



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 30 003 T2 2006.10.19

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 135 428 B1

(51) Int Cl.⁸: **C08G 83/00 (2006.01)**

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 30 003.7

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US99/28135

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 961 837.4

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2000/034361

(86) PCT-Anmeldetag: 24.11.1999

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 15.06.2000

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 26.09.2001

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 22.02.2006

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 19.10.2006

(30) Unionspriorität:

209373 04.12.1998 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(73) Patentinhaber:

Hercules Inc., Wilmington, Del., US

(72) Erfinder:

SAU, C., Arjun, NewarK, DE 19711, US

(74) Vertreter:

HOFFMANN & EITLE, 81925 München

(54) Bezeichnung: HYDROPHOB MODIFIZIERTE KAMMPOLYMERE

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

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

Beschreibung

Hintergrund der Erfindung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft hydrophob modifizierte Polymere und betrifft insbesondere hydrophob modifizierte wasserlösliche Kammcopolymere, die zur Verdickung von Systemen auf Wasserbasis geeignet sind.

Beschreibung des Standes der Technik

[0002] Wasserlösliche Polymere (auch gewöhnlich als "Verdicker" oder "Rheologiemodifikatoren" bezeichnet) werden weithin in vielen industriellen Systemen auf Wasserbasis als Additive zur Modifizierung ihres Fließverhaltens verwendet. Ein solches hochgefülltes wäßriges System ist das Latexanstrichmittel, das aus einer Dispersion aus einem polymeren Latex, Pigment und Tönen und anderen Additiven in Wasser zusammengesetzt ist.

[0003] Typischerweise wird eine kleine Menge (0,1-5 Gew.-%) wasserlösliches Polymer zu Latexanstrichmitteln gegeben, um die folgenden Leistungseigenschaften während der Herstellung, Lagerung und Anwendungen zu erreichen:

- a) Einfachheit der Formulierung und Fähigkeit zur Herstellung mit hoher Geschwindigkeit,
- b) Verhinderung von Absetzen der suspendierten Partikel (Latex, Pigment, etc.) während der Lagerung,
- c) Guter Filmaufbau während Anwendungen, um eine effiziente Abdeckung ohne übermäßiges Pinsel- oder Walzenziehen,
- d) Gute Walzenspritzbeständigkeit,
- e) Kein übermäßiges Herablaufen nach Auftragung auf eine vertikale Oberfläche und
- f) Guter Fluß und gutes Verlaufen zur Bildung eines glatten und kontinuierlichen Films mit gutem Erscheinungsbild.

[0004] Verschiedene wasserlösliche Polymere, die derzeit in Latexanstrichmitteln verwendet werden, sind: i) natürliche Polysaccharide, ii) chemisch modifizierte Polysaccharide und iii) synthetische Polymere. Beispiele für Verdicker auf Polysaccharid-Basis schließen Xanthangummi, Johannisbrotkernmehl und Cellulose wie Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose und Ethylhydroxyethylcellulose ein. Synthetische Verdicker sind Polyacrylate, Polyalkylenoxide und Polyacrylamide, die Homopolymere oder Copolymeren sein können. Ihre hydrolytische Stabilität und Leistungseigenschaften sind jedoch pH-abhängig.

[0005] Die oben genannten natürlichen und synthetischen Verdicker liefern unterschiedliche Grade an Verdickungseffizienz und Anwendungseigenschaften. Jedoch versagen sie ausnahmslos darin, Schlüsselleistungseigenschaften in Glanzanstrichmitteln bereitzustellen. Diese schließen Filmaufbau, Fluß und Verlaufen und Glanz ein, die allgemein von Alkydanstrichmitteln auf Lösungsmittelbasis geliefert werden. Ein anderer Nachteil dieser Verdicker besteht darin, daß sie eine schlechte Kompatibilität mit den verschiedenen Anstrichmittelbestandteilen haben.

[0006] Um einige der Leistungsnachteile herkömmlicher Verdicker auszuräumen, wurde kürzlich eine neue Klasse von Verdickern, die allgemein als "assoziative Verdicker" bezeichnet werden, entwickelt und kommerzialisiert (siehe E.J. Schaller und P.R. Sperry, "Handbook of Coatings Additives", Hrsg. L.J. Calbo, Bd. 2, S. 105, 1992; Marcel Dekker, Inc., New York). Diese Verdicker sind hydrophob modifizierte wasserlösliche Polymere. Sie erfahren einer intermolekularen Assoziation in wäßriger Lösung und weisen deshalb eine gesteigerte Lösungsviskosität auf. Sie können auch an Partikel der dispergierten Phase einer wäßrigen Dispersion adsorbieren und dadurch ein dreidimensionales Netzwerk bilden. Da sie verbesserte Anstrichmitteleigenschaften bereitstellen, die nicht von herkömmlichen Verdickern angeboten werden, haben sie kommerzielle Bedeutung erlangt.

[0007] Assoziative Verdicker auf Polysaccharid-Basis werden durch chemisches Propfen einer kleinen Menge einer hydrophoben Gruppe (C_{10-24} -Alkyl) an das Polysaccharidgerüst hergestellt, und sie werden in US-P5 4,228,277, US-PS 4,243,802 und EP 281,360 offenbart.

[0008] Unter kommerziellen nichtionischen synthetischen assoziativen Verdickern stellen hydrophob modifizierte Ethylenoxid-Urethan-(HEUR)-Blockcopolymere eine bedeutende Klasse dar. Sie werden in US-PSen

4,079,028, 4,155,892 und 5,281,654 offenbart. Dieses sind Polyurethane mit geringem Molekulargewicht, die durch Kondensieren von Polyethylenglykol mit relativ geringem Molekulargewicht (Molekulargewicht ca. 10 000) mit hydrophoben Diisocyanaten und Verkappen mit hydrophoben Alkoholen oder Aminen hergestellt werden. Sie sind durch drei oder mehr hydrophobe Gruppen gekennzeichnet – von denen zwei terminal sind und der Rest intern ist. Die hydrophoben Gruppen sind mit den hydrophilen Polyethylenoxid-Blöcken durch Urethan-Bindungen verbunden.

[0009] Die Herstellung von wasserdispergierbaren HEURs wird in US-PSen 4,499,233 und 5,023,309 offenbart. Diese HEURs sollen überlegene Eigenschaften zur Steigerung der Viskosität und ein verbessertes Verlaufen in wässrigen Systemen bereitstellen.

[0010] Verfahren zur Herstellung von HEURs mit abstehenden hydrophoben Gruppen in Bündeln werden in US-PSen 4,426,485 und 4,496,708 beschrieben. Es wird angenommen, daß diese HEURs wässrigen Systemen eine gesteigerte Verdickung durch Mizellen-artige Assoziation geben.

[0011] HEURs mit verzweigter Struktur und terminalen hydrophoben Gruppen werden in US-P5 4,327,008 offenbart. Sie werden durch Umsetzen von Polyalkylenoxiden mit einem polyfunktionellen Material, einem Diisocyanat und Wasser und Endverkappen des resultierenden Produkts mit einer hydrophoben monofunktionellen, aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung oder einem Monoisocyanat hergestellt.

[0012] Silicium-haltige HEURs mit besonderem Nutzen in Anstrichmitteln und Beschichtungen werden in EP 0,498,442 offenbart. Dieses sind Reaktionsprodukte aus Isocyanatfunktionellem Material, einem Polyetherpolyol, einer monofunktionellen, aktiven Wasserstoff enthaltenden hydrophoben Verbindung, einem Silan-funktionalen Material und Wasser.

[0013] Einer der Nachteile von HEUR-Verdickern besteht darin, daß sie hydrolytisch instabil unter stark sauren oder alkalischen Bedingungen sind, insbesondere bei erhöhten Temperaturen.

[0014] Daher können sie nicht in solchen Situationen verarbeitet oder verwendet werden.

[0015] Aus Anwendungssicht und wirtschaftlicher Sicht sind die Hauptnachteile von HEUR-Verdickern ihre hohe Kosten, die Schwierigkeit in der Handhabung und die Tendenz zur Destabilisierung des Anstrichmittels (Trennung von dispergierten Partikeln aus der wässrigen Phase) (G.D. Shay und A.F. Rich, J. of Coatings Technology, Bd. 58, Nr. 7, S. 43, 1986).

[0016] Statistische Copolymere aus Ethylenoxid und langkettigen Alkylepoxiden werden in US-PS 4,304,902 offenbart. Diese Copolymere liefern eine gesteigerte wässrige Viskosität, aber liefern keinen guten Fluß und kein gutes Verlaufen in Latexanstrichmitteln.

[0017] US-PS 4,411,819 beschreibt die Herstellung von Polyethern, die eine verzweigtkettige Struktur haben und durch terminale hydrophobe Gruppen gekennzeichnet sind. Sie werden durch Umsetzen eines Polyols mit geringem Molekulargewicht mit einer Mischung aus Ethylenoxid und wenigstens einem Niederalkylenoxid mit 3 bis 4 Kohlenstoffatomen hergestellt. Die Polyether werden dann mit einer Mischung aus C₁₂₋₁₈-alpha-Olefin-oxiden endverkappt.

[0018] Hydrophob endverkappter Polyether mit geringem Molekulargewicht (ca. 9000) wird in WO 92/08753 offenbart. Diese werden durch Kuppeln von Tensid mit geringem Molekulargewicht (ca. 4500) mit m-Dichlor-methylbenzol hergestellt. Die Herstellung von hydrophob endverkappten Polyethern mit geringem Molekulargewicht (ca. 9000) wird auch in US-PS 5,045,23 offenbart. Diese werden durch Umsetzen von aliphatischen C₈₋₂₂-Alkoholen mit einer Mischung aus Ethylenoxid und Propylenoxid und anschließendes Kuppeln der alkoxylierten Alkohole mit einem Diepoxid zur Bildung eines Polyethers (MG ca. 9000) hergestellt. Da diese hydrophob endverkappten Polyether ein geringes Molekulargewicht haben, machen sie wässrige Systeme, einschließlich Latexanstrichmitteln, nicht effizient viskos.

[0019] US-PS 5,574,127 offenbart assoziative Verdicker, die wasserlösliche Polymerzusammensetzungen sind, die ein Gerüst aus Poly(acetal- oder ketalpolyether) mit Enden haben, die mit hydrophoben Gruppen verkappt sind. Sie werden durch Copolymerisieren eines alpha,omega-Diol-, -Dithiol- oder -Diaminopolyethers mit einer geminalen Dihalogenid-Verbindung in Gegenwart einer Base zur Bildung eines alpha,omega-Diol-, -Dithiol- oder -Diaminopoly(acetal- oder ketal-polyethers) hergestellt, der wiederum mit hydrophoben Reagenzien zur Bildung des Endprodukts umgesetzt wird. Diese assoziativen Verdicker werden dann in filmbildenden Be-

schichtungszusammensetzungen wie Latexanstrichmitteln verwendet.

[0020] Eine alternative Strategie zum Erreichen besserer rheologischer Eigenschaften für verschiedene Systeme auf Wasserbasis besteht darin, auf die Eigenschaften von assoziativen Verdickern mit einer Kammstruktur zu vertrauen. Polyurethanverdicker vom Kammtyp werden in US-PS 5,496,908 beschrieben. Diese Polymere haben moderate Viskositäten in wäßriger Lösung und sind nützlich als Verdicker für Anstrichmittel auf Alkyd- oder Latex-Basis. Ebenfalls angegeben werden die Synthese und die viskoelastischen Eigenschaften von Polyurethanverdickern vom Kammtyp (B. Xu et al., Langmuir, 1997, 13, 6896; B. Xu et al., Langmuir, 1997, 13, 6903).

[0021] Es ist fachbekannt, daß es derzeit keinen einzelnen Verdicker gibt, der alle gewünschten Leistungseigenschaften liefert, die in Beschichtungen auf Wasserbasis erforderlich sind. Daher werden sehr häufig Versuche unternommen, Mischungen aus zwei oder mehr unterschiedlichen Verdickern zu verwenden, um die beabsichtigte Beschichtungsrheologie zu erreichen. Obwohl dieser Ansatz in einer beschränkten Weise funktioniert, ist das Vermischen von Verdickern häufig mühsam, und abhängig von den gegenseitigen Wechselwirkungen zwischen dem individuellen Verdicker könnte die Stabilität und Leistung der Beschichtungen riskiert werden.

[0022] Trotz der fortgesetzten Aktivität auf diesem Gebiet wurde kein hydrophob modifiziertes synthetisches wasserlösliches Polymer hergestellt, das hydrolytisch stabil über einen weiten pH-Bereich und bei erhöhten Temperaturen und nützlich zum Viskosmachen wäßriger Zusammensetzungen in einer kostengünstigen Weise ist.

Zusammenfassung der Erfindung

[0023] Gemäß einem ersten Aspekt stellt die vorliegende Erfindung ein Kammcopolymer bereit, das eine Hauptkette umfaßt, die hydrophile Einheiten (A) und Einheiten (B), die eine abstehende hydrophobe Gruppe enthalten, umfaßt, wobei die Einheiten (A) und (B) durch Acetal- oder Ketal-Bindungen verbunden sind, die aus einer geminalen Dihalogen-Verbindung nach der Entfernung von Halogenatomen abgeleitet sind.

[0024] Eine filmbildende Beschichtungszusammensetzung kann formuliert werden, die das Kammcopolymer des ersten Aspekts der vorliegenden Erfindung umfaßt.

[0025] Gemäß einem zweiten Aspekt stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Kammcopolymers gemäß dem obigen ersten Aspekt bereit, das das Copolymerisieren:

- (1) eines wasserlöslichen Polymers, das alpha,omega-aktive Wasserstoffatome trägt, ausgewählt aus der Gruppe, die aus Polyalkylenoxiden und Copolymeren von Polyalkylenoxiden, Poly(acrylsäure), Poly(acrylsäure-co-methacrylsäure), Poly(acrylamid), Poly(dialkyldiallylammoniumsalzen), Polyamidopolyamin, Poly(ethylenimin), Poly(methylvinylether-co-maleinsäureanhydrid), Polyvinylpyrrolidon, Poly(2-ethyloxazolin) und Polypeptiden besteht,
- (2) einer hydrophoben Verbindung mit alpha,omega-aktiven Wasserstoffatomen oder eines ethoxylierten Derivats davon oder mit alpha,omega-Epoxy-Gruppen und
- (3) einer geminalen Dihalogen-Verbindung, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus einem Dihalogenalkan oder einem Derivat davon, einer Dihalogen-substituierten aromatischen Verbindung oder einem Derivat davon und einer Dihalogenorganometall-Verbindung oder einem Derivat davon besteht,

in Gegenwart einer Base für eine ausreichende Zeit zur Bildung des Kammcopolymers umfasst.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0026] Es wurde festgestellt, daß ein Kammcopolymer gemäß dem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung effizient verschiedene Systeme auf Wasserbasis, einschließlich Latexanstrichmitteln, verdickt und die beste Kombination aus Anstrichmitteleigenschaften (Fluß und Verlaufen, Filmaufbau, Spritzbeständigkeit und Herablaufbeständigkeit) in einer effizienten Weise liefert. Die geminale Dihalogen-Verbindung kann abstehende hydrophobe Gruppen enthalten oder nicht. Abhängig von seiner chemischen Zusammensetzung kann das Kammcopolymer nichtionisch, kationisch oder anionisch sein.

[0027] "Fluß und Verlaufen" wie in dieser Erfindung verwendet bezeichnet den Grad, mit dem eine Beschichtung nach der Anwendung ausfließt, um etwaige Oberflächenunregelmäßigkeiten wie Pinselmarkierungen, ein

"Orangenhaut"-Erscheinungsbild, Spitzen oder Einsackstellen zu verdecken, die durch den mechanischen Prozeß der Auftragung einer Beschichtung erzeugt werden.

[0028] "Filmaufbau" bedeutet die Bildung eines kontinuierlichen Films, um gleichförmig die Oberfläche des beschichteten Substrats zu bedecken.

[0029] "Spritzbeständigkeit" bedeutet die Fähigkeit der Beschichtungsformulierung, der Bildung von fliegenden winzigen Tröpfchen während der Auftragung der Beschichtung zu widerstehen.

[0030] "Stabilität" bedeutet die Fähigkeit, die Viskosität beim Altern zu bewahren und Phasentrennung zu verhindern.

[0031] "Herablaufbeständigkeit" wie hier verwendet bezeichnet die Beständigkeit der Beschichtung auf einer vertikalen Oberfläche gegen eine abwärts gerichtete Bewegung zwischen dem Zeitpunkt der Auftragung und dem Härteten. Herablaufen führt zu einer ungleichmäßigen Beschichtung mit einer dicken Bodenkante. Der resultierende Ablauf ist gewöhnlich auf eine begrenzte Fläche einer vertikalen Oberfläche beschränkt und kann die Eigenschaften eines drapierten Vorhangs haben. Herablaufen ist ästhetisch nicht wünschenswert. Zusätzlich werden Beschichtungen mit guter Herablaufbeständigkeit nicht leicht von einem Farbpinsel oder einer Farbwalze abtropfen und werden nicht leicht von einer horizontalen Oberfläche wie zum Beispiel einer Decke nach ihrer Auftragung abtropfen.

[0032] Die wasserlöslichen hydrophilen Polymere, aus denen die hydrophilen Einheiten abgeleitet werden können, werden aus der Gruppe ausgewählt, die aus Polyalkylenoxid, Copolymer von Polyalkylenoxid, Poly(acrylsäure), Poly(acrylsäure-co-methacrylsäure), Poly(acrylamid), Poly(dialkyldiallylammoniumsalzen), Polyamidopolyamin, Poly(ethylenimin), Poly(methylvinylether-co-maleinsäureanhydrid), Polyvinylpyrrolidon, Poly(2-ethyloxazolin) oder Polypeptiden besteht.

[0033] Die Polyalkylenoxid-Einheiten sind aus Verbindungen abgeleitet, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus wasserlöslichen Polyalkylenoxiden und Copolymeren davon besteht, und bevorzugt sind sie aus Polyethylenoxid und wasserlöslichen Copolymeren von Polyethylenoxid abgeleitet.

[0034] Die Polyalkylenoxide und Copolymeren von Polyalkylenoxiden haben allgemein einen Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts (Mw) von wenigstens 200, bevorzugt wenigstens 8000. Die Polyalkylenoxide und Copolymeren von Polyalkylenoxiden haben allgemein ein Mw von bis zu 35 000, bevorzugt bis zu 10 000.

[0035] Der aus der Entfernung von Halogenatomen aus der geminalen Dihalogen-Verbindung resultierende Rest kann jeder Hydrocarbyl-Rest, bevorzugt ein Hydrocarbyl-Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen sein.

[0036] Allgemein kann die geminale Dihalogen-Verbindung Dihalogenalkane, Dihalogen-substituierte aromatische Verbindungen, Dihalogenorganometall-Verbindungen und Derivate davon sein. Bevorzugt sind die geminalen Dihalogen-Verbindungen gem-Dihalogenmethan und seine Derivate, Dihalogenxyole und ihre Derivate, Dihalogenorganosilane und Dihalogenorganophosphor-Verbindungen und ihre Derivate. Am meisten bevorzugt sind die Dihalogen-Verbindungen Dibrom- und Dichlormethan und ihre Derivate, α,α' -Dichlor- und -Dibromxylol und ihre Derivate und gem-Dichlor- und -Dibromorganosilane und Organophosphor-Verbindungen und ihre Derivate.

[0037] Der Rest der Dihalogen-Verbindung kann ein Alkylen-Rest; wie zum Beispiel ein Methylen- oder Ethylen-Rest, ein Xylenylen-Rest oder ein Organometall-Rest, wie zum Beispiel ein Organosilyl-Rest und/oder Organophosphoryl-Rest, sein.

[0038] Im Zusammenhang der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff "Derivate", wenn er Dihalogen-Verbindungen und deren Derivate bezeichnet, daß solche Verbindungen mit Alkyl-, Aryl- und/oder Aralkyl-Gruppen substituiert sind.

[0039] Die Einheit, die abstehende hydrophobe Gruppen enthält, ist aus hydrophoben Verbindungen mit alpha,omega-aktiven Wasserstoffatomen und ihren alkoxylierten Derivaten abgeleitet, bevorzugt aus Alkylenoxid-modifizierten Fettaminen und ethoxylierten Organosilicium- oder Organophosphor-Verbindungen mit hydrophoben Gruppen, die daran gebunden sind, und aus Fulleren-Verbindungen (Kohlenstoffkäfigverbindungen, die 60-90 Kohlenstoffatome enthalten) und am meisten bevorzugt aus ethoxyliertem Fettamin. Die hydrophobe Gruppe kann Hydrocarbyl-, Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Arylalkenyl-, cycloaliphatische, Perfluor-

kyl-, Carbosilyl-, Fullerenyl-, polycyclische und komplexe dendritische Gruppen sein, bevorzugt ist sie eine Alkyl-Gruppe. Allgemein hat die hydrophobe Gruppe wenigstens ein Kohlenstoffatom, bevorzugt wenigstens sechs Kohlenstoffatome. Allgemein hat die hydrophobe Gruppe bis zu 90 Kohlenstoffatome, bevorzugt bis zu 22 Kohlenstoffatome.

[0040] Allgemein haben die hydrophoben Gruppen in den hydrophoben Verbindungen ein Molekulargewicht von wenigstens 15, bevorzugt wenigstens 115. Allgemein haben die hydrophoben Gruppen ein Molekulargewicht von bis zu 1100, bevorzugt bis zu 250.

[0041] Die Geometrie des Kammcopolymerrüsts kann linear, verzweigt oder vom Sternentyp sein, bevorzugt linear. Allgemein hat das Kammcopolymer einen Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von wenigstens 6000, bevorzugt wenigstens 15 000. Allgemein hat das Kammcopolymer einen Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von bis zu 150 000, bevorzugt bis zu 100 000.

[0042] Zusätzlich zu den abstehenden hydrophoben Gruppen können die Kammcopolymere der vorliegenden Erfindung gegebenenfalls hydrophobe Gruppen auch an den Kettenenden der Kammcopolymere aufweisen.

[0043] Die hydrophob modifizierten Copolymere vom Kammtyp der vorliegenden Erfindung werden hergestellt durch Copolymerisieren:

- (1) eines wasserlöslichen (hydrophilen) Polymers, das alpha,omega-aktive Wasserstoffatome trägt, wie Polyalkylenoxid, Copolymere von Polyalkylenoxid, Poly(acrylsäure), Poly(acrylsäure-co-methacrylsäure), Poly(acrylamid), Poly(dialkyldiallylammoniumsalze), Polyamidopolyamid, Poly(ethylenimin), Poly(methylvinyl-ether-co-maleinsäureanhydrid), Polyvinylpyrrolidon, Poly(2-ethyloxazolin) und Polypeptide,
- (2) von hydrophoben Verbindungen mit alpha,omega-aktiven Wasserstoffatomen oder ihren ethoxylierten Derivaten wie Alkylenoxid-modifizierten Fettaminen und ethoxylierten Organosilicium- oder Organophosphor-Verbindungen mit daran gebundenen hydrophoben Verbindungen und
- (3) geminalen Dihalogen-Verbindungen, oder ihren Derivaten

in Gegenwart einer Base für eine ausreichende Zeit zur Bildung des Kammcopolymers.

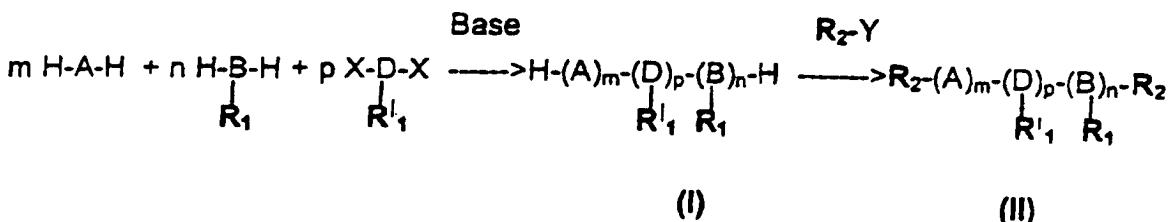
[0044] Im Zusammenhang der vorliegenden Anmeldung bedeutet der Begriff "hydrophobe Verbindungen mit alpha,omega-aktiven Wasserstoffatomen" hydrophobe Verbindungen, die mehr als einen aktiven Wasserstoff tragen, und der Begriff "ihre alkoxylierten Derivate" bedeutet solche Verbindungen, die mit Alkylenoxid modifiziert sind.

[0045] Das so gebildete Copolymer vom Kammtyp kann wiederum mit einer hydrophoben Verbindung umgesetzt werden, die mit aktiven Wasserstoffatomen unter Bildung eines hydrophob endverkappten Kammcopolymers reagieren kann. Die hydrophobe Gruppe kann Hydrocarbyl-, Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Arylalkenyl-, cycloaliphatische, Perfluoralkyl-, Carbosilyl-, Fullerenyl-, polycyclische und komplexe dendritische Gruppen sein, bevorzugt ist sie eine Alkyl-Gruppe.

[0046] Das Verfahren kann in jedem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemischen durchgeführt werden, die ohne aktive Wasserstoffatome und stabil gegenüber Basen sind. Jedoch sind bevorzugte Lösungsmittel sauerstoffhaltige Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran und Alkylether von Alkylenglykolen oder Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel. Zur Durchführung des Verfahrens in einem Lösungsmittel kann die Base jede starke Base sein, bevorzugt ist die Base Natriumhydrid.

[0047] Zusätzlich kann das Verfahren auch in Abwesenheit eines Lösungsmittels durchgeführt werden. In diesem Fall ist die bevorzugte Base ein Alkalimetallhydroxid, und die am meisten bevorzugte ist Natriumhydroxid.

[0048] Das Reaktionsschema zur Bildung der Kammcopolymere der vorliegenden Erfindung kann wie folgt veranschaulicht werden:



I = Kammcopolymer mit abstehenden hydrophoben Gruppen,

II = Kammcopolymer mit abstehenden und terminalen hydrophoben Gruppen,

worin H-A-H = ein hydrophiles Polymer, das alpha,omega-aktive Wasserstoffatome trägt,

H-B(R₁)-H = eine Verbindung, die eine chemische Einheit "B" umfaßt, die ein Atom oder eine Gruppe von Atomen sein kann, mit einer Wertigkeit von wenigstens drei und an "B" gebundene alpha, omega-aktive Wasserstoffatome und einer abstehenden hydrophoben Gruppe "R₁", oder eine Mischung daraus;

R₁ = Hydrocarbyl-, Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Aralkyl-, Arylalkenyl-, cycloaliphatische, Perfluoralkyl-, Carbosilyl-, Fullerenyl-, polycyclische und komplexe dentritische Gruppen;

X-D(R'₁)-X = eine Dihalogen-Verbindung, worin D eine Kohlenwasserstoff-Einheit, bevorzugt mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder ein Organometall-Rest ist, wie zum Beispiel ein Organosilyl-Rest oder ein Organophosphoryl-Rest, oder eine Mischung daraus;

R'₁ = H oder ein hydrophober Rest oder organometallischer Rest;

X = Halogen, wie zum Beispiel Br, Cl;

R₂-Y = eine hydrophobe Verbindung, die mit terminalen aktiven Wasserstoffatomen des Kammcopolymers (I) durch ihre funktionelle Gruppe Y reagieren kann;

R₂ = Hydrocarbyl-, Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Arylalkenyl-, cycloaliphatische, Perfluoralkyl-, Carbosilyl-, Fullerenyl-, polycyclische und komplexe dentritische Gruppen;

m, n und p stellen die Anzahl der Einheiten von -A-, -B(R₁)- und -D(R'₁)- im Kammcopolymer (I) und Kammcopolymer (II) dar, bevorzugt m = 1-50; n = 1-20; p = 1-10.

[0049] Man bemerke, daß dann, wenn X-D(R'₁)-X eine geminale Dihalogen-Verbindung ist, A- und B-Blöcke in Kammcopolymer (I) und Kammcopolymer (II) durch Acetal- oder Ketalbindungen gebunden sind, die stabil in alkalischen Umgebungen sind.

[0050] Die aktiven Wasserstoffatome in H-A-H und H-B(R₁)-H können Teil von funktionellen Gruppen wie -OH, -SH und -NH₂ sein.

[0051] Soweit der Typ der hydrophoben Gruppen betroffen ist, können die abstehenden und terminalen hydrophoben Gruppen gleich oder verschieden sein. In ähnlicher Weise können die terminalen hydrophoben Gruppen gleich oder verschieden sein.

[0052] Wie ein Fachmann einsehen würde, kann eine breite Vielzahl von hydrophob modifizierten Polyacetal- oder Polyketal-Polyethern vom Kamm-Typ hergestellt werden durch geeignetes Auswählen verschiedener Reaktionsbedingungen und Manipulieren der Stöchiometrie und Struktur der Reaktanden H-A-H, H-B(R₁)-H, X-D(R'₁)-X und R₂-Y.

[0053] Das bevorzugte Verfahren zur Herstellung der Kammcopolymere der vorliegenden Erfindung umfaßt das Suspendieren oder Lösen von H-A-H und H-B(R₁)-H in einem inerten Lösungsmittel und deren Copolymerisieren mit X-D(R'₁)-X in Gegenwart einer geeigneten Base oder eines geeigneten Katalysators bei erhöhten Temperaturen. Das endverkappte hydrophob modifizierte Kammcopolymer kann wiederum durch Umsetzen dieses Kammcopolymers mit einem hydrophoben Reagens hergestellt werden. Geeignete Lösungsmittel schließen Toluol, Xylol, aliphatische Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel, Tetrahydrofuran, Dialkylether von Alkylenglykol, Diethoxymethan und dgl. ein. Geeignete Basen schließen feinverteiltes Natriumhydrid, Alkalimetallhydroxide und Alkalimetallcarbonate ein. Organische Basen können auch verwendet werden. Es ist kritisch, daß das im Verfahren verwendete Reaktionslösungsmittel und die Reaktanden wasserfrei oder im wesentlichen frei von Feuchtigkeit sein sollten.

[0054] Der Umfang dieser Erfindung wie beansprucht soll nicht durch die folgenden Beispiele beschränkt werden, die bloß zur Veranschaulichung angegeben werden. Alle Teile sind gewichtsbezogen, wenn nichts anderes angegeben ist.

[0055] Die hydrophob modifizierten Kammcopolymere der vorliegenden Erfindung sind geeignet zur Verwendung als Rheologiemodifikatoren in Anstrichmitteln, Papierbeschichtungen, Körperpflegeprodukten, Textilien, Haftvermittlern, Tinten und Ölbohrflüssigkeiten.

Verfahren zur Bestimmung des Gewichtsmittelwerts des Molekulargewichts von hydrophob modifizierten Kammcopolymeren

[0056] Der Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von verschiedenen hydrophob modifizierten Kammcopolymeren wurde durch Größenausschlußchromatographie (SEC) gemessen. Die SEC-Messungen wurden in

einem 0,20 M Lithiumacetatpuffer (pH 4,8) plus 1,0 g statistisch substituiertes methyliertes beta-Cyclodextrin plus 0,1 % N-Methylpyrrolidon (NMP) als mobile Phase durchgeführt, wobei sowohl die Säulen als auch der Brechungsindexdetektor auf 40°C thermostatisiert waren. Die Polymere wurden durch einen Satz von vier SHODEX PROTEIN®-Säulen (KW804 + KW804 + KW803 + KW803) mit einer Fließgeschwindigkeit von 1,0 ml/min chromatographiert. Eine Probenkonzentration von 0,15 g wurde bei einem Injektionsvolumen von 200 µl verwendet. Die Molekulargewichtsverteilungsdaten beruhen auf Polyethylenoxid/Polyethylenglykol-Standards mit engen Molekulargewichtsverteilungen und sind nicht absolut.

Beispiel 1

Herstellung von C₁₆-endverkapptem Kammcopolymer, das abstehende C₁₆/C₁₈-hydrophobe Gruppen enthält

[0057] In einen Druckreaktor aus rostfreiem Stahl (Typ Chemco) wurden Polyethylenglykol (MW ca. 8000) (PEG-8000) (563 g) (als solches, d.h. mit ca. 2 % Feuchtigkeit), RHODAMEEN® T-50 (ethoxyliertes tertiäres Amin auf Basis des Talgrestes (C₁₆/C₁₈) und 50 mol Ethylenoxid) (erhältlich von Rhodia Inc.) (58 g), Tetrahydrofuran (THF) (750 ml) und Natriumhydrid (60%ige Dispersion in Mineralöl) (22 g) gegeben. Nach Versiegelung des Reaktors wurde der Reaktorinhalt für 1 Stunde auf 80°C erwärmt und dann auf 40°C abgekühlt. Danach wurde Dibrommethan (12 g) zur Reaktionsmischung bei 40°C hinzugegeben und die resultierende Reaktionsmischung für 4 Stunden auf 80°C erwärmt.

[0058] Zu dieser Reaktionsmischung bei 80°C wurde Cetyl-bromid (65 g) gegeben und die resultierende Reaktionsmischung für 2 Stunden auf 120°C erwärmt. Danach wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und die Reaktorfüllung in ein Polypropylenblech überführt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde ein flockiger Feststoff erhalten.

[0059] Das so gebildete C₁₆-endverkappte Kammcopolymer hatte einen Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von 42 923, und der Polydispersitätsindex betrug 2,22. Es war löslich in Wasser (2%ige Brookfield-Lösungsviskosität bei 30 U/min bei 22°C ca. 510 cps). Der Cetyl- und Stearyl-Gehalt des Copolymers betrug 1,67 bzw. 0,05 Gew.%.

Beispiel 2

Herstellung von C₁₆-endverkapptem Kammcopolymer, das abstehende C₁₆/C₁₈-hydrophobe Gruppen enthält

[0060] Beispiel 1 wurde unter Verwendung der folgenden Bestandteile wiederholt:

- a) PEG-8000 – 560 g
- b) RHODAMEEN T-50 – 44 g
- c) THF – 750 ml
- d) Natriumhydrid (60%ige Dispersion in Mineralöl) – 22 g
- e) Dibrommethan – 12 g
- f) Cetyl-bromid – 65 g

[0061] Das so gebildete C₁₆-endverkappte Kammcopolymer hatte einen Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von 52 154, und der Polydispersitätsindex betrug 2,26. Der Cetyl-Gehalt des Copolymers betrug 1,3 Gew.%. Es war in Wasser löslich (2%ige Brookfield-Lösungsviskosität bei 30 U/min bei 22°C ca. 335 cps).

Beispiel 3

Herstellung von C₁₆-endverkapptem Kammcopolymer, das abstehende C₁₆/C₁₈-hydrophobe Gruppen enthält

[0062] Beispiel 1 wurde unter Verwendung der folgenden Bestandteile wiederholt:

- a) PEG-8000 – 376 g
- b) RHODAMEEN T-50 – 116 g
- c) THF – 750 ml
- d) Natriumhydrid (60%ige Dispersion in Mineralöl) – 22 g
- e) Dibrommethan – 12 g
- f) Cetyl-bromid – 65 g

[0063] Das so gebildete C₁₆-endverkappte Kammcopolymer hatte einen Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von 48 919, und der Polydispersitätsindex betrug 2,14. Es war quellbar gemäß Bewertung durch die

Phasentrennung des gequollenen Polymers, wenn das Polymer in Wasser suspendiert, für 2 Stunden gerührt und über Nacht stehengelassen wurde.

Beispiel 4

Herstellung von C₁₆-endverkapptem Kammcopolymer, das abstehende C₁₆/C₁₈-hydrophobe Gruppen enthält

[0064] Beispiel 1 wurde unter Verwendung der folgenden Bestandteile wiederholt:

- a) PEG-8000 – 654 g
- b) RHODAMEEN T-50 – 29 g
- c) THF – 750 ml
- d) Natriumhydrid (60%ige Dispersion in Mineralöl) – 22 g
- e) Dibrommethan – 12 g
- f) Cetylchlorid – 65 g

[0065] Das so gebildete C₁₆-endverkappte Kammcopolymer hatte einen Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von 45 722, und der Polydispersitätsindex betrug 1,94. Der Cetyl-Gehalt des Copolymers betrug 1,16 Gew.%. Es war in Wasser löslich (2%ige Brookfield-Lösungsviskosität bei 30 U/min bei 22°C ca. 130 cps).

Beispiel 5

Herstellung von C₁₆-endverkapptem Kammcopolymer, das abstehende C₁₆/C₁₈-hydrophobe Gruppen mit 50 mol Ethylenoxid enthält

[0066] In einen Abbe-Bandmischer wurden PEG-8000 (1000 g), RHODAMEEN T-50 (46 g) und Natriumhydroxid (34 g) gegeben. Nach Versiegelung des Reaktors wurde die Mischung für 1 Stunde auf 80°C erwärmt. Dann wurde Dibrommethan (20 g) zur PEG-8000/NaOH-Mischung gegeben und die resultierende Reaktionsmischung für 4 Stunden auf 80°C erwärmt, um das PEG-8000/RHODAMEEN T-50/Methylen-Terpolymer zu bilden.

[0067] Zu diesem Terpolymer bei 80°C wurde Cetylchlorid (70 g) gegeben und die resultierende Reaktionsmischung für 2 Stunden auf 120°C erwärmt. Danach wurde der Reaktor geöffnet und die geschmolzene Reaktionsmischung in ein Kunststoffblech gegossen. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur verfestigte sich die Reaktionsmischung.

[0068] Das so gebildete C₁₆-endverkappte Kammcopolymer hatte einen Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von 33 069, und der Polydispersitätsindex betrug 1,82. Es war löslich in Wasser (2%ige Brookfield-Lösungsviskosität bei 30 U/min bei 22°C ca. 580 cps). Der Cetyl-Gehalt des Copolymers betrug 2,2 Gew.-%.

Anstrichmitteleigenschaften von mit hydrophoben Gruppen endverkappten Kammcopolymeren

Eigenschaften von mit hydrophoben Gruppen endverkappten Kammcopolymeren in UCAR 367 Vinyl/Acryl-Mattfarbe

[0069] Die Kammcopolymere der vorliegenden Erfindung wurden in ein mattes Anstrichmittel auf Basis eines Vinyl/Acryllatex (UCAR 367) (Pigmentvolumenkonzentration = 60 %) und ein Vollacryl-Seidenmatt-Anstrichmittel (Rhoplex AC-417M) eingeführt, um eine Stormer-Anfangsviskosität von 90-95 Kreb-Einheiten zu erreichen. Die Signifikanz und Bewertung der verschiedenen Anstrichmitteleigenschaften sind wie folgt:

- a) Stormer-Viskosität (anfänglich und nach Lagerung über Nacht) wird durch ein Stormer-Viskosimeter bei 200 s⁻¹ Scherrate gemessen und in Kreb-Einheiten (KU) ausgedrückt.
- b) ICI-Viskosität wird durch ein ICI-Kegel-Platte-Viskosimeter bei 10 000 s⁻¹ gemessen und in Poise ausgedrückt.
- c) Verdickungseffizienz (TE), gemessen als Gew.-%-Verdicker, der im Anstrichmittel erforderlich ist, um die Stormer-Anfangsviskosität zu erreichen.
- d) Verlaufen durch das Leneta-Verfahren (gemessen auf einer Skala von 0-10: 0 = am schlechtesten und 10 = am besten).
- e) Herablaufbeständigkeit durch das Lenata-Verfahren, Stab im Mittelbereich, nasse Filmdicke (WFT, in mils), oberhalb derer Herablaufen auftritt.
- f) Spritzbeständigkeit durch Auswalzen über einer schwarzen Platte (verglichen auf einer Skala von 0-10; 0 = am schlechtesten und 10 = am besten).

g) 60°-Glanz ist der beobachtete Reflexionsglanz, betrachtet bei 60°C.

[0070] Die Anstrichmitteleigenschaften von verschiedenen, mit hydrophoben Gruppen endverkappten Kammcopolymeren sind in Tabellen 1 und 2 gezeigt.

Tabelle 1

Eigenschaften von C₁₆-endverkappten Kammcopolymeren in Rhoplex AC-417M Acryl-Seidenmatt-Anstrichmittel

Kammco-polymer aus Beispiel	PEG-8000 (g)	RT-50 (2) (g)	2 ⁸ BF (3) (cps)	TE (8)	Stormer-Viskosität (KU)	ICI (Poise)	Verlaufen	Herablaufen	Spritzen	60°-Glanz
Bsp. 3	376	116	quellbar	0,26	88/99	0,7	2	18	8	45,4
Bsp. 1	563	58	510	0,25	92/102	0,8	4	11	7	49,2
Bsp. 2	560	44	335	0,33	92/106	1,1	6	10	9	49,0
Bsp. 4	654	29	130	0,55	88/101	1,6	10	6	9	49,0
Bsp. C-1	-	410	0,36	90/106	1,6	9	8	9	9	47,3
Bsp. 1: C-1(1) 1:3-Mischung		-	0,38	89/103	1,2	6	9	9	9	47,7
Bsp. 1: Bsp. C-1 1:1-Mischung		-	0,38	91/106	1,2	7	10	8	47,0	

(1) Bsp. C-1: C₁₆-endverkappter linearer Poly(acetal-polyether), hergestellt gemäß Beispiel 28 aus US-PS 5,574,127

(2) RT-50 = Rhodameen® T-50

(3) BF = Brookfield-Viskosität, gemessen bei 30 U/min

Tabelle 2

Eigenschaften von C₁₆-endverkappten Kammcopolymeren in UCAR 367 Vinyl/Acryl-Matt-Anstrichmittel

Kammco-polymer aus Beispiel	PEG-8000 (g)	RT-50 (g)	2 % BF (cps)	TE (%)	Stormer-Viskosität (KU)	ICI (Poise)	Verlaufen	Herablaufen	Spritzen	60°-Glanz
Bsp. 3	376	116	quellbar	0,59	94/108	0,9	9	6	6	9
Bsp. 1	563	58	510	0,54	93/109	1,4	9	6	6	9
Bsp. 2	560	44	335	0,58	97/113	1,9	9	6	6	9
Bsp. 4	654	29	130	0,88	94/110	2,5	9	6	6	9
Bsp. C-1	—	410	0,63	97/109	2,2	9	6	6	6	9
Bsp. 1: Bsp. C-1 (1) 1:3-Mischung	—	—	0,64	96/114	2,3	9	6	6	6	9
Bsp. 1: Bsp. C-1 1:1-Mischung	—	—	0,63	95/111	1,8	9	6	6	6	9

Beispiel 6

Herstellung von C₁₆-endverkapptem Kammcopolymer, das abstehende C₁₆/C₁₈-hydrophobe Gruppen enthält

[0071] Beispiel 5 wurde unter Verwendung der folgenden Reagenzien wiederholt:

- a) PEG-8000 – 1000 g
- b) RHODAMEEN T-50 – 44,5 g
- c) Natriumhydroxid – 35 g
- d) Dibrommethan – 19 g
- e) Cetyl bromid – 100 g

[0072] Das so gebildete C₁₆-endverkappte Kammcopolymer hatte einen Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von 25 672 (Polydispersitätsindex ca. 1,8). Es war in Wasser löslich (2%ige Brookfield-Lösungsviskosität bei 30 U/min bei 22°C ca. 250 cps).

Beispiel 7

Herstellung Kammcopolymer, das abstehende C₁₆/C₁₈-hydrophobe Gruppen enthält

[0073] Beispiel 5 wurde unter Verwendung der folgenden Reagenzien wiederholt, außer daß das durch Copolymerisieren von PEG-8000, RHODAMEEN T-50 und Dibrommethan gebildete Terpolymer nicht mit Cetyl bromid umgesetzt wurde.

- a) PEG-8000 – 750 g
- b) RHODAMEEN T-50 – 154 g
- c) Natriumhydroxid – 35 g
- d) Dibrommethan – 20 g

[0074] Das so gebildete Kammcopolymer hatte einen Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von 31 918 (Polydispersitätsindex ca. 1,79). Es war in Wasser löslich (2%ige Brookfield-Lösungsviskosität bei 30 U/min bei 22°C ca. 128 cps).

Beispiel 8

Herstellung von endverkapptem C₁₆-Kammcopolymer, das abstehende C₁₆/C₁₈-hydrophobe Gruppen enthält

[0075] Beispiel 5 wurde unter Verwendung der folgenden Reagenzien wiederholt, und das durch Copolymerisieren von PEG-8000, RHODAMEEN T-50 und Dibrommethan gebildete Terpolymer wurde mit Cetyl bromid endverkappt.

- a) PEG-8000 – 750 g
- b) RHODAMEEN T-50 – 154 g
- c) Natriumhydroxid – 35 g
- d) Dibrommethan – 20 g
- e) Cetyl bromid – 55 g

[0076] Das so gebildete C₁₆-endverkappte Kammcopolymer war löslich in Wasser (2%ige Brookfield-Lösungsviskosität bei 30 U/min bei 22°C ca. 760 cps).

Beispiel 9

Herstellung von Kammcopolymer, das abstehende C₁₆/C₁₈-hydrophobe Gruppen enthält

[0077] Beispiel 7 wurde unter Verwendung der folgenden Reagenzien wiederholt:

- a) PEG-8000 – 751 g
- b) RHODAMEEN T-50 – 232 g
- c) Natriumhydroxid – 35 g
- d) Dibrommethan – 22 g

[0078] Das so gebildete Kammcopolymer hatte einen Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von 24 481 (Polydispersitätsindex ca. 1,93). Es war löslich in Wasser (6%ige Brookfield-Lösungsviskosität bei 30 U/min bei 22°C ca. 128 cps).

Beispiel 10

Herstellung von C₁₆-endverkapptem PEG-8000/Bisphenol-A/Methylen-Terpolymer

[0079] Beispiel 7 wurde unter Verwendung der folgenden Reagenzien wiederholt:

- PEG-8000 – 1000 g
- Bisphenol-A-Polyethoxylat (O:MACOL RD 230E) (erhältlich von PPG Industries) – 27 g
- Natriumhydroxid – 35 g
- Dibrommethan – 22 g
- Cetyl bromid – 100 g

[0080] Das so gebildete Terpolymer war löslich in Wasser (2%ige Brookfield-Lösungsviskosität bei 30 U/min bei 22°C ca. 588 cps).

Beispiel 11

Herstellung von C₁₆-endverkapptem Kammcopolymer unter Verwendung von Rhodameen® T-12/90

[0081] Beispiel 5 wurde unter Verwendung von Rhodameen® T-12/90 anstelle von Rhodameen® T-50 wiederholt. Anmerkung: Rhodameen® T-12/90, erhältlich von Rhodia, Inc., ist ein ethoxyliertes tertiäres Amin auf Basis des Talrestes (Mischung aus C₁₆- und C₁₈-hydrophoben Gruppen) und 20 mol Ethylenoxid.

[0082] Die zur Herstellung des Kammcopolymers verwendeten verschiedenen Reagenzien sind nachfolgend angegeben.

- PEG-8000 – 1000 g
- Rhodameen® T-12/90 – 40 g
- Natriumhydroxid – 34 g
- Dibrommethan – 20 g
- Cetyl bromid – 70 g

[0083] Das so erhaltene C₁₆-endverkappte Kammcopolymer hatte einen Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von 19 000 und der Polydispersitätsindex betrug 1,49. Es war in Wasser löslich (2%ige Brookfield-Lösungsviskosität bei 30 U/min ca. 50 cps). Der Cetyl- und Octadecyl-Gehalt des Copolymers betrug 2,3 bzw. 0,03 Gew.%.

Beispiel 12

Herstellung von C₁₆-endverkapptem Kammcopolymer unter Verwendung von 3-Octadecyloxy-1,2-propandiol

[0084] Beispiel 5 wurde unter Verwendung von 3-Octadecyloxy-1,2-propandiol anstelle von Rhodameen® T-50 wiederholt.

- PEG-8000 – 1000 g
- DL-3-Octadecyloxy-1,2-propandiol – 11 g
- Natriumhydroxid – 34 g
- Dibrommethan – 20 g
- Cetyl bromid – 70 g

[0085] Das so erhaltene C₁₆-endverkappte Kammcopolymer hatte einen Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von 58 969, und der Polydispersitätsindex betrug 1,99. Es war in Wasser löslich (2%ige Brookfield-Lösungsviskosität bei 30 U/min ca. 540 cps). Der Cetyl- und Octadecyl-Gehalt des Copolymers betrug 1,26 bzw. 0,14 Gew.%.

Beispiel 13

Herstellung von Polyacetalpolyether-Kammcopolymer, das C₁₈-hydrophobe Gruppen trägt

[0086] Beispiel 12 wurde unter Verwendung von Cetyl bromid als Endverkappungsreagens wiederholt.

- PEG-8000 – 820 g
- DL-3-Octadecyloxy-1,2-propandiol – 8,2 g
- Natriumhydroxid – 27 g

4. Dibrommethan – 16,4 g

[0087] Das Kammcopolymer, das abstehende C₁₈-hydrophobe Gruppen trug, hatte einen Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von 47 381, und der Polydispersitätsindex betrug 1,72. Es war löslich in Wasser (7,3%ige Brookfield-Lösungsviskosität bei 30 U/min ca. 25 cps). Der Cetyl-Gehalt des Copolymers betrug 0,17 bzw. 0,21 Gew.%.

Beispiel 14

Herstellung von C₁₆-endverkapptem Kammcopolymer unter Verwendung von 1-Phenyl-1,2-ethandiol

[0088] Beispiel 12 wurde unter Verwendung von 1-Phenyl-1,2-ethandiol anstelle von 3-Octadecyloxy-1,2-propandiol wiederholt.

1. PEG-8000 – 1000 g
2. 1-Phenyl-1,2-ethandiol – 4,7 g
3. Natriumhydroxid – 34 g
4. Dibrommethan – 20 g
5. Cetyl bromid – 70 g

[0089] Das so erhaltene C₁₆-endverkappte Kammcopolymer hatte einen Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von 34 772, und der Polydispersitätsindex betrug 1,57. Es war löslich in Wasser (2%ige Brookfield-Lösungsviskosität bei 30 U/min ca. 470 cps). Der Cetyl-Gehalt des Copolymers betrug 1,95 Gew.%.

Beispiel 15

Herstellung von C₁₆-endverkapptem Kammcopolymer, das abstehende hydrophobe Perfluoralkyl-Gruppen trägt

[0090] Beispiel 1 wurde unter Verwendung von 1H,1H,2H,3H,3H-Pentafluorundecan-1,2-diol anstelle von Rhodameen® T-50 wiederholt. Die verwendeten Bestandteile waren wie folgt:

1. PEG-8000 – 100 g
2. 1H,1H,2H,3H,3H-Pentafluorundecan-1,2-diol – 1,67 g
3. Natriumhydrid (60%ige Dispersion in Mineralöl) – 4 g
4. Tetrahydrofuran – 750 ml
5. Dibrommethan – 2,4 g
6. Cetyl bromid – 11,5 g

[0091] Das so erhaltene C₁₆-endverkappte Kammcopolymer hatte einen Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von 60 762, und der Polydispersitätsindex betrug 3,6. Es war löslich in Wasser (2%ige Brookfield-Lösungsviskosität bei 30 U/min ca. 470 cps). Der Cetyl-Gehalt des Copolymers betrug 0,5 Gew.%.

Beispiel 16

Herstellung von C₁₆-endverkapptem Kammcopolymer unter Verwendung von 1,3-Dioxan-5,5-dimethanol

[0092] Beispiel 5 wurde unter Verwendung von 1,3-Dioxan-5,5-dimethanol anstelle von Rhodameen® T-50 wiederholt.

1. PEG-8000 – 1000 g
2. 1,3-Dioxan-5,5-dimethanol – 4,7 g
3. Natriumhydroxid – 34 g
4. Dibrommethan – 20 g
5. Cetyl bromid – 70 g

[0093] Das so erhaltene C₁₆-endverkappte Kammcopolymer hatte einen Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von 34 870, und der Polydispersitätsindex betrug 1,95. Es war löslich in Wasser (2,3%ige Brookfield-Lösungsviskosität bei 30 U/min ca. 475 cps). Der Cetyl-Gehalt des Copolymers betrug 1,95 Gew.%.

Beispiel 17

Herstellung von C₁₆-endverkapptem Kammcopolymer unter Verwendung einer Mischung aus Polyethylenglykolen mit unterschiedlichem Molekulargewicht und Rhodamin T-50

[0094] Beispiel 5 wurde unter Verwendung einer Mischung aus Polyethylenglykolen und Rhodameen T-50 wiederholt.

1. Polyethylenglykol (MG ~8000) – 980 g
2. Polyethylenglykol (MG ~2000) – 30 g
3. Rhodameen T-50 – 46 g
4. Natriumhydroxid – 34 g
5. Dibrommethan – 20 g
6. Cetylboromid – 70 g

[0095] Das so erhaltene C₁₆-endverkappte Kammcopolymer hatte einen Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von 49 844, und der Polydispersitätsindex betrug 1,92. Es war löslich in Wasser (2%ige Brookfield-Lösungsviskosität bei 30 U/min ca. 600 cps). Der Cetyl-Gehalt des Copolymers betrug 1,52 Gew.%.

Beispiel 18

Herstellung von C₁₆-endverkapptem Kammcopolymer, das abstehende C₁₆-hydrophobe Gruppen enthält

[0096] Beispiel 5 wurde unter Verwendung von 1-Hexadecylamin anstelle von Rhodameen T-50 wiederholt.

1. PEG-8000 – 1000 g
2. 1-Hexadecylamin – 8 g
3. Natriumhydroxid – 34 g
4. Dibrommethan – 20 g
5. Cetylboromid – 70 g

[0097] Das so erhaltene C₁₆-endverkappte Kammcopolymer hatte einen Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von 45 842, und der Polydispersitätsindex betrug 1,74. Es war löslich in Wasser (2%ige Brookfield-Lösungsviskosität bei 30 U/min ca. 520 cps). Der Cetyl-Gehalt des Copolymers betrug 1,5 Gew.%. Der Stickstoff-Gehalt des Copolymers betrug 29 ppm.

Beispiel 19

Herstellung von C₁₆-endverkapptem Kammcopolymer, das abstehende (Dimethyl-n-propyl)silyl-Gruppen trägt

[0098] Beispiel 1 wurde unter Verwendung einer Mischung aus Dibrommethan und (Dichlormethyl)dimethyl-n-propylsilan anstelle von Dibrommethan wiederholt.

1. PEG-8000 – 100 g
2. Tetrahydrofuran – 750 ml
3. Natriumhydrid (60%ige Dispersion in Mineralöl) – 4 g
4. (Dichlormethyl)dimethyl-n-propylsilan (Lancaster Synthesis Inc.) – 0,5 g
5. Dibrommethan – 2 g
6. Cetylboromid – 7 g

[0099] Das so erhaltene C₁₆-endverkappte silylierte Kammcopolymer hatte einen Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von 17 318 und einen Polydispersitätsindex von 1,276. Es war löslich in Wasser (4%ige Brookfield-Lösungsviskosität bei 30 U/min ca. 17 cps).

Beispiel 20

Herstellung von C₁₆-endverkapptem Kammcopolymer, das abstehende hydrophobe Soronatofluorophenyl-Gruppen enthält

[0100] Beispiel 5 wurde unter Verwendung von 4-Fluorbenzolboronsäure anstelle von Rhodameen T-50 wiederholt.

1. PEG-8000 – 1250 g
2. 4-Fluorbenzolboronsäure – 3 g

3. Natriumhydroxid – 34 g
4. Dibrommethan – 20 g
5. Cetylboromid – 70 g

[0101] Das so erhaltene C₁₆-endverkappte Kammcopolymer hatte einen Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von 31 007, und der Polydispersitätsindex betrug 1,6. Es war löslich in Wasser (1,7 Gew.%ige Brookfield-Lösungsviskosität bei 30 U/min ca. 220 cps). Der Cetyl-Gehalt des Copolymers betrug 1,97 Gew.%. Der Bor-Gehalt des Copolymers betrug 164 ppm.

Beispiel 21

Herstellung von C₁₆-endverkapptem Kammcopolymer, das abstehende hydrophobe (Dimethyl-n-propyl)silyl-Gruppen enthält

[0102] Beispiel 5 wurde unter Verwendung einer Mischung aus Dibrommethan und (Dichlormethyl)dimeethyl-n-propylsilan anstelle von Dibrommethan wiederholt.

1. PEG-8000 – 1152 g
2. Natriumhydroxid – 34 g
3. (Dichlormethyl)dimethyl-n-propylsilan – 3,6 g
4. Dibrommethan – 17 g
5. Cetylboromid – 70 g

[0103] Das so erhaltene C₁₆-endverkappte Kammcopolymer hatte einen Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von 30 176, und der Polydispersitätsindex betrug 1,5. Es war löslich in Wasser (2 Gew.%ige Brookfield-Lösungsviskosität bei 30 U/min ca. 230 cps). Der Cetyl-Gehalt des Copolymers betrug 1,86 Gew.%.

Beispiel 22

Herstellung von C₁₆-endverkapptem Kammcopolymer, das abstehende hydrophobe Fluorphenyl-Gruppen enthält

[0104] Beispiel 5 wurde unter Verwendung einer Mischung aus Dibrommethan und 3-Fluorbenzalbromid anstelle von Dibrommethan wiederholt.

1. PEG-8000 – 1152 g
2. Natriumhydroxid – 34 g
3. 3-Fluorbenzalbromid – 5 g
4. Dibrommethan – 17 g
5. Cetylboromid – 70 g

[0105] Das so erhaltene C₁₆-endverkappte Kammcopolymer hatte einen Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von 31 492, und der Polydispersitätsindex betrug 1,57. Es war löslich in Wasser (1,7 Gew.%ige Brookfield-Lösungsviskosität bei 30 U/min ca. 330 cps). Der Cetyl-Gehalt des Copolymers betrug 1,92 Gew.%.

Patentansprüche

1. Kammcopolymer, das eine Hauptkette umfaßt, die hydrophile Einheiten (A) und Einheiten (B), die eine abstehende hydrophobe Gruppe enthalten, umfaßt, wobei die Einheiten (A) und (B) durch Acetal- oder Ketal-Bindungen verbunden sind, die aus einer geminalen Dihalogen-Verbindung nach der Entfernung von Halogenatomen abgeleitet sind.

2. Kammcopolymer gemäß Anspruch 1, worin die hydrophilen Einheiten (A) aus einem wasserlöslichen Polymer abgeleitet sind.

3. Kammcopolymer gemäß Anspruch 1 oder 2, worin die hydrophilen Einheiten (A) aus Polyalkylenoxid, Copolymer von Polyalkylenoxid, Poly(acrylsäure), Poly(dialkyldiallylammoniumsalzen), Polyamidopolyamin, Poly(ethylenimin), Poly(methylvinylether-co-maleinsäureanhydrid), Polyvinylpyrrolidon, Poly(2-ethyloxazolin) oder Polypeptiden abgeleitet sind.

4. Kammcopolymer gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die hydrophilen Einheiten (A) aus einem wasserlöslichen Polyalkylenoxid oder einem Copolymer davon abgeleitet sind.

5. Kammcopolymer gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Acetal- oder Ketal-Bindungen einen Hydrocarbylrest umfassen.

6. Kammcopolymer gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Dihalogen-Verbindung ein Dihalogenalkan oder ein Derivat davon ist.

7. Kammcopolymer gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die geminale Dihalogen-Verbindung einen organometallischen Rest einschließt.

8. Kammcopolymer gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die geminale Dihalogen-Verbindung einen Organosilyl-Rest einschließt.

9. Kammcopolymer gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die geminale Dihalogen-Verbindung einen Organophosphoryl-Rest einschließt.

10. Kammcopolymer gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die geminale Dihalogen-Verbindung ein Dihalogenorganosilan oder ein Derivat davon ist.

11. Kammcopolymer gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die geminale Dihalogen-Verbindung eine Dihalogenorganophosphor-Verbindung oder ein Derivat davon ist.

12. Kammcopolymer gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Einheiten (B), die eine abstehende hydrophobe Gruppe enthalten, aus hydrophoben Verbindungen mit alpha,omega-aktiven Wasserstoffatomen oder deren alkoxylierten Derivaten abgeleitet sind.

13. Kammcopolymer gemäß Anspruch 12, worin die hydrophoben Verbindungen ethoxylierte Derivate sind.

14. Kammcopolymer gemäß Anspruch 4, worin das Polyalkylenoxid oder Copolymer davon einen Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von wenigstens 200 hat.

15. Kammcopolymer gemäß Anspruch 4, worin das Polyalkylenoxid oder Copolymer davon einen Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von bis zu 35 000 hat.

16. Kammcopolymer gemäß Anspruch 12, worin die hydrophoben Gruppen der hydrophoben Verbindungen ein Molekulargewicht von wenigstens 15 haben.

17. Kammcopolymer gemäß Anspruch 12, worin die hydrophoben Gruppen der hydrophoben Verbindungen ein Molekulargewicht von bis zu 1100 haben.

18. Kammcopolymer gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Geometrie der Kammcopolymer-Hauptkomponente linear, verzweigt oder vom Sterntyp ist.

19. Kammcopolymer gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die hydrophobe Gruppe Hydrocarbyl, Alkyl, Aryl, Arylalkyl, cycloaliphatisch, Perfluoralkyl, Carbosilyl, Fullerenyl, polycyclisch oder eine komplexe dendritische Gruppe ist.

20. Kammcopolymer gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die hydrophobe Gruppe wenigstens ein Kohlenstoffatom hat.

21. Kammcopolymer gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die hydrophobe Gruppe bis zu 40 Kohlenstoffatome hat.

22. Kammcopolymer gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche mit einem Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von wenigstens 6000.

23. Kammcopolymer gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche mit einem Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von bis zu 150 000.

24. Kammcopolymer gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die hydrophilen Einheiten (A)

aus einem wasserquellbaren Polymer abgeleitet sind.

25. Kammcopolymer gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Einheiten (B), die eine abstehende hydrophobe Gruppe enthalten, aus hydrophoben Verbindungen mit alpha,omega-Epoxoy-Gruppen abgeleitet sind.

26. Kammcopolymer gemäß Anspruch 1, worin die Einheiten (B), die eine abstehende hydrophobe Gruppe enthalten, aus Fullerene-Verbindungen abgeleitet sind.

27. Kammcopolymer gemäß Anspruch 4, worin die Dihalogen-Verbindung ein Dihalogenalkan oder ein Derivat davon ist, die Einheiten (B), die abstehende hydrophobe Gruppen enthalten, aus Verbindungen abgeleitet sind, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus hydrophoben Verbindungen mit alpha,omega-aktiven Wasserstoffatomen und deren ethoxylierten Derivaten besteht, die Polyalkylenoxide und Copolymeren von Polyalkylenoxiden ein Molekulargewicht von 200-35 000 haben, die hydrophoben Gruppen der hydrophoben Verbindungen ein Molekulargewicht von 15-1100 haben, die Geometrie der Kammcopolymer-Hauptkette linear, verzweigt oder vom Sterntyp ist, die hydrophobe Gruppe aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Hydrocarbyl-, Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Arylalkenyl-, cycloaliphatischen, Perfluoralkyl-, Carbosilyl-, Fulleranyl-, polycyclischen und komplexen dendritischen Gruppen besteht, die hydrophobe Gruppe 1 bis 90 Kohlenstoffatome hat und das Kammcopolymer einen Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von 6000-150 000 hat.

28. Kammcopolymer gemäß Anspruch 27, worin die Polyalkylenoxid-Einheiten aus Polyethylenoxid oder einem wasserlöslichen Copolymer von Polyethylenoxid abgeleitet sind.

29. Kammcopolymer gemäß Anspruch 27, worin die geminale Dihalogen-Verbindung ein gem-Dihalogenmethan oder ein Derivat davon ist.

30. Kammcopolymer gemäß Anspruch 27, worin die Einheiten (B), die hydrophobe Gruppen enthalten, aus einem Alkyloxid-modifizierten Fettamin oder einer ethoxylierten Organosilicium- oder Organophosphor-Verbindung mit einer daran gebundenen hydrophoben Gruppe abgeleitet sind.

31. Kammcopolymer gemäß Anspruch 27, worin das Polyethylenoxid oder Copolymer von Polyethylenoxid ein Molekulargewicht von wenigstens 8000 hat.

32. Kammcopolymer gemäß Anspruch 27, worin das Polyethylenoxid oder Copolymer von Polyethylenoxid ein Molekulargewicht von bis zu 10 000 hat.

33. Kammcopolymer gemäß Anspruch 27, worin die abstehenden hydrophoben Gruppen ein Molekulargewicht von wenigstens 115 haben.

34. Kammcopolymer gemäß Anspruch 27, worin die abstehenden hydrophoben Gruppen ein Molekulargewicht von bis zu 250 haben.

35. Kammcopolymer gemäß Anspruch 27, worin die Geometrie der Kammcopolymer-Hauptkette linear ist.

36. Kammcopolymer gemäß Anspruch 27, worin die abstehende hydrophobe Gruppe eine Alkyl-Gruppe ist.

37. Kammcopolymer gemäß Anspruch 27 mit einem Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von wenigstens 15 000.

38. Kammcopolymer gemäß Anspruch 27 mit einem Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von bis zu 100 000.

39. Kammcopolymer gemäß Anspruch 27, worin die abstehende hydrophobe Gruppe wenigstens 6 Kohlenstoffatome hat.

40. Kammcopolymer gemäß Anspruch 27, worin die hydrophobe Gruppe bis zu 22 Kohlenstoffatome hat.

41. Kammcopolymer gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Hauptkette mit hydrophoben Gruppen endverkappt ist.

42. Kammcopolymer gemäß Anspruch 41, worin die hydrophoben Endverkappungsgruppen Hydrocarbyl-, Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Arylalkenyl-, cycloaliphatische, Perfluoralkyl-, Carbosilyl-, Fullerenyl-, polycyclicische oder komplexe dendritische Gruppen sind.

43. Kammcopolymer gemäß Anspruch 27, worin die Dihalogen-Verbindung einen Hydrocarbyl-Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen einschließt.

44. Kammcopolymer gemäß Anspruch 28, worin die Dihalogen-Verbindung ein gem-Dihalogenmethan oder ein Derivat davon ist, die Einheiten (B), die abstehende hydrophobe Gruppen enthalten, aus Alkylenoxid-modifizierten Fettaminen oder ethoxylierten Organosilicium- oder Organophosphor-Verbindungen mit daran gebundenen hydrophoben Gruppen abgeleitet sind, das Polyethylenoxid und Copolymeren von Polyethylenoxid ein Molekulargewicht von 8000 bis 10 000 haben, die hydrophoben Gruppen der hydrophoben Verbindungen ein Molekulargewicht von 115-250 haben, die Geometrie der Kammcopolymer-Hauptkette linear ist, die hydrophobe Gruppe eine Alkyl-Gruppe ist, das Kammcopolymer einen Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von 15 000 bis 100 000 hat und die hydrophobe Gruppe 6 bis 22 Kohlenstoffatome hat.

45. Kammcopolymer gemäß Anspruch 44, worin die hydrophoben Einheiten (B) aus einem Fettamin abgeleitet sind.

46. Kammcopolymer gemäß Anspruch 44, worin die hydrophoben Einheiten (B) aus einem alkoxylierten Fettamin abgeleitet sind.

47. Kammcopolymer gemäß Anspruch 46, worin die hydrophoben Einheiten (B) aus einem ethoxylierten Fettamin abgeleitet sind.

48. Kammcopolymer gemäß einem der Ansprüche 44-47, worin die geminale Dihalogen-Verbindung Dibrommethan, Dichlormethan oder ein Derivat davon ist.

49. Kammcopolymer gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die geminale Dihalogen-Verbindung eine Dihalogen-substituierte aromatische Verbindung oder ein Derivat davon ist.

50. Kammcopolymer gemäß Anspruch 27, worin die geminale Dihalogen-Verbindung eine Dihalogenorganometall-Verbindung oder ein Derivat davon ist.

51. Kammcopolymer gemäß Anspruch 27 oder Anspruch 44, worin die geminale Dihalogen-Verbindung ein Dihalogenxylool oder ein Derivat davon ist.

52. Kammcopolymer gemäß Anspruch 44, worin die geminale Dihalogen-Verbindung ein Dihalogenorganosilan, eine Dihalogenorganophosphor-Verbindung oder ein Derivat davon ist.

53. Kammcopolymer gemäß Anspruch 43, worin die geminale Dihalogen-Verbindung α,α' -Dichlor- oder α,α' -Dibromxylool oder ein Derivat davon ist.

54. Filmbildende Beschichtungszusammensetzung, die ein Kammcopolymer wie in einem der vorhergehenden Ansprüche definiert umfaßt.

55. Filmbildende Beschichtungszusammensetzung gemäß Anspruch 54, worin die Zusammensetzung ein Latexanstrichmittel ist.

56. Verfahren zur Herstellung eines Kammcopolymers wie in einem der Ansprüche 1 bis 53 definiert, umfassend das Copolymerisieren:

(1) eines wasserlöslichen Polymers, das alpha,omega-aktive Wasserstoffatome trägt, ausgewählt aus der Gruppe, die aus Polyalkylenoxiden und Copolymeren von Polyalkylenoxiden, Poly(acrylsäure), Poly(acrylsäure-co-methacrylsäure), Poly(acrylamid), Poly(dialkyldiallylammoniumsalzen), Polyamidopolyamin, Poly(ethylenimin), Poly(methylvinylether-co-maleinsäureanhydrid), Polyvinylpyrrolidon, Poly(2-ethyloxazolin) und Poly-peptiden besteht,

(2) einer hydrophoben Verbindung mit alpha,omega-aktiven Wasserstoffatomen oder eines ethoxylierten Derivats davon oder mit alpha,omega-Epoxy-Gruppen und

(3) einer geminalen Dihalogen-Verbindung, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus einem Dihalogenalkan oder einem Derivat davon, einer Dihalogen-substituierten aromatischen Verbindung oder einem Derivat davon

und einer Dihalogenorganometall-Verbindung oder einem Derivat davon besteht, in Gegenwart einer Base für eine ausreichende Zeit zur Bildung des Kammcopolymers.

57. Verfahren gemäß Anspruch 56, worin das wasserlösliche Polymer ein Polyalkylenoxid oder ein Copolymer davon ist.

58. Verfahren gemäß Anspruch 56, worin die Polyalkylenoxide und Copolymeren von Polyalkylenoxiden einen Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von wenigstens 200 haben.

59. Verfahren gemäß Anspruch 56, worin die Polyalkylenoxide und Copolymeren von Polyalkylenoxiden einen Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von bis zu ca. 35 000 haben.

60. Verfahren gemäß Anspruch 56, worin die geminale Dihalogen-Verbindung ein gem-Dihalogenmethan oder eine Derivat davon ist, die Dihalogen-substituierte aromatische Verbindung oder ihr Derivat ein Dihalogenxylool oder ein Derivat davon ist und die Dihalogenorganometall-Verbindung oder ein Derivat davon ein Dihalogenorganosilan, eine Dihalogenorganophosphor-Verbindung oder ein Derivat davon ist.

61. Verfahren gemäß Anspruch 56, worin die hydrophobe Verbindung aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Fettaminen, Alkylenoxid-modifizierten Fettaminen, alkoxylierten Organosilicium-Verbindungen und alkoxylierten Organophosphor-Verbindungen mit daran gebundenen hydrophoben Gruppen besteht.

62. Verfahren gemäß Anspruch 56, worin die hydrophoben Gruppen der hydrophoben Verbindung ein Molekulargewicht von wenigstens 15 haben.

63. Verfahren gemäß Anspruch 56, worin die hydrophoben Gruppen der hydrophoben Verbindung ein Molekulargewicht von bis zu 1100 haben.

64. Verfahren gemäß Anspruch 56, worin die hydrophobe Verbindung eine hydrophobe Gruppe hat, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Hydrocarbyl-, Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Arylalkenyl-, cycloaliphatischen, Perfluoralkyl-, Carbosilyl-, Fullerenyl-, polycyclischen und komplexen dentritischen Gruppen besteht.

65. Verfahren gemäß Anspruch 64, worin die hydrophobe Gruppe wenigstens ein Kohlenstoffatom hat.

66. Verfahren gemäß Anspruch 64, worin die hydrophobe Gruppe bis zu 90 Kohlenstoffatome hat.

67. Verfahren gemäß Anspruch 56, worin das Kammcopolymer einen Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von wenigstens 6000 hat.

68. Verfahren gemäß Anspruch 56, worin das Kammcopolymer einen Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von bis zu 150 000 hat.

69. Verfahren gemäß Anspruch 64, worin das wasserlösliche Polymer aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Polyalkylenoxiden und Copolymeren davon besteht, die Polyalkylenoxide und Copolymeren von Polyalkylenoxiden einen Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von 200 bis 35 000 haben, die hydrophoben Verbindungen ein Molekulargewicht von 15 bis 1100 haben, die hydrophobe Gruppe 1 bis 90 Kohlenstoffatome hat und das Kammcopolymer einen Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von 6000 bis 150 000 hat.

70. Verfahren gemäß Anspruch 56 oder Anspruch 69, das das Umsetzen des Kammcopolymers mit einer hydrophoben Verbindung umfaßt, die mit aktiven Wasserstoffatomen reagieren kann.

71. Verfahren gemäß Anspruch 56, worin die hydrophobe Verbindung eine hydrophobe Gruppe hat, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Hydrocarbyl-, Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Arylalkenyl-, cycloaliphatischen, Perfluoralkyl-, Carbosilyl-, Fullerenyl-, polycyclischen und komplexen dentritischen Gruppen besteht.

72. Verfahren gemäß Anspruch 69, worin die Polyalkylenoxide und Copolymeren von Polyalkylenoxiden aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Polyethylenoxid und wasserlöslichen Copolymeren von Polyethylenoxid besteht.

73. Verfahren gemäß Anspruch 69, worin das geminale Dihalogenalkan oder sein Derivat aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Dibrom- und Dichlormethan und deren Derivaten besteht, die Dihalogen-substituierte aromatische Verbindung und ihr Derivat aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus α,α' -Dichlor- und α,α' -Dibromxytol und deren Derivaten besteht, und die Dihalogenorganometall-Verbindung und ihr Derivat aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus gem-Dichlor- und -Dibromorganosilanen, gem-Dichlor- und -Dibromorganophosphor-Verbindungen und deren Derivaten besteht.

74. Verfahren gemäß Anspruch 69, worin die hydrophobe Verbindung mit alpha,omega-aktiven Wasserstoffatomen aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Alkylenoxidmodifizierten Fettaminen und ethoxylierten Organosilicium- oder Organophosphor-Verbindungen mit daran gebundenen hydrophoben Gruppen besteht.

75. Verfahren gemäß Anspruch 72, worin das Polyethylenoxid und Copolymeren von Polyethylenoxid ein Molekulargewicht von wenigstens 8000 haben.

76. Verfahren gemäß Anspruch 72, worin das Polyethylenoxid und Copolymeren von Polyethylenoxid ein Molekulargewicht von bis zu 10 000 haben.

77. Verfahren gemäß Anspruch 72, worin die hydrophobe Gruppe der hydrophoben Verbindung ein Molekulargewicht von wenigstens 15 hat.

78. Verfahren gemäß Anspruch 69, worin die hydrophobe Gruppe der hydrophoben Verbindung ein Molekulargewicht von bis zu 250 hat.

79. Verfahren gemäß Anspruch 69, worin die hydrophobe Gruppe eine Alkyl-Gruppe ist.

80. Verfahren gemäß Anspruch 69, worin das Kammcopolymer einen Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von wenigstens 15 000 hat.

81. Verfahren gemäß Anspruch 69, worin das Kammcopolymer einen Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von bis zu 100 000 hat.

82. Verfahren gemäß Anspruch 69, worin die hydrophobe Gruppe wenigstens 6 Kohlenstoffatome hat.

83. Verfahren gemäß Anspruch 69, worin die hydrophobe Gruppe bis zu 22 Kohlenstoffatome hat.

84. Verfahren gemäß Anspruch 72, worin das geminale Dihalogenalkan und sein Derivat aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Dibrom- und Dichlormethan und deren Derivaten besteht, die Dihalogen-substituierte aromatische Verbindung und ihr Derivat aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus α,α' -Dichlor- und α,α' -Dibromxytol und deren Derivaten besteht, und die Dihalogenorganometall-Verbindung und ihr Derivat aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus gem-Dichlor- und -Dibrom-organosilanen, gem-Dichlor- und -Dibromorganophosphor-Verbindungen und deren Derivaten besteht, die hydrophobe Verbindung mit alpha,omega-aktiven Wasserstoffatomen aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Alkylenoxid-modifizierten Fettaminen und ethoxylierten Organosilicium- oder Organophosphor-Verbindungen mit daran gebundenen hydrophoben Gruppen besteht, das Polyethylenoxid und Copolymeren von Polyethylenoxid ein Molekulargewicht von 8000 bis 10 000 haben, die hydrophoben Gruppen der hydrophoben Verbindungen ein Molekulargewicht von 115 bis 250 haben, die hydrophobe Gruppe eine Alkyl-Gruppe ist, das Kammcopolymer einen Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von 15 000 bis 100 000 hat und die hydrophobe Gruppe 6 bis 22 Kohlenstoffatome hat.

85. Verfahren gemäß Anspruch 69, das das Umsetzen des Kammcopolymers mit einer hydrophoben Verbindung umfaßt, die mit aktiven Wasserstoffatomen reagieren kann.

86. Verfahren gemäß Anspruch 71, worin die hydrophobe Verbindung eine hydrophobe Gruppe hat, die eine Alkyl-Gruppe ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen