



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 35 696 A1** 2004.02.19

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **102 35 696.3**

(22) Anmeldetag: **03.08.2002**

(43) Offenlegungstag: **19.02.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C08F 2/38**

(71) Anmelder:

**Degussa Construction Chemicals GmbH, 83308
Trostberg, DE**

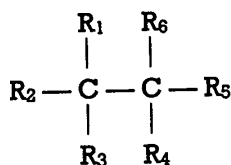
(72) Erfinder:

**Ingrisch, Stefan, Dr., 83358 Seebruck, DE; Maier,
Alois, Dr., 84549 Engelsberg, DE; Pfeuffer,
Thomas, Dr., 83308 Trostberg, DE; Steidl, Norbert,
Dr., 83361 Kienberg, DE; Winkelmann, Herbert,
84518 Garching, DE**

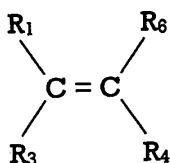
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Homo-, Co- und Blockpolymeren**

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Homo-, Co- und Blockcopolymeren durch kontrollierte radikalische Polymerisation in wässriger Lösung beschrieben, wobei man eine Monomer-Komponente (A), bestehend aus mindestens einem radikalisch-polymerisierbaren Monomer, eine Initiator-Komponente (B), bestehend aus mindestens einem radikalischen Initiator, eine Polysaccharid-Komponente (C), bestehend aus mindestens einem cyclischen Polysaccharid(-Derivat) sowie eine Regler-Komponente (D), bestehend aus mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (Ia) und/oder (Ib) in Gegenwart von Wasser umsetzt,



(Ia)



(Ib)

wobei R_1 bis R_6 jeweils Wasserstoff, einen C_1 - C_{20} -Alkylrest, C_3 - C_8 -Cycloalkylrest, C_7 - C_{34} -Aralkylrest oder ggf. aromatischen C_6 - C_{14} -Kohlenwasserstoffrest sowie R_2 und R_5 darüber hinaus Polymer-Reste mit einer mittleren Molekularmasse (Zahlenmittel) von 100 bis 50000 Dalton bedeuten und mindestens zwei, höchstens aber vier der Reste R_1 bis R_6 einen aromatischen Kohlenwasserstoff darstellen. Auf diese Weise lassen sich Polymere mit sehr engen Molekulargewichtsverteilungen herstellen. Aufgrund der im Vergleich zum Stand der Technik deutlich geringeren Initiator- und Reglermengen enthalten die Polymere außerdem nur sehr geringe Mengen an Regler- und Initiator-Zerfallsprodukten.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Homo-, Co- und Blockcopolymeren durch kontrollierte radikalische Polymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren in wässriger Lösung.

Stand der Technik

[0002] Die technische Herstellung von Polymeren mittels radikalischer Polymerisation ist ein vergleichsweise sehr kostengünstiges und technisch häufig angewandtes Verfahren. Die Molekulargewichtsverteilungen (Polydispersitäten), bestimmt durch den Quotienten aus dem Gewicht- und dem Zahlenmittel des Molekulargewichts (M_w/M_n) der synthetisierten Polymeren, sind bei den gängigen Verfahren im allgemeinen hoch.

[0003] Seit einigen Jahren besteht ein großes Interesse an Verfahren bzw. Verfahrensmethoden, die sich zur Herstellung einer Vielzahl von Polymeren eignen und es ermöglichen, derartige Polymere mit vorbestimmter Struktur, Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilung bereit zu stellen.

[0004] Kontrollierte radikalische Polymerisationsmethoden sind seit längerem bekannt. Beispielsweise die „lebende“ radikalische Suspensionspolymerisation von Methylmethacrylat in einem Wasser/Alkohol-Gemisch von Sawamoto et al. (Macromolecules 32, 1999, 2204–2209), die 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl-1-oxy-(TEMPO)-kontrollierte „lebende“ radikalische Polymerisation von wasserlöslichen Styrolderivaten in Ethylenglycol/Wasser-Mischungen (Polymer 40, 1999, 4505–4514) oder die kontrollierte Bulk-Polymerisation von 2,5-Bis[(4-butylbenzoyl)oxy]styrol mit 1-Phenyl-1-(2',2',6',6'-tetramethyl-1'-piperidinyloxy)ethan als Initiatorsystem (Macromol. Chem. Phys. 200, 1999, 2338–2344). Ebenso wurden Triazolinyl-radikal-kontrollierte Reaktionen beschrieben (Macromol. Chem. Phys. 199, 1998, 763–769).

[0005] Nachteilig bei obigen Methoden ist, dass aufgrund der wasserunlöslichen Monomere und des Radikalfängers in Wasser entweder ein Emulgator oder ein organischer Colöser zugesetzt werden muss. Zudem stellt die Unlöslichkeit des Radikalfängers in Wasser ein großes Problem dar, wodurch auch beim Einsatz von wasserlöslichen Monomeren in Lösemittelgemischen, bestehend aus überwiegend organischen Lösemitteln, gearbeitet werden muss, um eine homogene Reaktionsmischung zu erhalten.

[0006] Die radikalische Atom-Transfer-Polymerisation (ATRP) stellt eine Verbesserung der radikalischen Polymerisation dar. Bei der ATRP werden olefinisch ungesättigte Monomere mit einem Katalysator/Initiator-System, bestehend aus einem Metallkomplex als Katalysator z.B. $\text{CuBr} \cdot 2 \text{ Bipyridin}$ und einer Halogenverbindung als Initiator polymerisiert. Diese Methodik wird von Matyjaszewski et al. beschrieben. Matyjaszewski et al. untersuchten die

kontrollierte „lebende“ radikalische Atom-Transfer-Polymerisation von Styrol (J. Am.Chem.Soc. 119, 1997, 674–680) oder (Meth-)acrylaten mit verschiedenen Initiatorsystemen in organischen Lösemitteln (Macromolecules 31, 1998, 1527–1534; Macromolecules 32, 1999, 5772–5776) oder in Emulsion (Macromolecules 31, 1998, 5951–5954).

[0007] Nachteilig bei dieser Methode ist die Wasserunlöslichkeit der für die ATRP-Polymerisation verwendeten Metall/Ligand-Katalysatoren (Schwermetallkomplexe). Selbst beim Einsatz von wasserlöslichen Monomeren muß dann deshalb in Lösemittelgemischen gearbeitet werden, die überwiegend aus organischen Lösemitteln bestehen, um eine homogene Reaktionslösung zu erhalten. Außerdem ist bei der ATRP der Metallrückstand aus dem Katalysator (z.B. Kupfer) im Polymer oft sehr hoch, da diese oft in Substanz (Bulk) oder in organischer Lösung durchgeführt wird. Kupferhalogenide sind gesundheitlich bedenklich und beeinträchtigen darüber hinaus die Materialeigenschaften des Polymeren. Die verwendeten Schwermetallkomplexe sind in mehrfacher Hinsicht problematisch. Sie färben die erhaltenen Polymere stark, lassen sich nur schlecht entfernen und erlauben nicht den Einsatz von Monomeren mit freien Carbonsäuregruppen. In bauchemischen Produkten und Formulierungen sind (Blockco-)Polymere mit genau diesen Monomeren (Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure) wünschenswert, weshalb eine alternative Methode sehr von Vorteil wäre.

[0008] Die radikalische Polymerisation von Acrylaten, Methacrylaten und Vinylmonomeren in wässriger Lösung in Gegenwart von Cyclodextrinen ist bekannt. Ritter et al. untersuchten die freie radikalische Polymerisation von Cyclodextrin-komplexierten (Meth-)acrylaten in wässriger Lösung (Macromolecules 32, 1999, 5236–5239; DE-OS 195 33 269). In den Druckschriften EP-A 0896027, EP-A 0780401 sowie EP-A 0853092 werden die Emulsionspolymerisation bzw. Suspensionspolymerisation von Vinylverbindungen und/oder (Meth-)acrylaten in wässriger Lösung in Gegenwart von Cyclodextrinen beschrieben.

[0009] Die kontrollierte radikalische Polymerisation mit Radikalfängern (scavengers), wie beispielsweise N-oxiden (Nitroxyl-Radikalen) oder Triazolinyl-Radikalen in wässriger Lösung wurde durch die Zugabe von Cyclodextrinen verbessert. Hierbei wurde das Problem der Unlöslichkeit der olefinisch ungesättigten Monomeren und des Radikalfängers in wässriger Lösung behoben (DE-OS 100 27 744), wobei auf die Zugabe von Emulgatoren verzichtet werden kann.

[0010] Ebenso konnte die radikalische Atom-Transfer-Polymerisation (ATRP) in wässriger Lösung durch die Gegenwart von Cyclodextrinen verbessert werden. Olefinisch ungesättigte Monomere sowie die wasserunlöslichen Initiatoren und Metall-Ligand-Verbindungen konnten ohne Zusatz von Emulgatoren, Schutzkolloiden etc. oder organischen Colösern durch Zugabe von Cyclodextrinen in wasserlösliche Formen überführt und polymerisiert werden (DE-OS

100 27 746).

[0011] Beide oben beschriebenen Methoden setzen voraus, dass die Cyclodextrine äquimolar zu den Monomeren eingesetzt werden müssen. Aus diesem Grunde kann nur in wässrigen Lösungen gearbeitet werden, die sehr wenig (nur bis etwa 10 Gew.-%) Monomeren enthalten. Das macht diese beiden Varianten für großtechnische Prozesse im Tonnenmaßstab nicht praktikabel.

[0012] Außerdem sind bei der radikalischen ATRP in wässriger Lösung in Gegenwart von Cyclodextrinen die gleichen Nachteile zu nennen, wie bereits oben aufgeführt.

[0013] Kupferhalogenide sind gesundheitlich bedenklich, beeinträchtigen die Materialeigenschaften des Polymeren, färben die erhaltenen Polymere stark, lassen sich nur schlecht entfernen und erlauben nicht den Einsatz von Monomeren mit freien Carbonsäuregruppen.

[0014] Desweiteren ist die kontrollierte radikalische Polymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von 1,1-Diphenylethylen bekannt. Sato et al. untersuchte den Einfluss von 1,1-Diphenylethylen auf die radikalische Polymerisation von Di-n-butyliacetonat in Benzol (European Polymer Journal 37, 2001, 2055–2061). Nuyken et al. untersuchten den Mechanismus der „lebenden“ radikalischen Homopolymerisation von Styrol in Gegenwart von 1,1-Diphenylethylen in Substanz (Bulk), sowie die Blockcopolymerisation mit Methylmethacrylat (Macromol. Rapid. Comm. 22, 2001, 700–703). Nuyken et al. berichten auch über die Homo- und Blockcopolymerisation von wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen olefinisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von 1,1-Diphenylethylen in organischen Lösemitteln, in Wasser und in Substanz (Macromol. Symp. 177, 2002, 25–41).

[0015] Obige Methode ist jedoch nicht geeignet für Polymere mit sehr niedrigen Polydispersitäten, die im allgemeinen zwischen 2 und 3 liegen. Außerdem enthalten die Blockcopolymere eine erhebliche Menge an Homopolymer. Diese Methode ist auch für die Produktion im Tonnenmaßstab problematisch, da aus Gründen der Wärmeabfuhr eine Polymerisation in Substanz im Tonnenmaßstab nur sehr ungern durchgeführt wird. Bei Bulk-Polymerisationen kann die freiwerdende Wärme aus Viskositätsgründen sehr schlecht abgeführt werden und es besteht die Gefahr, dass die Reaktion durchgehen kann.

[0016] Ebenso ist die kontrollierte radikalische Polymerisation von Monomeren in Gegenwart eines radikalischen Initiators und einer Verbindung (A) der Formel $R_1R_2C=CR_3R_4$ wobei R_1 bis R_4 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, einen jeweils substituierten Alkylrest, Cycloalkylrest, einen unsubstituierten oder einen substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest darstellen können, aus den Offenlegungsschriften DE 100 29 695 A1, DE 100 29 697 A1, DE 198 58 708 A1, DE 198 60 011 A1, DE 199 09 803 A1, DE 199 61 063 A1 und DE 199 09 752 A1 be-

kannt.

[0017] Die in diesen Anmeldungen beschriebenen Verfahrensweisen werden stets im stark alkalischen Milieu in Gegenwart mindestens einer Base durchgeführt. Außerdem betragen die Initiator Mengen bis zu 50 Gew.-% bezogen auf die Monomerkomponente und der Anteil an der Verbindung (A) wird mit ebenfalls bis zu 50 Gew.-% bezogen auf die Monomerkomponente angegeben.

[0018] Das Reaktionsgemisch enthält 10 Gew.-% Wasser oder weniger und die Reaktion wird bei einem Druck zwischen 1 und 300 bar durchgeführt (DE 100 29 697 A1, DE 199 61 063 A1).

[0019] Die Polydispersitäten der Blockcopolymere liegen gemäß den angegebenen Beispielen in einem Bereich zwischen 1,5 und 4,2.

[0020] Gemäß den Beispielen werden Monomere und Verbindung (A) sowie der Initiator in wässriger Lösung separat und parallel über einen bestimmten Zeitraum in die Reaktionslösung zudosiert.

[0021] Die beschriebene Methode ist nicht geeignet zur Herstellung von Polymerlösungen in einem beliebigen pH-Bereich zwischen 1 und 14, weshalb saure oder pH-neutrale Polymerlösungen auf diese Weise nicht zugänglich sind. Die für bauchemische Produkte und Formulierungen interessanten (Blockco-)Polymere bzw. wässrigen (Blockco-)Polymerlösungen mit nicht neutralisierten (Meth-)acrylsäure- und/oder Maleinsäure-Einheiten sind nach diesem Verfahren nicht erhältlich. Außerdem machen die hohen Initiator- und Reglermengen einen großtechnischen Einsatz im Tonnenmaßstab aufgrund ihres Gefahrenpotentials nicht praktikabel und zudem sehr teuer. Darüber hinaus sind die beschriebenen Polymere mit einem hohen Rest an Zerfallsprodukten der Initiatoren und der Verbindung (A) belastet, die die Materialeigenschaften der Polymere bzw. wässrigen Polymerlösungen negativ beeinflussen.

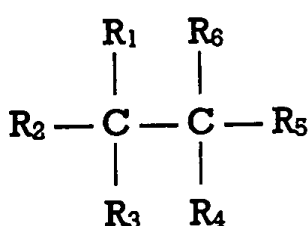
[0022] Schließlich sind die Polydispersitäten der beispielhaft beschriebenen Blockcopolymere sehr hoch, weshalb nur schwer von einer kontrollierten radikalischen Blockcopolymerisation gesprochen werden kann. Die in den Druckschriften erläuterte Verfahrensweise der kontinuierlichen Zugabe von Monomer und Initiator entspricht nicht den Kriterien einer kontrollierten „lebenden“ Polymerisation. Bei der letzteren sind anfänglich alle Initiatorradikale bzw. Monomerradikale vorhanden und gleichmäßig im Reaktionsraum verteilt. Alle Polymerketten werden dann gleichzeitig gestartet und jede Kette addiert bei irreversiblen Wachstumsschritten die gleiche Zahl von Monomermolekülen, wodurch praktisch keine Polymerisationsgradverteilung resultiert.

Aufgabenstellung

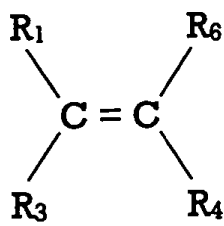
[0023] Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Homo-, Co- und Blockcopolymere durch kontrollierte radikalische Polymerisation in wässriger Lösung zu

entwickeln, welches die genannten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist, sondern ohne Zusatz von Emulgatoren, Schutzkolloiden oder organischen Colösern eine kontrollierte und umweltfreundliche Herstellung der entsprechenden Polymeren ermöglicht.

[0024] Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass man eine Monomer-Komponente (A), bestehend aus mindestens einem radikalisch polymerisierbaren Monomer, eine Initiator-Komponente (B), bestehend aus mindestens einem radikalischen Initiator, eine Polysaccharid-Komponente (C), bestehend aus mindestens einem cyclischen Polysaccharid(-Derivat) sowie eine Regler-Komponente (D), bestehend aus mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formeln (Ia) und/oder (Ib) in Gegenwart von Wasser umsetzt,



(Ia)



(Ib)

wobei R_1 bis R_6 jeweils Wasserstoff, einen ggf. substituierten C_1 - C_{20} -Alkylrest, C_3 - C_8 -Cycloalkylrest, C_7 - C_{34} -Aralkylrest oder aromatischen C_6 - C_{14} -Kohlenwasserstoffrest sowie R_2 und R_6 darüber hinaus Polymer-Reste mit einer mittleren Molekularmasse (Zahlenmittel) von 100 bis 50 000 Dalton bedeuten und mindestens zwei, höchstens aber vier der Reste R_1 bis R_6 einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest darstellen.

[0025] Es hat sich hierbei nämlich überraschenderweise gezeigt, dass man Homo-, Co- und Blockcopolymeren mit sehr engen Molekulargewichtsverteilungen erhält. Aufgrund der im Vergleich zum Stand der Technik deutlich geringeren Initiator- und Reglermengen enthalten die Polymere außerdem nur sehr geringe Mengen an Regler- und Initiator-Zerfallsprodukten, was ebenfalls nicht vorhersehbar war.

[0026] Beim Verfahren entsprechend der vorliegenden Erfindung wird eine Monomer-Komponente (A), eine Initiator-Komponente (B), eine Polysaccharid-Komponente (C) sowie eine Regler-Komponente (D) in wässriger Lösung umgesetzt.

[0027] Als Monomer-Komponente (A) können alle radikalisch umsetzbaren Monomere verwendet werden, die radikalisch homo- oder copolymerisierbar sind. Selbstverständlich können auch beliebige Gemische verschiedener hydrophiler und hydrophober Monomere eingesetzt werden.

[0028] Als Monomere (A) sind beispielsweise zu nennen:

C_1 - bis C_{20} -Alkyl- und Hydroxyalkylester von monoethylenisch ungesättigten C_3 bis C_{12} -Monocarbonsäuren

oder C_4 - bis C_{10} -Dicarbonsäuren, beispielsweise Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat (alle Isomere), Butylmethacrylat (alle Isomere), 2-Ethylhexylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat (alle Isomere), Butylacrylat (alle Isomere), 2-Ethylhexylacrylat, Isobornylacrylat, Benzylacrylat, Phenylacrylat, Stearylacrylat, Maleinsäurediethylester, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, weiterhin (Meth-)Acrylester von alkoxylierten C_1 - bis C_{20} -Alkoholen, die mit 2 bis 100 mol Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Mischungen hiervon umgesetzt sind; Benzylmethacrylat, Phenylmethacrylat, Stearylmethacrylat, Methacrylnitril, Acrylnitril, funktionalisierte Methacrylate; Acrylate und Styrole, ausgewählt unter Glycidylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat (alle Isomere), Hydroxybutylmethacrylat (alle Isomere), Cyclohexylmethacrylat, Cyclohexylacrylat, Hexylmethacrylat und Hexylacrylat (jeweils alle Isomere), Diethylaminoethylmethacrylat, Triethylenglycolmethacrylat, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäure, Glycidylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Triethylenglycolacrylat, Methacrylamid, N-tert.-Butylmethacrylamid, N-n-Butylmethacrylamid, N-Methylol-methacrylamid, N-Ethylolmethacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid, N-Butylacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-Ethylolacrylamid, Vinylbenzoesäure (alle Isomere), Diethylaminostyrol (alle Isomere), α -Methylvinylbenzoesäure (alle Isomere), Diethylamino- α -methylstyrol (alle Isomere), p-Methylstyrol, p-Vinylbezolsulfonsäure, Trimethoxysilylpropylmethacrylat, Triethoxysilylpropylmethacrylat, Tributoxysilylpropylmethacrylat, Diethoxymethylsilylpropylmethacrylat, Dibutoxymethylsilylpropylmethacrylat, Diisopropoxymethylsilylpropylmethacrylat, Dimethoxysilylpropylmethacrylat, Diethoxysilylpropylmethacrylat, Dibutoxysilylpropylmethacrylat, Diisopropoxysilylpropylmethacrylat, Trimethoxysilylpropylacrylat, Triethoxysilylpropylacrylat, Tributoxysilylpropylacrylat, Dimethoxymethylsilylpropylacrylat, Diethoxymethylsilylpropylacrylat, Dibutoxymethylsilylpropylacrylat, Diisopropoxymethylsilylpropylacrylat, Dimethoxysilylpropylacrylat, Diethoxysilylpropylacrylat, Dibutoxysilylpropylacrylat, Diisopropoxysilylpropylacrylat, Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylbromid, Vinylalkohol, Vinylether von C_1 - bis C_{20} -Alkoholen, Vinylether von alkoxylierten C_1 - bis C_{20} -Alkoholen und Vinylether von Polyalkylenoxiden wie Polyethylenoxid, Polypropylenoxid oder Polybutylenoxid, monoethylenisch ungesättigte C_3 - bis C_{12} -Monocarbonsäuren, deren Alkalimetallsalze und/oder Ammoniumsalze, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethylacrylsäure, Ethylacrylsäure, Allylessigsäure oder Vinyllessigsäure, weiterhin monoethylenisch ungesättigte C_4 - bis C_{10} -Dicarbonsäuren, deren Halbester, Anhydride, Alkalimetallsalze und/oder Ammoniumsalze, beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Methylenmalonsäure, Citraconsäure, Ma-

leinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid oder Methylmalonsäureanhydrid; weiterhin Sulfonsäuregruppen oder deren Salze, beispielsweise deren Alkalimetall- oder Ammoniumsalze enthaltende monoethylenisch ungesättigte Monomere, beispielsweise Allylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropane-sulfonsäure CAMPS), Methallylsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Acryl-3-sulfopropylester oder Methacrylsäure-3-sulfopropylester, weiterhin Phosphonsäuregruppen oder deren Salze, beispielsweise deren Alkalimetall- oder Ammoniumsalze enthaltende monoethylenisch ungesättigte Monomere, beispielsweise Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure oder Acrylamidoethylpropanphosphonsäure, weiterhin Amide und N-substituierte Amide von monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₁₂-Monocarbonsäuren oder C₄- bis C₁₀-Dicarbonsäuren, beispielsweise Acrylamid, N-Alkylacrylamide oder N,N-Dialkylacrylamide mit jeweils 1 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe wie N-Methylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid oder N-Octadecylacrylamid, Maleinsäuremonomethylhexylamid, Maleinsäuremonodecylamid, Diethylaminopropylmethacrylamid oder Acrylamidoglykolsäure; weiterhin Alkylamidoalkyl(meth)acrylate, beispielsweise Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Ethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat oder Dimethylaminopropylmethacrylat; weiterhin Vinylester, Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat oder Vinylbutyrat, wobei diese nach der Polymerisation auch verseift vorliegen können; weiterhin N-Vinylverbindungen, beispielsweise N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, 1-Vinylimidazol oder 1-Vinyl-2-methylimidazol; weiterhin Styrol oder dessen Derivate wie α -Methylstyrol, Inden, Dicyclopentadien. Monomere, die Amino- oder Imino-gruppen wie z.B. Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminopropylmethacrylamid oder Allylamin, Monomere, die quaternäre Ammoniumgruppen tragen, wie z.B. vorliegend als Salze, wie sie durch Umsetzung der basischen Aminofunktionen mit Säuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Ameisensäure oder Essigsäure erhalten werden, oder in quaternisierter Form (Beispiele geeigneter Quaternisierungsmittel sind Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid, Ethylchlorid oder Benzylchlorid), wie z.B. Dimethylaminoethylacrylat-hydrochlorid, Diallyldimethylammoniumchlorid, Dimethylaminoethylacrylatmethylchlorid, Dimethylaminoethylaminopropylmethacrylamidmethosulfat, Vinylpyridiniumsalze oder 1-Vinylimidazoliumsalze; Monomere, bei denen die Aminogruppen und/oder Ammoniumgruppen erst nach der Polymerisation und anschließender Hydrolyse freigesetzt werden, wie beispielsweise N-Vinylformamid oder N-Vinylacetamid, sowie Gemische aus zwei oder mehr vorstehend genannte Monomere.

[0029] Desweiteren wird beim erfindungsgemäßen Verfahren eine Initiator-Komponente (B), bestehend

aus mindestens einem radikalischen Initiator verwendet. Geeignete freie Radikalstarter umfassen Peroxidinitiatoren wie beispielsweise Wasserstoffperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, tert. Amylperoxyneodecanoat, tert. Butylperoxyneodecanoat, tert. Butylperoxypivalat, 2,5-Dimethyl-2,5-di(2-ethylhexanoylperoxy)hexan, tert. Amylperoxy-2-ethylhexanoat, tert. Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert. Amylperoxybenzoat, tert. Butylperoxybenzoat, oder Peroxodisulfate-Initiatoren wie Ammoniumperoxodisulfat, Natriumperoxodisulfat, Kaliumperoxodisulfat, Lithiumperoxodisulfat.

[0030] Geeignete Azo-Initiatoren sind beispielsweise 2,2'-Azobis(isobutyronitril), 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), 2,2'-Azobis(2-cyano-2-butan), Dimethyl-2,2'-azobisdimethylisobutyrat, 4,4'-Azobis(4-cyanopentansäure), 1,1'-Azobis(cyclohexan-1-carbonitril), 2-(tert.-Butylazo)-2-cyanopropan, 2,2'-Azobis[2-methyl-N-(1,1')-bis(hydroxymethyl)-2-hydroxyethyl]propionamid, 2,2'-Azobis(2-methyl-N-hydroxyethyl)propionamid, 2,2'-Azobis(N,N'-dimethylenisobutyramidin)dihydrochlorid, 2,2' Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis(N,N'-dimethylenisobutyramin), 2,2'-Azobis(2-methyl-N-[1,1'-bis(hydroxymethyl)ethyl]propionamid), 2,2'-Azobis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)propionamid], 2,2'-Azobis(isobutyramid)dihydrat, 2,2'-Azobis(2,2,4-trimethylpentan), 2,2'-Azobis(2-methylpropan), 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobis(2-cyclopropylpropionitril), 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril), (2-Carbamoylazo)isobutyronitril, 2-Phenylazo-4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril, 2,2'-Azobis(2-methyl-N-phenylpropionamidin)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis[N-(4-chlorophenyl)-2-methylpropionamidin]dihydrochlorid, 2,2'-Azobis[N-(4-hydroxyphenyl)-2-methylpropionamidin]dihydrochlorid, 2,2'-Azobis[N-(4-aminophenyl)-2-methylpropionamidin]tetrahydrochlorid, 2,2'-Azobis[2-methyl-N-(phenylmethyl)-propionamidin]dihydrochlorid, 2,2'-Azobis[2-methyl-N-2-propenylpropionamidin]dihydrochlorid, 2,2'-Azobis[N-(2-hydroxyethyl)-2-methylpropionamidin]dihydrochlorid, 2,2' Azobis[2-(5-methyl-2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid, 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid, 2,2'-Azobis[2-(4,5,6,7-tetrahydro-1H-1,3-diazepin-2-yl)propan]dihydrochlorid, 2,2'-Azobis[2-(5-hydroxy-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-yl)propan]dihydrochlorid, 2,2'-Azobis[2-[1-(2-hydroxyethyl)-2-imidazolin-2-yl]propan]dihydrochlorid, 2,2'-Azobis(2,4,4-trimethylpentan), 2,2'-Azobis(2-cyanopropanol), 2,2'-Azobis(2-cyclopropylpropionitril), 2,2' Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) und 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril). Bevorzugt werden Radikal-Initiatoren mit einer oder mehreren Azo- oder Peroxogruppen, die bei einer Zerfallstemperatur von 60 bis 90 °C eine Halbwertszeit von einer Stunde aufweisen, eingesetzt. Bei den Peroxid- und Azoinitiatoren kann es sich um symmetrische und unsymmetrische Verbindungen handeln.

[0031] Unsymmetrische Azoinitiatoren sind bei-

spielsweise Phenylazomethylmalonodinitril und Derivate davon. Die Phenyl-Gruppe kann dabei auch beliebige elektronenziehende und elektronenschiebende Substituenten tragen, wie z.B. einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 2 oder mehr C-Atomen, Cycloalkyl-, Alkohol-, Ether-, Polyether-, Amin-, Aralkylrest, einen substituierten, oder unsubstituierten aromatischen, heterocyclischen oder olefinischen Kohlenwasserstoff, ein Halogenatom, eine substituierte oder unsubstituierte, lineare oder verzweigte Alkenyl- oder Alkynylgruppe, $-C(O)R_7$, $-CR_7R_8-OR_9$, $-O-C(O)R_7$, $-CN$, $-OCN$, $-SCN$, $-O-C=NR_7$, $-S-C=NR_7$, $-O-CR_7R_8-CR_9R_{10}NR_{11}R_{12}$, $-N=C=O$, $-C=NR_7$, $-CR_7R_8-Hal$, $-C(S)R_7$, $-CR_7R_8-P(O)R_9R_{10}$, $-CR_7R_8-PR_9R_{10}$, $-CR_7R_8-NR_9R_{10}$, $-CR_7R_8(OR_9)(OR_{10})$, $-CR_7R_8(OR_9)(NR_{10})$, $-CR_7R_8(NR_9)(NR_{10})$, eine Säureanhydrid-, Acetal-, Ketalgruppe, $-SO_2R_7$, eine Amidgruppe, $-NR_7C(S)NR_8$, $-NR_7C(S)-OR_8$, $-N=C=S$, $-NO_2$, $-C=N-OH$, $-N(R_7)=NR_8$, $-PR_7R_8R_9$, $-OSiR_7R_8R_9$ oder $-SiR_7R_8R_9$ ist, wobei R_7 bis R_{12} jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder eine radikalstabilisierende und/oder sterisch anspruchsvolle Gruppe ausgewählt aus vorstehend aufgeführten Substituenten sind. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden als Azo- und Peroxidinitiatoren wasserlösliche Verbindungen eingesetzt.

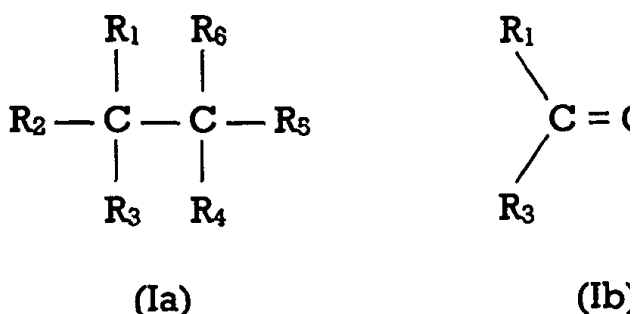
[0032] Ein Reduktionsmittel, wie etwa ein Bisulfit, einschließlich eines Alkalimetallbisulfits, -hydrosulfits und -hyposulfits, und Natriumformaldehydsulfoxylat oder ein reduzierender Zucker, wie etwa Ascorbinsäure, können in Kombination mit dem Starter zur Bildung eines Redoxsystems verwendet werden. Die Menge an Initiator-Komponente liegt vorzugsweise bei 0,01 mol.-% bis 10 mol.-% des zugegebenen Monomers und in einem Redoxsystem wird ein bevorzugter Bereich von 0,01 mol.-% bis 10 mol.-% des Reduktionsmittels eingesetzt. Außerdem können im Rahmen der vorliegenden Erfindung noch zusätzliche Übergangsmetallkatalysatoren, wie etwa Eisen-salze, verwendet werden.

[0033] Weiterhin wird im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens mindestens eine Komponente (C) bestehend aus einem cyclischen Polysaccharid-Derivat eingesetzt. Als cyclische Polysaccharide werden vorzugsweise Cyclodextrine verwendet. Das sind Cycloamylosen mit 1,4-verknüpften Glucose-Einheiten, wie sie beim Abbau von Stärke durch Bacillus mace-rans oder Bacillus circulars unter Einwirkung von Cyclodextringlycosyltransferase entstehen, z.B. Cyclohexa-, Cyclohepta- oder Cyclooctaamylosen mit 6, 7 oder 8 cyclisch verknüpften Glucoseeinheiten (α -, β -, γ -Cyclodextrin). Die für die Herstellung von Regler-Komponente (D)/Polysaccharid-Komponente (C)-Komplexen und Initiator-Komponente (B)/Polysaccharid-Komponente (C)-Komplexen verwendeten Cyclodextrine können z.B. substituierte oder unsubstituierte Cyclodextrine sowie deren Ester, Alkylether, Hydroxyalkylether, Alkoxy-carbonylalkylether und Carboxyalkylether oder deren Salze sein, wobei die Alkylreste 1 bis 30 C-Atome aufweisen. Geeignete

Carbonsäurekomponenten für die Cyclodextrinester sind Aryl-, Aralkyl- und Alkylcarbonsäuren, bevorzugt Aralkyl- und Alkylcarbonsäuren, besonders bevorzugt Alkylcarbonsäuren. Bevorzugte Alkylreste sind solche mit 2 bis 30 C-Atomen, insbesondere mit 2 bis 18 C-Atomen und Arylreste mit 6 bis 14 C-Atomen. Die Mono-, Di- oder Triether bzw. Mono-, Di-, Triester oder Monoesterdiether werden in der Regel durch Veretherung von α -, β - und γ -Cyclodextrinen mit Alkylierungsmitteln wie beispielsweise Dimethylsulfat oder Alkylhalogeniden mit 1 bis 30 C-Atomen und/oder Veresterung mit z.B. Essigsäure, höheren Carbonsäuren (Fettsäuren) oder Bernsteinsäure erhalten.

[0034] Als Alkylkomponente für die Cyclodextrinalkylether, -hydroxyalkylether, -alkoxy-carbonylalkylether und -carboxyalkylether kommen insbesondere lineare oder verzweigte, gegebenenfalls substituierte Alkylgruppen mit 1 bis 30 C-Atomen, bevorzugt mit 2 bis 24 C-Atomen, besonders bevorzugt mit 2 bis 18 C-Atomen in Frage. Bevorzugte Cyclodextrine sind α -, β - und γ -Cyclodextrin, teilweise oder vollständig acetyliertes, methyliertes, hydroxyliertes und succinyliertes α -, β - und γ -Cyclodextrin, sowie gemischt methyliert und acetylierte von β -Cyclodextrine. Als besonders bevorzugt sind β -Cyclodextrin, 2,6-Dimethyl- β -Cyclodextrin und (2-Hydroxy)-propyl- β -Cyclodextrin anzusehen.

[0035] Weiterhin wird im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Regler-Komponente (D), bestehend aus mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (Ia) und/oder (Ib) eingesetzt,



wobei R_1 bis R_6 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, einen C_1 - C_{20} -Alkylrest, Cycloalkylrest, C_7 - C_{34} -Aralkylrest, ggf. substituierten aromatischen C_6 - C_{14} -Kohlenwasserstoffrest darstellen, mit der Vorgabe, dass mindestens 2, höchstens aber 4 der Reste R_1 bis R_6 einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest darstellen.

[0036] Der aromatische Kohlenwasserstoff-Rest kann dabei auch beliebige elektronenziehende und elektronenschiebende Substituenten tragen, wie z.B. einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, Cycloalkyl-, Alkohol-, Ether-, Polyether-, Amin-, Aralkylrest, einen substituierten, oder unsubstituierten aromatischen, heterocyclischen oder olefinischen Kohlenwasserstoff, ein Halogenatom, eine substituierte oder unsubstituierte, lineare oder verzweigte Alkenyl- oder Alkynylgruppe,

$-C(O)R_7$, $-CR_7R_8-OR_9$, $-O-C(O)R_7$, $-CN$, $-OCN$, $-SCN$, $-O-C=NR_7$, $-S-C=NR_7$, $-O-CR_7R_8-CR_9R_{10}NR_{11}R_{12}$, $-N=C=O$, $-C=NR_7$, $-CR_7R_8-Hal$, $-C(S)R_7$, $-CR_7R_8-P(O)R_9R_{10}$, $-CR_7R_8-PR_9R_{10}$, $-CR_7R_8-NR_9R_{10}$, $-CR_7R_8(OR_9)(OR_{10})$, $-CR_7R_8(OR_9)(NR_{10})$, $-CR_7R_8(OR_9)(NR_{10})$, eine Säureanhydrid-, Acetal-, Ketalgruppe, $-SO_2R_7$, eine Amidgruppe, $-NR_7C(S)NR_8$, $-NR_7C(S)-OR_8$, $-N=C=S$, $-NO_2$, $-C=N-OH$, $-N(R_7)=NR_8$, $-PR_7R_8R_9$, $-OSiR_7R_8R_9$ oder $SiR_7R_8R_9$ ist, wobei R_7 bis R_{12} jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder eine radikalstabilisierende und/oder sterisch anspruchsvolle Gruppe ausgewählt aus vorstehend aufgeführten Substituenten sind.

[0037] R_2 und R_5 können Polymer-Reste mit einer mittleren Molekularmasse (Zahlenmittel) von 100 bis 50 000 Dalton, insbesondere 200 bis 5 000 Dalton, sein. Als Polymere-Reste R_2 und R_5 sind beispielsweise zu nennen: Polyethen, Polypropylen, Polybuten, Polyisobuten, Polyalkylenglykole, aliphatische oder aromatische Polyester, Polycaprolactone, Polycarbonate, Alkydharze, Polyepoxide, Polymethacrylate, Polyacrylate, Polydimethylsiloxane und Polyurethane.

[0038] Bevorzugt werden als Komponente (D) 1, 1,2,2-Tetraphenyl-1,2-dicyanoethan, 1,1,2,2-Tetraphenyl-1,2-diphenoxyethan, 1,1,2,2-Tetraphenyl-1,2-bis(trimethylsiloxy)ethan eingesetzt.

[0039] Besonders bevorzugt werden 1,1,2,2-Tetraphenylethan-Derivate eingesetzt, die polymere Reste R_2 und R_5 aus Polyethylenglycol und/oder Polypropylenglycol tragen und 1,1-Diphenylethylen.

[0040] Die Einsatzmengen bzgl. der erfindungswesentlichen Komponente (A) bis (D) können in weiten Grenzen variiert werden, doch hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, dass beim erfindungsgemäßen Verfahren 5 bis 90 Gew.-% der Monomer-Komponente (A), 0,01 bis 30 Gew.-% der Initiator-Komponente (B), 0,01 bis 30 Gew.-% der Polysaccharid-Komponente (C), 0,01 bis 30 Gew.-% der Regler-Komponente (D) sowie als Rest Wasser eingesetzt werden.

[0041] Die Polymerisation der wasserlöslichen und wasserunlöslichen Monomere erfolgt nach Rrt der Lösungs-, Fällungs- oder Emulsionspolymerisation in wässriger Lösung, wobei die Lösungspolymerisation als bevorzugt anzusehen ist. Die Polymerisation kann als Batch-, semi-kontinuierliche oder kontinuierliche Reaktion durchgeführt werden. Die Polymerisation kann hierbei auch als Teil einer sequentiellen Polymerisation ausgeführt werden.

[0042] Die Lösungs- oder Fällungspolymerisation der Monomeren erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 20 bis 100 °C. Im Falle des Azo- bzw. Persulfatsystems liegt die Temperatur vorzugsweise im Bereich 60 °C bis 90 °C. Im Falle des Redoxsystems liegt die Temperatur vorzugsweise im Bereich von 20 °C bis 70 °C. Vorzugsweise werden Monomer-Komponente (A), Polysaccharid-Komponente (C), Regler-Komponente (D) und Wasser im Reaktionsgefäß

vorgelegt und die Polymerisation durch Zugabe der Initiator-Komponente (B) bzw. eines Komplexes von Initiator-Komponente (B) und Polysaccharid-Komponente (C) gestartet. Wasserunlösliche Initiator-Komponenten (B) und Regler-Komponenten (D) werden als Komplexe mit der Polysaccharid-Komponente (C) in wässrige Lösung gebracht.

[0043] Bei der Synthese von Blockcopolymeren werden zunächst der erste Teil der Monomer-Komponente (A), die Polysaccharid-Komponente (C) und die Regler-Komponente (D) in wässriger Lösung im Reaktionsgefäß vorgelegt, die Polymerisation durch Zugabe der Initiator-Komponente (B) bzw. eines Komplexes von Komponente (B) und Komponente (C) gestartet. Nach vollständigem Umsatz des ersten Teils der Monomer-Komponente (A) wird der zweite Teil der Monomer-Komponente (A) kontinuierlich oder auf einmal zugegeben. Nach vollständigem Umsatz des zweiten Teils kann weiteres Monomer (A) zugegeben oder die Polymerisation durch Abkühlen der Polymerisationslösung beendet werden.

[0044] Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung möglich, wasserunlösliche Komponenten durch folgende Komplexierungsschritte quasi in Lösung zu bringen:

1. Ggf. Komplexieren der Monomer-Komponente (A) mit geringer Wasserlöslichkeit mit einem cyclischen Polysaccharid-Derivat (C), das einen hydrophoben Hohlraum aufweist, in den das wasserunlösliche Monomer hineinpasst.
2. Komplexieren der Initiator-Komponente (B) mit geringer Wasserlöslichkeit mit einem cyclischen Polysaccharid-Derivat (C), das einen hydrophoben Hohlraum aufweist, in den der wasserunlösliche Initiator hineinpasst.
3. Komplexieren der Regler-Komponente (D) mit einem cyclischen Polysaccharid-Derivat (C), das einen hydrophoben Hohlraum aufweist, in den die Regler-Komponente (D) hineinpasst.

[0045] Monomer-Komponente (A) mit geringer Wasserlöslichkeit können, müssen aber nicht mit einem cyclischen Polysaccharid-Derivat komplexiert werden. Wasserlösliche Monomere brauchen nicht mit einem cyclischen Polysaccharid-Derivat (C) komplexiert werden. Desweiteren kann die Regler-Komponente (D) mit einem geeigneten cyclischen Polysaccharid-Derivat (C) komplexiert werden. Falls ein wasserunlöslicher Radikal-Initiator (8) verwendet wird, sollte dieser mit einem geeigneten cyclischen Polysaccharid-Derivat (C) komplexiert werden.

[0046] Die wasserunlösliche Regler-Komponente (D) kann mit einem cyclischen Polysaccharid-Derivat (C) mit hydrophobem Hohlraum folgendermaßen komplexiert werden:

- a) das cyclische Polysaccharid-Derivat (C) mit hydrophobem Hohlraum kann mit der wasserunlöslichen Regler-Komponente (D) einzeln vermischt werden und die komplexierte Mischung zusammen mit den anderen (ggf. komplexierten) Reak-

tanden in das Reaktionsgefäß eingebracht werden, oder

b) das cyclische Polysaccharid-Derivat (C) mit hydrophobem Hohlraum kann vor, während oder nachdem die Reaktandenmischung zugegeben wurde, in das Reaktionsgefäß eingebracht werden.

[0047] Das Molverhältnis der Polysaccharid-Komponente (C) mit hydrophobem Hohlraum, das mit der Regler-Komponente (D) komplexiert ist, hängt von der Art des cyclischen Polysaccharid-Derivates (C) mit hydrophobem Hohlraum ab. Das Molverhältnis der Polysaccharid-Komponente (C) mit hydrophobem Hohlraum zu Regler-Komponente (D) beträgt insbesondere 100:1 bis 1:100, vorzugsweise 10:1 bis 1:10 und besonders bevorzugt 2:1 bis 1:2.

[0048] Die wasserunlösliche Initiator-Komponente (B) kann mit dem cyclischen Polysaccharid-Derivat (C) mit hydrophobem Hohlraum folgendermaßen komplexiert werden:

a) das cyclische Polysaccharid-Derivat (C) mit hydrophobem Hohlraum kann mit der wasserunlöslichen Initiator-Komponente (B) einzeln vermischt werden und die komplexierte Mischung zusammen mit den anderen (ggf. komplexierten) Reaktanden in das Reaktionsgefäß eingebracht werden, oder

b) das cyclische Polysaccharid-Derivat (C) mit hydrophobem Hohlraum kann vor, während oder nachdem die Reaktandenmischung zugegeben wurde, in das Reaktionsgefäß eingebracht werden.

[0049] Das Molverhältnis der Polysaccharid-Komponente (C) mit hydrophobem Hohlraum, das mit der Initiator-Komponente (B) komplexiert ist, hängt von der Art des cyclischen Polysaccharid-Derivates (C) mit hydrophobem Hohlraum ab. Das Molverhältnis der Polysaccharid-Komponente (C) mit hydrophobem Hohlraum zur Initiator-Komponente (B) beträgt insbesondere 100:1 bis 1:100, vorzugsweise 10:1 bis 1:10 und besonders bevorzugt 2:1 bis 1:2.

[0050] Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich hierbei folgendermaßen zusammenfassen:

- Die entsprechend hergestellten Polymere weisen eine enge Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n von 1,1–2,0 auf.
- Durch entsprechende Auswahl an Monomer-Komponenten (A) und ggf. aufeinanderfolgende Zugabe von verschiedenen Monomer-Komponenten (A) können sowohl unverzweigte und verzweigte Homound Copolymere als auch Blockpolymere hergestellt werden.
- Die erfindungsgemäß hergestellten Blockcopolymere sind weitgehend frei von Homopolymeren.
- Die Polymerisation kann in einem beliebigen pH-Bereich durchgeführt werden.
- Die Polymerisation kann mit handelsüblichen

wasserunlöslichen Azo-Initiatoren wie 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) oder 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) durchgeführt werden, die kostengünstiger sind und eine deutlich niedrigere Zerfallstemperatur aufweisen als wasserlösliche Azoinitiatoren.

– Die kontrollierte radikalische Polymerisation in wässriger Lösung kann im Tonnenmaßstab betrieben werden, da die freiwerdende Reaktionswärme problemlos über das Lösemittel Wasser abgeführt werden kann.

– Im Gegensatz zum Stand der Technik wird nicht mit N-oxiden (Nitroxyl-Verbindungen), Triazoliny-Verbindungen oder Kupfer-Halogen-Verbindungen gearbeitet, die giftig sind, im Polymer verbleiben und dessen Eigenschaften negativ beeinflussen.

– Im Vergleich zum Stand der Technik wird mit deutlich niedrigen Initiator- und Reglermengen gearbeitet, weshalb die erfindungsgemäß hergestellten Polymere nur geringe Mengen an Zerfallsprodukten von Initiator und Regler enthalten.

[0051] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymere können als Bindemittel für einkomponentige und zweikomponentige Beschichtungen, Dichtstoffe, Klebstoffe, Lacke oder Membranen, Sportbodenbeläge und Versiegelungen für die Oberflächen von mineralischen Baustoffen wie Beton, Gips, Zement, sowie Glas, Holz, Papier, Metall oder Kunststoff, eingesetzt werden.

[0052] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymere eignen sich auch hervorragend als Zusatzmittel für wässrige Suspensionen anorganischer und organischer Feststoffe, insbesondere auf der Basis von mineralischen oder bituminösen Bindemitteln wie Zement, Gips, Kalk, Anhydrit, oder sonstigen Calciumsulfatbasierenden Baustoffen, oder auf Basis von pulverförmigen Dispersionsbindemitteln, wobei sie in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des mineralischen Bindemittels eingesetzt werden. Aber auch in den Bereichen keramische Massen, Feuerfestmassen sowie Ölfeldbaustoffe können die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymere ausgezeichnet eingesetzt werden.

[0053] Die Applikation der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymere und der daraus hergestellten bauchemischen Produkte erfolgt mit den aus der Beschichtungstechnologie bekannten Methoden, wie z.B. Fluten, Gießen, Rakeln, Spritzen, Streichen, Tauchen, Walzen.

[0054] Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen.

Ausführungsbeispiel

[0055] Die Bestimmung der Molekularmassen erfolgte mittels

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Anlage: Waters Alliance 2690

Eluent: 80 Gew.-% 0,05 m Ammoniumformiat-Lsg, 20 Gew.-% Acetonitril

Säulen: Shodex OH PAC 804 HQ, Shodex OH PAC 802,5 HQ

Kalibrierung: gegen Polyethylenoxid-Standards

[0056] Zur Bestimmung der Blockstruktur wurde jeweils nach der Polymerisation des 1. Monomers eine Probe entnommen und mittels GPC die Molekularmasse und die Polydispersität bestimmt, dann erfolgte die Zugabe des 2. Monomers und anschließend die Bestimmung der Molekularmasse und Polydispersität des Blockcopolymers.

Beispiel 1

Synthese von Poly(2-hydroxyethylmethacrylat)

[0057] 0,29 g (1,6 mmol) 1,1-Diphenylethylen wurden in 20 g einer wässrigen Lösung bestehend aus 17,68 g destilliertem Wasser und 2,32 g (1,6 mmol) hydroxypropyliertem β -Cyclodextrin (hp- β -CD, CavaSol® W7 HP, Wacker-Chemie GmbH, München, Deutschland) unter starkem Rühren oder Ultraschall innerhalb von 30 Minuten klar und homogen gelöst. Obige Lösung, 150 g dest. Wasser und 70 g (538 mmol) 2-Hydroxyethylmethacrylat wurden auf 85 °C erhitzt. Durch einen Tropftrichter wurden dann innerhalb von 1 Minute 1,10 g (4,8 mmol) Ammoniumperoxodisulfat in 10 g dest. Wasser gelöst zugegeben. Der Ansatz wurde anschließend 5 Stunden auf 90 °C gehalten.

[0058] Man erhielt eine klare orangefarbene wässrige Lösung von Poly(2-hydroxyethylmethacrylat) mit $M_w = 5200$ g/mol und einer Polydispersität von 1,21.

Beispiel 2

Synthese von Poly(acrylsäure-b-methylmethacrylat)

[0059] 0,40 g (2,2 mmol) 1,1-Diphenylethylen wurden in 20 g einer wässrigen Lösung bestehend aus 17,05 g destilliertem Wasser und 2,95 g (2,2 mmol) methyliertem β -Cyclodextrin (m- β -CD, CavaSol® W7 M, Wacker-Chemie GmbH, München, Deutschland) unter starkem Rühren oder Ultraschall innerhalb von 30 Minuten klar und homogen gelöst.

[0060] Obige Lösung, 165 g dest. Wasser und 9,81 g 25%-ige Ammoniak-Lösung wurden auf 85 °C erhitzt. Parallel wurden dann innerhalb von 3 Minuten 40 g (555 mmol) Acrylsäure und 1,27 g (5,6 mmol) Ammoniumperoxodisulfat in 10 g dest. Wasser gelöst zugegeben. Der Ansatz wurde anschließend 5 Stunden auf 90 °C gehalten. Danach wurde 1 g der Reaktionslösung für die GPC entnommen. Man erhielt eine klare orangefarbene wässrige Lösung von Polyacrylsäure mit $M_w = 23200$ g/mol und einer Polydispersität von 1,33.

[0061] Zu diesem Ansatz wurden dann 10 g Methyl-

methacrylat (100 mmol) zugegeben und weitere 5 Stunden bei 90 °C gehalten.

[0062] Man erhielt eine leicht disperse orangefarbene wässrige Lösung von Poly(acrylsäure-b-methylmethacrylat) mit $M_w = 28900$ g/mol und einer Polydispersität von 1,47.

Beispiel 3

Synthese von Poly[acrylsäure-b-(2-hydroxyethylmethacrylat)]

[0063] 0,56 g (3,1 mmol) 1,1-Diphenylethylen wurden in 20 g einer wässrigen Lösung bestehend aus 15,5 g destilliertem Wasser und 4,50 g (2,2 mmol) hydroxypropyliertem β -Cyclodextrin (hp- β -CD, CavaSol® W7 HP, Wacker-Chemie GmbH, München, Deutschland) unter starkem Rühren oder Ultraschall innerhalb von 30 Minuten klar und homogen gelöst.

[0064] Obige Lösung, 130 g dest. Wasser und 10,38 g 25%-ige Ammoniak-Lösung wurden auf 85 °C erhitzt. Parallel wurden dann innerhalb von 3 Minuten 50 g (694 mmol) Acrylsäure und 2,49 g (6,2 mmol) Di-lauroylperoxid in 10 g dest. Wasser suspendiert zugegeben. Der Ansatz wurde anschließend 5 Stunden auf 90 °C gehalten. Danach wurde 1 g der Reaktionslösung für die GPC entnommen. Man erhielt eine klare gelbe wässrige Lösung von Polyacrylsäure mit $M_w = 15800$ g/mol und einer Polydispersität von 1,39.

[0065] Zu diesem Ansatz wurden dann 22 g 2-Hydroxyethylmethacrylat (169 mmol) zugegeben und weitere 5 Stunden bei 90 °C gehalten.

[0066] Man erhielt eine klare orangefarbene wässrige Lösung von Poly[acrylsäure-b-(2-hydroxyethylmethacrylat)] mit $M_w = 21400$ g/mol und einer Polydispersität von 1,54.

Beispiel 4

Synthese von Poly[(2-hydroxyethylmethacrylat)-b-acrylsäure]

[0067] 0,27 g (1,5 mmol) 1,1-Diphenylethylen wurden in 20 g einer wässrigen Lösung bestehend aus 18,03 g destilliertem Wasser und 1,97 g (1,5 mmol) methyliertem β -Cyclodextrin (m- β -CD, CavaSol® W7 M, Wacker-Chemie GmbH, München, Deutschland) unter starkem Rühren oder Ultraschall innerhalb von 30 Minuten klar und homogen gelöst.

[0068] Obige Lösung, 160 g dest. Wasser, 0,73 g 25%-ige Ammoniak-Lösung und 35 g (269 mmol) 2-Hydroxyethylmethacrylat wurden auf 85 °C erhitzt. Sodann wurden 0,57 g (3 mmol) 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) zur Reaktionslösung zugegeben. Der Ansatz wurde anschließend 5 Stunden auf 90 °C gehalten. Danach wurde 1 g der Reaktionslösung für die GPC entnommen. Man erhielt eine klare orangefarbene wässrige Lösung von Poly(2-hydroxyethylmethacrylat) mit $M_w = 7600$ g/mol und einer Polydispersität von 1,59.

[0069] Zu diesem Ansatz wurden dann 6,13 g 25%-ige Ammoniak-Lösung und 25 g (347 mmol) Acrylsäure zugegeben und weitere 5 Stunden bei 90 °C gehalten.

[0070] Man erhielt eine klare dunkel orangefarbene wässrige Lösung von Poly[(2-hydroxyethylmethacrylat)-b-acrylsäure) mit $M_w = 14900$ g/mol und einer Polydispersität von 1,71.

Beispiel 5

Synthese von Poly(methacrylsäure-b-styrol)

[0071] 0,40 g (2,2 mmol) 1,1-Diphenylethylen wurden in 20 g einer wässrigen Lösung bestehend aus 16,84 g destilliertem Wasser und 3,16 g (2,2 mmol) hydroxypropyliertem β -Cyclodextrin (hp- β -CD, CavaSol® W7 HP, Wacker-Chemie GmbH, München, Deutschland) unter starkem Rühren oder Ultraschall innerhalb von 30 Minuten klar und homogen gelöst.

[0072] Obige Lösung, 135 g dest. Wasser und 9,24 g 25%-ige Ammoniak-Lösung wurden auf 85 °C erhitzt. Parallel wurden dann innerhalb von 3 Minuten 45 g (523 mmol) Methacrylsäure und 1,06 g (4,4 mmol) Natriumperoxodisulfat in 10 g dest. Wasser gelöst zugegeben. Der Ansatz wurde anschließend 5 Stunden auf 90 °C gehalten. Danach wurde 1 g der Reaktionslösung für die GPC entnommen. Man erhielt eine klare gelbliche wässrige Lösung von Polymethacrylsäure mit $M_w = 21500$ g/mol und einer Polydispersität von 1,34.

[0073] Zu diesem Ansatz wurden dann 11 g Styrol (106 mmol) zugegeben und weitere 5 Stunden bei 90 °C gehalten.

[0074] Man erhielt eine leicht disperse orangefarbene wässrige Lösung von Poly(methacrylsäure-b-styrol) mit $M_w = 25300$ g/mol und einer Polydispersität von 1,49.

Beispiel 6

Synthese von Poly[(2-hydroxyethylmethacrylat)-b-styrol]

[0075] 0,71 g (1,8 mmol) 1,1,2,2-Tetraphenyl-1,2-dicyanoethan wurden in 20 g einer wässrigen Lösung bestehend aus 17,34 g destilliertem Wasser und 2,66 g (2,2 mmol) hydroxypropyliertem β -Cyclodextrin (hp- β -CD, CavaSol® W7 HP, Wacker-Chemie GmbH, München, Deutschland) unter starkem Rühren oder Ultraschall innerhalb von 30 Minuten klar und homogen gelöst. Obige Lösung, 125 g dest. Wasser und 60 g (461 mmol) 2-Hydroxyethylmethacrylat wurden auf 85 °C erhitzt. Sodann wurden 0,71 g (3,7 mmol) 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) zur Reaktionslösung zugegeben. Der Ansatz wurde anschließend 5 Stunden auf 90 °C gehalten.

[0076] Danach wurde 1 g der Reaktionslösung für die GPC entnommen. Man erhielt eine klare gelbliche wässrige Lösung von Poly(2-hydroxyethylme-

thacrylat) mit $M_w = 5500$ g/mol und einer Polydispersität von 1,45.

[0077] Zu diesem Ansatz wurden dann 10 g Styrol (96 mmol) zugegeben und weitere 5 Stunden bei 90 °C gehalten.

[0078] Man erhielt eine leicht disperse orangefarbene wässrige Lösung von Poly[(2-hydroxyethylmethacrylat)-b-styrol] mit $M_w = 6400$ g/mol und einer Polydispersität von 1,62.

Beispiel 7

Synthese von Poly(methacrylsäure-b-methylmethacrylat)

[0079] 6 g (16,4 mmol) 1,1,2,2-Tetraphenyl-1,2-ethandiol werden mit 5,70 g (32,8 mmol) Toluoldiisocyanat in einem Lösemittelgemisch aus 25 g Methylthylketon und 25 g Toluol bei 80 °C 5 Stunden umgesetzt. Anschließend werden 5,3 g (32,2 mmol) Triethylenglycolmonomethylether zugegeben und bei 80 °C gehalten, bis der NCO-Gehalt auf 0 abgefallen ist. Das Lösemittelgemisch wird entfernt und man erhält ein hellbraunes kristallines Produkt.

[0080] 3,33 g (3,2 mmol) des synthetisierten kristallinen Urethan-Adduktes wurden in 20 g einer wässrigen Lösung bestehend aus 15,75 g destilliertem Wasser und 4,25 g (3,2 mmol) methyliertem β -Cyclodextrin (m- β -CD, CavaSol® W7 M, Wacker-Chemie GmbH, München, Deutschland) unter starkem Rühren oder Ultraschall innerhalb von 30 Minuten klar und homogen gelöst.

[0081] Obige Lösung, 140 g dest. Wasser und 11,30 g 25%-ige Ammoniak-Lösung wurden auf 85 °C erhitzt. Parallel wurden dann innerhalb von 3 Minuten 55 g (639 mmol) Methacrylsäure und 1,29 g (5,4 mmol) Natriumperoxodisulfat in 10 g dest. Wasser gelöst zugegeben. Der Ansatz wurde anschließend 5 Stunden auf 90 °C gehalten. Danach wurde 1 g der Reaktionslösung für die GPC entnommen. Man erhielt eine klare gelbliche wässrige Lösung von Polymethacrylsäure mit $M_w = 17400$ g/mol und einer Polydispersität von 1,38.

[0082] Zu diesem Ansatz wurden dann 16 g Methylmethacrylat (160 mmol) zugegeben und weitere 5 Stunden bei 90 °C gehalten.

[0083] Man erhielt eine leicht disperse gelbliche wässrige Lösung von Poly(methacrylsäure-b-methylmethacrylat) mit $M_w = 21100$ g/mol und einer Polydispersität von 1,55.

Beispiel 8

Synthese von Poly[(methyl polyethylenglycol-350-methacrylat)-b-(n-butylacrylat)]

[0084] 1,16 g (1,1 mmol) des synthetisierten kristallinen Urethan-Adduktes aus Beispiel 7 wurden in 20 g einer wässrigen Lösung bestehend aus 18,4 g destilliertem Wasser und 1,6 g (1,1 mmol) hydroxypro-

pyliertem β -Cyclodextrin (hp- β -CD, Cavasol® W7 HP, Wacker-Chemie GmbH, München, Deutschland) unter starkem Rühren oder Ultraschall innerhalb von 30 Minuten klar und homogen gelöst.

[0085] Obige Lösung und 160 g Best. Wasser wurden auf 85 °C erhitzt. Parallel wurden dann innerhalb von 3 Minuten 60 g (171 mmol) Methylpolyethylenglycol-350-methacrylat und 0,35 g (1,5 mmol) Ammoniumperoxodisulfat in 10 g dest. Wasser gelöst zugegeben. Der Ansatz wurde anschließend 5 Stunden auf 90 °C gehalten. Danach wurde 1 g der Reaktionslösung für die GPC entnommen. Man erhielt eine klare farblose wässrige Lösung von Poly(MPEG-350-MA) mit $M_w = 26500$ g/mol und einer Polydispersität von 1,40.

[0086] Zu diesem Ansatz wurden dann 12 g n-Butylacrylat (94 mmol) zugegeben und weitere 5 Stunden bei 90 °C gehalten.

[0087] Man erhielt eine leicht disperse gelbliche wässrige Lösung von Poly[(methyl polyethylenglycol-350-methacrylat)-b-(n-butylacrylat)] mit $M_w = 30700$ g/mol und einer Polydispersität von 1,58.

Beispiel 9

Synthese von Poly[(methyl polyethylenglycol-500-methacrylat)-b-(2-hydroxyethylmethacrylat)]

[0088] 6 g (16,4 mmol) 1,1,2,2-Tetraphenyl-1,2-ethandiol werden mit 3,90 g (32,8 mmol) Phenylisocyanat in 50 g Aceton bei 50 °C 3 Stunden umgesetzt, bis der NCO-Gehalt auf 0 abgefallen ist. Anschließend wird das Aceton entfernt und man erhält ein weißes kristallines Produkt.

[0089] 0,51 g (0,843 mmol) des synthetisierten kristallinen Urethan-Adduktes wurden in 20 g einer wässrigen Lösung bestehend aus 18,88 g destilliertem Wasser und 1,12 g (0,843 mmol) hydroxypropyliertem β -Cyclodextrin (hp- β -CD, Cavasol® W7 HP, Wacker-Chemie GmbH, München, Deutschland) unter starkem Rühren oder Ultraschall innerhalb von 30 Minuten klar und homogen gelöst.

[0090] Obige Lösung, 150 g dest. Wasser und 60 g (120 mmol) Methylpolyethylenglycol-500-methacrylat wurden auf 85 °C erhitzt. Durch einen Tropftrichter wurden dann innerhalb von 3 Minuten 0,27 g (1,2 mmol) Ammoniumperoxodisulfat in 10 g dest. Wasser gelöst zugetropft. Der Ansatz wurde anschließend 5 Stunden auf 90 °C gehalten. Danach wurde 1 g der Reaktionslösung für die GPC entnommen. Man erhielt eine klare farblose wässrige Lösung von Poly(MPEG-500-MA) mit $M_w = 38800$ g/mol und einer Polydispersität von 1,45.

[0091] Zu diesem Ansatz wurden dann 22 g 2-Hydroxyethylmethacrylat (169 mmol) zugegeben und weitere 5 Stunden bei 90 °C gehalten.

[0092] Man erhielt eine leicht disperse gelbliche wässrige Lösung von Poly[(methyl polyethylenglycol-500-methacrylat)-b-(2-hydroxyethylmethacrylat)] mit $M_w = 51400$ g/mol und einer Polydispersität von

1,66.

Beispiel 10

Synthese von Poly[acrylsäure-b-(n-butylacrylat)]

[0093] 2,27 g (3,75 mmol) des synthetisierten kristallinen Urethan-Adduktes aus Beispiel 9 wurden in 20 g einer wässrigen Lösung bestehend aus 15,02 g destilliertem Wasser und 4,98 g (3,75 mmol) methyliertem β -Cyclodextrin (m- β -CD, Cavasol® W7 M, Wacker-Chemie GmbH, München, Deutschland) unter starkem Rühren oder Ultraschall innerhalb von 30 Minuten klar und homogen gelöst.

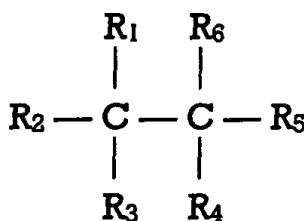
[0094] Obige Lösung und 145 g dest. Wasser wurden auf 85 °C erhitzt. Parallel wurden dann innerhalb von 3 Minuten 45 g (624 mmol) Acrylsäure und 2,13 g (5,3 mmol) Dilauroylperoxid in 10 g dest. Wasser suspendiert zugegeben. Der Ansatz wurde anschließend 5 Stunden auf 90 °C gehalten. Danach wurde 1 g der Reaktionslösung für die GPC entnommen. Man erhielt eine klare gelbe wässrige Lösung von Poly(acrylsäure) mit $M_w = 13700$ g/mol und einer Polydispersität von 1,35.

[0095] Zu diesem Ansatz wurden dann 16 g n-Butylacrylat (125 mmol) zugegeben und weitere 5 Stunden bei 90 °C gehalten.

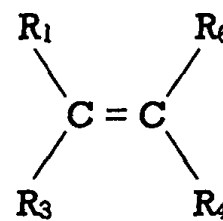
[0096] Man erhielt eine leicht disperse gelbliche wässrige Lösung von Poly[acrylsäure-b-(n-butylacrylat)] mit $M_w = 17800$ g/mol und einer Polydispersität von 1,50.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Homo-, Co- und Blockcopolymeren durch kontrollierte radikalische Polymerisation in wässriger Lösung, **dadurch gekennzeichnet**, dass man eine Monomer-Komponente (A), bestehend aus mindestens einem radikalisch polymerisierbaren Monomer, eine Initiator-Komponente (B), bestehend aus mindestens einem radikalischen Initiator, eine Polysaccharid-Komponente (C), bestehend aus mindestens einem cyclischen Polysaccharid(-Derivat) sowie eine Regler-Komponente (D), bestehend aus mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formeln (Ia) und/oder (Ib) in Gegenwart von Wasser umsetzt,



(Ia)



(Ib)

wobei

R_1 bis R_6 jeweils Wasserstoff, einen ggf. substituierten C_1 - C_{20} -Alkylrest, C_3 - C_8 -Cycloalkylrest, C_7 - C_{34} -Aralkylrest oder aromatischen C_6 - C_{14} -Kohlenwasserstoffrest

sowie

R_2 und R_5 darüber hinaus Polymer-Reste mit einer mittleren Molekularmasse (Zahlenmittel) von 100 bis 50 000 Dalton bedeuten

und mindestens zwei, höchstens aber vier der Reste R_1 bis R_6 einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest darstellen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

5 bis 90 Gew.-% der Monomer-Komponente (A),

0,01 bis 30 Gew.-% der Initiator-Komponente (B),

0,01 bis 30 Gew.-% der Polysaccharid-Komponente (C),

0,01 bis 30 Gew.-% der Regler-Komponente (D) sowie

als Rest Wasser eingesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Polymer-Rest für R_1 bis R_5 eine mittlere Molekularmasse von 200 bis 5 000 Dalton aufweist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Initiator-Komponente (B) aus der Gruppe der Peroxodisulfate, Azoverbindungen oder Peroxidverbindungen ausgewählt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass bei den Azo- und Peroxidinitiatoren wasserlösliche Verbindungen eingesetzt werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Initiator-Komponente (B) 0,01 bis 10 mol.-%, bezogen auf die Menge an Monomer-Komponente (A), beträgt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass eine wasserunlösliche Initiator-Komponente (B) mit der Polysaccharid-Komponente (C) in komplexierter Form eingesetzt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man das Molverhältnis der Polysaccharid-Komponente (C) zur Initiator-Komponente (B) auf 100 : 1 bis 1 : 100, vorzugsweise 10 : 1 bis 1 : 10 und besonders bevorzugt 2 : 1 bis 1 : 2 einstellt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Polysaccharid-Komponente (C) ausgewählt wird aus der Gruppe

der ggf. substituierten Cyclodextrine sowie deren Ester, Alkylether, Hydroxyalkylether, Alkoxy-carbonylalkylether und Carboxyalkylether oder deren Salze, wobei die Alkylreste 1 bis 30 C-Atome aufweisen.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Polysaccharid-Komponente (C) ausgewählt wird aus der Gruppe der α -, β -, oder γ -Cyclodextrine, der teilweise oder vollständig acetylierten, methylierten, hydroxylierten und succinylierten α -, β -, oder γ -Cyclodextrine sowie der gemischten methylierten und acetylierten β -Cyclodextrine.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man als Polysaccharid-Komponente (C) β -Cyclodextrin, 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin oder (2-Hydroxy)propyl- β -cyclodextrin verwendet.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Regler-Komponente (D) mit der Polysaccharid-Komponente (C) in komplexierter Form eingesetzt werden.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis der Polysaccharid-Komponente (C) zur Regler-Komponente (D) auf 100 : 1 bis 1 : 100, vorzugsweise 10 : 1 bis 1 : 10 und besonders bevorzugt 2 : 1 bis 1 : 2 eingestellt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Form einer Lösungspolymerisation durchgeführt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen