



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 232 018 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
09.07.2003 Patentblatt 2003/28

(21) Anmeldenummer: **00979625.1**

(22) Anmeldetag: **27.11.2000**

(51) Int Cl.7: **B05D 1/00**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP00/11841

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 01/038009 (31.05.2001 Gazette 2001/22)

(54) **VERFAHREN ZUM AUFBRINGEN EINES POLYMERS AUF EINEN TRÄGER**

METHOD FOR APPLYING A POLYMER ON A CARRIER

PROCEDE D'APPLICATION D'UN POLYMERE SUR UN SUPPORT

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

(30) Priorität: **26.11.1999 DE 19957018**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.08.2002 Patentblatt 2002/34

(73) Patentinhaber: **instrAction GmbH
67059 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder: **GOTTSCHALL, Klaus
68542 Heddeshheim (DE)**

(74) Vertreter: **Ricker, Mathias, Dr.
Jones Day,
Rechtsanwälte,
Attorneys-at-Law,
Patentanwälte,
Prinzregentenstrasse 56
80538 München (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-00/32648 **WO-A-00/32649**

EP 1 232 018 B1

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).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren, in dem ein oder mehrere Polymere in Schichten auf ein Trägermaterial aufgebracht werden. Ebenso betrifft die vorliegende Erfindung das polymere Netzwerk, das durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlich ist, wobei in einer bevorzugten Ausführungsform das polymere Netzwerk derart hergestellt ist, daß dessen Konformation an ein oder mehrere Templatverbindungen angepaßt ist. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung des erfindungsgemäß hergestellten polymeren Netzwerkes bei Prozessen, in denen Stoffe hergestellt, getrennt, detektiert oder in andere Stoffe umgewandelt werden.

[0002] In Verfahren, in denen nach dem bekannten Stand der Technik Polymere auf einen Träger aufgebracht werden, werden normalerweise Polymerlösungen auf den Träger aufrotiert. Durch dieses Einengen der Polymerlösung werden jedoch Polymerbeschichtungen erhalten, die in der Regel keine zufriedenstellenden Eigenschaften aufweisen. Werden die derart hergestellten polymeren Netzwerke beispielsweise für Stofftrennprozesse verwendet, so weist die Beladbarkeit mit einem Substrat nur ungenügende Werte auf, oder die Retentionszeit des Substrates ist in der Regel so kurz, daß bei diesen Stofftrennprozessen nur eine ungenügende Selektivität erreicht wird. Ebenso ist die Reproduzierbarkeit der Kenndaten des polymeren Netzwerkes sowie des belegten Trägers, beispielsweise hinsichtlich seines Polymergehalts, in der Regel ungenügend.

[0003] Beschichtungen mit Polymeren werden beispielsweise in Wilfried Plum, Dissertation, D 82 (RWTH Aachen), Verlag Shaker, Aachen 1995, G. Schomburg et al, Chromatographia, 18 (1984) 265 und in A. Kurganov et al, Journal of Chromatography A, 660 (1994) 97-111 beschrieben.

[0004] Geeignete Polymere sind unter anderem in den deutschen Patentanmeldungen DE-A 198 55 173.8 und DE-A 199 28 236.6 beschrieben.

[0005] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es demgemäß, ein Verfahren bereitzustellen, das es gestattet, ein Polymer derart auf einen Träger aufzubringen, daß die oben genannten Nachteile vermieden werden.

[0006] Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Aufbringen von mindestens zwei Lagen mindestens eines Polymers auf ein Trägermaterial, dadurch gekennzeichnet, daß in mindestens einem Schritt mindestens eine Lage des mindestens einen Polymers an das Trägermaterial gebunden wird und in mindestens einem weiteren Schritt mindestens eine weitere Lage des mindestens einen Polymers auf die mindestens eine an das Trägermaterial gebundene Polymerlage aufgebracht wird.

[0007] Das schrittweise Aufbringen des mindestens einen Polymers kann hierbei gemäß sämtlicher geeigneter Verfahren erfolgen, die gewährleisten, daß pro Schritt mindestens eine Lage des Polymers aufgebracht wird, so daß eine lagenförmige Polymerstruktur auf dem Trägermaterial aufgebracht wird.

[0008] In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren, wie oben beschrieben, dadurch gekennzeichnet, daß in dem mindestens einen Schritt, in dem die mindestens eine Lage des mindestens einen Polymers auf dem Trägermaterial gebunden wird,

(i) eine Lösung des mindestens einen Polymers mit dem Trägermaterial bei Reaktionsbedingungen in Kontakt gebracht wird, bei denen das mindestens eine Polymer auf dem Trägermaterial nicht gebunden wird und anschließend die Reaktionsbedingungen derart variiert werden, daß das mindestens eine Polymer auf dem Trägermaterial gebunden wird, oder

(ii) eine Lösung des mindestens einen Polymers mit dem Trägermaterial bei Reaktionsbedingungen in Kontakt gebracht wird, bei denen die Lösung des mindestens einen Polymers unter Theta-Bedingungen vorliegt.

[0009] Hierbei kann die Lösung, die gemäß (i) mit dem Trägermaterial in Kontakt gebracht wird, ein oder auch mehrere geeignete Lösungsmittel aufweisen, wobei das mindestens eine Polymer in dem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch gelöst oder auch kolloidal gelöst oder auch suspendiert, beispielsweise in Form einer Nanosuspension, sein kann.

[0010] Gemäß (i) werden die Reaktionsbedingungen so gewählt, daß beim Inkontaktbringen der Lösung mit dem Trägermaterial keine Bindung des mindestens einen Polymers an das Trägermaterial erfolgt. Diese Reaktionsbedingungen werden beispielsweise durch ein oder mehrere geeignete Lösungsmittel eingestellt. Bevorzugt werden diesbezüglich Lösungsmittel eingesetzt, in denen das mindestens eine Polymer so gut löslich ist, daß die Bindung an das Trägermaterial unterbleibt.

[0011] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff "das Polymer wird nicht an das Trägermaterial gebunden", daß mittels Messung des Verteilungskoeffizienten im wesentlichen keine Bindung festgestellt werden kann.

[0012] Ebenso können diese Reaktionsbedingungen durch geeignete Temperaturwahl erreicht werden, in dem beispielsweise die Lösung mit dem Trägermaterial bei so hohen Temperaturen in Kontakt gebracht wird, daß die Bindung des mindestens einen Polymers an das Trägermaterial unterbleibt.

[0013] Weiter können diese Reaktionsbedingungen durch geeignete Einstellung des pH-Wertes der Polymerlösung erreicht werden, wenn die Bindung des mindestens einen Polymers an das Trägermaterial vom pH-Wert abhängig ist.

[0014] Ebenso ist auch denkbar, durch eine geeignete Kombination von zwei oder mehr dieser Methoden die Bindung des mindestens einen Polymers an das Trägermaterial unterbunden wird.

[0015] Durch diese spezifische Art der Reaktionsführung wird unter anderem erreicht, daß Reaktionsbedingungen, unter denen das in der Lösung enthaltene mindestens eine Polymer ausfällt, vermieden werden.

[0016] Was das Inkontaktbringen der Lösung des mindestens einen Polymers mit dem mindestens einen Trägermaterial anbelangt, so sind prinzipiell alle geeigneten Verfahrensführungen denkbar.

[0017] So ist es beispielsweise möglich, eine Lösung, die das mindestens eine Polymer umfaßt, mit dem Trägermaterial in Kontakt zu bringen. Ebenso ist es denkbar, das Trägermaterial zuerst mit dem mindestens einen Lösungsmittel in Kontakt zu bringen und dann in das mindestens eine Lösungsmittel das mindestens eine Polymer einzubringen. Ebenso ist es möglich, zuerst das Trägermaterial mit mindestens einem Lösungsmittel in Kontakt zu bringen und dann eine Lösung, die das mindestens eine Polymer umfaßt, zuzugeben. Werden zwei oder mehr Polymere eingesetzt, so ist es denkbar, jedes separat oder zusammen mit einem oder mehreren anderen Polymeren in jeweils einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch zu lösen und die einzelnen Lösungen, von denen jede mindestens ein Polymer umfaßt, zusammen oder getrennt mit dem Trägermaterial, das gegebenenfalls bereits gelöst oder kolloidal gelöst oder suspendiert in mindestens einem Lösungsmittel vorliegt, in Kontakt zu bringen.

[0018] Prinzipiell sind im Rahmen der vorliegenden sämtliche Trägermaterialien geeignet, auf die das mindestens eine Polymer durch Bindung aufgebracht werden kann. Werden zwei oder mehr voneinander verschiedene Polymer eingesetzt, so ist es im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens ausreichend, wenn eines der Polymere durch Bindung auf das Trägermaterial aufgebracht werden kann. Selbstverständlich ist es natürlich auch denkbar, daß zwei oder mehr verschiedene Polymere durch Bindung auf das Trägermaterial aufgebracht werden können.

[0019] Werden zwei oder mehr voneinander verschiedene Polymere und zwei oder mehr voneinander verschiedene Trägermaterialien verwendet, so ist unter anderem denkbar, daß sämtliche Polymere auf sämtlichen Trägermaterialien aufgebracht werden können. Ebenso ist es denkbar, daß ein oder mehrere Polymere auf einem oder mehreren Trägermaterialien und ein oder mehrere davon verschiedene Polymere auf einem oder mehreren davon verschiedenen Trägermaterialien aufgebracht werden können.

[0020] Sofern zwei oder mehr verschiedene Trägermaterialien eingesetzt werden, kann auf eines oder auch mehrere davon kein Polymer aufgebracht werden, solange auf mindestens eines der Trägermaterialien Polymer aufgebracht wird. Ferner können weitere Polymere und Verbindungen, wie beispielsweise allgemein übliche Hilfsmittel aufgebracht werden, wobei die Bindung des Polymers an das Trägermaterial auch durch andere Wechselwirkungen oder/und Verfahren erreicht werden kann. Weiterhin können die in der Lösung vorhandenen Polymere oder/und Verbindungen nicht auf dem Träger aufgebracht werden und beispielsweise in der Lösung verbleiben. Unter anderem ist es denkbar, daß mindestens eines dieser Polymere in einem weiteren Schritt auf beispielsweise ein Trägermaterial aufgebracht wird, das vor diesem weiteren Schritt mit der Lösung, die dieses Polymer umfaßt, in Kontakt gebracht wird.

[0021] Gemäß (i) werden nach dem Inkontaktbringen die Reaktionsbedingungen derart geändert, daß die Bindung des mindestens einen Polymers an das Trägermaterial erfolgt. Wie vorstehend beschrieben, ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung selbstverständlich denkbar, daß im Falle, daß zwei oder mehr verschiedene Polymere oder/und zwei oder mehr verschiedene Trägermaterialien eingesetzt werden, ein Polymer an ein Trägermaterial gebunden wird.

[0022] Was die Variation der Reaktionsbedingungen anbelangt, so sind sämtliche Änderungen denkbar, die dazu geeignet sind, die Bindung mindestens eines der Polymere das Trägermaterial zu ermöglichen.

[0023] Im Falle, daß die Bindung von der Temperatur abhängig ist, ist es beispielsweise denkbar, die Temperatur entweder zu erhöhen oder zu erniedrigen, je nachdem, welche Änderung die Bindung begünstigt. In ebenfalls bevorzugten Ausführungsformen wird die Zusammensetzung der Lösung, die das mindestens eine Polymer enthält, geändert oder diese Lösung langsam eingeengt.

[0024] Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsbedingungen gemäß (i) dadurch variiert werden, daß

(a) die Zusammensetzung der Lösung durch Variation des mindestens einen Lösungsmittels oder durch Zugabe mindestens einer weiteren Verbindung geändert wird, oder

(b) die Lösung derart eingeengt wird, daß die Konzentration des mindestens einen Polymers in der Lösung beim Einengen weitgehend konstant gehalten wird, oder

(c) mindestens eine Methode gemäß (a) und die Methode (b) geeignet kombiniert werden.

[0025] Was die Änderung der Zusammensetzung der Lösung, die das mindestens eine Polymer enthält, anbelangt, so sind prinzipiell sämtliche Verfahren denkbar, die geeignet sind, durch diese Änderung die Bindung zu ermöglichen.

[0026] In einer bevorzugten Ausführungsform wird der Lösung, in der das mindestens eine Polymer enthalten ist, mindestens ein weiteres Lösungsmittel zugegeben, das hinsichtlich mindestens eines der Polymere schlechtere Lösungseigenschaften aufweist.

[0027] In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform wird die Zusammensetzung der Lösung derart geändert, daß mindestens eine saure oder mindestens eine basische Verbindung oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon zugegeben werden, durch die der pH-Wert der Lösung so geändert wird, daß die Bindung mindestens eines der Polymere ermöglicht wird. Selbstverständlich ist es auch möglich, eine oder mehrere Pufferlösungen zuzugeben, durch die der pH-Wert der Lösung so geändert wird, daß die Bindung mindestens eines der Polymere ermöglicht wird.

[0028] In einer ebenso bevorzugten Ausführungsform werden gemäß des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignete Verbindungen wie beispielsweise Salze, umfassend beispielsweise Metallkationen, oder geeignete organische Verbindungen zugegeben, durch deren Zusatz die Bindung mindestens eines der Polymere erfolgt.

[0029] In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform wird die Lösung, die das mindestens eine Polymer enthält, derart eingeeignet, daß die Konzentration des mindestens einen Polymers, das an das Trägermaterial gebunden werden soll, in der Lösung weitgehend konstant bleibt. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform erfolgt dieses Einengen der Lösung durch eine entsprechend langsame Verfahrensführung, durch die die Polymerkonzentration weitgehend konstant gehalten wird.

[0030] Ferner ist es möglich, die Lösung, die das mindestens eine Polymer enthält, in Anwesenheit eines nicht-spezifischen oder nicht-selektiven Vernetzungsreagenzes bis zur Trockne einzuengen. Bei dieser Ausführungsform, die im allgemeinen derart durchgeführt wird, daß das Polymer aus der Lösung schneller auf dem Träger abgelagert wird, als es aus der Lösung abgereichert wird, werden insbesondere Abscheidungen beim Abrotieren vermieden.

[0031] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Verfahren derart durchgeführt werden, daß eine Lösung, die das mindestens eine Polymer enthält, durch eine mit Trägermaterial befüllte Einrichtung, vorzugsweise eine gepackte Säule, hindurchgeführt, vorzugsweise gepumpt wird, anschließend ein nicht-spezifisches oder nicht-selektives Vernetzungsreagenz durch die mit Trägermaterial befüllte Einrichtung hindurchgeführt wird, danach wiederum eine Lösung mit mindestens einem Polymer, das gleich oder verschieden vom zuerst durchgeführten Polymer sein kann, durch die mit Trägermaterial befüllte Einrichtung hindurchgeführt wird, usw.. Diese Ausführungsform eignet sich hervorragend zur kontinuierlichen, vergleichsweise zeiteffektiven Aufbringen von Polymerlagen, insbesondere dann, wenn die Polymer-Lösungen und der Vernetzer aus jeweiligen Vorratsbehältnissen nacheinander hindurchgeführt werden.

[0032] In einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens können zwei oder mehr der oben genannten Methoden unter Einschluß der Änderung der Temperatur in geeigneter Weise kombiniert werden. So ist es beispielsweise denkbar, sowohl die Zusammensetzung der Lösung wie beschrieben zu variieren und unterstützend die Lösung langsam einzuengen oder/und die Temperatur in geeigneter Weise zu variieren.

[0033] Je nach gewählten Reaktionsbedingungen ist es im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens denkbar, daß ein Polymer oder mehrere, voneinander verschiedene Polymere auf das Trägermaterial aufgebracht werden. Unter anderem ist es denkbar, die Reaktionsbedingungen derart zu wählen, daß zwei oder mehr voneinander verschiedene Polymere gleichzeitig auf das Trägermaterial aufgebracht werden, wobei eine Lage auf dem Trägermaterial entsteht, die die zwei oder mehr voneinander verschiedenen Polymeren umfaßt. Werden zwei oder mehr voneinander verschiedene Trägermaterialien verwendet, so ist es denkbar, daß auf jedem Trägermaterial eine Lage eines Polymers aufgebracht wird, die ein Polymer oder zwei oder mehr voneinander verschiedene Polymere umfassen kann.

[0034] Selbstverständlich ist es auch möglich, daß in einem Schritt zwei oder mehr Lagen mindestens eines Polymers auf das Trägermaterial aufgebracht werden, wobei die erste Lage des Polymers an das Trägermaterial gebunden ist, die zweite Lage des Polymers an die erste Lage gebunden ist und gegebenenfalls jede weitere Lage des Polymers an die jeweils vorhergehende Lage gebunden ist. Dabei kann jede Lage prinzipiell eine einzige Polymerart oder zwei oder mehr voneinander verschiedene Polymere umfassen.

[0035] In einer weiteren Ausführungsform wird gemäß (ii) eine Lösung des mindestens einen Polymers mit dem Trägermaterial bei Reaktionsbedingungen in Kontakt gebracht wird, bei denen die Lösung des mindestens einen Polymers unter Theta-Bedingungen vorliegt. Hinsichtlich dieser Ausführungsform erfolgt das Aufbringen des mindestens einen Polymers auf das Trägermaterial ganz besonders bevorzugt während des Inkontaktbringens der Lösung mit dem Trägermaterial. Zum Begriff "Theta-Bedingung" sei unter anderem auf M. Yamakawa, Modern Theory of Polymer Solutions, Harper & Row, New York (1971), S. 72 f. verwiesen.

[0036] Bevorzugt wird gemäß des vorstehend beschriebenen Verfahrens in einem ersten Schritt eine Lage mindestens eines Polymers auf das Trägermaterial aufgebracht und auf diese erste Lage in einem zweiten Schritt eine zweite Lage und auf die zweite Lage gegebenenfalls in einem dritten Schritt eine dritte Lage und so fort. Bezüglich der geeigneten Methoden des Aufbringens sei auf obenstehende ausführliche Diskussion verwiesen.

[0037] Unter dem Begriff "Bindung", wie er im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, werden sämtliche kovalent-reversiblen, kovalent-irreversiblen und nicht-kovalenten Wechselwirkungen verstanden, über die das mindestens eine Polymer mit dem Trägermaterial oder/und mit einer gegebenenfalls bereits auf das Trägermaterial aufgebrachten oder gegebenenfalls auf einer Polymerlage aufgebrachten Polymerlage wechselwirken kann.

[0038] Als mögliche nicht-kovalente Wechselwirkungen eines ersten Polymers mit dem Trägermaterial oder/und einem zweiten Polymer, das gleich oder verschieden von dem ersten Polymer sein kann, sind unter anderem zu nen-

nen:

- Wasserstoffbrückenbindungen;
- Dipol-Dipol-Wechselwirkungen;
- 5 - Van der Waals-Wechselwirkungen;
- Hydrophobe Wechselwirkungen;
- Charge-Transfer-Wechselwirkungen, z.B. π - π -Wechselwirkung;
- Ionische Wechselwirkungen;
- 10 - Koordinative Bindung, z.B. an Übergangsmetallen;
- Kombinationen dieser Wechselwirkungen.

[0039] Demgemäß können im wesentlichen sämtliche Polymere im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, die beispielsweise zur Ausbildung solcher nicht-kovalenten Wechselwirkungen in der Lage sind. Hierbei ist es unter anderem denkbar, daß die mindestens eine funktionelle Gruppe, über die das Polymer mindestens eine dieser nicht-kovalenten Wechselwirkungen ausbildet, im Polymerstrang selbst oder/und in mindestens einer Seitenkette des Polymerstrangs liegt.

[0040] Der Begriff "funktionelle Gruppe", wie er im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, umfaßt demgemäß sämtliche chemische Strukturen, über die nicht-kovalente, aber auch kovalent-reversible oder kovalent-irreversible Wechselwirkungen erfolgen können. Insbesondere fallen auch Kohlenwasserstoffketten und weitere Struktureinheiten, über die Van der Waals-Wechselwirkungen aufgebaut werden können, unter den Begriff der funktionellen Gruppe.

[0041] Bezüglich der kovalent-reversiblen Wechselwirkung sind unter anderem beispielhaft die Bindung über Disulfidbrücken oder über labile Ester oder Imine wie beispielsweise Schiffsche Basen oder Enamine genannt.

[0042] In dem erfindungsgemäßen Verfahren können prinzipiell sämtliche Polymere eingesetzt werden, die zur Ausbildung dieser Wechselwirkungen befähigt sind. Dabei kann es sich um kommerziell erhältliche oder auch um solche Polymere handeln, die speziell für das erfindungsgemäße Verfahren hergestellt werden. Bei letzterer Ausführungsform ist es unter anderem denkbar, ein kommerziell erhältliches Polymer dergestalt zu derivatisieren, daß es Seitengruppen aufweist, die zur Ausbildung der erwünschten Wechselwirkung benötigt werden. Ebenso ist es möglich, das Polymer aus geeigneten Monomeren derart herzustellen, daß im Polymerstrang oder/und in den Seitenketten des Polymers solche funktionellen Gruppen vorliegen, über die die erwünschten Wechselwirkungen erfolgen können.

[0043] Werden im erfindungsgemäßen Verfahren ein oder mehr Polymere zunächst derivatisiert und dann in das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt, so kann die Derivatisierung nach sämtlichen aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren erfolgen. Diesbezüglich wird auf die DE-A 198 55 173.8 und den darin zitierten Stand der Technik verwiesen.

[0044] Eine weitere Möglichkeit, Polymere zu derivatisieren, stellt die polymeranaloge Umsetzung von funktionelle Gruppen aufweisenden Polymeren mit Derivatisierungsverbindungen dar.

[0045] In einer bevorzugten Ausführungsform kann im erfindungsgemäßen Verfahren ein derivatisiertes Polymer zur Verfügung gestellt werden, das dadurch hergestellt wird, daß ein mindestens eine funktionelle Gruppe aufweisenden Polymers mit mindestens einem Aktivierungsreagenz oder einem Derivat eines Aktivierungsreagenzes umgesetzt wird, wobei diese Umsetzung homogen oder heterogen, bevorzugt homogen erfolgen kann.

[0046] Dabei wird das Aktivierungsreagenz in der Regel so gewählt werden, daß die mindestens eine funktionelle Gruppe des Polymers während der Umsetzung mit dem Aktivierungsreagenz reagiert und damit in ihrer Reaktivität bei einer nachfolgenden Umsetzung mit einem Derivatisierungsreagenz verbessert wird.

[0047] Im Rahmen dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens können das mindestens eine funktionelle Gruppe aufweisende Polymer mit mindestens einem aktivierten und/oder mindestens einem nicht aktivierten Derivatisierungsreagenz und/oder einem Aktivierungsreagenz gleichzeitig, d.h. im Sinne einer "Eintopfreaktion" umgesetzt werden.

[0048] Über diese Umsetzung des aktivierten, mindestens eine funktionelle Gruppe aufweisenden Polymers mit einem Derivatisierungsreagenz kann ein gewünschter Rest in das Polymer eingeführt werden.

[0049] Wurde hierbei ein Polymer mit unterschiedlichen Aktivierungsreagenzien umgesetzt, so können diese aktivierten funktionellen Gruppen gegenüber einem oder mehreren Derivatisierungsreagenzien unterschiedliche Reaktivität aufweisen. Demgemäß ist es im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens denkbar, auf diese Weise funktionelle Gruppen selektiv zu derivatisieren. Der Begriff "selektiv" bedeutet in diesem Zusammenhang, daß ein Polymer, das beispielsweise zwei oder mehr voneinander verschiedene funktionelle Gruppen aufweist, mit beispielsweise zwei verschiedenen Aktivierungsreagenzien umgesetzt wird, so daß eine nachfolgende Umsetzung mit einem Derivatisierungsreagenz zur Derivatisierung überwiegend bis ausschließlich an der oder den aktivierten funktionellen Gruppen erfolgt, die mit einem dieser zwei Aktivierungsreagenzien aktiviert ist oder sind, in der Regel an der oder den bezüglich des Derivatisierungsreagenz reaktiveren aktivierten funktionellen Gruppe(n).

[0050] Im erfindungsgemäßen Verfahren ist es weiterhin möglich, das Aktivierungsreagenz vor der Umsetzung mit dem mindestens eine funktionelle Gruppe aufweisenden Polymer mit dem Derivatisierungsreagenz umzusetzen, um dann dieses Umsetzungsprodukt mit dem mindestens eine funktionelle Gruppe aufweisenden Polymer umzusetzen.

[0051] Eine weitere, denkbare Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht darin, das mindestens eine funktionelle Gruppe aufweisende Polymer mit verschiedenen Produkten aus Umsetzungen von Aktivierungsreagenzien und Derivatisierungsreagenzien umzusetzen. So kann beispielsweise ein Gemisch aus Verbindungen mit dem Polymer umgesetzt werden, wobei das Gemisch Umsetzungsprodukte aus einem Aktivierungsreagens und zwei oder mehr verschiedenen Derivatisierungsreagenzien umfaßt. Ebenso ist ein Gemisch denkbar, das Umsetzungsprodukte aus einem Derivatisierungsreagenz und zwei oder mehr verschiedenen Aktivierungsreagenzien umfaßt. Natürlich ist es auch möglich, sollte dies erforderlich sein, ein Gemisch einzusetzen, das Umsetzungsprodukte aus zwei oder mehr verschiedenen Aktivierungsreagenzien und zwei oder mehr verschiedenen Derivatisierungsreagenzien umfaßt. Selbstverständlich ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch möglich, die verschiedenen Umsetzungsprodukte aus Aktivierungsreagenz und Derivatisierungsreagenz nicht im Gemisch, sondern einzeln und in der gewünschten Reihenfolge mit dem mindestens eine funktionelle Gruppe aufweisenden Polymer umzusetzen.

[0052] Als Aktivierungsreagenz können prinzipiell alle aus der Literatur bekannten Aktivierungsreagenzien eingesetzt werden. Einen Überblick über eine ganze Reihe von Aktivierungsreagenzien, die zur Aktivierung von verschiedenen funktionellen Gruppen eingesetzt werden können, gibt beispielsweise der bereits oben zitierte Artikel von P. Mohr, M. Holtzauer, G. Kaiser, der diesbezüglich durch Bezugnahme vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Patentanmeldung einbezogen wird. Insbesondere seien dabei Chlorameisensäureester und Chlorameisensäureester mit elektronenziehenden Resten erwähnt.

[0053] Insbesondere beschreibt die vorliegende Erfindung ein Verfahren, in dem sich das Aktivierungsreagens von einer Verbindung der folgenden Struktur (I) ableitet:



wobei R_1 und R_2 gleich oder unterschiedlich sind und geradkettig, verzweigtkettig oder zu einem Carbozyklus oder einem Heterozyklus verbrückt sein können und so gewählt sind, daß das Aktivierungsreagens oder das Derivat des Aktivierungsreagens mit dem mindestens eine funktionelle Gruppe aufweisenden Polymer in homogener Phase umgesetzt werden kann.

[0054] Dabei können R_1 und R_2 beispielsweise Cycloalkyl-, Cykloalkenyl-, Alkyl-, Aryl- oder Aralkyl-Reste mit bis zu 30 C-Atomen sein.

[0055] In einer bevorzugten Ausführungsform beschreibt die vorliegende Erfindung ein Verfahren, in dem sich das Aktivierungsreagens von einer Verbindung der folgenden Struktur (I') ableitet,



wobei R_3 bis R_{10} gleich oder unterschiedlich sein können und Wasserstoff, geradkettige oder verzweigtkettige Alkyl-, Aryl-, Cycloalkyl-, heterocyclische und Aralkyl-Reste mit bis zu 30 C-Atomen darstellen können, oder aber mehrere der R_3 bis R_{10} wiederum zu einem Carbo- oder Heterozyklus verbrückt sein können und so gewählt sind, daß das

Aktivierungsreagens oder das Derivat des Aktivierungsreagens mit dem mindestens eine funktionelle Gruppe aufweisenden Polymer in homogener Phase umgesetzt werden kann.

[0056] Weiter beschreibt die vorliegende Erfindung ein Verfahren, in dem das Aktivierungsreagens folgende Struktur (II) aufweist,



wobei R₃ bis R₁₀ wie oben definiert sind.

[0057] In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform beschreibt die vorliegende Erfindung ein Verfahren, in dem sich das Aktivierungsreagens von einer Verbindung der Struktur (II), wie oben angegeben, ableitet, wobei R₃ bis R₁₀ jeweils Wasserstoff ist.

[0058] Die Verbindungen mit den Strukturen (I), (I') und (II) sind nach allen gängigen, aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren herstellbar. Ein solches Verfahren für ONB-Cl ist beispielsweise in P. Henklein et al., Z. Chem. 9 (1986), S. 329 f. angegeben.

[0059] Mit den wie oben beschriebenen Aktivierungsreagenzien oder Derivaten von Aktivierungsreagenzien können im Prinzip alle Polymere, die mindestens eine mit den Aktivierungsreagenzien reaktive funktionelle Gruppe aufweisen, umgesetzt werden.

[0060] Unter anderem bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren Polymere eingesetzt, die als mindestens eine funktionelle Gruppe eine Gruppe aufweisen, die mindestens eine nucleophile Einheit aufweist.

[0061] Als unter anderem bevorzugte funktionelle Gruppen des mindestens eine funktionelle Gruppe aufweisenden Polymers sind u.a. OH-Gruppen, gegebenenfalls substituierte Amingruppen, SH-Gruppen, OSO₃H-Gruppen, SO₃H-Gruppen, OPO₃H₂-Gruppen, OPO₃HR₁₁-Gruppen, PO₃H₂-Gruppen, PO₃HR₁₁-Gruppen, COOH-Gruppen und Gemische aus zwei oder mehr davon zu nennen, wobei jeweils R₁₁ so gewählt ist, daß das Aktivierungsreagens oder das Derivat des Aktivierungsreagens mit dem mindestens eine funktionelle Gruppe aufweisenden Polymer in homogener oder/und heterogener Phase umgesetzt werden kann. Ebenso können die mindestens eine funktionelle Gruppe aufweisenden Polymere auch weitere polare Gruppen, wie beispielsweise -CN, enthalten.

[0062] Als das mindestens eine funktionelle Gruppe aufweisende Polymer können sowohl natürliche als auch synthetische Polymere eingesetzt werden. Eventuelle Einschränkungen bei der Auswahl der Polymere ergeben sich nur dadurch, daß die Umsetzung des Polymers im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens in homogener Phase vorgenommen wird und aus dem späteren Verwendungszweck des derivatisierten Polymers.

[0063] Dabei fallen im Rahmen dieser Erfindung unter den Begriff "Polymer" selbstverständlich ebenso höhermolekulare Verbindungen, die in der Polymerchemie als "Oligomere" bezeichnet werden.

[0064] Ohne auf bestimmte Polymere beschränken zu wollen, seien als mögliche, mindestens eine funktionelle Gruppe aufweisende Polymere u.a. genannt:

- 45
- Polysaccharide, wie z.B. Cellulose, Amylose und Dextrane;
 - Oligosaccharide wie z.B. Cyclodextrine;
 - Chitosan;
 - Polyvinylalkohol, Poly-Thr, Poly-Ser;
 - Polyethylenimin, Polyallylamin, Polyvinylamin, Polyvinylimidazol, Polyanilin, Polypyrrol, Poly-Lys;
- 50
- Poly(meth)acrylsäure(ester), Polyitaconsäure, Poly-Asp;
 - Poly-Cys;

[0065] Ebenso sind nicht nur Homopolymere, sondern auch Copolymere und insbesondere Block-Copolymere und statistische Copolymere prinzipiell geeignet, um im vorliegenden Verfahren eingesetzt zu werden. Dabei sind sowohl Copolymere mit nicht-funktionalisierbaren Anteilen wie etwa Co-Styrol oder Co-Ethylen oder auch Copolymere wie etwa Co-Pyrrolidon zu nennen.

[0066] Werden die Polymere im erfindungsgemäßen Verfahren in homogener flüssiger Phase derivatisiert, so werden, um eine optimale Löslichkeit zu erreichen, vorzugsweise gemischt- funktionale oder auch vorderivatisierte Poly-

mere eingesetzt. Als Beispiele hierfür sind etwa zu nennen:

- partiell oder vollständig alkylierte oder acylierte Cellulose;
- Polyvinylacetat / Polyvinylalkohol;
- Polyvinylether / Polyvinylalkohol;
- N-Butylpolyvinylamin / Polyvinylamin.

[0067] Ebenso können auch Polymer / Copolymer-Gemische verwendet werden. Dabei können alle geeigneten Polymer / Copolymer-Gemische eingesetzt werden, beispielsweise Gemische aus den oben bereits genannten Polymeren und Copolymeren, wobei unter anderem hierbei etwa zu nennen ist:

- Poly(acrylsäure)-Co-Vinylacetat;
- Polyvinylalkohol-co-Ethylen;
- Polyoxymethylen-co-Ethylen;
- modifizierte Polystyrole, wie z.B. Copolymere des Styrols mit (Meth)acrylsäure(estern);
- Polyvinylpyrrolidon und dessen Copolymere mit Poly(meth)acrylaten.

[0068] Sämtliche der vorstehend beschriebenen Polymere oder/und Copolymere oder deren Gemische können selbstverständlich auch in underivatisierter Form in das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden, solange gewährleistet ist, daß sie, wie im Rahmen der vorliegenden Anmeldung beschrieben, zum mindestens einen Trägermaterial oder/und zu mindestens einem weiteren, im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Polymere kovalente oder/und nicht-kovalente Wechselwirkungen ausbilden können.

[0069] Wird, wie oben beschrieben, das mindestens eine funktionelle Gruppe aufweisende Polymer mit einem Aktivierungsreagenz wie beispielsweise einer Verbindung der Struktur (II) umgesetzt, so kann, wie ebenfalls oben beschrieben, dieses Umsetzungsprodukt mit einem Derivatisierungsreagenz umgesetzt werden.

[0070] Hierbei können prinzipiell alle Reagenzien, die mit dem aktivierten Polymer reagieren können und unmittelbar oder mittelbar zum gewünschten derivatisierten Polymer führen, verwendet werden. Unter anderem werden im erfindungsgemäßen Verfahren Verbindungen als Derivatisierungsreagenzien eingesetzt, die mindestens eine nucleophile Gruppe aufweisen.

[0071] Beispielsweise werden Derivatisierungsreagenzien verwendet, die die allgemeine Zusammensetzung $HY-R_{12}$ aufweisen. Dabei steht Y beispielsweise für O, NH, NR_{13} oder S, wobei R_{12} und R_{13} i.a. frei gewählt werden können. Beispielsweise stehen sie für einen, gegebenenfalls geeignet substituierten, Alkyl- oder Arylrest.

[0072] Daneben ist es auch möglich, das aktivierte Polymer mit nucleophilen chiralen Verbindungen umzusetzen. Als Beispiele für solche chiralen Nucleophile seien beispielsweise genannt:

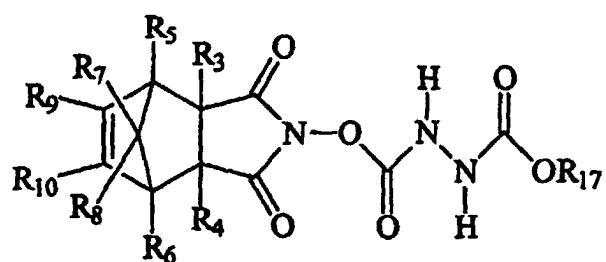
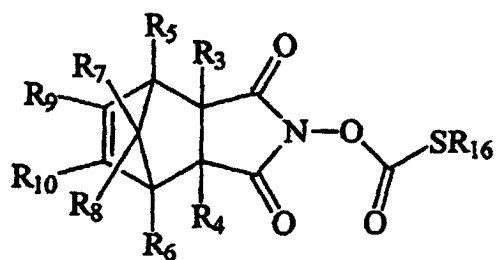
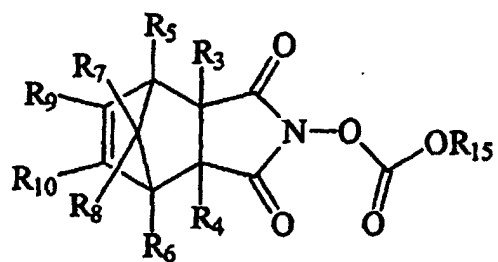
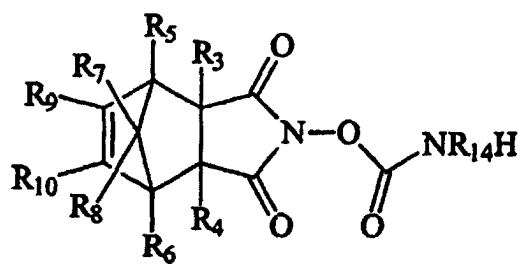
Borneol, (-)-Menthol, (-)-Ephedrin, α -Phenylethylamin, Adrenalin, Dopamin.

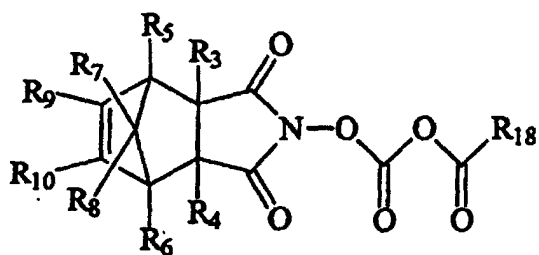
[0073] Eine weitere Möglichkeit ist es, im erfindungsgemäßen Verfahren das aktivierte Polymer mit einem aminogruppenhaltigen ein- oder mehrwertigen Alkohol bzw. Thiol umzusetzen. Wird das mindestens eine funktionelle Gruppe enthaltende Polymer beispielsweise mit ONB-Cl aktiviert, so reagiert der aminogruppenhaltige ein- oder mehrwertige Alkohol oder das aminogruppenhaltige ein- oder mehrwertige Thiol selektiv mit der Aminogruppe. Die somit in das Polymer eingeführten OH- oder SH-Gruppen lassen sich dann in einem weiteren Schritt wieder mit beispielsweise einem der oben beschriebenen Aktivierungsreagenzien aktivieren, wodurch Kettenverlängerungen und Verzweigungen, je nach Wertigkeit der ursprünglich eingesetzten Alkohole oder Thiole, ermöglicht werden.

[0074] In einer anderen, bereits oben beschriebenen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das mindestens eine funktionelle Gruppe aufweisende Polymer mit einem aktivierten Derivatisierungsreagenz umgesetzt, wobei letzteres aus der Umsetzung eines Aktivierungsreagenz mit dem Derivatisierungsreagenz erhalten wird.

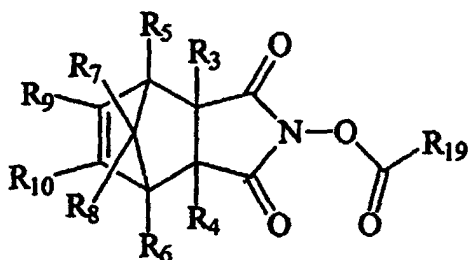
[0075] Vorzugsweise werden im erfindungsgemäßen Verfahren aktivierte Derivate von Aminen, Alkoholen, Thiolen, Carbonsäuren, Sulfonsäuren, Sulfaten, Phosphaten oder Phosphonsäuren mit dem mindestens eine funktionelle Gruppe aufweisenden Polymer umgesetzt, wobei, wiederum in einer bevorzugten Ausführungsweise, die Verbindungen mit ONB-Cl aktiviert werden.

[0076] Unter anderem weisen also diese aktivierten Derivatisierungsreagenzien, die mit dem mindestens eine funktionelle Gruppe aufweisenden Polymer umgesetzt werden können, die folgenden allgemeinen Strukturen (III) bis (IX) auf:

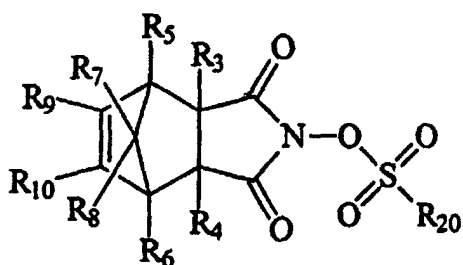




(VII)



(VIII)



(IX)

wobei R₃ bis R₁₀ wie oben definiert sind und R₁₄ bis R₂₁ im allgemeinen keinen Beschränkungen unterliegen, beispielsweise auch Chiralität aufweisen können, und im erfindungsgemäßen Verfahren so gewählt werden, daß die Umsetzung mit dem mindestens eine funktionelle Gruppe aufweisenden Polymer in homogener Phase durchgeführt werden kann. Dabei werden die Substituenten R₁₄ bis R₂₁ in der Regel in Abhängigkeit von der gewünschten Wechselwirkung mit dem Substrat gewählt. Dabei können R₁₄ bis R₂₁ gleich oder verschieden sein und Wasserstoff, einen geradkettigen oder verzweigt-kettigen Alkyl-, Aryl- oder Aralkylrest mit bis zu 30 C-Atomen oder entsprechende Heteroatome aufweisende Reste darstellen.

[0077] Ebenso können mehrwertige Amine, Alkohole, Thiole, Carbonsäuren, Sulfonsäuren, Sulfate, Phosphate oder Phosphonsäuren mit einem Aktivierungsreagens umgesetzt werden und dieses Umsetzungsprodukt mit dem mindestens eines funktionelle Gruppe aufweisenden Polymer umgesetzt werden, wobei hier insbesondere Polyole zu nennen sind.

[0078] Selbstverständlich ist es auch denkbar, Derivatisierungsreagenzien zu aktivieren und mit dem mindestens eine funktionelle Gruppe aufweisenden Polymer umzusetzen, die zwei oder mehr verschiedene Arten der oben genannten funktionellen Gruppen aufweisen. Als Beispiel, unter anderem, sind hierbei etwa Aminoalkohole zu nennen.

[0079] Solche mehrwertigen Derivatisierungsreagenzien können im Rahmen der vorliegenden Erfindung selektiv partiell oder vollständig mit einem Aktivierungsreagenz aktiviert und mit dem mindestens eine funktionelle Gruppe aufweisenden Polymer umgesetzt werden.

[0080] Sowohl die Umsetzung des mindestens eine funktionelle Gruppe aufweisenden Polymers mit einem aktivierten Derivatisierungsreagenz als auch die Umsetzung des mindestens eine funktionelle Gruppe aufweisenden Polymers mit einem Aktivierungsreagenz und anschließender Umsetzung des Produktes mit einem Derivatisierungsreagenz nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ermöglicht es, Polymerderivate herzustellen, die verschiedenste räumliche Anordnungen aufweisen.

[0081] In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform beschreibt die vorliegende Erfindung ein Derivat der hier in

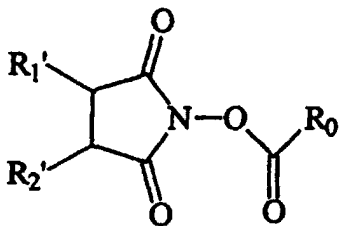
Rede stehenden Art, das mindestens eine Rezeptorgruppe aufweist, die eine für die Bindung eines biologischen Substrats maßgebliche Bindungseinheit aufweist.

[0082] Ein derartiges für biologische Substrate maßgeschneidertes Derivat weist dann entsprechende Rezeptorgruppen, die z.B. auch in der Natur vorkommende Strukturen oder für die Bindung verantwortliche Teile derartiger Strukturen aufweisen können, auf, die dann mit einem biologischen Substrat in Wechselwirkung treten können. Dabei sind hier insbesondere Enzym-, Aminosäure-, Peptid-, Zucker-, Aminozucker-, Zuckersäuren- sowie Oligosaccharid-Gruppen bzw. Derivate davon zu nennen. Essentiell für die obigen Rezeptorgruppen ist ausschließlich, daß das in der Natur vorkommende Bindungsprinzip eines Rezeptors mit einem Substrat beibehalten wird, so daß mittels dieser Ausführungsform z.B. synthetische Enzyme, bindende Domänen von Antikörpern oder sonstige physiologische Epitope erhalten werden können. Unter anderem bevorzugt wird hierbei im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Derivat eines mindestens drei funktionelle Gruppen aufweisenden Polymers, wie oben beschrieben, bei dem mindestens eine Rezeptorgruppe ein Aminosäure-Rest oder ein Aminosäurederivat-Rest ist. Als Aminosäuren sind beispielsweise denkbar:

- Aminosäuren mit aliphatischen Resten wie z.B. Glycin, Alanin, Valin, Leucin, Isoleucin;
- Aminosäuren mit einer aliphatischen Seitenkette, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen umfaßt, wie z.B. Serin, Threonin;
- Aminosäuren, die eine aromatische Seitenkette aufweisen, wie z.B. Phenylalanin, Tyrosin, Tryptophan;
- Aminosäuren, die basische Seitenketten umfassen, wie z.B. Lysin, Arginin, Histidin;
- Aminosäuren, die saure Seitenketten aufweisen, wie z.B. Asparaginsäure, Glutaminsäure;
- Aminosäuren, die Amidseitenketten aufweisen, wie z.B. Asparagin, Glutamin;
- Aminosäuren, die schwefelhaltige Seitenketten aufweisen, wie z.B. Cystein, Methionin;
- Modifizierte Aminosäuren, wie z.B. Hydroxyprolin, γ -Carboxylglutamat, O-Phosphoserin;
- Derivate der genannten oder von gegebenenfalls weiteren Aminosäuren, beispielsweise an der oder gegebenenfalls den Carboxylgruppen mit beispielsweise Alkyl- oder Arylresten, die gegebenenfalls geeignet substituiert sein können, veresterte Aminosäuren.

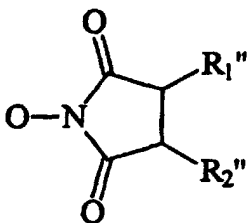
[0083] Statt der Aminosäure ist auch die Verwendung eines oder mehrerer Di- oder Oligopeptide denkbar, wobei insbesondere Homopeptide, die nur aus gleichen Aminosäuren aufgebaut sind, zu nennen sind. Als Beispiel für ein Dipeptid ist beispielsweise Hippursäure zu nennen. Weiter können auch beta-, gamma- oder sonstige strukturisomeren Aminosäuren und davon abgeleitete Peptide wie z.B. Depsipeptide verwendet werden.

[0084] Ganz allgemein können als Aktivierungsreagenzien im erfindungsgemäßen Verfahren Verbindungen der allgemeinen Struktur (X)



(X)

eingesetzt werde, die dadurch gekennzeichnet sind, daß R_0 für ein Halogenatom oder einen Rest (X')

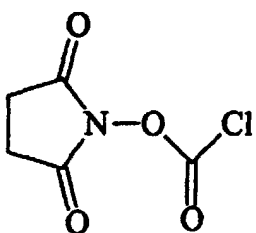


(X')

steht und R_1' , R_2' ; R_1'' und R_2'' gleich oder unterschiedlich sind und Wasserstoff, geradkettige oder verzweigt-kettige Alkyl-, Aryl-, Cycloalkyl-, heterocyclische oder Aralkylreste mit bis zu 30 C-Atomen darstellen oder entweder R_1' und

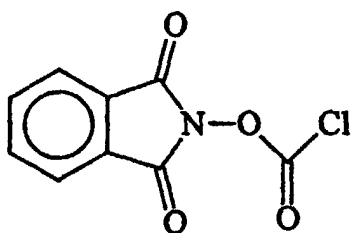
R_2' oder R_1'' und R_2'' oder sowohl R_1' und R_2' als auch R_1'' und R_2'' zu mindestens einem Carbocyclus oder zu mindestens einem Heterocyclus oder zu mindestens einem Carbocyclus und zu mindestens einem Heterocyclus verknüpft sind. Insbesondere sind hierbei beispielhaft Verbindungen, die die folgenden Strukturen (X_1) bis (X_{39}) umfassen, zu nennen:

5

**(X₁)**

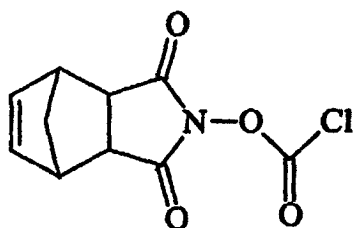
10

15

**(X₂)**

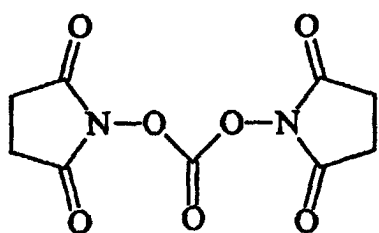
20

25

**(X₃)**

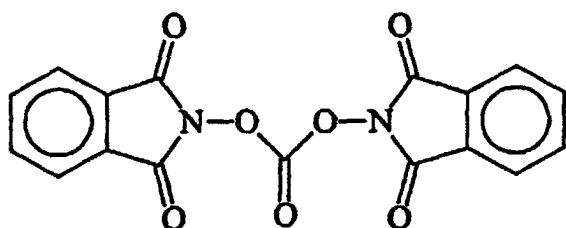
30

35

**(X₄)**

40

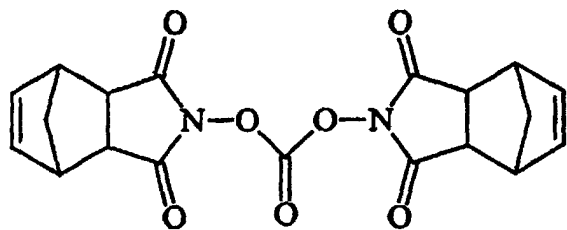
45

**(X₅)**

50

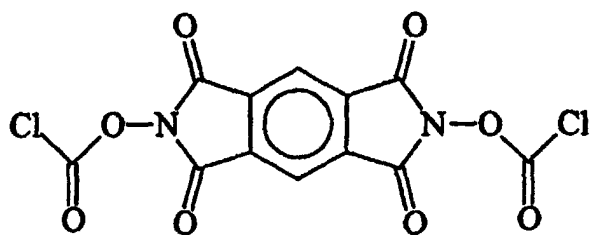
55

5

(X₆)

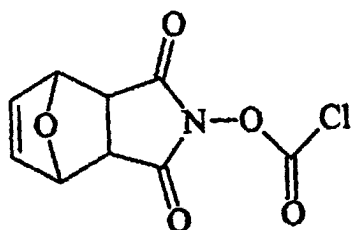
10

15

(X₇)

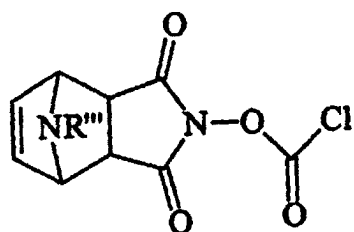
20

25

(X₈)

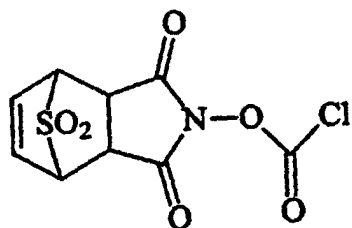
30

35

(X₉)

40

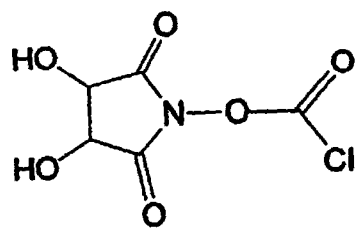
45

(X₁₀)

50

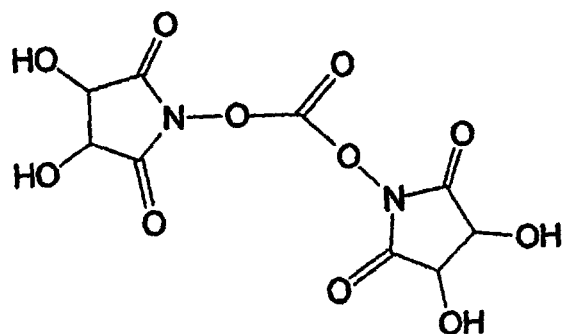
55

5

(X₁₁)

10

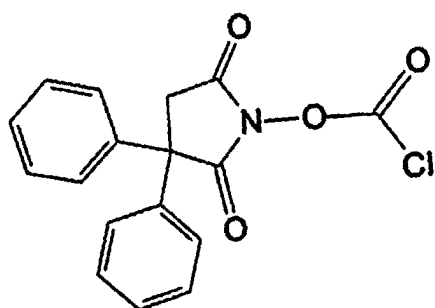
15

(X₁₂)

20

25

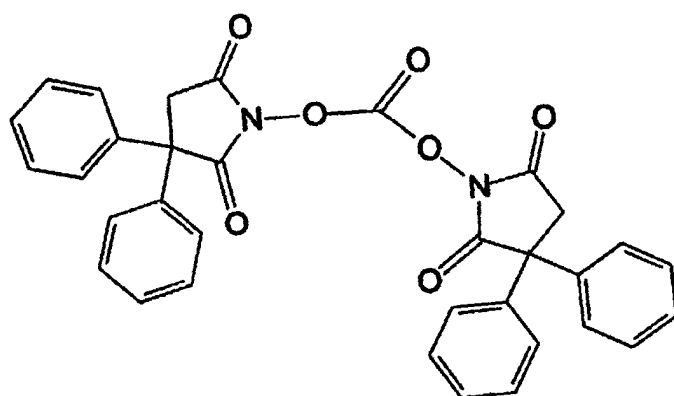
30

(X₁₃)

35

40

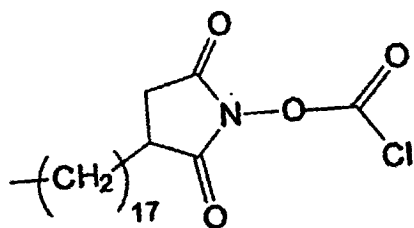
45

(X₁₄)

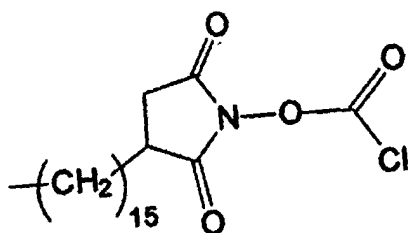
50

55

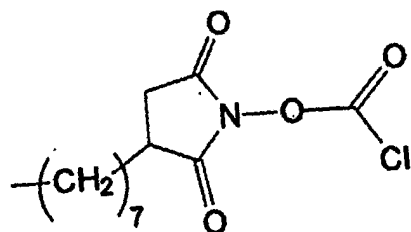
(X15)



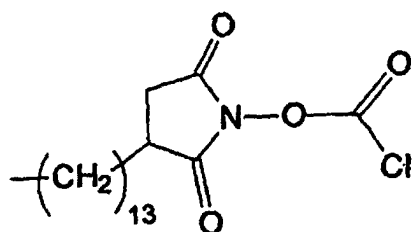
(X16)



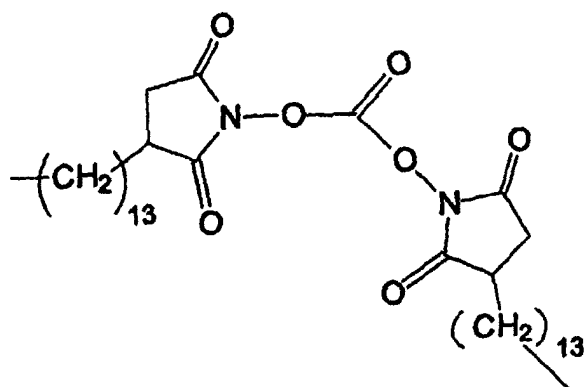
(X17)



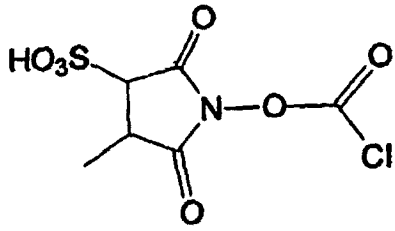
(X18)



(X19)



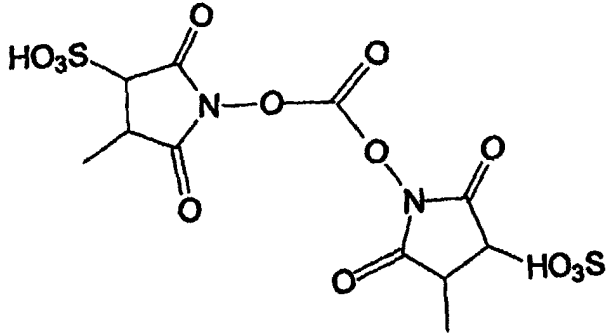
5



(X₂₀)

10

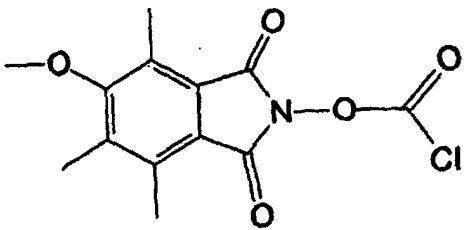
15



(X₂₁)

20

25

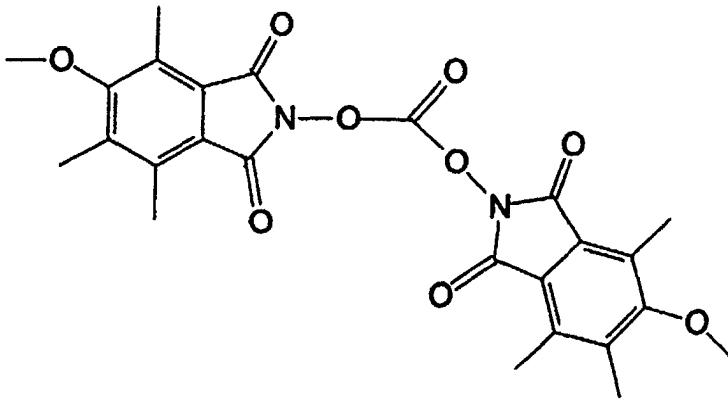


(X₂₂)

30

35

40

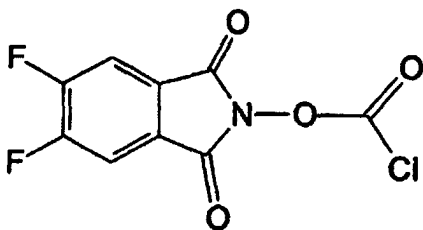


(X₂₃)

45

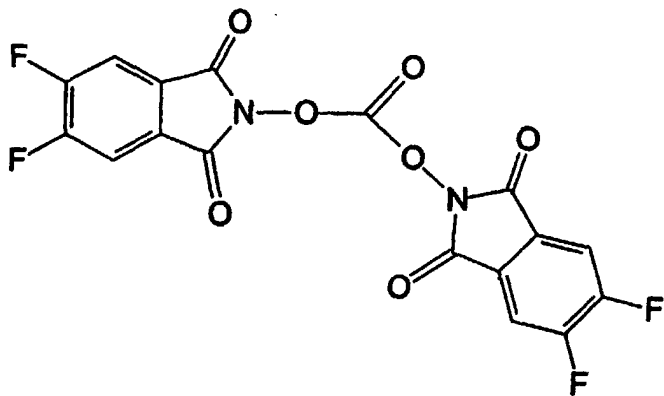
50

55



(X₂₄)

5

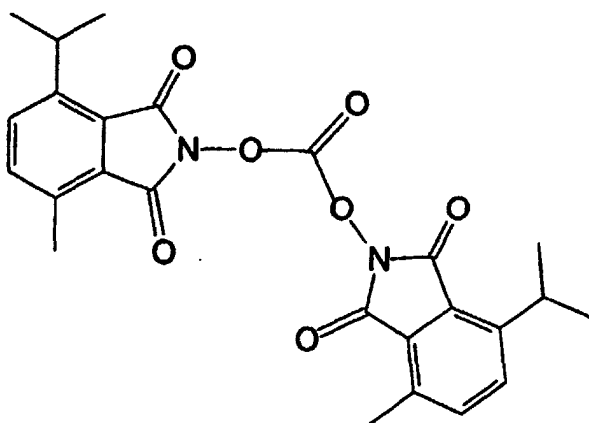


(X₂₅)

10

15

20

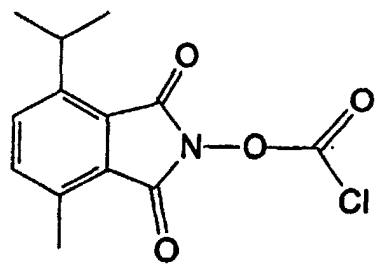


(X₂₆)

25

30

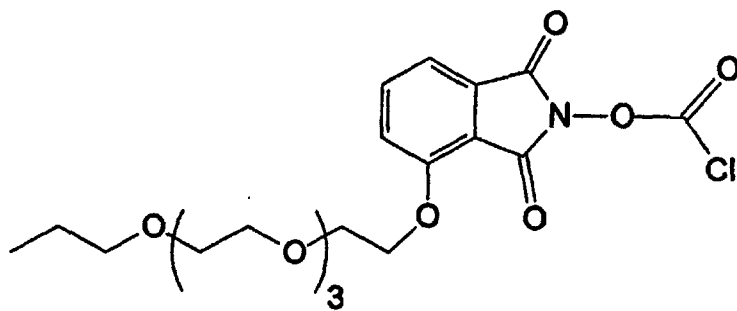
35



(X₂₇)

40

45

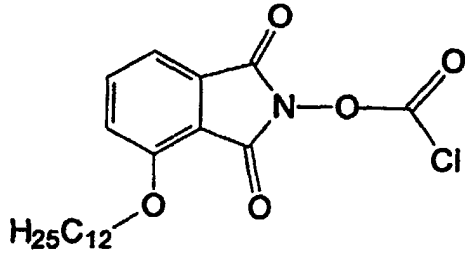


(X₂₈)

50

55

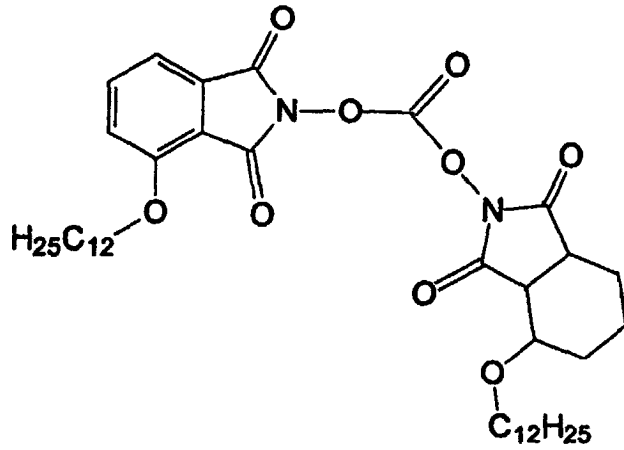
5



(X29)

10

15

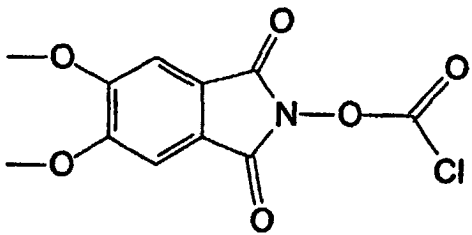


(X30)

20

25

30

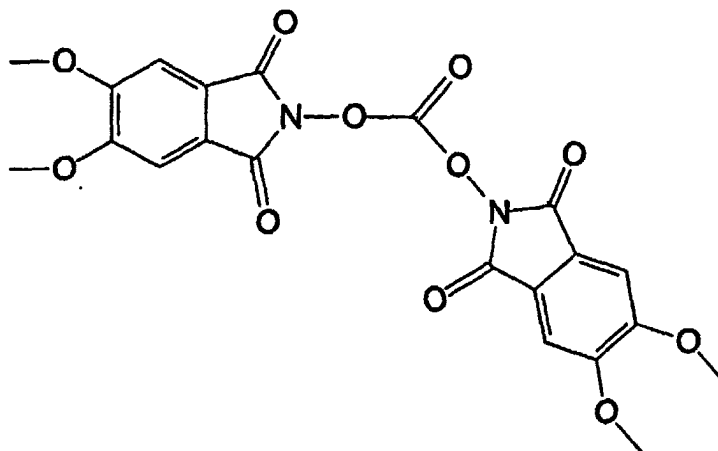


(X31)

35

40

45

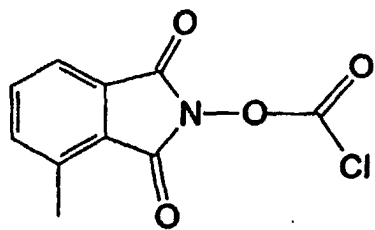


(X32)

50

55

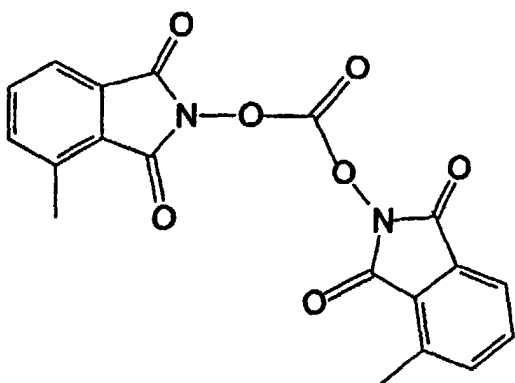
5



(X33)

10

15

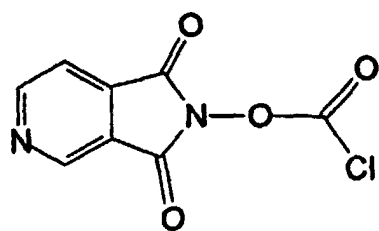


(X34)

20

25

30

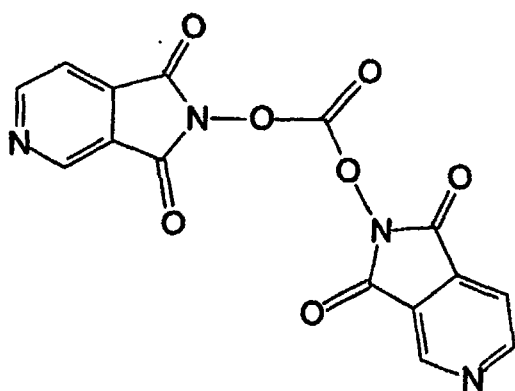


(X35)

35

40

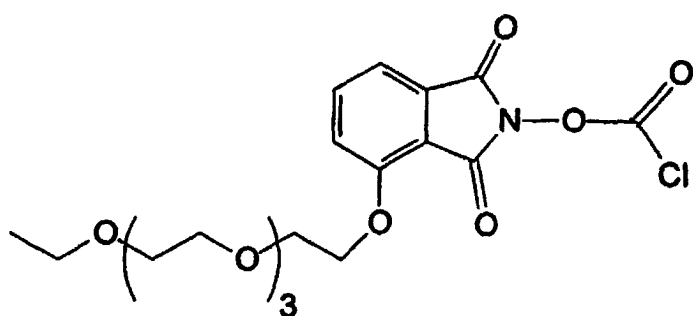
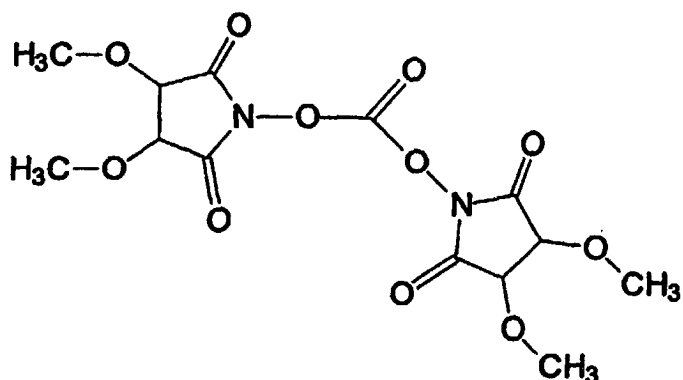
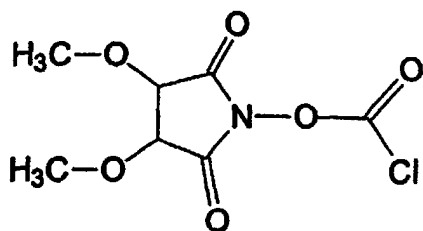
45



(X36)

50

55



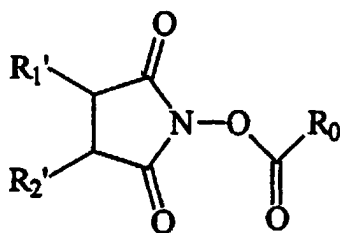
wobei R''' für Wasserstoff oder für einen geradkettigen oder verzweigt-kettigen, gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Aryl- oder Aralkylrest mit bis zu 30 C-Atomen steht

[0085] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es insbesondere möglich, bereits bei der Derivatisierung das Derivatisierungsreagens hinsichtlich seiner chemischen Beschaffenheit unter anderem im Hinblick auf die spätere Bindung des Polymers an das Trägermaterial oder/und an ein weiteres Polymer oder/und eine weitere Polymerlage zu konzipieren. Insbesondere kann das Derivatisierungsreagens Gruppen enthalten, die für die kovalente und/oder nicht-kovalente Wechselwirkung selektiv oder spezifisch sind.

[0086] In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens können die Polymere durch eine geeignete Methode aus geeigneten Monomeren hergestellt werden, wobei dieses Polymer dann gegebenenfalls gemäß dem vorstehend beschriebenen Verfahren derivatisiert werden kann.

[0087] Zur Herstellung eines geeigneten Polymeren, das die für die Bindung an das Trägermaterial oder die Bindung an eine Polymerlage erforderlichen funktionellen Gruppen aufweist, ist prinzipiell jedes Verfahren geeignet, das zu diesem Polymer führt.

[0088] Unter anderem bevorzugt wird ein Verfahren zur Herstellung des Polymers eingesetzt, in dem eine Kondensationsverbindung durch Umsetzung mindestens einer funktionellen Gruppe einer mindestens zwei funktionelle Gruppen aufweisenden ersten niedermolekularen Verbindung mit mindestens einer funktionellen Gruppe mindestens einer weiteren, mindestens zwei funktionelle Gruppen aufweisenden zweiten niedermolekularen Verbindung, die gleich der ersten oder verschieden von der ersten niedermolekularen Verbindung sein kann, unter Erhalt einer Kondensationsverbindung hergestellt wird, wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß mindestens eine der an dieser Umsetzung beteiligten funktionellen Gruppen vor der Umsetzung durch Reaktion mit einer Verbindung Struktur (X)



(X)

wie oben definiert, aktiviert wurde

[0089] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die erste Lage, die auf dem mindestens einen Trägermaterial aufgebracht wird, derart gebunden, daß zwischen der Polymerlage und dem Trägermaterial nicht-kovalente Wechselwirkungen der oben beschriebenen Art ausgebildet werden.

[0090] In einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die einzelnen Polymerlagen, die wiederum bevorzugt in einzelnen Schritten aufgebracht werden, durch kovalente Vernetzung miteinander verbunden.

[0091] Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, dadurch gekennzeichnet, daß die Bindung der mindestens einen Lage des mindestens einen Polymers an das Trägermaterial durch nicht-kovalente Wechselwirkung des mindestens einen Polymers mit dem Trägermaterial erfolgt und das Aufbringen der mindestens einen weiteren Lage des mindestens einen Polymers durch kovalente Vernetzung erfolgt.

[0092] Hinsichtlich der kovalenten Vernetzung, die, wie beschrieben, besonders bevorzugt zwischen den einzelnen Polymerlagen ausgebildet werden, sind sämtliche geeigneten, kovalent-reversibel oder/und kovalent-irreversible Wechselwirkungen möglich.

[0093] Bezüglich der kovalent-reversiblen Wechselwirkung sind unter anderem beispielhaft die Bindung über Disulfidbrücken oder über labile Ester oder Imine wie beispielsweise Schiffsche Basen oder Enamine genannt. Als Beispiel sei etwa die Ausbildung einer nicht-kovalenten Wechselwirkung durch Verschiebung des pH-Wertes genannt, wenn mindestens eine basische und mindestens eine saure Gruppe miteinander wechselwirken.

[0094] Hinsichtlich der kovalenten Wechselwirkung können prinzipiell unter anderem Ester-, Amid-, Carbonat-, Hydrazid-, Urethan- oder Harnstoffbindungen oder thioanaloge oder stickstoffhomologe Bindungen gebildet werden.

[0095] Die genannten kovalenten oder/und nicht-kovalenten Wechselwirkungen können zwischen dem Trägermaterial und der ersten Polymerlage oder zwischen den einzelnen Polymerlagen derart erfolgen, daß funktionelle Gruppen, die im Polymerstrang des mindestens einen eingesetzten Polymers oder/und in mindestens einer Seitenkette des mindestens einen Polymers vorliegen, mit dem Trägermaterial oder mindestens einer funktionellen Gruppe eines weiteren Polymers, die wiederum im Polymerstrang oder/und in mindestens einer Seitenkette dieses Polymers vorliegt, in Wechselwirkung treten.

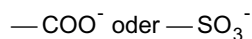
[0096] In einer weiter bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist es denkbar, die Bindung der ersten Polymerlage an das Trägermaterial oder/und die Bindung weiterer Polymerlagen, wobei jeweils eine Polymerlage auf eine bereits aufgebrachte Polymerlage gebunden wird, unter Verwendung mindestens eines Vernetzungsreagenzes durchzuführen. Unter dem Begriff "Vernetzungsreagenz" werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung sämtliche Verbindungen verstanden, die über mindestens zwei funktionelle Gruppen verfügen, über die diese Verbindung nicht-kovalent oder/und kovalent-reversibel oder/und kovalentirreversibel mit entweder dem Trägermaterial und mindestens einem Polymer oder mit mindestens zwei Polymeren, die gleich oder verschieden voneinander sein können, wechselwirkt.

[0097] Als Vernetzungsreagenzien kommen prinzipiell alle geeigneten, aus dem Stand der Technik bekannten Verbindungen in Betracht. Demgemäß kann die Vernetzung beispielsweise in kovalent-reversibler Weise, in kovalent-irreversibler Weise oder in nicht-kovalenter Weise erfolgen, wobei bei Vernetzung in nicht-kovalenter Weise beispielsweise Vernetzungen über ionische Wechselwirkung oder über Charge-Transfer-Wechselwirkung zu nennen sind. Derartige Vernetzungsverfahren bzw. -reagenzien sind u.a. in Han, K.K., et al., Int. J. Biochem., 16, 129 (1984), Ji, T.H., et al., Meth. Enzymol., 91, 580 (1983) und Means, G. and Feeney, R.E., Bioconj. Chem., 1, 2 (1990) beschrieben. Als mögliche nicht-kovalente Wechselwirkungen sei in diesem Zusammenhang auch auf sämtliche oben bereits ausführlich beschriebenen nicht-kovalenten Wechselwirkungen hingewiesen. Gleiches gilt für kovalent-reversible Wechselwirkungen, die ebenso bereits oben exemplarisch beschrieben wurden. Wie dort sind auch hinsichtlich der Vernetzungsreagenzien sämtliche geeigneten nicht-kovalenten Wechselwirkungen denkbar.

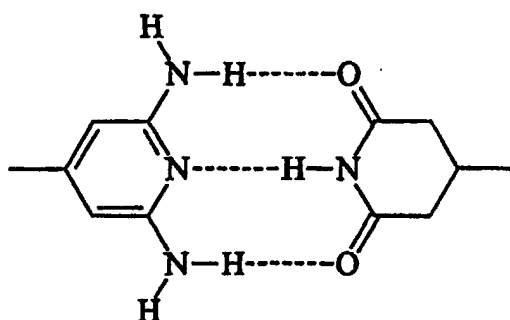
[0098] Ebenso kann beispielsweise die Ausbildung einer nicht-kovalenten Vernetzung erfolgen, wenn im Falle, daß zwei basische Gruppen von beispielsweise Polyallylamin miteinander vernetzt werden, eine zweiwertige Säure wie beispielsweise Glutarsäure zugegeben wird, oder im Falle, daß zwei saure Gruppen von beispielsweise Polyacryl-

säure miteinander vernetzt werden sollen, eine zweiwertige Base wie beispielsweise Ethylendiamin zugegeben wird. Ebenso beispielhaft kann eine nicht-kovalente Vernetzung durch komplexbildende Metallionen oder durch Metallkomplexe mit freien Koordinationsstellen ausgebildet werden. Ganz allgemein kann bezüglich der nicht-kovalenten Vernetzung auf sämtliche möglichen Wechselwirkungen verwiesen werden, die bereits oben dargestellt wurden.

[0099] Eine kovalent-reversible Vernetzung kann beispielsweise durch Knüpfen einer Schwefel-Schwefel-Bindung zu einer Disulfidbrücke zwischen zwei an einem oder zwei Polymersträngen hängenden Gruppen oder durch Bildung einer Schiff'schen Base realisiert werden. Eine Vernetzung über ionische Wechselwirkung kann beispielsweise über zwei Reste zustandekommen, von denen der eine als Struktureinheit ein quartäres Ammoniumion und der andere als Struktureinheit beispielsweise



aufweist. Eine Vernetzung über Wasserstoffbrücken kann beispielsweise zwischen zwei komplementären Basenpaaren ausgebildet werden, beispielsweise über folgende Struktur:

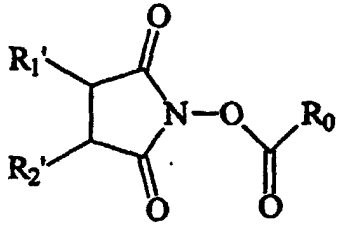


[0100] Ganz allgemein können nicht-kovalent zu vernetzende Polymere bezüglich der Vernetzungsstellen komplementär aufgebaut sein, wobei zueinander komplementäre Struktureinheiten beispielsweise Säure / Triamin oder Uracil / Melamin sind. Ebenso kann bei einer nicht-kovalenten Vernetzung das Vernetzungsreagenz komplementär zu den Vernetzungsstellen am Polymerstrang sein. Als Beispiel hierfür wären etwa eine Amingruppe am Polymerstrang und eine Dicarbonsäure als Vernetzungsreagens zu nennen.

[0101] Ist es Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahren erforderlich, daß hinsichtlich eines Vernetzungsschrittes mindestens eine der funktionellen Gruppen, die an der Vernetzung beteiligt sind, zu aktivieren, so ist dies im wesentlichen nach allen Verfahren, die aus dem Stand der Technik bekannt sind, denkbar. Insbesondere kann die Aktivierung einer funktionellen Gruppe gemäß einem Verfahren erfolgen, wie es obenstehend bei der Aktivierung und Derivatisierung von Polymeren ausführlich beschrieben ist.

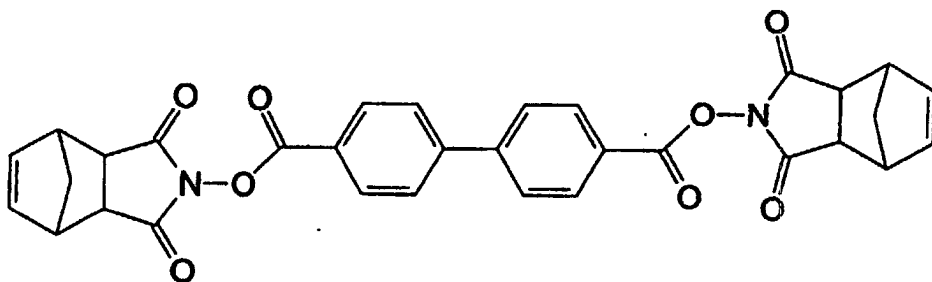
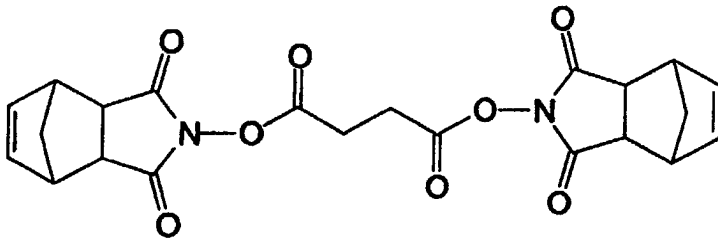
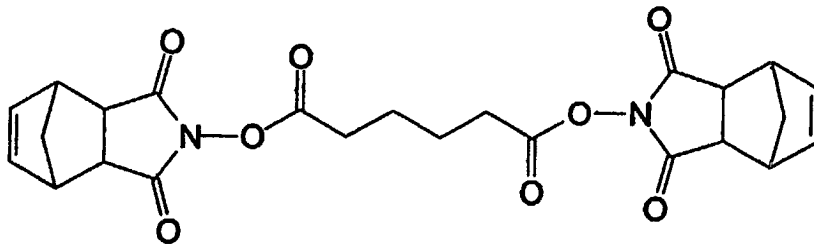
[0102] Als Vernetzungsreagenzien, die zu kovalent-irreversibler Vernetzung führen können, sind unter anderem zwei- oder mehrfach funktionelle Verbindungen wie beispielsweise Dirole, Diamine oder Dicarbonsäuren zu nennen. Dabei werden beispielsweise zweiwertigen Vernetzer mit dem aktivierten Polymerderivat umgesetzt oder das mindestens zweiwertige aktivierte Vernetzungsreagens mit dem nicht-aktivierten Polymerderivat.

[0103] Erfolgt im erfindungsgemäßen Verfahren die Vernetzung über den Einsatz mindestens eines Vernetzungsreagenzes, so kann dieses Vernetzungsreagenz insbesondere eine Kondensationsverbindung sein, die durch Umsetzung mindestens einer funktionellen Gruppe einer mindestens zwei funktionelle Gruppen aufweisenden ersten niedermolekularen Verbindung mit mindestens einer funktionellen Gruppe mindestens einer weiteren, mindestens zwei funktionelle Gruppen aufweisenden zweiten niedermolekularen Verbindung, die gleich der ersten oder verschieden von der ersten niedermolekularen Verbindung sein kann, unter Erhalt einer Kondensationsverbindung hergestellt wird, wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß mindestens eine der an dieser Umsetzung beteiligten funktionellen Gruppen vor der Umsetzung durch Reaktion mit einer Verbindung Struktur (X)



10 wie oben definiert, aktiviert wurde

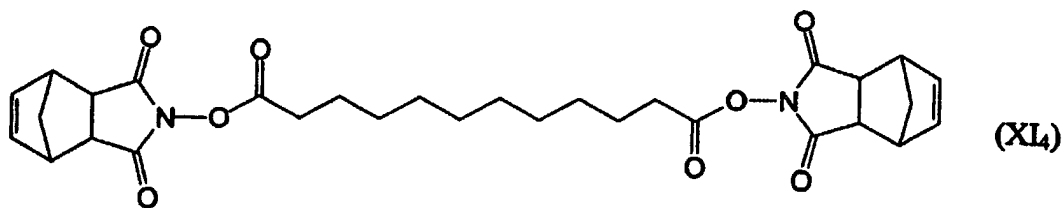
[0104] Als (aktivierte) Vernetzungsreagenzien sind im folgenden beispielhaft Verbindungen der folgenden Strukturen (XI₁) bis (XI₁₇) genannt:



50

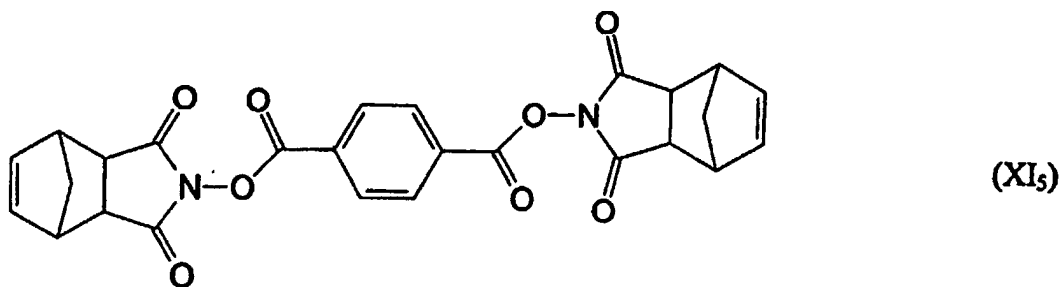
55

5



10

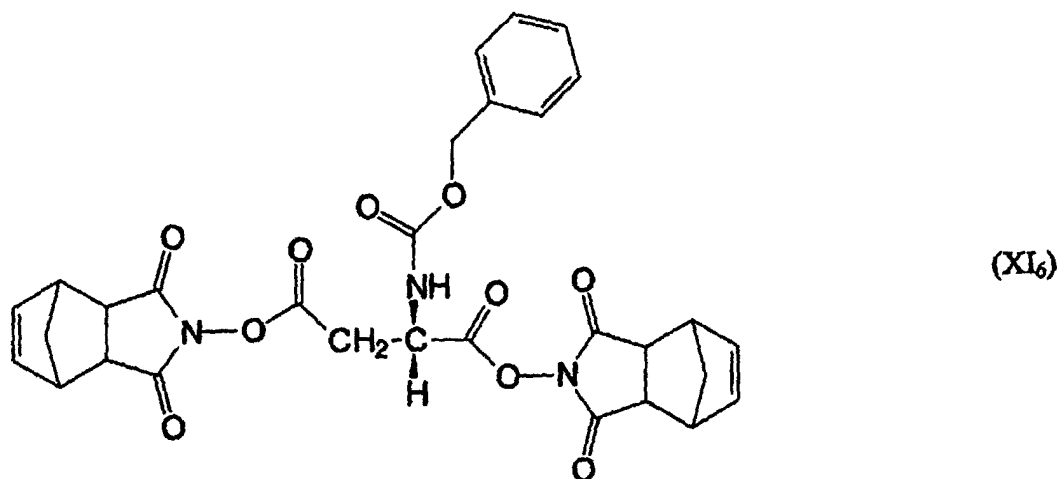
15



20

25

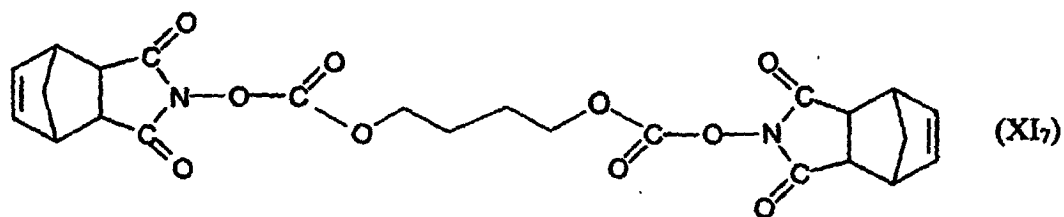
30



35

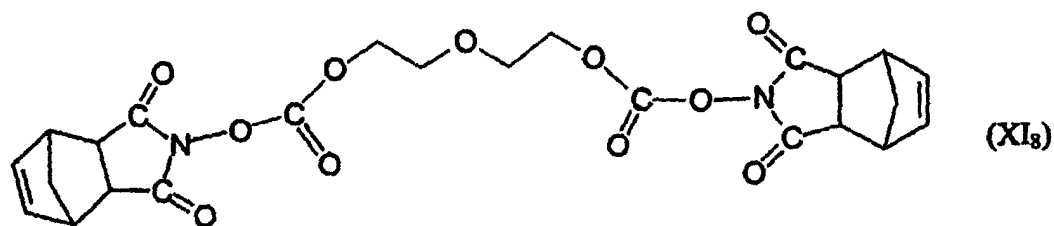
40

45

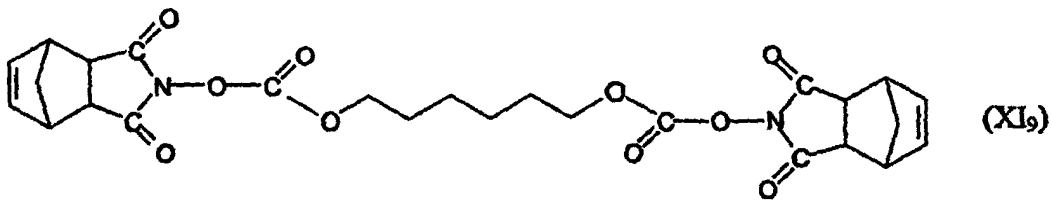


50

55

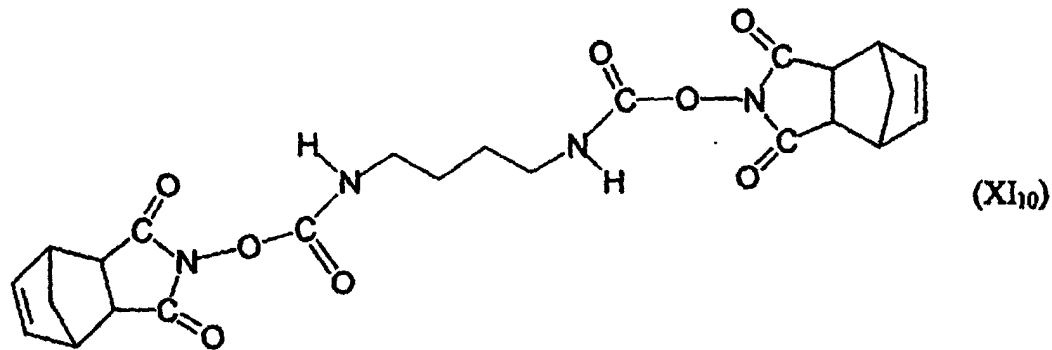


5



10

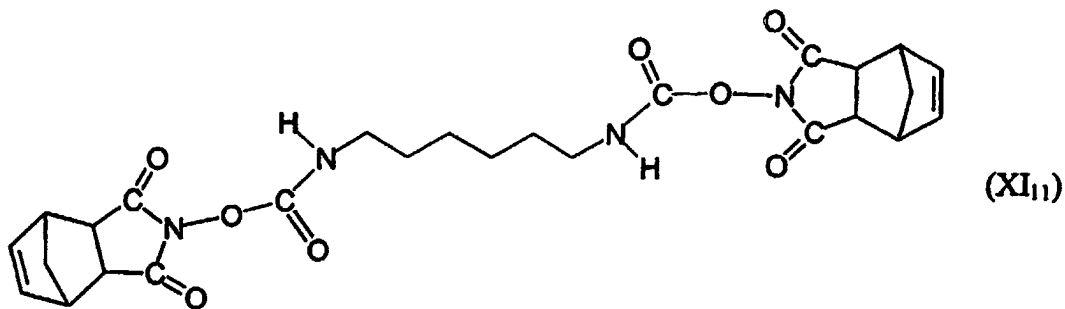
15



20

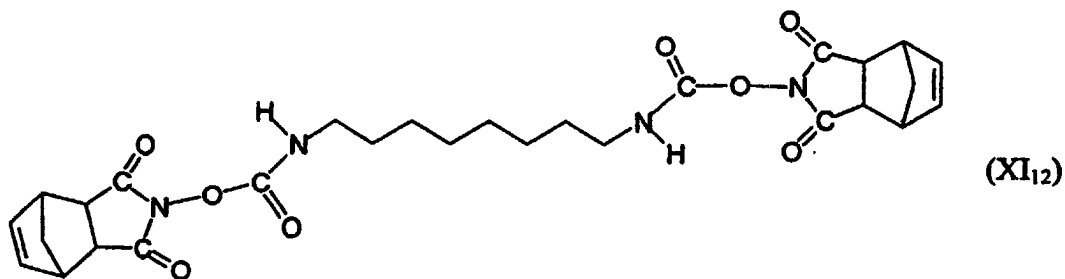
25

30



35

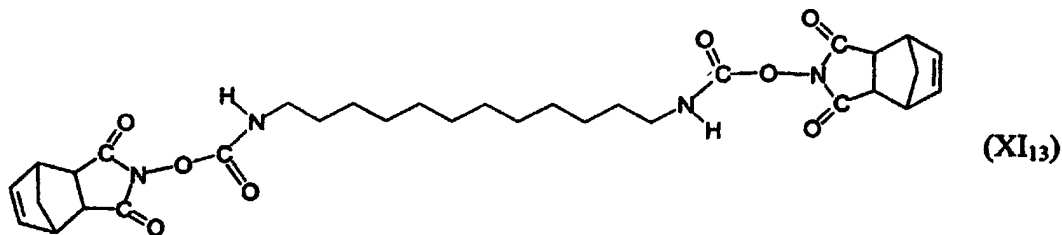
40



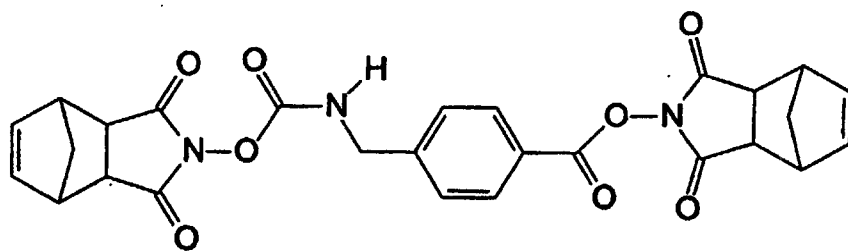
45

50

55



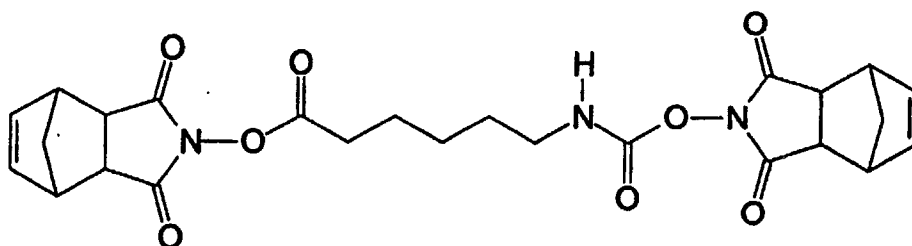
5



(XI₁₄)

10

15

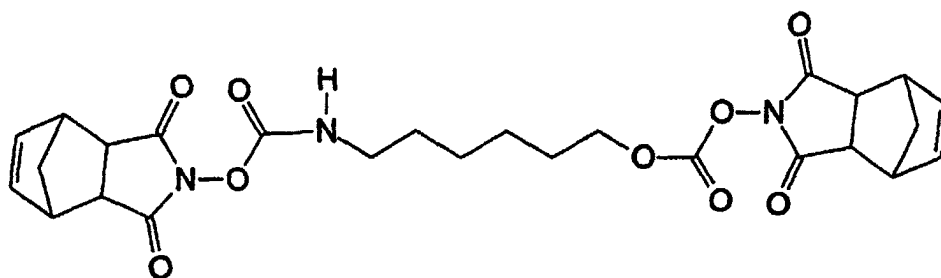


(XI₁₅)

20

25

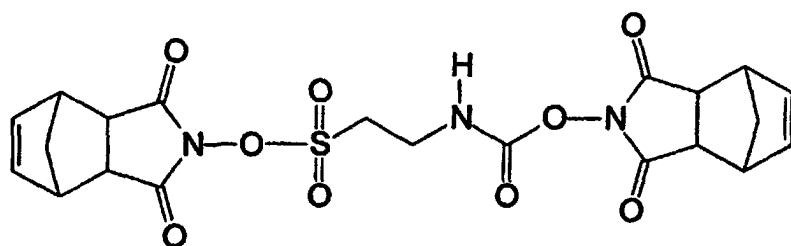
30



(XI₁₆)

35

40



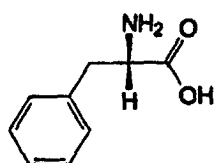
(XI₁₇)

45

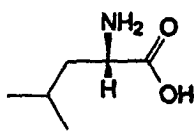
[0105] Als Beispiel für ein erfindungsgemäß zu verwendendes Vernetzungsreagenz sei im folgenden ein dimerer Vernetzer aufgeführt, der nach dem oben beschriebenen Verfahren aus Phenylalanin und Leucin hergestellt wird:

50

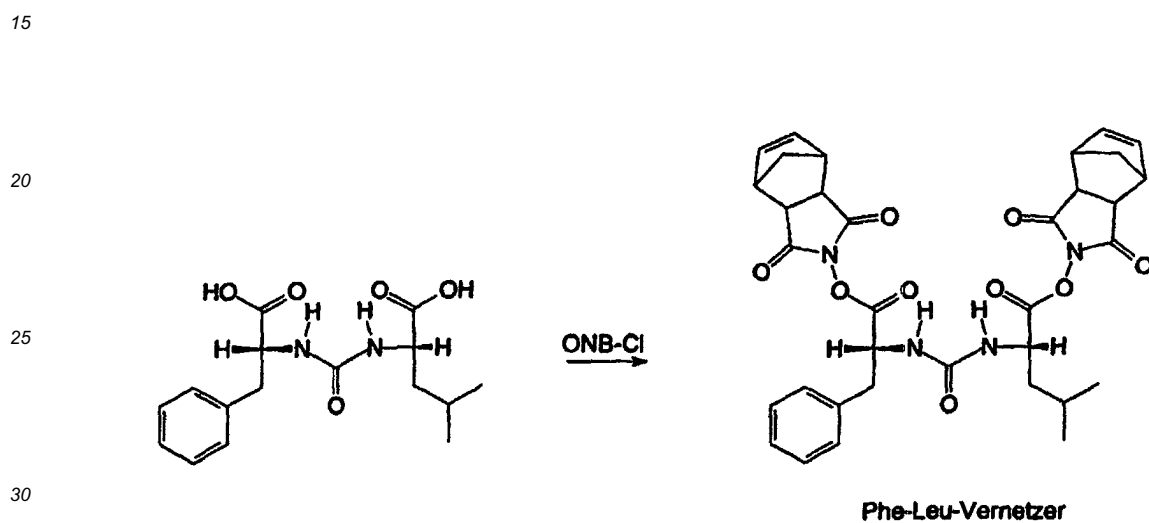
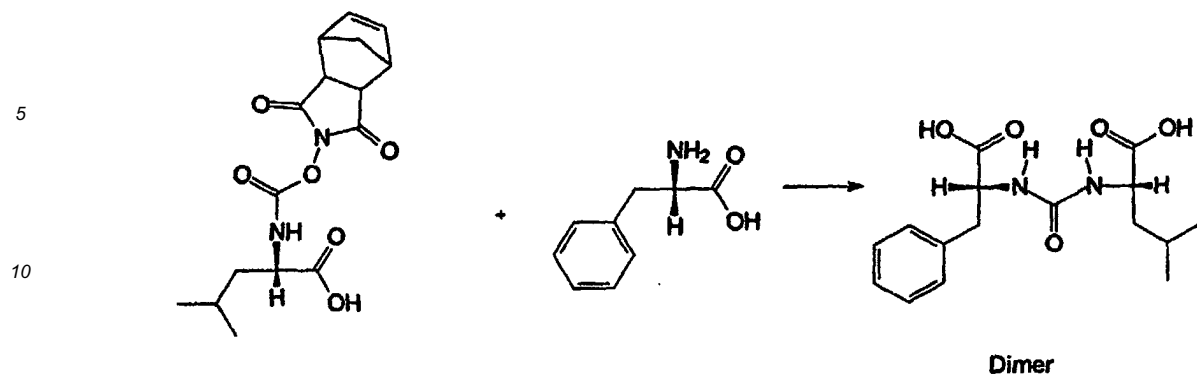
55



Phenylalanin



Leucin



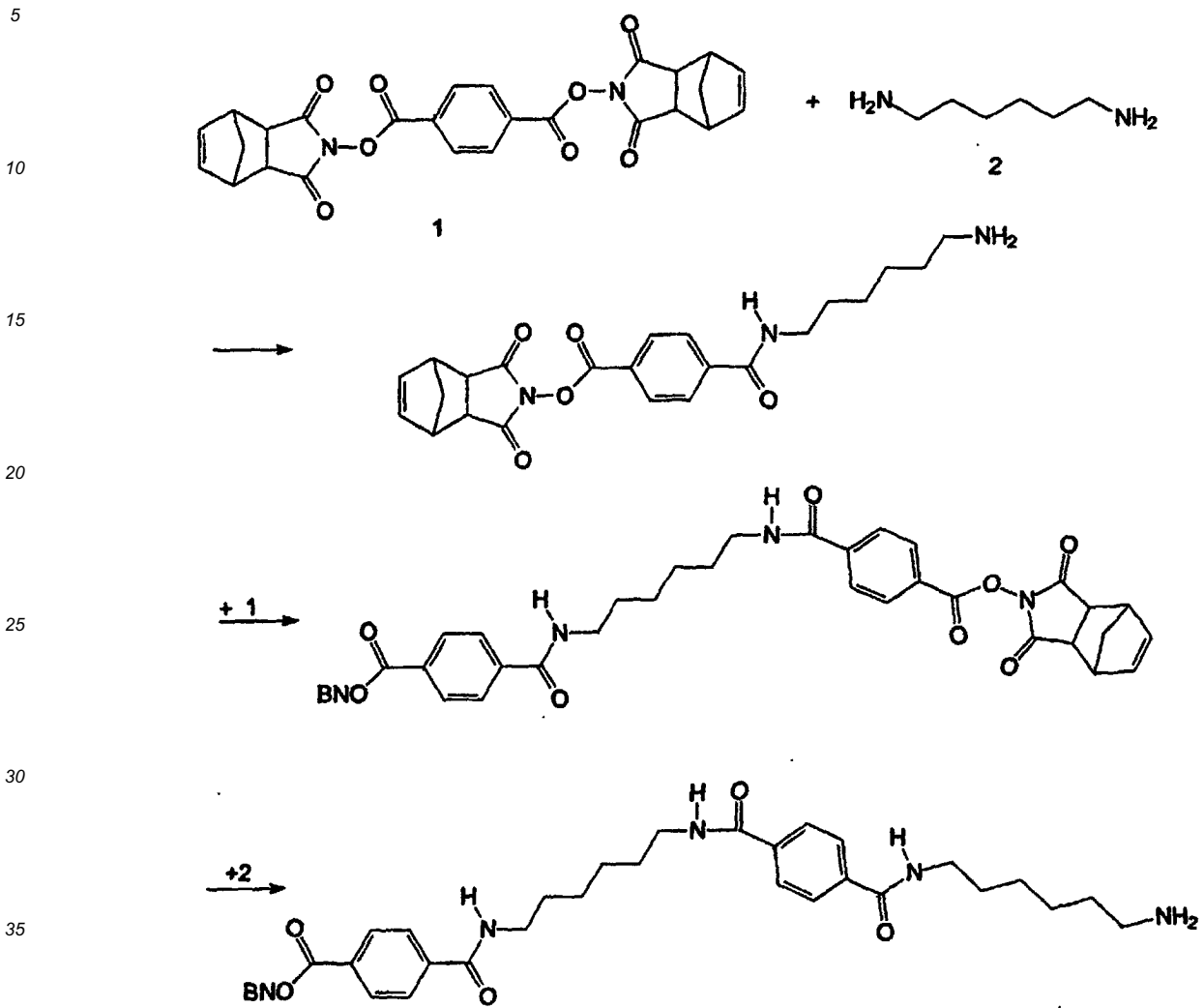
35 **[0106]** Als Beispiele für den Aufbau einer als Vernetzungsreagenz zu verwendenden Kondensationsverbindung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren seien folgende Reaktionswege (A) und (B) aufgeführt, in denen der Rest BNO die folgende Struktureinheit (XII) repräsentiert:



50

55

Reaktionsweg (A):



USW.

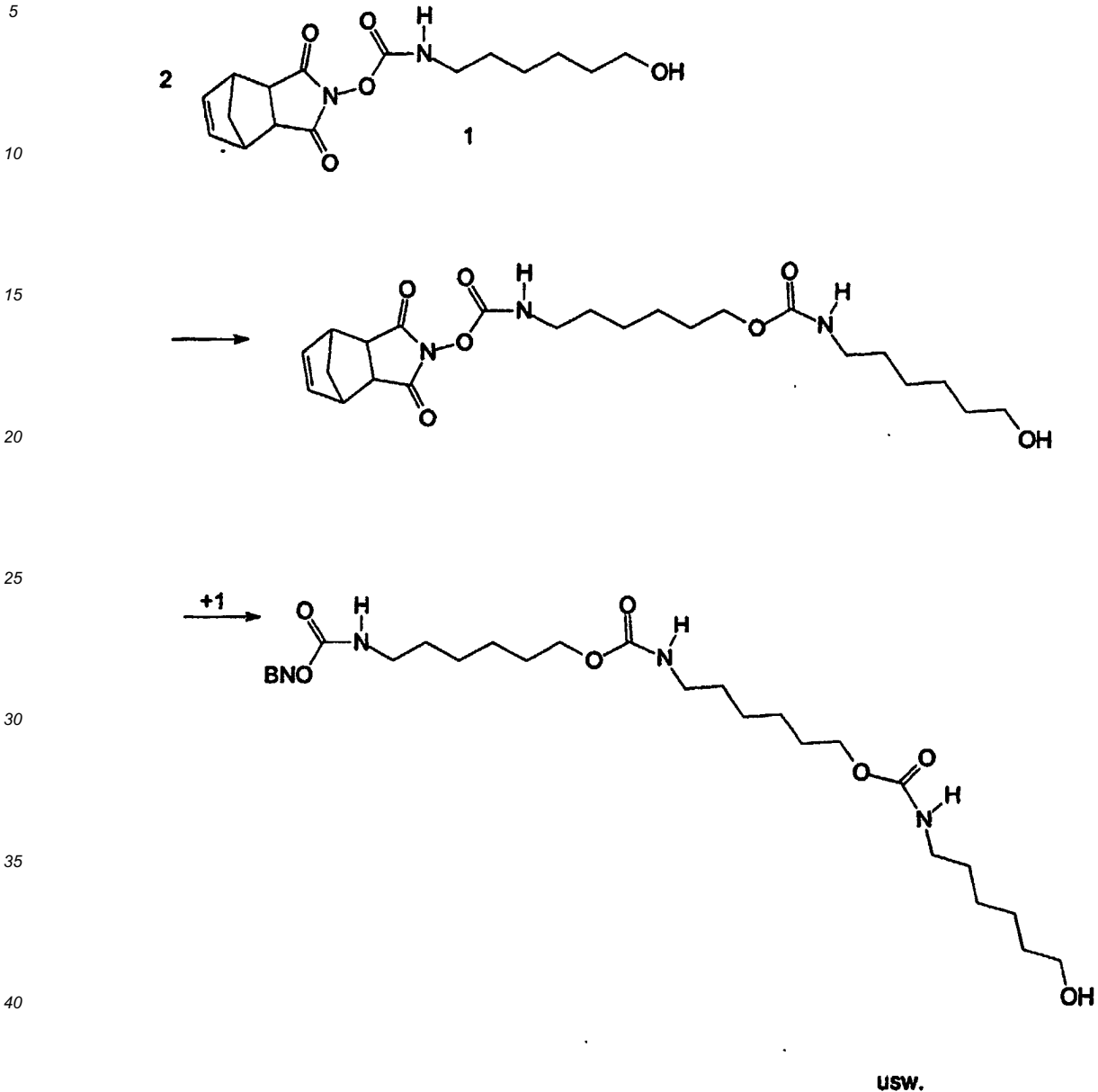
40

45

50

55

Reaktionsweg (B):



[0107] Als Trägermaterialien sind demgemäß sämtliche Materialien geeignet, die die wie oben beschriebenen kovalenten oder/und nicht-kovalenten Wechselwirkungen zu dem mindestens einen Polymer ausbilden können.

[0108] Insbesondere ist es denkbar, daß das Trägermaterial gelöst oder kolloidal gelöst oder suspendiert vorliegt. Insbesondere ist es in diesem Zusammenhang denkbar, daß das Trägermaterial ein Polymer oder ein polymeres Netzwerk ist, wie es unter anderem im erfindungsgemäßen Verfahren, wie untenstehend beschrieben, hergestellt wird.

[0109] Handelt es sich bei dem Trägermaterial um einen Feststoff, so kann seine Oberfläche eben, wie beispielsweise Platten aus Glas oder Metall, oder auch gekrümmt oder in poröse Körper eingebettet, beispielsweise röhren- oder schwammartig, wie beispielsweise Zeolithe, Kieselgel oder Cellulose-Beads, sein. Weiter können die Trägermaterialien natürlichen Ursprungs oder synthetischer Natur sein. Als Beispiele seien unter anderem Gelatine, Kollagen oder Agarose genannt.

[0110] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die erste Polymerlage, die auf dem Trägermaterial aufgebracht wird, über nicht-kovalente Wechselwirkung ohne Verwendung eines Vernetzungsreagenzes an das Trägermaterial gebunden, und die Polymerlagen untereinander durch kovalente Vernetzung unter Verwen-

dung mindestens eines Vernetzungsreagenzes miteinander vernetzt.

[0111] Hinsichtlich der Vernetzungsreagenzien ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung denkbar, daß entweder nicht-selektive / nicht-spezifische oder/und selektive / spezifische Vernetzungsreagenzien verwendet werden. Unter dem Begriff "selektives / spezifisches Vernetzungsreagenz" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Vernetzungsreagenz verstanden, das zwei oder mehr verschiedene funktionelle Gruppen aufweist, von denen mindestens eine Gruppe im Vergleich zu mindestens einer davon verschiedenen Gruppe bei gegebenen Reaktionsbedingungen mit einer funktionellen Gruppe eines weiteren Polymers oder dem Trägennaterial bevorzugt reagiert. Weiter umfaßt der Begriff solche Vernetzungsreagenzien, die zwei oder mehr gleiche funktionelle Gruppen aufweisen, deren chemische Umgebung sich jedoch unterscheidet oder/und die sterisch unterschiedlich angeordnet sind und von denen daher mindestens eine bei gegebenen Reaktionsbedingungen mit einer funktionellen Gruppe eines weiteren Polymers oder dem Trägermaterial bevorzugt reagiert. Ebenso umfaßt dieser Begriff solche Vernetzungsreagenzien, die gleiche oder voneinander verschiedene funktionelle Gruppen aufweisen, die sich in der Selektivität / Spezifität daher unterscheiden, weil ein Teil der funktionellen Gruppen nach einem Verfahren, wie oben beschrieben, mit einem Aktivierungsreagenz aktiviert ist. Selbstverständlich können bei den Verbindungen, die zwei oder mehr unterschiedliche funktionelle Gruppen aufweisen, eine oder auch mehrere der funktionellen Gruppen mit gegebenenfalls unterschiedlichen reaktiven Gruppen aktiviert sein, so daß sich die Reaktivität eines Teils der gegebenenfalls aktivierten Gruppen von der Reaktivität des anderen Teils der gegebenenfalls aktivierten Gruppen unterscheidet. Kombinationen von zwei oder mehr der beschriebenen Einflüsse, die sich auf die Spezifität / Selektivität auswirken, sind selbstverständlich ebenso denkbar.

[0112] Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, dadurch gekennzeichnet, daß die kovalente Vernetzung durch mindestens ein nicht-spezifisches oder nicht-selektives Vernetzungsreagenz oder mindestens ein spezifisches oder selektives Vernetzungsreagenz oder durch ein Gemisch aus zwei oder mehr davon erfolgt.

[0113] Was die Verwendung dieser Vernetzungsreagenzien angeht, so sind sämtliche Verfahrensführungen denkbar, die zum erfindungsgemäßen Aufbringen mindestens einer Lage mindestens eines Polymers auf das Trägermaterial, das, wie beschrieben, bevorzugt schrittweise ausgeführt wird, geeignet sind.

[0114] Wird im erfindungsgemäßen Verfahren eine Polymerlage auf das Trägermaterial oder eine auf das Trägermaterial aufgebrachte Polymerlage oder auf eine Polymerlage aufgebrachte Polymerlage unter Verwendung eines selektiven / spezifischen Vernetzungsreagenzes aufgebracht, so wird dabei in einer bevorzugten Ausführungsform so vorgegangen, daß das Edukt, auf das die Polymerlage aufgebracht werden soll, mit einer Lösung, die das mindestens eine Vernetzungsreagenz und das mindestens eine Polymer, das als Polymerlage aufgebracht werden soll, in Kontakt gebracht wird. Hierbei werden Reaktionsbedingungen gewählt, unter denen das Vernetzungsreagenz bevorzugt mit dem Edukt oder mit dem aufzubringenden Polymer reagiert. Durch eine Variation der Reaktionsbedingungen erfolgt in einem nächsten Schritt die Vernetzung, indem beispielsweise das Reaktionsprodukt aus aufzubringendem Polymer und Vernetzungsreagenz über mindestens eine funktionelle Gruppe des Vernetzungsreagenzes mit dem Edukt reagiert oder beispielsweise das Reaktionsprodukt aus Edukt und Vernetzungsreagenz mit dem aufzubringendem Polymer reagiert.

[0115] Selektive / spezifische Vernetzungsreagenzien werden im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt dann eingesetzt, wenn Trägermaterial und Polymer oder Polymer und Polymer miteinander über funktionelle Gruppen vernetzt werden, die gleiche oder ähnliche Reaktivität aufweisen. Beispiele für selektive / spezifische Aktivierungsreagenzien sind beispielsweise unter anderem mehrwertige Carbonsäuren, Diamine oder Diole, die mit unterschiedlichen reaktiven Gruppen aktiviert sind oder von denen nur ein Teil der funktionellen Gruppen aktiviert ist. Weitere Beispiele sind unter anderem Verbindungen, die mindestens zwei unterschiedliche funktionelle Gruppen aufweisen, wie beispielsweise unter anderem Aminosäuren, Hydroxysäuren oder Aminoalkohole, wobei die unterschiedlichen funktionellen Gruppen bei gegebenen Reaktionsbedingungen unterschiedliche Reaktivität aufweisen. Selbstverständlich können bei den Verbindungen, die zwei oder mehr unterschiedliche funktionelle Gruppen aufweisen, eine oder auch mehrere der funktionellen Gruppen mit gegebenenfalls unterschiedlichen reaktiven Gruppen aktiviert sein, so daß sich die Reaktivität eines Teils der gegebenenfalls aktivierten Gruppen von der Reaktivität des anderen Teils der gegebenenfalls aktivierten Gruppen unterscheidet, wie dies bereits obenstehend beschrieben ist.

[0116] Werden im erfindungsgemäßen Verfahren nicht-selektive / nicht-spezifische Vernetzungsreagenzien eingesetzt, so sind unter anderem zwei bevorzugte Verfahrensführungen zu nennen. Ebenso wie bei der vorstehend beschriebenen Verfahrensführung, bei der die intramolekulare Vernetzung vermieden wird und eine Polymerlage auf dem Trägermaterial oder einer weiteren Polymerlage aufgebracht wird, werden diese bevorzugten Verfahrensführungen so durchgeführt, daß die intramolekulare Vernetzung oder/und die intermolekulare Vernetzung innerhalb einer Polymerlage weitgehend vermieden wird und eine Polymerlage aufgebracht wird. Vernetzungen innerhalb einer Polymerlage in geringem Umfang können zu einer zusätzlichen Stabilisierung des polymeren Netzwerkes beitragen.

[0117] Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, wobei mindestens ein nicht-spezifisches oder ein nicht-selektives Vernetzungsreagenz verwendet wird, dadurch gekennzeichnet, daß

die Vernetzung derart erfolgt, daß

(aa) das mindestens eine Vernetzungsreagenz in einem ersten Schritt mit der zuletzt aufgebracht Lage des mindestens einen Polymers reagiert und das Reaktionsprodukt in einem weiteren Schritt mit einer Lösung, umfassend das mindestens eine Polymer, in Kontakt gebracht wird und durch Reaktion des mindestens einen, in der Lösung enthaltenen Polymers mit dem Reaktionsprodukt mindestens eine weitere Lage des mindestens einen Polymers auf das Reaktionsprodukt aufgebracht wird, oder

(bb) eine Lösung, umfassend das mindestens eine Vernetzungsreagenz und das mindestens eine Polymer, mit der zuletzt aufgebracht Lage des mindestens einen Polymers bei Reaktionsbedingungen in Kontakt gebracht wird, bei denen die Reaktion des mindestens einen Vernetzungsreagenzes sowohl mit der zuletzt aufgebracht Lage des mindestens einen Polymers als auch mit dem mindestens einen, in der Lösung enthaltenen Polymer erfolgt, oder

(cc) die Methoden gemäß (aa) und (bb) in geeigneter Weise kombiniert werden.

[0118] In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform wird die Methode (aa) so durchgeführt, daß das Vernetzungsreagenz bei Temperaturen mit der zuletzt aufgebracht Polymerlage in Kontakt gebracht wird, bei denen sich das Vernetzungsreagenz statistisch gleichmäßig über die bereits vorhandene Polymerlage verteilt und bei denen eine Reaktion des Vernetzungsreagenzes mit der bereits vorhandenen Polymerlage weitgehend Die Temperaturen, bei denen diesbezüglich gearbeitet wird, liegen im Regelfall im Bereich von 0 bis -70 °C.

[0119] Auch bei der Wahl der anderen Reaktionsbedingungen wie etwa pH-Wert, Art des Lösungsmittels, Konzentration des Vernetzungsreagenzes in dem Lösungsmittel wird in dieser bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens darauf geachtet, daß die Reaktion des Vernetzungsreagenzes mit der vorhandenen Polymerlage weitgehend unterbleibt, bis das Vernetzungsreagenz statistisch gleichmäßig über die bereits vorhandene Polymerlage verteilt ist.

[0120] Durch entsprechende Variation der Reaktionsbedingungen wird in einem nächsten Schritt das statistisch gleichmäßig verteilte Vernetzungsreagenz mit der bereits vorhandenen Polymerlage derart zur Reaktion gebracht, daß das Vernetzungsreagenz vorwiegend über eine oder mehrere funktionelle Gruppen reagiert und mindestens eine funktionelle Gruppe des Vernetzungsreagenzes, über die die Vernetzung zur nächsten Polymerlage erfolgt, nicht mit der bereits vorhandenen Polymerlage reagiert. Dies erfolgt in der Regel wiederum bei tiefen Temperaturen, wobei diese in der Regel im Bereich von 0 bis -10 °C liegen. Begünstigt wird dies weiter durch den Einsatz kurzketziger Vernetzungsreagenzien oder/und der Immobilisierung der Polymerlage. Möglichkeiten, wie diese Vernetzung unter anderem induziert werden kann, sind beispielsweise auch Anwendung von Ultraschall oder die photochemische Vernetzung.

[0121] Selbstverständlich ist es auch möglich, bei entsprechenden Vernetzungsreagenzien oder/und bei entsprechender, bereits vorhandener Polymerlage, die vorstehend beschriebene Reaktionsführung durch Variation des pH-Wertes oder/und Variation der Lösungsmittel oder/und durch Zusatz von Modifiern zu steuern, wobei selbstverständlich auch Kombinationen einiger oder sämtlicher Methoden denkbar sind.

[0122] In diesem Zusammenhang kann auch auf die spezifischen Methoden verwiesen werden, die wie oben beschrieben angewendet werden können, um zunächst die Bindung eines Polymers zu unterbinden und in einem weiteren Schritt anzuregen.

[0123] Gemäß Methode (aa) wird in einem nächsten Schritt eine Lösung, die das mindestens eine Polymer umfaßt, das als nächste Polymerlage aufgebracht werden soll, mit dem Reaktionsprodukt aus Vernetzungsreagenz und bereits vorhandener Polymerschicht in Kontakt gebracht. Die Reaktionsbedingungen werden dann so geändert, daß die Reaktion besonders bevorzugt zwischen den nicht-abreagierten funktionellen Gruppen des an die bereits vorhandene Polymerlage gebundenen Vernetzungsreagenzes und den als nächste Polymerlage aufzubringenden Polymeren erfolgt. Unter anderem ist es hierbei auch denkbar, daß die Reaktionsbedingungen durch Zugabe der Lösung, die das mindestens eine Polymer umfaßt, das als nächste Polymerlage aufgebracht werden soll, derart beeinflußt werden, daß eine weitere Änderung der Reaktionsbedingungen nicht mehr erfolgen muß.

[0124] Auch bezüglich dieses Schrittes des Aufbringes der nächsten Polymerlage kann unter anderem auf die spezifischen Methoden verwiesen werden, die wie oben beschrieben angewendet werden können, um zunächst die Bindung eines Polymers zu unterbinden und in einem weiteren Schritt anzuregen.

[0125] In einer ebenfalls besonders bevorzugten Ausführungsform wird die Methode gemäß (bb) derart durchgeführt, daß die Lösung, umfassend das mindestens eine Vernetzungsreagenz und das mindestens eine Polymer, mit der zuletzt aufgebracht Lage des mindestens einen Polymers bei Reaktionsbedingungen in Kontakt gebracht wird, bei denen zunächst keine Reaktion erfolgt, sondern sowohl Vernetzungsreagenz als auch aufzubringendes Polymer sich statistisch gleichmäßig über die bereits vorhandene Polymerlage verteilen.

[0126] Wie bereits im Zusammenhang mit der Methode (aa) beschrieben, erfolgt dieses Inkontaktbringen in einer bevorzugten Ausführungsform bei tiefen Temperaturen, in der Regel im Bereich von 0 bis -70 °C.

[0127] Auch bei der Wahl der anderen Reaktionsbedingungen wie etwa pH-Wert, Art des Lösungsmittels, Konzen-

tration des Vernetzungsreagenzes in dem Lösungsmittel oder Konzentration des aufzubringenden Polymers in dem Lösungsmittel wird in dieser bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens darauf geachtet, daß die Reaktion des Vernetzungsreagenzes mit der vorhandenen Polymerlage und die Reaktion des aufzubringenden Polymers mit dem Vernetzungsreagenz weitgehend unterbleibt und das Vernetzungsreagenz und das aufzubringende Polymer statistisch

gleichmäßig über die bereits vorhandene Polymerlage verteilt werden.
[0128] In einem nächsten Schritt werden die Reaktionsbedingungen dann derart geändert, daß das Vernetzungsreagenz sowohl mit der bereits vorhandenen Polymerlage als auch mit dem Polymer, das als nächste Lage aufgebracht wird, reagiert. Hierbei ist es unter anderem denkbar, daß das Vernetzungsreagenz zunächst mit der bereits vorhandenen Polymerlage und anschließend mit dem aufzubringenden Polymer unter Ausbildung der neuen Polymerlage reagiert. Ebenso ist es denkbar, daß das Vernetzungsreagenz gleichzeitig mit der bereits vorhandenen Polymerlage und dem aufzubringenden Polymer unter Ausbildung der neuen Polymerlage reagiert. Weiter ist es möglich, daß das statistisch gleichmäßig verteilte Vernetzungsreagenz zunächst mit dem statistisch gleichmäßig verteilten Polymer reagiert und das Reaktionsprodukt anschließend mit der bereits vorhandenen Polymerlage unter Ausbildung der neuen Polymerlage reagiert. Erfolgen die Reaktionen des Vernetzungsreagenzes mit der bereits vorhandenen Polymerlage einerseits und dem aufzubringenden Polymer andererseits nicht gleichzeitig, so ist es möglich, durch Variation der Reaktionsbedingungen zunächst eine der Reaktionen, durch weitere Variation der Reaktionsbedingungen die andere Reaktion durchzuführen.

[0129] Was die Veränderung der Reaktionsbedingungen anbelangt, so sei hier auf sämtliche, bereits oben beschriebenen Möglichkeiten und Kombinationen verwiesen. Insbesondere kann auch bezüglich dieses Schrittes des Aufbringens der nächsten Polymerlage unter anderem auf die spezifischen Methoden verwiesen werden, die wie oben beschrieben angewendet werden können, um zunächst die Bindung eines Polymers zu unterbinden und in einem weiteren Schritt anzuregen. Möglichkeiten, wie diese Vernetzung unter anderem induziert werden kann, sind beispielsweise auch Anwendung von Ultraschall oder die photochemische Vernetzung.

[0130] Anwendung von Ultraschall oder die photochemische Vernetzung sind selbstverständlich Methoden, die ganz allgemeine bei jedem Vernetzungsschritt, wie er im Rahmen der vorliegenden Erfindung durchgeführt wird, prinzipiell eingesetzt werden können.

[0131] Beispiele für nicht-selektive / nicht-spezifische Vernetzungsreagenzien sind unter anderem beispielsweise zweiwertige Epoxide, Isocyanate, Chlortriazine, Amidine oder Aldehyde. Ebenso sind Succinimid-aktivierte, besonders bevorzugt ONBund N-Hydroxy-Phthalimid-aktivierte Verbindungen zu nennen. Unter anderem sie hier auch auf die bereits oben explizit aufgeführten Vernetzungsreagenzien verwiesen. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden symmetrische, in der Regel bivalente Vernetzungsreagenzien und ganz besonders bevorzugt aktivierte Dicarbonsäuren eingesetzt.

[0132] Die Kettenlänge der Vernetzungsreagenzien, die in irgendeiner der Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt werden, ist im allgemeinen beliebig und den Erfordernissen des jeweiligen Verfahrens anpaßbar. Die Kette selbst kann aliphatisch oder aromatisch oder araliphatisch sein. Weiter kann die Kette eine oder mehrere funktionelle Gruppen, die zur Ausbildung von kovalenten oder nicht-kovalenten Wechselwirkungen befähigt sind, umfassen.

[0133] Bevorzugt liegt die Kettenlänge bei Vernetzungsreagenzien, die eine Kohlenstoffkette aufweisen, im Bereich von 2 bis 24 C-Atomen, besonders bevorzugt im Bereich von 4 bis 24 C-Atomen und besonders bevorzugt im Bereich von 8 bis 12 C-Atomen.

[0134] Die Polymere, die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, unterliegen im wesentlichen nur der Beschränkung, daß sie in mindestens einer Lage unter Ausbildung der wie oben beschriebenen Wechselwirkungen auf ein Trägermaterial aufgebracht werden können. Besonders bevorzugt werden Polymere eingesetzt, die eine Molmasse im Bereich von 2.000 bis 100.000 g/mol aufweisen. Die Bestimmung der Molmassen erfolgt hierbei durch GPC.

[0135] Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, dadurch gekennzeichnet, daß das mindestens eine Polymer eine Molmasse im Bereich von 2.000 bis 100.000 g/mol aufweist.

[0136] Hierbei sind drei bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens zu nennen.

[0137] In einer ersten Ausführungsform wird das mindestens eine Polymer derart aufgebracht, daß es in weitgehend entknäuelter Struktur, aber möglichst dicht oberhalb des Theta-Punktes mit Trägermaterial oder/und bereits aufgebracht Polymerlage in Kontakt gebracht wird. Bei dieser Ausführungsform wird für die Lösung, in der dieses mindestens eine Polymer gelöst und mit Trägermaterial oder/und Polymerlage in Kontakt gebracht wird, ein Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch gewählt, in dem das Polymer weitgehend entknäuelte vorliegt, wobei selbstverständlich auch durch die spezifische Wahl anderer Reaktionsbedingungen wie beispielsweise Temperatur, Druck oder pH-Wert die entknäuelte Form des Polymers unterstützt werden kann. Hierbei erfolgt bevorzugt eine Optimierung zwischen Polymerentfaltung und möglichst großem Verteilungskoeffizienten des Polymers. Für diese bevorzugte Ausführungsform werden ganz besonders bevorzugt Polymere verwendet, die eine Molmasse von weniger als ungefähr 30.000 g/mol aufweisen. Durch diese Ausführungsform wird das Aufbringen von weitgehend monomolekularen Polymerlagen begünstigt.

[0138] In einer zweiten Ausführungsform werden Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch oder andere Reaktionsbedingungen derart gewählt, daß das mindestens eine Polymer in der Lösung sich in der Nähe oberhalb des Theta-Punktes befindet. Durch diese spezielle Ausführungsform, die ganz besonders bevorzugt durch Polymere mit einer Molmasse im Bereich von mehr als ungefähr 30.000 g/mol begünstigt wird, ist es möglich, das Aufbringen des Polymers in lockeren Polymerknäueln zu begünstigen.

[0139] In einer dritten Ausführungsform werden Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch oder andere Reaktionsbedingungen derart gewählt, daß das mindestens eine Polymer in der Lösung sich in der Nähe unterhalb des Theta-Punktes befindet. Hierbei ist es unter anderem möglich, aus dem mindestens einen Polymer gebildete Nanopartikel aufzubringen.

[0140] Die einzelnen Vernetzungsschritte, die im erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführt werden, können so erfolgen, daß ein im wesentlichen beliebiger Vernetzungsgrad der Polymerlagen untereinander erreicht wird. Bevorzugt wird das Verfahren jedoch so geführt, daß der Vernetzungsgrad einer Polymerkette, die mit zwei weiteren Polymeren vernetzt ist, im Bereich von 0,5 bis 25 % liegt. Dieser Vernetzungsgrad ist bezogen auf die Monomereinheiten einer Polymerkette, die mit zwei benachbarten Polymerketten vernetzt wurde. Besonders bevorzugt liegt dieser Vernetzungsgrad im Bereich von 2 bis 10 %.

[0141] Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, dadurch gekennzeichnet, daß der Vernetzungsgrad im Bereich von 0,5 bis 25 %, bezogen auf die Monomereinheiten einer mit zwei benachbarten Polymerketten vernetzten Polymerkette, liegt.

[0142] In dem beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, auf ein Trägermaterial ein polymeres Netzwerk aufzubringen, das beispielsweise durch die kovalente Vernetzung der Polymerlagen untereinander eine Struktur aufweist, die aus zwei- oder dreidimensionalen Zellen besteht. Eine solche Zelle des polymeren Netzwerkes wird im Regelfall durch mindestens ein Vernetzungsreagenz, das zwei Polymerlagen miteinander vernetzt, und einen Teil mindestens eines Polymers, aus dem die Polymerlagen gebildet sind, gebildet. Je nachdem, welche chemische Struktur das mindestens eine Vernetzungsreagenz oder das mindestens eine eingesetzte Polymer aufweisen, ist es unter anderem denkbar, daß die Zellen derart aufgebaut sind, daß eine Wechselwirkung der Zelle mit mindestens einer Templatverbindung möglich ist. Daher beschreibt die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, in dem ein polymeres Netzwerk durch Aufbringen mindestens einer Polymerlage auf mindestens ein Trägermaterial gebildet wird, wobei das polymere Netzwerk eine oder mehr Wechselwirkungszellen umfaßt, über die das polymere Netzwerk mit mindestens einer Templatverbindung in kovalenter oder/und nicht-kovalenter Weise wechselwirken kann.

[0143] In einer bevorzugten Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Verfahren so geführt werden, daß die polymere Struktur, die durch das Aufbringen mindestens eines Polymers in mindestens einer Lage auf mindestens ein Trägermaterial aufgebaut wird, bezüglich der Wechselwirkungszellen an mindestens eine Templatverbindung angepaßt wird.

[0144] Die vorliegende Erfindung beschreibt neben den bisher geschilderten Ausführungsformen daher auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, dadurch gekennzeichnet, daß die Konformation der polymeren Struktur, die durch Wechselwirkung und Vernetzung resultiert, während des Aufbringens oder nach dem Aufbringen mindestens einer der Lagen des mindestens einen Polymers auf das Trägermaterial an mindestens eine Templatverbindung angepaßt wird.

[0145] Weiter beschreibt die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, in dem die polymere Struktur, die auf dem Trägermaterial aufgebracht und hergestellt wurde, vom Trägermaterial abgelöst wird und dann in Anwendungen eingesetzt wird, wie so beispielsweise untenstehend beschrieben sind.

[0146] Ebenso umfaßt die vorliegende Erfindung auch das polymere Netzwerk selbst, das gemäß eines wie oben beschriebenen Verfahrens erhältlich ist.

[0147] Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch ein polymeres Netzwerk, herstellbar durch ein Verfahren, wie oben beschrieben.

[0148] Das polymere Netzwerk, das durch das erfindungsgemäße Verfahren herstellbar ist, zeichnet sich in einer besonders bevorzugten Ausführungsform insbesondere dadurch aus, daß es unlöslich ist, dennoch aber Quellfähigkeit aufweist.

[0149] Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung eines Verfahrens, wie oben beschrieben, oder eines polymeren Netzwerkes, erhältlich durch ein Verfahren wie oben beschrieben, zur Herstellung eines an mindestens eine Templatverbindung angepaßten polymeren Netzwerkes.

[0150] Die erfindungsgemäß hergestellten polymeren Netzwerke können aufgrund ihrer Struktur, die, wie oben beschrieben, Wechselwirkungszellen umfaßt, in einer bevorzugten Ausführungsform in Prozessen eingesetzt werden, in denen beispielsweise Stoffe hergestellt, in andere Stoffe umgewandelt oder von anderen Stoffen getrennt werden. Ebenso ist es denkbar, daß die erfindungsgemäß hergestellten polymeren Netzwerke zur Detektion von optischen, elektrischen oder mechanischen Signalen eingesetzt werden. Ganz besonders sind die polymeren Netzwerke dann für diese Prozesse geeignet, wenn sie, wie oben beschrieben, an mindestens eine Templatverbindung angepaßt sind.

[0151] Im folgenden Beispiel wird die vorliegende Erfindung näher erläutert.

Beispiel 1**Belegung von Kieselgel SP 300-15/30 mit Poly(benzyl-N-allylcarbamat) des Derivatisierungsgrades 14% und anschließende Vernetzung des Polymers mit Dodecandisäure-bis-(N-hydroxy-5-norbornen-2,3-dicarboximid)-ester**

[0152] Poly(benzyl-N-allylcarbamat) mit einem Derivatisierungsgrad von 14% (1,60 g) wurde in siedendem Eisessig (100 mL, ca. 117°C) gelöst, nach Abkühlen mit Dichlormethan (100 mL, 1,18 mol) verdünnt und mit Pyridin (112 mL, 1,42 mol) versetzt, um die Löslichkeit des Polymers zu verschlechtern. Im Anschluß wurde die entstandene Trübung mit wenigen Tropfen Eisessig beseitigt. Nach Zugabe von Kieselgel 300 Å, 20 µm (Daisogel SP 300-15/30) (10,02 g) wurde der Ansatz 30 Minuten auf einer Schüttelmaschine bewegt und nach Absaugen über eine Glasfritte mit Dichlormethan (4 × 50 mL) gewaschen.

[0153] Zur Vernetzung wurde das belegte Kieselgel zu einer Lösung von Dodecandisäure-bis-(N-hydroxy-5-norbornen-2,3-dicarboximid)-ester (46 mg, 83 µmol) und Triethylamin (36 mg, 0,35 mmol) in Dichlormethan (60 mL) gegeben und die Suspension im Vakuum (85 mbar, Wasserbad 0°C) bis zur Trockene eingengt. Das belegte Kieselgel wurde mit Tetrahydrofuran (60°C, 4 × 25 mL) gewaschen, abgesaugt und mit Dichlormethan (50 mL) nachgewaschen.

[0154] Für die zweite Belegung wurde Poly(benzyl-N-allylcarbamat) mit einem Derivatisierungsgrad von 14% (1,60 g) in siedendem Eisessig (100 mL, ca. 117°C) gelöst, nach Abkühlen mit Dichlormethan (100 mL, 1,18 mol) verdünnt und mit 100 mL Pyridin (100 mL, 1,26 mol) versetzt, um die Löslichkeit des Polymers zu verschlechtern. Anschließend wurden Dimethylaminopyridin (DMAP, 80 mg, 0,65 mmol) und nochmals Pyridin (12 mL, 0,15 mol) zugegeben. Im Anschluß wurde die entstandene Trübung mit wenigen Tropfen Eisessig beseitigt. Nach Zugabe des mit dem Vernetzer, wie oben beschrieben, umgesetzten und belegten Kieselgels wurde der Ansatz 30 Minuten auf einer Schüttelmaschine bewegt und nach Absaugen über eine Glasfritte mit Dichlormethan (4 × 50 mL) gewaschen.

[0155] Das belegte Kieselgel wurde wie oben beschrieben wieder vernetzt und dann, entsprechend der zweiten Methode, mit einer dritten Polymerschicht belegt.

[0156] Der Ansatz wurde in einer Fritte in Dimethylformamid gequollen (30 min). Durch langsames Durchleiten einer Lösung von Diethylamin (2 mL, 1,42 g, 19,41 mmol) in DMF (40 mL) wurden die verbliebenen aktivierten Vernetzerguppen deaktiviert. Zur vollständigen Deaktivierung wurde der Ansatz noch vier Mal mit der Filtratlösung gespült. Anschließend wurde der Ansatz mit Tetrahydrofuran (60°C, HPLC Grade, 4 × 50 mL) und mit Dichlormethan (4 × 50 mL) gewaschen und trocken gesaugt.

[0157] Das belegte Kieselgel wurde mit Eisessig (100 mL) versetzt, die Suspension zum Sieden erhitzt, abgesaugt, mit Dichlormethan (5 × 50 mL) gewaschen, getrocknet (110°C, 16 h) und über ein 45 µm Sieb gesiebt.

[0158] Die Auswaage betrug 9,4 g.

Beispiel 2**Stufenweise Belegung von Kieselgel SP 300-15/30 mit Poly(benzyl-N-carbamat) des Derivatisierungsgrades 14% und Vernetzung des Polymers mit Dodecandisäure-bis-(N-hydroxy-5-norbornen-2,3-dicarboximid)-ester (alternative Variante)**

[0159] Poly(benzyl-N-allylcarbamat) mit einem Derivatisierungsgrad von 14% (1,60 g) wurde in 100 ml Eisessig bei 50°C innerhalb 30 Minuten gelöst. Zur Polymerlösung wurde Kieselgel 300 Å, 20 µm (Daisogel SP 300-15/30) (10,00 g) gegeben und die Suspension 3 Stunden auf einer Schüttelmaschine bewegt. Nach Absaugen über eine Glasfritte wurde der Rückstand mit folgenden Lösungen gewaschen: Dichlormethan (4 x 30 mL), Pyridin (0,7 mL) in Dichlormethan (30 mL), Dichlormethan (4 x 30 mL). Anschließend wurde im Vakuum bei 50°C getrocknet.

[0160] Zur Vernetzung wurde das erhaltene belegte Kieselgel zu einer Lösung von Dodecandisäure-bis-(N-hydroxy-5-norbornen-2,3-dicarboximid)-ester (100 mg, 0,18 mmol) und Triethylamin (54 mg, 0,54 mmol) in Dichlormethan (80 mL) gegeben und die Suspension im Vakuum (100 mbar, Wasserbad 0°C) bis zur Trockene eingengt. Das belegte Kieselgel wurde in THF (40 mL) aufgekocht, abgesaugt und mit heißem THF (3 x 40 mL) und Dichlormethan (2 x 30 mL) gewaschen.

[0161] Für die weitere Belegung wurde Poly(benzyl-N-allylcarbamat) mit einem Derivatisierungsgrad von 14% (1,66 g) in 100 ml Eisessig bei 50°C innerhalb von 30 Minuten gelöst, nach Abkühlen mit Dichlormethan (100 mL) verdünnt und mit Pyridin (100 mL) versetzt, um die Löslichkeit des Polymers zu verschlechtern. Anschließend wurden Dimethylaminopyridin (DMAP, 22 mg, 0,15 mmol) und 13 mL Pyridin zugegeben. Die entstandene Trübung wurde durch Zugabe von 3 mL Eisessig beseitigt. Zu dieser Lösung wurde das oben erhaltene, mit dem Vernetzer umgesetzte, belegte Kieselgel gegeben und der Ansatz 30 Minuten auf einer Schüttelmaschine bewegt. Nach Absaugen über eine Glasfritte wurde der Rückstand mit folgenden Lösungen gewaschen: THF (60°C, 4 x 40 mL), Pyridin (0,6 mL) in Dichlormethan (30 mL), Dichlormethan (3 x 30 mL). Anschließend wurde im Vakuum bei 50°C getrocknet.

[0162] In analoger Weise wurde der Vorgang der Vernetzung und der weiteren Belegung mit Polymer jeweils einmal wiederholt.

[0163] Das belegte Kieselgel wurde in einer Fritte in THF (10 mL) suspendiert. Durch viermaliges langsames Durchsickern einer Lösung von Diethylamin (0.27 g, 3.7 mmol) in THF (10 mL) wurden die verbliebenen aktivierten Vernetzerguppen gequenchet. Anschließend wurde der Rückstand mit THF (60°C, 4 x 20 mL) und Dichlormethan (2 x 10 mL) gewaschen und trocken gesaugt.

[0164] Das belegte Kieselgel wurde mit Eisessig (40 mL) versetzt, die Suspension zum Sieden erhitzt, abgesaugt und mit Dichlormethan (4 x 20 mL) gewaschen. Anschließend wurde mit einer Lösung von 0.25 ml Pyridin in 15 mL Dichlormethan sowie THF (4 x 20 mL) gewaschen und getrocknet.

[0165] Laut Elementaranalyse betrug der Kohlenstoffanteil des belegten Kieselgels 7.2%; dies entspricht 111 mg Polymer pro Gramm Kieselgel.

Beispiel 3

Belegung von Kieselgel SP 300-15/30 mit Poly(benzyl-N-carbammat) des Derivatisierungsgrades 14% und Vernetzung des Polymers mit Dodecandisäurebis-(N-hydroxy-5-norbornen-2,3-dicarboximid)-ester im Durchflußverfahren in der gepackten HPLC-Säule

[0166] Eine Glassäule mit 2.5 cm Durchmesser wurde mit Kieselgel 300 Å, 20 µm (Daisogel SP 300-15/30) (5.00 g) gepackt. Poly(benzyl-N-allylcarbammat) mit einem Derivatisierungsgrad von 14% (3.20 g) wurde in 200 ml Wasser und unter Zusatz von 1-2 ml Eisessig innerhalb 2 Stunden gelöst. Diese Polymerlösung wurde für 24 Stunden im Kreis durch die Glassäule mit Kieselgel gepumpt. Die Säule wurde zuerst mit Luft, dann mit Aceton/Wasser 50:50 Vol% (30 ml) und Aceton (150 ml) gespült. Laut Elementaranalyse betrug der Kohlenstoffanteil des belegten Kieselgels durchschnittlich 2.7%.

[0167] Nachdem die Säule mit Dichlormethan (50 mL) gespült wurde, wurden zur Vernetzung 14.4 mL einer Lösung von Terephthalsäure-bis-(N-hydroxy-5-norbornen-2,3-dicarboximid)-ester (0.48 g, 0.97 mmol) in 50 mL Dichlormethan in die Säule gepumpt und es wurde 20 Stunden gewartet. Die Menge an Vernetzer, die in die Säule gepumpt wurde, entspricht einer Vernetzung von 10% bezogen auf die Aminogruppen des Polymers. Anschließend wurde die Säule mit Dichlormethan (300 mL) gespült.

[0168] Für die weitere Belegung wurde Poly(benzyl-N-allylcarbammat) mit einem Derivatisierungsgrad von 14% (3.20 g) in 200 ml Wasser und unter Zusatz von 1-2 ml Eisessig innerhalb 2 Stunden gelöst. Diese Polymerlösung wurde für 24 Stunden im Kreis durch die Glassäule mit dem belegten Kieselgel gepumpt. Die Säule wird zuerst mit Luft und dann mit Aceton/Wasser 50:50 Vol% (120 ml) gespült.

[0169] Das belegte Kieselgel wurde mit Eisessig (50 mL) versetzt, die Suspension zum Sieden erhitzt, abgesaugt, und Pyridin (20 mL) zugesetzt. Anschließend wurde abgesaugt, mit THF (60°C, 3 x 50 mL) gewaschen und getrocknet.

[0170] Laut Elementaranalyse betrug der Kohlenstoffanteil des belegten Kieselgels durchschnittlich 5.0%.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Aufbringen von mindestens zwei Lagen mindestens eines Polymers auf ein Trägermaterial, **dadurch gekennzeichnet, daß** in mindestens einem Schritt mindestens eine Lage des mindestens einen Polymers an das Trägermaterial gebunden wird und in mindestens einem weiteren Schritt mindestens eine weitere Lage des mindestens einen Polymers auf die mindestens eine an das Trägermaterial gebundene Polymerlage gebracht wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** in dem mindestens einen Schritt, in dem die mindestens eine Lage des mindestens einen Polymers auf dem Trägermaterial gebunden wird,

(i) eine Lösung des mindestens einen Polymers mit dem Trägermaterial bei Reaktionsbedingungen in Kontakt gebracht wird, bei denen das mindestens eine Polymer auf dem Trägermaterial nicht gebunden wird und anschließend die Reaktionsbedingungen derart variiert werden, daß das mindestens eine Polymer auf dem Trägermaterial gebunden wird, oder

(ii) eine Lösung des mindestens einen Polymers mit dem Trägermaterial bei Reaktionsbedingungen in Kontakt gebracht wird, bei denen die Lösung des mindestens einen Polymers unter Theta-Bedingungen vorliegt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Reaktionsbedingungen gemäß (i) dadurch variiert werden, daß

EP 1 232 018 B1

- (a) die Zusammensetzung der Lösung durch Variation des mindestens einen Lösungsmittels oder durch Zugabe mindestens einer weiteren Verbindung geändert wird, oder
(b) die Lösung derart eingeeignet wird, daß die Konzentration des mindestens einen Polymers in der Lösung beim Einengen weitgehend konstant gehalten wird, oder
(c) mindestens eine Methode gemäß (a) und die Methode (b) kombiniert werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Bindung der mindestens einen Lage des mindestens einen Polymers an das Trägermaterial durch nicht-kovalente Wechselwirkung des mindestens einen Polymers mit dem Trägermaterial erfolgt und das Aufbringen der mindestens einen weiteren Lage des mindestens einen Polymers durch kovalente Vernetzung erfolgt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** die kovalente Vernetzung durch mindestens ein nicht-spezifisches oder nicht-selektives Vernetzungsreagenz oder mindestens ein spezifisches oder selektives Vernetzungsreagenz oder durch ein Gemisch aus zwei oder mehr davon erfolgt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei mindestens ein nicht-spezifisches oder ein nicht-selektives Vernetzungsreagenz verwendet wird, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Vernetzung derart erfolgt, daß

(aa) das mindestens eine Vernetzungsreagenz in einem ersten Schritt mit der zuletzt aufgebrachtene Lage des mindestens einen Polymers reagiert und das Reaktionsprodukt in einem weiteren Schritt mit einer Lösung, umfassend das mindestens eine Polymer, in Kontakt gebracht wird und durch Reaktion des mindestens einen, in der Lösung enthaltenen Polymers mit dem Reaktionsprodukt mindestens eine weitere Lage des mindestens einen Polymers auf das Reaktionsprodukt aufgebracht wird, oder

(bb) eine Lösung, umfassend das mindestens eine Vernetzungsreagenz und das mindestens eine Polymer, mit der zuletzt aufgebrachtene Lage des mindestens einen Polymers bei Reaktionsbedingungen in Kontakt gebracht wird, bei denen die Reaktion des mindestens einen Vernetzungsreagenzes sowohl mit der zuletzt aufgebrachtene Lage des mindestens einen Polymers als auch mit dem mindestens einen, in der Lösung enthaltenen Polymer erfolgt, oder

(cc) die Methoden gemäß (aa) und (bb) in geeigneter Weise kombiniert werden.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** das mindestens eine Polymer eine Molmasse im Bereich von 2.000 bis 100.000 g/mol aufweist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Vernetzungsgrad im Bereich von 0,5 bis 25 %, bezogen auf die Monomereinheiten einer mit zwei benachbarten Polymerketten vernetzten Polymerkette, liegt.

9. Polymeres Netzwerk, herstellbar durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.

10. Verwendung eines Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 oder eines polymeren Netzwerkes gemäß Anspruch 9 zur Herstellung eines an mindestens eine Templatverbindung angepaßten polymeren Netzwerkes.

Claims

1. Method for applying at least two layers of at least one polymer to a support material, **characterized in that** in at least one step at least one layer of the at least one polymer is bound to the support material and in at least one further step at least one further layer of the at least one polymer is applied to the at least one polymer layer bound to the support material.

2. Method according to Claim 1, **characterized in that**, in the at least one step in which the at least one layer of the at least one polymer is bound to the support material,

(i) a solution of the at least one polymer is brought into contact with the support material under reaction conditions at which the at least one polymer is not bound to the support material and then the reaction conditions are varied in such a manner that the at least one polymer is bound to the support material, or

(ii) a solution of the at least one polymer is brought into contact with the support material under reaction conditions at which the solution of the at least one polymer is present under theta conditions.

3. Method according to Claim 2, **characterized in that** the reaction conditions according to (i) are varied in such a manner that

(a) the composition of the solution is changed by varying the at least one solvent or by adding at least one further compound, or

(b) the solution is concentrated in such a manner that the concentration of the at least one polymer in the solution is kept substantially constant during the concentration, or

(c) at least one method according to (a) and the method (b) are combined.

4. Method according to one of Claims 1 to 3, **characterized in that** the at least one layer of the at least one polymer is bound to the support material by non-covalent interaction of the at least one polymer with the support material, and the at least one further layer of the at least one polymer is applied by covalent crosslinking.

5. Method according to Claim 4, **characterized in that** the covalent crosslinking is performed by at least one non-specific or non-selective crosslinking reagent or at least one specific or selective crosslinking reagent or by a mixture of two or more thereof.

6. Method according to Claim 5, at least one non-specific or one non-selective crosslinking reagent being used, **characterized in that** the crosslinking is performed in such a manner that

(aa) the at least one crosslinking reagent reacts in a first step with the last-applied layer of the at least one polymer and the reaction product, in a further step, is brought into contact with a solution comprising the at least one polymer and by reaction of the at least one polymer, which is present in the solution, with the reaction product at least one further layer of the at least one polymer is applied to the reaction product, or

(bb) a solution comprising the at least one crosslinking reagent and the at least one polymer is brought into contact with the last-applied layer of the at least one polymer under reaction conditions at which the reaction of the at least one crosslinking reagent proceeds not only with the last-applied layer of the at least one polymer but also with the at least one polymer present in the solution, or

(cc) the methods according to (aa) and (bb) are combined in a suitable manner.

7. Method according to one of Claims 1 to 6, **characterized in that** the at least one polymer has a molar mass in the range from 2000 to 100,000 g/mol.

8. Method according to one of Claims 3 to 7, **characterized in that** the degree of crosslinking is in the range from 0.5 to 25%, based on the monomer units of a polymer chain crosslinked with two adjacent polymer chains.

9. Polymer network which can be prepared by a method according to one of Claims 1 to 8.

10. Use of a method according to one of Claims 1 to 8 or of a polymer network according to Claim 9 for preparing a polymer network matched to at least one template compound.

Revendications

1. Procédé pour l'application d'au moins deux couches d'au moins un polymère sur un matériau de support, **caractérisé en ce que** dans au moins une étape au moins une couche de l'au moins un polymère est liée au matériau de support et dans au moins une autre étape au moins une autre couche de l'au moins un polymère est appliquée sur l'au moins une couche de polymère liée au matériau de support.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** dans l'au moins une étape dans laquelle l'au moins une couche de l'au moins un polymère est liée au matériau de support,

(i) on met une solution de l'au moins un polymère en contact avec le matériau de support, dans des conditions réactionnelles dans lesquelles l'au moins un polymère n'est pas lié au matériau de support et on fait varier ensuite les conditions réactionnelles de sorte que l'au moins un polymère est lié au matériau de support, ou

(ii) on met une solution de l'au moins un polymère en contact avec le matériau de support dans des conditions réactionnelles dans lesquelles la solution de l'au moins un polymère se trouve dans des conditions thêta.

3. Procédé selon la revendication 2, **caractérisé en ce qu'on** fait varier les conditions réactionnelles selon (i),

(a) en modifiant la composition de la solution par variation de l'au moins un solvant ou par addition d'au moins un autre composé, ou

(b) en concentrant la solution de manière à maintenir pratiquement constante lors de la concentration la teneur en l'au moins un polymère de la solution, ou

(c) en combinant au moins une méthode selon (a) et la méthode (b).

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la liaison de l'au moins une couche de l'au moins un polymère au matériau de support s'effectue par interaction non covalente de l'au moins un polymère avec le matériau de support et l'application de l'au moins une autre couche de l'au moins un polymère s'effectue par réticulation covalente.

5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** la réticulation covalente s'effectue au moyen d'au moins un réactif de réticulation non spécifique ou non sélectif ou d'au moins un réactif de réticulation spécifique ou sélectif ou au moyen d'un mélange de deux de ceux-ci ou plus.

6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel on utilise au moins un réactif de réticulation non spécifique ou un réactif de réticulation non sélectif, **caractérisé en ce qu'on** effectue la réticulation

(aa) en faisant réagir l'au moins un réactif de réticulation, dans une première étape, avec la couche, appliquée en dernier lieu, de l'au moins un polymère, et, dans une autre étape, en mettant le produit de réaction en contact avec une solution, comprenant l'au moins un polymère, et au moins une autre couche de l'au moins un polymère étant appliquée sur le produit de réaction par réaction de l'au moins un polymère, contenu dans la solution, avec le produit de réaction, ou

(bb) en mettant une solution, comprenant l'au moins un réactif de réticulation et l'au moins un polymère, en contact avec la couche, appliquée en dernier lieu, de l'au moins un polymère, dans des conditions réactionnelles dans lesquelles la réaction de l'au moins un réactif de réticulation s'effectue aussi bien avec la couche, appliquée en dernier lieu, de l'au moins un polymère qu'avec l'au moins un polymère contenu dans la solution, ou

(cc) en combinant de façon appropriée les méthodes selon (aa) et (bb).

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** l'au moins un polymère présente une masse moléculaire dans la plage de 2 000 à 100 000 g/mole.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 7, **caractérisé en ce que** le degré de réticulation se situe dans la plage de 0,5 à 25 %, par rapport aux motifs monomères d'une chaîne polymère réticulée avec deux chaînes polymères voisines.

9. Réseau polymère pouvant être obtenu par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.

10. Utilisation d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 ou d'un réseau polymère selon la revendication 9, pour la fabrication d'un réseau polymère adapté à un assemblage de gabarits.