilyl)methylgruppe. Auch funktionelle Gruppen, die sich unter den Polymerisationsbedingungen inert verhalten, kommen in diesem Zusammenhang in Betracht.

5

- Bevorzugte Heterosubstituenten R¹ bis R⁴ sind C₃- bis C₃₀-siliciumorganische Reste, das heißt tetravalente Siliciumatome, die einerseits an E¹ oder E² gebunden sind und deren übrige Valenzen mit drei kohlenstofforganischen Resten wie Alkyl- und/10 oder Arylresten abgesättigt sind, wobei die Summe der Kohlenstoffatome dieser drei an Silicium gebundenen Reste im Bereich von drei bis dreißig liegt. Beispielsweise seien genannt die Trimethylsilyl-, t-Butyldimethylsilyl- oder Triphenylsilylgruppe, insbesondere die Trimethylsilylgruppe.

15

- Vorzugsweise verwendet man als Chelatliganden oder Chelatverbindung (III), 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan, 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan oder 1,4-Bis(diphenylphosphino)butan.

- 20 Ganz besonders bevorzugte Verbindungen als Chelatligand oder Chelatverbindung (III) sind 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan und 1,4-Bis(diphenylphosphino)butan.

- Als formal ungeladene Liganden L¹, L² sind generell Lewisbasen 25 geeignet, also Verbindungen, vorzugsweise organische Verbindungen mit mindestens einem freien Elektronenpaar oder Wasser.

- Gut geeignet sind Lewisbasen, deren freies Elektronenpaar oder deren freie Elektronenpaare sich an einem Stickstoff- oder Sauerstoffatom befinden, also Nitrile, R-CN, Ketone, Ether oder vorzugsweise Wasser.

- Als geeignete Lewisbasen seien genannt C₁- bis C₁₀-Nitrile wie Acetonitril, Propionitril, Benzonitril oder C₃- bis C₁₀-Ketone wie 35 Aceton, Acetylacetone oder aber C₂- bis C₁₀-Ether, wie Dimethylether, Diethylether oder Tetrahydrofuran.

- Insbesondere für Katalysatoren, die keines Aktivators B') bzw. iv) bedürfen sind als Liganden L¹, L² in (II) solche der Formel 40 (IV)

T-OH

(IV)

- geeignet. Hierin bedeutet T Wasserstoff oder ein mit einer lewisbasischen Gruppe versehener C₁- bis C₁₅-kohlenstofforganischer Rest. Gut geeignete C₁- bis C₁₅-kohlenstofforganische Reste T sind beispielsweise lineare oder auch cyclische -(CH₂)_n-Einheiten, worin

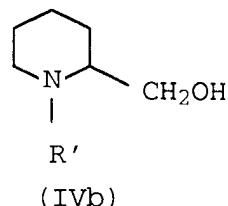
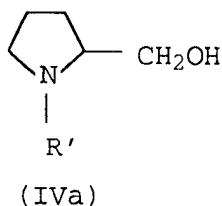
15

n 1 bis 10 bedeutet, also Methylen, 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 1,5-Pentylen, 1,6-Hexylen, 1,7-Heptylen, 1,8-Octylen, 1,9-Nonylen oder 1,10-Decylen.

- 5 Als lewisbasische Gruppe kommen Ether, Ester, Keton, Amin, Phosphan und insbesondere Nitril ($\text{-C}\equiv\text{N}$) oder tertiäres Amin in Frage.

Gut geeignete Verbindungen T-OH sind zum Beispiel Wasser
 10 oder α - ω -Hydroxynitrile wie $\text{NC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ mit n=1 bis 10 oder (2-Hydroxymethyl)tetrahydrofuran, sowie (2-Hydroxymethyl)(N-organo)pyrrolidine (IVa) oder (2-Hydroxymethyl)(N-organo)-piperidine (IVb)

15



20

worin R' C₁- bis C₁₀-Alkyl oder C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl bedeutet, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl. Weiterhin kann R' auch C₆- bis C₁₀-Aryl, wie Phenyl, Naphthyl bedeuten.

25

Im allgemeinen sind die Liganden T-OH, außer Wasser, über die bereits definierte lewisbasische Gruppe an das Metall M in (II) gebunden.

- 30 Die Wahl der Anionen X ist im allgemeinen unkritisch. Geeignete Anionen X in (II) sind beispielsweise Perchlorat, Sulfat, Phosphat, Nitrat und Carboxylate, wie beispielsweise Acetat, Trifluoracetat, Trichloracetat, Propionat, Oxalat, Citrat, Benzoat, sowie konjugierte Anionen von Organosulfonsäuren, zum Beispiel
 35 Methylsulfonat, Trifluormethylsulfonat und p-Toluolsulfonat, weiterhin Tetrafluoroborat, Tetraphenylborat, Tetrakis(pentafluorophenyl)borat, Hexafluorophosphat, Hexafluoroarsenat oder Hexafluoroantimonat. Vorzugsweise verwendet man Perchlorat, Trifluoracetat, Sulfonate wie Methylsulfonat, Trifluormethylsulfonat,
 40 p-Toluolsulfonat, Tetrafluoroborat oder Hexafluorophosphat und insbesondere Trifluoracetat, Perchlorat oder p-Toluolsulfonat als Anion X.

- Als besonders gut geeignete Metallkomplexe (II) seien genannt
 45 (Bis-1,3(diphenylphosphino)propan-palladium-bis-acetonitril)bis(tetrafluoroborat) ($\triangleq [\text{Pd}(\text{dppp})(\text{NCCH}_3)_2](\text{BF}_4)_2$, dppp = 1,3(Diphenylphosphino)propan), (Bis-1,3(diphenyl-

16

phosphino)-propan-palladium-bis-aquo)bis(tetrafluoroborat), Bis-1,3(Diphenylphosphino)-propan-palladium-bis(3-hydroxypropionitril)bis(tetrafluoroborat), (Bis-1,4(diphenylphosphino)-butan-palladium-bis-acetonitril)bis(tetrafluoroborat) und
5 (Bis-1,4-(diphenylphosphino)-butan-palladium-bis-aquo)bis(tetrafluoroborat).

- Die Herstellung der Metallkomplexe der allgemeinen Formel (II) erfolgt im allgemeinen nach literaturbekannten Verfahren, wie in
10 Makromol. Chem. 1993, 194, S. 2579 beschrieben. Üblicherweise können Tetrakis-Ligand-Metallkomplexe, wie Tetrakis-Acetonitril-palladiumbistetrafluoroborat, mit den Chelatverbindungen (III) und den Liganden L¹, L² oder TOH zu den Metallkomplexen (II) umgesetzt werden. Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung von Aquo-
15 komplexen (II) ist die Umsetzung der Chelatphosphan-Acetonitril-Metallkomplexe mit Wasser. Die Reaktion wird im allgemeinen in einem Lösungsmittel, beispielsweise Dichlormethan, Acetonitril, Wasser, bei Temperaturen im Bereich von -78 bis 40°C durchgeführt.
- 20** Bei der in-situ Generierung der Polymerisationskatalysatoren setzt man die Metalle M üblicherweise zweiseitig in Form ihrer Salze ein und bringt sie mit der Chelatverbindung iii) der allgemeinen Formel (III) und den Säuren ii) in Berührung. Dies kann vor dem Kontakt der so erhältlichen katalytisch aktiven Masse mit
25 dem Monomeren und gegebenenfalls weiterem Aktivator iv) geschehen, im allgemeinen außerhalb des Polymerisationsreaktors. Die Umsetzung der Einzelkomponenten Metallsalz i), Chelatverbindung iii) der allgemeinen Formel (III), Säure ii) und gegebenenfalls Aktivatorkomponente iv) kann aber auch im Polymerisations-
30 reaktor, in Gegenwart der Monomeren, durchgeführt werden.

Als Salze von üblicherweise zweiseitigen Metallen M sind Halogenide, Sulfate, Phosphate, Nitrate und Carboxylate, wie Acetate, Propionate, Oxalate, Citrate, Benzoate, sowie Sulfon-
35 säuresalze wie zum Beispiel Methylsulfonate, Trifluormethylsulfonat und p-Toluolsulfonat geeignet. Vorzugsweise verwendet man Carboxylate, Sulfonsäurederivate und insbesondere Acetate.

Besonders geeignete Katalysatorkomponenten i) sind Palladium-dicarboxylate, vorzugsweise Palladiumdiacetat, Palladium-dipropionat, Palladiumbis(trifluoracetat) und Palladiumoxalat, sowie Palladiumsulfonate, vorzugsweise Palladiumbis(trifluormethansulfonat), Palladiumbis(methansulfonat), Palladiumbis(p-toluolsulfonat), insbesondere verwendet man Palladiumdiacetat.

17

Als Katalysatorbestandteile ii) können Lewis- und Protonensäuren und deren Mischungen eingesetzt werden.

Geeignete Protonensäuren ii) sind starke Mineralsäuren, wie

5 Schewfelsäure und Perchlorsäure, sowie starke organische Säuren, beispielsweise Trichlor- und Trifluoressigsäure, sowie die Sulfonsäuren Methansulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure und Benzolsulfonsäure, also jeweils solche Säuren, die vorzugsweise einen pKa-Wert kleiner als 3 aufweisen.

10

Weiterhin sind die sauer wirkenden Salze starker Säuren mit schwachen Basen, wie beispielsweise Ammoniumsalze der vorher genannten Säuren geeignet.

15 Beispiele für geeignete Lewissäuren sind Halogenide der Elemente der Gruppe IIIA des Periodensystems der Elemente, zum Beispiel Bortrifluorid, Bortrichlorid, Aluminiumtrifluorid, Aluminiumtrichlorid, Halogenide der Elemente der Gruppe VA des Periodensystems der Elemente, wie Phosphorpentafluorid, Antimonpenta-

20 fluorid, sowie Halogenide der Metalle der Nebengruppe IVB des Periodensystems der Elemente, wie beispielsweise Titanetetrachlorid oder Zirconiumtetrachlorid. Weitere geeignete Lewissäuren sind organisch substituierte Lewissäuren, zum Beispiel Tris(pentafluorophenyl)boran.

25

Vorzugsweise verwendet man als Lewis-Säuren Bortrifluorid, Antimonpentafluorid oder Tris(pentafluorophenyl)boran.

Besonders bevorzugte Komponenten ii) sind solche, welche ein
30 schwach koordinierendes konjugiertes Anion besitzen, d.h. ein Anion welches nur eine schwache Bindung zum Zentralmetall des Komplexes ausbildet, wie Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Perchlorat, Trifluoracetat, Trifluormethylsulfonat, p-Tosylat und Borate, wie Brenzkatechinatborat und Tetraarylborat, wobei
35 als Arylgruppe insbesondere 2,5-Dimethylphenyl-, 2,5-Bistrifluormethylphenyl- oder Pentafluorphenyl- in Frage kommen.

Im übrigen eignen sich als Katalysatorkomponenten i) und ii) diejenigen, wie sie allgemein für Systeme mit Bisphosphinen aus den
40 EP-A 501 576 und 516 238 bekannt sind.

Als Komponente c) enthalten die Katalysatorsysteme eine Chelatverbindung $R^1R^2E^1-Z-E^2R^3R^4$ (III), die bereits bei der Abhandlung der Metallkomplexe (II) beschrieben wurde.

45

Das Verhältnis der Katalysatorbestandteile i), ii) und iii) zueinander wird im allgemeinen so gewählt, daß das molare Verhältnis der Metallverbindung i) zur Säure ii) 0,01 : 1 bis 100 : 1, bevorzugt 0,1 : 1 bis 1 : 1 und das molare Verhältnis 5 der Metallverbindung i) zur Komponente iii) 0,01 : 1 bis 10 : 1, bevorzugt 0,1 : 1 bis 2 : 1 beträgt.

Die Aktivatorkomponente B') bzw. iv) ist in der Regel eine chemische Verbindung, die mindestens eine Hydroxylgruppe im Molekül 10 enthält. Hierunter fallen vor allem C₁- bis C₁₀-Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, s-Butanol, t-Butanol, n-Hexanol, n-Octanol, n-Decanol, Cyclohexanol, Phenol oder Wasser. Vorzugsweise verwendet man Methanol und/oder Wasser als Aktivatorkomponente B') bzw. iv).

15

Das molare Verhältnis von Aktivatorkomponente B') bzw. iv) zu Metall M liegt im Bereich von 0 bis 1500, vorzugsweise im Bereich von 0 bis 1300. Es hat sich als vorteilhaft herausgestellt, das Maximalverhältnis bei der Polymerisationsreaktion nicht zu über- 20 schreiten, da sonst die mittleren Molekulargewichte Mw der gebildeten Kohlenmonoxid-Copolymeren zu gering sein können.

Die Zugabe des Aktivators B') bzw. iv) erübrigt sich nur dann, wenn der Katalysator als Lewisbasen-Liganden L¹, L² solche ent- 25 hält, die eine Hydroxygruppe im Molekül enthalten und die vorher mit der allgemeinen Formel T-OH (IV) genauer definiert worden sind.

Als geeignete Reaktionsparameter zur Herstellung der linearen, 30 thermoplastischen, elastomeren Copolymeren aus Kohlenmonoxid und olefinisch ungesättigten Verbindungen haben sich Drücke von 100 bis 500000 kPa, vorzugsweise 500 bis 350000 kPa und insbesondere 1000 bis 10000 kPa, Temperaturen von -50 bis 400°C, bevorzugt 10 bis 250°C und insbesondere 20 bis 100°C als besonders geeignet 35 erwiesen.

Die Polymerisationsreaktionen lassen sich in der Gasphase in Wirbelschicht oder gerührt, in Suspension, in flüssigen und in überkritischen Monomeren und in unter den Polymerisations- 40 bedingungen inertem Lösungsmitteln durchführen.

Die Polymerisationsreaktionen können im praktisch alkohol- oder wasserfreien Polymerisationsmedium durchgeführt werden. Das bedeutet, daß dem Reaktionsgemisch aus Monomeren, Katalysator 45 und gegebenenfalls inertem Lösungs- oder Suspensionsmittel, außer

gegebenenfalls der Aktivatorkomponente B') bzw. iv), keine weitere Alkohol- oder Wassermenge zugesetzt wurde oder wird.

- Geeignete inerte Lösungs- und Suspensionsmittel sind solche,
5 die keine Hydroxygruppe im Molekül enthalten, also Ether wie Diethylether, Tetrahydrofuran, aromatische Lösungsmittel wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Chlorbenzol, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie i-Butan oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, 1,1,1-Trichlormethan oder
10 Gemische der genannten Verbindungen.

Als besonders gut geeignetes Polymerisationsverfahren hat sich die Vorlage des Katalysators im inerten Lösungsmittel, gegebenenfalls anschließende Zugabe der Aktivatorkomponente B') bzw. iv)
15 und die anschließende Zugabe der Monomeren und Polymerisation bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 100°C und einem Druck im Bereich von 1000 bis 10000 kPa herausgestellt.

- Die erfindungsgemäßen Kohlenmonoxid-Copolymeren lassen sich
20 mittels Spritzguß, Blasformen, Verspinnen, Rotationsformen, Extrusion oder Spincoating verarbeiten. Außerdem gelingt die Beschichtung metallischer, keramischer und anderer Oberflächen, z.B. solchen aus Kunststoffmaterialien.
- 25 Die erfindungsgemäßen Kohlenmonoxid-Copolymeren eignen sich zur Herstellung von Fasern, Folien, Formkörpern und Beschichtungen. Des weiteren eignen sich die erfindungsgemäßen Kohlenmonoxid-Copolymeren zur Herstellung von ionenselektiven Membranen.
- 30 Infolge des beschriebenen kontrollierten Einbaus von Kronenether-funktionalitäten in das Kohlenmonoxidcopolymgerüst und der Möglichkeit der Einflußnahme auf das thermoplastisch elastomere Verhalten dieser Copolymeren über das Molekulargewicht und/oder den Einbau langkettiger Olefinbausteine lassen sich Filme bzw. Folien
35 herstellen, die in besonderer Weise als ionenselektive Membranen geeignet sind. Diese Membranen können u.a. als Bestandteil kleinformatiger Analysevorrichtungen, wie den ionenselektiven Elektroden (vgl. J. Moody, B.B. Saad, J.D.R. Thomas, Selective Electrode Rev. 1988, 10, 71) oder in chemisch modifizierten Feldeffekt-
40 Transistoren (abgekürzt: CHEMFETs) (s.a. D.N. Reinhoudt, J.F.J. Engbersen, Z. Brzózka, H.N. van den Vlekkert, G.W.N. Honig, H.A.J. Holterman, U.H. Verkerk, Anal. Chem. 1994, 66, 3618) eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Membranen zeichnen sich vor allem dadurch aus, daß kein Plastifizierer erforderlich ist und
45 daß die Aktivierungsenergie für den Transport von Ionen aufgrund der Anwesenheit polarer CO-Gruppen im Polymerisat minimiert wird. Gleichzeitig bleibt allerdings der hydrophobe Oberflächencharak-

20

ter erhalten, wodurch der Prozeß des Fouling in wässriger Phase erheblich zurückgedrängt oder vollständig unterbunden wird.

Demgemäß eröffnen Membranen auf der Basis der erfundungsgemäßen
5 Kohlenmonoxidcopolymeren einen einfachen Zugang zu z.B. Sensorbau-
teilen mit hoher Lebensdauer, die unproblematisch großtechnisch
herstellbar sind.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher be-
10 schrieben.

Beispiele

I. Meßmethoden und Geräte

15

Die Molekulargewichte M_w und die Molekulargewichtsverteilungen M_w/M_n wurden durch GPC in CHCl_3 unter Verwendung einer Waters 590 HPLC-Pumpe, Waters Microstyragelsäulen mit Porengrößen von 10^5 , 10^4 und 10^3\AA , einem Waters 410 Differentialrefractometer und einem
20 Waters 486 UV-Detektor ermittelt.

$^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Messungen wurden mit dem Spektrometer Bruker AC 200 durchgeführt.

25 Die DSC-Daten wurden mit dem Gerät Perkin Elmer DSC 7, ausgerüstet mit einem Perkin Elmer TAC 7/DX Thermocontroller bestimmt; Cyclohexan, Indium und Gallium wurden für die Kalibrierung benutzt.

30 Schmelzpunkte wurden mit einer Mettler FP82HT Heizplatte und einem Mettler FP90 Prozessor unter Verwendung eines Zeiss Axioskop Pol Mikroskops bestimmt.

IR-Spektren wurden an einem Bruker IFS 66V Spektrometer aufgenommen.
35 Die Meßproben wurden durch Aufziehen eines dünnen Films auf KBr-Platten aus einer Dichlormethanolösung hergestellt.

Als Katalysator wurde $[\text{Pd}[\text{dppp}](\text{NCCH}_3)_2](\text{BF}_4)_2$, hergestellt aus $[\text{Pd}(\text{NCCH}_3)_4](\text{BF}_4)_2$ (Fa. Aldrich) und 1,3-Bis(Diphenylphosphino)-propan ($\cong \text{dppp}$) (Fa. Strem Chemicals) gemäß F.Y. Xu, A.X. Zhao, J.C.W. Chien, Makromol. Chem. 1993, 194, 2597, eingesetzt.

Toluol, Dichlormethan und Triethylamin wurden vor Gebrauch über
45 Natrium, Benzophenon bzw. Calciumhydrid oder KOH destilliert. Methanol wurde durch Destillation über Magnesiumdrähten gereinigt.

21

II. Herstellung von 4'-(Undec-10-enylcarboxylat)-benzo-15-krone-5
(V) (Komponente b))

Eine Mischung aus 4'-Benzo-15-krone-5-carbonsäure (10 g, 5 32 mmol), erhältlich aus Benzo-15-krone-5 nach M. Bourgoin, K.H. Wong, J.Y. Hui, J. Smid, J. Am. Chem. Soc. 1975, 97, 3462, und Thionylchlorid (50 ml, 293 mmol) wurde für 6 h unter Rückfluß gehalten, überschüssiges Thionylchlorid wurde abdestilliert und der Rückstand in Dichlormethan (40 ml) gelöst. Undec-10-en-1-ol 10 (6,54 g, 38,4 mmol), gelöst in Dichlormethan (20 ml), wurde mit Triethylamin (6,8 ml, 48 mmol) in Dichlormethan (20 ml) versetzt und die Mischung tropfenweise bei Raumtemperatur zum Reaktionsgemisch gegeben. Die Reaktion wurde nach 12 h unter Rückfluß durch Abkühlen und dreimaligem Waschen abgebrochen.

15

Die organische Phase wurde abgetrennt, über $MgSO_4$ getrocknet, das organische Lösungsmittel entfernt und die erhaltene Rohmasse an Silicagel mit zunächst Dichlormethan und anschließend Dichlormethan/Methanol 95/5 (v/v) chromatographiert (Ausbeute: 11,5 g),

20 Smp.: 42 - 43°C.

IR (KBr) 1712 cm^{-1} (C=O). ^1H NMR (CDCl_3): δ = 1.25 (m, $-\text{CH}_2-$, 6H), 1.70 (m, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}-$, 2H), 2.0 (m, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$, 2H) 3.70 (s, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, 8H), 3.85 (d, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, 4H), 4.10 (d, 25 $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, 4H), 4.20 (t, $-\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}\text{Ar}$, 2H), 4.85 (m, $\text{CH}=\text{CH}_2-$, 2H), 5.70 (m, $\text{CH}=\text{CH}_2-$, 1H), 6.80 (d, ArH , 1H), 7.45 (s, ArH , 1H), 7.60 (d, ArH , 1H). ^{13}C NMR (CDCl_3): δ = 25.84, 28.57, 28.71, 28.89, 29.20 und 29.26 ($-\text{CH}_2-$), 33.59 ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$), 64.73 ($-\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}\text{Ar}$), 68.46, 68.89, 69.10, 69.24, 70.15, 70.25 und 70.99 (Kronenether-30 kohlenstoffatome), 111.92, 114.49, 123.05, 123.66, 148.29 und 152.95 (aromat. C), 113.96 ($\text{CH}_2=\text{CH}-$), 138.93 ($\text{CH}=\text{CH}_2-$), 166.15 (C=O).

III. Terpolymerisation von 4'-(Undec-10-enylcarbon-
35 säure)benzo-15-krone-5 (V) und Kohlenmonoxid mit Propen (**C3**), 1-Hexen (**C6**), 1-Dodecen (**C12**) und 1-Octadecen (**C18**)

Allgemeine Verfahrensvorschrift:

40 Die Polymerisationen wurden in 50 oder 100 ml Stahlautoklaven durch Rühren bei Raumtemperatur und einem CO-Druck von $6,1 \times 10^6$ Pa in 25 ml Dichlormethan durchgeführt. Die Menge des jeweils zugegebenen Aktivators (Methanol), die Menge an eingesetztem α -Olefin und Katalysator sowie die Reaktionsbedingungen sind der 45 Tabelle 1 zu entnehmen.

Die Polymerisation wurde durch Entgasen des Autoklaven und Zugabe eines Überschusses an Methanol abgebrochen. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über eine kurze Silicagelsäule von Katalysatorresten befreit. Durch (mehrmaliges) Ausfällen der Produkte in einer Dichlormethanlösung mittels Zugabe von Methanol wurden letzte Spuren an nicht umgesetztem 4'-Undec-10-enylcarbonsäure)benzo-15-krone-5 und α -Olefin (für C3, C6, C12) entfernt. Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum lieferte das gewünschte Terpolymer. Nicht umgesetztes 1-Octadecen wurde mittels Chromatographie an Silicagel (0,063 - 0,100 mm) unter Verwendung von Dichlormethan sowie Dichlormethan/Methanol (90/10 v/v) entfernt. Die Produkteigenschaften con C3, C6, C12, C18 sind dem Abschnitt IV. sowie Tabelle 2 zu entnehmen.

15

IV. Spektroskopische Daten

- C3:** ^1H NMR (CDCl_3): δ = 1.05 (breit, $-\text{CH}_3$, 3H), 2.20-2.50 (breit, $-\text{CH}-$, 1H), 2.70-3.20 (breit, $-\text{CH}_2-$, 2H), 3.70 (s, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, 8H), 3.85 (d, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, 4H), 4.10 (d, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, 4H), 4.20 (t, $-\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}\text{Ar}$, 2H), 6.80 (d, ArH, 1H), 7.45 (s, ArH, 1H), 7.60 (d, ArH, 1H). ^{13}C NMR (CDCl_3): δ = 16.20 ($-\text{CH}_3$), 39.86 ($-\text{CH}_2$ -Gerüst), 44.46 ($-\text{CH}$ -Gerüst), 207.5 (C=O Gerüst, Schwanz-Schwanz Verknüpfung), 212.0 (C=O Gerüst, Kopf-Schwanz Verknüpfung), 215.6 (C=O Gerüst, Kopf-Kopf Verknüpfung).
- C6:** ^1H NMR (CDCl_3): δ = 0.85 (t, $-\text{CH}_3$, 3H), 1.00-1.80 (breit, $-(\text{CH}_2)_3-$, 6H), 2.20-2.60 (breit, $-\text{CH}-$, 1H), 2.70-3.20 (breit, $-\text{CH}_2-$, 2H), 3.70 (s, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, 8H), 3.85 (d, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, 4H), 4.10 (d, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, 4H), 4.20 (t, $-\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}\text{Ar}$, 2H), 6.80 (d, ArH, 1H), 7.45 (s, ArH, 1H), 7.60 (d, ArH, 1H). ^{13}C NMR (CDCl_3): δ = 13.50 ($-\text{CH}_3$), 22.30 ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 23.19, 25.61, 26.38, 28.84, 30.54 und 32.29 ($-(\text{CH}_2)_n-$, 41-42 ($-\text{CH}$ -Gerüst), 43-45 ($-\text{CH}_2$ -Gerüst), 68.20, 68.64, 68.86, 69.00, 69.91, 70.00 und 70.74 (Kronenether-kohlenstoffatome), 111.65, 114.18, 122.74, 123.44, 148.06 und 152.73 (aromat. C), 165.83 (C=O Ester), 208-211 (C=O Gerüst, Schwanz-Schwanz Verknüpfung), 212-214 (C=O Gerüst, Kopf-Schwanz Verknüpfung), 214-216 (C=O Gerüst, Kopf-Kopf Verknüpfung).
- C12:** ^1H NMR (CDCl_3): δ = 0.85 (t, $-\text{CH}_3$, 3H), 1.0-1.80 (breit, $-(\text{CH}_2)_9-$, 18H), 2.20-2.70 (breit, $-\text{CH}-$, 1H), 2.70-3.20 (breit, $-\text{CH}_2-$, 2H), 3.70 (s, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, 8H), 3.85 (d, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, 4H), 4.10 (d, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, 4H), 4.20 (t, $-\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}\text{Ar}$, 2H), 6.80 (d, ArH, 1H), 7.45 (s, ArH, 1H), 7.60 (d, ArH, 1H). ^{13}C NMR (CDCl_3): δ = 13.70 ($-\text{CH}_3$), 22.30 ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 23.27, 26.60, 28.98, 29.23, 30.91 und 31.54 ($-(\text{CH}_2)_n-$, 41-42 ($-\text{CH}$ -Gerüst), 43-45 ($-\text{CH}_2$ -Gerüst), 68.17, 68.58, 68.86, 69.91 und 70.74 (Kronenetherkohlenstoffa-

23

tome), 111.52, 114.14, 122.73, 123.37, 148.05 und 152.70 (aromat. C), 165.60 (C=O Ester), 207-209 (C=O Gerüst, Schwanz-Schwanz Verknüpfung), 210-212 (C=O Gerüst, Kopf-Schwanz Verknüpfung), 212-215 (C=O Gerüst, Kopf-Kopf Verknüpfung).

5

C18: ^1H NMR (CDCl_3): δ = 0.85 (t, $-\text{CH}_3$, 3H), 1.0-1.80 (breit, $-(\text{CH}_2)_{15}-$, 30 H), 2.20-2.70 (breit, $-\text{CH}-$, 1H), 2.70-3.20 (breit, $-\text{CH}_2-$, 2H), 3.70 (s, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, 8H), 3.85 (d, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, 4H), 4.10 (d, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, 4H), 4.20 (t, $-\text{CH}_2\text{O}_2\text{Car}$, 2H), 6.80 (d, 10 ArH, 1H), 7.45 (s, ArH, 1H), 7.60 (d, ArH, 1H). ^{13}C NMR (CDCl_3): δ = 13.76 ($-\text{CH}_3$), 22.36 ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 23.42, 24.30, 25.71, 26.68, 28.44, 29.08, 29.41, 31.03 und 31.62 ($-(\text{CH}_2)_n-$, 41-42 ($-\text{CH-Gerüst}$), 43-45 ($-\text{CH}_2$ -Gerüst), 68.10, 68.52, 68.84, 69.83 und 70.60 (Kronenetherkohlenstoffatome), 111.57, 114.14, 122.86, 123.47, 15 147.95 und 152.56 (aromat. C), 165.60 (C=O Ester), 207-209 (C=O Gerüst, Schwanz-Schwanz Verknüpfung), 210-212 (C=O Gerüst, Kopf-Schwanz Verknüpfung), 212-215 (C=O Gerüst, Kopf-Kopf Verknüpfung).

20**25****30****35****40****45**

Tabelle 1: Polymerisationsbedingungen

Polymer	α -Olefin, g (mmol)	V g (mmol)	Methanol/Pd ^{a)}	t _{pol} ^{b)} , h	COconsump ^{c)} , Pa x 10 ⁻⁵	Ausbeute ^{d)} , g
C3	25 (594)	0.3 (0.7)	1100	40	25e)	2.5
C6	1.3 (15.9)	0.6 (1.4)	1100	45	20f)	0.7
C12	3.8 (22.6)	0.5 (1.1)	300	64	20f)	1.2
C18	4.7 (18.8)	0.6 (1.2)	300	43	18f)	0.5

a) Molverhältnis von Aktivator (Methanol) zu Palladium.

b) Polymerisationsdauer.

c) Kohlenmonoxidverbrauch. Der Anfangsdruck betrug in allen Fällen 6x10⁶ Pa.

d) Isolierte Ausbeute des Rohproduktes nach Ausfällung und Chromatographie.

e) 100 ml Autoklav.

f) 50 ml Autoklav.

Tabelle 2: Terpolymereigenschaften

Polymer	$M_w^a)$ g/mol	$M_w/M_n^a)$	(V) (mol-%) ^{b)}	$H-T_c^c)$ mol-%	$\nu_{C=O}^d)$ cm ⁻¹	$T_g^e)$ °C	$T_m^e)$ °C
C3	131200	1.8	~0.2	57	1706	19	108
C6	12800	1.5	5.4	4.7	60	-18	-g)
C12	11000	2.0	4.4	4.3	52	1708	-76
C18	5300	1.8	9.6	9.0	4.9	1710	-f)
							17

a) M_w (M_w/M_n) gemessen mittels GPC in Chloroform (gegen einen Polystyrolstandard).

b) (V) : bestimmt über den Anteil an Benzo-15-krone-5-Einheiten (mol-%).

c) Kopf-Schwanz-Einheiten: Regioregularität bestimmt anhand der Kopf-Schwanz-Abfolgen mit Hilfe von ^{13}C NMR.

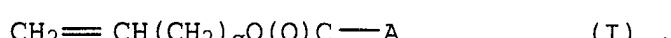
d) C=O Infrarotabsorptionsbande.

e) Bestimmt aus dem zweiten Lauf (10K/min) mit Hilfe der Tangentenmethode (DSC).

f) T_g nicht bestimbar.g) T_m nicht bestimbar.h) kein Signal detektierbar mittels ^{13}C NMR.

Patentansprüche

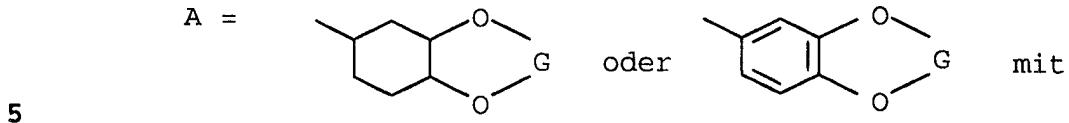
1. Lineare alternierende α -Olefin/CO-Copolymere, erhältlich
5 durch Polymerisation eines Monomerengemisches, enthaltend
 - a) Kohlenmonoxid,
 - b) 1-Alkene, die mit einer kovalent gebundenen Kronenether-
10 oder Kryptandeneinheit A, enthaltend mindestens 5-Hetero-
atome, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Stick-
stoff, Sauerstoff, Schwefel und/oder Selen, im Polyhete-
roatomgerüst funktionalisiert sind, und ggf.
 - c) C₂- bis C₂₄-1-Alkene.
2. Lineare alternierende α -Olefin/CO-Copolymere nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß
 - a) Kohlenmonoxid,
 - b) ein 1-Alken, das mit einer kovalent gebundenen Kronen-
ethereinheit A, enthaltend 5 bis 10 Sauerstoffatome funk-
tionalisiert ist, und
 - c) ein C₂- bis C₂₀-1-Alken
3. Linear alternierende α -Olefin/CO-Copolymere nach den Ansprü-
chen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß
 - a) Kohlenmonoxid,
 - b) eine Verbindung der allgemeinen Formel (I)



worin

40

45



10 G = $\left[\begin{array}{c} ((\text{CH}_2)_k\text{O})_p - (\text{Q}-\text{O})_l \\ \end{array} \right]_r (\text{CH}_2)_k - ,$

worin die Substituenten und Indizes die folgende Bedeutung haben:

15 Q = 1,2-Cyclohexyl oder 1,2-Phenyl,

k = unabhängig voneinander 2, 3 oder 4,

p = 1, 2, 3 oder 4,

20 l = 0 oder 1,

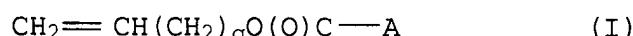
r = 1, 2, 3 oder 4 und

25 q = eine ganze Zahl im Bereich von 4 bis 24 und

c) ein C₃- bis C₁₈-1-Alken bedeuten.

4. Lineare alternierende α -Olefin/CO-Copolymere nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß

- 30 a) Kohlenmonoxid,
- 35 b) eine Verbindung der allgemeinen Formel (I)

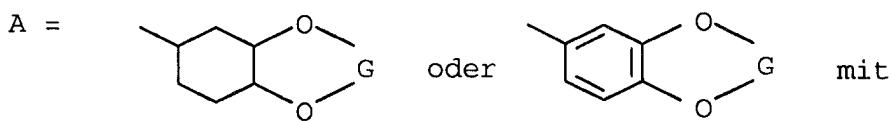


mit q = 8 oder 9 und

40 worin

45

5



10

bedeutet und

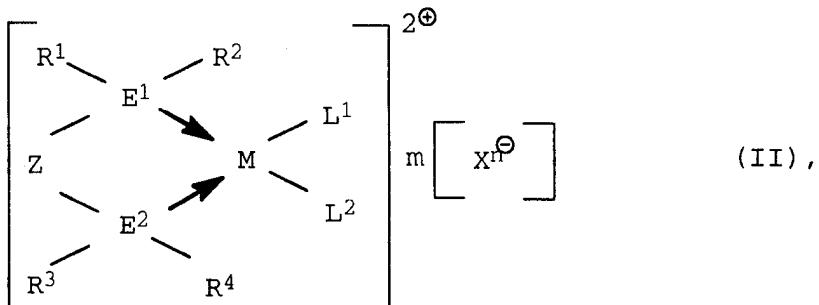
- c) ein C₆- bis C₁₂-1-Alken darstellen.

15 5. Verfahren zur Herstellung von linearen alternierenden α -Olefin/CO-Copolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerisation von Kohlenmonoxid a) mit den olefinischen Monomeren b) und ggf. c) in einem praktisch alkohol- oder wasserfreien Polymerisationsmedium in
20 Gegenwart eines Katalysators durchgeführt wird, dessen aktive Masse gebildet wird aus

A') einem Metallkomplex der allgemeinen Formel (II)

25

30



35

in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

40

M ein Metall aus der Gruppe VIIIB des Periodensystems der Elemente

E¹, E² ein Element aus der Gruppe VA des Periodensystems der Elemente,

45

Z eine verbrückende Struktureinheit aus einer, zwei, drei oder vier Substruktureinheiten von Elementen der Gruppe IVA, VA, VIA des Periodensystems der Elemente,

29

- R¹ bis R⁴ Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₁- bis C₂₀-kohlenstofforganischen und C₃- bis C₃₀-siliciumorganischen Resten, wobei die Reste ein Element oder mehrere Elemente der Gruppe IVA, VA, VIA und VIIA des Periodensystems der Elemente enthalten können,
- 5 L¹, L² formal ungeladene Lewis-Basenliganden
- 10 X ein- oder zweiwertige Anionen
- m, n 1 oder 2,
wobei m x n = 2, und
- 15 B') einer Aktivatorkomponente, welche eine Hydroxylgruppe im Molekül enthält, die, bezogen auf M in (II), in einer Menge von 0 bis 1500 Moläquivalenten eingesetzt wird.
- 20 6. Verfahren zur Herstellung von linearen alternierenden α-Olefin/CO-Copolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerisation in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt wird, dessen aktive Masse gebildet wird aus
- 25 i) einem Salz eines Metalls M der Gruppe VIIIB des Periodensystems der Elemente,
- ii) einer Verbindung oder mehreren Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Protonensäuren und Lewissäuren,
- 30 iii) einer Chelatverbindung der allgemeinen Formel (III)
- R¹R²E¹-Z-E²R³R⁴ (III),
- 35 in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:
- 40 E¹, E² ein Element aus der Gruppe VA des Periodensystems der Elemente,
- Z eine verbrückende Struktureinheit aus einer, zwei, drei oder vier Substruktureinheiten von Elementen der Gruppe IVA, VA, VIA des Periodensystems der Elemente,
- 45

30

R¹ bis R⁴ Substituenten ausgewählt aus der Gruppe der C₁- bis C₂₀-kohlenstofforganischen und C₃- bis C₃₀-siliciumorganischen Reste, wobei die Reste ein Element oder mehrere Elemente der Gruppe IVA, VA, VIA und VIIA des Periodensystems der Elemente enthalten können,

5

iv) einer Aktivatorkomponente B'), welche eine Hydroxylgruppe im Molekül enthält, die, bezogen auf M in (II), in einer Menge von 0 bis 1500 Moläquivalenten eingesetzt wird.

10

7. Verwendung der linearen alternierenden α-Olefin/CO-Copolymere gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 zur Herstellung von Fasern, Folien, Formkörpern, ionenselektiven Membranen und Beschichtungen.

15

8. Fasern, Folien, Formkörper und Beschichtungen aus den linearen alternierenden α-Olefin/CO-Copolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4.

20

9. Ionenselektive Membran enthaltend α-Olefin/CO-Copolymere gemäß den Ansprüchen 1 bis 4.

25

10. Verwendung der ionenselektiven Membran gemäß Anspruch 9 als wesentlicher Bestandteil von ionenselektiven Elektroden oder chemisch modifizierten Feldeffekt-Transistoren.

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In. National Application No

PCT/EP 98/01553

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08G67/02

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)

IPC 6 C08G

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 255 (C-253), 21 November 1984 & JP 59 135224 A (IDEMITSU KOSAN KK), 3 August 1984, see abstract ---	1
A	US 5 241 036 A (G. HSIUE ET AL.) 31 August 1993 see column 2, line 5 - line 64 ---	1,7-10
A	EP 0 562 698 A (SHELL) 29 September 1993 see column 2, line 50 - column 3, line 7; claim 1 ---	1
A	EP 0 512 647 A (SHELL) 11 November 1992 see claim 1 ---	1 -/-



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in 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

Date of mailing of the international search report

16 July 1998

23/07/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boeker, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/01553

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 195 18 737 A (BASF AG) 28 November 1996 see claims 6-8	5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/01553

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5241036	A	31-08-1993	NONE		
EP 0562698	A	29-09-1993	NL	8602733 A	16-05-1988
			EP	0560463 A	15-09-1993
			AU	598311 B	21-06-1990
			AU	8042987 A	05-05-1988
			CA	1315455 A	30-03-1993
			CN	1016697 B	20-05-1992
			DE	3752010 D	06-03-1997
			DE	3752010 T	12-06-1997
			DE	3752120 D	30-10-1997
			DE	3752120 T	29-01-1998
			DE	3788936 D	10-03-1994
			DE	3788936 T	05-05-1994
			DK	566087 A	01-05-1988
			EP	0269154 A	01-06-1988
			JP	2655653 B	24-09-1997
			JP	63132937 A	04-06-1988
			US	4818811 A	04-04-1989
			ZA	8708080 A	25-04-1988
EP 0512647	A	11-11-1992	JP	5140300 A	08-06-1993
DE 19518737	A	28-11-1996	WO	9637537 A	28-11-1996
			EP	0827519 A	11-03-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In nationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01553

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08G67/02

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08G

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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 255 (C-253), 21.November 1984 & JP 59 135224 A (IDEMITSU KOSAN KK), 3.August 1984, siehe Zusammenfassung ---	1
A	US 5 241 036 A (G. HSIUE ET AL.) 31.August 1993 siehe Spalte 2, Zeile 5 - Zeile 64 ---	1,7-10
A	EP 0 562 698 A (SHELL) 29.September 1993 siehe Spalte 2, Zeile 50 - Spalte 3, Zeile 7; Anspruch 1 ---	1
A	EP 0 512 647 A (SHELL) 11.November 1992 siehe Anspruch 1 ---	1
		-/-

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 Anmeldeatum 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 Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum 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 erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher 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

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16.Juli 1998

23/07/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Boeker, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01553

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 195 18 737 A (BASF AG) 28.November 1996 siehe Ansprüche 6-8 -----	5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Ir. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01553

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5241036	A	31-08-1993	KEINE		
EP 0562698	A	29-09-1993	NL	8602733 A	16-05-1988
			EP	0560463 A	15-09-1993
			AU	598311 B	21-06-1990
			AU	8042987 A	05-05-1988
			CA	1315455 A	30-03-1993
			CN	1016697 B	20-05-1992
			DE	3752010 D	06-03-1997
			DE	3752010 T	12-06-1997
			DE	3752120 D	30-10-1997
			DE	3752120 T	29-01-1998
			DE	3788936 D	10-03-1994
			DE	3788936 T	05-05-1994
			DK	566087 A	01-05-1988
			EP	0269154 A	01-06-1988
			JP	2655653 B	24-09-1997
			JP	63132937 A	04-06-1988
			US	4818811 A	04-04-1989
			ZA	8708080 A	25-04-1988
EP 0512647	A	11-11-1992	JP	5140300 A	08-06-1993
DE 19518737	A	28-11-1996	WO	9637537 A	28-11-1996
			EP	0827519 A	11-03-1998