(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 05 978 T2** 2007.06.14

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 581 562 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 05 978.3**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US03/41104**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 814 933.2**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/060928**
(86) PCT-Anmeldetag: **23.12.2003**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **22.07.2004**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **05.10.2005**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **07.06.2006**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **14.06.2007**

(51) Int Cl.[8]: ***C08F 2/24*** (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

437542 P	**31.12.2002**	**US**
721718	**25.11.2003**	**US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, IT

(73) Patentinhaber:
The Goodyear Tire & Rubber Co., Akron, Ohio, US

(74) Vertreter:
derzeit kein Vertreter bestellt

(72) Erfinder:
PARKER, Kenton, Dane, Massillon, OH 44646, US;
FEHER, James, Frank, Copley, OH 44321, US;
MAHADEVAN, Viswanath, Cuyahoga Falls, OH 44321, US

(54) Bezeichnung: **KONTROLLIERTE POLYMERISATION**

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 eingelegt, 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

Gebiet der Erfindung

[0001] Diese Erfindung betrifft Verfahren und Zusammensetzungen zur kontrollierten Polymerisation in einem Emulsionssystem unter einer breiten Spanne von Bedingungen und mit einer breiten Spanne von Monomeren. Diese Erfindung betrifft auch Verfahren zur Herstellung von Emulsionssystemen. Weiterhin betrifft diese Erfindung auch Polymere und Copolymere, die mit solchen Systemen hergestellt werden können.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Synthetische Polymere sind eine breite Familie von Materialien mit einem bemerkenswerten Anwendungsbereich. Die grundlegenden Bausteine für Polymere werden Monomere genannt, und es sind zahlreiche Verfahren erdacht worden, um Polymere aus Monomeren herzustellen. Die frühesten Versuche zur Herstellung von Polymeren konzentrierten sich auf die Steuerung der Molekularformeln von Polymeren und das Herstellen nützlicher Materialien aus leicht verfügbaren chemischen Grundstoffen. Beim Voranschreiten des Gebiets wurde die Bedeutung der Molekularstruktur beim Diktieren vieler Polymereigenschaften deutlich, und Techniken zur Steuerung der Molekularstrukturen von Polymeren begannen aufzutauchen. Sowohl die Anzahl von Techniken als auch deren Fähigkeit, strukturelle Kontrolle auf Molekularniveau zu erzielen, sind in den vergangenen zwei Jahrzehnten beträchtlich angestiegen. Es wird erwartet, dass dieser Trend sich fortsetzt, da die meisten Gebiete von Wissenschaft und Technik sich in steigendem Maße darauf konzentrieren, die Struktur und Eigenschaften von Materialien auf einer Größenskala zu steuern, die von einigen Nanometern bis zu einigen hundert Nanometern reicht.

[0003] Für synthetische Polymere werden die Molekularstrukturen meistens während des Polymerisationsprozesses gesteuert, was typischerweise die Bildung von Makromolekülen aus vielen kleineren Molekülen (z.B. Monomeren) einbezieht. Der Grad der Steuerung hängt von vielen Faktoren ab, und es besteht eine beträchtliche Debatte über die bei der Beschreibung verschiedener Formen von "kontrollierter Polymerisation" zu verwendende Nomenklatur. Es besteht jedoch ein zunehmender Konsens, dass die Verwendung des Begriffs "kontrollierte Polymerisation" zutreffend ist, wenn Prozesse beschrieben werden, woraus Polymere mit vorbestimmten Molmassen und niedrigen Polydispersitäten erhalten werden können. Polymerisation kann auch als "kontrolliert" definiert werden, wenn Nebenreaktionen auftreten, jedoch nur bis zu einem Umfang, der die Steuerung der Molekularstruktur der Polymerkette nicht beträchtlich stört. Die meisten Hauptklassen von Kettenpolymerisation, einschließlich anionischer, kationischer, ringöffnender Metathese (ROMP), Koordinations- und radikalischer Polymerisation, können unter geeigneten Bedingungen als "kontrollierte" Polymerisationsprozesse durchgeführt werden.

[0004] Ungeachtet des Prozesses ist der Schlüssel zur Erzielung der zur kontrollierten Polymerisation erforderlichen Bedingungen die Erleichterung produktiver Schritte in dem Prozess, während unerwünschte Nebenreaktionen abgehalten werden. Historisch ist dies zum Teil durch Minimieren oder Eliminieren von Wasser aus dem System vollzogen worden. Mit der Entdeckung von funktionellen Gruppen gegenüber toleranteren Katalysatoren zur Koordinationspolymerisation, Olefinmetathese und kationischen Polymerisation – sowie Verfahren zur Erzielung kontrollierter freier radikalischer Polymerisation – stellt das Vorhandensein von Wasser kein unüberwindliches Hindernis mehr dar. In der Tat verschafft der fortgesetzte Antrieb für umweltfreundlichere Fertigungsprozesse und -produkte auf Wasserbasis starke Anreize zur Entwicklung wässriger Prozesse zur kontrollierten Polymerisation. Kontrollierte Emulsionspolymerisation ist besonders attraktiv für wasserunlösliche Monomere und Polymere, und es besteht ein intensiver weltweiter Wettbewerb in sowohl akademischen als auch industriellen Kreisen in der Entwicklung praktikabler Emulsionsprozesse.

[0005] Eine Durchsicht der Literatur deutet an, dass konventionelle Emulsionspolymerisationstechniken generell für kontrollierte Polymerisation nicht gut funktionieren. In vielen Fällen sind die grundlegenden Probleme verbunden mit langsamer Initiation, gekoppelt mit langsamem Transport des "aktiven" Mittels oder dessen Vorläufers durch die Wasserphase und in die wachsenden Polymerteilchen. Um diese Probleme zu umgehen, haben viele Gruppen neuere Techniken zur Erzielung besserer Emulsionen und rascherer Raten angewendet. Die üblichste Technik ist "Miniemulsion". Bei dieser Technik wird eine vorgeformte konventionelle Emulsion aus Monomer(en), grenzflächenaktivem Stoff, einem hydrophoben Stoff und Wasser unter hohen Scherbedingungen mit einem Homogenisierapparat oder Ultraschalltrichter behandelt, um viel feinere, eigenstabilisierte Tröpfchen herzustellen. Die feinen Tröpfchen werden zum Ort der Polymerisation, wodurch die Notwendigkeit des Transports durch die Wasserphase umgangen wird. Die zwei Hauptnachteile der Miniemulsionstechnik sind: (1) der Bedarf an spezialisierter und kostspieliger Ausrüstung, und (2) die Nutzung eines hydrophoben

Stoffs (z.B. Hexadecan), was für viele potentielle Anwendungen nicht wünschenswert ist.

[0006] Eine zweite Technik zum Produzieren feiner Tröpfchen ist "Mikroemulsion", welche typischerweise anfängliche Monomertröpfchen im Bereich von 5 nm und endgültige Polymerteilchen im Bereich von 30–40 nm produziert. Diese Technik erfordert üblicherweise sehr große Mengen an grenzflächenaktivem Stoff, und sie wird selten zur kontrollierten Polymerisation verwendet, da die Menge an grenzflächenaktivem Stoff oft der Menge vorhandenen Monomers gleichkommt oder diese überschreitet.

[0007] Eine dritte Technik zur Erzielung kontrollierter Emulsionspolymerisation nutzt einen Saatprozess zur Initiation der Polymerisation. Bei dieser Technik wird eine Fraktion des Monomers zuerst mit Initiator, Kontrollmittel, Wasser und grenzflächenaktivem Stoff gemischt. Diese Kombination wird vermischt und man lässt sie für eine Zeitspanne reagieren, bevor zusätzliches Monomer zugesetzt wird. Die Absicht der ersten Stufe ist es, dem Initiator zu gestatten, "lebende" Oligomere oder "Samen" unter Bedingungen, wo das Verhältnis von grenzflächenaktivem Stoff zu Monomer relativ groß ist (d.h. Mikroemulsion), zu bilden. Obwohl diese Technik gegenüber Miniemulsion einige Vorteile aufweist, da sie keinen hydrophoben Stoff oder spezialisierte Maschinenausstattung erfordert, löst sie jedoch nicht die mit der Verwendung kontrollierter Polymerisationstechnologien in Emulsion verbundenen grundlegenden Probleme, wie etwa langsame Initiation oder lange Reaktionszeiten, im Vergleich zu Lösungsreaktionen.

[0008] Bei der Einschätzung dieser Situation ist das, was für praktikable Emulsionsprozesse auf Basis kontrollierter Polymerisationstechnologie erforderlich scheint, ein Verfahren zur: (1) Herstellung stabiler Emulsionen ohne hydrophobe Stoffe oder spezielle Maschinenausstattung; (2) Nutzung konventioneller grenzflächenaktiver Stoffe und Seifengehalte; (3) Bewirkung rascher Initiation und Kettenwachstum; und (4) Erzielung vollständiger Umsetzung innerhalb einer vernünftigen Zeitspanne.

Zusammenfassung der Erfindung

[0009] Diese Erfindung verschafft ein allgemeines Verfahren zur Erzielung kontrollierter Polymerisation von Monomeren in Emulsion durch alle Hauptkettenpolymerisationsmechanismen, einschließlicher freier radikalischer, kohlenstoffkationischer, anionischer, ringöffnender Metathese- und Koordinationspolymerisation. Diese Erfindung verschafft daher Zugang zu einer breiten Vielfalt resultierender Polymere, die von Homopolymeren und zufallsverteilten Copolymeren bis zu Blockcopolymeren mit komplexen Architekturen (z.B. hyperverzweigt, Bürsten, Kern-Hülle, Sterne) reichen. Es ist somit ein Gegenstand dieser Erfindung, einen kontrollierten Polymerisationsprozess zu verschaffen, der das Polymerisieren einer breiten Spanne von Monomeren allein oder gemeinsam in Emulsion gestattet.

[0010] Die Verfahren dieser Erfindung ermöglichen den Zugang zu einem vollständigen Bereich von Initiatoren und Mitteln für kontrollierte Polymerisation, einschließlich Initiatoren und Kontrollmitteln, die ansonsten weniger effektiv für einen Prozess auf Wasserbasis erscheinen könnten. Dies wird erzielt durch das Kombinieren grundlegender Prinzipien kontrollierter Polymerisation mit einem neuen Prinzip zur Mikroemulgierung, das von russischen Forschern in einem rezenten Artikel (Russ. Chem. Rev. 2001, 70, 791) beschrieben wurde. Soweit uns bekannt ist, ist diese Kombination von Techniken nie zuvor berichtet worden. Die vorliegende Erfindung verschafft ein einfaches, vielseitig anwendbares und hocheffizientes Verfahren zur Erzielung kontrollierter Polymerisation in Emulsion, ohne auf Miniemulsionstechniken, Mikroemulsionstechniken, die große Mengen an grenzflächenaktivem Stoff erfordern, oder Mehrschritt-Saatprozesse zurückzugreifen, um stabile Emulsionen herzustellen.

[0011] Die vorliegende Erfindung offenbart einen Emulsionsprozess, welcher umfasst: (1) Herstellen eines wässrigen Polymerisationsmediums, das besteht aus (a) zumindest einem Monomer, (b) einem Polymerisationskontrollmittel, und einem Emulgator, wobei der Emulgator in situ innerhalb des wässrigen Polymerisationsmediums hergestellt wird; und (2) Initiieren der Polymerisation besagten Monomers innerhalb des wässrigen Polymerisationsmediums. Das Kontrollmittel kann ein Mittel zur kontrollierten freien radikalischen Polymerisation durch alle Hauptmechanismen sein, einschließlich reversiblem Additions-Fragmentations-Transfer (RAFT), nitroxidvermittelter Polymerisation (NMP), Atomtransfer-radikalischer Polymerisation (ATRP) und degenerativem Transfer (DT).

[0012] Kontrollmittel für verwandte kontrollierte freie radikalische Polymerisationsprozesse, wie etwa Diphenylethylen(DPE)-vermittelte Polymerisation und Xanthat-basierter RAFT (MADIX) können ebenfalls verwendet werden. Das Kontrollmittel kann auch ein Mittel zur Polymerisation durch nicht-radikalische Mechanismen sein, wie etewa kationische, anionische, ringöffnende Methathese (ROMP), azyklische Dienmetathese (ADMET)

und Koordinationspolymerisation. Das Kontrollmittel kann direkt zu dem Reaktionsgemisch zugesetzt oder in situ generiert werden.

[0013] Ein wichtiger Aspekt dieser Erfindung ist in situ-Erzeugung (Russ. Chem. Rev. 2001, 70, 791) des Emulgiermittels durch Reaktion eines in organischem Lösungsmittel löslichen latenten grenzflächenaktiven Stoffs und eines wasserlöslichen Aktivators für grenzflächenaktiven Stoff in einem wässrigen Medium in Gegenwart wenigstens eines Monomers, wobei das Monomer eine begrenzte Löslichkeit in Wasser hat. Das Emulgiermittel kann ein anionischer grenzflächenaktiver Stoff, ein kationischer grenzflächenaktiver Stoff, ein nicht-ionischer grenzflächenaktiver Stoff oder eine Kombination dieser grenzflächenaktiven Stoffe sein. Eine breiter Bereich chemischer Reaktionen, einschließlich Säure-Base-Neutralisierung, Hydrolyse, nukleophiler Addition und Substitution, können verwendet werden, um Emulgiermittel in situ aus einer breiten Spanne von Kombinationen latenter grenzflächenaktiver Stoffe/Aktivatoren für grenzflächenaktive Stoffe herzustellen.

[0014] Die vorliegende Erfindung enthüllt weiterhin einen Emulsionspolymerisationsprozess, welcher umfasst: (1) Herstellen eines wässrigen Polymerisationsmediums, das besteht aus (a) wenigstens einem Monomer, (b) einem Polymerisationskontrollmittel, und einem Emulgiermittel, wobei das Emulgiermittel in situ innerhalb des wässrigen Polymerisationsmediums hergestellt wird; und (2) Initiieren der Polymerisation besagten Monomers innerhalb des wässrigen Polymerisationsmediums.

[0015] Andere Aspekte dieser Erfindung werden den Fachleuten in der Technik bei Durchsicht dieser Beschreibung, der Zeichnungen und Beispiele deutlich sein.

[0016] Die vorliegende Erfindung offenbart auch einen Emulsionspolymerisationsprozess, welcher umfasst: (1) Herstellen einer Monomerlösung, die besteht aus (a) zumindest einem Monomer, (b) einer korrespondierenden Säure eines grenzflächenaktiven Stoffs mit einem pK_a von weniger als 14, und (c) einem Mittel für kontrollierte freie radikalische Polymerisation; (2) Herstellen eines wässrigen Mediums, das besteht aus (a) Wasser, und (b) einer korrespondierenden Base einer schwachen Säure, wobei der pK_b der Base weniger als 14 beträgt; und (3) Mischen der Monomerlösung mit dem wässrigen Medium unter Bedingungen, die zu der in situ-Bildung eines Emulgators führen, und (4) Initiieren von freier radikalischer Polymerisation.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0017] Die vorliegende Erfindung ist auf einen Prozess zur kontrollierten Polymerisation in einem Emulsionssystem gerichtet. Die Kontrolle wird durch Verwendung eines "Kontrollmittels" erzielt, das den Reaktionsweg und daraus resultierende kinetische Verhalten von Polymerisationsprozessen vom "lebenden" Typ verschafft. Innerhalb der Chemiegemeinschaft besteht eine beträchtliche Debatte über die zur Beschreibung von oft "lebend" oder "kontrolliert" bzw. "gesteuert" genannten Polymerisationsreaktionen zu verwendende Nomenklatur. Der Ausdruck "lebende Polymerisation" wurde erstmals im Jahr 1956 von Szwarc (Nature 1956, 178, 1168–9) eingeführt, um anionische Kettenpolymerisation zu beschreiben, die ohne das Auftreten irreversibler Kettenbruchvorgänge, wie etwa Kettenübertragung und Kettenabbruch, vonstatten geht. Eine solche Polymerisation verschafft eine strikte Kontrolle der Polymerendgruppe und gestattet die Synthese von Blockcopolymeren mittels sequentieller Polymerisation von zwei oder mehr Monomeren. Seit damals sind viele andere Kettenpolymerisationsprozesse entwickelt worden, um Blockcopolymere herzustellen. Die meisten dieser Prozesse sind nicht frei von Kettenübertragungs- oder Kettenabbruchreaktionen. Zur Unterscheidung zwischen diesen Prozessen und "lebender" Polymerisation, wie von Szwarc definiert, wurden Begriffe wie "kontrollierte", "pseudo-lebende", "quasi-lebende" und "kontrollierte/lebende" Polymerisation eingeführt. Der Begriff "kontrolliert" wird hierin verwendet, um alle Polymerisationsprozesse zu beschreiben, aus denen Polymere mit vorbestimmten Molmassen und niedrigen Polydispersitäten erhalten werden können.

[0018] Wie hierin verwendet, ist beabsichtigt, dass der Ausdruck "gekennzeichnet durch die Formel" nicht einschränkend ist und auf dieselbe Weise verwendet wird, auf die "umfassend" üblicherweise verwendet wird. Der Begriff "unabhängig ausgewählt" wird hierin verwendet, um anzudeuten, das die Auswahl identisch oder unterschiedlich sein kann. Im Fall von R-Gruppen beispielsweise deutet der Begriff "unabhängig ausgewählt" an, dass die R-Gruppen (z.B. R^1, R^2, R^3) identisch (z.B. können R^1, R^2 und R^3 allesamt substituierte Alkylgruppen sein) oder unterschiedlich (z.B. können R^1 und R^2 substituierte Alkylgruppen sein und kann R^3 eine Arylgruppe sein). Wenn nicht anders spezifiziert, wird eine genannte R-Gruppe die Struktur haben, welche in der Technik als R-Gruppen mit dieser Benennung entsprechend anerkannt sind. Zu Illustrationszwecken sind hierin repräsentative R-Gruppen definiert. Es ist beabsichtigt, dass diese Definitionen die den Fachleuten in dieser Technik bekannten Definitionen ergänzen und illustrieren.

[0019] Der Begriff "Alkyl" wird hierin verwendet, um sich auf ein verzweigtes oder unverzweigtes, gesättigtes oder ungesättigtes azyklisches Kohlenwasserstoffradikal zu beziehen. Typische Alkylradikale umfassen beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, 2-Propenyl (oder Allyl), n-Butyl, i-Butyl, t-Butyl (oder 2-Methylpropyl), Pentyl, Hexyl, Vinyl (oder Alkenyl), Alkynyl, usw. In bestimmten Ausführungen haben Alkyle zwischen 1 und 200 Kohlenstoffatome oder 1 bis 50 Kohlenstoffatome oder 1 bis 20 Kohlenstoffatome.

[0020] Der Begriff "Cycloalkyl" bezieht sich auf ein gesättigtes oder ungesättigtes zyklisches nichtaromatisches Kohlenwasserstoffradikal mit einem Einzelring oder mehreren kondensierten oder verbundenen Ringen. Geeignete Cycloalkyle umfassen beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctenyl, Bicycloheptyl usw. In bestimmten Ausführungen haben Cycloalkyle zwischen 3 und 200 Kohlenstoffatome oder 3 bis 50 Kohlenstoffatome oder 3 bis 20 Kohlenstoffatome.

[0021] "Substituiertes Alkyl" bezieht sich auf ein Alkyl, wie gerade beschrieben, worin ein oder mehrere an Kohlenstoff des Alkyls gebundene Wasserstoffatome durch eine andere Gruppe, wie etwa Halogen, Aryl, substituiertes Aryl, Cycloalkyl, substituiertes Cycloalkyl und Kombinationen davon ersetzt werden.

[0022] Geeignete substituierte Alkyle beinhalten beispielsweise Benzyl und Trifluormethyl.

[0023] "Substituiertes Cycloalkyl" bezieht sich auf ein Cycloalkyl, wie gerade beschrieben, worin ein oder mehrere an Kohlenstoff des Cycloalkyls gebundene Wasserstoffatome durch eine andere Gruppe, wie etwa Halogen, Alkyl, substituiertes Alkyl, Aryl, substituiertes Aryl, Cycloalkyl, substituiertes Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Heteroaryl, substituiertes Heteroaryl, Alkoxy, Aryloxy, Boryl, Phosphino, Amino, Silyl, Thio, Seleno und Kombinationen davon, ersetzt werden. Geeignete substituierte Cycloalkyle beinhalten 4-Methoxycyclohexyl und 4,5-Dibromcycloheptyl-4-enyl.

[0024] Der Begriff "Heteroalkyl" bezieht sich auf ein Alkyl oder ein substituiertes Alkyl, wie oben beschrieben, worin ein oder mehrere an Kohlenstoff des Alkyls gebundene Wasserstoffatome durch ein Heteroatom aus der aus N, O, P, B, S, Si, Se und Ge bestehenden Gruppe ersetzt werden. Die Bindung zwischen dem Kohlenstoffatom und dem Heteroatom kann gesättigt oder ungesättigt sein. Somit ist ein Alkyl, das mit einem Heterocycloalkyl, substituierten Heterocycloalkyl, Heteroaryl, substituierten Heteroaryl, Alkoxy, Aryloxy, Boryl, Phosphino, Amino, Imino, Silyl, Thio oder Seleno substituiert ist, innerhalb der Reichweite des Begriffs Heteroalkyl. Geeignete Heteroalkyle umfassen beispielsweise Cyano, Benzoyl, 2-Pyridyl, 2-Furyl, $Me_3SiO(CH_2)_3CH_2$, $(c\text{-}C_6H_{11})_7Si_8O_{12}(CH_2)_2CH_2$.

[0025] Der Begriff "Heterocycloalkyl" bezieht sich auf ein Cycloalkylradikal, wie beschrieben, worin jedoch ein oder mehrere oder alle Kohlenstoffatome des gesättigten oder ungesättigten zyklischen Radikals durch ein Heteroatom aus der Gruppe, bestehend aus N, O, P, B, S, Si, Se und Ge, ersetzt werden. Geeignete Heterocycloalkyle beinhalten beispielsweise Piperazinyl, Morpholinyl, Tetrahydropyranyl, Tetrahydrofuranyl, Piperidinyl und Pyrrolidinyl.

[0026] Der Begriff "substituiertes Heterocycloalkyl" bezieht sich auf Heterocycloalkyl, wie gerade beschrieben, worin jedoch ein oder mehrere Wasserstoffatome oder jedwedes Atom des Heterocycloalkyls durch eine andere Gruppe, wie etwa ein Halogen, Alkyl, substituiertes Alkyl, Aryl, substituiertes Aryl, Cycloalkyl, substituiertes Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Heteroaryl, substituiertes Heteroaryl, Alkoxy, Aryloxy, Boryl, Phosphino, Amino, Silyl, Thio, Seleno und Kombinationen davon, ersetzt werden. Geeignete substituierte Heterocycloalkylradikale beinhalten beispielsweise N-Methylpiperazinyl, 3-Dimethylaminomorpholin.

[0027] Der Begriff "Aryl" bezieht sich auf einen aromatischen Substituenten, der ein einzelner Aromatenring oder mehrere Aromatenringe, die zusammengeschmolzen, kovalent gekoppelt oder an eine gemeinsame Gruppe, wie etwa einen Methylen- oder Ethylenanteil, gekoppelt sein können. Die gemeinsame Kopplungsgruppe kann auch ein Carbonyl, wie in Benzophenon, oder ein Heteroatom sein, wie Sauerstoff im Fall von Diphenylether oder Stickstoff im Fall von Diphenylamin. Der Aromatenring bzw. die Aromatenringe können unter anderem Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, Diphenylether, Diphenylamin und Benzophenon umfassen. In bestimmten Ausführungen haben Aryle zwischen 1 und 200 Kohlenstoffatome oder 1 bis 50 Kohlenstoffatome oder 1 bis 20 Kohlenstoffatome.

[0028] Der Begriff "substituiertes Aryl" bezieht sich auf Aryl, wie gerade beschrieben, worin ein oder mehrere an beliebige Kohlenstoffatome gebundenes Wasserstoffatom ersetzt werden durch ein oder mehrere funktionelle Gruppen, wie etwa Alkyl, substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, substituiertes Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, substituiertes Heterocycloalkyl, Halogen, halogeniertes Alkyl (z.B. CF_3), Hydroxy, Amino, Phosphino, Alkoxy, Ami-

no, Thio und sowohl gesättigte als auch ungesättigte zyklische Kohlenwasserstoffe, die an den bzw. die Aromatenring(e) gebunden sind, kovalent gekoppelt oder an eine gemeinsame Gruppe gekoppelt sind, wie etwa einen Methylen- oder Ethlyenanteil. Die Koppelgruppe kann auch ein Carbonyl sein, wie etwa in Cyclohexylphenylketon. Spezifische Beispiele substituierter Aryle umfassen Perfluorophenyl, Chlorophenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 2,6-Diisopropylphenyl und dergleichen.

[0029] Der Begriff "Heteroaryl" bezieht sich auf Aromatenringe, worin ein oder mehrere Kohlenstoffatome des bzw. der Aromatenring(e) durch ein Heteroatom bzw. Heteroatome wie etwa Stickstoff, Sauerstoff, Bor, Selen, Phosphor, Silikon oder Schwefel ersetzt sind. Heteroaryl bezieht sich auf Strukturen, die ein einzelner Aromatenring, mehrfache(r) Aromatenring(e), oder ein oder mehrere an einen oder mehr Nicht-Aromatenring(e) gekoppelte Aromatenring(e) sein können. In Strukturen mit Mehrfachringen können die Ringe miteinander verschmolzen, kovalent gekoppelt oder an eine gemeinsame Gruppe gekoppelt sein, wie etwa einen Methylen- oder Ethylenanteil. Die gemeinsame Koppelgruppe kann auch ein Carbonyl sein, wie in Phenylpyridylketon. Wie hierin verwendet, sind Ringe wie etwa Thiophen, Pyridin, Isoxazol, Phthalimid, Pyrazol, Indol, Furan usw. oder benzo-verschmolzene Analoga dieser Ringe durch den Begriff "Heteroaryl" definiert.

[0030] Der Begriff "substituiertes Heteroaryl" bezieht sich auf Heteroaryl, wie gerade beschrieben, einschließlich solcher, worin eine oder mehrere Wasserstoffatome an jedwedem Atom des Heteroarylanteils durch eine andere Gruppe, wie etwa Halogen, Alkyl, substituiertes Alkyl, Aryl, substituiertes Aryl, Heteroaryl, substituiertes Heteroaryl, Alkoxy, Aryloxy, Boryl, Phosphino, Amino, Silyl, Thio, Seleno und Kombinationen davon, ersetzt werden. Geeignete substituierte Heteroarylradikale umfassen beispielsweise 4-N,N-Dimethylaminopyridin.

[0031] Der Begriff "Alkoxy" bezieht sich auf das OZ'-Radikal, wo Z' aus der Gruppe gewählt ist, bestehend aus Alkyl, substituiertem Alkyl, Cycloalkyl, substituiertem Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, substituiertem Heterocycloalkyl, Silylgruppen und und Kombinationen davon, wie hierin beschrieben. Geeignete Alkoxyradikale umfassen beispielsweise Methoxy-, Ethoxy-, Benzyloxy-, t-Butoxyradikale und dergleichen. Ein verwandter Begriff ist "Aryloxy", wobei Z' aus der Gruppe gewählt ist, bestehend aus Aryl, substituiertem Aryl, Heteroaryl, substituiertem Heteroaryl und Kombinationen davon. Beispiele geeigneter Aryloxyradikale umfassen Phenoxy, substituiertes Phenoxy, 2-Pyridinoxy, 8-Chinalinoxy und dergleichen.

[0032] Der Begriff "Silyl" bezieht sich auf das $-SiZ^1Z^2Z^3$-Radikal, wo jedes von Z^1, Z^2 und Z^3 unabhängig aus der aus Wasserstoff, Halogen, Alkyl, substituiertem Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, heterozyklischem Radikal, Aryl, substituiertem Aryl, Heteroaryl, substituiertem Heteroaryl, Alkoxy, Aryloxy, Amino, Silyl und Kombinationen davon bestehenden Gruppe gewählt ist.

[0033] Der Begriff "Boryl" bezieht sich auf die $-BZ^1Z^2$-Gruppe, wo jedes von Z^1 und Z^2 unabhängig aus der aus Wasserstoff, Halogen, Alkyl, substituiertem Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, heterozyklischem Radikal, Aryl, substituiertem Aryl, Heteroaryl, substituiertem Heteroaryl, Alkoxy, Aryloxy, Amino, Silyl und Kombinationen davon bestehenden Gruppe gewählt ist.

[0034] Der Begriff "Phosphino" bezieht sich auf die Gruppe PZ^1Z^2, wo jedes von Z^1 und Z^2 unabhängig aus der aus Wasserstoff, Halogen, Alkyl, substituiertem Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, heterozyklischem Radikal, Aryl, substituiertem Aryl, Heteroaryl, substituiertem Heteroaryl, Alkoxy, Aryloxy, Amino, Silyl und Kombinationen davon bestehenden Gruppe gewählt ist.

[0035] Der Begriff "Amino" bezieht sich auf die Gruppe $-NZ^1Z^2$, wo jedes von Z^1 und Z^2 unabhängig aus der aus Wasserstoff; Alkyl, substituiertem Alkyl, Cycloalkyl, substituiertem Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, substituiertem Heterocycloalkyl, Aryl, substituiertem Aryl, Heteroaryl, substituiertem Heteroaryl, Alkoxy, Aryloxy, Amino, Silyl und Kombinationen davon bestehenden Gruppe gewählt ist.

[0036] Der Begriff "Thio" bezieht sich auf die Gruppe SZ', wo Z' aus der aus Wasserstoff, Halogen, Alkyl, substituiertem Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, heterozyklischem Radikal, Aryl, substituiertem Aryl, Heteroaryl, substituiertem Heteroaryl, Alkoxy, Aryloxy, Amino, Silyl und Kombinationen davon bestehenden Gruppe gewählt ist.

[0037] Der Begriff "Seleno" bezieht sich auf die Gruppe -SeZ', wo Z' aus der aus Wasserstoff, Halogen, Alkyl, substituiertem Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, heterozyklischem Radikal, Aryl, substituiertem Aryl, Heteroaryl, substituiertem Heteroaryl, Alkoxy, Aryloxy, Amino, Silyl und Kombinationen davon bestehenden Gruppe gewählt ist.

[0038] Der Begriff "gesättigt" bezieht sich auf den Mangel an Doppel- und Dreifachbindungen zwischen Atomen einer Radikalgruppe, wie etwa Ethyl, Cyclohexyl, Pyrrolidinyl und dergleichen.

[0039] Der Begriff "ungesättigt" bezieht sich auf das Vorhandensein von einer oder mehreren Doppel- und Dreifachbindungen zwischen Atomen einer Radikalgruppe, wie etwa Vinyl, Acetylenyl, Oxazolinyl, Cyclohexenyl, Acetyl und dergleichen.

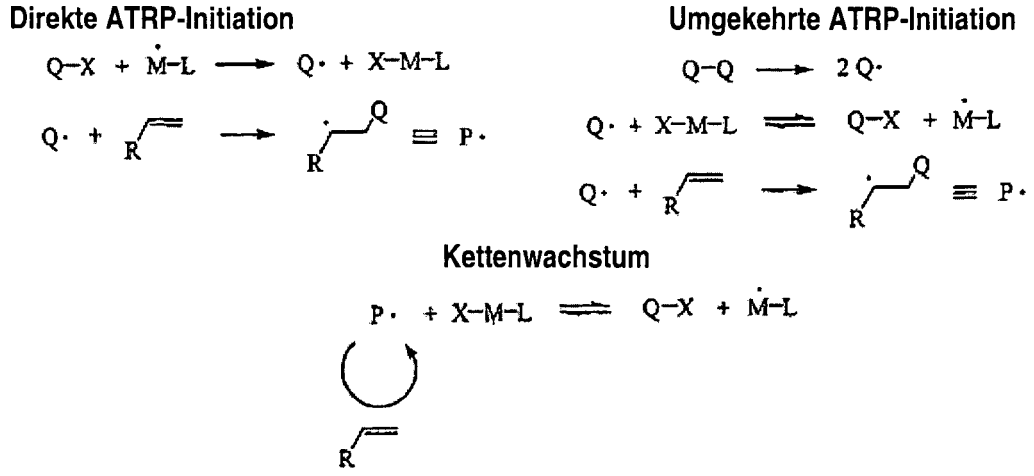
[0040] Wenn eine Bindung in eine chemische Formel ohne einen spezifischen Anteil oder spezifisches Atom am Ende eingezeichnet ist, so ist beabsichtigt, dass die standardgemäße chemische Nomenklatur befolgt wird und die Bindung eine Methylgruppe an der geeigneten Position oder einem Bindungspunkt darstellt.

[0041] Zum Zweck der Illustration werden Polymerisationen gemäß mechanistischen Ähnlichkeiten in die folgenden 10 Typen eingeordnet: Atomtransfer-Radikalpolymerisation (ATRP), Nitroxid-vermittelte Polymerisation (NMP), reversibler Additions-Fragmentationstransfer (RAFT), degenerativer Transfer (DT), anionische Polymerisation, kationische Polymerisation, Koordinationspolymerisation, ringöffnende Metathesenpolymerisation (ROMP), azyklische Dien-Metathesenpolymerisation (ADMET) und andere Polymerisationsreaktionen, welche stabile freie Radikale (SFR) einbeziehen. Es ist beabsichtigt, dass diese Kategorien und die entsprechenden Beschreibungen von Polymerisationsmechanismen spezifische Ausführungen illustrieren, und es ist nicht beabsichtigt, dass sie jedweden anderen, von den Fachleuten in der Technik anerkannten Polymerisationsmechanismus ausschließen.

Atomtransfer-Radikalpolymerisation (ATRP)

[0042] ATRP ist ein katalysierter, reversibler Redoxprozess, der kontrollierte Polymerisation mittels leicht vollziehbarer Übertragung labiler Radikaler (d.h. X) zwischen wachsenden Polymerketten (P) und einem Kontrollmittel (d.h. M-L) erzielt. Normalerweise ist das labile Radikal ein Halogenatom (d.h. X = I, Br oder Cl) und das Kontrollmittel ist eine Metall-Ligand-Kombination, die in zwei verschiedenen Oxidationszuständen stabil ist, die durch Innersphären-Elektronentransfer von X (beispielsweise M-L und X-M-L) in Bezug zueinander stehen. Kettenpolymerisation kann auf zwei Arten eingeleitet werden. Für "direkte ATRP" wird die Initiation meistens durch Reagieren eines Kontrollmittels (d.h. M-L) mit einem Initiator, der sehr labile X-Gruppen (d.h. Q-X) enthält, vollzogen. Für "umgekehrte ATRP" ist der Initiator typischerweise ein konventioneller freier radikalischer Initiator (d.h. Q-Q), und sowohl das labile Radikal (X), als auch das Kontrollmittel (M-L) werden zusammen in Form eines Metallhalidkomplexes (d.h. X-M-L) eingebracht. Die mechanistischen Schlüsselmerkmale beider ATRP-Mechanismen sind in Schema 1 illustriert. Der Stand der Technik ist regelmäßig und ausgebreitet von Matyjaszewski (Adv. Polym. Sci. 2002, 159, 1; Prog. Polym. Chem. 2001, 26, 337; Chem. Rev. 2001, 101, 2921) besprochen worden.

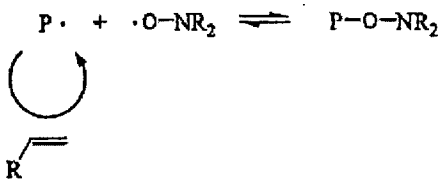
Schema 1



Nitroxid-vermittelte Polymerisation (NMP)

[0043] Die Verwendung von Nitroxiden zur Vermittlung (d.h. Steuerung) freier radikalischer Polymerisation ist extensiv entwickelt worden. Viele verschiedene Typen von Nitroxiden sind beschrieben worden und es gibt viele Verfahren zur in situ-Herstellung von Nitroxiden. Ungeachtet des Nitroxids oder seines Erzeugungsverfahrens ist das mechanistische Schlüsselmerkmal von NMP reversible Kopplung des Nitroxids (d.h. $R_2NO\cdot$) an ein

wachsendes Polymerkettenradikal (P·).

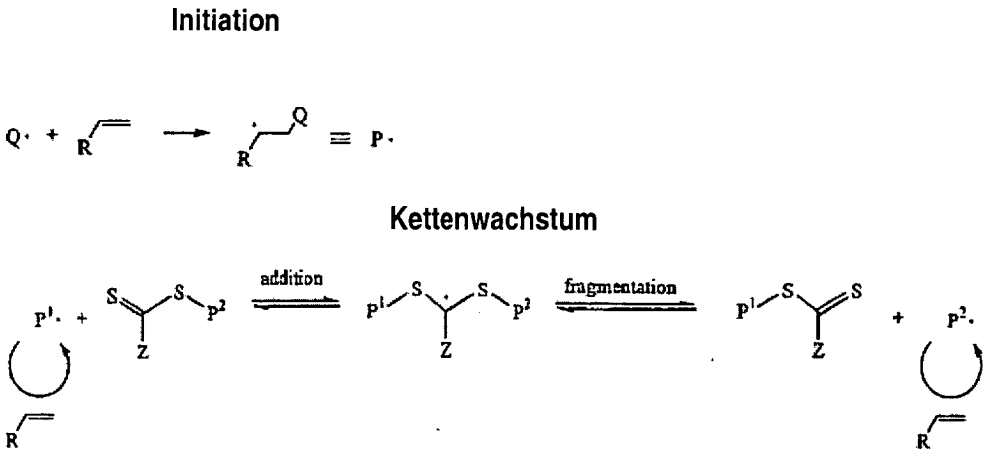


[0044] Von Solomon et al. (US-Patent 4,581,429) beschriebene frühe NMP-Verfahren berichten die Verwendung von Alkoxyaminen (d.h. R_2NOX) mit labilen O-X-Bindungen zur kontrollierten freien radikalischen Polymerisation. Das Alkoxyamin funktioniert sowohl als ein freie-Radikale-Initiator als auch eine Quelle für das Nitroxid-Kontrollmittel. Georges, et al. (US-Patent 5,401,804) verwendete freie Nitroxid-Kontrollmittel, wie etwa TEMPO (d.h. 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl-1-oxy) zur Steuerung durch konventionelle freie radikalische Initiatoren eingeleiteter freier radikalischer Kettenpolymerisation. Nesvada, et al. (US-Patent 6,262,206) und Klaerner, et al. (PCT WO 0053640) demonstrierten später, dass von Reaktionen von Nitronen mit freie-Radikale-Quellen abgeleitete Nitroxide und Alkoxyamine ebenfalls verwendet werden können. Vanhoorne, et al. (US-Patentanmeldung 2002/0165331 A1) beschreibt NMP-Verfahren auf Basis von Nitroxiden, die aus Reaktionen von Stickoxid (d.h. NO) abgeleitet waren. Der Stand der Technik für NMP ist regelmäßig und ausgebreitet besprochen worden (siehe Matyjaszewski, K. Controlled Radical Polymerization; ACS Symp. Series 685: Washington D. C., 1998).

Reversibler Additions-Fragmentationstransfer (RAFT)

[0045] Kontrollierte Polymerisation durch RAFT findet mittels raschen Kettentransfers zwischen wachsenden Polymerradikalen und schlafenden Polymerketten statt. Nach der Initiation wird das Kontrollmittel zu einem Teil der schlafenden Polymerkette. Die mechanistischen Schlüsselmerkmale von RAFT sind in Schema 2 illustriert.

Schema 2

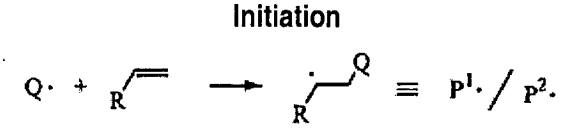


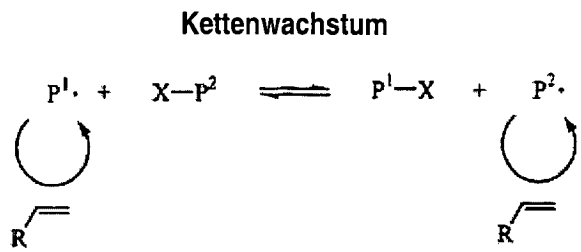
[0046] Rizzardo, et al. (PCT WO 9801478) und Lai, et al. (PCT WO 0160792) beschreiben die Verwendung von Trithiocarbonaten (Z = SR) und Dithioestern (Z = R) als Kontrollmittel. Charmot, et al. (WO 9858974) beschreiben einen gleichartigen Prozess zur makromolekularen Gestaltung mittels Austausch von Xanthaten (MADIX: Z = OR). Charmot, et al. (US-Patentanmeldung 2002/0065380) beschreibt auch die Verwendung verwandter Dithioacylhydrazone (Z = $NR(N=CR_2)$) zur kontrollierten Polymerisation mittels wahrscheinlich eines RAFT-Mechanismus. Der Stand der Technik für RAFT ist regelmäßig und extensiv besprochen worden.

[0047] Bei der RAFT-Polymerisation produziert ein Initiator ein freies Radikal, das anschließend mit einem polymerisierbaren Monomer reagiert. Das Monomerradikal reagiert mit anderen Monomeren und breitet sich aus, um eine Kette zu bilden, die mit einem Kontrollmittel, wie etwa einem Dithioester, reagieren kann. Das Kontrollmittel kann fragmentieren, wobei es entweder R· bildet, das mit einem anderen Monomer reagieren wird, das eine neue Kette bilden wird oder das fortfahren wird, sich auszubreiten. In der Theorie wird das Kettenwachstum sich fortsetzen, bis kein Monomer übrig ist und ein Kettenabbruchschritt stattfindet. Nachdem die erste Polymerisation abgelaufen ist, kann unter bestimmten Umständen dem System ein zweites Monomer zugesetzt werden, um ein Blockcopolymer zu bilden. Eine solche Technik kann auch angewandt werden, um Multiblock-, Pfropf-, Stern-, Gradienten- und endfunktionelle Polymere zu bilden.

Degenerativer Transfer (DT)

[0048] Bei degenerativem Transfer findet die kontrollierte Polymerisation mittels direkten Austauschs eines Atoms oder Gruppe zwischen sich ausbreitenden Makroradikalengruppen (d.h. P^1 und P^2) statt. Das Kontrollmittel, das typischerweise ein Organylhalid mit labilen C-X-Bindungen (z.B. n-$C_6F_{13}I$, α-Brom- oder Iodester) ist, verschafft das Atom oder die Gruppe, die für DT erforderlich ist (d.h. X).





[0049] Matyjaszewski, et al. (Macromolecules, 1995, 28, 2093 und Macromolecules, 1995, 28, 8051) beschreiben die Verwendung von Alkyliodiden für kontrollierte radikalische Polymerisation durch DT. Pouraiimady, et al. (EP-Anmeldung 0947527) beschreiben die Verwendung aktivierter Organyliodide für die Bildung wassergetragener Blockcopolymere durch kontrollierte Polymerisation. Die Verwendung von Perfluoralkyliodiden für DT, einschließlich kontrollierter Polymerisation in Miniemulsion, ist durch Farcet, et al. (Macromol. Rapid. Commun. 2000, 21, 921) und Apostolo, et al. (Macromolecules 2002, 35, 6154) beschrieben worden.

Andere Polymerisationsreaktionen, die stabile freie Radikale (SFR) einbeziehen

[0050] Ein gemeinsames Merkmal von kontrollierten freien radikalischen Polymerisationen ist die Verwendung eines Kontrollmittels zum Einbringen von Reaktionsbahnen für die reversible Bildung schlafender Polymerketten aus wachsenden Makroradikalen. Unter typischen Bedingungen wird die Gleichgewichtsposition der reversiblen Reaktion stark zu der schlafenden Spezies hin verschoben, was die Konzentration von Makroradikalen bis zu dem Punkt senkt, wo die Abschlussrate durch bimolekulare Reaktionen (beispielsweise radikalische Kombination) im Vergleich zur Kettenwachstumsrate vernachlässigbar ist. Kontrollierte Polymerisation durch ATRP, RAFT, NMP und DT sind ausgiebig studiert worden, und detaillierte Mechanismen sind für diese Systeme vorgeschlagen worden. In anderen Fällen sind die Reaktionsmechanismen nicht gut unterbaut, es ist jedoch klar, dass der Zusatz spezifischer Reagentien die reversible Bildung stabiler freier Radikale erleichtert und zu für kontrollierte freie radikalische Polymerisation charakteristischem Verhalten führt.

[0051] Ein solches Reagens ist 1,1-Diphenylethylen (DPE), das von Raether, et al. (WO 0144327, WO 0039169 und WO 0037507) als ein Additiv beschrieben worden ist, das die Kontrolle freier radikalischer Polymerisation ermöglicht. Wie anhand der Polymer-Polydispersität gemessen, beträgt der Grad an Kontrolle für DPE-kontrollierte Polymerisation weniger als das, was bei anderen kontrollierten freien radikalischen Prozessen beobachtet wird. Das DPE-Verfahren bietet jedoch praktische Vorteile gegenüber anderen Verfahren zur kontrollierten freien radikalischen Polymerisation. Raether, et al. (Macromol. Symp. 2002, 177, 25) berichtet die Verwendung von DPE zur Herstellung von Blockcopolymeren auf industriellem Maßstab und schlägt drei Mechanismen vor, um die Kontrolle mit DPE zu rationalisieren.

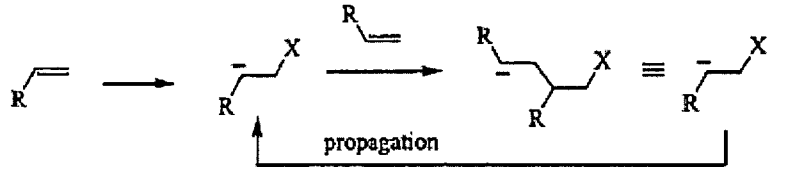
Anionische Polymerisation

[0052] Lebende anionische Polymerisation ist "kontrollierte" Polymerisation, und die mechanistischen Schlüsselmerkmale, gezeigt in Schema 3, sind in vielen Büchern (siehe Hsieh, H. L.; Quirk, R. P. Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications; Marcel Dekker: New York, 1996) und Rezensionsartikeln (siehe Hadjichristidis, N.; Pitsikalis, M.; Pispas, S.; Iatrou, H.; Chem. Rev. 2001, 101(12), 3747–3792) erörtert. Der Initiator reagiert mit Monomer, um ein anionisches Zwischenprodukt zu bilden, das in der Lage ist, mit zusätzlichem Monomer zu reagieren, um eine wachsende Polymerkette zu produzieren. Das Kontrollmittel ist normalerweise eine in situ erzeugte kationische Spezies. Obwohl die Strukturen dieser Spezies oft nicht bekannt sind, wird ihre Gegenwart zur elektrischen Neutralität benötigt und können ihre Zusammensetzungen weitrei-

chende Auswirkungen auf den Verlauf der Polymerisation haben.

Schema 3

Initiator +



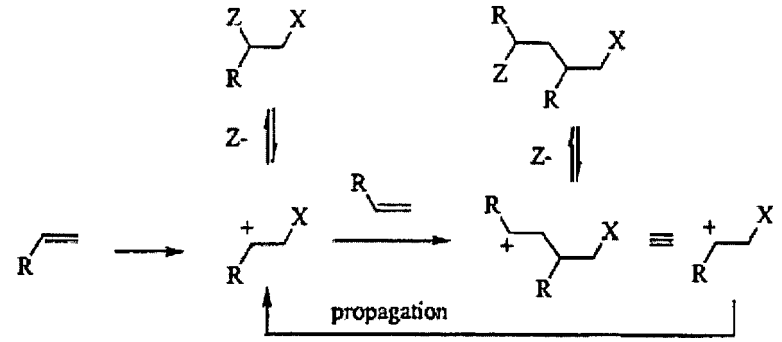
[0053] Lebende anionische Polymerisation ist ein vielseitiges Verfahren zur Herstellung von Blockcopolymeren, und es ist mit einer breiten Spanne von Monomeren, einschließlich Styrolen, Acrylaten, Epoxiden, Lactonen, Siloxanen, konjugierten Dienen und dergleichen verwendet worden. Da Wasser einen schwerwiegenden negativen Effekt auf die meisten lebenden anionischen Polymerisationen hat, erschien es viele Jahre lang unwahrscheinlich, dass anionische Polymerisation in wässrigen Medien durchgeführt werden könnte. Rezente Berichte von anionischer Polymerisation in Miniemulsion (Rehor, et al. Macromolecules, 2002, 35, 8688; Barrere, et al. Polymer, 2001, 42, 7239; Macromolecules, 2001, 34, 7276; Maitre, et al. Macromolecules, 2000, 33, 7730; Limouzin, et al. Macromolecules, 2003, 36, 667) beweisen das Gegenteil, und es ist nun berechtigt, kontrollierte anionische Polymerisation in Emulsion zu erwarten.

Kationische Polymerisation

[0054] Kontrollierte kationische Polymerisation hat viele mechanistische Ähnlichkeiten zu kontrollierter freier radikalischer Polymerisation durch ATRP, da die meisten Polymerketten zu jeder gegebenen Zeit schlafend sind. Initiierung produziert ein kationisches Zwischenprodukt, das in der Lage ist, mit zusätzlichem Monomer zu reagieren, um eine wachsende Polymerkette zu produzieren. In Konkurrenz mit dem Kettenwachstum ist reversible Addition des Kontrollmittels (d.h. Z-), das oft eine in situ erzeugte anionische Spezies ist. Das Gleichgewicht zwischen reaktiven anionischen Polymerketten und schlafenden Ketten erhält eine niedrige Konzentration reaktiver Ketten aufrecht und minimiert somit effektiv Nebenreaktionen (z.B. Kettenabbruch). Die mechanistischen Schlüsselmerkmale kontrollierter kationischer Polymerisation sind in Schema 4 illustriert.

Schema 4

Initiator +



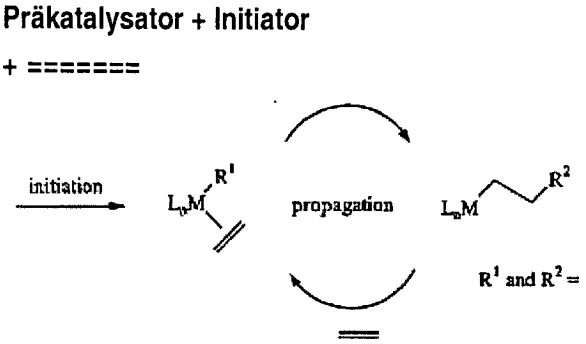
[0055] Wie dies für anionische Polymerisation der Fall ist, hat Wasser schwerwiegende negative Auswirkungen auf die meisten kationischen Kettenpolymerisationen, und viele Jahre lang erschien es unwahrscheinlich, dass kationische Kettenpolymerisation in wässrigen Medien durchgeführt werden könnte. Rezente Berichte von "lebender" kationischer Polymerisation in sowohl wässriger Lösung als auch Miniemulsion (Satoh, et al. Macromolecules, 2001, 34, 396; Macromolecules, 2000, 33, 5836; Macromolecules, 2000, 33, 4460; Macromolecules, 2000, 33, 5830; Macromolecules, 2000, 33, 5405) beweisen das Gegenteil.

Koordinationspolymerisation

[0056] Alkenpolymerisation ist eine der wichtigsten katalytischen Reaktionen in kommerzieller Anwendung,

und sie wird meistens mittels Koordinationspolymerisation vollzogen. Es bestehen zahlreiche Wege zur Initiation von Koordinationspolymerisation, jedoch produzieren alle Verfahren schließlich ein Zwischenprodukt, das in der Lage ist, Olefin in eine kovalente Bindung zwischen dem Kontrollmittel und der wachsenden Polymerkette einzufügen. Der Schlüssel-Kettenwachstumsschritt bei der Ethylenpolymerisation mittels des metallkatalysierten Cossee-Mechanismus ist in Schema 5 dargestellt. Dieser klassische Mechanismus für Koordinationspolymerisation von Olefinen und Acetylenen ist in vielen Büchern besprochen worden (siehe: Chien, Coordination Polymerization, Academic Press: New York, 1975), und Entwicklungen auf dem Gebiet werden regelmäßig rezensiert. (Siehe: Ittel, et al. Chem. Rev. 2000, 100, 1169).

Schema 5



R^1 und R^2 = wachsende Polymerkette

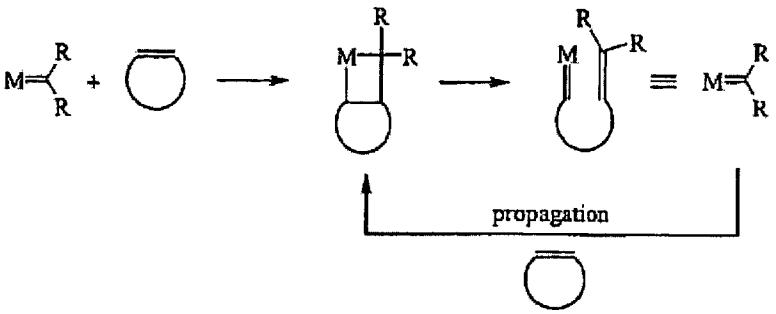
[0057] Zusätzlich zu dem Cossee-Mechanismus sind mehrere andere Mechanismen für Koordinationspolymerisation identifiziert worden. Beispielsweise bezieht der Rooney-Green-Mechanismus die Bildung von Metallacyclobutanen ein (siehe Turner und Schrock, J. Am. Chem. Soc., 1982, 104, 2331), und man glaubt, dass die Koordinationspolymerisation konjugierter Diene mittels pi-Allyl-Komplexen vonstatten geht.

[0058] Koordinationspolymerisation kann unter einer breiten Spanne von Bedingungen vollzogen werden, einschließlich wässriger Emulsion und Umständen, wo kontrollierte Polymerisation zu bevorzugen ist. Rezente Artikel von Coates et al. (Angew. Chem., Int. Ausg. 2002, 41, 2236) und Gottfried, et al. (Macromolecules, 2003, 36, 3085) beschreiben kontrollierte Koordinationspolymerisation von Olefinen. Kontrollierte Copolymerisation von Alpha-Olefinen und Kohlenmonoxid werden von Yi-Chun Chen, et al. (Organometallics 2001, 20, 1285–1286 und Referenzen darin) beschrieben. Rezente Artikel von Bauers, et al. (Angew. Chem., Int. Ausg. Engl. 2002, 41, 545; Macromolecules 2003, 36, 6711) und Claverie, et al. (Prog. Polym. Sci. 2003, 28, 619) rezensieren Entwicklungen auf dem Gebiet wässriger Koordinationspolymerisation.

Ringöffnende Metathesenpolymerisation (ROMP)

[0059] Olefinmetathese ist ein vielseitiges Verfahren zum Austausch von Alkylidengruppen zwischen verschiedenen Alkenen. Die Austauschreaktion wird durch eine Vielfalt von Metallalkylidenkomplexen (d.h. M = CR_2) katalysiert, und ihr Mechanismus ist gut unterbaut. Wenn auf zyklische verformte Olefine angewendet, kann Olefinmetathese zu Ringöffnung und kontrolliertem Kettenwachstum von Polymeren mit den Merkmalen klassischer "lebender" Polymerisation führen. Der akzeptierte Mechanismus für ROMP ist in Schema 6 illustriert.

Schema 6



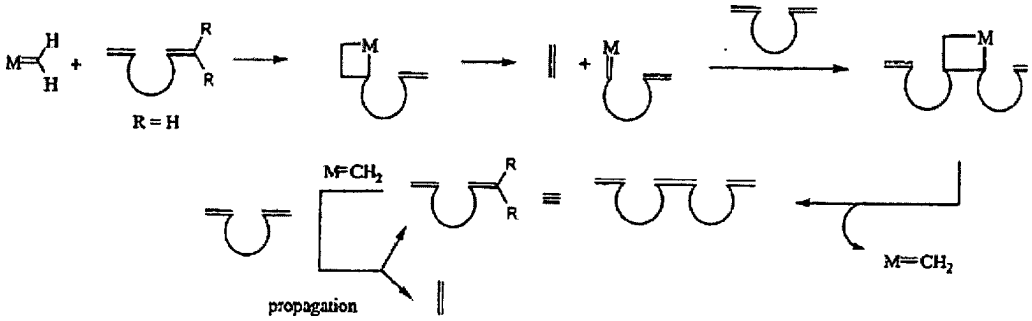
[0060] Das Kontrollmittel für ROMP ist ein Metallalkylidenkatalysator, der dem Monomer direkt zugesetzt oder in situ aus einem metallhaltigen Vorkatalysator erzeugt werden kann. Wenn ein vorgeformter Metallalkylidenkatalysator (beispielsweise M = CR_2) verwendet wird, wird ROMP spontan eingeleitet. Wenn vorgeformte Katalysatoren nicht verwendet werden, müssen die aktiven Katalysatoren in situ mittels Reaktionen metallhaltiger Vorkatalysatoren mit geeigneten Initiatoren erzeugt werden.

[0061] Die vielseitigsten Katalysatoren für ROMP sind basiert auf Gruppe 8 – Übergangsmetallalkylidenkomplexen, entwickelt von Grubbs, et al. (PCT Int. Anmeldung WO 0279127, PCT Int. Anmeldung WO 0220535, PTC Int. Anmeldung WO 0058322, PCT Int. Anmeldung WO 0056785, PCT Int. Anmeldung WO 9922865, PCT Int. Anmeldung WO 9842665, PCT Int. Anmeldung WO 9842665, PCT Int. Anmeldung WO 9821214, PCT Int. Anmeldung WO 9842665, PCT Int. Anmeldung WO 9706185, PCT Int. Anmeldung WO 9604289). Der Stand der Technik in ROMP ist regelmäßig und ausgiebig rezensiert worden. (Siehe Claverie, Prog. Polym. Sci. 2003, 28, 619; Grubbs, et al., Acc. Chem. Res. 2001, 34, 18.). Anstrengungen, Emulsions-ROMP-Systeme zu entwickeln, sind ebenfalls in der Literatur beschrieben worden (siehe Lynn, et al. J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 6601; Love, et al., J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 10103; Trnka, et al., J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 2546; Choi, et al., Angew. Chem. Int. Ausg. Engl. 2003, 42, 1743).

Azyklische Dienmetathesen(ADMET)-Polymerisation

[0062] ADMET hat viele mechanistische Ähnlichkeiten zu ROMP, und viele ROMP-Katalysatoren können für ADMET verwendet werden. Wie ROMP ist die für ADMET-Polymerisation verantwortliche chemische Reaktion durch Metallalkylidene katalysierte Olefinmetathese. Im Gegensatz zu ROMP, das Kettenpolymerisation zyklischer Monomere einbezieht, findet ADMET mittels Schrittpolymerisation linearer Monomere statt. Die mechanistischen Schlüsselmerkmale von ADMET sind in Schema 7 illustriert.

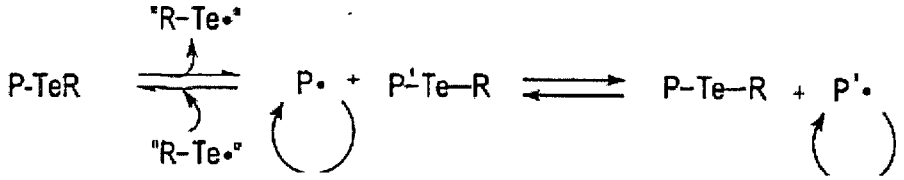
Schema 7



[0063] Im allgemeinen ist ADMET-Polymerisation weniger attraktiv als ROMP, da ein Molekül eines kleinen Olefins (z.B. Ethylen) für jedes verbrauchte Monomer produziert wird. Dieser und andere Aspekte von ADMET sind in rezenten Veröffentlichungen diskutiert (siehe Courchay, et al., Macromolecules 2003, 36, 8231, und Referenzen darin).

Organotellurium-vermittelte lebende radikalische Polymerisation (TERP)

[0064] TERP ist rezent als die neuste Klasse kontrollierter radikalischer Polymerisation aufgetaucht. Dieses System weist einige einzigartige Merkmale in Begriffen von Vielseitigkeit, Molmassenkontrollierbarkeit, Kompatibilität der funktionellen Gruppe(n) und Leichtigkeit der Polymer-Endgruppenumsetzung auf. Anders als die kontrollierten radikalischen Systeme von ATRP, NMP und RAFT, kann TERP mittels zweier miteinander wetteifernder Wege vonstatten gehen thermische Dissoziation (TD) und degenerativer Kettentransfer (DT).



[0065] Yamago et al. beschreiben den generellen Mechanismus und die Nützlichkeit des TERP-Systems in einer Reihe von Artikeln (J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 2874; J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 13666; J. Am.

Chem. Soc. 2003, 125, 8720; und Macromolecules 2003, 36, 3793).

Kontrollmittel

[0066] Kontrollierte Polymerisation erfordert das Vorhandensein eines Mittels zur Steuerung des Verlaufs der Polymerisation, während unerwünschte Nebenreaktionen, wie etwa Kettenabbruch, minimiert werden. Diese Mittel werden "Kontrollmittel" genannt, und ihre Merkmale sind stark abhängig von den Einzelheiten der Polymerisation, einschließlich des Mechanismus zur Polymerisation, den Typen der verwendeten Monomere, des Initiationstyps, des Lösungsmittelsystems, und der Reaktionsbedingungen. Viele verschiedene Typen von Kontrollmitteln sind untersucht worden. Solche Kontrollmittel sind Spezies, die ein dynamisches Gleichgewicht zwischen reaktiven (lebenden) Polymerketten und schlafenden Ketten aufrechterhalten. In manchen Ausführungsformen dieser Erfindung kann das Kontrollmittel ein Kontrollmittel zur Polymerisation durch einen freien radikalischen Mechanismus, wie etwa ATRP, NMP, DT, RAFT oder einen verwandter Mechanismus, der stabile freie Radikale einbezieht, sein. In anderen Ausführungen kann das Kontrollmittel ein Kontrollmittel zur Polymerisation durch einen Ionenmechanismus sein, wie etwa kationische oder anionische Polymerisation. Für die kontrollierte Polymerisation durch ROMP oder ADMET ist das Kontrollmittel ein Katalysator für Olefinmetathese. Im Fall kontrollierter Koordinationspolymerisation katalysiert das Kontrollmittel das Kettenwachstum durch Einbringen von Monomer in die Koordinationssphäre des Kontrollmittels.

[0067] Das Kontrollmittel kann durch viele verschiedene Verfahren in das Emulsionssystem eingebracht werden, und das bevorzugte Verfahren hängt stark von der praktizierten jeweiligen Ausführung ab. In manchen Ausführungen kann das aktive Kontrollmittel direkt in Form einer puren Verbindung oder als eine Komponente einer Lösung oder eines Gemischs dem Reaktionsgefäß zugesetzt werden. In anderen Ausführungen kann das aktive Kontrollmittel in situ aus chemischen Reaktionen, die vor, während oder nach der Emulgierung stattfinden, erzeugt werden.

[0068] Ungeachtet des zum Einbringen oder Erzeugen eines Kontrollmittels verwendeten Verfahrens bieten die für die vorliegende Erfindung geeigneten Kontrollmittel einen oder mehrere der mit "lebender" Polymerisationskinetik zusammenhängenden Nutzen. Diese Nutzen können umfassen: (1) eine lineare Abhängigkeit des Polymerisationsgrades als eine Funktion der Zeit; (2) eine lineare Abhängigkeit der zahlenmittleren Molmasse (M_n) vom Umfang der Polymerisation; (3) eine konstante Anzahl von Polymermolekülen und aktiven Zentren, die merkbar unabhängig von der Umsetzung ist; (4) eine schmale Molmassenverteilung, wobei M_w/M_n generell weniger als 4, vorzugsweise zwischen 1,1 und 2,0, und oft unter 1,5 beträgt; (5) im Wesentlichen vollständige Umsetzung von Monomer zu Polymer mit der Fähigkeit, die Polymerisation bei Zusatz von mehr Monomer fortzusetzen; (6) die Fähigkeit, Blockcopolymere durch sequentiellen Monomerzusatz herzustellen; und/oder (7) die Fähigkeit, kettenendfunktionalisierte Polymere mit hoher Ausbeute herzustellen.

Initiatoren

[0069] Alle Polymerisationsreaktionen müssen eingeleitet werden. Für manche Monomere, wie beispielsweise Styrol, kann thermische Eigeninitiation ohne die Notwendigkeit zusätzlicher Reagentien stattfinden. Für viele andere Monomere kann die Initiation durch Zusetzen eines Mittels vollzogen werden, um eine oder mehrere chemische Reaktionen auszulösen, die letztendlich ein Zwischenprodukt produzieren, das in der Lage ist, die Polymerisation zu propagieren. Diese Mittel werden oft als "Initiatoren" bezeichnet.

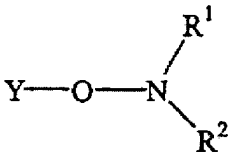
[0070] Der Typ von für die vorliegende Erfindung geeigneten Initiatoren hängt stark von den Einzelheiten der Polymerisation ab, einschließlich des Mechanismus für die Polymerisation, den verwendeten Typen von Monomeren, dem Typ des Kontrollmittels, dem Lösungsmittelsystem und den Reaktionsbedingungen. Viele verschiedene Typen von Initiatoren sind untersucht worden.

[0071] In manchen Ausführungen dieser Erfindung kann der Initiator ein Initiator zur Polymerisation durch einen freien radikalischen Mechanismus sein, wie etwa ATRP, NMP, DT, RAFT oder einen verwandten Mechanismus, der stabile freie Radikale einbezieht. Typischerweise sind geeignete Initiatoren für freie radikalische Polymerisation Reagientien oder Kombinationen von Reagentien, die in der Lage sind, freie Radikale zu produzieren. Andere Verfahren zur Herstellung von freien Radikalen, einschließlich der Aussetzung gegenüber ionisierender Strahlung (Elektronenstrahl, Röntgenstrahlung, Gammastrahlung und dergleichen), photochemische Reaktionen und Beschallung, werden den Fachleuten in der Technik als geeignete Verfahren zur Initiation freier radikalischer Polymerisation deutlich sein.

[0072] In manchen Ausführungen kann der Initiator ein Initiator für Polymerisation durch einen Ionenmecha-

nismus sein, wie etwa kationische oder anionische Polymerisation. Für kontrollierte Polymerisation durch ROMP oder ADMET kann der Initiator ein Reagens zur Herstellung von Metallalkylidenkatalysatoren zur Olefinmetathese sein. Im Fall kontrollierter Koordinationspolymerisation reagiert der Initiator typischerweise mit einem metallhaltigen Vorkatalysator, um einen aktiven Katalysator für Polymerwachstum mittels Einsetzen von Monomer in die Koordinationssphäre des Metalls herzustellen.

[0073] In manchen Ausführungen dieser Erfindung kann der Initiator eine Verbindung sein, die auch als eine Quelle für das Kontrollmittel dient. Im Fall von NMP beispielsweise kann der Initiator ein Initiator-Kontrollmitteladdukt sein, gekennzeichnet durch die Formel I:



Formel I

wobei R^1 und R^2 unabhängig aus der Gruppe gewählt sind, bestehend aus Alkyl, substituiertem Alkyl, Cycloalkyl, substituiertem Cycloalkyl, Heteroalkyl, Heterocycloalkyl, substituiertem Heterocycloalkyl, Aryl, substituiertem Aryl, Heteroaryl, substituiertem Heteroaryl und Kombinationen davon; und optionsweise R^1 und R^2 in einer Ringstruktur miteinander verbunden sind. In diesem Kontext ist Y ein Atom oder eine Gruppe von Atomen, die in der Lage sind, freie radikalische Polymerisation bei homolytischer Spaltung der Y-O-Bindung zu initiieren. Geeignete Y-Gruppen umfassen beispielsweise Alkyl, substituiertes Alkyl, Alkoxy, substituiertes Alkoxy, Cycloalkyl, substituiertes Cycloalkyl, Heteroalkyl, Heterocycloalkyl, substituiertes Heterocycloalkyl, Aryl, substituiertes Aryl, Heteroaryl und substituierte Heteroarylsubstituenten. Wenn der Initiator eine Verbindung mit der Formel I ist, so kann das Verhältnis von Kontrollmittel zu Initiator durch den Zusatz zusätzlicher freier Radikale oder Kontrollmittels aus anderen Quellen, einschließlich anderer chemischer Reaktionen, eingestellt werden.

[0074] In manchen Ausführungen dieser Erfindung kann die Initiation mittels chemischer Reaktion von Monomer mit einem Vorkatalysator, der Kontrollmittel für den Prozess verschafft, erzielt werden. Im Fall von Koordinationspolymerisation können beispielsweise vorgeformte Metallalkyl- und Metallhydridkomplexe die Polymerisation unmittelbar bei Kontakt mit Monomer initiieren. Im Fall von ROMP oder ADMET kann auch spontane Initiation der Polymerisation stattfinden, wenn beispielsweise das Kontrollmittel in Form eines aktiven Katalysators zur Olefinmetathese eingebracht wird.

[0075] Der Initiator kann durch viele unterschiedliche Verfahren in das Emulsionssystem eingebracht werden, und das bevorzugte Verfahren hängt stark von der praktizierten jeweiligen Ausführung ab. In manchen Ausführungen kann Initiator entweder in der wässrigen Phase oder der organischen Phase vor der Emulgierung vorhanden sein. In anderen Ausführungen kann der Initiator nach dem Emulgieren in das Reaktionsgefäß zugesetzt werden, oder der Initiator kann in situ aus einer oder mehreren chemischen Reaktionen, die vor, während oder nach dem Emulgierprozess stattfinden, erzeugt werden. In manchen Ausführungen kann der Initiator in zwei oder mehr Schritten zu verschiedenen Zeiten während der Polymerisation zugesetzt werden. Die Initiation der Polymerisation kann vor, während oder nach der Emulgierprozedur stattfinden.

Makro-Initiatoren und Makro-Kontrollmittel

[0076] Die vorliegende Erfindung ist breit anwendbar für kontrollierte Polymerisation in wässriger Emulsion. In manchen Ausführungen ist es zu bevorzugen, Polymer nur aus Inhaltsstoffen mit niedriger Molmasse herzustellen. Styrolpolymerisation mittels NMP kann beispielsweise mit Formelgewichten unter 400 erzielt werden. In anderen Ausführungsformen können der Initiator, das Kontrollmittel oder beide aus Verbindungen oder Mischungen von Verbindungen mit viel höheren Formelgewichten stammen. Der Begriff "Makro-Initiator" wird hierin verwendet, um Initiatoren mit höheren Formelgewicht zu beschreiben, und der Begriff "Makro-Kontrollmittel" wird hierin verwendet, um Kontrollmittel mit höherem Formelgewicht zu beschreiben.

[0077] Es sind zahlreiche Verfahren des Standes der Technik beschrieben worden zur Herstellung von Verbindungen oder Substanzen, die als Makro-Initiatoren oder Makro-Kontrollmittel für die vorliegende Erfindung geeignet wären. Bekannte Verfahren umfassen beispielsweise: (i) Pfropfen von Initiator- oder Kontrollmittelfunktionalität auf vorgeformte Polymere; (ii) stochiometrischer Abbruch einer Lösungspolymerisationsreaktion mit einem Reagens, das Endgruppen einbringt, welche in der Lage sind, Polymerisation durch einen anderen Mechanismus zu initiieren oder zu kontrollieren; und (iii) Lösungssynthese stabiler "lebender" Polymere oder Oligomere zur anschließenden Verwendung als "Samen" für andere kontrollierte Polymerisationsprozesse.

Diese und andere Verfahren zur Herstellung von Copolymeren mittels kontrollierter Polymerisation sind von Davis und Matyjaszewski (Adv. Polym. Sci. 2002, 159, 1–168) für freie radikalische Polymerisation und von Grubbs (Aqu. Phase Organometal. Catal. 1998, S. 466–76) für ROMP rezensiert worden.

[0078] Oberflächenmodifizierte Teilchen, die chemisorbierte Initiatoren oder Kontrollmittel für Polymerisation enthalten, sind ebenfalls als Makro-Initiatoren und Makro-Kontrollmittel zur Verwendung bei der vorliegenen Erfindung geeignet, vorausgesetzt, dass die Teilchen die Emulgierprozedur nicht stören. Die Verwendung funktionalisierter Silika- und Goldteilchen zum Initiieren kontrollierter Polymerisation von einer Oberfläche aus ist geläufig. Andere Ausführungen werden den Fachleuten in der Technik deutlich sein.

Promoter, Inhibitoren und andere Additive

[0079] Der Begriff "Promoter" wird hierin verwendet, um in einem allgemeinen Sinn eine Substanz zu beschreiben, die, wenn sie in relativ geringen Mengen einem Polymerisationssystem zugesetzt wird, eine höhere Aktivität, verbesserte Selektivität oder bessere Stabilität verleiht. Der Begriff "Inhibitor" wird hierin verwendet, um in einem allgemeinen Sinn eine Substanz zu beschreiben, die, wenn sie in relativ geringen Mengen einem Polymerisationssystem zugesetzt wird, zu verminderter Aktivität führt. Für bestimmte Ausführungen der vorliegenden Erfindung kann der Zusatz optionsweiser Promoter oder Inhibitoren praktische Vorteile verschaffen, einschließlich beispielsweise besserer Kontrolle über die Initiation, günstigerer Reaktionszeiten, erhöhter Katalysatorlebensdauer und verbesserter Selektivität. Der Zusatz anderer optionsweiser Substanzen, einschließlich beispielsweise Pufferinhaltsstoffen, co-grenzflächenaktiver Stoffe und Frostschutzmittel, kann weitere Vorteile bieten.

[0080] Im Fall der Polymerisation durch NMP können beispielsweise kleine Mengen gewisser Säuren die Polymerisationsrate drastisch beschleunigen (siehe Hawker, et al. (Tetrahedron 1997, 53, 15225). Diese und verwandte Säuren sind Promoter für NMP. Es ist auch bekannt, dass Säure ROMP fördert (siehe: Grubbs, et al. (J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 6601). Im Fall von Koordinationspolymerisation und ROMP können zugesetzte Liganden die Kettenwachstumsrate abbremsen, indem sie um Koordinationsstellen an dem Kontrollmittel wetteifern oder die Konzentration im Beharrungszustand koordiniert ungesättigter Zwischenprodukte vermindern. (Siehe: Grubbs, et al. Acc. Chem. Res. 2001, 34, 18; und Chien, Coordination Polymerization, Academic Press, NY, 1975).

Monomere

[0081] Monomere, die unter Anwendung der Verfahren dieser Erfindung polymerisiert werden können (und woraus M gewonnen werden kann), umfassen wenigstens ein Monomer, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Styrol, substituiertem Styrol, Alkylacrylat, substituiertem Alkylacrylat, Alkylmethacrylat, substituiertem Alkylmethacrylat, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, N-Alkylacrylamid, N-Alkylmethycrylamid, N,N-Dialkylacrylamid, N,N-Dialkylmethacrylamid, Isopren, 1,3-Butadien, Ethylen, Vinylacetat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Oxidantien, Lactonen, Lactamen, zyklischen Anhydriden, zyklischen Siloxanen und Kombinationen davon. Funktionalisierte Versionen dieser Monomere können ebenfalls verwendet werden. Spezifische Monomere oder Comonomere, die in dieser Erfindung verwendet werden können und woraus M ableitbar ist, umfassen Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat (alle Isomere), Butylmethacrylat (alle Isomere), 2-Ethylhexylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, Methacrylsäure, Benzylmethacrylat, Phenylmethacrylat, Methacrylnitril, α-Methylstyrol, Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat (alle Isomere), Butylacrylat (alle Isomere), 2-Ethylhexylacrylat, Isobornylacrylat, Acrylsäure, Benzylacrylat, Phenylacrylat, Acrylnitril, Styrol, Glycidylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat (alle Isomere), Hydroxybutylmethacrylat (alle Isomere), N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, N,N-Diethylaminoethylmethacrylat, Triethylenglykolmethacrylat, Itakonanhydrid, Itakonsäure, Glycidylacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat (alle Isomere), Hydroxybutylacrylat (alle Isomere), N,N-Dimethylaminoethylacrylat, N,N-Diethylaminoethylacrylat, Triethylenglykolacrylat, Methacrylamid, N-Methacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-tert-Butylmethacrylamid, N-n-Butylmethacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, N-Ethylolmethacrylamid, N-tert-Butylacrylamid, N-n-Butylacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-Ethylolacrylamid, Vinylbenzoesäure (alle Isomere), Diethylaminostyrol (alle Isomere), α-Methylvinylbenzoesäure (alle Isomere), Diethylamino-alpha-methylstyrol (alle Isomere), p-Vinylbenzensulfonsäure, p-Vinylbenzensulfonnatriumsalz, Trimethoxysilylpropylmethacrylat, Triethoxysilylpropylmethacrylat, Tributoxysilylpropylmethacrylat, Dimethoxymethylsilylpropylmethacrylat, Diethoxymethylsilylpropylmethacrylat, Dibutoxymethylsilylpropylmethacrylat, Diisopropoxymethylsilylpropylmethacrylat, Dimethoxysilylpropylmethacrylat, Diethoxysilylpropylmethacrylat, Dibutoxysilylpropylmethacrylat, Diisopropoxysilylpropylmethacrylat, Trimethoxysilylpropylacrylat, Triethoxysilylpropylacrylat, Tributoxysilylpropylacrylat, Dimethoxyethylsilylpropylacrylat, Diethoxymethylsilylpropylacrylat, Dibutoxymethylsilylpropyl-

acrylat, Diisopropoxymethylsilylpropylacrylat, Dimethoxysilylpropylacrylat, Diethoxysilylpropylacrylat, Dibutoxysilylpropylacrylat, Diisopropoxysilylpropylacrylat, Maleinsäureanhydrid, N-Phenylmaleimid, N-Butylmaleimid, Chloropren, Ethylen, Vinylacetat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, 2-(2-Oxo-1-imidazolidinyl)ethyl-2-methyl-2-propenoat, 1-[2-[2-Hydroxy-3-(2-propyl)propyl]amino]ethyl]-2-imidazolidinon, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol, Krotonsäure, Vinylsulfonsäure und Kombinationen davon.

[0082] Einige repräsentative Monomere, die bei ROMP-Polymerisation verwendet werden können, umfassen Norboren, Norbornadien, Cyclopenten, Dicyclopentadien, Cyclohepten, Cycloocten, 7-Oxanorbornen, 7-Oxanorbornadien und Cyclododecen. Monomere, die in ADMET-Polymerisation genutzt werden können, sind typischerweise nicht-konjugierte α,ω-Diene, wie etwa 1,9-Decadien. Solche nicht-konjugierten α,ω-Diene werden normalerweise 5 bis etwa 20 Kohlenstoffatome enthalten.

Grenzflächenaktive Stoffe, latente grenzflächenaktive Stoffe und Aktivatoren für grenzflächenaktive Stoffe

[0083] Grenzflächenaktive Stoffe sind essentiell für die vorliegende Erfindung, und geeignete grenzflächenaktive Stoffe umfassen jede Verbindung oder Mischung von Verbindungen, die in der Lage sind, kolloidale wässrige Emulsionen zu stabilisieren. Generell sind grenzflächenaktive Stoffe amphiphile Moleküle, die die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten verringern oder die Grenzflächenspannung zwischen zwei Flüssigkeiten oder einer Flüssigkeit und einem Feststoff verringern. Grenzflächenaktive Stoffe können kleine Moleküle oder Polymere sein, micellenbildend oder nicht micellenbildend, und können anionisch, kationisch, zwitterionisch oder nichtionisch sein. In manchen Ausführungen der vorliegenden Erfindung werden Gemische von grenzflächenaktiven Stoffen verwendet. Die Menge an verwendetem grenzflächenaktiven Stoff beläuft sich typischerweise von etwa 0,01 bis etwa 200 Gew.-% relativ zu dem Monomer, wobei ein bevorzugterer Bereich von etwa 0,1 bis etwa 8 Gew.-% beträgt und ein spezifisch bevorzugterer Bereich von etwa 0,5 bis etwa 3 Gew.-% beträgt. Die Fachleute berücksichtigen typischerweise eine Anzahl von Faktoren bei der Auswahl grenzflächenaktiver Stoffe für eine bestimmte Anwendung, einschließlich wirtschaftlicher Faktoren.

[0084] Eine breite Spanne geeigneter grenzflächenaktiver Stoffe ist in McCutcheons "Emulsifiers & Detergents Handbook" (McCutcheon Division, Manufacturing Confectioner Publishing Co, Glen Rock, NJ, 1999) beschrieben. Geeignete anionische grenzflächenaktive Stoffe umfassen substituierte oder unsubstituierte Hydrocarbylsulfate, Sulfonate, Carboxylate, Phosphonate und Phosphate, die zwischen 6 und 30 Kohlenstoffatome pro anionische funktionelle Gruppe aufweisen. Geeignete kationische grenzflächenaktive Stoffe umfassen substituierte oder unsubstituierte Hydrocarbylammoniumsalze mit zwischen 6 und 30 Kohlenstoffatomen per kationische funktionelle Gruppe. Geeignete nichtionische grenzflächenaktive Stoffe umfassen amphiphile Amide mit zwischen 6 und 30 Kohlenstoffatomen für jede Hydrocarboylgruppe und zwischen 2 und 30 Kohlenstoffatomen für jede Hydrocarbylamingruppe. Für jeden grenzflächenaktiven Stoff können ein oder mehrere Wasserstoff- oder Kohlenstoffatome aus den Hydrocarbylgruppen durch ein anderes Atom, gewählt aus der aus N, S, O, Si, F, Cl, Br und I bestehenden Gruppe, ersetzt worden sein. Das Hydrocarbyl kann auch ein oder mehrere Wasserstoff- oder Kohlenstoffatome durch eine Funktionalität wie etwa ein Keto, Ester, Amid, Ether, Thioether, Hydroxyl und dergleichen ersetzt haben, und das Hydrocarbyl kann Teil einer Ringstruktur sein.

[0085] In manchen Ausführungen umfassen gebrauchsgeeignete grenzflächenaktive Stoffe beispielsweise Alkalimetall- und Ammoniumsalze von: (i) Alkylsulfaten (Alkylradikal: C_8 bis C_{18}); (ii) Alkylarylsulfonsäuren (Alkylradikal: C_9 bis C_{18}); (iii) Alkansulfonsäuren (Alkylradikal: C_8 bis C_{18}); (iv) Succinat-Halbamide von Alkylamiden (Alkylradikal: C_8 bis C_{18}); (v) Succinat-Halbester von Alkanolen (Alkylradikal: C_8 bis C_{18}); (vi) Alkansäuren (Alkylradikal: C_8 bis C_{18}); (vii) Alkylphosphate (Alkylradikal: C_1 bis C_{18}); (viii) Alkylphosphonate (Alkylradikal: C_1 bis C_{18}); (ix) acyliertes Sarcosin und Taurin (Acylradikal: C_8 bis C_{18}); und (x) Sulfosuccinsäurediester und -diamide (Alkylradikal: C_4 bis C_{18}). In anderen Ausführungen umfassen gebrauchsgeeignete grenzflächenaktive Stoffe beispielsweise: (i) Alkanolamide (Alkylradikal: C_2 bis C_{18}); (ii) quaternierte Amine (Alkylradikal: C_1 bis C_{18}), einschließlich Aminoxidderivate; (iii) quaternierte stickstoffhaltige Heterocyclen mit angehängten Alkylen (Alkylradikal: C_4 bis C_{18}); (iv) Betainderivate (Alkylradikal: C_8 bis C_{18}); und (v) amphiphile Blockcopolymere.

[0086] Ein wichtiger Aspekt der vorliegenden Erfindung ist in situ-Emulgierung, die durch Reagieren eines "latenten grenzflächenaktiven Stoffs" mit einem "Aktivator für grenzflächenaktiven Stoff", um den grenzflächenaktiven Stoff für kontrollierte Emulsionspolymerisation zu produzieren, erzielt wird. Wie hierin verwendet, bezieht der Begriff "latenter grenzflächenaktiver Stoff" sich auf eine Verbindung oder Mischung von Verbindungen, die: (i) löslich ist in einer monomerhaltigen Lösung, die nicht wasservermischbar ist; und (ii) nicht unabhängig in der Lage ist, eine stabilisierte kolloidale Mikroemulsion bei konventionellen Gehalten an grenzflächenaktiven Stoffen aus einfachem schonendem Mischen der Verbindung oder Mischung von Verbindungen mit monomerhaltiger Lösung und Wasser herzustellen. Für die vorliegende Erfindung kann Wasser ein Rea-

gens für in situ-Emulgierreaktionen sein, jedoch kann Wasser allein nicht der Aktivator für grenzflächenaktiven Stoff sein. Auf jeden Fall wird der Emulgator synthetisiert, indem der "latente grenzflächenaktive Stoff" in dem wässrigen Medium (in situ in dem wässrigen Polymerisationsmedium) mit dem "Aktivator für den grenzflächenaktiven Stoff" reagiert wird.

[0087] Die grundlegenden Prinzipien für in situ-Mikroemulgierung sind durch Prokopov und Gritskova (Russ. Chem. Rev. 2001, 70, 791) beschrieben, die ihre Verwendung in konventioneller freier radikalischer Polymerisation von Styrol uner Verwendung von Alkalimetallseifen, die in situ durch Neutralisation von Fettsäuren hergestellt wurden, rezensieren. Wie von Prokopov und Gritskova erläutert, kann die Herstellung einer Carboxylatseife an einer Styrol-Wasser-Grenzfläche während des Emulgierens eine feine Mikroemulsion produzieren, da die Grenzflächenspannung durch einen an der Grenzfläche produzierten Überfluss an Emulgator beträchtlich gesenkt wird. Durch Variieren der Art der Carboxylsäure und des Metall-Gegenions, die bei der Synthese des grenzflächenaktiven Stoffs an der Grenzfläche verwendet werden, war es möglich, den Grad der Dispersion und Stabilität der Emulsion, sowie den mittels konventioneller freier radikalischer Polymerisation produzierten resultierenden Polystyrol-Latex zu steuern. In der vorliegenden Erfindung werden die Prinzipien von in situ-Mikroemulgierung breit ausgedehnt, um Emulsionen herzustellen, die zur kontrollierten Polymerisation geeignet sind, mittels einer breiten Spanne von Verfahren, die konventionelle Seifengehalte ohne zugefügte hydrophobe Stoffe oder spezialisierte Emulgierausrüstung anwenden.

[0088] In manchen Ausführungen kann der grenzflächenaktive Stoff für die kontrollierte Polymerisation durch eine Säure-Basen-Neutralisationsreaktion an der Monomer-Wasser-Grenzfläche hergestellt sein. Für manche Typen anionischer grenzflächenaktiver Stoffe kann dies beispielsweise mitels der Reaktion einer monomerlöslichen Säure mit einer wässrigen Base vollzogen werden, wobei die monomerlösliche Säure der latente grenzflächenaktive Stoff ist und die Base der Aktivator für den grenzflächenaktiven Stoff zur in situ-Emulgierung ist. Geeignete monomerlösliche Säuren umfassen beispielsweise Palmitinsäure, Ölsäure, Dodecylbenzensulfonsäure, Laurylsulfat, Hexadecylsulfonsäure, Dihexadexylphosphonsäure, Hexadecylsuccinat-Halbester und das Monohexadecylamid von Succinsäure. Geeignete Basen umfassen beispielsweise Hydroxide, Carbonate und Bicarbonate von Alkalimetallionen und quaternären Ammoniumionen, substituierte und unsubstituierte Amine und basische stickstoffhaltige Heterocyclen. Den Fachleuten wird deutlich sein, dass jede wässrige Base mit einem pK_b von weniger als etwa der pK_a der monomerlöslichen Säure ebenfalls geeignet sein kann. Es wird auch deutlich sein, dass Hydroxide, die in situ durch Hydrolyse feuchtigkeitsempfindlicher Verbindungen, wie etwa Natriummethoxid, Natriumamid, Kaliumhydrid und dergleichen, erzeugt werden, ebenfalls als Aktivatoren für grenzflächenaktive Stoffe geeignet sein können.

[0089] Für manche Typen kationischer grenzflächenaktiver Stoffe kann die in situ-Synthese während des Emulgierens beispielsweise mittels Reaktion einer monomerlöslichen Base mit einer wässrigen Säure vollzogen werden, wobei die monomerlösliche Base der latente grenzflächenaktive Stoff ist und die Säure der Aktivator für den grenzflächenaktiven Stoff ist. Geeignete monomerlösliche Basen umfassen beispielsweise Hexadecyldimethylamin, Hexadecyldimethylaminoxid und amphiphile stickstoffhaltige Heterocyclen. Geeignete Säuren umfassen beispielsweise Mineralsäuren, Sulfonsäuren und Phosphonsäuren. Den Fachleuten wird deutlich sein, dass jede wässrige Säure mit einem pK_a von weniger als etwa der pK_b der monomerlöslichen Base ebenfalls geeignet sein kann. Es wird auch deutlich sein, dass in situ durch Hydrolyse feuchtigkeitsempfindlicher Verbindungen erzeugte Säuren, wie etwa Lewis-Säuren, Acylhalide, Acylanhydride, Mineralsäureanhydride, hydrolysierbare Übergangsmetallhalide, Hauptgruppenhalide und dergleichen, ebenfalls als Aktivatoren für grenzflächenaktive Stoffe geeignet sein können.

[0090] In manchen Ausführungen kann grenzflächenaktiver Stoff in situ durch chemische Reaktionen produziert werden, die hydrophile Funktionalität an einem funktionalisierten Hydrophob befestigen. Für diese Ausführungen ist der funktionalisierte Hydrophob der latente grenzflächenaktive Stoff und dient das zur Befestigung der hydrophilen Funktionalität erforderliche Reagens oder Reagientien als Aktivator für den grenzflächenaktiven Stoff. Für manche Typen grenzflächenaktiver Stoffe kann dies beispielsweise mittels Reaktion eines monomerlöslichen Elektrophils mit einem wässrigen Nukleophil vollzogen werden. Geeignete Elektrophile umfassen beispielsweise: (i) Hydrocarboylhalide; (ii) Hydrocarboylester; (iii) Hydrocarboylanhydride; (iv) Hydrocarbylisocyanate; (v) Hydrocarbylhalide; und (vi) Hydrocarbylester von Sulfonsäuren. Geeignete Aktivatoren für grenzflächenaktive Stoffe umfassen beispielsweise: (i) aminfunktionalisierte Hydrocarbylsulfate, Hydrocarbylcarboxylate, Hydrocarbylphosphate, Hydrocarbylammoniumsalze; (ii) Diethanolamin; (iii) Diethylentriamin und andere Aminoamine; (iv) Aminopolyethylenglykole und Polyethylenglykolether; (v) Aminoglykoside; (vi) Aminobetaine; (vii) Hydroxide von Alkalimetallionen und quaternären Ammoniumionen; (viii) Hydrocarbylamine.

[0091] Für manche Typen grenzflächenaktiver Stoffe kann in situ-Synthese und Emulgierung durch Reaktion eines monomerlöslichen Nukleophils mit einem wässrigen Elektrophil vollzogen werden. Geeignete Nukleophile umfassen beispielsweise Hexadecylamin und Hexadecyldimethylamin. Geeignete Elektrophile umfassen beispielsweise Succinsäureanhydrid, Dimethylsulfat und 1,3-Propansulton.

[0092] Viele andere Reaktionen können verwendet werden, um grenzflächenaktive Stoffe in situ zu synthetisieren, und es ist nicht beabsichtigt, dass die vorangehend illustrierten spezifischen Ausführungen irgendeine Kombination von latentem grenzflächenaktivem Stoff/Aktivator für grenzflächenaktive Stoffe ausschließt, welche während des Emulgierens einen grenzflächenaktiven Stoff produziert. Den Fachleuten wird deutlich sein, dass andere Kombinationen von latentem grenzflächenaktivem Stoff/Aktivator für grenzflächenaktive Stoffe geeignet sein können, wenn die Chemien der Synthese von grenzflächenaktivem Stoff und kontrollierter Polymerisation kompatibel sind.

Polymerisationssysteme

[0093] Die Polymerisationssysteme dieser Erfindung sind Kombinationen oder Mischungen von Komponenten, die Wasser, grenzflächenaktiven Stoff, Kontrollmittel und wenigstens ein Monomer umfassen. Der Zusatz eines Initiators zu dem Polymerisationssystem ist eine Option, wird jedoch typischerweise für die Ausführungsformen dieser Erfindung bevorzugt. Der grenzflächenaktive Stoff wird während des Emulgierens in situ synthetisiert, was typischerweise durchgeführt wird, indem eine Lösung, die latenten grenzflächenaktiven Stoff und wenigstens ein Monomer enthält, mit einer wässrigen Lösung von Aktivator für grenzflächenaktiven Stoff gemischt wird. Kontrollmittel, Initiator, Promoter und Inhibitor können in einer der Lösungen oder beiden vor dem Mischen vorhanden sein, oder sie können in situ während des Emulgierens erzeugt werden, oder sie können nach dem Emulgieren zugesetzt werden. Das Polymerisationssystem wird Polymerisationsbedingungen unterzogen, um die Polymerisation wenigstens eines Monomers zu bewirken. Für willkürlich angeordnete Copolymere oder Interpolymere höherer Ordnung können zwei oder mehr Monomere gleichzeitig dem Polymerisationssystem zugesetzt werden. Für Blockcopolymere werden die Monomere typischerweise in einer erwünschten Abfolge zugesetzt, um den gewünschten Block zu züchten. Für die Emulsionspolymerisationssysteme wird das Polymerisationssystem als die Startkomponenten betrachtet, welche den Polymerisationsbedingungen unterzogen werden. Die Produkte solcher Polymerisationssysteme sind die Emulsionen selbst oder die Polymere, nach Isolieren oder Trocknen.

[0094] Die Verhältnisse der Komponenten (z.B. Initiatoren, grenzflächenaktive Stoffe, Monomere, Kontrollmittel usw.) in dem Polymerisationssystem können wichtig sein und können abhängig von der praktizierten jeweiligen Ausführung breit variieren. Das Verhältnis von Monomer zu Kontrollmittel kann verwendet werden, um die Molmasse von unter Verwendung der kontrollierten Polymerisationsprozesse dieser Erfindung hergestellten Polymeren zu ermitteln. Gemäß diesen Prozessen hängt die zahlenmittlere Molmasse der resultierenden Polymere linear von der Anzahl von Polymerketten in der Polymerisation und der Masse von Monomer ab. Wenn von der Annahme ausgegangen wird, dass jede wachsende Kette einen von dem Kontrollmittel abgeleiteten Rückstand enthält, verschafft die Auswahl eines Verhältnisses von Monomer zu Kontrollmittel eine Möglichkeit, die Polymermolmasse (oder den Grad der Polymerisierung) im voraus zu steuern. Typischerweise unterscheidet sich jedoch die tatsächliche Molmasse von der vorhergesagten Molmasse um einen relativ konstanten Prozentsatz, und dieser Unterschied sollte berücksichtigt werden, wenn auf ein Produkt mit einer gewünschten Molmasse abgezielt wird. In typischen Ausführungen kann das Verhältnis von Monomer zu Kontrollmittel im Bereich von etwa 10 : 1 bis etwa 10.000 : 1 liegen, bevorzugter im Bereich von etwa 50 : 1 bis etwa 10.000 : 1 und meistbevorzugt im Bereich von etwa 100 : 1 bis etwa 5000 : 1.

[0095] Ein anderes Verhältnis, das wichtig sein kann, ist das Verhältnis von Äquivalenten von Initiator zu Kontrollmittel. Für viele kontrollierte Polymerisationen, einschließlich beispielsweise ROMP, NMP, kationischer und anionischer Polymerisation, sollte die Anzahl initiierter Polymerketten im Prinzip gleich der Anzahl von Kontrollmittelmolekülen sein. Für kontrollierte Polymerisation mittels Übertragungsmechanismen, einschließlich beispielsweise RAFT, DT und ATRP, sind im Prinzip nur katalytische Mengen von Initiator erforderlich, um eine vollständige Umsetzung zu erzielen. In der Praxis schwanken die Initiatoreffizienzen sehr stark, und oft kann es wünschenswert sein, das Verhältnis von Initiator zu Kontrollmittel anzupassen, um wünschenswerte Ergebnisse zu erzielen.

[0096] Das Verhältnis von grenzflächenaktivem Stoff zu Monomer kann gesteuert sein und liegt typischerweise im Bereich von etwa 0,0001 : 1 bis etwa 2 : 1, bevorzugter im Bereich von etwa 0,001 : 1 bis etwa 0,2 : 1, und meistbevorzugt im Bereich von etwa 0,01 : 1 bis etwa 0,1 : 1. Sobald Emulsionen durch in situ-Synthese von grenzflächenaktivem Stoff gebildet sind, kann das Verhältnis von grenzflächenaktivem Stoff zu Monomer

weiter angepasst werden, indem zusätzlicher grenzflächenaktiver Stoff zugesetzt wird, welcher derselbe grenzflächenaktive Stoff oder ein unterschiedlicher grenzflächenaktiver Stoff, der nicht unbedingt in situ synthetisiert ist, sein kann.

[0097] Der Prozentsatz an Feststoffen für Emulsionen kann im Bereich von etwa 0,01% bis etwa 95 Gew.-% liegen. In manchen bevorzugten Anwendungen werden Emulsionen mit Feststoffgehalt von 40 Gew.-% oder mehr hergestellt. Der gebrauchsgeeignete Feststoffgehalt für andere Anwendungen beträgt etwa 0,5% bis etwa 40 Gew.-%. Die Menge an in der Polymerisation verwendetem Wasser wird gemäß dem gewünschten Feststoffgehalt der herzustellenden wässrigen Polymeremulsion gewählt.

[0098] Polymerisationsbedingungen umfassen das Verhältnis von Komponenten, Systemtemperaturen, Druck, Atmosphärentyp, Reaktionszeit und andere, den Fachleuten in der Technik generell bekannte Bedingungen. Die Polymerisationstemperatur kann zwischen etwa –40°C und 250°C liegen. Für viele Ausführungsformen kann die Polymerisationstemperatur zwischen etwa 0°C und etwa 200°C liegen, bevorzugter zwischen etwa 25°C und etwa 150°C, und meistbevorzugt zwischen etwa 40°C und etwa 110°C. In anderen bevorzugten Ausführungsformen wird die Temperatur des Polymerisationssystems auf eine Temperatur von weniger als etwa 100°C gesteuert, bevorzugter weniger als etwa 90°C, noch bevorzugter weniger als etwa 80°C und für manche Ausführungsformen weniger als oder etwa 70°C. Die Polymerisationsbedingungen umfassen auch einen Druck zwischen etwa Umgebungsdruck bis zu etwa 200 Atmosphären. Der Typ von Atmosphäre über der Emulsion kann auch eine der Polymerisationsbedingungen sein, und die Atmosphäre kann Luft, Stickstoff, Argon oder eine andere geeignete Atmosphäre sein. Die Polymerisationsbedingungen umfassen auch die Zeit zur Reaktion, welche von etwa 0,5 Stunden bis etwa 72 Stunden betragen kann, bevorzugt im Bereich von etwa 1 Stunde bis etwa 24 Stunden, und bevorzugter im Bereich von etwa 2 Stunden bis etwa 12 Stunden.

Emulsionssysteme

[0099] Im weitesten Sinn ist eine Emulsionspolymerisation jede heterogene Polymerisation in einem wässrigen Milieu. Typischerweise produzieren diese Systeme Teilchen von Polymer als Produkt. Die Fachleute in der Technik erkennen viele Varianten dieser Polymerisationen, wobei typische Klassifikationen zwischen Polymerisationen unterscheiden, die in echten Emulsionen, Mikroemulsionen, Miniemulsionen, Suspensionen und Dispersionen ablaufen. Diese Prozesse werden generell durch Unterschiede in Prozess, Komponenten oder Ergebnissen unterschieden, mit spezifischen Faktoren, einschließlich Vorhandensein, Menge und Typ von erforderlichem grenzflächenaktivem Stoff; Vorhandensein, Menge und Typ von Initiator; Typ und Menge von Monomer, einschließlich Monomerlöslichkeit; Polymerisations-kinetik; Temperatur; Reihenfolge des Zusetzens der Komponenten, einschließlich der zeitlichen Bestimmung des Zusetzens der Komponenten (z.B. Monomer); Löslichkeit des polymeren Produkts; Rühren; Vorhandensein von Co-Lösungsmitteln oder hydrophoben Stoffen; resultierende Teilchengröße; Teilchenstabilität in dem Polymerisationssystem hin zu Koagulation oder Sedimentation; und andere, den Fachleuten in der Technik bekannte Faktoren.

[0100] Die Systeme der Erfindung können eventuell nicht vollständig unter eine der typischerweise von den Fachleuten angewandten traditionellen Definitionen fallen (z.B. echte Emulsionen im Gegensatz zu Mikroemulsionen). Diese Systeme können zwischen die traditionellen Definitionen fallen, während sie Eigenschaften haben, die charakteristisch für eines oder viele traditionell klassifizierte Systeme sind. Folglich kann erachtet werden, dass die Polymerisationen der Erfindung traditionelle (oder echte) Emulsionspolymerisationen, Mikro- und Miniemulsionen, sowie Suspensions- und Dispersionspolymerisationen umfassen. Merkmale, die zur Unterscheidung dieser heterogenen Polymerisationssysteme verwendet werden können, sind in der nachfolgenden Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2:

Eigenschaft	Traditionelle Emulsion	Mini-Emulsion	Mikro-emulsion	Suspension	Dispersion
Ort der Polymerisation	Teilchen	Tröpfchen	Teilchen	Tröpfchen	Wasser
Monomerverteilung	Tröpfchen/ Teilchen	Tröpfchen	Teilchen	Tröpfchen	Tröpfchen/ Wasser
Polymer-Verteilung	Teilchen	Tröpfchen	Teilchen	Tröpfchen	Teilchen
Wasserlöslichkeit des Monomers	mäßig bis hoch	niedrig bis mäßig	mäßig	niedrig bis mäßig	hoch
Wichtigkeit des Rührens	mäßig bis niedrig	hoch (zu Beginn)	niedrig	hoch	hoch
Typische resultierende Teilchengröße (nm)	10-200	50 bis 500	10-100	500 bis 5000	500 bis 5000
Typische Teilchengrößenverteilung	schmal	breit	schmal	breit	breit
Typische Menge grenzfl.akt. Stoff relativ zu Monomer	0 bis 5 %	0,1 bis 10 %	~100 %	0 bis 5 %	0 bis 5 %
Thermodynam. Stabilität vor Polymerisation	nicht stabil	nicht stabil	stabil	nicht stabil	nicht stabil
Typischer max. Feststoffgehalt	50 %	20 %	<10 %	40-50 %	40-50 %

[0101] Manche dieser Bereiche sind subjektiv, und unter außergewöhnlichen Umständen können oft Extremwerte erreicht werden. Begriffe wie etwa niedrig, mittel und hoch sind subjektiv und sollen Unterschiede in den Klassifikationen illustrieren, die den Fachleuten bekannt sind. Die Prozesse der Erfindung werden unterschieden, wie hierin erörtert.

[0102] Eine spezifisch bevorzugte Ausführung der Erfindung ist eine kontrollierte heterogene Polymerisationsreaktion in einer Emulsion, gekennzeichnet durch Teilchengrößen, die sich von 10 bis auf 150 nm belaufen, und bevorzugt von 15 bis 100 nm oder von 20 bis 70 nm in hydrodynamischem Radius. Polymerisationen dieser Ausführung können Prozessparameter gleichartig zu den oben für "traditionelle" oder "echte" Emulsionspolymerisationen erörterten haben. Diese Emulsionen sind stabil (in der Größenordnung vieler Monate mit keiner beobachteten Koagulation oder Sedimentation), sind jedoch unter Verwendung von grenzflächenaktivem Stoff in Mengen von weniger als 2 Gew.-% zu Monomer hergestellt. Diese Emulsionen weisen eine gleichförmige Teilchengrößenverteilung auf (Ungleichförmigkeit der Polymerteilchenradiusverteilung – z.B. R. M. S.-Va-

riation im durchschnittlichen Polymerteilchenradius von weniger als etwa 50%).

[0103] Die kontrollierten Teilchengrößen, die die kontrollierten Polymeremulsionen mancher Ausführungsformen der Erfindung kennzeichnen, verschaffen in vielen Anwendungen eine Anzahl von Vorteilen. Die lebende Natur der Polymerisationsprozesse der Erfindung gestattet neue Mittel zur Steuerung der Teilchengröße und -verteilung der resultierenden Polymeremulsionen. Emulsionen aus kleineren Teilchen sind generell sehr stabil und haben nützliche Prozessvorteile, wie etwa raschere Reaktionskinetik und skalierbarere und reproduzierbarere Präparate. Solche Emulsionen haben nützliche optische Eigenschaften (z.B. geringere Trübung), hohe Viskosität, größeres Oberflächengebiet und wachsen zusammen, um gleichförmigere oder dünnere Filme zu bilden, was alles in typischen Anwendungen wie etwa Klebstoffen, Dispergiermitteln, Beschichtungen und Trennmedien vorteilhaft sein kann. In anderen, auf verschiedene Anwendungen gerichteten Ausführungsformen können größere Teilchen wünschenswert sein und können unter Verwendung der heterogenen wässrigen freien radikalischen Polymerisationen der Erfindung erhalten werden.

[0104] Wünschenswerte Eigenschaften von Emulsionen mit großen Teilchen umfassen Opazität, niedrige Viskosität und Einfachheit der Polymerisolation. Emulsionen mit gleichförmiger oder breiter Teilchengrößenverteilung können aus Prozessen der Erfindung hervorgehen, mit den Fachleuten bekannten verschiedenen Vorteilen der Teilchengrößenverteilung. Beispielsweise kann sich eine breite Partikelgrößenverteilung aus richtig gewählten Polymerisationsbedingungen ergeben oder kann durch Mischen von Teilchen mit enger Größenverteilung, die aus mehreren unterschiedlichen Polymerisationen erhalten wurden, erhalten werden.

[0105] Wenn nicht anderweitig spezifiziert, bezieht sich der Polydispersitätsindex oder PDI auf das Verhältnis von Mittelwert/Medianwert für eine Verteilung, oder spezifischer für den Fall von Molmassenmessungen, ist der Polydispersitätsindex in der Technik als M_w/M_n bekannt, wobei M_w die gewichtsmittlere Molmasse ist und M_n die zahlenmittlere Molmasse einer Polymerprobe ist. PDI-Werte in dieser Spezifikation belaufen sich auf 1,0 und höher, wobei Werte um 1,0 relativ monodispergierte Proben darstellen.

[0106] Die Verwendung von Nitroxidkontrollmitteln unter Emulsionsbedingungen bietet andere, mit lebender Kinetik zusammenhängende Vorteile (z.B. linearer Anstieg der Molmasse als Funktion der Umsetzung). Die kontrollierten freien radikalischen Emulsionspolymerisationen der Erfindung verschaffen einen hohen Grad an Kontrolle über die Molmasse, speziell bei hoher Molmasse, (so hoch wie > 50.000, oder sogar > 100.000), oft mit enger Molmassenverteilung (Polydispersität (M_w/M_n) generell geringer als 4 und vorzugsweise zwischen 1,1 und 2,0, also unter 1,5).

[0107] Während typische Teilchengrößen für unkontrollierte radikalische Emulsionspolymerisationen sich von 50 bis auf etwa 200 nm belaufen, abhängig von der Menge von Monomer und grenzflächenaktivem Stoff, wurde gezeigt, dass Polymerisationen der Erfindung Emulsionen mit kleinerer Teilchengröße verschaffen, unter gleichartigen Bedingungen der Konzentration von grenzflächenaktivem Stoff und Monomer. Beispielsweise ergeben unkontrollierte Emulsionspolymerisationen von Styrol (1% grenzflächenaktiver Stoff, 20% Feststoffe und Ziel-Mw von 100.000) Teilchengrößen, die sich von etwa 50 bis auf etwa 75 nm Radius belaufen. Im Gegensatz dazu können die Emulsionspolymerisationsprozesse dieser Erfindung leicht Emulsionspolymere mit Teilchengrößen von weniger als 40 nm produzieren.

[0108] In dem Emulsionspolymerisationsprozess dieser Erfindung wird das Kontrollmittel in radikalischer Form mit Wasser, grenzflächenaktivem Stoff, Initiator (oder initiierendem Radikal), wenigstens einem Monomer und optionsweise einem Beschleuniger und/oder einem Reagens zum Reagieren mit dem Kontrollmittel unter Polymerisationsbedingungen kombiniert. Emulsionspolymerisationsbedingungen umfassen die vorangehend erörterten, liegen jedoch meistbevorzugt bei einer Temperatur unter etwa 95°C.

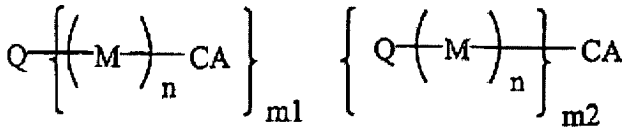
Polymere, einschließlich Blockcopolymeren

[0109] Die Verfahren dieser Erfindung können praktiziert werden, um neue Polymere zu bilden. In einer bevorzugten Ausführungsform kann ein "lebendes" Oligomer oder Polymer dieser Erfindung durch Formel I beschrieben werden:

$Q(M)_nCA$

(Formel 1)
wobei Q ein Rest ist, der von einer Spezies abgeleitet ist, die Polymerisation initiiert; M ein oder mehrere Monomere (wie vorangehend erörtert) ist; CA ein kontrollmittelabgeleiteter Rest ist, der in der Lage ist, kontrollier-

te Polymerisation zu propagieren; und n eine ganze Zahl größer als 1, bevorzugt größer als 10 und ebenfalls bevorzugt größer als 100 ist. Für Ausführungsformen mit polyfunktionellen Initiatoren kann das Polymer durch die Formel 2 beschrieben werden, wo m1 die Anzahl der von jedem polyfunktionellen Initiator initiierten Polymerketten darstellt. Für Ausführungsformen mit polyfunktionellen Kontrollmitteln kann das Polymer durch Formel 3 beschrieben werden, wobei m2 die Anzahl der an den kontrollmittelabgeleiteten Rest gebundenen Polymerketten darstellt.



Formel 2 Formel 3

[0110] Für Ausführungsformen mit Monomeren, die in der Lage sind, Vernetzungen durch kontrollierte Polymerisation zu produzieren – wie beispielsweise Butadien und Divinylbenzen im Fall radikalischer Polymerisation oder Dicyclopentadien im Fall von ROMP – können die Formeln 1–3 verwendet werden, um individuelle Polymermoleküle in dem vernetzten Polymer zu beschreiben.

[0111] Die durch die Formeln 1–3 beschriebenen Polymere weisen an das Polymer gebundene kontrollmittelabgeleitete Rückstände auf. Diese Rückstände können entfernt oder modifiziert werden, wie den Fachleuten in der Technik bekannt ist. Spezifische Verfahren, die angewendet werden können, hängen vom Typ des kontrollmittelabgeleiteten Rückstands ab und können beispielsweise Abspaltung des Rückstands von dem Polymer umfassen.

[0112] Die "lebende" Natur der Polymerisationsprozesse dieser Erfindung verschaffen den Fachleuten sowohl die Fähigkeit, praktisch jeden gewünschten Typ von Polymerarchitektur zu erzeugen, als auch Auswahl aus einer breiten Spanne von Monomeren. Somit umfasst diese Erfindung Blockcopolymere, die aus der kontrollierten Copolymerisation von zwei oder mehr Monomeren abgeleitet sind. Manche dieser Blockcopolymere werden in den nachfolgenden Beispielen beispielhaft dargestellt. Obwohl manche dieser Blockcopolymertypen durch andere Verfahren hergestellt sein können, verschafft diese Erfindung ein kontrolliertes Verfahren zur Synthese in Emulsion mit Kinetik vom Lebendtyp, das zu neuen Eigenschaften führt. Neue Eigenschaften beinhalten höhere Molmassen (z.B. M_w über 50.000), bessere Teilchengrößensteuerung, niedrigere Gehalte an grenzflächenaktiven Stoffen für Latex. Molmassen für das Polymer (oder Blöcke, wie nachstehend erörtert, um Aggregatmolmassen zu erreichen) können ab 2.000 und höher betragen, bevorzugt 50.000 und höher, bevorzugter 100.000 und höher. Von diesen Eigenschaften können andere Eigenschaften abgeleitet werden, wie an anderer Stelle in dieser Spezifikation erörtert. Für manche Anwendungen können die Polymere in dem heterogenen Medium angewendet werden, in dem sie erzeugt werden; bei anderen können die Polymere aus der Emulsion isoliert werden. Polymere können unter Anwendung einer Spanne geläufiger Techniken isoliert werden, einschließlich beispielsweise Beschichten, Trocknen, Sprühtrocknen, Koagulation (d.h. mit Salz, Lösungsmittel, thermischem Umlaufen, Scherung, usw.), Extraktion mit Lösungsmittel, chemische Modifikation des Polymers und dergleichen, abhängig von der Anwendung.

[0113] Modifikatoren, Stabilisatoren oder andere Additive können den Polymeren für bestimmte Anwendungen zugesetzt werden, sei es nun in Emulsion oder nicht, wie den Fachleuten in der Technik bekannt ist.

[0114] Wie hierin verwendet, bezieht der Begriff "Blockcopolymer" sich auf ein Polymer, das wenigstens zwei Abschnitte von unterschiedlicher Zusammensetzung umfasst; wobei es eine beliebige einer Anzahl von unterschiedlicher Architekturen hat, wo die Monomere nicht auf eine nur statistische oder unkontrollierte Weise in die Polymerarchitektur integriert sind. Obwohl drei, vier oder mehr Monomere in einer einzigen Polymerarchitektur vom Blocktyp vorhanden sein können, wird es hierin trotzdem als Blockcopolymer bezeichnet. In manchen Ausführungsformen wird das Blockcopolymer eine A-B-Architektur haben (wobei "A" und "B" die Monomere darstellen). Andere in der Definition von Blockcopolymer enthaltene Architekturen beinhalten A-B-A, A-B-A-B, A-B-C, A-B-C-A, A-B-C-A-B, A-B-C-B, A-B-A-C (wobei "C" ein drittes Monomer darstellt), und andere Kombinationen, die den Fachleuten in der Technik deutlich sein werden.

[0115] In einer anderen Ausführungsform umfassen die Blockcopolymere dieser Erfindung einen oder mehrere Blöcke willkürlichen Copolymers zusammen mit einem oder mehreren Blöcken von Einzelmonomeren. Somit ist eine Polymerarchitektur von A-R, R-R', A-R-B, A-B-R, A-R-B-R-C usw. hierin beinhaltet, wobei R ein willkürlicher Block von Monomeren A und B oder von Monomeren B und C ist. Außerdem kann der willkürliche Block in Zusammensetzung oder Größe in Bezug auf das Gesamtblockcopolymer variieren. In manchen Aus-

führungen wird der willkürliche Block R für zwischen 5 und 80 Gew.-% der Masse des Blockcopolymers zählen. In anderen Ausführungen wird der willkürliche Block R für mehr oder weniger die Masse des Blockcopolymers zählen, abhängig von der Anwendung.

[0116] Weiterhin kann der willkürliche Block einen Zusammensetzungsgradienten von einem Monomer zum anderen haben (z.B. A : B), der über den willkürlichen Block auf algorithmische Weise variiert, wobei solcher Algorithmus entweder linear mit einem gewünschten Gefälle, exponentiell mit einem gewünschten Exponenten (wie etwa einer Zahl von 0,1–5) oder logarithmisch ist. Der willkürliche Block kann denselben kinetischen Effekten, wie etwa Zusammensetzungsdrift, unterworfen sein, die auch in jeder anderen entsprechenden unkontrollierten Copolymerisation vorhanden wären, und seine Zusammensetzung und Größe können von solcher Kinetik, wie etwa Markov-Kinetik, beeinflusst werden. Jedes der an anderer Stelle in dieser Spezifikation aufgelisteten Monomere kann in den Blockcopolymeren dieser Erfindung verwendet werden.

[0117] Ein "Block" innerhalb der Reichweite der Blockcopolymere dieser Erfindung umfasst typischerweise etwa 10 oder mehr Monomere eines einzigen Typs (wobei die willkürlichen Blöcke entweder durch Zusammensetzung und/oder Gewichtsprozent definiert sind, wie vorangehend beschrieben). In bevorzugten Ausführungen kann die Anzahl von Monomeren in einem Einzelblock etwa 15 oder mehr sein, etwa 20 oder mehr oder etwa 50 oder mehr. In einer alternativen Ausführung jedoch umfassen die Blockcopolymere dieser Erfindung Blöcke, wo ein Block definiert ist als zwei oder mehr Monomere, die nicht an anderer Stelle in dem Copolymer repräsentiert sind. Es ist beabsichtigt, dass diese Definition kleine Mengen eines zweiten Monomers an einem oder beiden Enden eines im Wesentlichen homopolymeren Polymers mit einbezieht. In dieser alternativen Ausführung gelten dieselben vorangehend erörterten Copolymerarchitekturen. Es ist daher beabsichtigt, dass diese Definition telechele Polymere einbezieht, die eine oder mehrere funktionelle Endgruppen umfassen, die in der Lage sind, mit anderen Molekülen zu reagieren. Somit ist ein telecheles Polymer allgemein ein Blockcopolymer innerhalb der Definitionen dieser Erfindung. Die an einem oder beiden Enden eines telechelen Polymers vorhandenen funktionellen Gruppen können die den Fachleuten in der Technik bekannten sein, einschließlich beispielsweise Hydroxid, Aldehyd, Carboxylsäure oder Carboxylat, Halogen, Amin und dergleichen, die die Fähigkeit haben, sich einem anderen Molekül zuzuordnen oder Bindungen damit zu bilden. Gleichermaßen ist beabsichtigt, dass die Blockcopolymere der Erfindung telechele Polymere einbeziehen, die bifunktionelle Gruppen enthalten, wie etwa Allyl-terminierte oder Vinyl-terminierte Telechele, auf die manchmal als Makromonomere oder Makromere verwiesen wird, aufgrund ihrer Fähigkeit, durch die endständige funktionelle Gruppe an Polymerisationsreaktionen teilzunehmen.

[0118] Das Kombinieren der vorangehenden Ausführungen verschafft ein besonders kräftiges Verfahren zur Gestaltung von Blockcopolymeren. Beispielsweise kann ein Blockcopolymer die Architektur F-A-B-F haben, wobei F funktionelle Gruppen darstellt, die innerhalb einer einzigen F-A-B-F-Struktur dieselben oder unterschiedlich sein können (die daher F-A-B-F' mit einbeziehen können). Andere Blockcopolymerarchitekturen innerhalb der Reichweite dieser Erfindung umfassen A-R-B-F und F-A-R-B-F. Andere Architekturen werden den Fachleuten in der Technik bei Durchsicht dieser Spezifikation deutlich sein. In der Tat ist es, ohne durch eine bestimmte Theorie gebunden sein zu wollen, die lebende Natur der Emulsionen dieser Erfindung, die die Fähigkeit verschafft, diese neuen Blockcopolymere sogar herzustellen.

[0119] In einer Ausführung werden Blockcopolymere durch den sequentiellen Zusatz verschiedener Monomere oder Monomermischungen zu lebenden Polymerisationsreaktionen zusammengesetzt. In einer anderen Ausführungsform ergibt der Zusatz eines vor-zusammengesetzten funktionalisierten Blocks (wie etwa eines telechelen Oligomers oder Polymers) zu einem lebenden freien radikalischen Polymerisationsgemisch ein Blockcopolymer. Idealerweise geschieht das Wachstum jedes Blocks mit hoher Umsetzung. Umsetzungen werden gravimetrisch ermittelt. Typische Umsetzungen können 50% bis 100% für jeden Block sein. Zwischenumsetzung kann zu Blockcopolymeren mit einem willkürlichen Copolymerblock, der die zwei oder mehr Homopolymerblöcke trennt, führen, abhängig von den relativen Raten von Polymerisation und Monomerzusatz. Bei hoher Umsetzung ist die Größe dieses willkürlichen Blocks ausreichend gering, sodass sie weniger die Polymereigenschaften wie etwa Phasentrennung, thermisches Verhalten und mechanischen Modul beeinträchtigt. Diese Tatsache kann absichtlich ausgenutzt werden, um die Polymerisationszeiten für manche Anwendungen zu verbessern, ohne die Leistungsmerkmale des resultierenden Polymers messbar zu beeinträchtigen. Blockcopolymer kann auch durch Pfropfen von Monomeren, Monomergemischen, Oligomeren oder Polymeren mit mehreren verfügbaren funktionellen Gruppen erzeugt werden.

[0120] In anderen Ausführungen können Blockcopolymere durch Pfropfprozesse, Herstellung telecheler Polymere, Herstellung von Makromonomeren usw. hergestellt werden. In diesen Ausführungen ist wenigstens ein Polymersegment aus einem lebenden oder kontrollierten Prozess der Erfindung abgeleitet, während andere

Segmente aus einem beliebigen Polymerisationsprozess abgeleitet werden können, einschließlich beispielsweise kontrollierter oder unkontrollierter radikalischer Polymerisation, Kondensationspolymerisation, ionischer Polymerisation, Oberflächenmodifikation oder Pfropfung, oder anderen Zusatz- oder schrittweisen Wachstumsprozessen.

[0121] Die Kombination von heterogenen (und insbesondere Emulsions-)Bedingungen mit Polymerisationskinetik vom lebenden Typ verschafft einen hohen Grad an Kontrolle über die Zusammensetzung, Architektur, Phasenmorphologie und Mikrostruktur von erfindungsgemäß produzierten Polymeren. Diese Verfahren können zur Bildung neuer Polymere praktiziert werden, einschließlich beispielsweise Di-, Tri-, Poly-, mehrarmiger, Stern- und Pfropf-Blockcopolymere zusätzlich zu neuen Homopolymeren. Diese Verfahren können auch praktiziert werden, um eine breite Spanne vernetzter Polymernetzwerke, einander durchdringender Polymernetzwerke und polymermodifizierter Oberflächen, einschließlich Polymernetzwerken und polymermodifizierter Oberflächen mit Abmessungen im Nanometerbereich, zu bilden.

[0122] Blockcopolymere gestatten die Kombination potentiell mannigfaltiger Polymereigenschaften (wie etwa hart/weicher und/oder hydrophil/hydrophober (amphiphiler) Blöcke) in eine einzige Polymerkette. Hart/weiche Blockcopolymere kombinieren Segmente mit signifikant unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen, Tg. Ein typisches hart/weiches Copolymer paart einen relativ "harten" Block (z.B. Styrol) mit einem relativ "weichen" Block (z.B. Butylacrylat). Die resultierenden Materialien können Leistungsattribute besitzen, die sich in keinem der bestandteilbildenden Segmente finden. Das Vorhandensein von Mikrophasenabscheidung und verschiedener Phasenmorphologien in Blockcopolymeren wird mit einzigartigen Leistungsattributen vieler Blockcopolymere assoziiert. Beispielsweise können Blockcopolymere durch Kombinieren der für harte Materialien charakteristischen Steifigkeit oder Starrheit mit der Nachgiebigkeit weicher Materialien vorteilhafte Eigenschaften aufweisen, wie etwa Verarbeitbarkeit unter Schmelzbedingungen, Elastizität, Beständigkeit gegen Abrieb und gegen Rissbildung, und erwünschte Kriecheigenschaften (die der Fähigkeit des Materials entsprechen, seine Form unter äußeren Beanspruchungen zu behalten) abhängig von der Morphologie, wodurch sie zur Verwendung als extrudierbare Schüttmaterialien, Beschichtungen und Trennmedien geeignet gemacht werden. Die exakten Eigenschaften eines hart/weichen Copolymers hängen signifikant von der Differenz zwischen den Glasübergangstemperaturen der bestandteilbildenden Blöcke ab; dementsprechend kann die Auswahl von Monomeren, die Glasübergangstemperaturen aufweisen, welche um einen bestimmten Abstand auseinander liegen, zu hart/weichen Blockcopolymeren führen, die bestimmte erwünschte Merkmale aufweisen. Somit ist, während es für eine Anwendung geeignet sein kann, Blöcke mit Glasübergangstemperaturen, die beispielsweise um 20°C differieren, zu kombinieren, die Auswahl von Tg (und daher von Materialien) von der Anwendung abhängig. Monomere, die kombiniert werden können, um harte und weiche Blöcke zu bilden, sind in der Technik bekannt (siehe beispielsweise US-Patent 5,755,540).

[0123] Gleichermaßen weisen die erfindungsgemäß produzierten amphiphilen Blockcopolymere Kombinationen hydrophober und hydrophiler Eigenschaften auf, die solche Materialien zur Verwendung als grenzflächenaktive Stoffe oder Dispergiermittel, Scavenger, Oberflächenbehandlungen oder dergleichen geeignet machen. Verschiedene Blockgrößen gegenüber allen Verhältnissen von Monomeren und Molmassen führen zu Familien neuer Verbindungen, beispielsweise Thermoplaste, Elastomere, Klebstoffe und polymere Micellen.

[0124] Die Existenz eines Blockcopolymers gemäß dieser Erfindung wird durch den Fachleuten in der Technik bekannte Verfahren ermittelt. Beispielsweise können die Fachleute magnetische Kernresonanz(NMR)-Studien des Blockcopolymers in Betracht ziehen. Die Fachleute würden auch den gemessenen Anstieg an Molmasse bei Zusatz eines zweiten Monomers zur Kettenverlängerung einer lebenden Polymerisation eines ersten Monomers in Betracht ziehen. Blockcopolymerstruktur kann vorgeschlagen werden durch Beobachtung der Mikrophasenabscheidung, einschließlich Fernbereichsordnung (ermittelt durch Röntgendiffraktion), Mikroskopie- und/oder Doppelbrechungsmessungen. Andere Verfahren zur Ermittlung des Vorhandenseins eines Blockcopolymers umfassen mechanische Eigenschaftsmessungen, (z.B. Elastizität von hart/weichen Blockcopolymeren), thermische Analyse und Chromatographie (z.B. Nichtvorhandensein von Homopolymer).

[0125] Messung optischer Eigenschaften, wie etwa dekadische Extinktion (Farbe und Klarheit), verschafft Information über die Phasenmorphologie und Mikrostruktur der Polymeremulsionen. Somit können beispielsweise Doppelbrechungsmessungen das Vorhandensein optischer Anisotropie andeuten, welche von Mikrophasenabscheidung in hart/weichen Blockcopolymeren aus Styrol und Butylacrylat herrührt. Gleichermaßen können scharfe Farbabgrenzungen in optischen Mikrodiagrammen geglühter Polymerfolien das Vorhandensein geordneter, mikrophasengetrennter Blockcopolymerstruktur andeuten.

[0126] Blockcopolymere von ausreichend hoher Molmasse führen in mikroskopischem Maßstab Phasentren-

nung durch, um periodisch angeordnete Mikrodomänen zu bilden, die typischerweise vorwiegend das eine oder das andere Polymer umfassen. Diese können die Form von Lamellen, Zylindern, Kugeln und andere komplexere Morphologien annehmen, und die Domänengrößen und -perioden liegen typischerweise im Bereich von 10–100 nm. Solche Mikrophasentrennung kann auf eine Vielzahl von Arten aufgespürt werden, einschließlich Elektronenmikroskopie, Röntgen- oder Neutronenstreuung oder -reflektivität, Messung optischer Anisotropie und rheologische Messungen. Das Nichtvorhandensein einer periodischen Mikrostruktur ist nicht unbedingt ein Beweis gegen das Synthetisierthaben eines Blockcopolymers, da ein solches Nichtvorhandensein auf niedrige Molmasse, schwache intermolekulare Wechselwirkungen oder inadäquate Zeit und langsame Kinetik für Mikrophasentrennung zurückzuführen sein kann. Das Vorhandensein einer periodischen Mikrostruktur im 10–100 nm-Maßstab wird jedoch als äußerst überzeugender Nachweis für Blockcopolymerbildung in Übereinstimmung mit dieser Erfindung betrachtet.

[0127] Die neuen Eigenschaften der Copolymere und Emulsionen – welche beispielsweise umfassen: (i) hohe Molmasse und relativ niedrige Polydispersität; (ii) kontrollierte Phasenmorphologie und Mikrostruktur von Copolymeren; (iii) kontrollierbare Teilchengrößenverteilungen; und (iv) hohe optische Reinheit – machen sie für eine breite Spanne von Anwendungen geeignet, einschließlich Klebstoffen, Bindemitteln, Beschichtungen, Dispergiermitteln, Scavengern, Rheologiemodifikatoren, massenextrudierbare Materialien und Gesundheits- und Pflegeprodukten. Somit können beispielsweise druckempfindliche Klebstoffe unter Verwendung der Emulsionen oder Dispersionen dieser Erfindung hergestellt werden, wobei solche Klebstoffe klebrigmachende Mittel und/oder Weichmacher einschließen, wie in der Technik bekannt ist (siehe beispielsweise US-Patent Nr. 4,879,333, das hierin als Referenz aufgenommen ist).

[0128] Diese Erfindung wird durch die folgenden Beispiele illustriert, die nur zu Illustrationszwecken dienen. Wenn nicht spezifisch anderweitig angedeutet, sind Anteile und Prozentsätze gewichtsbezogen angegeben.

Beispiel 1

Systeme grenzflächenaktiver Stoffe zur in situ-Emulgierung in Styrol

[0129] Eine Reihe von Reaktionen wurde durchgeführt, um Kombinationen latenter grenzflächenaktiver Stoffe und Aktivatoren für grenzflächenaktive Stoffe zur in situ-Emulgierung zu identifizieren. In einer typischen Reaktion wurden Lösungen von latentem grenzflächenaktiven Stoff (~0,2 Gramm) in Styrol (5 Milliliter) und Aktivator für grenzflächenaktiven Stoff in Wasser (5 Milliliter) hergestellt. Die wässrige Lösung wurde dann unter mäßigem Rühren der Styrollösung zugesetzt, um eine Emulsion herzustellen. Ausgewählte Kombinationen von latentem grenzflächenaktivem Stoff und Aktivator für grenzflächenaktiven Stoff, die eine Emulsion produzierten, sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefasst:

Eintrag	Latenter grenzflächen-aktiver Stoff	Aktivator(en) für grenzflächenaktiven Stoff
1	Palmitoylchlorid	KOH
2	Palmitoylchlorid	Diethanolamin/KOH
3	Palmitoylchlorid	Glycin/KOH
4	Palmitoylchlorid	3-Aminopropanphosphonsäure/KOH
5	Palmitoylchlorid	3-Aminopropansulfonsäure/KOH
6	Palmitoylchlorid	(2-Aminoethyl)trimethylammonium-chloridhydrochlorid/KOH
7	Hexadecylamin	Succinsäureanhydrid
8	Hexadecylamin	1,3-Propansulton/KOH
9	Hexadecylamin	HCl
10	Hexadecylisocyanat	Diethanolamin/KOH
11	Hexadecylisocyanat	Glycin/KOH
12	Hexadecylisocyanat	(2-Aminoethyl)trimethylammonium-chloridhydrochlorid/KOH
13	4-Dodecylphenol	KOH
14	Dodecanol	Maleinsäureanhydrid/KOH

Beispiel 2

Polymerisation von Polystyrol mit kontrollierter M_n und PDI durch RAFT

[0130] Ein 2-Gallonen-Reaktionsgefäß wurde anfänglich mit 1.000 Gramm Styrol, 60,0 Gramm Ölsäure und 7,2 Gramm Dibenzyltrithiocarbonat beschickt. Der Reaktor wurde dann mit Stickstoff gespült, kurz entleert und mit einer wässrigen Lösung beschickt, die 4.000 Gramm UO-Wasser, 40,0 Gramm Kaliumpersulfat, 40,0 Gramm Trikaliumphosphat und 16,4 Gramm Kaliumhydroxid enthielt. Unmittelbar beim Mischen der wässrigen Lösung mit dem organischen Stoff bildet sich eine feine Mikroemulsion. Das Gemisch wird dann rasch auf 65°C erhitzt. Eine vollständige Umsetzung zu einem stabilen, gelblichen Polystyrol-Latex wird in weniger als 1,5 Stunden erzielt. Feststoffe nach dem Strippen betrugen 20,6%. GPC-Analyse des fertigen Polymers ergab eine M_n von 54.000 mit einem PDI von 1,17.

Beispiel 3

Polymerisation von Polystyrol mit kontrollierter M_n und PDI durch RAFT unter Verwendung eines in situ erzeugten polymerisierbaren grenzflächenaktiven Stoffs

[0131] Ein 2-Gallonen-Reaktionsgefäß wurde anfänglich mit 1.000 Gramm Styrol, 60,0 Gramm des Hexadecyl-Halbesters von Maleinsäure und 7,2 Gramm Dibenzyltrithiocarbonat beschickt. Der Reaktor wurde dann mit Stickstoff gespült, kurz entleert und mit einer wässrigen Lösung beschickt, die 4.000 Gramm Umkehrosmose(UO)-Wasser, 40,0 Gramm Kaliumpersulfat, 40,0 Gramm Trikaliumphosphat und 16,4 Gramm Kaliumhydroxid enthielt. Es ist anzumerken, dass sich unmittelbar beim Mischen der wässrigen Lösung mit dem organischen Stoff eine feine Mikroemulsion bildet. Das Gemisch wird dann rasch auf 65°C erhitzt. Eine vollständige Umsetzung zu einem stabilen, gelblichen Polystyrol-Latex wird in weniger als 3 Stunden erzielt. Feststoffe nach dem Strippen betrugen 23,7%. GPC-Analyse des fertigen Polymers ergab eine M_n von 48.000 mit einem PDI von 1,17.

Beispiel 4

Herstellung von Emulsions-Triblock-Copolymeren aus Saatlatex

[0132] Wechselnde Mengen von Saat-PS-Latex wurden in dickwandige Ein-Viertel-Polymerisations-"Pop"-Kolben gegeben, gefolgt vom Zusatz von UO-Wasser und wechselnden Mengen von entweder Isopren, Butadien oder einer 77 : 23-Mischung von Butadien und Styrol. Die Kolben wurden von Luft gereinigt und mit mit Dichtungsringen versehenen Metalldeckeln mit durch den Metallteil gestanzten Löchern verschlossen, um bei Voranschreiten der Polymerisation Probeentnahme von Feststoffen zu gestatten. Die Beschickungen in die individuellen Kolben sind in der nachfolgenden Tabelle zusammen mit ausgewählten Polymerisationsdaten dargestellt. Klare Latexgussfolien wurden leicht hergestellt und demonstrierten wesentliche Stärke und elastische Erholung. SPM-Photomikrographen zeigen deutlich sehr kleine (ca. 80 nm) gleichförmige phasengetrennte harte Domänen (Polystyrol) in allen Proben, was andeutet, dass eine Blockstruktur mit TPE-Merkmalen gebildet war.

	A	B	C	D	E	F
UO-Wasser	200	200	200	200	200	200
Latex von Beispiel 2	167	167	167	120	120	120
Isopren	100	--	--	100	--	--
Butadien	--	100	77,15	--	100	77,15
Styrol	--	--	22,85	--	--	22,85
% Umsetzung	100	97	100	98,6	100	100
Zeit (Std.)	14	14	9	12	12	9
Endg. % Feststoffe	28,6	27,7	28,6	28,8	29,8	29,5
Verhältnis HB : SB	18,8 : 81,2	18,8 : 81,2	18,8 : 81,2	24,4 : 75,6	24,4 : 75,6	24,4 : 75,6
Polymerisations-temperatur (°F)	149	149	149	149	149	149

– HB : SB = Verhältnis harter Block : weicher Block
– % Feststoffe von Latex von Beispiel 2 = 20,6 unkorr.
– Kolbenfaktor = 1,2 g/Teil

[0133] Klare Latexgussfolien wurden leicht hergestellt und demonstrierten wesentliche Stärke und elastische Erholung.

Beispiel 5

Herstellung von Emulsions-S-NBR-S-Triblock-Copolymeren aus Saatlatex

[0134] Auf gleichartige Weise zu Beispiel 4 oben wurde eine Reihe von S-NBR-S-Triblock-Copolymerlatexen aus PS-Saatlatexen in Ein-Viertel-Kolben hergestellt.

	A	B	C	D	E	F
UO-Wasser	241	197,1	84,7	241	197,1	160,5
Latex von Beispiel 2	63,8	128	227,5	--	--	--
Latex von Beispiel 3	--	--	--	56	112,3	168,7
Butadien	80,4	71,3	72,1	80,4	71,3	60,9
AN	39,6	35,2	35,5	39,6	35,2	29,8
% Umsetzung	100	100	100	ND*	ND*	ND*
Zeit (Std.)	6	2	2	ND	ND	ND
Endg. % Feststoffe	31,0	31,0	35,6	ND	ND	ND
Verhältnis HB : SB	10 : 90	20 : 80	30 : 70	10 : 90	20 : 80	30 : 70
Polymerisations-temperatur (°F)	149	149	149	149	149	149

* Obwohl diese Polymerisationen zu hohen Umsetzungen voranschritten, waren sie extrem empfindlich gegenüber Scherkoagulation. Vor dem Isolieren wurden 0,6 ThK K/Oleatseifenlösung zugesetzt, um Latexstabilität zurückzugewinnen.
– HB : SB = Verhältnis harter Block : weicher Block
– % Feststoffe von Latex von Beispiel 2 = 20,6 unkorr.
– % Feststoffe von Latex von Beispiel 3 = 23,7 unkorr.
– Kolbenfaktor = 1,3 g/Teil

Beispiel 6

Polymerisation von Polystyrol mit kontrollierter M_n und PDI durch NMP unter Verwendung von Phenyl-t-butylnitron (PBN)

[0135] Ein 2-Gallonen-Reaktionsgefäß wurde anfänglich mit 1.000 Gramm Styrol, 60,0 Gramm Ölsäure und 10 Gramm PBN beschickt. Der Reaktor wurde dann mit Stickstoff gespült, kurz entleert und mit einer wässrigen Lösung beschickt, die 4.000 Gramm UO-Wasser, 40,0 Gramm Kaliumpersulfat, 40,0 Gramm Trikaliumphosphat und 16,4 Gramm Kaliumhydroxid enthielt. Es ist anzumerken, dass sich unmittelbar beim Mischen der wässrigen Lösung mit dem organischen Stoff eine feine Mikroemulsion bildet. Das Gemisch wird dann rasch auf 75°C erhitzt. Eine vollständige Umsetzung zu einem stabilen, weißen Polystyrol-Latex wird in weniger als 2 Stunden erzielt. Feststoffe nach dem Strippen betrugen 22,7%. GPC-Analyse des fertigen Polymers ergab eine M_n von 25.000 mit einem PDI von 1,80.

Beispiel 7

Herstellung von Emulsions-S-I-Diblock-Copolymeren aus Saatlatex

[0136] Auf gleichartige Weise zu Beispiel 4 oben wurde eine Reihe von S-I-Diblock-Copolymerlatexen aus PS-Saatlatexen in Ein-Viertel-Kolben hergestellt.

	A	B	C	D	E
UO-Wasser	241	197,1	84,7	241	197,1
Latex von Beispiel 6	58,2	116,2	166,5	206,7	254,1
Isopren	120	106,5	89	71	58,2
% Umsetzung	89	98	99	98	99
Zeit (Std.)	21	13	12	12	12
Endg. % Feststoffe	28,4	31,1	30	27,8	27,7
Verhältnis HB : SB	10 : 90	20 : 80	30 : 70	40 : 60	50 : 50
Polymerisations-temperatur (°F)	149	149	149	149	149

– HB : SB = Verhältnis harter Block : weicher Block
– % Feststoffe von Latex von Beispiel 6 = 22,7 unkorr.
– Kolbenfaktor = 1,3 g/Teil

[0137] Klare Latexgussfolien wurden leicht hergestellt und demonstrierten wesentliche Stärke und elastische Erholung.

Beispiel 8

Polymerisation von Polystyrol mit kontrollierter M_n und PDI durch NMP unter Verwendung von Phenyl-t-butylnitron (PBN) auf 65°C

[0138] Ein dreihalsiger 500-Milliliter-Rundbodenreaktionskolben, ausgerüstet mit einem mechanischen Schaufelrührer, Kondensator, Tiegelthermometer und Stickstoffeinlass wurde anfänglich mit 50 Gramm (0,48 Mol) Styrol, 3,0 Gramm (0,0106 Mol) Ölsäure und 0,44 Gramm (0,002485 Mol) Phenyl-t-butylnitron (PBN) beschickt. Der Kolben wurde dann mit Stickstoff gespült, bevor er mit einer wässrigen Lösung beschickt wurde, die 200 Gramm destilliertes Wasser, 2,06 Gramm (0,00762 Mol) Kaliumpersulfat, 2,13 Gramm (0,01 mol) Trikaliumphosphat und 0,9 Gramm (0,014 Mol) 87,5% reines Kaliumhydroxid umfasste. Es ist anzumerken, dass sich unmittelbar beim Mischen der wässrigen Lösung mit dem organischen Stoff eine feine Mikroemulsion bildet. Das Gemisch wurde dann rasch auf 65°C erhitzt. Vollständige Umsetzung zu einem stabilen, weißen Polystyrol-Latex wurde in etwa 7 Stunden erzielt. GPC-Analyse des fertigen Polymers ergab eine M_n von 35.000; M_w von 61.000 mit einem PDI von 1,74.

Vergleichsbeispiel 9

[0139] Es ist anzumerken, dass eine Kontrollpolymerisation von Styrol, vollzogen unter denselben Bedingungen wie Beispiel 8, jedoch ohne das Nitron, eine M_n von 440.000; M_w von 860.000 bei einem PDI von 1,95 ergab.

Beispiel 10

Polymerisation von Polystyrol mit kontrollierter M_n und PDI durch NMP unter Verwendung von Phenyl-t-butylnitron (PBN) auf 75°C

[0140] Ein dreihalsiger Einliter-Rundbodenreaktionskolben, ausgerüstet mit einem mechanischen Schaufelrührer, Kondensator, Tiegelthermometer und Stickstoffeinlass wurde anfänglich mit 200 Gramm (1,923 Mol) Styrol, 12,0 Gramm (0,0424 Mol) Ölsäure und 2,0 Gramm (0,0113 Mol) Phenyl-t-butylnitron (PBN) beschickt. Der Kolben wurde dann mit Stickstoff gespült, bevor er mit einer wässrigen Lösung beschickt wurde, die 500 Gramm destilliertes Wasser, 8,0 Gramm (0,296 Mol) Kaliumpersulfat, 8,0 Gramm (0,0377 Mol) Trikaliumphosphat und 3,6 Gramm (0,056 Mol) 87,5% reines Kaliumhydroxid umfasste. Es ist anzumerken, dass sich unmittelbar beim Mischen der wässrigen Lösung mit dem organischen Stoff eine feine Mikroemulsion bildet. Das Gemisch wurde dann rasch auf 75°C erhitzt. Vollständige Umsetzung zu einem stabilen, weißen Polystyrol-Latex wurde in etwa 3,5 Stunden erzielt. GPC-Analyse des fertigen Polymers ergab eine M_n von 39.000; M_w von 48.000 mit einem PDI von 1,22.

Beispiel 11

Polymerisation von Polystyrol mit kontrollierter M_n und PDI durch NMP unter Verwendung von Phenylisopropylnitron (PIN) auf 65°C

[0141] Unter Anwendung derselben Vorgehensweise wie in Beispiel 8 oben umrissen, wurde eine identische Polymerisation vollzogen, wobei nur eine äquimolare Menge von PIN anstelle von PBN substituiert wurde. Wiederum erreichte die Polymerisation ihre Vollendung in etwa 7 Stunden.

[0142] Die Molmassenanalyse zeigte eine M_n von 41.000; M_w von 70.000 mit einem PDI von 1,70.

Beispiel 12

Polymerisation von Poly(styrol-b-(n-butylacrylat)) mit kontrollierter M_n und PDI durch NMP unter Verwendung von "Saat"-Latex auf 65°C

[0143] Ein dreihalsiger 500-Milliliter-Rundbodenreaktionskolben, ausgerüstet mit einem mechanischen Schaufelrührer, Kondensator, Tiegelthermometer und Stickstoffeinlass wurde mit 100 Gramm etwa 22% Feststoffe enthaltendem Latex, gewonnen aus Beispiel 10, beschickt. Während langsamen Spülens mit Stickstoff auf Zimmertemperatur wurde dem gerührten Latex eine Lösung von 0,5 Gramm (0,00184 Mol) Kaliumpersulfat in 100 Millilitern destilliertem Wasser zugesetzt, gefolgt vom Zusatz von 22,0 Gramm (0,171 Mol) n-Butylacrylat. Das Gemisch wurde dann auf etwa 65°C erhitzt, wobei eine schwaches Exotherm bis etwa 70°C festgestellt wurde. Die vollständige Umsetzung war innerhalb von etwa 2 Stunden erreicht. Die Molmassenanalyse zeigte eine M_n von 45.000; M_w von 77.000 und einen PDI von 1,70.

[0144] Es ist anzumerken, dass diese Ergebnisse stark die Bildung eines Blockcopolymers und das Vorhandensein einer aktiven Alkoxyaminfunktionalität an den Polystyrol"saat"ketten andeuten, die in der Lage sind, die Polymerisation zu re-initiieren.

Beispiel 13

Polymerisation von Polystyrol mit kontrollierter M_n und PDI durch NMP unter Verwendung der "in situ"-Herstellung von PIN

[0145] Ein dreihalsiger 500-Milliliter-Rundbodenreaktionskolben, ausgerüstet mit einem mechanischen Schaufelrührer, Kondensator, Tiegelthermometer und Stickstoffeinlass wurde anfänglich mit 3,0 Gramm (0,0106 Mol) Ölsäure und 0,31 Gramm (0,00292 Mol) Benzaldehyd und 1,4 Gramm (0,0028 Mol) einer 15%-igen wässrigen Lösung von N-Isopropylhydroxylamin beschickt. Der Kolben wurde dann mit Stickstoff gespült und 1 Stunde auf Zimmertemperatur gerührt, bevor 50,0 Gramm (0,48 Mol) Styrol zugesetzt wurden, gefolgt von einer wässrigen Lösung, die 200 Gramm destilliertes Wasser, 2,06 Gramm (0,00762 Mol) Kaliumpersulfat, 2,13 Gramm (0,01 mol) Trikaliumphosphat und 0,9 Gramm (0,014 Mol) 87,5% reines Kaliumhydroxid umfasste. Es ist anzumerken, dass sich unmittelbar beim Mischen der wässrigen Lösung mit dem organischen Stoff eine feine Mikroemulsion bildet. Das Gemisch wurde dann rasch auf 75°C erhitzt. Vollständige Umsetzung zu einem stabilen, weißen Polystyrol-Latex wurde in etwa 4 Stunden erzielt. GPC-Analyse des fertigen

Polymers ergab eine M_n von 31.000; M_w von 55.000 mit einem PDI von 1,76.

[0146] Es ist anzumerken, dass das Ergebnis dieses Experiments eng vergleichbar ist mit Beispiel 11, das vorgeformtes PIN verwendet.

Beispiel 14

Polymerisation von Polystyrol mit kontrollierter M_n und PDI durch NMP unter Verwendung der "in situ"-Erzeugung von Stickoxid

[0147] Ein dreihalsiger 500-Milliliter-Rundbodenreaktionskolben, ausgerüstet mit einem mechanischen Schaufelrührer, Kondensator, Tiegelthermometer und Stickstoffeinlass wurde anfänglich mit 50 Gramm (0,48 Mol) Styrol, 3,0 Gramm (0,0092 Mol) Dodecylbenzensulfonsäure und 1 Milliliter destilliertem Wasser beschickt. Zu dem gerührten Gemisch wurden dann 0,171 Gramm (0,002485 Mol) Natriumnitrit zugesetzt. Die Styrolphase nahm nahezu sofort eine blaugrüne Farbe an, die innerhalb weniger Minuten zu einem Hellgelb verblich. Der Kolben wurden dann mit Stickstoff gespült, und bevor eine wässrige Lösung zugesetzt wurde, die 200 Gramm destilliertes Wasser, 2,06 Gramm (0,00762 Mol) Kaliumpersulfat, 2,13 Gramm (0,01 mol) Trikaliumphosphat und 0,74 Gramm (0,0115 Mol) 87,5% reines Kaliumhydroxid umfasste. Es ist anzumerken, dass sich unmittelbar beim Mischen der wässrigen Lösung mit dem organischen Stoff eine feine Mikroemulsion bildet. Das Gemisch wurde dann unter Rühren rasch auf 75°C erhitzt. Vollständige Umsetzung wurde in etwa 3 Stunden erzielt. Molmassenanalyse zeige eine M_n von 97.000; M_w von 147.000 und einen PDI von 1,51.

[0148] Es ist anzumerken, dass es aus J. F. Brown Jr. (J. Am. Chem. Soc. 1957, 79, 2480); und L. V. Phillips, et al. (J. Org. Chem. 1964, 29, 1937) bekannt ist, dass Stickoxid mit einer Vielzahl von Olefinen, wie etwa Isobutylen, reagieren wird, um isolierbare Alkoxyaminderivate zu ergeben.

Beispiel 15

Polymerisation von Polystyrol mit kontrollierter M_n und PDI mit 1,1-Diphenylethylen

[0149] Ein dreihalsiger Einliter-Rundbodenreaktionskolben, ausgerüstet mit einem mechanischen Schaufelrührer, Kondensator, Tiegelthermometer und Stickstoffeinlass wurde anfänglich mit 50 Gramm (0,48 Mol) Styrol, 3,0 Gramm (0,0106 Mol) Ölsäure und 0,448 Gramm (0,002485 Mol) 1,1-Diphenylethylen (DPE) beschickt. Der Kolben wurde dann mit Stickstoff gespült, bevor er mit einer wässrigen Lösung beschickt wurde, die 200 Gramm destilliertes Wasser, 2,06 Gramm (0,00762 Mol) Kaliumpersulfat, 2,13 Gramm (0,01 Mol) Trikaliumphosphat und 0,92 Gramm (0,0143 Mol) 87,5% reines Kaliumhydroxid umfasste. Es ist anzumerken, dass sich unmittelbar beim Mischen der wässrigen Lösung mit dem organischen Stoff eine feine Mikroemulsion bildet. Das Gemisch wurde dann rasch auf 75°C erhitzt. Vollständige Umsetzung zu einem stabilen, weißen Polystyrol-Latex wurde in etwa 2 Stunden erzielt. GPC-Analyse des fertigen Polymers ergab eine M_n von 51.000; M_w von 92.000 mit einem PDI von 1,80.

Beispiel 16

Polymerisation von Polystyrol mit kontrollierter M_n und Molmassenverteilung durch RAFT

Hoher Feststoffanteil/Niedriges KPS

[0150] Ein 2-Gallonen-Reaktionsgefäß wurde anfänglich mit 2.240 Gramm Styrol, 134,4 Gramm Ölsäure und 16,0 Gramm Dibenzyltrithiocarbonat beschickt. Der Reaktor wurde dann mit Stickstoff gespült, kurz entleert und mit einer wässrigen Lösung beschickt, die 3.808 Gramm UO-Wasser, 13,44 Gramm Kaliumpersulfat, 89,6 Gramm Trikaliumphosphat und 36,96 Gramm Kaliumhydroxid umfasste. Es ist anzumerken, dass sich unmittelbar beim Mischen der wässrigen Lösung mit dem organischen Stoff eine feine Mikroemulsion bildet. Das Gemisch wurde dann rasch auf 65°C erhitzt. Vollständige Umsetzung zu einem stabilen, gelblichen Polystyrol-Latex (38,9% Feststoffe) wird in weniger als 3 Stunden erzielt. GPC-Analyse des fertigen Polymers ergab eine M_n von 45.500 mit einem PDI von 1,11.

Beispiel 17

Emulsionspolymerisation von Polystyrol mit kontrollierter M_n und PDI durch NMP: "In situ"-Erzeugung von Stickoxid mit Essigsäure

[0151] Ein dreihalsiger Einliter-Rundbodenreaktionskolben, ausgerüstet mit einem mechanischen Schaufelrührer, Kondensator, Tiegelthermometer und Stickstoffeinlass wurde anfänglich mit 0,69 Gramm (0,01 Mol) Natriumnitit, 3,0 Gramm (0,0106 Mol) Ölsäure und 50 Gramm (0,48 Mol) Styrol beschickt. Zu dem gerührten Gemisch wurde dann, alles auf einmal, eine Lösung von 1,0 Gramm (0,0167 Mol) konzentrierter Essigsäure in 2 Gramm Wasser zugesetzt. Die Styrolphase nahm nahezu unmittelbar eine hellblaugrüne Farbe an, die innerhalb von 15 Minuten zu einem Hellgelb verblich. Der Kolben wurde dann mit Stickstoff gespült, bevor einer wässrige Lösung zugesetzt wurde, die 160 Gramm destilliertes Wasser, 2,0 Gramm (0,00739 Mol) Kaliumpersulfat, 2,0 Gramm (0,01 Mol) Trikaliumphosphat und 2,35 Gramm (0,0367 Mol) 87,5% reines Kaliumhydroxid umfasste. Es ist anzumerken, dass sich unmittelbar beim Mischen der wässrigen Lösung mit dem organischen Stoff eine feine Mikroemulsion bildet. Das Gemisch wurde dann unter Rühren rasch auf 75°C erhitzt. Vollständige Umsetzung (26,1% Feststoffe) wurde in etwa 2,5 Stunden erzielt. Molmassenanalyse zeigte eine M_n von 96.300; M_w von 135.000 und einen PDI von 1,4.

Beispiel 18

Kontrollierte Emulsionspolymerisation von Styrol mit Roh-1-Chlor-1,1-diphenylethan

[0152] Ein dreihalsiger 500-Milliliter-Rundbodenreaktionskolben, ausgerüstet mit einem mechanischen Schaufelrührer, Kondensator, Tiegelthermometer und Stickstoffeinlass wurde anfänglich mit 50 Gramm (0,48 Mol) Styrol, 3,0 Gramm (0,0106 Mol) Ölsäure und annähernd 0,01 Mol Roh-1-Chlor-1,1-diphenylethan beschickt, welches letztere durch kräftiges Mischen von 2,0 Gramm (etwa 0,01 Mol) von 1,1-Diphenylethanol mit 10 Millilitern konzentrierter HCl und 5 Millilitern Toluol für 30 Minuten auf Zimmertemperatur separat hergestellt wurde. Die 1-Chlor-1,1-diphenylethan enthaltende organische Oberschicht wurde dann entfernt und dem Styrol-Ölsäuregemisch zugesetzt. Der Kolben wurde dann mit Stickstoff gespült, bevor er mit einer wässrigen Lösung beschickt wurde, die 200 Gramm destilliertes Wasser, 2,0 Gramm (0,0074 Mol) Kaliumpersulfat, 2,0 Gramm (0,0094 Mol) Trikaliumphosphat und 1,55 Gramm (0,0242 Mol) 87,5% reines Kaliumhydroxid umfasste. Es ist anzumerken, dass sich unmittelbar beim Mischen der wässrigen Lösung mit dem organischen Stoff eine feine Mikroemulsion bildet. Das Gemisch wurde dann rasch auf 75°C erhitzt. Vollständige Umsetzung zu einem stabilen, weißen Polystyrol-Latex (22,7% Feststoffe) wurde in etwa 4 Stunden erzielt. GPC-Analyse des fertigen Polymers ergab eine M_n von 40.000 mit einem PDI von 1,37.

Beispiel 19

Kontrollierte Emulsionspolymerisation von Styrol mit Roh-1-Chlor-1,1-diphenylethan: Rezeptur mit hohem Feststoffanteil

[0153] Ein dreihalsiger 5-Liter-Rundbodenreaktionskolben, ausgerüstet mit einem mechanischen Schaufelrührer, Kondensator, Tiegelthermometer und Stickstoffeinlass, wurde anfänglich mit 1.300 Gramm (12,5 Mol) Styrol, 78,0 Gramm (0,2756 Mol) Ölsäure und 39,0 Gramm Roh-1-Chlor-1,1-diphenylethan beschickt. Der Kolben wurde dann mit Stickstoff gespült, bevor er mit einer wässrigen Lösung beschickt wurde, die 2.470 Gramm entionisiertes Umkehrosmose(UO)-Wasser, 50,7 Gramm (0,1875 Mol) Kaliumpersulfat, 50,7 Gramm (0,2388 Mol) Trikaliumphosphat und 29,5 Gramm (0,602 Mol) 87,5% reines Kaliumhydroxid umfasste. Es ist anzumerken, dass sich unmittelbar beim Mischen der wässrigen Lösung mit dem organischen Stoff eine feine Mikroemulsion bildet. Das Gemisch wurde dann rasch auf 75°C erhitzt. Vollständige Umsetzung zu einem stabilen, weißen Polystyrol-Latex (38,6% Feststoffe) wurde in etwa 5,5 Stunden erzielt. GPC-Analyse des fertigen Polymers ergab eine M_n von 32.000 mit einem PDI von 1,85.

Beispiel 20

ATRP-Emulsionspolymerisation von n-Butylacrylat und 1-Hexen

[0154] Wiederum wurde, in einem Versuch, die Reichweite und Nutzbarkeit der CFR-Mikroemulsionstechnologie zu erweitern, die Copolymerisation von n-Butylacrylat mit 1-Hexen mittels einer Mikroemulsions-ATRP-Variante von CFR erprobt. Es ist anzumerken, dass es sehr schwierig ist, sogar Ethylen mit Acrylaten unter konventionellen freien radikalischen Emulsionsbedingungen zu copolymerisieren. Es ist jedoch veröffentlicht

worden, dass 1-Olefine unter Verwendung homogener ATRP-Bedingungen mit Methylacrylat copolymerisiert werden können (J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 12738). In diesem Fall wurde eine Mischung von 25 Gramm 1-Hexen, 25 Gramm n-Butylacrylat, 0,38 Gramm Dipyridyl, 4,0 Gramm Ölsäure und 0,47 Gramm Ethyl-2-bromisobutyrat in einen dreihalsigen 500-Milliliter-Rundbodenreaktionskolben, ausgerüstet mit einem Stickstoffeinlass, mechanischen Schaufelrührer, Tiegelthermometer und Kondensator, eingebracht. Die gerührte homogene Lösung wurde mit einem langsamen Stickstoffstrom gespült. Dies wurde gefolgt vom Zusatz einer Lösung von 1,7 Gramm von 85%-iger KOH in 139 Millilitern destilliertem Wasser. Es beginnt sich sofort eine gleichförmige Emulsion zu bilden. Nach etwa 2 Minuten wurden 60,9 Gramm einer 1%-igen wässrigen Kupfersulfatpentahydratlösung zugesetzt. Dies verwandelte die weiße Emulsion in eine himmelblaue Emulsion. Zu dieser Emulsion wurden 2 Tropfen Hydrazinhydrat zugesetzt, worauf das Gemisch eine dunkle rotbraune Farbe annimmt. Das Gemisch wurde 1,5 Stunden lang auf etwa 67°C erhitzt, wo die Reaktion bei 10,9% Feststoffen gestoppt wurde. Die Latexemulsion wurde dann bei verringertem Druck gestrippt, um unreagierte Monomere zu entfernen. Latex wurde dann in überschüssiger kalter verdünnter HCl-Lösung koaguliert. Es ist anzumerken, dass die braune Farbe verschwindet und die wässrige Phase ein klares Hellblau (Cu(II)-Ion) annimmt. Das Polymer scheidet sich als ein klebriges Material mit niedriger Molmasse ab. Dieses Material wurde in Dichlormethan extrahiert und verdampft, um 27,8 Gramm flüssiges Polymer zu ergeben. Dieses Material wurde dann der NMR-Analyse unterzogen, wo ^{13}C-NMR ermittelte, das 5,5 Mol% 1-Hexen großenteils als isolierte Einheiten in das Copolymer integriert worden war.

Beispiel 21

Kontrollierte Emulsionspolymerisation von Styrol mit unter Verwendung von N,N'-bis-Isopropylnitron von p-Terephthaldehyd

[0155] Ein dreihalsiger 500-Milliliter-Rundbodenreaktionskolben, ausgerüstet mit einem mechanischen Schaufelrührer, Kondensator, Tiegelthermometer und Stickstoffeinlass wurde anfänglich mit 100 Gramm (0,96 Mol) Styrol, 6,0 Gramm (0,02124 Mol) Ölsäure und 0,62 Gramm (0,0025 Mol) des bis-N-Isopropylnitrons von p-Terephthaldehyd (BIN) beschickt. Der Kolben wurde dann mit Stickstoff gespült, bevor er mit einer wässrigen Lösung beschickt wurde, die 250 Gramm destilliertes Wasser, 4,0 Gramm (0,0148 Mol) Kaliumpersulfat, 4,0 Gramm (0,02 Mol) Trikaliumphosphat und 1,8 Gramm (0,028 Mol) 87,5% reines Kaliumhydroxid umfasste. Es ist anzumerken, dass sich unmittelbar beim Mischen der wässrigen Lösung mit dem organischen Stoff eine feine Mikroemulsion bildet. Das Gemisch wurde dann rasch auf 75°C erhitzt. Vollständige Umsetzung zu einem stabilen, weißen Polystyrol-Latex (31,4% Feststoffe) wurde in etwa 3 Stunden erzielt. GPC-Analyse des fertigen Polymers ergab eine M_n von 54.600; M_w von 85.900 mit einem PDI von 1,57.

Beispiel 22

Kontrollierte Emulsionspolymerisation von Methylmethacrylat unter Verwendung von N,N'-bis-Isopropylnitron von p-Terephthaldehyd

[0156] Ein dreihalsiger 500-Milliliter-Rundbodenreaktionskolben, ausgerüstet mit einem mechanischen Schaufelrührer, Kondensator, Tiegelthermometer und Stickstoffeinlass wurde anfänglich mit 104 Gramm (1,04 Mol) Methylmethacrylatmonomer, 6,24 Gramm (0,02213 Mol) Ölsäure und 1,1 Gramm (0,00443 Mol) des bis-N-Isopropylnitrons von p-Terephthaldehyd (BIN) beschickt. Der Kolben wurde dann mit Stickstoff gespült, bevor er mit einer wässrigen Lösung beschickt wurde, die 210 Gramm durch Umkehrosmose gereinigtes Wasser, 4,95 Gramm (0,0183 Mol) Kaliumpersulfat, 4,95 Gramm (0,0233 Mol) Trikaliumphosphat und 1,87 Gramm (0,0292 Mol) 87,5% reines Kaliumhydroxid umfasste. Es ist anzumerken, dass sich unmittelbar beim Mischen der wässrigen Lösung mit dem organischen Stoff eine feine Mikroemulsion bildet. Das Gemisch wurde dann rasch auf 60°C erhitzt. Nach 6,5 Stunden erreichten die Latexfeststoffe 33,6% (etwa 91% Umsetzung). GPC-Analyse des fertigen Polymers ergab eine M_n von 91.000; M_w von 156.700 mit einem PDI von 1,72.

Beispiel 23

Ein-Gefäß-Herstellung von PS-b-(SIR)-Latex mit Phenyl-t-butylnitron als Kontrollmittel

[0157] Ein 2-Gallonen-Reaktionsgefäß wurde anfänglich mit 680 Gramm Styrol, 40,8 Gramm Ölsäure und 6,8 Gramm Phenyl-t-butylnitron (PBN) beschickt. Der Reaktor wurde dann mit Stickstoff gespült, kurz entleert und mit einer wässrigen Lösung beschickt, die 2.720 Gramm durch Umkehrosmose gereinigtes Wasser, 27,2 Gramm Kaliumpersulfat, 27,2 Gramm Trikaliumphosphat und 11,15 Gramm Kaliumhydroxid umfasste. Es ist anzumerken, dass sich unmittelbar beim Mischen der wässrigen Lösung mit dem organischen Stoff eine feine

Mikroemulsion bildet. Das Gemisch wurde dann rasch auf 65°C erhitzt. Das Voranschreiten der Reaktion wurde gravimetrisch durch Ermittlung des Feststoffprozentsatzes des Latex gemessen. Nach 4 Stunden hatte der Feststoffprozentsatz des Latex 13,6% erreicht. Das Reaktionsgemisch wurde dann rasch auf Zimmertemperatur abgekühlt, bevor zusätzliche 1.020 Gramm durch Umkehrosmose gereinigtes Wasser, gefolgt von 1.360 Gramm Isopren, zugesetzt wurden. Die gerührte Reaktion wurde dann wieder auf 65°C erhitzt und verlief in 20 Stunden bis zu konstantem Feststoffgehalt (36,1% Gesamtfeststoffe). Dieser Feststoffgehalt stellt etwa 99% Umsetzung dar.

Beispiel 24

Synthese eines Poly(styrol-b-(n-butylacrylat)-b-styrol)-Triblock-Copolymers unter Verwendung eines Kontrollmittels vom RAFT-Typ und eines Initiators vom Persulfattyp

[0158] In der angewandten Vorgehensweise wurde eine wässrige Lösung, bestehend aus 3,37 Gramm $K_2S_2O_8$, 0,89 Gramm KOH und 3,2 g K_3PO_4 in 64,4 Gramm Wasser einem Gemisch von 1,27 Gramm Dibenzyltrithiocarbonat, 3,0 Gramm Ölsäure und 23 Gramm Styrol, in einem dickwandigen Pop-Kolben geschüttelt, zugesetzt, was augenblicklich eine Emulsion bildete. Die Emulsion wurde in einem Wasserbad auf 65°C 3 Stunden lang geschüttelt. Der Latex wurde durch Glaswolle gefiltert und zur GPC-Analyse koaguliert. Die Analyse zeigte, dass der Latex einen Feststoffgehalt von 34,9%, eine M_n von 12.300, M_w von 14.400 und einen Polydispersitätsindex (PDI) von 1,17 hatte.

[0159] Anschließend wurden 14,7 Gramm n-Butylacrylat und 27 Gramm Wasser zu 34,3 Gramm des Polystyrol-Latex zugesetzt. Dieses Gemisch wurde mit gereinigt und in einem Wasserbad auf 62°C 4 Stunden lang geschüttelt. Die Analyse zeigte, dass der Latex eine M_n von 34.800, M_w von 40.500 und einen PDI von 1,16 hatte.

Beispiel 25

Synthese eines Poly((n-butylacrylat)-b-styrol-b-(n-butylacrylat))-Triblock-Copolymers unter Verwendung eines Kontrollmittels vom RAFT-Typ und eines Initiators vom Persulfattyp

[0160] In der angewandten Vorgehensweise wurde eine wässrige Lösung, bestehend aus 1,56 Gramm $K_2S_2O_8$, 0,69 Gramm KOH und 1,69 g K_3PO_4 in 60,0 Gramm Wasser einem Gemisch von 0,4 Gramm Dibenzyltrithiocarbonat, 2,0 Gramm Ölsäure und 35,2 Gramm n-Butylacrylat, in einem dickwandigen Pop-Kolben geschüttelt, zugesetzt, was augenblicklich eine Emulsion bildet. Die Emulsion wurde in einem Wasserbad auf 65°C 3 Stunden lang geschüttelt. Der Latex wurde durch Glaswolle gefiltert und zur GPC-Analyse koaguliert. Die Analyse zeigte, dass der Latex einen Feststoffgehalt von 40,0%, eine M_n von 26.000, M_w von 32.000 und einen PDI von 1,2 hatte.

[0161] Anschließend wurden 2,73 Gramm Styrol und 0,01 Gramm $K_2S_2O_8$ zu 34,3 Gramm des Poly(n-Butylacrylat)latex zugesetzt. Dieses Gemisch wurde mit gereinigt und in einem Wasserbad auf 65°C 20 Stunden lang geschüttelt.

[0162] Die Analyse zeigte, dass der Latex eine M_n von 36.800, M_w von 53.100 und einen PDI von 1,44 hatte.

Beispiel 26

Synthese eines Poly(styrol-b-isopren-b-styrol)-Triblock-Copolymers unter Verwendung eines Kontrollmittels vom RAFT-Typ und eines Initiators vom Eisen-EDTA/ROOH-Typ auf Zimmertemperatur

[0163] In der angewandten Vorgehensweise wurde eine wässrige Lösung, bestehend aus 0,12 Gramm Natriumformaldehydsulfoxylathydrat, 0,64 Gramm KOH und 0,14 g K_3PO_4 in 60,0 Gramm Wasser einem Gemisch von 0,32 Gramm Dibenzyltrithiocarbonat, 6,0 Gramm Ölsäure und 25 Gramm Styrol, in einem dickwandigen Pop-Kolben geschüttelt, zugesetzt, was augenblicklich eine Emulsion bildete. Die Emulsion wurde mit N_2 15 Minuten lang gereinigt und 1,0 Grammm von 1,0%-iger Lösung von Fe-EDTA-Komplex wurde zugesetzt, gefolgt von 0,1 Gramm Pinanhydroperoxid (44%-ige Lösung), und die resultierende Emulsion 3 Stunden lang auf Zimmertemperatur geschüttelt. Der Latex wurde durch Glaswolle gefiltert und zur GPC-Analyse koaguliert. Die Analyse zeigte, dass der Latex einen Feststoffgehalt von 35,2%, eine M_n von 29.000, M_w von 45.000 und einen PDI von 1,57 hatte.

[0164] Anschließend wurden 8,0 Gramm Isopren, 12 Gramm Wasser, 0,7 Gramm Fe-EDTA-Komplex und 0,05 Gramm Natriumformaldehydsulfoxylathydrat zu 34,3 Gramm des Polystyrol-Latex zugesetzt. Dieses Gemisch wurde, vor dem Zusetzen von 0,25 Gramm Pinanhydroperoxid (44%-ige Lösung), mit N_2 gereinigt. Die Emulsion wurde auf Zimmertemperatur 4 Stunden lang geschüttelt. Die Analyse zeigte, dass der Latex einen Feststoffgehalt von 33,0%, eine M_n von 72.000, M_w von 125.700 und einen PDI von 1,7 hatte.

Beispiel 27

Synthese eines Poly(styrol-b-(n-butylacrylat)-b-styrols) unter Verwendung eines Kontrollmittels vom RAFT-Typ und eines Initiators vom Eisen-EDTA/ROOH-Typ auf Zimmertemperatur

[0165] In der angewandten Vorgehensweise wurden 19,1 Gramm n-Butylacrylat, 40 Gramm Wasser, 0,8 Gramm Fe-EDTA-Komplex und 0,07 Gramm Natriumformaldehydsulfoxylathydrat zu 30 Gramm Polystyrol-Latex zugesetzt. Dieses Gemisch wurde, vor dem Zusetzen von 0,25 Gramm Pinanhydroperoxid (44%-ige Lösung), mit N_2 gereinigt. Die Emulsion wurde auf Zimmertemperatur 4 Stunden lang geschüttelt. Die Analyse zeigte, dass der Latex einen Feststoffgehalt von 31,0%, eine M_n von 87.000, M_w von 113.000 und einen PDI von 1,3 hatte.

Beispiel 28

Synthese eines Poly(styrol)samens unter Verwendung eines Kontrollmittels vom BIN-Typ mit einem Persulfat-Initiator, gefolgt von der Synthese eines Poly(styrol-b-(n-butylacrylat)-b-styrol)-Triblocks unter Verwendung eines Initiators vom Eisen-EDTA/ROOH-Typ

[0166] In der angewandten Vorgehensweise wurde eine wässrige Lösung, bestehend aus 1,28 Gramm $K_2S_2O_8$, 0,83 Gramm KOH und 1,25 g K_3PO_4 in 66,6 Gramm Wasser einem Gemisch von 0,315 Gramm BIN, 2,92 Gramm Ölsäure und 26 Gramm Styrol, in einem dickwandigen Pop-Kolben geschüttelt, zugesetzt, was augenblicklich eine Emulsion bildete. Die Emulsion wurde in einem Wasserbad 3 Stunden lang auf 65°C geschüttelt. Der Latex wurde durch Glaswolle gefiltert und zur GPC-Analyse koaguliert. Die Analyse zeigte, dass der Latex einen Feststoffgehalt von 25,0%, eine M_n von 45.000, M_w von 60.000 und einen PDI von 1,33 hatte.

[0167] Anschließend wurden 18,85 Gramm n-Butylacrylat, 1,0 Gramm Fe-EDTA-Lösung, 0,07 Gramm Natriumformaldehydsulfoxylathydrat und 40 Gramm Wasser zu 30,34 Gramm des obigen Polystyrol-Latex zugesetzt. Dieses Gemisch wurde mit N_2 gereinigt, 0,5 Gramm Pinanhydroperoxid (44%-ige Lösung) und in einem Wasserbad auf Zimmertemperatur (20°C) 2,5 Stunden lang geschüttelt. Die Analyse zeigte, dass der Latex eine M_n von 125.000, M_w von 200.000 und einen PDI von 1,63 hatte.

Beispiel 29

Synthese eines Poly(styrol)latex unter Verwendung von Phenyl-t-butylnitron (PBN) und 1,1-Diphenylethylen (DPE) als Kontrollmittel mit einem Initiator vom Eisen-EDTA/ROOH-Typ auf Zimmertemperatur

PBN:

[0168] In der angewandten Vorgehensweise wurde eine wässrige Lösung, bestehend aus 0,1 Gramm Natriumformaldehydsulfoxylathydrat, 0,316 Gramm KOH und 0,172 g K_3PO_4 in 55,2 Gramm Wasser einem Gemisch von 0,22 Gramm PBN, 2,46 Gramm Ölsäure und 25,5 Gramm Styrol, in einem dickwandigen Pop-Kolben geschüttelt, zugesetzt, was augenblicklich eine Emulsion bildete. Die Emulsion wurde mit N_2 15 Minuten lang gereinigt und 1,0 Grammm von 1,0%-iger Lösung von Fe-EDTA-Komplex wurde zugesetzt, gefolgt von 0,1 Gramm Pinanhydroperoxid (44%-ige Lösung), und die resultierende Emulsion 3 Stunden lang auf Zimmertemperatur geschüttelt. Der Latex wurde durch Glaswolle gefiltert und zur GPC-Analyse koaguliert. Die Analyse zeigte, dass der Latex einen Feststoffgehalt von 34,2%, eine M_n von 70.700, M_w von 100.000 und einen PDI von 1,43 hatte.

DPE:

[0169] Eine wässrige Lösung, bestehend aus 0,125 Gramm Natriumformaldehydsulfoxylathydrat, 0,307 Gramm KOH und 0,182 g K_3PO_4 in 52,3 Gramm Wasser, wurde zugesetzt, um ein Gemisch aus 0,23 Gramm DPE, 2,53 Gramm Ölsäure und 24,6 Gramm Styrol, in einem dickwandigen Pop-Kolben geschüttelt, zu bilden, was augenblicklich eine Emulsion bildete. Die Emulsion wurde mit N_2 15 Minuten lang gereinigt und 1,0

Grammm von 1,0%-iger Lösung von Fe-EDTA-Komplex wurde zugesetzt, gefolgt von 0,1 Gramm Pinanhydroperoxid (44%-ige Lösung), und die resultierende Emulsion 3 Stunden lang auf Zimmertemperatur geschüttelt. Der Latex wurde durch Glaswolle gefiltert und zur GPC-Analyse koaguliert. Die Analyse zeigte, dass der Latex einen Feststoffgehalt von 35%, eine M_n von 51.000, M_w von 75.700 und einen PDI von 1,48 hatte.

Beispiel 30

Molekulargewichtskontrolle für Styrolpolymerisation mit Phenyl-t-butylnitron (PBN) als Kontrollmittel und Kaliumpersulfat als Initiator

[0170] Eine Reihe von Styrolpolymerisationsreaktionen wurde unter Verwendung von Kaliumpersulfat als Initiator und unterschiedlicher Mengen von PBN als Kontrollmittel durchgeführt. In einer typischen Reaktion wurden Styrol (100 Gramm; 962 mmol), Ölsäure (6,0 Gramm; 21,2 mmol) und PBN einer 750 Milligramm-Champagnerflasche zugesetzt. Nach Spülen mit Stickstoff wurde eine Lösung von K_3PO_4 (4,0 Gramm; 18,8 mmol), KOH (1,64 Gramm; 29,3 mmol) und $K_2S_2O_8$ (2,62 Mol per Mol PBN) unter Rühren zugesetzt. In allen Fällen bildete sich unmittelbar eine Emulsion. Die Flaschen wurden mit Stickstoff gespült, mit einem "sichere Abdichtung"-Deckel verschlossen und auf einem rotierenden Rad in einem mit einem Thermostat versehenen Wasserbad (75°C) angebracht. Der Umfang der Polymerisation wurde stündlich durch Abziehen von Aliquoten (~5 Milliliter) Latex aus jeder Flasche und Verdampfen in einem Aluminiumwägtiegel auf konstantes Gewicht bei 140°C überwacht. In allen Fällen war die Umsetzung von Styrol zu Polystyrol im Wesentlichen vollständig. Proben von festem Polymer für die anschließende GPC-Analyse wurden durch Koagulieren von 100 Millilitern Latex mit verdünntem wässrigen HCl, Filtern und Waschen mit Wasser und Lufttrocknen auf 25°C erhalten. Die GPC-Daten für unter Verwendung verschiedener Mengen PBN hergestellten Polymers sind in der nachstehenden Tabelle zusammengetragen. Eine Abtragung von M_n zu dem Molverhältnis von Styrol/PBN ist linear, was mit einem kontrollierten Polymerisationsprozess konsistent ist.

PBN(g)	PBN(mmol)	Styrol(g)	mmol	Sty/PBN	M_n
0,75	4,24	100	962	227	52300
0,75	4,24	100	962	227	45290
1	5,65	100	962	170	37200
1	5,65	100	962	170	33060
1,25	7,06	100	962	136	32300
1,25	7,06	100	962	136	27300
1,7	9,6	100	962	100	20860

Beispiel 31

Molmassensteuerung für Styrolpolymerisation mit Phenyl-t-butylnitron (PBN) als Kontrollmittel und 4,4-Azobis(4-cyanovalerinsäure) (ABCV) als Initiator

[0171] Eine Reihe von Styrolpolymerisationsreaktionen wurde unter Verwendung von 4,4-Azobis(4-cyanovalerinsäure) als Initiator und unterschiedlicher Mengen von PBN als Kontrollmittel durchgeführt. In einer typischen Reaktion wurden Styrol (100 Gramm; 962 mmol), Ölsäure (6,0 Gramm; 21,2 mmol) und PBN einer 750 Milligramm-Champagnerflasche zugesetzt. Nach Spülen mit Stickstoff wurde eine Lösung von K_3PO_4 (4,0 Gramm; 18,8 mmol), KOH (29,3 mmol + 2 mmol KOH per ABCV) und ABCV (2,62–3,50 Mol per Mol PBN) in Wasser (400 Gramm) unter Rühren zugesetzt. In allen Fällen bildete sich unmittelbar eine Emulsion. Flaschen wurden mit Stickstoff gespült, mit einem "sichere Abdichtung"-Metalldeckel verschlossen und auf einem rotierenden Rad in einem mit einem Thermostat versehenen Wasserbad (75°C) angebracht. Der Umfang der Polymerisation wurde stündlich durch Abziehen von Aliquoten (~5 Milliliter) Latex aus jeder Flasche und Verdampfen in einem Aluminiumwägtiegel auf konstantes Gewicht bei 140°C überwacht. In allen Fällen war die Umsetzung von Styrol zu Polystyrol im Wesentlichen vollständig. Proben von festem Polymer für die anschließende GPC-Analyse wurden durch Koagulieren von 100 Millilitern Latex mit verdünntem wässrigen HCl, Filtern und Waschen mit Wasser und Lufttrocknen auf 25°C erhalten. Die GPC-Daten für unter Verwendung verschiedener Mengen PBN sind in der nachstehenden Tabelle zusammengetragen. Eine Abtragung von M_n zu dem Molverhältnis von Styrol/PBN ist linear, was mit einem kontrollierten Polymerisationsprozess konsistent ist.

PBN(g)	PBN(mmol)	ABCV/ PBN (g)	Styrol mmol	Styrol Sty/PBN	M_n	
0,75	4,24	3,50	100	962	227	53780
1	5,65	3,50	100	962	170	39910
1	5,65	3,50	100	962	170	39050
1,25	7,06	3,50	100	962	136	31490
1,25	7,06	3,50	100	962	136	30950
0,75	4,24	2,62	100	962	227	59840
1	5,65	2,62	100	962	170	40370

Beispiel 32

Molmassensteuerung für Styrolpolymerisation mit N,N'-Bis-Isopropylnitron von p-Terephthaldehyd (BIN) als Kontrollmittel und Kaliumpersulfat als Initiator

[0172] Eine Reihe von Styrolpolymerisationsreaktionen wurde unter Verwendung von Kaliumpersulfat als Initiator und unterschiedlicher Mengen von BIN als Kontrollmittel durchgeführt. In einer typischen Reaktion wurden Styrol (100 Gramm; 962 mmol), Ölsäure (6,0 Gramm; 21,2 mmol) und BIN einer 750 Milligramm-Champagnerflasche zugesetzt. Nach Spülen mit Stickstoff wurde eine Lösung von K_3PO_4 (4,0 Gramm; 18,8 mmol), KOH (1,64 Gramm; 29,3 mmol) und $K_2S_2O_8$ (2,62 Mol per Mol BIN) unter Rühren zugesetzt. In allen Fällen bildete sich unmittelbar eine Emulsion. Flaschen wurden mit Stickstoff gespült, mit einem "sichere Abdichtung"-Metalldeckel verschlossen und auf einem rotierenden Rad in einem mit einem Thermostat versehenen Wasserbad (75°C) angebracht. Der Umfang der Polymerisation wurde stündlich durch Abziehen von Aliquoten (~5 Milliliter) Latex aus jeder Flasche und Verdampfen in einem Aluminiumwägtiegel auf konstantes Gewicht bei 140°C überwacht. In allen Fällen war die Umsetzung von Styrol zu Polystyrol im Wesentlichen vollständig. Proben von festem Polymer für die anschließende GPC-Analyse wurden durch Koagulieren von 100 Millilitern Latex mit verdünntem wässrigen HCl, Filtern und Waschen mit Wasser und Lufttrocknen auf 25°C erhalten. Die GPC-Daten für unter Verwendung verschiedener Mengen BIN sind in der nachstehenden Tabelle zusammengetragen. Eine Abtragung von M_n zu dem Molverhältnis von Styrol/BIN ist linear, was mit einem kontrollierten Polymerisationsprozess konsistent ist.

BIN(g)	BIN(mmol)	Styrol(g)	Styrol/ (mmol)	BIN	M_n	
0,53	2,14	100	962	450	92270	
0,7	2,82	100	962	341	50630	
0,88	3,55	100	962	271	41970	
1,06	4,28	100	962	225	42300	
1,19	4,8	100	962	200	37100	

Beispiel 33

Polymerisation von Styrol mit 1,1-Diphenylethylen (DPE) als Kontrollmittel, Kaliumpersulfat als Initiator, Dodecylbenzensulfonsäure als latenter grenzflächenaktiver Stoff und KOH als Aktivator für den grenzflächenaktiven Stoff

[0173] Styrol (100 Gramm; 962 mmol), Dodecylbenzensulfonsäure (9,9 Gramm von 70%-iger Lösung in i-PrOH; 21,2 mmol) und DPE (0,9 Gramm; 5,0 mmol) wurden einer 750-Milliliter-Champagnerflasche zugesetzt. Nach Spülen mit Stickstoff wurde eine Lösung von K_3PO_4 (4,0 Gramm; 18,8 mmol), KOH (1,64 Gramm; 29,3 mmol) und $K_2S_2O_8$ (4,0 Gramm, 14,8 mmol) in Wasser (400 Gramm) unter Rühren zugesetzt. Es bildete sich unmittelbar eine Emulsion. Die Flasche wurde mit Stickstoff gespült, mit einem "sichere Abdichtung"-Metalldeckel verschlossen und auf einem rotierenden Rad in einem mit einem Thermostat versehenen Wasserbad (75°C) angebracht. Der Umfang der Polymerisation wurde stündlich durch Abziehen von Aliquoten (~5 Milliliter) Latex aus der Flasche und Verdampfen in einem Aluminiumwägtiegel auf konstantes Gewicht bei 140°C überwacht. Die Umsetzung von Styrol zu Polystyrol war nach 5 Stunden (22,7% Feststoffe) im Wesentlichen

vollständig. Eine Probe von festem Polymer für GPC-Analyse wurde durch Koagulieren von 100 Millilitern Latex mit verdünntem wässrigen HCl, Filtern und Waschen mit Wasser und Lufttrocknen auf 25°C erhalten. GPC-Analyse (THF, 25°C) des fertigen Polymers ergab eine M_n von 69.500 mit einem PDI von 1,48.

Beispiel 34

Polymerisation von Styrol mit 1,1-Diphenylethylen (DPE) als Kontrollmittel, Kaliumpersulfat als Initiator, Ölsäure als latenter grenzflächenaktiver Stoff und KOH als Aktivator für den grenzflächenaktiven Stoff

[0174] Styrol (100 Gramm; 962 mmol), Ölsäure (6,0 Gramm; 21,2 mmol) und DPE (0,9 Gramm; 5,0 mmol) wurden einer 750-Milliliter-Champagnerflasche zugesetzt. Nach Spülen mit Stickstoff wurde eine Lösung von K_3PO_4 (4,0 Gramm; 18,8 mmol), KOH (1,64 Gramm; 29,3 mmol) und $K_2S_2O_8$ (4,0 Gramm, 14,8 mmol) in Wasser (400 Gramm) unter Rühren zugesetzt. Es bildete sich unmittelbar eine Emulsion. Die Flasche wurde mit Stickstoff gespült, mit einem "sichere Abdichtung"-Metalldeckel verschlossen und auf einem rotierenden Rad in einem mit einem Thermostat versehenen Wasserbad (75°C) angebracht. Der Umfang der Polymerisation wurde stündlich durch Abziehen von Aliquoten (~5 Milliliter) Latex aus der Flasche und Verdampfen in einem Aluminiumwägtiegel auf konstantes Gewicht bei 140°C überwacht. Die Umsetzung von Styrol zu Polystyrol war nach 5 Stunden (22,1% Feststoffe) im Wesentlichen vollständig. Eine Probe von festem Polymer für GPC-Analyse wurde durch Koagulieren von 100 Millilitern Latex mit verdünntem wässrigen HCl, Filtern und Waschen mit Wasser und Lufttrocknen auf 25°C erhalten. GPC-Analyse (THF, 25°C) des fertigen Polymers ergab eine M_n von 66.900 mit einem PDI von 1,60.

Beispiel 35

Polymerisation von Styrol mit 1,1-Diphenylethylen (DPE) als Kontrollmittel, Kaliumpersulfat als Initiator, Palmitoylchlorid als latenter grenzflächenaktiver Stoff und KOH/Glycin als Aktivator für den grenzflächenaktiven Stoff

[0175] Styrol (100 Gramm; 962 mmol), Palmitoylchlorid (5,8 Gramm; 21,1 mmol) und DPE (0,9 Gramm; 5,0 mmol) wurden einer 750-Milliliter-Champagnerflasche zugesetzt. Nach Spülen mit Stickstoff wurde eine Lösung von K_3PO_4 (4,0 Gramm; 18,8 mmol), Glycin (1,57 Gramm, 20,9 mmol), KOH (2,82 Gramm; 50,4 mmol) und $K_2S_2O_8$ (4,0 Gramm, 14,8 mmol) in Wasser (400 Gramm) unter Rühren zugesetzt. Es bildete sich unmittelbar eine Emulsion. Die Flasche wurde mit Stickstoff gespült, mit einem "sichere Abdichtung"-Metalldeckel verschlossen und auf einem rotierenden Rad in einem mit einem Thermostat versehenen Wasserbad (75°C) angebracht. Der Umfang der Polymerisation wurde stündlich durch Abziehen von Aliquoten (~5 Milliliter) Latex aus der Flasche und Verdampfen in einem Aluminiumwägtiegel auf konstantes Gewicht bei 140°C überwacht. Die Umsetzung von Styrol zu Polystyrol war nach 4 Stunden (21,2% Feststoffe) im Wesentlichen vollständig. Eine Probe von festem Polymer für GPC-Analyse wurde durch Koagulieren von 100 Millilitern Latex mit verdünntem wässrigen HCl, Filtern und Waschen mit Wasser und Lufttrocknen auf 25°C erhalten. GPC-Analyse (THF, 25°C) des fertigen Polymers ergab eine M_n von 90.500 mit einem PDI von 1,32.

Beispiel 36

Polymerisation von Styrol mit Phenyl-t-butylnitron (PBN) als Kontrollmittel, Kaliumpersulfat als Initiator, Palmitoylchlorid als latenter grenzflächenaktiver Stoff und KOH/Glycin als Aktivator für den grenzflächenaktiven Stoff

[0176] Styrol (100 Gramm; 962 mmol), Palmitoylchlorid (5,8 Gramm; 21,1 mmol) und PBN (1,0 Gramm; 5,65 mmol) wurden einer 750-Milliliter-Champagnerflasche zugesetzt. Nach Spülen mit Stickstoff wurde eine Lösung von K_3PO_4 (4,0 Gramm; 18,8 mmol), Glycin (1,57 Gramm, 20,9 mmol), KOH (2,82 Gramm; 50,4 mmol) und $K_2S_2O_8$ (4,0 Gramm, 14,8 mmol) in Wasser (400 Gramm) unter Rühren zugesetzt. Es bildete sich unmittelbar eine Emulsion. Die Flasche wurde mit Stickstoff gespült, mit einem "sichere Abdichtung"-Metalldeckel verschlossen und auf einem rotierenden Rad in einem mit einem Thermostat versehenen Wasserbad (75°C) angebracht. Der Umfang der Polymerisation wurde stündlich durch Abziehen von Aliquoten (~5 Milliliter) Latex aus der Flasche und Verdampfen in einem Aluminiumwägtiegel auf konstantes Gewicht bei 140°C überwacht. Die Umsetzung von Styrol zu Polystyrol war nach 4 Stunden (21,4% Feststoffe) im Wesentlichen vollständig. Eine Probe von festem Polymer für GPC-Analyse wurde durch Koagulieren von 100 Millilitern Latex mit verdünntem wässrigen HCl, Filtern und Waschen mit Wasser und Lufttrocknen auf 25°C erhalten. GPC-Analyse (THF, 25°C) des fertigen Polymers ergab eine M_n von 177.500 mit einem PDI von 1,44.

Beispiel 37

Polymerisation von Styrol mit 1,1-Diphenylethylen (DPE) als Kontrollmittel, Natriumpersulfat als Initiator, Myristoylchlorid als latenter grenzflächenaktiver Stoff und NaOH/Sarcosin als Aktivator für den grenzflächenaktiven Stoff

[0177] Styrol (100 Gramm; 962 mmol), Myristoylchlorid (5,21 Gramm; 21,1 mmol) und DPE (0,9 Gramm; 5,0 mmol) wurden einer 750-Milliliter-Champagnerflasche zugesetzt. Nach Spülen mit Stickstoff wurde eine Lösung von Na_3PO_4 (3,1 Gramm; 18,9 mmol), Sarcosin (1,87 Gramm, 21,0 mmol), NaOH (1,71 Gramm; 42,8 mmol) und $Na_2S_2O_8$ (3,5 Gramm, 14,7 mmol) in Wasser (400 Gramm) unter Rühren zugesetzt. Es bildete sich unmittelbar eine Emulsion. Die Flasche wurde mit Stickstoff gespült, mit einem "sichere Abdichtung"-Metalldeckel verschlossen und auf einem rotierenden Rad in einem mit einem Thermostat versehenen Wasserbad (75°C) angebracht. Der Umfang der Polymerisation wurde stündlich durch Abziehen von Aliquoten (~5 Milliliter) Latex aus der Flasche und Verdampfen in einem Aluminiumwägtiegel auf konstantes Gewicht bei 140°C überwacht. Die Umsetzung von Styrol zu Polystyrol war nach 12 Stunden (21,2% Feststoffe) im Wesentlichen vollständig. Eine Probe von festem Polymer für GPC-Analyse wurde durch Koagulieren von 100 Millilitern Latex mit verdünntem wässrigen HCl, Filtern und Waschen mit Wasser und Lufttrocknen auf 25°C erhalten. GPC-Analyse (THF, 25°C) des fertigen Polymers ergab eine M_n von 67.300 mit einem PDI von 1,7.

Beispiel 38

Polymerisation von Styrol mit Phenyl-t-butylnitron (PBN) als Kontrollmittel, Natriumpersulfat als Initiator, Myristoylchlorid als latenter grenzflächenaktiver Stoff und NaOH/Sarcosin als Aktivator für den grenzflächenaktiven Stoff

[0178] Styrol (100 Gramm; 962 mmol), Myristoylchlorid (5,21 Gramm; 21,1 mmol) und PBN (1,0 Gramm; 5,65 mmol) wurden einer 750-Milliliter-Champagnerflasche zugesetzt. Nach Spülen mit Stickstoff wurde eine Lösung von Na_3PO_4 (3,1 Gramm; 18,9 mmol), Sarcosin (1,87 Gramm, 21,0 mmol), NaOH (1,71 Gramm; 42,8 mmol) und $Na_2S_2O_8$ (3,5 Gramm, 14,7 mmol) in Wasser (400 Gramm) unter Rühren zugesetzt. Es bildete sich unmittelbar eine Emulsion. Die Flasche wurde mit Stickstoff gespült, mit einem "sichere Abdichtung"-Metalldeckel verschlossen und auf einem rotierenden Rad in einem mit einem Thermostat versehenen Wasserbad (75°C) angebracht. Der Umfang der Polymerisation wurde stündlich durch Abziehen von Aliquoten (~5 Milliliter) Latex aus der Flasche und Verdampfen in einem Aluminiumwägtiegel auf konstantes Gewicht bei 140°C überwacht. Die Umsetzung von Styrol zu Polystyrol war nach 4 Stunden (21,9% Feststoffe) im Wesentlichen vollständig. Eine Probe von festem Polymer für GPC-Analyse wurde durch Koagulieren von 100 Millilitern Latex mit verdünntem wässrigen HCl, Filtern und Waschen mit Wasser und Lufttrocknen auf 25°C erhalten. GPC-Analyse (THF, 25°C) des fertigen Polymers ergab eine M_n von 179.400 mit einem PDI von 1,84.

Beispiel 39

Polymerisation von Styrol mit 1,1-Diphenylethylen (DPE) als Kontrollmittel, Natriumpersulfat als Initiator, N-Myristoylsarcosin (Hamposyl M) als latenter grenzflächenaktiver Stoff und NaOH als Aktivator für den grenzflächenaktiven Stoff

[0179] Styrol (100 Gramm; 962 mmol), Hamposyl M (6,32 Gramm; 21 mmol) und DPE (0,9 Gramm; 5,0 mmol) wurden einer 750-Milliliter-Champagnerflasche zugesetzt. Nach Spülen mit Stickstoff wurde eine Lösung von Na_3PO_4 (3,1 Gramm; 18,9 mmol), NaOH (0,87 Gramm; 21,8 mmol) und $Na_2S_2O_8$ (3,5 Gramm, 14,7 mmol) in Wasser (400 Gramm) unter Rühren zugesetzt. Es bildete sich unmittelbar eine Emulsion. Die Flasche wurde mit Stickstoff gespült, mit einem "sichere Abdichtung"-Metalldeckel verschlossen und auf einem rotierenden Rad in einem mit einem Thermostat versehenen Wasserbad (75°C) angebracht. Der Umfang der Polymerisation wurde stündlich durch Abziehen von Aliquoten (~5 Milliliter) Latex aus der Flasche und Verdampfen in einem Aluminiumwägtiegel auf konstantes Gewicht bei 140°C überwacht. Die Umsetzung von Styrol zu Polystyrol war nach 4 Stunden (22,4% Feststoffe) im Wesentlichen vollständig. Eine Probe von festem Polymer für GPC-Analyse wurde durch Koagulieren von 100 Millilitern Latex mit verdünntem wässrigen HCl, Filtern und Waschen mit Wasser und Lufttrocknen auf 25°C erhalten. GPC-Analyse (THF, 25°C) des fertigen Polymers ergab eine M_n von 66.980 mit einem PDI von 1,59.

Beispiel 40

Polymerisation von Styrol mit Phenyl-t-butylnitron (PBN) als Kontrollmittel, Natriumpersulfat als Initiator, N-Myristoylsarcosin (Hamposyl M) als latenter grenzflächenaktiver Stoff und NaOH als Aktivator für den grenzflächenaktiven Stoff

[0180] Styrol (100 Gramm; 962 mmol), Hamposyl M (6,32 Gramm; 21 mmol) und PBN (1,0 Gramm; 5,65 mmol) wurden einer 750-Milliliter-Champagnerflasche zugesetzt. Nach Spülen mit Stickstoff wurde eine Lösung von Na_3PO_4 (3,1 Gramm; 18,9 mmol), NaOH (0,87 Gramm, 21,8 mmol) und $Na_2S_2O_8$ (3,5 Gramm, 14,7 mmol) in Wasser (400 Gramm) unter Rühren zugesetzt. Es bildete sich unmittelbar eine Emulsion. Die Flasche wurde mit Stickstoff gespült, mit einem "sichere Abdichtung"-Metalldeckel verschlossen und auf einem rotierenden Rad in einem mit einem Thermostat versehenen Wasserbad (75°C) angebracht. Der Umfang der Polymerisation wurde stündlich durch Abziehen von Aliquoten (~5 Milliliter) Latex aus der Flasche und Verdampfen in einem Aluminiumwägtiegel auf konstantes Gewicht bei 140°C überwacht. Die Umsetzung von Styrol zu Polystyrol war nach 5 Stunden (22,2% Feststoffe) im Wesentlichen vollständig. Eine Probe von festem Polymer für GPC-Analyse wurde durch Koagulieren von 100 Millilitern Latex mit verdünntem wässrigen HCl, Filtern und Waschen mit Wasser und Lufttrocknen auf 25°C erhalten. GPC-Analyse (THF, 25°C) des fertigen Polymers ergab eine M_n von 49.170 mit einem PDI von 1,22.

Beispiel 41

Degenerative Iodübertragungspolymerisation von Styrol mit Perfluorhexyliodid als Kontrollmittel, 4,4-Azobis(4-cyanovalerinsäure) (ABCV) als Initiator, Ölsäure als latenter grenzflächenaktiver Stoff und NaOH als Aktivator für den grenzflächenaktiven Stoff

[0181] Styrol (100 Gramm; 962 mmol), Ölsäure (6,0 Gramm; 21,2 mmol) und Perfluorhexyliodid (1,74 Gramm; 3,9 mmol) wurden einer 750-Milliliter-Champagnerflasche zugesetzt. Nach Spülen mit Stickstoff wurde eine Lösung von Na_3PO_4 (3,5 Gramm; 21,3 mmol), NaOH (0,92 Gramm, 23 mmol) und ABCV (0,2 Gramm, 0,71 mmol) in Wasser (400 Gramm) unter Rühren zugesetzt. Es bildete sich unmittelbar eine Emulsion. Die Flasche wurde mit Stickstoff gespült, mit einem "sichere Abdichtung"-Metalldeckel verschlossen und auf einem rotierenden Rad in einem mit einem Thermostat versehenen Wasserbad (70°C) angebracht. Der Umfang der Polymerisation wurde stündlich durch Abziehen von Aliquoten (~5 Milliliter) Latex aus der Flasche und Verdampfen in einem Aluminiumwägtiegel auf konstantes Gewicht bei 140°C überwacht. Die Umsetzung von Styrol zu Polystyrol war nach 5 Stunden (21,2% Feststoffe) im Wesentlichen vollständig: Eine Probe von festem Polymer für GPC-Analyse wurde durch Koagulieren von 100 Millilitern Latex mit verdünntem wässrigen HCl, Filtern und Waschen mit Wasser und Lufttrocknen auf 25°C erhalten. GPC-Analyse (THF, 25°C) des fertigen Polymers ergab eine M_n von 36.130 mit einem PDI von 1,24.

Beispiel 42

Polymerisation von Poly(styrol-b-(vinylidendichlorid/methylmethacrylat)-b-styrol) mit kontrollierter M_n mit Dibenzyltrithiocarbonat (DBTTC) als Kontrollmittel, Kaliumpersulfat als Initiator, Ölsäure als latenter grenzflächenaktiver Stoff und KOH als Aktivator für den grenzflächenaktiven Stoff

[0182] Ein Polystyrol-Latex mit 22,6% Feststoffen, einer M_n von 29.600 und einem PDI von 1,6 wurde, wie in Beispiel 2 beschrieben, aus 1020 Gramm Styrol, 60 Gramm Ölsäure, 9,5 Gramm DBTTC und 18 Gramm KOH hergestellt. Eine 150-Gramm-Portion dieses Latex wurde mit Wasser (275 Gramm), Vinylidendichlorid (28 Gramm, 0,29 mol), Methylmethacrylat (7 Gramm, 0,070 mol) und Kaliumpersulfat (0,2 Gramm) in einer 750-Milliliter-Champagnerflasche kombiniert. Die Flasche wurde mit Stickstoff gespült, mit einem "sichere Abdichtung"-Metalldeckel verschlossen und auf einem rotierenden Rad in einem mit einem Thermostat versehenen Wasserbad (50°C) angebracht. Polymerisation für 7 Stunden produzierte Latex mit 12,5% Feststoffen. Eine Probe von festem Polymer für GPC-Analyse wurde durch Koagulieren von 100 Millilitern Latex mit verdünntem wässrigen HCl, Filtern und Waschen mit Wasser und Lufttrocknen auf 25°C erhalten. GPC-Analyse (THF, 25°C) des fertigen Polymers ergab eine M_n von 35.600 mit einem PDI von 1,44.

Beispiel 43

Polymerisation von Poly(styrol) mit kontrollierter M_n mit 1,1-Diphenylethylen (DPE) als Kontrollmittel und anschließende Integration von Ethylen

[0183] Ein Polystyrol-Latex mit einer M_n von 51.000 und einem PDI von 1,29 wurde gleichartig zu Beispiel 15 hergestellt. Eine Portion dieses Latex (14,85 Gramm) wurde in eine kleine Glasphiole eingebracht, die mit einem Deckel mit einem feinen Loch versehen wurde. Die Phiole wurde in einem Hochdruckreaktionsgefäß gesichert, das 1/2 Zoll stehenden Wassers enthielt. Der Reaktor wurde mit Ethylen gespült, indem der Reaktor drei Mal mit 50 psig Ethylen unter Druck gesetzt und entlüftet wurde. Der Reaktor wurde langsam mit Ethylen auf 400 psig druckbeaufschlagt und versiegelt. Bei Erhitzen auf 250°C stieg der Druck innerhalb des Reaktors über 1000 psi. Nach 4 Stunden auf 250°C wurde der Reaktor auf 25°C abgekühlt, was den Druck auf etwa 300 psi reduzierte. Nach Entlüften des Reaktors wurde ermittelt, dass die Masse der Latex enthaltenden Phiole 0,151 g größer war. Eine Probe von festem Polymer zur GPC-Analyse wurde durch Koagulieren mit verdünntem wässrigen HCl, Filtern und Waschen mit Wasser und Lufttrocknen auf 25°C erhalten. GPC-Analyse (THF, 25°C) des fertigen Polymers ergab eine M_n von 30.500 mit einem PDI von 1,73.

Beispiel 44

Polymerisation von Poly(styrol-b-butadien-b-styrol) mit kontrollierter MW und PDI mit Dibenzyltrithiocarbonat (DBTTC) als Kontrollmittel, Kaliumpersulfat als Initiator, Ölsäure als latenter grenzflächenaktiver Stoff und KOH als Aktivator für den grenzflächenaktiven Stoff

[0184] Ein Polystyrol-Latex mit 22,6% Feststoffen, einer M_n von 31.400 und einem PDI von 1,1 wurde, wie in Beispiel 2 beschrieben, aus 1020 Gramm Styrol, 60 Gramm Ölsäure, 9,5 Gramm DBTTC und 18 Gramm KOH hergestellt. Eine 2.480-Gramm-Portion dieses Latex wurde mit Wasser (2.640 Gramm) und 1,3-Butadien (1.090 Gramm) in einem 2-Gallonen-Reaktor kombiniert. Der Reaktor wurde mit Stickstoff gespült und auf 50°C erhitzt. Der Umfang der Polymerisation wurde durch Abziehen von Aliquoten (~5 Milliliter) Latex aus dem Reaktor überwacht. Eine kleine Menge Carax wurde jeder Probe zugesetzt, um weitere Reaktion zu inhibieren. Etwa 5 Milliliter von jeder Probe wurden in einem Aluminiumwägtiegel auf konstantes Gewicht auf 25°C verdampft. Der Rest wurde mit verdünntem wässrigem HCl koaguliert, um festes Polymer zu produzieren, das filtriert, mit Wasser gewaschen, auf 25°C luftgetrocknet und durch GPC (THF, 25°C) analysiert wurde. Experimentelle Daten für Proben, die über einen Zeitraum von 9,5 Stunden genommen wurden, sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt. Abtragungen von % Butadienumsetzung zu Reaktionszeit und M_n zu Reaktionszeit sind nachstehend dargestellt. Wie für DBTTC-gesteuerte Polymerisation erwartet, steigen sowohl M_n als auch Feststoffprozentsatz in dem Latex an, wenn sowohl Zeit als auch Butadienumsetzung ansteigen. Unter 50% Butadienumsetzung ist das Polymer löslich in THF (25°C) und ist sein PDI niedrig (1,1–1,5). Bei höherer Umsetzung steigt der PDI an und ist das Polymer schwerlöslich oder unlöslich in THF, konsistent mit radikal-induzierter Vernetzung von Butadiensegmenten.

Zeit (Std.)	% Feststoffe	% BD-Umsetzung	Löslichkeit in THF bei 25 °C	M_n	PDI
0	8,87	0	löslich	31.400	1,1
1	11,7	16,2	löslich	45.500	1,1
2	12,1	18,5	löslich	47.900	1,1
4	14	29,4	löslich	51.100	1,2
6	18	52,4	löslich	94.100	1,5
8	23,3	82,8	teillöslich	216.800	2,0
8,5	24,1	87,4	hauptsächlich unlöslich	--	--
9	25,1	93,1	unlöslich	--	--
9,5	26,3	99,3	unlöslich	--	--

Beispiel 45

ROMP-Polymerisation unter Verwendung von Grubbs- Katalysator in Emulsion

[0185] Ein zweihalsiger 100-Milliliter-Rundbodenreaktionskolben, der mit einem Magnetrührer, Kondensator und Stickstoffeinlass ausgestattet war, wurde anfänglich mit 0,172 Gramm (0,0008 mol) K_3PO_4 und 0,085 Gramm (0,0015 mol) KOH in 40 Millilitern Wasser beschickt. Eine Lösung von 4,2 Gramm (0,0385 mol) Cycloocten und 0,92 Gramm (0,002 mol) Dodecylbenzensulfonsäure (70% in 2-Propanol) in 2 Millilitern Toluol wurde hergestellt und der wässrigen Lösung zugesetzt, um augenblicklich eine Emulsion zu bilden. Zu dieser Emulsion wurde eine Lösung von 0,1 Gramm (0,00012 mol) Bis(Tricyclohexylphosphin)-benzylidinruthenium(IV)di-chlorid (Grubbs-Katalysator) in 2 Millilitern Toluol unter Rühren zugesetzt und das Reaktionsgemisch wurde 17 Stunden auf 20°C gerührt. Das Polymer ergab eine M_n von 42.000 mit einem PDI von 1,45.

[0186] Zu diesem Latex wurde eine Lösung von 2,63 Gramm (0,028 Mol) Norbornen in 1 Milliliter Toluol zugesetzt und das Reaktionsgemisch unter N_2 weitere 3 Stunden lang gerührt. Ein Blockcopolymer (4,3 Gramm) mit einer M_n von 108.000 mit einem PDI von 1,7 wurde erhalten.

Beispiel 46

ADMET-Polymerisation unter Verwendung von Grubbs-Katalysator in Emulsion

[0187] Ein zweihalsiger 25-Milliliter-Rundbodenreaktionskolben, der mit einem Magnetrührer, Kondensator und Stickstoffeinlass ausgestattet war, wurde anfänglich mit 0,12 Gramm (0,00057 mol) K_3PO_4 und 0,038 Gramm (0,00068 mol) KOH in 10 Millilitern Wasser beschickt. Eine Lösung von 2,2 Gramm (0,016 mol) 1,9-Decadien und 0,3 Gramm (0,00065 mol) Dodecylbenzensulfonsäure (70% in 2-Propanol) in 1 Milliliter Toluol wurde hergestellt und der wässrigen Lösung zugesetzt, um augenblicklich eine Emulsion zu bilden. Zu dieser Emulsion wurde eine Lösung von 0,1 Gramm (0,00012 mol) Bis(Tricyclohexylphosphin)-benzylidinruthenium(IV)dichlorid (Grubbs-Katalysator) in 0,5 Millilitern Toluol unter Rühren zugesetzt und das Reaktionsgemisch wurde 60 Stunden auf 20°C gerührt, um einen Latex von Poly(1,9-Decadien) 60% Umsetzung durch ^{1}H-NMR zu ergeben, wie von Wagener et al., Macromolecules 2002, 35, 48, beschrieben.

[0188] Während gewisse repräsentative Ausführungen und Einzelheiten zum Zweck der Illustration der vorliegenden Erfindung dargestellt worden sind, wird es den Fachleuten in dieser Technik deutlich sein, dass verschiedene Veränderungen und Modifikationen darin vorgenommen werden können, ohne die Reichweite der vorliegenden Erfindung zu überschreiten.

Patentansprüche

1. Ein Emulsionspolymerisationsprozess, welcher umfasst: (1) Herstellen eines wässrigen Polymerisationsmediums, das besteht aus (a) zumindest einem Monomer, (b) einem Polymerisationskontrollmittel, und einem Emulgator, wobei der Emulgator in situ innerhalb des wässrigen Polymerisationsmediums hergestellt wird; und (2) Initiieren der Polymerisation besagten Monomers innerhalb des wässrigen Polymerisationsmediums.

2. Ein Emulsionspolymerisationsprozess, wie in Anspruch 1 spezifiziert, wobei die Polymerisation für einen ausreichenden Zeitraum vollzogen wird, sodass sie in der Produktion eines Polymers resultiert und sodass das wässrige Polymerisationsmedium im Wesentlichen frei von unreagiertem Initiator ist.

3. Ein Emulsionspolymerisationsprozess, wie in Anspruch 2 spezifiziert, wobei die Polymerisation in Schritt (2) mit einem ersten Polymerisationsinitiator initiiert wird; und wobei die Polymerisation anschließend mit einem zweiten Polymerisationsinitiator initiiert wird.

4. Ein Emulsionspolymerisationsprozess, wie in Anspruch 3 spezifiziert, wobei der erste Polymerisationsinitiator einen Mechanismus nutzt, der in eine Kategorie fällt, die aus der aus radikalischer Atomtransferpolymerisation, nitroxidvermittelter Polymerisation, reversiblem Additions-Fragmentationstransfer, degenerativem Transfer, anionischer Polymerisation, kationischer Polymerisation, Koordinationspolymerisation, ringöffnender Metathesepolymerisation, azyklischer Dienmetathesepolymerisation und anderen Polymerisationsreaktionen, die stabile freie Radikale einbeziehen, bestehenden Gruppe gewählt ist; und wobei der zweite Polymerisationsinitiator einen Mechanismus nutzt, der in eine Kategorie fällt, die verschieden ist von der von dem ersten Initiator genutzten.

5. Ein Emulsionspolymerisationsprozess, wie in Anspruch 1 oder 2 spezifiziert, wobei Polymerisation erzielt wird unter Verwendung zumindest zweier verschiedener Kontrollmittel, die unabhängig aus der Gruppe gewählt sind, bestehend aus Kontrollmitteln für freie radikalische Polymerisation, anionische Polymerisation, kationische Polymerisation, Kordinationspolymerisation, ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP), azyklische Dienmetathesepolymerisation (ADMET) und andere Polymerisationsreaktionen, die stabile freie Radikale (SFR) einbeziehen.

6. Eine Emulsionspolymerisation, wie in Anspruch 5 spezifiziert, wobei ein erstes Monomer mit einem zweiten Monomer in dem wässrigen Polymerisationsmedium polymerisiert wird, und wobei eine zusätzliche Monomermenge, gewählt aus der Gruppe, gewählt aus dem ersten Monomer, dem zweiten Monomer und zusätzlichen Monomeren, dem Polymerisationsmedium zugesetzt wird, nachdem im Wesentlichen all das erste Monomer und das zweite Monomer zu Polymer umgewandelt worden ist, und wobei die Polymerisation in der Produktion eines Blockcopolymers resultiert.

7. Ein Emulsionspolymerisationsprozess, wie in einem der vorhergehenden Ansprüche spezifiziert, wobei die Polymerisation eine freie radikalische Polymerisation ist und wobei das Kontrollmittel ein Mittel für kontrollierte freie radikalische Polymerisation ist.

8. Ein Emulsionspolymerisationsprozess, wie in einem der vorhergehenden Ansprüche spezifiziert, wobei der Emulgator in situ innerhalb des wässrigen Polymerisationsmediums durch einen Säure/Base-Neutralisationsschritt hergestellt wird.

9. Ein Emulsionspolymerisationsprozess, welcher umfasst: (1) Herstellen einer Monomerlösung, die besteht aus (a) zumindest einem Monomer, (b) einer korrespondierenden Säure eines oberflächenaktiven Mittels mit einem pK_a von weniger als 14, und (c) einem Mittel für kontrollierte freie radikalische Polymerisation; (2) Herstellen eines wässrigen Mediums, das besteht aus (a) Wasser, und (b) einer korrespondierenden Base einer schwachen Säure, wobei der pK_b der Base weniger als 14 beträgt; und (3) Mischen der Monomerlösung mit dem wässrigen Medium unter Bedingungen, die in der in situ-Bildung eines Emulgators resultieren, und (4) Initiieren von freier radikalischer Polymerisation.

10. Ein Emulsionspolymerisationsprozess, wie in Anspruch 9 spezifiziert, wobei die korrespondierende Säure des oberflächenaktiven Mittels einen pK_a innerhalb des Bereichs von 0 bis 7 hat und wobei die korrespondierende Base der schwachen Säure einen pK_b innerhalb des Bereichs von 0 bis 7 hat.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen