



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 603 06 957 T2 2007.03.01

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 569 967 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 603 06 957.6

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US03/33335

(96) Europäisches Aktenzeichen: 03 796 352.7

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2004/052943

(86) PCT-Anmeldetag: 20.10.2003

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 24.06.2004

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 07.09.2005

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 19.07.2006

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 01.03.2007

(51) Int Cl.⁸: C08F 4/00 (2006.01)

C08F 4/40 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

316336 11.12.2002 US

(73) Patentinhaber:

3M Innovative Properties Co., St. Paul, Minn., US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR

(72) Erfinder:

LEWANDOWSKI, Kevin M., Saint Paul, MN
55133-3427, US; FANSLER, Duane D., Saint Paul,
MN 55133-3427, US; GADDAM, Babu N., Saint
Paul, MN 55133-3427, US; HEILMANN, Steven M.,
Saint Paul, MN 55133-3427, US; KREPSKI, Larry
R., Saint Paul, MN 55133-3427, US; ROSCOE,
Stephen B., Saint Paul, MN 55133-3427, US;
WENDLAND, Michael S., Saint Paul, MN
55133-3427, US

(54) Bezeichnung: AZLACTON -INITIATOREN FÜR ATOMTRANSFERRADIKALPOLYMERISATION

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

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung stellt Initiatoren und Initiatorsysteme für Verfahren der Atomübergangsradikalpolymerisation (ATRP) bereit.

[0002] In herkömmlichen Radikalpolymerisationsverfahren wird die Polymerisation beendet, wenn reaktive Zwischenverbindungen zerstört oder inaktiv gemacht werden; die Radikalbildung ist im Wesentlichen irreversibel. Es ist schwierig, das Molekulargewicht und die Polydispersität (Molekulargewichtsverteilung) von durch herkömmliche Radikalpolymerisation hergestellten Polymeren zu kontrollieren und ein hoch gleichförmiges und gut definiertes Produkt zu erhalten. Es ist ebenfalls häufig schwierig, Radikalpolymerisationsverfahren mit dem Gewissheitsgrad zu kontrollieren, der in spezialisierten Anwendungen wie bei der Herstellung von endfunktionellen Polymeren, Blockcopolymeren, Sternen(co)polymeren und anderen neuen Topologien nötig ist.

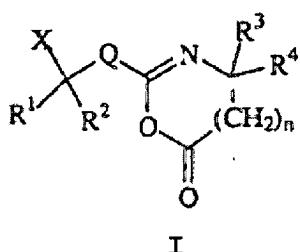
[0003] In einem kontrollierten Radikalpolymerisationsverfahren werden reversible Radikale gebildet, und es fehlen eine irreversible Kettenübertragung und Kettentermination. Deshalb gibt es vier kontrollierte Hauptradikalpolymerisationsmethodiken: Atomübergangsradikalpolymerisation (ATRP), irversibler Additionsfragmentierungskettenübergang (RAFT), Stickoxid-vermittelte Polymerisation (NMP) und Iniferter, wobei jedes Verfahren Vor- und Nachteile aufweist.

[0004] Die Atomübergangsradikalpolymerisation (ATRP) wurde als einfaches, vielseitiges und effizientes kontrolliertes Radikalpolymerisationsverfahren beschrieben. Siehe M. Freemantle, „In Control of a Living Process“, Chemical and Engineering News, 9. September 2002, Seite 36-40. ATRP-Verfahren setzen typischerweise ein Alkylhalogenid als Initiator und einen Übergangsmetallkomplex als Katalysator ein, um ein polymeres Radikal in Gegenwart eines Monomers herzustellen.

[0005] Atomübergangsradikalpolymerisationssysteme auf der Basis der Kombination von einem Übergangsmetallhalogenid und einem Alkylhalogenid wurden beschrieben. „Atomübergang“ bedeutet den Übergang des Halogenatoms zwischen dem Übergangsmetall und der Polymerkette. Zum Beispiel beschreiben K. Matyjaszewski, (Macromolecules, Band 28, 1995, Seite 7901-7910, und WO 96/30421) die Verwendung von CU_X (wobei X=Cl, Br) zusammen mit Bipyridin und einem Alkylhalogenid, um Polymere mit enger Molekulargewichtsverteilung und kontrolliertem Molekulargewicht zu erhalten. Ein umfassender Überblick über ATRP ist von Matyjaszewski und Xia, Chem. Rev., Band 101, Seite 2921-2990, 2001, bereitgestellt.

[0006] Folglich besteht Bedarf für ein Radikalpolymerisationsverfahren, das (Co)polymere mit einem vorhersehbaren Molekulargewicht und einer engen Molekulargewichtsverteilung (niedriger „Polydispersität“) bereitstellt. Ein weiterer Bedarf für ein Radikalpolymerisationsverfahren stark erwünscht, das zum Bereitstellen einer breiten Vielfalt an Produkten ausreichend flexibel ist, jedoch zu dem Grad kontrolliert werden kann, der zum Bereitstellen von hoch gleichförmigen Produkten mit einer kontrollierten Struktur (d.h. einer kontrollierbaren Topologie, Zusammensetzung, Stereoregularität usw.) nötig ist. Es besteht weiter Bedarf für ein kontrolliertes Radikalpolymerisationsverfahren, das telechèle (Co)polymere bereitstellt, die in eine weitere Polymerisation oder Funktionalisierung durch reaktive Endgruppen, insbesondere elektrophile Endgruppen eintreten können.

[0007] Die vorliegende Erfindung stellt Initiatoren für Atomübergangsradikalpolymerisationsverfahren bereit, die Verbindungen der Formel



umfassen,

wobei X Cl, Br oder eine Pseudohalogengruppe ist;

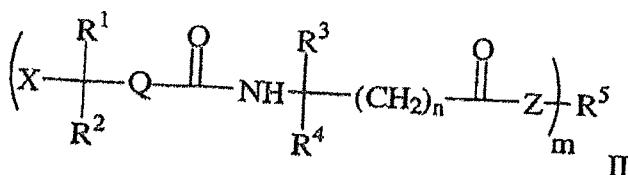
R¹ und R² jeweils unabhängig ausgewählt sind aus X, H, einer Alkylgruppe, einer Cycloalkylgruppe, einer heterocyclischen Gruppe, einer Arenylgruppe und einer Arylgruppe oder R¹ und R², zusammen mit dem Kohlenstoff, an den sie gebunden sind, einen carbocyclischen Ring bilden;

R³ und R⁴ jeweils unabhängig ausgewählt sind aus einer Alkylgruppe, einer Cycloalkylgruppe, einer Arylgruppe, einer Arenylgruppe, oder R³ und R⁴, zusammen mit dem Kohlenstoff, an den sie gebunden sind, einen car-

bocyclischen Ring bilden;

Q eine Verknüpfungsgruppe ist, ausgewählt aus einer kovalenten Bindung, $(-\text{CH}_2)_o$, $-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_o$, $-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_o$, $-\text{CO}-\text{NR}^6$, $(\text{CH}_2)_o$, $-\text{CO}-\text{S}-(\text{CH}_2)_o$, wobei o 1 bis 12 ist und R^6 H, eine Alkylgruppe, eine Cycloalkylgruppe oder eine Arylgruppe ist; und n 0 oder 1 ist.

[0008] Die vorliegende Erfindung stellt auch Initiatoren bereit, die das ringgeöffnete Reaktionsprodukt der Initiatoren der Formel I und eine reaktive Verbindung wie eine aliphatische Verbindung mit einer oder mehreren nukleophilen Gruppen umfassen. Derartige Initiatoren weisen die allgemeine Formel



auf,

wobei X Cl, Br oder eine Pseudohalogengruppe ist;

R¹ und R² jeweils unabhängig ausgewählt sind aus X, H, einer Alkylgruppe, einer Cycloalkylgruppe, einer Arylgruppe, einer heterocyclischen Gruppe und einer Arylgruppe oder R¹ und R² zusammen mit dem Kohlenstoff, an den sie gebunden sind, einen carbocyclischen Ring bilden;

R³ und R⁴ jeweils unabhängig ausgewählt sind aus einer Alkylgruppe, einer Cycloalkylgruppe, einer Arylgruppe, einer Arenylgruppe, oder R³ und R⁴ zusammen mit dem Kohlenstoff, an den sie gebunden sind einen carbocyclischen Ring bilden;

n 0 oder 1 ist;

Z O, S oder NR⁶ ist, wobei R⁶ H, eine Alkylgruppe, eine Cycloalkylgruppe, eine Arenylgruppe, eine heterocyclische Gruppe oder eine Arylgruppe ist;

R⁵ eine organische oder anorganische Einheit ist und eine Wertigkeit von m aufweist, R⁵ der Rest einer mono- oder polyfunktionellen Verbindung der Formel R⁵(ZH)_m ist;

Q eine Verknüpfungsgruppe ist, ausgewählt aus einer kovalenten Bindung $(-\text{CH}_2)_o$, $-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_o$, $-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_o$, $-\text{CO}-\text{NR}^6-(\text{CH}_2)_o$, $-\text{CO}-\text{S}-(\text{CH}_2)_o$, wobei o 1 bis 12 ist, und R⁶ H, eine Alkylgruppe, eine Cycloalkylgruppe, eine Arenylgruppe, eine heterocyclische Gruppe oder eine Arylgruppe ist;

m eine ganze Zahl von mindestens 1, vorzugsweise mindestens 2 ist.

[0009] In einem anderen Aspekt stellt die vorliegende Erfindung ein Initiatorsystem zur kontrollierten Radikalpolymerisation bereit, das die vorstehend beschriebenen Initiatoren und eine Übergangsmetallverbindung, die an einem reversiblen Redoxzyklus teilnimmt, umfasst.

[0010] Die Initiatoren und Initiatorsysteme der vorliegenden Erfindung stellen (Co)polymere mit einem vorhersehbaren Molekulargewicht und einer engen Molekulargewichtsverteilung bereit. Vorteilhafterweise stellen die Initiatoren neue multireaktive Additionspolymere mit ersten und zweiten reaktiven Endgruppen bereit, die zur weiteren Funktionalisierung verwendet werden können. Die vorliegende Erfindung stellt ferner ein kontrolliertes Radikalpolymerisationsverfahren bereit, das bei der Herstellung von endfunktionalisierten (telechelen) (Co)polymeren, Blockcopolymeren, Sternen(co)polymeren, Ppropfcopolymeren und Wabencopolymeren nützlich ist. Das Verfahren stellt diese (Co)polymere mit kontrollierten Topologien und Zusammensetzungen bereit.

[0011] Die Kontrolle über das Molekulargewicht und die Funktionalität, die in dieser Erfindung erhalten wird, gestattet es, zahlreiche Materialien mit vielen neuen Topologien für Anwendungen in Beschichtungen, Oberflächenmodifikationen, Elastomeren, Versiegelungsmitteln, Schmiermitteln, Pigmenten, Körperpflegezusammensetzungen, Verbundmaterialien, Tinten, Klebstoffen, Wasserbehandlungsmaterialien, Hydrogelen, Abbildungsmaterialien, telechelen Materialien und dergleichen zu synthetisieren.

[0012] In einem anderen Aspekt stellt die Erfindung ein Verfahren zur Polymerisation von einem oder mehreren olefinisch ungesättigten Monomeren bereit, umfassend das Additionspolymerisieren von einem oder mehreren olefinisch ungesättigten Monomeren unter Verwendung des Initiatorsystems, umfassend die Azlacton-Initiatoren oder den ringgeöffneten Azlacton-Initiator und eine Übergangsmetallverbindung, die an einem reversiblen Redoxzyklus teilnimmt.

[0013] Es sollte klar sein, dass die Nennung von Zahlenbereichen durch Endpunkte alle Zahlen und Brüche einschließt, die in diesem Bereich zusammengefasst sind (z.B. 1 bis 5 schließt 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4 und 5 ein).

[0014] Es sollte klar sein, dass vorausgesetzt wird, dass alle Zahlen und Brüche davon durch den Begriff „etwa“ modifiziert sind.

[0015] Es sollte klar sein, dass „ein“, wie hier verwendet, sowohl Singular als auch Plural einschließt.

[0016] Die hier verwendeten allgemeinen Definitionen weisen im Umfang der vorliegenden Erfindung die folgenden Bedeutungen auf.

[0017] Der Begriff „Alkyl“ bedeutet geradkettige oder verzweigte, cyclische oder acyclische Kohlenwasserstoffreste wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Octyl, Isopropyl, tert-Butyl, sec-Pentyl, Cyclohexyl und dergleichen. Alkylgruppen schließen z.B. 1 bis 18 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 1 bis 12 Kohlenstoffatome oder am meisten bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatome ein.

[0018] Der Begriff „Aryl“ bedeutet den einwertigen Rest, der nach Entfernung von einem Wasserstoffatom von einer aromatischen Verbindung, die aus einem Ring oder zwei kondensierten oder verknüpften Ringen mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen bestehen kann, übrig bleibt.

[0019] Der Begriff „Arenyl“ bedeutet den einwertigen Rest, der nach Entfernung eines Wasserstoffatoms von dem Alkylteil eines sowohl Alkyl- als auch Arylgruppen mit 6 bis 26 Atomen enthaltenden Kohlenwasserstoffs, übrig bleibt.

[0020] Der Begriff „Azlacton“ bedeutet 2-Oxazolin-5-on-Gruppen und 2-Oxazolin-6-on-Gruppen der Formel I, wobei n 0 bzw. 1 ist.

[0021] Der Begriff „heterocyclische Gruppe“ oder „Heterocyclus“ bedeutet den einwertigen Rest, der nach Entfernung von einem Wasserstoffatom von einer cycloaliphatischen oder aromatischen Verbindung mit einem Ring oder zwei kondensierten Ringen mit 5 bis 12 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroatomen, ausgewählt aus S, N und nicht-peroxidischem O übrig bleibt. Nützliche Heterocyclen schließen Azlacton, Pyrrol, Furan, Thiophen, Imidazol, Pyrazol, Thiazol, Oxazol, Pyridin, Piperazin, Piperidin, hydrierte und teilweise hydrierte Derivate davon ein.

[0022] Der Begriff „multifunktionell“ bedeutet die Gegenwart von mehr als einer derselben funktionellen reaktiven Gruppe;

Der Begriff „multireaktiv“ bedeutet die Gegenwart von zwei oder mehreren von zwei verschiedenen funktionellen reaktiven Gruppen;

Der Begriff „polyfunktionell“ schließt multireaktiv und multifunktionell ein.

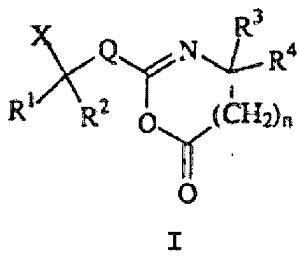
[0023] Der Begriff „Säurekatalysator“ oder „säurekatalysiert“ bedeutet die Katalyse durch eine Brønsted- oder Lewissäurespezies;

Der Begriff „Molekulargewicht“ bedeutet, wenn nicht anders angegeben das Zahlenmittel des Molekulargewichts (M_n).

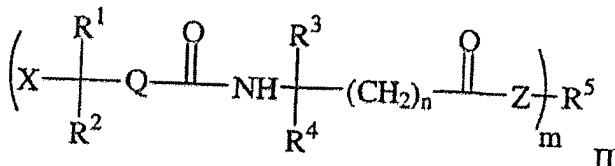
[0024] Der Begriff „Pseudohalogen“ bedeutet mehratomige Anionen, die sowohl in deren Säurebase- als auch redoxchemischen Vorgängen Halogenidionen gleichen und im Allgemeinen eine relativ niedrige Basizität aufweisen und unter ATRP-Bedingungen ein freies Radikal bilden. Nützliche Pseudohalogene schließen z.B. Cyanid-, Cyanat-, Thiocyanat-, Thiosulfat-, Sulfonylhalogenide und Azidionen ein.

[0025] Der Begriff (Co)polymer bedeutet Homo- und Copolymere. Der Begriff (Meth)acrylat bedeutet sowohl Methacrylat als auch Acrylat.

[0026] Die vorliegende Erfindung stellt neue Initiatoren der Formel I und die entsprechenden ringgeöffneten Initiatoren der Formel II für kontrollierte Radikalpolymerisationsverfahren bereit.



und



wobei X Cl, Br oder eine Pseudohalogengruppe ist,

R¹ und R² jeweils unabhängig ausgewählt sind aus X, H, einer Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, einer Cycloalkylgruppe mit 3 bis 14 Kohlenstoffatomen, einer Arylgruppe mit 6 bis 12 Ringatomen, einer Arenylgruppe mit 6 bis 26 Kohlenstoffatomen, einer heterocyclischen Gruppe mit einem oder zwei kondensierten Ringen mit 5 bis 12 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroatomen, ausgewählt aus S, N und nicht-peroxidischem O; oder R¹ und R² zusammen mit dem Kohlenstoff, an den sie gebunden sind, einen 4 bis 12 Ringatome enthaltenden carbocyclischen Ring bilden;

R³ und R⁴ jeweils unabhängig ausgewählt sind aus einer Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, einer Cycloalkylgruppe mit 3 bis 14 Kohlenstoffatomen, einer Arylgruppe mit 5 bis 12 Ringatomen, einer Arenylgruppe mit 6 bis 26 Kohlenstoffatomen und 0 bis 3 S-, N- und nicht-peroxidischen O-Heteroatomen; oder R³ und R⁴ zusammen mit dem Kohlenstoff, an den sie gebunden sind, einen 4 bis 12 Ringatome enthaltenden carbocyclischen Ring bilden;

Z O, NH, S oder NR⁶ ist, wobei R⁶ H, eine Alkylgruppe, eine Arylgruppe und eine Arenylgruppe oder eine heterocyclische Gruppe ist;

R⁵ eine organische oder anorganische Einheit ist und eine Wertigkeit von m aufweist;

m eine ganze Zahl von mindestens 1, vorzugsweise 1 bis 8, am meisten bevorzugt mindestens 2 ist;

Q eine Verknüpfungsgruppe ist, ausgewählt aus einer kovalenten Bindung (-CH₂)_o, -CO-O(CH₂)_o-,-CO-O-(CH₂CH₂O)_o-,-CO-NR⁶-(CH₂)_o-,-CO-S-(CH₂)_o-, wobei o 1 bis 12 ist und R⁶ H, eine Alkylgruppe, eine Cycloalkylgruppe oder eine Arylgruppe ist;

und n 0 oder 1 ist.

[0027] Die vorliegende Erfindung stellt auch Initiatorsysteme für eine kontrollierte Radikalpolymerisation bereit, die die Initiatoren der Formeln I und/oder II und eine Übergangsmetallverbindung, die an einem reversiblen Redoxzyklus, z.B. Cu^I ⇌ Cu^{II} teilnimmt, umfassen. Nützliche Übergangsmetallverbindungen weisen die allgemeine Formel [ML_p]ⁿ⁺A⁻ auf, wobei M ein Übergangsmetall, im Allgemeinen in niedriger Wertigkeitsstufe ist, L ein Ligand ist, A⁻ ein Anion ist, n die formale Ladung am Übergangsmetall mit einem ganzen Zahlenwert von 1 bis 7, vorzugsweise 1 bis 3 ist und p die Anzahl an Liganden am Übergangsmetall mit einem Zahlenwert von 1 bis 9, vorzugsweise 1 bis 2 ist.

[0028] Nützliche Übergangsmetalle Mⁿ⁺ schließen niedrige Wertigkeitsstufen von Cu, Fe, Ru, Cr, Mo, Pd, Ni, Pt, Mn, Rh, Re, Co, V, Zn, Au, Nb und Ag ein. Bevorzugte Metalle mit niedriger Wertigkeit schließen Cu(I), Fe(II), Co(II), Ru(II) und Ni(II) ein. Andere Wertigkeitsstufen derselben Metalle können verwendet werden, und die aktive niedrige Wertigkeitsstufe kann in situ gebildet werden.

[0029] Nützliche Anionen A⁻ schließen Halogene, C₁-C₆-Alkoxy, NO₃²⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, HPO₄²⁻, PF₆⁻, Triflat, Hexafluorophosphat, Methansulfonat, Arylsulfonat, CN⁻ und Alkylcarboxylate und Arylcarboxylate ein.

[0030] Der Ligand L wird zum Anlösen der Übergangsmetallsalze in einem geeigneten Lösungsmittel und zum Einstellen des Redoxpotentials des Übergangsmetalls für eine geeignete Reaktivität und Selektivität verwendet. Die Liganden können den Metallkomplex dazu bringen, sich eher dem erwünschten Einelektronenatomübergangsverfahren als dem Zweielektronenverfahren wie einer oxidativen Addition/reduktiven Elimination zu unterziehen. Die Liganden können ferner die Stabilität der Komplexe in Gegenwart von verschiedenen Monomeren, Lösungsmitteln oder bei verschiedenen Temperaturen verbessern. Säuremonomere und Monome-

re, die Übergangsmetalle stark komplexieren, können durch eine geeignete Ligandenauswahl immer noch effizient polymerisiert werden.

[0031] Nützliche Liganden schließen diejenigen mit einem oder mehreren Stickstoff-, Sauerstoff-, Phosphor- und/oder Schwefelatomen, die an das Übergangsmetall durch eine σ -Bindung koordinieren können, Liganden, die zwei oder mehrere Kohlenstoffatome enthalten, die an das Übergangsmetall durch eine n-Bindung koordinieren können, und Liganden, die an das Übergangsmetall durch eine μ -Bindung oder eine n-Bindung koordinieren können, ein.

[0032] Nützliche Liganden mit einem oder mehreren Stickstoff-, Sauerstoff-, Phosphor- und/oder Schwefelatomen, die an das Übergangsmetall durch eine σ -Bindung koordinieren können, sind durch einzähnige- und mehrzähnige Verbindungen bereitgestellt, die vorzugsweise bis zu etwa 30 Kohlenstoffatome und bis zu 10 Heteroatome, ausgewählt aus Aluminium, Bor, Stickstoff, Schwefel, nicht-peroxidischem Sauerstoff, Phosphor, Arsen, Selen, Antimon und Tellur, enthalten, wo durch Addition am Metallatom nach dem Verlust von null, einem oder zwei Wasserstoffen die mehrzähnigen Verbindungen vorzugsweise mit dem Metall M^{n+} einen 4-, 5- oder 6-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Ring bilden. Beispiele für geeignete einzähnige Verbindungen oder -gruppen sind Kohlenmonoxid, Alkohole wie Ethanol, Butanol und Phenol; Pyridin, Nitrosonium (d.h. NO^+); Verbindungen von Elementen der Gruppe Vb wie Ammoniak, Phosphin, Trimethylamin, Trimethylphosphin, Tributylphosphin, Triphenylamin, Triphenylphosphin, Triphenylarsin, Tributylphosphit; Nitrile wie Acetonitril, Benzonitril; Isonitrile wie Phenylisonitril, Butylisonitril; Carbengruppen wie Ethoxymethylcarben, Dithiomethoxycarben; Alkylidene wie Methyliden und Ethylen.

[0033] Geeignete mehrzähnige Verbindungen oder Gruppen schließen Dipyridyl, 1,2-Bis(diphenylphosphin)ethan, 1,2-Bis(diphenylarin)ethan, Bis(diphenylphosphin)methan, Polyamine wie Ethyldiamin, Propyldiamin, Tetramethylethyldiamin, Hexamethyltrisaminoethylamin, Diethylentriamin, 1,3-Diisocyanopropan und Hydridotripyrazolylborat; Hydroxycarbonsäuren wie Glycolsäure, Milchsäure, Salicylicsäure; mehrwertige Phenole wie Catechol und 2,2'-Dihydroxybiphenyl; Hydroxyamine wie Ethanolamin, Propanolamin und 2-Aminophenol; Dithiocarbamate wie Diethyldithiocarbamat, Dibenzylidithiocarbamat; Xanthate wie Ethylxanthat, Phenylxanthat; die Dithiolene wie Bis(perfluoromethyl)-1,2-dithiolen; Aminocarbonsäuren wie Alanin, Glycerin und o-Aminobenzoësäure; Dicarboxyldiamine wie Oxalamid, Biuret; Diketone wie 2,4-Pentandion; Hydroxyketone wie 2-Hydroxyacetophenon; alpha-Hydroxyoxime wie Salicyaldoxim; Ketoxime wie Benziloxim; 1,10-Phenanthrolin, Porphyrin, Cryptands und Kronenether wie 18-Kronen-6 und Glyoxime wie Dimethylglyoxim ein.

[0034] Andere geeignete Liganden, die am Übergangsmetall durch eine σ -Bindung koordinieren können, sind die anorganischen Gruppen wie z.B. F^- , OH^- , Cl^- , Br^- , I^- und H^- und die organischen Gruppen wie z.B. CN^- , SCN^- , Acetoxy, Formyloxy, Benzyloxy und dergleichen. Der Ligand kann auch eine Einheit eines Polymers, z.B. die Aminogruppe in Poly(ethylenamin); die Phosphinogruppe in Poly(4-vinylphenyldiphenylphosphin); die Carbonsäuregruppe in Poly(acrylsäure) und die Isonitrilgruppe in Poly(4-vinylphenylisonitril) sein.

[0035] Nützliche Liganden, die zwei oder mehrere Kohlenstoffatome enthalten, die an das Übergangsmetall durch eine n-Bindung koordinieren können, sind durch eine beliebige monomere oder polymere Verbindung mit einer zugänglichen ungesättigten Gruppe, d.h. einer ethylenischen $-C=C-$ -Gruppe; acetylenischen $-C\equiv C-$ -Gruppe oder einer aromatischen Gruppe, die ungeachtet des Gesamt molekulargewichts der Verbindung zugängliche n-Elektronen aufweist, bereitgestellt.

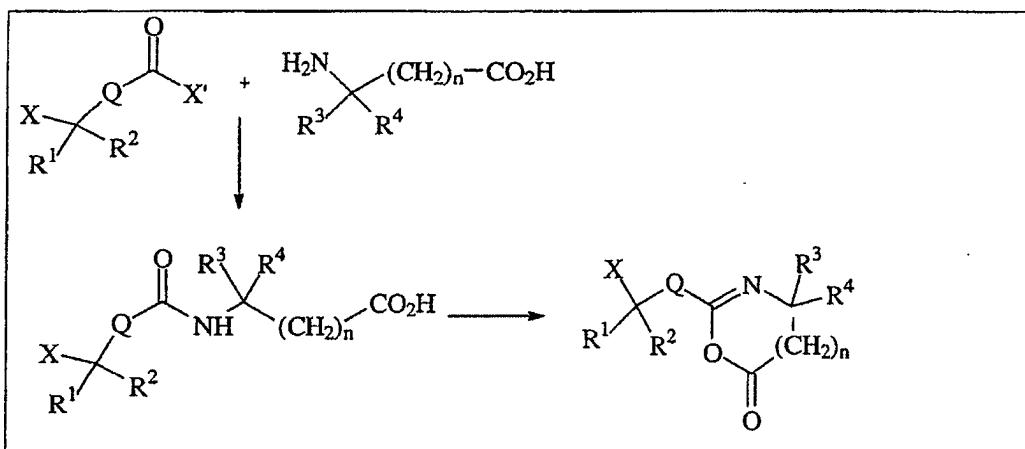
[0036] Veranschaulichende n-Bindungsliganden sind die linearen und cyclischen ethylenischen und acetylenischen Verbindungen mit weniger als 100 Kohlenstoffatomen (falls monomer), vorzugsweise mit weniger als 60 Kohlenstoffatomen und 0 bis 10 Heteroatomen, ausgewählt aus Stickstoff, Schwefel, nicht-peroxidischem Sauerstoff, Phosphor, Arsen, Selen, Bor, Aluminium, Antimon, Tellur, Silicium, Germanium und Zinn, wobei die Liganden diejenigen wie Ethylen, Acetylen, Propylen, Methylacetylen, α -Buten, 2-Buten, Diacetylen, Butadien, 1,2-Dimethylacetylen, Cyclobuten, Penten, Cyclopenten, Hexen, Cyclohexen, 1,3-Cyclohexadien, Cyclopentadien, 1,4-Cyclohexadien, Cyclohepten, 1-Octen, 4-Octen, 3,4-Dimethyl-3-hexen und 1-Decen; n^3 -Allyl, n^3 -Pentenyl, Norbornadien, n^5 -Cyclohexadien, Cycloheptatrien, Cyclooctatetraen und substituierte oder unsubstituierte carbocyclische und heterocyclische aromatische Liganden mit bis zu 25 Ringen und bis zu 100 Kohlenstoffatomen und bis zu 10 Heteroatomen, ausgewählt aus Stickstoff, Schwefel, nicht-peroxidischem Sauerstoff, Phosphor, Arsen, Selen, Bor, Aluminium, Antimon, Tellur, Silicium, Germanium und Zinn wie z.B. η^5 -Cyclopentadien, Benzen, Mesitylen, Toluol, Xylen, Tetramethylbenzen, Hexamethylbenzol, Fluoren, Naphthalin, Anthracen, Chrysene, Pyren, η^7 -Cycloheptatrien, Triphenylmethan, Paracyclophan, 1,4-Diphenylbutan, η^5 -Pyrrol, η^5 -Thiophen, η^5 -Furan, Pyridin, gamma-Picolin, Chinolin, Benzopyran, Thiochrom, Benzoxazin, In-

dol, Acridin, Carbazol, Triphenylen, Silabenzol, Arsabenzol, Stibabenzol, 2,4,6-Triphenylphosphabenzol, η^5 -Selenophen, Dibenzozinnepin, η^5 -Tellurophen, Phenothiazin, Selenanthren, Phenoxaphosphin, Phenarsazin, Phenatellurazin, η^5 -Methylcyclopentadien, η^5 -Pentamethylcyclopentadien und 1-Phenylborabenzen sind, ein. Andere geeignete aromatische Verbindungen können durch Befragen von einem beliebigen von vielen chemischen Handbüchern gefunden werden.

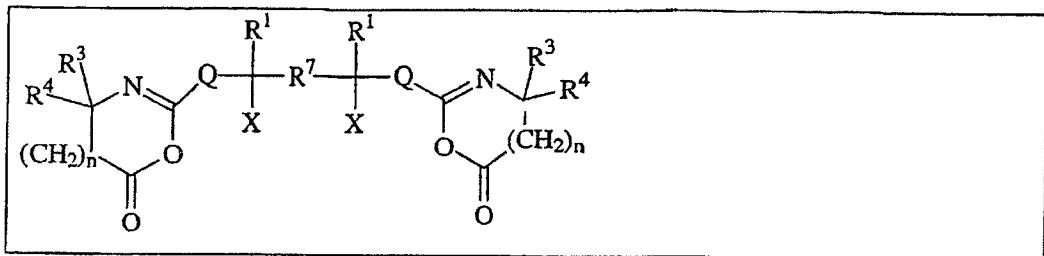
[0037] Bevorzugte Liganden schließen unsubstituierte und substituierte Pyridine und Bipyridine, tertiäre Amine, einschließlich mehrzähnige Amine wie Tetramethylethylendiamin und Hexamethyltrisaminoethylamin, Acetonitril, Phosphite wie $(CH_3O)_3P$, 1,10-Phenanthrolin, Porphyrin, Cyptanden und Kronenether wie 18-Kronen-6 ein. Die am meisten bevorzugten Liganden sind mehrzähnige Amine, Bipyridin und Phosphite. Nützliche Liganden und Ligandmetallkomplexe, die in den Initiatorsystemen der vorliegenden Erfindung nützlich sind, sind in Matyjaszewski and Xia, Chem. Rev., Band 101, Seite 2921-2990, 2001, beschrieben.

[0038] Beispiele für olefinisch ungesättigte Monomere, die polymerisiert werden können, schließen (Meth)acrylate wie Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Isooctyl(meth)acrylat und andere Alkyl(meth)acrylate; auch funktionalisierte (Meth)acrylate einschließlich Glycidyl(meth)acrylat, Trimethoxysilylpropyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Dialkylaminoalkyl(meth)acrylat; Fluoralkyl(meth)acrylate; (Meth)acrylsäure, Fumarsäure (und -ester), Itaconsäure (und -ester), Maleinsäureanydrid; Styrol, α -Methylstyrol; Vinylhalogenide wie Vinylchlorid und Vinylfluorid; Acrylnitril, Methacrylnitril; Vinylidenhalogenide; Butadiene; ungesättigte Alkylsulfonsäure oder Derivate davon; 2-Vinyl-4,4-dimethylazlacton und (Meth)acrylamid oder Derivate davon ein. Gemische derartiger Monomere können verwendet werden.

[0039] Initiatoren der Formel I können unter Verwendung der wie dargestellten, verallgemeinerten Sequenz hergestellt werden:



[0040] Im vorstehenden Schema wird eine Aminosäure im Allgemeinen zuerst durch Lösen der Aminosäure in einer wässrigen Base, gefolgt von Behandlung mit der Acylhalogenidverbindung unter Grenzflächenreaktionsbedingungen acyliert. Die Cyclisierung kann durch Behandlung mit einem Essigsäureanhydrid und Pyridin, durch Behandlung mit Carbodiimiden oder vorzugsweise durch Behandlung mit Ethylchlorformiat und einem Trialkylamin bewirkt werden, die durch ein gemischtes carbonsäurecarbonisches Anhydrid verläuft. Weitere Details im Hinblick auf die Herstellung von Azlactonen ist in „Polyazlactones“, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Band 11, 2. Ausgabe, John Wiley and Sons, Seite 558-571 (1988) zu finden. In Bezug auf das vorstehende Reaktionsschema ist es klar, dass Diacylhalogenidausgangsmaterialien zur Herstellung von Dimeren oder Bisazlacton-Initiatoren verwendet werden können, wobei einige Beispiele davon nachstehend dargestellt sind. Diese Bisazlacton-Initiatoren weisen die allgemeine Struktur



auf,

wobei X Cl, Br oder eine Pseudohalogengruppe ist,

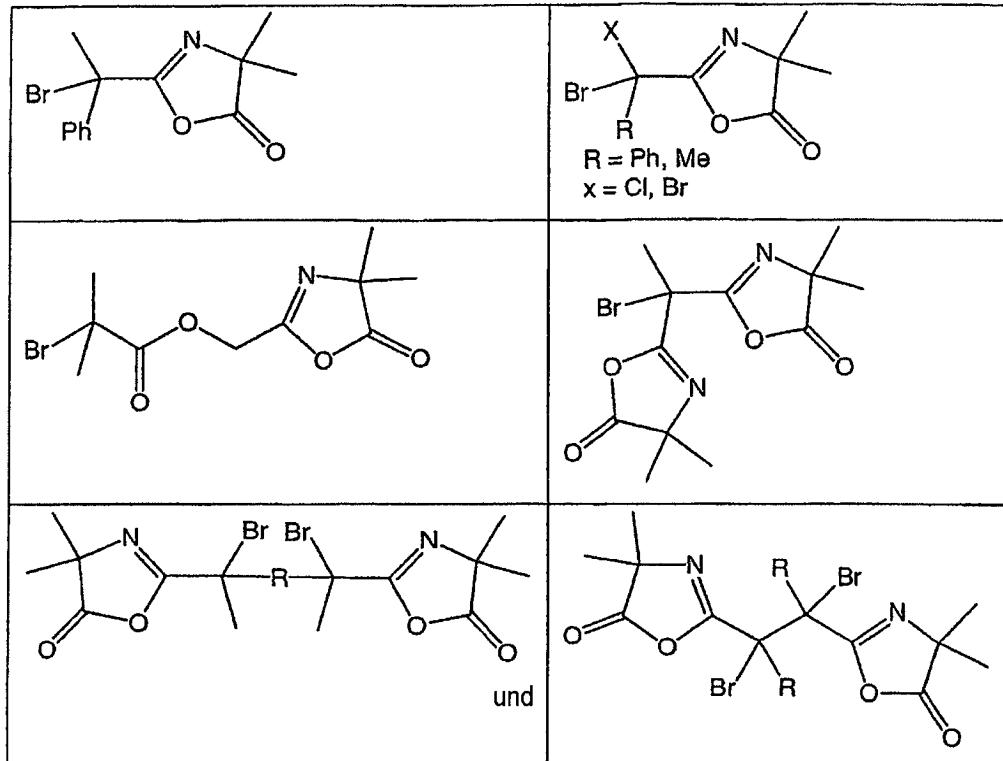
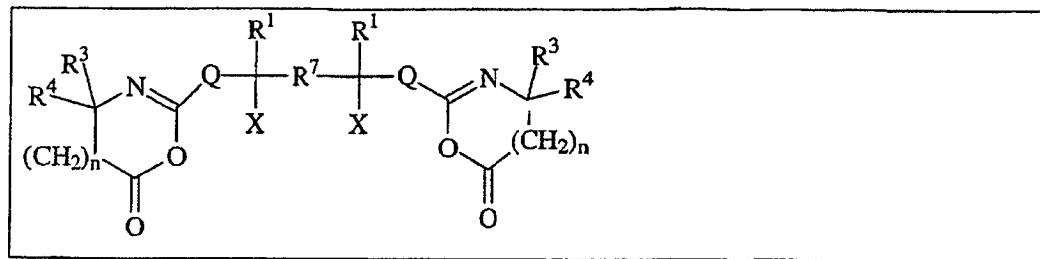
R¹ ausgewählt ist aus X, H, einer Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, einer Cycloalkylgruppe mit 3 bis 14 Kohlenstoffatomen, einer Arylgruppe mit 6 bis 12 Ringatomen, einer Arenylgruppe mit 6 bis 26 Kohlenstoffatomen, einer heterocyclischen Gruppe mit einem Ring oder zwei kondensierten Ringen mit 5 bis 12 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroatomen, ausgewählt aus S, N und nicht-peroxidischem O;

R³ und R⁴ jeweils unabhängig ausgewählt sind aus einer Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, einer Cycloalkylgruppe mit 3 bis 14 Kohlenstoffatomen, einer Arylgruppe mit 5 bis 12 Ringatomen, einer Arenylgruppe mit 6 bis 26 Kohlenstoffatomen und 0 bis 3 S-, N- und nicht-peroxidischen O-Heteroatomen, oder R³ und R⁴ zusammen mit dem Kohlenstoff, an den sie gebunden sind, einen 4 bis 12 Ringatome enthaltenden carbocyclischen Ring bilden;

R⁷ eine zweiwertige Alkylengruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylengruppe mit 3 bis 14 Kohlenstoffatomen, eine Arylgruppe mit 6 bis 12 Ringatomen oder eine Arenylgruppe mit 6 bis 26 Kohlenstoffatomen ist;

Q eine Verknüpfungsgruppe ist, ausgewählt aus einer kovalenten Bindung (-CH₂-), -CO-O(CH₂)_o, -CO-O-(CH₂CH₂O)_o, -CO-NR⁶-(CH₂)_o-, -CO-S-(CH₂)_o-, wobei o 0 bis 12 ist, und R⁶ H, eine Alkylgruppe, eine Cycloalkylgruppe, eine Arenylgruppe, eine heterocyclische Gruppe oder eine Arylgruppe ist; und n 0 oder 1 ist.

[0041] Nützliche Azlacton-Initiatoren schließen die folgenden Verbindungen ein:



[0042] Es ist klar, dass die vorstehend genannten Verbindungen wie in Formel I beschrieben modifiziert werden können. Zum Beispiel kann das Bromatom mit einem Chlor, Fluor oder einer Pseudohalogengruppe substituiert werden.

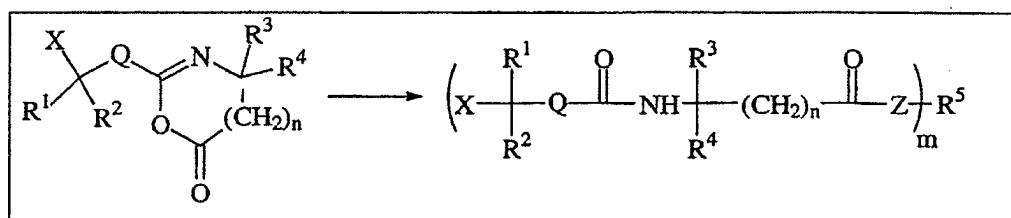
[0043] Ringgeöffnete Azlacton-Verbindungen der Formel II können durch nukleophile Addition einer Verbindung der Formel R⁵(ZH)_m an das Azlactoncarbonyl der Formel I wie nachstehend dargestellt hergestellt werden. Im nachstehenden Schema ist R⁵ eine anorganische oder organische Gruppe mit einer oder mehreren

nukleophilen -ZH-Gruppen, die mit der Azlacton-Einheit der Formel I reagieren können. $R^5(ZH)_m$ kann Wasser sein.

[0044] Falls sie organisch ist, kann R^5 eine polymere oder nicht polymere organische Gruppe sein, die eine Wertigkeit von m aufweist und der Rest einer mit einer nukleophilen Gruppe substituierten Verbindung, $R^5(ZH)_m$, ist, in welcher Z -O-, -S- oder -NR⁶ ist, wobei R⁶ H, ein Alkyl, ein Cycloalkyl oder Aryl, eine heterocyclische Gruppe, ein Arenyl sein kann und m mindestens 1, vorzugsweise mindestens 2 ist. Die organische Einheit R⁵ weist ein Molekulargewicht von bis zu 20.000, vorzugsweise ausgewählt aus ein- und mehrwertigen Hydrocarbyl- (d.h. aliphatischen und Arylverbindungen mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen und wahlweise null bis vier verketteten Heteroatomen aus Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel), Polyolefin-, Polyoxyalkylen-, Polyester-, Polyolefin-, Polyacrylat- oder Polysiloxangerüsten auf. Falls sie anorganisch ist, kann R⁵ Siliciumdioxid, Aluminumoxid oder Glas mit einer oder mehreren -ZH-Gruppen auf der Oberfläche umfassen.

[0045] In einer Ausführungsform umfasst R⁵ eine nicht polymere aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder alkylsubstituierte aromatische Einheit mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen. In einer anderen Ausführungsform umfasst R⁵ ein Polyoxyalkylen-, Polyester-, Polyolefin-, Polyacrylat- oder Polysiloxanpolymer mit anhängigen oder endständigen reaktiven -ZH-Gruppen. Nützliche Polymere schließen z.B. Polyethylene mit Hydroxyl-, Thiol- oder Aminotendgruppen oder Poly(alkylenoxide) mit Polypropylen-, Hydroxyl-, Thiol- oder Aminoendgruppen und Polyacrylate mit anhängigen reaktiven funktionellen Gruppen wie Hydroxyethylacrylatpolymere und -copolymeren ein.

[0046] Je nach Natur der funktionellen Gruppe(n) von $R^5(ZH)_m$ kann ein Katalysator zum Bewirken der Kondensationsreaktion zugesetzt werden. Normalerweise benötigen primäre Amingruppen keine Katalysatoren zum Erzielen einer wirksamen Geschwindigkeit. Säurekatalysatoren wie Trifluoressig-, Ethansulfon- und Toluolsulfonsäuren sind mit Hydroxylgruppen und sekundären Aminen wirksam.



[0047] In Bezug auf die Verbindung $R^5(ZH)_m$ ist m mindestens eins, jedoch ist m vorzugsweise mindestens zwei. Die mehreren -ZH-Gruppen der polyfunktionellen Verbindung können gleich oder unterschiedlich sein. Multifunktionelle Verbindungen können mit der Azlacton-Verbindung der Formel I umgesetzt werden, um polyfunktionelle Initiatoren der Formel II herzustellen, in welchen m mindestens zwei ist. Derartige polyfunktionelle Initiatoren ermöglichen die Herstellung von Ppropf-, Sternen(co)polymeren und anderen nützlichen Topologien.

[0048] Nützliche Alkohole der Formel $R^5(ZH)_m$ schließen aliphatische und aromatische Monoalkohole und Polyole ein. Nützliche Monoalkohole schließen Methanol, Ethanol, Octanol, Decanol und Phenol ein. Die in der vorliegenden Erfindung nützlichen Polyole schließen aliphatische oder aromatische Polyole mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, mindestens zwei Hydroxylgruppen ein. Beispiele für nützliche Polyole schließen Ethylenglycol, Propyleneglycol, Butandiol, 1,3-Pentandiol, 2,2-Oxydiethanolhexandiolpoly(pentylenadipatglycol), Poly(tetramethylenetherglycol), Poly(ethylenglycol), Poly(caprolactondiol), Poly(1,2-butylenoxidglycol), Trimethylylethan, Trimethylolpropan, Trimethylolaminomethan, Ethylenglycol, 2-Buten-1,4-diol, Pentaerythritol, Dipentaerythritol und Tripentaerythritol ein. Der Begriff „Polyol“ schließt auch Derivate der vorstehend beschriebenen Polyole wie das Reaktionsprodukt des Polyols mit Di- oder Polyisocyanat oder Di- oder Polycarbonsäure ein, wobei das Molverhältnis von Polyol zu -NCO oder -COOH 1 zu 1 beträgt.

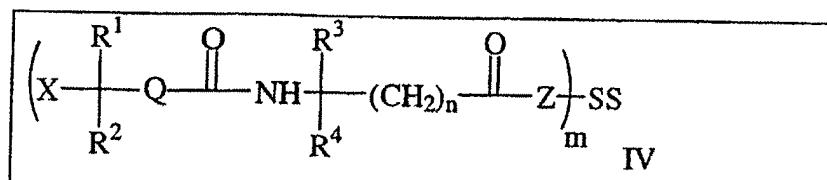
[0049] Nützliche Amine der Formel $R^5(ZH)_m$ schließen aliphatische und aromatische Monoamine und Polyamine ein. Jedes beliebige primäre oder sekundäre Amin kann eingesetzt werden, obwohl primäre Amine gegenüber sekundären Aminen bevorzugt sind. Nützliche Monoamine schließen z.B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Hexyl-, Octyl-, Dodecyl-, Dimethyl-, Methylethyl- oder Anilin ein. Der Begriff „Di- oder Polyamin“ bedeutet organische Verbindungen, die mindestens zwei nicht-tertiäre Amingruppen enthalten. Alle aliphatischen, aromatischen, cycloaliphatischen und oligomeren Di- und Polyamine werden bei der Durchführung der Erfindung als nützlich betrachtet. Vertreter der Klasse von nützlichen Di- oder Polyaminen sind 4,4'-Methylendianilin, 3,9-Bis(3-aminopropyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecan und Polyoxyethylendiamin. Viele Di- und Polyamine wie diejenigen, die vorher genannt sind, sind im Handel erhältlich, z.B. diejenigen, die von Huntsman Che-

mical, Houston, TX erhältlich sind. Die besonders bevorzugten Di- oder Polyamine schließen aliphatische Diamine oder aliphatische Di- oder Polyamine und insbesondere Verbindungen mit zwei primären Aminogruppen wie Ethylen diamin, Hexamethylendiamin, Dodecandiamin und dergleichen ein.

[0050] Nützliche Thiole der Formel $R^5(ZH)_m$ schließen aliphatische und aromatische Monothiole und Polythiole ein. Nützliche Alkylthiole schließen Methyl-, Ethyl- und Butylthiol sowie 2-Mercaptoethanol, 3-Mercapto-1,2-propandiol, 4-Mercaptobutanol, Mercaptoundecanol, 2-Mercaptoethylamin, 2,3-Dimercaptopropanol, 3-Mercaptopropyltrimethoxsilan, 2-Chlorethanthiol, 2-Amino-3-mercaptopropionsäure, Dodecylmercaptan, Thiophenol, 2-Mercaptoethylether und Pentaerythritoltetrathioglycolat ein. Nützliche lösliche Thiole mit hohem Molekulargewicht schließen Polyethylenglycoldi(2-mercptoacetat), LP-3tm-Harze, vertrieben von Morton Thiokol Inc. (Trenton, N.J.), und Permapol P3tm-Harze, vertrieben von Products Research & Chemical Corp. (Glendale, Calif.) und Verbindungen wie das Addukt von 2-Mercaptoethylamin und Caprolactam ein.

[0051] Die Erfindung stellt multifunktionelle Initiatoren der Formel II bereit, durch welche ein Azlacton-Initiator der Formel I durch eine multireaktive oder multifunktionelle Verbindung der Formel $R^5(ZH)_m$, wobei m mindestens 2 ist, ringgeöffnet wird. Derartige multifunktionelle Initiatoren können zum Herstellen von verzweigten, Sternen- und Ppropf(co)polymeren und anderen Topologien verwendet werden. Es ist auch klar, dass derartige (Co)polymere auch hergestellt werden können, indem zuerst ein Monomer unter Verwendung des Initiators der Formel I zur Herstellung von Polymeren mit einer Azlactongruppe an einem terminalen Ende polymerisiert wird und dann anschließend die Polymere mit einer polyfunktionellen Verbindung der Formel $R^5(ZH)_m$, wobei m mindestens 2 ist, umgesetzt werden.

[0052] In einer anderen Ausführungsform können die multifunktionellen Initiatoren einen festen Träger mit mehreren Initiatoreinheiten an der Oberfläche davon umfassen. Derartige initiatorfunktionalisierte Träger weisen die allgemeine Struktur (entsprechend Formel II):



auf, wobei X, R¹, R², R³, R⁴, Z, n und m wie vorstehend für Formel II beschrieben sind und SS ein fester Träger, entsprechend R⁵ ist. Das feste Trägermaterial schließt funktionelle Gruppen ein, an welchen Initiatormoleküle der Formel I zum Aufbauen von großen oder kleinen organischen Verbindungen kovalent gebunden werden können. Nützliche funktionelle Gruppen schließen hydroxyl-, amino- und thiolfunktionelle Gruppen, entsprechend -ZH, ein.

[0053] Das Trägermaterial kann organisch oder anorganisch sein. Es kann in Form von Feststoffen, Gelen, Glas usw. vorliegen. Es kann z.B. in Form von mehreren Teilchen (z.B. Perlen, Pellets oder Mikrokügelchen), Fasern, einer Membran (z.B. einer Lage oder eines Films), einer Scheibe, eines Rings, eines Rohrs oder eines Stabs vorliegen. Vorzugsweise liegt es in Form von mehreren Teilchen oder einer Membran vor. Es kann quellfähig oder nicht quellfähig und porös oder nicht porös sein.

[0054] Das Trägermaterial kann ein polymeres Material sein, das in herkömmlicher Festphasensynthese verwendet werden kann. Es kann derart ausgewählt sein, dass es im Allgemeinen in Lösungsmitteln oder in anderen Bestandteilen, die in synthetischen Reaktionen verwendet werden, die während des Verlaufs der Festphasensynthese stattfinden, unlöslich ist.

[0055] Beispiele für verwendbare schon vorhandene Trägermaterialien sind in G.B. Fields et al., Int. J. Peptide Protein Res., 35, 161 (1990) und G.B. Fields et al., in Synthetic Peptides: A User's Guide, G.A. Grant, Ed., Seiten 77-183, W.H. Freeman and Co., New York, NY (1992) beschrieben. Das Trägermaterial liegt in Form eines organischen polymeren Materials wie Polystyrol, Polyalkylene, Nylons, Polysulfone, Polyacrylate, Polycarbonate, Polyester, Polyimide, Polyurethane usw. und mit Hydroxyl-, Amino- oder Thiolsubstituenten an der Oberfläche vor. Für schon Vorhandene Trägermaterialien ist ein bevorzugtes Trägermaterial Polystyrol.

[0056] In der vorliegenden Polymerisation sind die Mengen und relativen Anteile von Initiator, Übergangsmetallverbindung und Ligand diejenigen, die zum Durchführen einer Atomübergangsradikalpolymerisation (AT-RP) wirksam sind. Initiatoreffizienzen mit dem vorliegenden Initiatorsystem (Initiator/Übergangsmetallverbindung/Ligandsystem) sind im Allgemeinen sehr gut (mindestens 50 %, vorzugsweise mehr als 80 %, stärker

bevorzugt mehr als 90 %). Demzufolge kann die Initiatormenge derart ausgewählt sein, dass die Initiatorkonzentration 10^{-4} M bis 1M, vorzugsweise 10^{-3} bis 10^{-1} M beträgt. Alternativ dazu kann der Initiator in einem Molverhältnis von $10^{-4} : 1$ bis $10^{-1} : 1$, vorzugsweise $10^{-3} : 1$ bis $5 \times 10^{-2} : 1$ in Bezug auf das Monomer vorliegen. Das Initiatorsystem bildet während der Polymerisation das Redoxkonjugat der Übergangsmetallverbindung in einer Menge, die zum reversiblen Deaktivieren eines gewissen Teils von Radikalen, die in einer Reaktion zwischen dem Initiator, der Übergangsmetallverbindung und einem radikalisch polymerisierbaren Monomer gebildet werden, geeignet ist.

[0057] Das Molverhältnis von Übergangsmetallverbindung in Bezug auf den Initiator ist im Allgemeinen derart, dass es zum Polymerisieren des (der) ausgewählten Monomers (Monomere) wirksam ist, kann jedoch 0,001:1 bis 10:1, vorzugsweise 0,1:1 bis 5:1, stärker bevorzugt 0,3:1 bis 2:1 und am meisten bevorzugt 0,9:1 bis 1,1:1 betragen. Das Durchführen der Polymerisation in einem homogenen System kann das Reduzieren der Konzentration an Übergangsmetall und Ligand gewähren, sodass das Molverhältnis von Übergangsmetallverbindung zu Initiator so gering wie 0,0001:1 beträgt.

[0058] Gleichermassen ist das Molverhältnis von Ligand in Bezug auf die Übergangsmetallverbindung im Allgemeinen derart, dass es zum Polymerisieren des (der) ausgewählten Monomers (Monomere) wirksam ist, kann jedoch von der Anzahl an Koordinationsstellen an der Übergangsmetallverbindung abhängen, die der ausgewählte Ligand belegen wird. Die Ligandmenge kann derart ausgewählt werden, dass das Verhältnis von Koordinationsstellen an der Übergangsmetallverbindung zu Koordinationsstellen, die der Ligand belegen wird, 0,1:1 bis 100:1, vorzugsweise 0,2:1 bis 10:1, stärker bevorzugt 0,5:1 bis 3:1 und am meisten bevorzugt 0,5:1 bis 2:1 beträgt. Es ist möglich, dass ein Lösungsmittel oder ein Monomer als Ligand fungiert.

[0059] Die vorliegende Polymerisation kann lose oder in einem Lösungsmittel durchgeführt werden. Lösungsmittel, vorzugsweise organische Lösungsmittel, können zum Unterstützen der Auflösung des Initiators und Initiatorsystems in den polymerisierbaren Monomeren und als Verarbeitungshilfe verwendet werden. Vorzugsweise sind derartige Lösungsmittel mit der Azlactongruppe nicht reaktiv. Es kann vorteilhaft sein, eine konzentrierte Lösung des Übergangsmetallkomplexes in einer kleinen Menge Lösungsmittel herzustellen, um die Herstellung der polymerisierbaren Zusammensetzung zu vereinfachen. Geeignete Lösungsmittel schließen Ether wie Diethylether, Ethylpropylether, Dipropylether, Methyl-t-butylether, Di-t-butylether, Glyme (Dimethoxyethan), Diglyme, Diethylenglycoldimethylether; cyclische Ether wie Tetrahydrofuran und Dioxan; Alkane; Cycloalkane; aromatische Kohlenwasserstofflösungen wie Benzol, Toluol, o-Xylool, m-Xylool, p-Xylool; halogenierte Kohlenwasserstofflösungen; Acetonitril; Lactone wie Butyrolacton und Valerolacton; Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Cyclopantanon und Cyclohexanon; Sulfone wie Tetramethylsulfon, 3-Methylsulfolan, 2,4-Dimethylsulfolan, Butadiensulfon, Methylsulfon, Ethylsulfon, Propylsulfon, Butylsulfon, Methylvinylsulfon, 2-(Methylsulfonyl)ethanol und 2,2'-Sulfonyldiethanol; Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid; cyclische Carbonate wie Propylencarbonat, Ethylencarbonat und Vinylencarbonat; Carbonsäureester wie Ethylacetat, Methyl-CellosolveTM und Methylformat; und andere Lösungsmittel wie Methylchlorid, Nitromethan, Acetonitril, Glycolsulfit und 1,2-Dimethoxyethan (Glyme), Gemische aus derartigen Lösungsmitteln und superkritische Lösungsmittel (wie CO₂) ein. Die vorliegende Polymerisation kann auch gemäß bekannten Suspensions-, Emulsions- und Ausfällungspolymerisationsverfahren durchgeführt werden.

[0060] Die Polymerisationsreaktion kann durch Abgleichen der Reaktivität der Gruppen im Initiator mit dem Monomer und durch Abgleichen der Energetiken des Bindungsspaltens und der Bindungsbildung in untätigen Spezies, z.B. untätigen Polymerketten und Übergangsmetallspezies kontrolliert werden. Das Abgleichen der Reaktivitäten im Initiator mit dem Monomer hängt zu einem gewissen Grad von den radikal stabilisierenden Wirkungen der Substituenten ab. So kann man, wo das Monomer ein halogeniertes Alkylen ist, einen Initiator auswählen, in welchem R¹ und/oder R² Niederketylgruppen sind. Wünscht man andererseits ein Aren- oder Ester-stabilisiertes Monomer (z.B. ein (Meth)acrylat, Acrylnitril oder Styrol) zu polymerisieren, kann man einen Initiator auswählen, der durch eine ähnliche Gruppe stabilisiert wird, wobei einer von R¹ und/oder R² Aryl oder Arenyl ist. Ein derartiges Abgleichen von Substituenten am Initiator oder Monomer stellt ein nützliches Gleichgewicht der relativen Reaktivitäten des Initiators und Monomers bereit.

[0061] Vorzugsweise werden das Monomer, der Initiator, die Übergangsmetallverbindung und der Ligand derart ausgewählt, dass die Geschwindigkeit der Initiierung um nicht weniger als das 1000-fache (vorzugsweise um nicht weniger als das 100-fache) langsamer als die Geschwindigkeit der Vermehrung und/oder des Übergangs der X-Gruppe am Polymerradikal ist. In der vorliegenden Anmeldung bedeutet „Vermehrung“ die Reaktion eines Polymerradikals mit einem Monomer unter Bildung von Polymer-Monomer-Adduktradikalen.

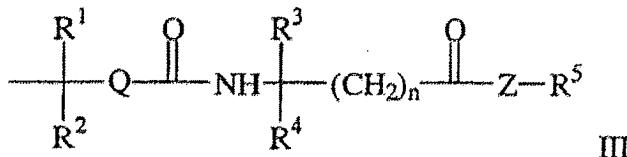
[0062] Das Polymerisieren kann bei einer Temperatur von -78 bis 200 °C, vorzugsweise von 0 bis 160 °C und

am meisten bevorzugt von 20 bis 140 °C durchgeführt werden. Die Reaktion sollte für eine Zeitspanne durchgeführt werden, die zum Umwandeln von mindestens 10 % (vorzugsweise mindestens 50 %, stärker bevorzugt mindestens 75 und besonders bevorzugt mindestens 90 %) des Monomers zum Polymehr ausreichend ist. Typischerweise beträgt die Reaktionszeit mehrere Minuten bis 5 Tage, vorzugsweise 30 Minuten bis 3 Tage und besonders bevorzugt 1 bis 24 Stunden.

[0063] Das Polymerisieren kann bei einem Druck von 0,1 bis 100 Atmosphären, vorzugsweise 1 bis 50 Atmosphären und am meisten bevorzugt bei Umgebungsdruck durchgeführt werden (obwohl der Druck beim Durchführen in einem verschlossenen Gefäß nicht unbedingt direkt messbar ist). Ein Inertgas wie Stickstoff oder Argon kann verwendet werden.

[0064] Falls gewünscht kann das Polymerisationsverfahren ferner die Schritte des Isolierens des erhaltenen Polymers von dem Lösungsmittel, Monomer und Initiatorsystem und ferner den Schritt des Gewinnens und Rückführens des Initiators und Übergangsmetallkomplexes des Initiatorsystems umfassen. Das Übergangsmetall kann durch viele auf dem Fachgebiet bekannte Techniken, einschließlich Zugabe eines Lösungsmittels, in welchem der Übergangsmetallkomplex unlöslich ist, Zugabe eines Liganden, der die Löslichkeit des Übergangsmetallkomplexes in einem ausgewählten Lösungsmittel reduziert, Filtration mit Siliciumdioxid, Aluminiumoxid oder Celite und Zentrifugation isoliert werden. In vielen Fällen ist es bevorzugt, die Azlacton-Endgruppe vor der Abtrennung des Übergangsmetallkomplexes weiter zu funktionalisieren, da viele Abtrennungstechniken wie Kontakt mit Siliciumdioxid zu einer Ringöffnung der Azlactongruppe führen können. Folglich ist es bevorzugt, das Produkt-(Co)polymer mit einer Verbindung der Formel $R^5(ZH)_m$ zuerst umzusetzen, um die Azlacton-Endgruppe vor der Isolierung des Übergangsmetallkomplexes wie vorstehend beschrieben zu funktionalisieren.

[0065] Die durch das Verfahren der Erfindung erhaltenen (Co)polymere können als telechele (Co)polymere beschrieben werden, die polymerisierte Einheiten von einem oder mehreren radikalisch (co)polymerisierbaren Monomeren (wie vorstehend beschrieben), eine erste Azlacton-Endgruppe, abgeleitet von dem Initiator der Formel I, und eine zweite Endgruppe, ausgewählt aus der von X abgeleiteten Gruppe umfassen. Alternativ dazu umfasst die erste Endgruppe „Az“ unter Verwendung der Initiatoren der Formel II den ringgeöffneten Rest der Azlactongruppe der Formel III:



wobei $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, Z, Q$ und n wie vorstehend definiert sind.

[0066] Derartige (Co)polymere weisen die allgemeine Formel $Az-(M^1)_x(M^2)_x(M^3)_x\dots(M^Q)_x-X$ auf, wobei X, Cl, Br oder ein Pseudohalogengruppe ist, M^1 bis M^Q jeweils polymerisierte Monomereinheiten, abgeleitet von einer radikalisch (co)polymerisierbaren Monomereinheit mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad x, sind, wobei jedes x unabhängig ist und Az eine Azlactongruppe oder eine ringgeöffnete Azlactongruppe der Formel III. Ferner behält das Polymerprodukt die funktionelle Gruppe „X“ an einem terminalen Ende des Polymers, das zum Initiieren einer weiteren Polymerisation (oder Funktionalisation) nötig ist. Das Polymerprodukt umfasst ferner entweder die Azlactoneinheit oder die ringgeöffnete Azlactoneinheit des Initiators an einem terminalen Ende, die weiter umgesetzt oder wie gewünscht funktionalisiert werden kann. Aufgrund dessen, dass die beiden Endeinheiten eine unterschiedliche Funktionalität und Reaktivität aufweisen, kann jeder Terminus unabhängig funktionalisiert werden.

[0067] Die „X“-Endgruppe kann unabhängig von der „Az“-Endgruppe funktionalisiert werden. Ist z.B. X Br, kann das endständige Brom zu einem Wasserstoff durch Behandlung mit Bu_3SnH reduziert werden, kann durch Behandlung mit einer Trimethylsilylvinylethergruppe zu einer Acylgruppe umgewandelt werden, und kann durch Behandlung mit NaN_3 zu einem Azid umgewandelt werden, das wiederum durch Reduktion mit $LiAlH_4$ zu einem Amin umgewandelt werden kann. Andere Verfahren des Umwandlens einer Halogenendgruppe zu anderen funktionellen Gruppen sind auf dem Fachgebiet bekannt, und verwiesen werden kann auf Chem. Rev., Band 101, Seite 2921-2990, 2001.

[0068] Die vorliegende Erfindung umfasst ein neues Verfahren zur Herstellung von statistischen, Block-, Multiblock-, Sternen-, Gradient-, statistischen hyperverzweigten und dendritischen Copolymeren sowie Ppropf- oder „Waben“-copolymeren. Jeder dieser unterschiedlichen Typen von Copolymeren wird hier nachstehend

beschrieben.

[0069] Da ATRP eine „lebend-“ oder „kontrollierte“ Polymerisation ist, kann sie wie gewünscht initiiert und terminiert werden. Folglich kann in einer Ausführungsform, nachdem ein erstes Monomer im anfänglichen Polymerisierungsschritt verbraucht ist, ein zweites Monomer dann zugesetzt werden, um einen zweiten Block an der wachsenden Polymerkette in einem zweiten Polymerisationsschritt zu bilden. Zusätzliche Polymerisationen mit dem (den)selben oder anderen Monomer(en) können durchgeführt werden, um Multiblockcopolymere herzustellen. Die anschließenden Polymerschritte können dasselbe Initiatorsystem wie im ersten Schritt der Polymerisation verwenden, oder ein anderes kann ausgewählt werden, um die unterschiedliche Reaktivität der anschließenden Monomere wiederzugeben oder „abzugleichen“.

[0070] Aufgrund dessen, dass ATRP eine Radikalpolymerisation ist, können Blöcke in im Wesentlichen beliebiger Reihenfolge hergestellt werden. Man ist nicht unbedingt auf die Herstellung von Blockcopolymeren beschränkt, in welchen die folgenden Polymerisationsschritte von der am wenigsten stabilisierten Polymerzwischenverbindung zu der stabilisertesten Polymerzwischenverbindung, wie es in einer ionischen Polymerisation nötig ist, fließen müssen. So kann man ein Multiblockcopolymer herstellen, in welchem zuerst ein Polyacrylnitril- oder ein Poly(meth)acrylatblock hergestellt und dann ein Styrol- oder Butadienblock daran angelagert wird, usw.

[0071] Weiterhin ist eine Verknüpfungsgruppe nicht nötig, um die verschiedenen Blöcke des vorliegenden Blockcopolymers zu verbinden. Man kann einfach aufeinander folgende Monomere addieren, um aufeinander folgende Blöcke zu bilden. Ferner ist es auch möglich (und in manchen Fällen vorteilhaft) ein durch das vorliegende ATRP Verfahren hergestelltes (Co)polymer zuerst zu isolieren und dann das Polymer mit einem zusätzlichen Monomer unter Verwendung eines anderen Initiator/Katalysatorsystems (zum „Abgleichen der Reaktivität der wachsenden Polymerkette mit dem neuen Monomer) umzusetzen. In einem derartigen Fall fungiert das Produktpolymer mit einer „X“-Endgruppe als neuer Initiator für die weitere Polymerisation des zusätzlichen Monomers. Da die neuen Initiatoren eine reaktive Gruppe „Az“ am terminalen Ende des Polymers bereitstellen, können Verknüpfungsgruppen verwendet werden, um zwei Polymerblöcke zu verbinden. Zum Beispiel kann in einer Ausführungsform ein Polymer, das erfahrungsgemäß hergestellt ist und eine Azlactongruppe an einem Terminus aufweist, mit einem zweiten Polymerblock mit einer nukleophilen terminalen Gruppe hergestellt werden.

[0072] Statistische Copolymere können unter Verwendung der Initiatoren der vorliegenden Erfindung hergestellt werden. Derartige Copolymere können 2 oder mehrere Monomere in einem Bereich von etwa 0-100 Gew.-% von jedem der verwendeten Monomere verwenden. Das Produktcopolymer ist eine Funktion der Mengen der verwendeten Monomere und der relativen Reaktivität der Monomere.

[0073] Die vorliegende Erfindung stellt auch Ppropf- oder „Waben-“Copolymere bereit. Hier wird ein erstes (Co)polymer mit anhängigen nukleophilen funktionellen Gruppen wie Hydroxy-, Amino- oder Thiogruppen usw. bereitgestellt. Ein Beispiel für nützliche (Co)polymere schließt Hydroxyethylacrylat (Co)polymere ein. Als nächstes wird die reaktive funktionelle Gruppe des ersten (Co)polymers mit den Azlactoninitiatoren der Formel I umgesetzt, um ein (Co)polymer mit anhängigen, ringgeöffneten Initiatoreinheiten bereitzustellen, wobei das Reaktionsprodukt die Struktur der Formel II aufweist, wobei R⁵ der Rest des ersten (Co)polymers ist. Dieses Produkt(co)polymer kann dann als Initiator zum Polymerisieren der vorstehend beschriebenen Monomere zur Herstellung eines „Waben-“(Co)polymers verwendet werden. Alternativ dazu kann das erste (Co)polymer mit einem telechelen (Co)polymer der Erfindung umgesetzt werden, wodurch die reaktive „Az“-Endgruppe mit der anhängigen reaktiven Gruppe des ersten (Co)polymers reagiert.

[0074] Gradient- oder Taperd-Copolymere können unter Verwendung von ATRP durch Kontrollieren des Verhältnisses von zwei oder mehreren Monomeren, die zugesetzt werden, hergestellt werden. Zum Beispiel kann man einen ersten Block oder ein Oligomer eines ersten Monomers herstellen, wonach ein Gemisch des ersten Monomers und eines zweiten unterschiedlichen Monomers in Verhältnissen von z.B. 1:1 bis 9:1 des ersten Monomers zum zweiten Monomer zugesetzt werden kann. Nach Vollständigkeit der Umwandlung von allen Monomeren können aufeinander folgende Zugaben von ersten Monomer- zweiten Monomergemischen aufeinander folgende „Blöcke“ bereitstellen, in welchen die Verhältnisse des ersten Monomers zum zweiten Monomer variieren. Folglich stellt die Erfindung Copolymere bereit, die aus zwei oder mehreren radikalisch (co)polymerisierbaren Monomeren erhalten werden, wobei das Copolymer eine Zusammensetzung aufweist, die entlang der Länge der Polymerkette vom Azlactonende zum gegenüberliegenden Ende auf der Basis der relativen Reaktivitätsverhältnisse der Monomere und den momentanen Konzentrationen der Monomere während der Polymerisation variiert.

BEISPIELE

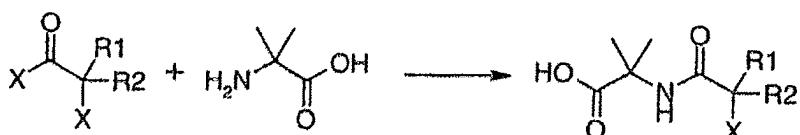
[0075] Alle Reagenzien wurden, wenn nicht anders angegeben, von Aldrich (Milwaukee, WI) erworben und in ihrem gelieferten Zustand verwendet. Polymerisierbare Reagenzien wurden von Hemmern vor der Verwendung durch Durchleiten derer durch eine Aluminiumoxidsäule (auch geliefert von Aldrich) abgezogen. Lösungsmittel wurden von EM Science mit dem Sitz in Gibbstown, N.J. erworben.

Glossar

„Bpy“ bedeutet Bipyridyl;
 „MMA“ bedeutet Methylmethacrylat;
 „PMMA“ bedeutet Poly(methylmethacrylat);
 „P“ bedeutet Polydispersitätsindex;
 „Bromdimethylazlacton“ bedeutet 2-(1-Brom-1-methylethyl)-4,4-dimethyl-4H-oxazol-5-on;
 „3x-Initiator“ bedeutet 2-(1-Brom-1-methylethyl)-2-methylpropionsäure-2,2-bis-[2-(1-Brom-1-methylethyl)-2-2-methylpropionyloxymethyl]butylester;
 „DBU“ bedeutet 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en; und
 „GPC“ bedeutet Gelpermeationschromatographie.

Beispiel 1

Herstellung von 2-(2-Brompropionylamino)-2-methylpropionsäure.

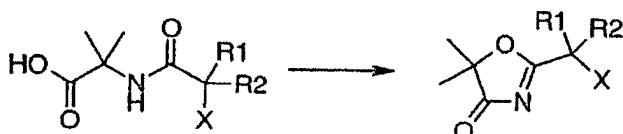


$\text{X} = \text{Br}$, $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$

[0076] Einem rührenden Gemisch aus 2-Aminoisobuttersäure (52,08 g, 0,51 mol), Natriumhydroxid (20,20 g, 0,51 mol), 200 ml Wasser und 50 ml Chloroform, abgekühlt auf -12°C , wurde eine Lösung von 2-Brompropionylbromid (100 g, 0,46 mol) in 150 ml Chloroform über eine Dauer von 15 Minuten zugesetzt. Die Temperatur wurde zwischen -15 und -12°C während der Zugabe gehalten. Man ließ das Reaktionsgemisch dann auf Raumtemperatur aufwärmen, und der ausgefällte Feststoff wurde abfiltriert. Der Feststoff wurde mit 700 ml heißem Toluol gemischt und dann abgekühlt. Der weiße Feststoff wurde dann abfiltriert und unter Vakuum getrocknet. Eine Ausbeute von 77,60 g (70 %) wurde erhalten.

Beispiel 2

Herstellung von 2-(1-Bromethyl)-4,4-dimethyl-4H-oxazol-5-on.

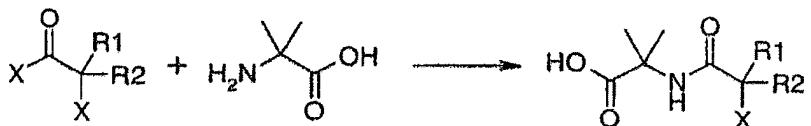


$\text{X} = \text{Br}$, $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$

[0077] Einem rührenden Gemisch aus 2-(2-Brompropionylamino)-2-methylpropionsäure (50,00 g, 0,21 mol), Triethylamin (23,37 g, 0,23 mol) und 150 ml Aceton, abgekühlt auf 5°C , wurde eine Lösung von Ethylchlorformiat (25,07 g, 0,23 mol) in 40 ml Aceton zugetropft. Nach vollständiger Zugabe ließ man das Gemisch auf Raumtemperatur aufwärmen, und es wurde für eine Dauer von zwei Stunden gerührt. Das Gemisch wurde filtriert und der Feststoff mit Ether gewaschen. Das Lösungsmittel wurde dann unter Vakuum entfernt und der Rückstand filtriert. Das Filtrat wurde unter reduziertem Druck destilliert, um ein farbloses Öl ($\text{kp } 63\text{-}64^\circ\text{C}$ bei 1 mmHg) zu erhalten. Eine Ausbeute von 34,73 g (75 %) wurde erhalten.

Beispiel 3

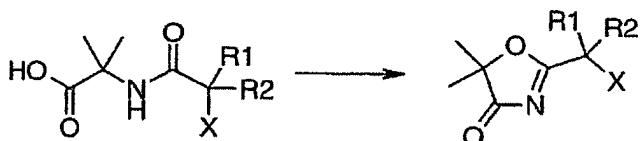
Herstellung von 2-(Chloracetylamino)-2-methylpropionsäure.



[0078] Einem rührenden Gemisch aus 2-Aminoisobuttersäure (165,8 g, 1,61 mol), Natriumhydroxid (64,4 g, 1,61 mol) und 800 ml Wasser, abgekühlt auf 5 °C, wurden zwei getrennte Lösungen von Chloracetylchlorid (200 g, 1,77 mol) und Natriumhydroxid (70,8 g, 1,77 mol) in 143 ml Wasser zugesetzt. Die Temperatur wurde zwischen 5 bis 10 °C während der Zugabe gehalten. Man ließ das Reaktionsgemisch dann auf Raumtemperatur erwärmen, und die Lösung wurde mit 165 ml konzentrierter wässriger HCl angesäuert. Der ausgefällte Niederschlag wurde abfiltriert und unter Vakuum getrocknet. Eine Ausbeute von 180,4 g (62 %) wurde erhalten.

Beispiel 4

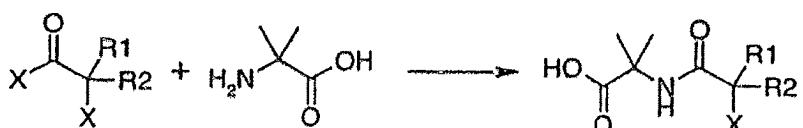
Herstellung von 2-(Chlormethyl)-4,4-dimethyl-4H-oxazol-5-on.



[0079] Einem rührenden Gemisch aus 2-(2-Chloracetylamino)-2-methylpropionsäure (18,04 g, 0,10 mol), Triethylamin (11,13 g, 0,11 mol) und 100 ml Aceton, gekühlt mit einem Eisbad, wurde Ethylchlorformiat (10,52 ml, 0,11 mol) über eine Dauer von 10 Minuten zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für eine Dauer von zwei Stunden gerührt. Das Gemisch wurde dann filtriert und das Filtrat unter Vakuum eingeengt. Hexan (200 ml) wurde dem Rückstand zugesetzt und das Gemisch filtriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter Vakuum wurde der Rückstand unter reduziertem Druck destilliert (kp 59–60 °C bei 7 mmHg), um ein farbloses Öl zu erhalten. Eine Ausbeute von 13,18 g (82 %) wurde erhalten.

Beispiel 5

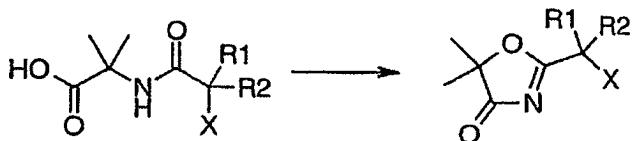
Herstellung von 2-(2-Brom-2-methylpropionylamino)-2-methylpropionsäure.



[0080] Ein rührendes Gemisch aus 2-Aminoisobuttersäure (28,5 g, 0,28 mol), Natriumhydroxid (11,1 g, 0,28 mol), 115 ml Wasser und 30 ml Chloroform wurde auf –10 °C abgekühlt und kräftig gerührt, während eine Lösungen von 2-Bromisobutyrylbromid (57,0 g, 0,25 mol) in 85 ml Chloroform zugetropft wurde. Nach Beendigung der Zugabe wurde der Reaktionskolben aus dem Kühlbad entfernt, und man ließ dies auf Raumtemperatur erwärmen. Das Gemisch wurde für eine Dauer von 15 Stunden gerührt. Konzentrierte HCl (10 ml) wurde dem Gemisch dann zugesetzt, und es wurde weiter für eine Dauer von 30 Minuten gerührt. Ein weißer Feststoff (32,0 g) wurde abfiltriert und die wässrige und die organische Phase des Filtrats wurden getrennt. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und bei reduziertem Druck eingedampft, um einen weißen Feststoff (21,0 g) zu hinterlassen. Die zwei festen Portionen wurden vereinigt und aus Toluol umkristallisiert, um 27,1 g (43 %) der Titelverbindung als weißen Feststoff zu erhalten, wobei IR- und NMR-Spektren mit dem gewünschten Produkt übereinstimmten.

Beispiel 6

Herstellung von 2-(1-Brom-1-methylethyl)-4,4-dimethyl-4H-oxazol-5-on.

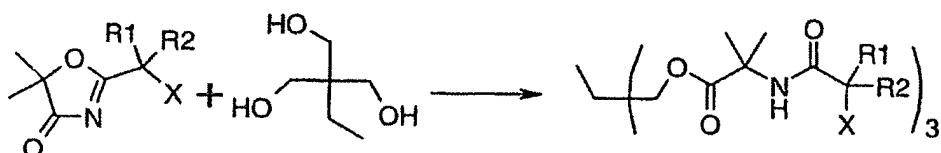


$\text{X} = \text{Br}$, $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$

[0081] Eine Lösung von Ethylchlorformiat (32,4 g, 0,30 mol) in 50 ml Aceton wurde einem rührenden Gemisch aus 2-(2-Brom-2-methylpropionylamino)-2-methylpropionsäure (67,9 g, 0,27 mol) und Triethylamin (30,0 g, 0,30 mol) in 200 ml Aceton bei -15°C zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Gemisch bei Raumtemperatur für eine Dauer von 2 Stunden gerührt und der weiße Feststoff abfiltriert und mit 100 ml Ether gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden zu einem Volumen von etwa 200 ml bei reduziertem Druck reduziert und in einem Kühlschrank auf etwa 5°C über Nacht abgekühlt. Die kleine Menge an weißem Feststoff, die sich abgetrennt hatte, wurde durch Filtration entfernt, und die Lösungsmittel wurden bei reduziertem Druck abgedampft. Der Rückstoff wurde in 300 ml Ether aufgenommen, filtriert und das Lösungsmittel abgedampft, um die Titelverbindung (61,5 g, 98 %) zu hinterlassen, wobei IR- und NMR-Spektren mit dem gewünschten Produkt übereinstimmten.

Beispiel 7

Herstellung von
2-(2-Brom-2-methylpropionylamino)-2-methylpropionsäure-2,2-bis-[2-(2-brom-2-methylpropionylamino)-2-methylpropionyloxymethyl]-butylester.



$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{Br}$

[0082] Ein Gemisch aus 2-(1-Brom-1-methylethyl)-4,4-dimethyl-4H-oxazol-5-on (17,3 g, 74 mmol) Trimethylolpropan (3,30 g, 24,6 mmol) und Trifluoressigsäure (0,10 g, 0,9 mmol) wurde in einem verschlossenen Gefäß bei 75°C für eine Dauer von 17 Stunden erwärmt. Das erhaltene Produkt (ein weißer Feststoff), wurde zweimal aus wässrigem Ethanol umkristallisiert, um die Titelverbindung (12,7 g, 62 %) als weißen Feststoff zu erhalten, wobei IR- und NMR-Spektren mit dem gewünschten Produkt übereinstimmten.

Beispiel 8

Kontrollierte Polymerisation von Methylmethacrylat.

[0083] In einem Dreihalsreaktionsgefäß mit einem Volumen von 50 ml, ausgestattet mit einer manuellen Rührung, N_2 -Einlässen und -Auslässen und einem Thermoelement, wurden MMA (21,025 g, 210 mmol), Bromdimethylazlacton (0,94 g, 4 mmol) und Bpy (1,88 g, 1 mmol) gerührt und mit N_2 für eine Dauer von 30 Minuten gespült. Die Lösung wurde auch auf 70°C durch ein Ölbad, betrieben durch ein J-Kem-Digitaltemperatursteuergerät, erwärmt. CuCl (0,392 g, 4 mmol), gelagert und eingewogen in einer inerten Atmosphäre, wurde derart zugesetzt, dass die Molverhältnisse der verwendeten Reagenzien Monomer:Initiator:Ligand 105:2:2:6 betragen. Der theoretische M_n des Endpolymers bei einer 100 %igen Umwandlung unter Verwendung dieses Verhältnisses betrug etwa 5.300 g/mol. Man ließ die Reaktion für eine Dauer von 70 Minuten verlaufen.

[0084] Eine Spritze wurde zum Entnehmen von aliquoten Teilen des Gemisches durch ein Gummiseptum nach Ablauf der Zeit verwendet. Die aliquoten Teile wurden sofort in einem großen Überschuss Methanol abgeschreckt. Der Niederschlag wurde dann abfiltriert, getrocknet und einer GPC unterworfen.

[0085] Die Ergebnisse der Polymerisation von MMA sind in Tabelle 8.1 bereitgestellt und in **Fig. 8.1** grafisch

dargestellt.

Tabelle 8.1. GPC-Daten für ATRP von MMA unter Verwendung von Bromdimethylazlacton.

Zeit (Min.)	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_n \cdot 10^{-3}$	P
10	1,87	1,73	1,08
20	2,86	2,45	1,17
30	2,97	2,38	1,25
40	3,29	2,57	1,28
50	3,51	2,71	1,29
60	3,95	3,05	1,29
70	5,10	3,90	1,31

[0086] Die Daten in Tabelle 1 zeigen, dass das Molekulargewicht mit der Zeit stetig zunimmt und die Polydispersität <1,1 bei niedrigen Umwandlungen ist und auf 1,3 bei höheren Umwandlungen zunimmt. Diese Eigenschaften sind für ein Lebend-/kontrolliertes Polymerisationsverfahren hinweisend.

Beispiel 9

Verwendung eines multifunktionellen Initiators zum Synthesieren von Poly(methylmethacrylat) PMMA-Sternpolymeren.

[0087] Ein Dreihalsreaktionsgefäß mit einem Volumen von 100 ml, ausgestattet mit einer manuellen Rührung, N₂-Einlassen und -Auslassen und einem Thermoelement wurde mit MMA (21,025 g, 210 mmol), Dreifachinitiator (1,115 g, 4 mmol), Toluol (46 g, 33 Gew.-% Feststoffe) und Bpy (1,88 g, 12 mmol) gefüllt. Die Lösung wurde gerührt und mit N₂ für eine Dauer von 30 Minuten gespült, dann auf 50 °C über ein Ölbad, betrieben durch ein J-Kem-Digitaltemperatursteuergerät, erwärmt. CuCl (0,392 g, 4 mmol), gelagert und eingewogen in einer reinen Atmosphäre wurde derart zugesetzt, dass die Mol-Verhältnisse der verwendeten Reagenzien Monomer:Initiator:CuCl:Ligand 105:2:2:6 betrugen. Der theoretische M_n des Endpolymers bei einer 100 %igen Umwandlung unter Verwendung dieses Verhältnisses betrug etwa 16.000 g/mol oder etwa 5.300 g/mol pro Arm. Man ließ die Reaktion für eine Dauer von 6 Stunden verlaufen.

[0088] Der M_n , wie bestimmt durch GPC, des erhaltenen Poly(MMA)-Sternenpolymers betrug 16.400, was vorteilhafterweise mit dem theoretischen Wert vergleichbar war. Weiterhin wies das Sternenpolymer eine Polydispersität P von 1,24 auf.

Beispiel 10

Verwendung eines funktionellen Initiators zum Erhalt von Sternenpolymeren durch chemische Modifikation.

[0089] Lineare PMMA-Arme wurden gemäß dem in Beispiel 8 gelehnten Verfahren synthetisiert, und eine GPC wurde zum Bestätigen des M_n des Polymers als 10.300 g/mol (P = 1,18) verwendet. In einem 9-Dram-Glasfläschchen wurde Trisaminoethylamin (0,0142 g, 9,7 × 10⁻⁵ mol) zu einer 33 Gew.-%igen Toluollösung, enthaltend 3,00 g (2,91 × 10⁻⁴ mol) funktionelle PMMA-Arme, zugesetzt. Das Fläschchen wurde verschlossen und in ein beheiztes Schüttelbad bei 60 °C für eine Dauer von 16 Stunden gegeben. Das erhaltene Sternenpolymer wies einen M_n von 34.900 g/mol und P = 1,10, wie bestimmt durch GPC, auf.

Beispiel 11

Verwendung eines funktionellen Initiators zum Erhalt von Sternenpolymeren durch chemische Modifikation.

[0090] Lineare PMMA-Arme wurden gemäß dem in Beispiel 1 gelehnten Verfahren synthetisiert, und eine GPC wurde zum Bestätigen des M_n des Polymers als 10.300 g/mol (P = 1,18) verwendet. In einem 9-Dram-Glasfläschchen wurde Trisaminoethylamin (0,0142 g, 9,7 × 10⁻⁵ mol) zu einer 33 Gew.-%igen Toluol-

lösung, enthaltend 3,00 g ($2,91 \times 10^{-4}$ mol) funktionelle PMMA-Arme, zugesetzt. Eine katalytische DBU-Menge wurde zum Unterstützen der Beendigung zugeführt. Das Fläschchen wurde verschlossen und in ein beheiztes Schüttelbad bei 60 °C für eine Dauer von 16 Stunden gegeben. Das erhaltene Sternenpolymer wies einen M_n von 30.500 g/mol und P = 1,11, wie bestimmt durch GPC, auf.

Beispiel 12

Verwendung von funktionellem Initiator zum Synthetisieren von Blockcopolymeren.

[0091] Ein dreiarmiger PMMA-Makroinitiator wurde gemäß dem in Beispiel 9 gelehrt Verfahren synthetisiert. Der Makroinitiator besaß ein M_w von 37.000 g/mol und ein M_n von 18.800 g/mol. In einem Dreihalsreaktionsgefäß mit einem Volumen von 100 ml, ausgestattet mit einer manuellen Rührung, N₂-Einlässen und -Auslässen und einem Thermoelement, wurden ein dreiarmiger PMMA-Makroinitiator (9,69 g, 0,515 mmol), N-Buylacrylat (10,92 g, 0,085 mol), Toluol (40 g, 33 Gew.-% Feststoffe) und Bpy (0,724 g, 4,6 mmol) gerührt und mit N₂ für eine Dauer von 30 Minuten gespült. Die Lösung wurde auf 70 °C durch ein Ölbad, betrieben durch ein J-Kem-Digitaltemperatursteuergerät, erwärmt. CuCl (0,1529 g, 1,5 mmol), gelagert und eingewogen in einer inerten Atmosphäre, wurde derart zugesetzt, dass die Mol-Verhältnisse der verwendeten Reagenzien Monomer:Initiator:CuCl:Ligand = 120:1:3:9 betragen. Man ließ die Reaktion für eine Dauer von 8 Stunden verlaufen. Nach einer mäßigen Umwandlung wurde durch GPC bestimmt, dass das Blockcopolymer ein M_w von 50.700 g/mol und ein M_n von 26.300 g/mol aufwies.

Beispiel 13

Kontrollierte Polymerisation in Echtzeit durch IR-Spektroskopie

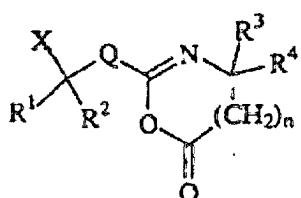
[0092] Ein Infrarotspektrometer des Typs ReactIR 1000 (ASI Applied Systems, Millersville, MD) wurde mit einer Silicium-ATR-Sonde ausgestattet, um IR-Spektren in Echtzeit und in-situ bereitzustellen. Die Daten wurden verarbeitet, um die kinetischen Parameter des Systems zu erhalten. Das Verfahren gleicht einer herkömmlichen Polymerisation im Labormaßstab mit Ausnahme der Einbringung einer IR-Sonde in die Lösung. Das IR-Spektrometer tastete die Lösung bei eingestellten Intervallen ab und speicherte die Daten, um quantitative Daten in Verbindung mit dem Erscheinen und Verschwinden von verschiedenen Spezies zu erhalten. Auch zeigen die Spektren, dass das Azlacton nicht ringgeöffnet wurde und reaktiv blieb. Insbesondere ist die Intensität der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungs-Dehnungsvibration in acrylatverwandten Monomeren direkt proportional zu der Konzentration des Monomers in Lösung. Folglich kann das Aufzeichnen der Intensität gegen die Zeit kinetische Information über eine Vinylpolymerisation bereitstellen.

[0093] In einem Dreihalsreaktionsgefäß mit einem Volumen von 250 ml, ausgestattet mit einer manuellen Rührung, N₂-Einlässen und -Auslässen und einem Thermoelement und einer IR-Sonde wurden Methylmethacrylat (26,4 g), 2-Bromdimethylazlacton (1,153 g), Toluol (26,4 g) und Bpy (2,1 g) gerührt und für eine Dauer von 30 Minuten mit N₂ gespült. Die Lösung wurde auch auf 70 °C über ein Ölbad, betrieben durch ein J-Kem-Digitaltemperatursteuergerät, erwärmt. Ein anfänglicher IR-Scan wurde als Ausgangspunkt der Reaktion verwendet. CuCl (0,4953 g), gelagert und eingewogen in einer inerten Atmosphäre, wurde, sofort nachdem das Spektrum komplett war, zugesetzt.

[0094] Die Intensität des Vinylpeaks bei 1.640 cm⁻¹ wurde bei Intervallen von 30 Sekunden bis 5 Minuten über eine Gesamtreaktionszeit von 8 Stunden überwacht. Eine graphische Darstellung von ln (M₀/M) gegen die Zeit (wobei M₀ die anfängliche Konzentration von Monomer und M die Konzentration am Zeitpunkt t ist), für Daten außerhalb von 340 Minuten ergab eine gerade Linie mit R² = 0,9998. Jenseits dieses Punkts ist die Reaktion >95 vollständig. Dies weist darauf hin, dass die Polymerisation im Monomer erster Ordnung ist.

Patentansprüche

1. Initiator für eine kontrollierte Radikalpolymerisation, umfassend:
a) eine Verbindung der Formel



wobei X Cl, Br oder eine Pseudohalogengruppe ist;

R¹ und R² jeweils unabhängig ausgewählt sind aus X, H, einer Alkylgruppe, einer Cycloalkylgruppe, einer heterocyclischen Gruppe, einer Arylgruppe und einer Arylgruppe oder R¹ und R², zusammen mit dem Kohlenstoff, an den sie gebunden sind, einen carbocyclischen Ring bilden;

R³ und R⁴ jeweils unabhängig ausgewählt sind aus einer Alkylgruppe, einer Cycloalkylgruppe, einer Arylgruppe, einer Arylgruppe, oder R³ und R⁴, zusammen mit dem Kohlenstoff, an den sie gebunden sind, einen carbocyclischen Ring bilden;

Q eine Verknüpfungsgruppe ist, ausgewählt aus einer kovalenten Bindung, (-CH₂-)_o, -CO-O-(CH₂)_o-, -CO-O-(CH₂CH₂O)_o-, -CO-NR⁶-(CH₂)_o-, -CO-S-(CH₂)_o-, wobei o 1 bis 12 ist und R⁶ H, eine Alkylgruppe, eine Cycloalkylgruppe, eine Arylgruppe, eine heterocyclische Gruppe oder eine Arylgruppe ist;

und

n 0 oder 1 ist.

2. Initiatorsystem für eine kontrollierte Radikalpolymerisation, umfassend:

a) den Initiator nach Anspruch 1 und

b) eine Übergangsmetallverbindung, die an einem reversiblen Redoxzyklus teilnimmt.

3. Initiatorsystem nach Anspruch 2, wobei die Übergangsmetallverbindung die Formel [ML_p]ⁿ⁺A⁻ aufweist, wobei

M ein Übergangsmetall ist,

L ein Ligand ist,

A ein Anion ist,

n eine ganze Zahl von 1 bis 7 ist und

p eine ganze Zahl von 1 bis 9 ist.

4. Initiatorsystem nach Anspruch 3, wobei das Übergangsmetall ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Cu(I), Fe(II), Ru(II) und Ni(II).

5. Initiatorsystem nach Anspruch 3, wobei der Ligand ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:

- i. einem Al-, B-, N-, O-, P-, oder Senthaltenden Liganden, der über eine σ-Bindung an das Übergangsmetall koordiniert,
- ii. einem Kohlenstoff-enthaltenden Liganden, der über eine n-Bindung an das Übergangsmetall koordiniert, und
- iii. einem Kohlenstoff-enthaltenden Liganden, der über eine Kohlenstoff-Übergangsmetall-σ-Bindung koordiniert, aber keine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung mit einem radikalisch polymerisierbaren Monomer bildet.

6. Verfahren zur Additionspolymerisation von einem oder mehreren olefinisch ungesättigten Monomeren, umfassend:

Additionspolymerisation von einem oder mehreren olefinisch ungesättigten Monomeren unter Verwendung des Initiatorsystems nach Anspruch 2.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei der Initiator in einer Konzentration von 10⁻⁴ M bis 1 M vorhanden ist.

8. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das Molverhältnis von Initiator und Monomer(en) 10⁻⁴:1 bis 10⁻¹:1 Initiator zu Monomer(en) beträgt.

9. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das Molverhältnis von Übergangsmetallverbindung zu Initiator 0,001:1 bis 10:1 beträgt.

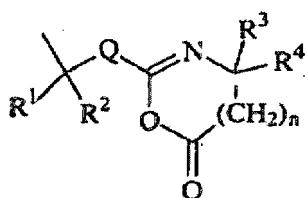
10. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das Molverhältnis von Ligand zur Übergangsmetallverbindung 0,1:1 bis 100:1 beträgt.

11. Telechelisches (Co)Polymer, das polymerisierte Einheiten von einem oder mehreren radikalisch (co)polymerisierbaren Monomeren, eine erste Azlacton-Endgruppe und eine zweite Endgruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Cl⁻, Br⁻ und einem Pseudohalogenen, umfasst.

12. (Co)Polymer nach Anspruch 11, das die Struktur Az-(M¹)_x(M²)_x-(M³)_x...-(M^Ω)_x-X aufweist, wobei X Cl, Br oder eine Pseudohalogengruppe ist;

M¹ bis M^Q jeweils Polymerblöcke aus Monomereinheiten sind, die von radikalisch (co)polymerisierbaren Monomereinheiten abgeleitet sind, welche einen durchschnittlichen Polymerisationsgrad x aufweisen, jedes x unabhängig ist und

Az eine Azlactongruppe der Formel:



ist,

wobei R¹ und R² jeweils unabhängig ausgewählt sind aus X, H, einer Alkylgruppe, einer Cycloalkylgruppe, einer heterocyclischen Gruppe, einer Arenylgruppe und einer Arylgruppe oder R¹ und R², zusammen mit dem Kohlenstoff, an den sie gebunden sind, einen carbocyclischen Ring bilden; R³ und R⁴ jeweils unabhängig ausgewählt sind aus einer Alkylgruppe, einer Cycloalkylgruppe, einer Arylgruppe, einer Arenylgruppe, oder R₃ und R₄, zusammen mit dem Kohlenstoff, an den sie gebunden sind, einen carbocyclischen Ring bilden; Q eine Verknüpfungsgruppe, ausgewählt aus einer kovalenten Bindung, (-CH₂-)_o, -CO-O-(CH₂)_o, -CO-O-(CH₂CH₂O)_o, -CO-NR⁶-(CH₂)_o, -CO-S-(CH₂)_o, ist, wobei o 1 bis 12 ist und R⁶ H, eine Alkylgruppe, eine Cycloalkylgruppe, eine Arenylgruppe, eine heterocyclische Gruppe oder eine Arylgruppe ist; und n 0 oder 1 ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen