

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Oktober 2007 (18.10.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/115848 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08F 6/02 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/051304

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Februar 2007 (12.02.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102006015846.6 3. April 2006 (03.04.2006) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **RÖHM GMBH** [DE/DE]; Kirschenallee, 64293
Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BALK, Sven** [NL/DE];
August-Bebel-Str. 5, 63457 Hanau (DE). **LÖHDEN,
Gerd** [DE/DE]; Grünastr. 9, 63457 Hanau (DE).
MIESS, Christine [DE/DE]; Bärenstrasse 3, 63457
Grossauheim (DE). **TRÖMER, Christine** [DE/DE];
Rausche-Hain-Weg 7, 63546 Hammersbach (DE).
ROHRER, Monika [DE/DE]; Unterer-Röderweg 11,
63755 Alzenau (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,
RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- mit geänderten Ansprüchen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COPPER REMOVAL FROM ATRP PRODUCTS BY MEANS OF ADDITION OF SULFUR COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: KUPFERENTFERNUNG AUS ATRP-PRODUKTEN MITTELS ZUGABE VON SCHWEFELVERBINDUN-
GEN

(57) Abstract: The present invention relates to a precipitation process for removing transition metals from polymer solutions. Specifically, it comprises the removal of transition metal complexes which usually comprise copper from polymer solutions after a completed atom transfer radical polymerization.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Fällungsverfahren zur Entfernung von Übergangsmetallen aus Polymerlösungen. Im Speziellen handelt es sich um die Entfernung von Übergangsmetallkomplexen, die zumeist Kupfer enthalten, aus Polymerlösungen nach einer abgeschlossenen Atom Transfer Radikal Polymerisation.



WO 2007/115848 A1

Kupferentfernung aus ATRP-Produkten mittels Zugabe von Schwefelverbindungen

Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Übergangsmetallen aus Polymerlösungen. Im Speziellen handelt es sich um die Entfernung von Übergangsmetallkomplexen mit einem Gehalt von bis zu 1000 ppm. Im ganz Speziellen handelt es sich um die Entfernung von Übergangsmetallkomplexen, die zumeist Kupfer enthalten, aus Polymerlösungen nach einer abgeschlossenen Atom Transfer Radikal Polymerisation.

Die Atom Transfer Radikal Polymerisation (im Folgenden kurz ATRP) stellt ein wichtiges Verfahren zur Darstellung einer Vielzahl von Polymeren wie z.B. Polyacrylate, Polymethacrylate oder Polystyrole dar. Mit dieser Art der Polymerisation ist man dem Ziel maßgeschneiderter Polymere ein gutes Stück näher gekommen. Die ATRP-Methode wurde in den 1990-er Jahren maßgeblich von Prof. Matyjaszewski entwickelt (Matyjaszewski et al., J.Am.Chem.Soc., 1995, 117, S.5614; WO 97/18247; Science, 1996, 272, S.866). Die ATRP liefert engverteilte (Homo)Polymere im Molmassenbereich von $M_n=5.000-120.000$ g/mol. Ein besonderer Vorteil dabei ist, dass sowohl das Molekulargewicht als auch die Molekulargewichtsverteilung regelbar sind. Als lebende Polymerisation gestattet sie ferner den gezielten Aufbau von Polymerarchitekturen wie beispielsweise statistische Copolymere oder auch Block-Copolymer-Strukturen. Durch entsprechende Initiatoren sind z.B. zusätzlich ungewöhnliche Block-Copolymere und Sternpolymere zugänglich. Theoretische Grundlagen zum Polymerisationsmechanismus sind unter anderem in Hans Georg Elias, Makromoleküle, Band 1, 6.Auflage, Weinheim 1999, S.344 erläutert.

Stand der Technik

Die Reinigung von Polymeren bzw. Polymerlösungen ist vielfach umschrieben worden. So können zum Beispiel niedermolekulare Verbindungen aus Lösungen

oder auch aus festen Polymeren mittels Extraktionsverfahren entfernt werden. Allgemein beschrieben ist ein solches Verfahren z.B. in WO 02/28916. Um jedoch Übergangsmetallkomplexe fast vollständig – d.h. unter einen Gehalt von 1 ppm – aus einer Polymerlösung zu entfernen, ist eine reine Extraktion ungeeignet. Eine nahezu vollständige Entfernung dieser Verbindungen ist jedoch aus unterschiedlichen Gründen von großer Bedeutung. Zunächst sind Übergangsmetalle insbesondere mit einer koordinierten Ligandensphäre besonders farbige Verbindungen. Eine Färbung des Endproduktes ist jedoch in vielen Anwendungen unerwünscht. Ferner können Übergangsmetalle in zu hohen Konzentrationen Anwendungen in Bezug auf Lebensmittelkontakt oder kosmetische Anwendungen ausschließen. Auch ist eine Verringerung der Produktqualität bei relevanten Konzentrationen durchaus zu erwarten: zum einen können Metallanteile eine Depolymerisation katalysieren und somit die thermische Stabilität des Polymers verringern – zum anderen ist durch Koordination von funktionellen Gruppen des Polymers eine signifikante Erhöhung der Schmelz- bzw. Lösungsviskosität nicht auszuschließen.

Nicht zuletzt können auch die mit dem Übergangsmetall eingebrachten Liganden unerwünschte Nebeneffekte mit sich bringen. Viele dieser stark koordinativen Verbindungen, wie zum Beispiel die in der ATRP verbreiteten di- oder trifunktionellen Amine, wirken in Folgereaktionen wie z.B. einer Hydrosilylierung als Katalysatorgift. So ist nicht nur die Entfernung des Übergangsmetalls an sich von großem Interesse, sondern auch eine möglichst effiziente Reduzierung der Ligandenkonzentration in der Aufarbeitung wichtig. Somit sind Verfahren, die unter einer Zerstörung des Übergangsmetallkomplexes und ausschließliche Entfernung des Metalls ablaufen, für viele Folgereaktionen bzw. Anwendungen nicht ausreichend. Dies gilt insbesondere auch, da viele dieser Liganden geruchs- und farbtintensiv sind.

Eine spezielle Form der Extraktion stellt die wässrige flüssig-flüssig-Extraktion aus Polymerlösungen dar. So wird zum Beispiel bei der Synthese von Polyphenylenoxid ein Kupferkatalysator verwendet, der nach der Polymerisation durch wässrige Extraktion aus der Polymerlösung entfernt wird (vgl. Ullmanns Exyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage 1992, Bd. 26 a, S. 606 ff). Nachteilig an dieser Methode ist, dass viele polare Polymere als Suspensionsstabilisatoren wirken und verhindern, dass die beiden flüssigen Phasen nicht getrennt werden können. So

lassen sich diese Verfahren beispielsweise nicht zur Aufarbeitung von Polymethylmethacrylaten anwenden. Ein weiterer Nachteil ist die nur sehr aufwendige Übertragung eines solchen Verfahrens auf großtechnische Produktionsmaßstäbe.

Im Labormaßstab erfolgt die Abtrennung der Übergangsmetallverbindung – zum Beispiel eines Kupferkatalysators – aus Polymerlösungen zumeist durch Adsorption an Aluminiumoxid und anschließendes Ausfällen des Polymers in geeigneten Fällungsmitteln oder durch direktes Ausfällen ohne Adsorptionsschritt. Als Fällungsmittel eignen sich insbesondere sehr polare Lösungsmittel wie Methanol. Bei entsprechender Ligandensphäre könne aber auch besonders unpolare Fällungsmedien wie Hexan oder Pentan zum Einsatz kommen. Ein derartiges Vorgehen ist jedoch aus unterschiedlichen Gründen nachteilig. Zunächst liegt das Polymer nach der Fällung nicht in einer einheitlichen Form wie zum Beispiel einem Granulat vor. Aus diesem Grund ist die Abtrennung und damit die weitere Aufarbeitung schwierig. Des Weiteren fallen bei dem Fällprozess große Mengen des Fällungsmittels gemischt mit den Lösungsmitteln, den Katalysatorresten und weiteren abzutrennenden Bestandteilen wie Restmonomeren an. Diese Mischungen müssen in Folgeprozessen aufwendig getrennt werden. Insgesamt sind Fällungsprozesse auf eine großtechnische Produktion nicht übertragbar und nur im Labormaßstab sinnvoll anzuwenden.

Darüber hinaus sind Verfahren bekannt bei denen die Abtrennung eines festen Katalysators von der flüssigen polymerhaltigen Lösung erfolgt. Hierbei wird der Katalysator selbst beispielsweise durch Oxidation unlöslich oder er wird vor oder nach der Polymerisation an ein festes Absorptionsmittel oder an ein gequollenes aber unlösliches Harz gebunden. Die flüssige polymerhaltige Phase wird durch Filtration oder Zentrifugation vom unlöslichen Material getrennt. So wird zum Beispiel in CN 121011 ein Verfahren beschrieben, in dem ein Adsorptionsmittel (insbesondere Aktivkohle oder Aluminiumoxid) nach dem ATRP-Prozess in die Polymerlösung gegeben und anschließend durch Filtration abgetrennt wird. Nachteilig ist hierbei, dass eine vollständige Abtrennung nur durch sehr große Mengen an Adsorptionsmittel möglich ist, obwohl der Gehalt an Übergangsmetallkomplexen in der Reaktionsmischung relativ gering ist. Die

Verwendung von Aluminiumoxid wird auch in JP 2002 363213 beansprucht. In JP 2005 015577, JP 2004 1449563 und weiteren Schriften werden basische oder saure Silica zum Einsatz gebracht. In JP 2003 096130, JP 2003 327620, JP 2004 155846 und einer Reihe weiterer Patentschriften der Firma Kaneka (bzw. Kanegafuchi) werden saure, basische oder Kombinationen aus Hydrotalciten als Adsorptionsmittel in zumeist mehrstufigen Filtrationsverfahren verwendet. Auch hier werden große Mengen des anorganischen Materials eingesetzt. Weiterhin sind derartige Adsorptionsmittel relativ teuer und müssen sehr aufwendig recycelt werden. Die Unwirtschaftlichkeit kommt insbesondere bei der Verwendung von Ionenaustauschermaterialien zum Tragen (vgl. Matyjaszewski et al., *Macromolecules*, 2000, 33(4), S.1476-8).

Dieser beschriebene Effekt liegt auch der in DE 100 15 583 Erfindung, in der ein ATRP-Verfahren in unpolaren Lösungsmitteln beschrieben wird, zugrunde. Der Übergangsmetallkomplex wird während oder nach der Reaktion durch Oxidation unlöslich und kann abfiltriert werden. Derartige Verfahren eignen sich jedoch nur zur Herstellung von relativ unpolaren Polymeren. Werden polare Polymere hergestellt, beispielsweise Polymethylmethacrylate, so sind die Polymere in dem Lösungsmittel unlöslich. Damit ist dieses Vorgehen nur sehr eingeschränkt, in sehr speziellen Polymerisationen anwendbar. Der durch dieses Vorgehen verfügbare Produktbereich lässt sich mittels gezieltem „Design“ der Liganden, die unter Aufarbeitungsbedingungen zu einer Unlöslichkeit des Übergangsmetallkomplexes führen, noch erweitern - so zum Beispiel beschrieben in Liou et al., *Polym. Prep. (Am. Chem. Soc., Div. Poly. Chem.; 1999, 40(2), S. 380)*. Analog dazu wird in JP 2005 105265 mit EDTA zusätzlich ein Komplexmierungsmittel zur Veränderung der Löslichkeit zugegeben. Nachteilig sind die sehr hohen Preise für die Liganden. Auch ist dem Fachmann leicht ersichtlich, dass sämtliche auf rein verfahrensbegleitende Fällung basierenden Verfahren ohne Zugabe eines Fällungsmittels nur zu einer unvollständigen Katalysatorentfernung führen können. Die meisten Verfahren des Standes der Technik sind daher mehrstufige Verfahren unter Zugabe von Hilfsstoffen, welche zumeist als Adsorptionsmittel fungieren. Entsprechende nachteilige Aufarbeitungen unter Phasenseparation finden sich auch in JP 2002 356510.

In solchen mehrstufigen Prozessen wird oft eine Zentrifugation eingesetzt. Dieses Verfahren ist selbstverständlich nicht wirtschaftlich auf großtechnische Produktionsvolumina erweiterbar. Beschrieben werden solche Stufen in EP 1 132 410 oder JP 2003 119219.

Darüber hinaus gibt es auch Beschreibungen elektrochemischer Verfahren (vgl. Nasser-Eddine et al., *Macrom. Mat. Eng.*, 2004, 289(2), S.204-7), die jedoch allein aus sicherheitstechnischen Erwägungen bei großvolumigen Prozessen keine Anwendung finden können.

Des Weiteren sind Methoden bekannt, bei denen die Polymerisation mit einem bereits an einem Feststoff oder Gel immobilisierten Katalysator durchgeführt wird (vgl. z.B. WO 00/062803; Brittain et al. *Polymer. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Poly. Chem.)*; 2002, 43(2), S.275). Nachteilig an dieser Methode sind insbesondere die hohen Kosten, die durch die Katalysator-Präparation entstehen. Darüber hinaus sind derartige Reaktionen aufgrund des heterogenen Charakters und der damit verbundenen schlechten Erreichbarkeit des Katalysatorzentrums durch die Kettenenden relativ langsam.

Entsprechendes gilt für das in WO 01/84424 beschriebene Verfahren, bei dem der Initiator an einen festen Träger gebunden wird. Nach der Polymerisation hängen die erzeugten Polymerketten an diesen festen Trägern und werden nach der Abtrennung der Katalysatorlösung abgespalten. Hauptnachteil dieses Verfahrens sind die vielen unwirtschaftlichen Prozessschritte, die zur eigentlichen Polymerisation hinzukommen. Darüber hinaus kommt auch dieser Prozess nicht ohne Filtration und Fällung aus.

Aufgabe

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es insbesondere in Anbetracht des Standes der Technik, ein großtechnisch realisierbares Verfahren zur Abtrennung von Übergangsmetallkomplexen aus Polymerlösungen zur Verfügung zu stellen. Zugleich soll das neue Verfahren kostengünstig und schnell durchführbar sein. Darüber hinaus war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das ohne aufwendige Umbauten auf bekannten, zur Lösungspolymerisation

geeigneten Anlagen implementiert werden kann. Eine weitere Aufgabe war es, bereits nach einem Filtrationsschritt besonders niedrige Restkonzentrationen der Übergangsmetallkomplexverbindungen von unter 5 ppm zu realisieren.

Insbesondere war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Übergangsmetallreste nach Polymerisationsabbruch aus Lösungen einer ATRP-Polymerisation zu entfernen. Damit einhergehend bestand die Aufgabe, dass die Eigenschaften des Polymers während der Metallentfernung in keiner Weise verändert werden und der Ausbeuteverlust als äußerst gering beschrieben werden kann. Mehr detailliert sollte vor allem die zumeist erreichte enge Molekulargewichtsverteilung der ATRP-Produkte während des erfindungsgemäßen Prozesses unverändert bleiben.

Ein weiterer Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung war, dass sie unabhängig von Polymereigenschaften wie Funktionalitäten, Glasktemperatur, Struktur, Molekulargewicht, Verzweigung oder anderen Variationsmöglichkeiten anwendbar sein sollte und diese Eigenschaften während des Prozesses ebenfalls nicht verändert werden.

Eine weitere Aufgabe war es, mit den Übergangsmetallresten auch eventuell freiwerdende oder ohnehin im Überschuss vorliegende Liganden aus der Polymerlösung zu entfernen.

Lösung

Gelöst wurde die Aufgabe indem die Übergangsmetallverbindung mittels Zusatz eines geeigneten Fällungsmittels gefällt und anschließend mittels Filtration abgetrennt wird

Der Abbruch der Reaktion erfolgt in dem beschriebenen ATRP-Verfahren zumeist durch Oxidation des Übergangmetalls. Dies kann ganz einfach mittels Einleiten von Luftsauerstoff oder durch Zugabe von Schwefelsäure erfolgen. Im Falle von Kupfer als Katalysator fällt bei diesem bereits etablierten Vorgehen oftmals bereits ein Teil des Metallkomplexes aus. Dieser Anteil ist jedoch zur Weiterverarbeitung des Polymers nicht ausreichend. Gelöst wurde die Aufgabe der optimierten

Katalysatorentfernung durch Zugabe von Schwefelverbindungen wie z.B. Mercaptanen als Fällungsmittel.

Bestandteil dieser Erfindung ist darüber hinaus, dass man mittels einfacher Modifikationen in der Filtration die Restschwefelanteile zusätzlich ganz einfach, nahezu vollständig entfernen kann. Auf diese Weise erhält man Produkte, die keinen unangenehmen, schwefelverbindungsbedingten Geruch aufweisen.

Überraschend wurde gefunden, dass durch Zugabe geeigneter Schwefelverbindungen eine nahezu vollständige Fällung der Kupfersalze aus der Polymerlösung erfolgt. Die ausgefällten Salze lassen sich weiterhin sehr einfach mittels Filtration entfernen.

Ein großer Vorzug der vorliegenden Erfindung ist die effiziente Entfernung der Übergangsmetallkomplexe aus der Lösung. Durch Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es möglich, den Übergangsmetallgehalt mit einer Filtration um mindestens 80 Gew%, bevorzugt um mindestens 95 Gew% und ganz besonders bevorzugt um mindestens 99 Gew% zu reduzieren. In besonderen Ausführungen ist es sogar durch Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens möglich, den Übergangsmetallgehalt um mehr als 99,9 Gew% zu reduzieren.

Weiterhin überraschend wurde gefunden, dass entsprechende Schwefelverbindungen bezogen auf die Übergangsmetallverbindung nur in einem minimalen Überschuss von 1,5 Äquivalenten, bevorzugt 1,2 Äquivalenten und besonders bevorzugt unter 1,1 Äquivalenten eingesetzt werden muss. Dieser minimale Überschuss führt zu einem an sich nur sehr geringen Restschwefelgehalt in der Polymerlösung.

Zur Fällung können eine Vielzahl verschiedener anorganischer wie auch organischer Schwefelverbindungen und deren Mischungen eingesetzt werden. Als anorganische Schwefelverbindungen sind insbesondere Schwefelwasserstoff und / oder Sulfide wie Ammoniumsulfid geeignet.

Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Fällungsmitteln um Verbindungen, die Schwefel in organisch gebundener Form enthalten. Insbesondere bevorzugt weisen diese zur Fällung von Übergangsmetallionen bzw. Übergangsmetallkomplexen eingesetzten schwefelhaltigen Verbindungen SH-

Gruppen auf. Als organische Verbindungen seien ganz besonders bevorzugt Mercaptane und / oder andere funktionalisierte oder auch unfunktionalisierte Verbindungen, die eine oder mehrere Thiolgruppen aufweisen und / oder unter den Lösungsbedingungen entsprechende Thiolgruppen bilden können, aufgeführt. Dabei kann es sich um Schwefelwasserstoff oder um organische Verbindungen wie Thioglykolessigsäure, Mercaptopropionsäure, Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Mercaptobutanol, Mercaptohexanol, Octylthioglykolat, Methylmercaptan, Ethylmercaptan, Butylmercaptan, Dodecylmercaptan, Isooctylmercaptan und tert-Dodecylmercaptan. Bei den meisten aufgeführten Beispielen handelt es sich um kommerziell leicht verfügbare, in der freiradikalischen Polymerisation als Regler eingesetzte Verbindungen. Die vorliegende Erfindung lässt sich jedoch nicht auf diese Verbindungen einschränken. Entscheidend ist vielmehr, dass das eingesetzte Fällungsmittel eine –SH-Gruppe aufweist bzw. eine –SH-Gruppe unter den vorliegenden Bedingungen der Polymerlösung in situ ausbildet.

Insbesondere sehr überraschend wurde gefunden, dass als besagte Schwefelverbindungen Verbindungen verwendet werden können, die aus der freiradikalischen Polymerisation als Regler bekannt sind. Vorteil dieser Verbindungen ist ihre leichte Verfügbarkeit, ihr niedriger Preis und die breite Variationsmöglichkeit, die eine optimale Anpassung der Fällungsreagenzien an das jeweilige Polymerisationssystem ermöglichen. Regler werden in der freiradikalischen Polymerisation eingesetzt, um das Molekulargewicht der Polymerisate zu steuern.

In der freiradikalischen Polymerisation wird die Menge an Reglern, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren, zumeist mit 0,05 Gew-% bis 5 Gew-%, angegeben. In der vorliegenden Erfindung wird die Menge der eingesetzten Schwefelverbindung nicht auf die Monomere, sondern auf die Konzentration der Übergangsmetallverbindung in der Polymerlösung bezogen. Die erfindungsgemäßen schwefelhaltigen Fällungsmittel werden in diesem Sinne in 1,5 molaren Äquivalenten, bevorzugt 1,2 molaren Äquivalenten, besonders bevorzugt unter 1,1 molaren Äquivalenten und ganz besonders bevorzugt unter 1,05 molaren Äquivalenten eingesetzt.

Es ist dem Fachmann leicht ersichtlich, dass die beschriebenen Mercaptane bei einer Zugabe zur Polymerlösung nach Abbruch der Polymerisation keinen Einfluss auf die Polymere haben können. Dies gilt insbesondere für die Molekulargewichtsverteilungen, das Molekulargewicht, Funktionalitäten, Glasktemperatur, bzw. Schmelztemperatur bei teilkristallinen Polymeren und Strukturen wie Verzweigungen oder Blockstrukturen.

Weiterhin ist dem Fachmann leicht ersichtlich, dass ein entsprechendes Verfahren, welches apparativ ausschließlich auf einer Filtration der Polymerlösung beruht leicht in einen großtechnischen Prozess ohne größere Umbauten an bestehenden Lösungspolymerisationsanlagen implementierbar ist.

Ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung liegt darin, dass durch die Reduzierung auf einen oder maximal zwei Filtrationsschritte eine im Vergleich zu vielen etablierten Systemen sehr schnelle Aufarbeitung der Polymerlösung erfolgen kann.

Zudem erfolgt die Fällung und anschließende Filtration bei einer Temperatur im Bereich zwischen 0°C und 120°C, Verfahrensparameter in einem gängigen Bereich.

Ein weiteres Gebiet der Erfindung ist die effiziente, simultane Entfernung der Liganden, die entweder in den Übergangsmetallkomplexen gebunden vorliegen oder durch überschüssigen Einsatz bzw. durch eventuelle Freisetzung während des Polymerisationsabbruchs frei in der Polymerlösung vorliegen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass durch die Koordination der Schwefelverbindung an den Metallkern, die oft in der ATRP verwendeten multifunktionellen Aminliganden nicht vom Metallzentrum dekoordiniert werden. Auf diese Weise wird ein großer Teil der Liganden zusammen mit dem Übergangsmetall gefällt.

Zur Entfernung weiterer Ligandenanteile aus der Lösung können vor der Filtration geringe Mengen unlöslicher, bevorzugt saurer Hilfsstoffe zugegeben werden. Bei diesen Hilfsstoffen kann es sich zum Beispiel um anorganische Verbindungen wie saures Aluminiumoxid, Silica, Hydrotalcit oder andere bekannte saure, in organischen Lösungsmitteln unlösliche Verbindungen bzw. Mischungen aus den selbigen handeln. Alternativ können aber auch unlösliche organische Polysäuren wie Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure oder unlösliche Polymethacrylate bzw.

Polyacrylate mit hohem Säureanteil bzw. deren Mischungen oder deren Mischungen mit den zuvor aufgeführten anorganischen Verbindungen zugesetzt werden. Gegenüber dem im Stand der Technik aufgeführten Einsatz von oftmals identischen Adsorptionsmitteln werden die entsprechenden Hilfsstoffe in dem erfindungsgemäßen Verfahren nur optional eingesetzt. Ferner sind im Vergleich zu den beschriebenen Verfahren des Standes der Technik nur deutlich geringere Mengen dieser Hilfsstoffe nötig. Auch beschränkt sich deren Abtrennung auf einen zusätzlichen Filtrationsschritt oder kann auch simultan im gleichen Filtrationsschritt mit der Entfernung der gefällten Übergangsmetallverbindungen erfolgen.

Zur Reduzierung der zugesetzten Schwefelverbindungen und/oder Liganden können Adsorptionsmittel oder Adsorptionsmittelmischungen eingesetzt werden. Dies kann parallel oder in aufeinanderfolgenden Aufarbeitungsschritten erfolgen. Die Adsorptionsmittel sind aus dem Stand der Technik bekannt, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe Silica und/oder Aluminiumoxid, organische Polysäuren sowie Aktivkohle.

Alternativ kann die Konzentration freier Liganden wie z.B. multifunktionelle Amine durch den Zuschlag von Aktivkohle (z.B. Norit SX plus der Fa. Norit) reduziert werden. Auch die Entfernung der Aktivkohle kann in einem gesonderten oder in einem zur Übergangsmetallentfernung simultanen Filtrationsschritt erfolgen. In einer besonders effizienten Variante wird die Aktivkohle nicht als Feststoff zur Polymerlösung gegeben, sondern die Filtration erfolgt durch mit Aktivkohle beladene Filter, die kommerziell verfügbar sind (z.B. AKS 5 der Fa. Pall Seitz Schenk). Auch zur Anwendung kommen kann eine Kombination aus der Zugabe von den zuvor beschriebenen sauren Hilfsstoffen und Aktivkohle bzw. der Zuschlag der zuvor beschriebenen Hilfsstoffe und die Filtration über mit Aktivkohle beladene Filter.

Ein weiterer großer Vorteil der vorliegenden Erfindung ist die Einsatzmöglichkeit in wässrigen Systemen. Viele Übergangsmetallsulfide weisen auch in Wasser nahezu eine Nulllöslichkeit auf. Damit ist das beschriebene System zur Entfernung von Übergangsmetallkomplexen auch auf Emulsions-, Miniemulsions-, Mikroemulsions- und Suspensionsverfahren übertragbar.

Ein Problem des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Entfernung von Übergangsmetallverbindungen und von Liganden aus Polymerlösungen stellt der Einsatz der aufgeführten Schwefelverbindungen dar. Im Polymer zurückbleibende Anteile an entsprechenden Mercaptoverbindungen können zu einer Geruchsbeeinträchtigung des Polymers führen. Auch eine Beeinträchtigung der Produktfarbe und ein eingeschränktes Verwendungsspektrum zum Beispiel bezüglich kosmetischer Anwendungen wären nachteilig. Daher ist es bei dem erfindungsgemäßen Verfahren von zusätzlicher Bedeutung die entsprechenden Reste der eingesetzten Mercaptoverbindungen nahezu vollständig zu entfernen. Dazu wären verschiedene bekannte Entschwefelungsverfahren oder eine sanfte Oxidation der Thiolgruppen in Anschluss an das beschriebene Reinigungsverfahren denkbar.

Alternativ dazu ist es jedoch ein besonderer Bestandteil der vorliegenden Erfindung, dass überschüssige Anteile der beschriebene Mercaptane simultan nahezu vollständig entfernt werden, ohne dass ein zusätzlicher Reinigungsschritt nötig wäre. Zum einen werden die Mercaptane bezogen auf die Übergangsmetallverbindungen nur in einem minimalen Überschuss von 1,5 Äquivalenten, bevorzugt 1,2 Äquivalenten und besonders bevorzugt unter 1,1 Äquivalenten eingesetzt. Zum anderen wird der Gehalt an schwefelhaltigen Verbindungen durch die Verwendung von den beschriebenen sauren anorganischen und/oder organischen unlöslichen Hilfstoffen und/oder Aktivkohle und /oder mit Aktivkohle beladenen Filtern zu Entfernung besagter Liganden zusätzlich, ohne weiteren Arbeitsschritt minimiert.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Entfernung von Übergangsmetallkomplexen aus sämtlichen mittels ATRP-Verfahren hergestellten Polymerlösungen. Im Folgenden werden die Möglichkeiten die sich aus der ATRP ergeben kurz umrissen. Diese Aufzählungen sind jedoch nicht dazu geeignet die ATRP und damit die vorliegende Erfindung eingrenzend zu beschreiben. Sie dienen vielmehr dazu, die große Bedeutung und die vielseitige Einsatzmöglichkeit der ATRP und damit auch der vorliegenden Erfindung zur Aufarbeitung entsprechender ATRP-Produkte aufzuzeigen:

Die mittels ATRP polymerisierbaren Monomere sind hinlänglich bekannt. Im Folgenden werden ein paar Beispiele aufgelistet, ohne die vorliegende Erfindung in irgendeiner Form einzuschränken. Dabei beschreibt die Schreibweise (Meth)acrylat die Ester der (Meth)acrylsäure und bedeutet hier sowohl Methacrylat, wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat usw., als auch Acrylat, wie z.B. Methylacrylat, Ethylacrylat usw., sowie Mischungen aus beiden.

Monomere die polymerisiert werden sind ausgewählt aus der Gruppe der (Meth)acrylate wie beispielsweise Alkyl(meth)acrylate von gradkettigen, verzweigten oder cycloaliphatischen Alkoholen mit 1 bis 40 C-Atomen, wie zum Beispiel Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, i-Butyl(meth)acrylat, t-Butyl(meth)acrylat, Pentyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat; Aryl(meth)acrylate wie zum Beispiel Benzyl(meth)acrylat oder Phenyl(meth)acrylat die jeweils unsubstituiert oder 1-4-fach substituierte Arylreste aufweisen können; andere aromatisch substituierte (Meth)acrylate wie beispielsweise Naphthyl(meth)acrylat; Mono(meth)acrylate von Ethern, Polyethylenglycolen, Polypropylenglycolen oder deren Mischungen mit 5-80 C-Atomen, wie beispielsweise Tetrahydrofurfurylmethacrylat, Methoxy(m)ethoxyethylmethacrylat, 1-Butoxypropylmethacrylat, Cyclohexyloxymethylmethacrylat, Benzyloxymethylmethacrylat, Furfurylmethacrylat, 2-Butoxyethylmethacrylat, 2-Ethoxyethylmethacrylat, Allyloxymethylmethacrylat, 1-Ethoxybutylmethacrylat, 1-Ethoxyethylmethacrylat, Ethoxymethylmethacrylat, Poly(ethylenglycol)methylether(meth)acrylat und Poly(propylenglycol)methylether(meth)acrylat. Die Monomerauswahl kann auch jeweilige hydroxyfunktionalisierte und/oder aminofunktionalisierte und/oder mercaptofunktionalisierte und/oder eine olefinisch funktionalisierte Acrylate bzw. Methacrylate wie zum Beispiel Allylmethacrylat oder Hydroxyethylmethacrylat umfassen.

Neben den zuvor dargelegten (Meth)acrylaten können die zu polymerisierenden Zusammensetzungen auch weitere ungesättigte Monomere aufweisen, die mit den zuvor genannten (Meth)acrylaten und mittels ATRP copolymerisierbar sind. Hierzu gehören unter anderem 1-Alkene, wie 1-Hexen, 1-Hepten, verzweigte Alkene wie beispielsweise Vinylcyclohexan, 3,3-Dimethyl-1-propen, 3-Methyl-1-diisobutylen, 4-

Methyl-1-penten, Acrylnitril, Vinylester wie z.B. Vinylacetat, Styrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten an der Vinylgruppe, wie z.B. α -Methylstyrol und α -Ethylstyrol, substituierte Styrole mit einem oder mehreren Alkylsubstituenten am Ring wie Vinyltoluol und p-Methylstyrol, halogenierte Styrole wie beispielsweise Monochlorstyrole, Dichlorstyrole, Tribromstyrole und Tetrabromstyrole; heterocyclische Verbindungen wie 2-Vinylpyridin, 3-Vinylpyridin, 2-Methyl-5-vinylpyridin, 3-Ethyl-4-vinylpyridin, 2,3-Dimethyl-5-Vinylpyridin, Vinylpyrimidin, 9-Vinylcarbazol, 3-Vinylcarbazol, 4-Vinylcarbazol, 2-Methyl-1-vinylimidazol, Vinloxolan, Vinylfuran, Vinylthiophen, Vinylthiolan, Vinylthiazole, Vinyloxazole und Isoprenylether; Maleinsäurederivate, wie beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Maleinimid, Methylmaleinimid und Diene wie z.B. Divinylbenzol, sowie die jeweiligen hydroxyfunktionalisierten und/oder aminofunktionalisierten und/oder mercaptofunktionalisierten und/oder eine olefinisch funktionalisierten Verbindungen. Ferner können diese Copolymere auch derart hergestellt werden, dass sie eine Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Mercaptofunktionalität und/oder eine olefinische Funktionalität in einem Substituenten aufweisen. Solche Monomere sind beispielsweise Vinylpiperidin, 1-Vinylimidazol, N-Vinylpyrrolidon, 2-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpyrrolidin, 3-Vinylpyrrolidin, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylbutyrolactam, hydrierte Vinylthiazole und hydrierte Vinyloxazole. Besonders bevorzugt werden Vinylester, Vinylether, Fumarate, Maleate, Styrole oder Acrylonitrile mit den A-Blöcken und/oder B-Blöcken copolymerisiert.

Das Verfahren kann in beliebigen halogenfreien Lösungsmitteln durchgeführt werden. Bevorzugt werden Toluol, Xylol, H₂O, Acetate, vorzugsweise Butylacetat, Ethylacetat, Propylacetat; Ketone, vorzugsweise Ethylmethylketon, Aceton; Ether; Aliphate, vorzugsweise Pentan, Hexan; Alkohole, vorzugsweise Cyclohexanol, Butanol, Hexanol aber auch Biodiesel.

Blockcopolymere der Zusammensetzung AB können mittels sequentieller Polymerisation dargestellt werden. Blockcopolymere der Zusammensetzung ABA oder ABCBA werden mittels sequentieller Polymerisation und Initiierung mit bifunktionellen Initiatoren dargestellt.

Neben der Lösungspolymerisation kann die ATRP auch als Emulsions-, Miniemulsions-, Mikroemulsions- oder Suspensionspolymerisation durchgeführt werden.

Die Polymerisation kann bei Normaldruck, Unter- oder Überdruck durchgeführt werden. Auch die Polymerisationstemperatur ist unkritisch. Im Allgemeinen liegt sie jedoch im Bereich von -20°C bis 200°C, vorzugsweise von 0°C bis 130°C und besonders bevorzugt von 50°C bis 120°C.

Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäß gewonnen Polymere ein zahlenmittleres Molekulargewicht zwischen 5000 g/mol und 120000 g/mol, besonders bevorzugt ≤ 50000 g/mol und ganz besonders bevorzugt zwischen 7500 g/mol und 25000 g/mol auf.

Es wurde gefunden, dass die Molekulargewichtsverteilung unter 1,8, bevorzugt unter 1,6, besonders bevorzugt unter 1,4 und idealerweise unter 1,2 liegt.

Als Initiator kann jede Verbindung eingesetzt werden, die eine oder mehrere Atome bzw. Atomgruppen aufweist, welche unter den Polymerisationsbedingungen des ATRP-Verfahrens radikalisch übertragbar ist. Geeignete Initiatoren umfassen verallgemeinert folgende Formeln:

$R^1R^2R^3C-X$, $R^1C(=O)-X$, $R^1R^2R^3Si-X$, R^1NX_2 , R^1R^2N-X , $(R^1)_nP(O)_m-X_{3-n}$, $(R^1O)_nP(O)_m-X_{3-n}$ und $(R^1)(R^2O)P(O)_m-X$,

wobei X ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Cl, Br, I, OR^4 , SR^4 , SeR^4 , $OC(=O)R^4$, $OP(=O)R^4$, $OP(=O)(OR^4)_2$, $OP(=O)OR^4$, $O-N(R^4)_2$, CN, NC, SCN, NCS, OCN, CNO und N_3 darstellen (wobei R^4 eine Alkylgruppe von 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wobei jedes Wasserstoffatom unabhängig durch ein Halogenatom, vorzugsweise Fluorid oder Chlorid ersetzt sein kann oder Alkenyl von 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Vinyl, Alkenyl von 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Acetylenyl, Phenyl, welches mit 1 bis 5 Halogenatomen oder Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann, oder Aralkyl bedeutet und wobei R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogene,

Alkylgruppen mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 und besonders bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylgruppen mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Silylgruppen, Alkylsilylgruppen, Alkoxysilylgruppen, Amingruppen, Amidgruppen, COCl, OH, CN, Alkenyl- oder Alkinylgruppen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt Allyl oder Vinyl, Oxiranyl, Glycidyl, Alkenyl- oder Alkenylgruppen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, welche mit Oxiranyl oder Glycidyl, Aryl, Heterocyclyl, Aralkyl, Aralkenyl (arylsubstituiertes Alkenyl, wobei Aryl wie zuvor definiert ist und Alkenyl Vinyl ist, welches mit ein oder zwei C₁ bis C₆ Alkylgruppen, in welchen ein bis alles der Wasserstoffatome, vorzugsweise eines durch Halogen substituiert sind (vorzugsweise Fluor oder Chlor, wenn ein oder mehr Wasserstoffatome ersetzt sind, und vorzugsweise Fluor, Brom oder Brom, falls ein Wasserstoffatom ersetzt ist) Alkenylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, die mit 1 bis 3 Substituenten (vorzugsweise 1) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₁ bis C₄ Alkoxy, Aryl, Heterocyclyl, Ketyl, Acetyl, Amin, Amid, Oxiranyl und Glycidyl substituiert sind und m=0 oder 1; m=0, 1 oder 2 darstellt. Vorzugsweise sind nicht mehr als zwei der Reste R¹, R² und R³ Wasserstoff, besonders bevorzugt ist maximal einer der Reste R¹, R² und R³ Wasserstoff.

Zu den besonders bevorzugten Initiatoren gehören Benzylhalogenide, wie p-Chlormethylstyrol, Hexakis(α-brommethyl)benzol, Benzylchlorid, Benzylbromid, 1-Brom-i-phenylethan und 1-Chlor-i-phenylethan. Weiterhin besonders bevorzugt sind Carbonsäurederivate, die an der α-Position halogeniert sind, wie beispielsweise Propyl-2-brompropionat, Methyl-2-chlorpropionat, Ethyl-2-chlorpropionat, Methyl-2-brompropionat oder Ethyl-2-bromisobutytrat. Bevorzugt sind auch Tosylhalogenide, wie p-Toluolsulfonylchlorid; Alkylhalogenide, wie Tetrachlormethan, Tribromethan, 1-Vinylethylchlorid oder 1-Vinylethylbromid; und Halogenderivate von Phosphorsäureestern, wie Demethylphosphonsäurechlorid.

Eine besondere, zur Synthese von Blockcopolymeren geeignete Gruppe der Initiatoren stellen die Makroinitiatoren dar. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass es sich bei 1 bis 3, bevorzugt 1 bis 2 und ganz besonders bevorzugt bei 1 Rest aus der Gruppe R¹, R² und R³ um makromolekulare Reste handelt. Diese Makroreste können ausgewählt sein aus der Gruppe der Polyolefine, wie Polyethylene oder Polypropylene; Polysiloxane; Polyether, wie Polyethylenoxid oder Polypropylenoxid;

Polyester, wie Polymilchsäure oder anderen bekannten, endgruppenfunktionalisierbaren Makromoleküle. Dabei können die makromolekularen Reste jeweils ein Molekulargewicht zwischen 500 und 100000, bevorzugt zwischen 1000 und 50000 und besonders bevorzugt zwischen 1500 und 20000 aufweisen. Auch möglich ist es, besagte Makromoleküle zur Initiierung der ATRP einzusetzen, die an beiden Enden als Initiator geeignete Gruppen aufweisen, zum Beispiel in Form eines Bromtelechelen. Mit Makroinitiatoren dieser Art ist es möglich ABA-Triblockcopolymere aufzubauen.

Eine weitere wichtige Gruppe der Initiatoren stellen die bi- oder multifunktionellen Initiatoren dar. Mit multifunktionellen Initiatormolekülen ist es zum Beispiel möglich, Sternpolymere zu synthetisieren. Mit bifunktionellen sind Tri- bzw. Pentablockcopolymere und telechele Polymere darstellbar. Als bifunktionelle Initiatoren können $\text{RO}_2\text{C}-\text{CHX}-(\text{CH}_2)_n-\text{CHX}-\text{CO}_2\text{R}$, $\text{RO}_2\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{X}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{CH}_3)\text{X}-\text{CO}_2\text{R}$, $\text{RO}_2\text{C}-\text{CX}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{CX}_2-\text{CO}_2\text{R}$, $\text{RC}(\text{O})-\text{CHX}-(\text{CH}_2)_n-\text{CHX}-\text{C}(\text{O})\text{R}$, $\text{RC}(\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)\text{X}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{CH}_3)\text{X}-\text{C}(\text{O})\text{R}$, $\text{RC}(\text{O})-\text{CX}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{CX}_2-\text{C}(\text{O})\text{R}$, $\text{XCH}_2-\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{X}$, $\text{CH}_3\text{CHX}-\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{OC}(\text{O})\text{CHXCH}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{CX}-\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{OC}(\text{O})\text{CX}(\text{CH}_3)_2$, $\text{X}_2\text{CH}-\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{OC}(\text{O})\text{CHX}_2$, $\text{CH}_3\text{CX}_2-\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{OC}(\text{O})\text{CX}_2\text{CH}_3$, $\text{XCH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{X}$, $\text{CH}_3\text{CHXC}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CHXCH}_3$, $\text{XC}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CX}(\text{CH}_3)_2$, $\text{X}_2\text{CHC}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CHX}_2$, $\text{CH}_3\text{CX}_2\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CX}_2\text{CH}_3$, $\text{XCH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2\text{X}$, $\text{CH}_3-\text{CHX}-\text{C}(\text{O})-\text{CHX}-\text{CH}_3$, $\text{CX}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{O})-\text{CX}(\text{CH}_3)_2$, $\text{X}_2\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{CHX}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHX}-(\text{CH}_2)_n-\text{CHX}-\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CX}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{CX}_2-\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CX}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{CX}_2-\text{C}_6\text{H}_5$, o,- m- bzw. p- $\text{XCH}_2-\text{Ph}-\text{CH}_2\text{X}$, o,- m- bzw. p- $\text{CH}_3\text{CHX}-\text{Ph}-\text{CHXCH}_3$, o,- m- bzw. p- $(\text{CH}_3)_2\text{CX}-\text{Ph}-\text{CX}(\text{CH}_3)_2$, o,- m- bzw. p- $\text{CH}_3\text{CX}_2-\text{Ph}-\text{CX}_2\text{CH}_3$, o,- m- bzw. p- $\text{X}_2\text{CH}-\text{Ph}-\text{CHX}_2$, o,- m- bzw. p- $\text{XCH}_2-\text{CO}_2-\text{Ph}-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{X}$, o,- m- bzw. p- $\text{CH}_3\text{CHX}-\text{CO}_2-\text{Ph}-\text{OC}(\text{O})\text{CHXCH}_3$, o,- m- bzw. p- $(\text{CH}_3)_2\text{CX}-\text{CO}_2-\text{Ph}-\text{OC}(\text{O})\text{CX}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_3\text{CX}_2-\text{CO}_2-\text{Ph}-\text{OC}(\text{O})\text{CX}_2\text{CH}_3$, o,- m- bzw. p- $\text{X}_2\text{CH}-\text{CO}_2-\text{Ph}-\text{OC}(\text{O})\text{CHX}_2$ oder o,- m- bzw. p- $\text{XSO}_2-\text{Ph}-\text{SO}_2\text{X}$ (X steht für Chlor, Brom oder Iod; Ph steht für Phenylen (C_6H_4); R repräsentiert einen aliphatischen Rest aus 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, der linearer, verzweigter oder auch cyclischer Struktur sein kann, gesättigt oder einfach bzw. mehrfach ungesättigt sein kann und einen bzw. mehrere Aromaten enthalten kann oder aber aromatenfrei ist und n ist eine Zahl zwischen 0 und 20) eingesetzt werden. Vorzugsweise werden 1,4-Butandiol-di-(2-bromo-2-methylpropionat), 1,2-

Ethylenglycol-di-(2-bromo-2-methylpropionat), 2,5-Dibrom-adipinsäure-di-ethylester oder 2,3-Dibrom-maleinsäure-di-ethylester verwendet. Aus dem Verhältnis Initiator zu Monomer ergibt sich das spätere Molekulargewicht, falls das gesamte Monomer umgesetzt wird.

Katalysatoren für ATRP sind in Chem.Rev. 2001, 101, 2921 aufgeführt. Es werden überwiegend Kupferkomplexe beschrieben - unter anderem kommen aber auch Eisen-, Kobalt-, Chrom-, Mangan-, Molybdän-, Silber-, Zink-, Palladium-, Rhodium-, Platin-, Ruthenium-, Iridium-, Ytterbium-, Samarium-, Rhenium- und/oder Nickelverbindungen zur Anwendung. Allgemein können alle Übergangsmetallverbindungen verwendet werden, die mit dem Initiator, bzw. der Polymerkette, die eine übertragbare Atomgruppe aufweist, einen Redox-Zyklus bilden können. Kupfer kann dazu beispielsweise ausgehend von Cu_2O , CuBr , CuCl , CuI , CuN_3 , CuSCN , CuCN , CuNO_2 , CuNO_3 , CuBF_4 , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})$ oder $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})$ dem System zugeführt werden.

Eine Alternative zu der beschriebenen ATRP stellt eine Variante derselben dar: In der so genannten reversen ATRP können Verbindungen in höheren Oxidationsstufen wie z.B. CuBr_2 , CuCl_2 , CuO , CrCl_3 , Fe_2O_3 oder FeBr_3 eingesetzt werden. In diesen Fällen kann die Reaktion mit Hilfe klassischer Radikalbildner wie beispielsweise AIBN initiiert werden. Hierbei werden die Übergangsmetallverbindungen zunächst reduziert, da sie mit den aus den klassischen Radikalbildnern erzeugten Radikalen umgesetzt werden. Die reverse ATRP wurde u.a. von Wang und Matyjaszewski in Macromolecules (1995), Bd. 28, S. 7572ff beschrieben.

Eine Variante der reversen ATRP stellt der zusätzliche Einsatz von Metallen in der Oxidationsstufe null dar. Durch eine anzunehmende Komproportionierung mit den Übergangsmetallverbindungen der höheren Oxidationsstufe wird eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt. Dieses Verfahren wird in WO 98/40415 näher beschrieben.

Das molare Verhältnis Übergangsmetall zu monofunktionellem Initiator liegt im Allgemeinen im Bereich von 0,01:1 bis 10:1, vorzugsweise im Bereich von 0,1:1 bis

3:1 und besonders bevorzugt im Bereich von 0,5:1 bis 2:1, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Das molare Verhältnis Übergangsmetall zu bifunktionellem Initiator liegt im Allgemeinen im Bereich von 0,02:1 bis 20:1, vorzugsweise im Bereich von 0,2:1 bis 6:1 und besonders bevorzugt im Bereich von 1:1 bis 4:1, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Um die Löslichkeit der Metalle in organischen Lösungsmitteln zu erhöhen und gleichzeitig die Bildung stabiler und dadurch polymerisationsinaktiver Organometallverbindungen zu vermeiden, werden Liganden dem System zugegeben. Zusätzlich erleichtern die Liganden die Abstraktion der übertragbaren Atomgruppe durch die Übergangsmetallverbindung. Eine Auflistung bekannter Liganden findet sich beispielsweise in WO 97/18247, WO 97/47661 oder WO 98/40415. Als koordinativer Bestandteil weisen die als Ligand verwendeten Verbindungen zumeist ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff-, Phosphor- und/oder Schwefelatome auf. Besonders bevorzugt sind dabei stickstoffhaltige Verbindungen. Ganz besonders bevorzugt sind stickstoffhaltige Chelatliganden. Als Beispiele seien 2,2'-Bipyridin, N,N,N',N'',N'''-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA), Tris(2-aminoethyl)amin (TREN), N,N,N',N'-Tetramethylethylen-diamin oder 1,1,4,7,10,10-Hexamethyltriethylentetramin aufgeführt. Wertvolle Hinweise zur Auswahl und Kombination der einzelnen Komponenten findet der Fachmann in WO 98/40415.

Diese Liganden können in situ mit den Metallverbindungen Koordinationsverbindungen bilden oder sie können zunächst als Koordinationsverbindungen hergestellt werden und anschließend in die Reaktionsmischung gegeben werden.

Das Verhältnis Ligand (L) zu Übergangsmetall ist abhängig von der Zähigkeit des Liganden und der Koordinationszahl des Übergangsmetalls (M). Im Allgemeinen liegt das molare Verhältnis im Bereich 100:1 bis 0,1:1, vorzugsweise 6:1 bis 0,1:1 und besonders bevorzugt 3:1 bis 1:1, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Für die erfindungsgemäß aufgearbeiteten Produkte ergibt sich ein breites Anwendungsfeld. Die Auswahl der Anwendungsbeispiele ist nicht dazu geeignet die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere einzuschränken. Die Beispiele sollen einzig dazu dienen, stichprobenartig die breite Einsatzmöglichkeit der beschriebenen Polymere darzustellen. Beispielsweise werden mittels ATRP synthetisierte Polymere als Präpolymere in Hotmelts, Klebmassen, Dichtmassen, Heißsiegelmassen, für polymeranaloge Reaktionen oder zum Aufbau von Blockcopolymeren verwendet. Die Polymere können auch Verwendung finden in Formulierungen zur kosmetischen Anwendung, in Beschichtungsmaterialien, als Dispergiermittel, als Polymeradditiv, als Verträglichkeitsvermittler oder in Verpackungen.

Die im Folgenden gegebenen Beispiele werden zur besseren Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung gegeben, sind jedoch nicht dazu geeignet, die Erfindung auf die hierin offenbarten Merkmale zu beschränken.

Beispiele

Beispiel 1

In einem mit Rührer, Thermometer, Rückflusskühler, Stickstoffeinleitungsrohr und Tropftrichter ausgestatteten Doppelmantelgefäß wurden unter N₂-Atmosphäre 15 g n-Butylacrylat, 15,5 g Butylacetat, 0,2 g Kupfer(I)oxid und 0,5 g PMDETA vorgelegt. Die Lösung wird für 15 min bei 60 °C gerührt. Anschließend wird bei gleicher Temperatur 0,47 g 1,4-Butandiol-di-(2-bromo-2-methylpropionat) zugegeben. Es wird für eine Polymerisationszeit von 4 Stunden bei 70 °C gerührt. Nach ca. 5 min Einleiten von Luftsauerstoff zum Abbruch der Reaktion werden 0,28 g Thioglycolsäure zugegeben. Die zuvor grünliche Lösung färbt sich spontan aprikofarben und ein roter Niederschlag fällt aus. Die Filtration erfolgt mittels einer Überdruckfiltration. Das mittlere Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung werden abschließend durch SEC-Messungen bestimmt. Von einer getrockneten Probe des Filtrats wird anschließend mittels AAS der Kupfergehalt bestimmt.

Die verbleibende Lösung wird mit 8 g Tonsil Optimum 210 FF (Fa. Südchemie) versetzt, 30 min gerührt und anschließend unter Überdruck über einen Aktivkohlefilter (AKS 5 der Fa. Pall Seitz Schenk) filtriert. Auch von dieser Fraktion wird mittels AAS der Kupfergehalt einer getrockneten Probe bestimmt und eine GPC-Messung vorgenommen.

Beispiel 2

In einem mit Rührer, Thermometer, Rückflusskühler, Stickstoffeinleitungsrohr und Tropftrichter ausgestatteten Doppelmantelgefäß wurden unter N₂-Atmosphäre 15 g n-Butylacrylat, 15,5 g Butylacetat, 0,2 g Kupfer(I)oxid und 0,5 g PMDETA vorgelegt. Die Lösung wird für 15 min. bei 60 °C gerührt. Anschließend wird bei gleicher Temperatur 0,49 g 1,4-Butandiol-di-(2-bromo-2-methylpropionat) zugegeben. Es wird für eine Polymerisationszeit von 4 Stunden bei 70 °C gerührt. Nach ca. 5 min Einleiten von Luftsauerstoff zum Abbruch der Reaktion werden 0,8 g n-

Dodecylmercaptan zugegeben. Die zuvor grünliche Lösung färbt sich spontan rot und ein roter Niederschlag fällt aus. Die Filtration erfolgt mittels einer Überdruckfiltration. Das mittlere Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung werden abschließend durch SEC-Messungen bestimmt. Von einer getrockneten Probe des Filtrats wird anschließend mittels AAS der Kupfergehalt bestimmt.

Die verbleibende Lösung wird mit 8 g Tonsil Optimum 210 FF (Fa. Südchemie) versetzt, 30 min gerührt und anschließend unter Überdruck über einen Aktivkohlefilter (AKS 5 der Fa. Pall Seitz Schenk) filtriert. Auch von dieser Fraktion wird mittels AAS der Kupfergehalt einer getrockneten Probe bestimmt und eine GPC-Messung vorgenommen.

Vergleichsbeispiel 1

In einem mit Rührer, Thermometer, Rückflusskühler, Stickstoffeinleitungsrohr und Tropftrichter ausgestatteten Doppelmantelgefäß wurden unter N₂-Atmosphäre 15 g n-Butylacrylat, 15,5 g Butylacetat, 0,2 g Kupfer(I)oxid und 0,5 g PMDETA vorgelegt. Die Lösung wird für 15 min. bei 60 °C gerührt. Anschließend wird bei gleicher Temperatur 0,48 g 1,4-Butandiol-di-(2-bromo-2-methylpropionat) zugegeben. Es wird für eine Polymerisationszeit von 4 Stunden bei 70 °C gerührt. Nach ca. 5 min Einleiten von Luftsauerstoff zum Abbruch der Reaktion werden der Lösung 8 g Tonsil Optimum 210 FF (Fa. Südchemie) und 4 Gew% Wasser zugesetzt und 60 min gerührt. Die anschließende Filtration erfolgt unter Druck über einen Aktivkohlefilter (AKS 5 der Fa. Pall Seitz Schenk). Das mittlere Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung werden abschließend durch SEC-Messungen bestimmt. Von einer getrockneten Probe des Filtrats wird anschließend mittels AAS der Kupfergehalt bestimmt.

Beispiel 3

In einem mit Rührer, Thermometer, Rückflusskühler, Stickstoffeinleitungsrohr und Tropftrichter ausgestatteten Doppelmantelgefäß wurden unter N₂-Atmosphäre 10 g

Methylmethacrylat, 15,8 g Butylacetat, 0,2 g Kupfer(I)oxid und 0,5 g PMDETA vorgelegt. Die Lösung wird für 15 min. bei 60 °C gerührt. Anschließend wird bei gleicher Temperatur 0,47 g 1,4-Butandiol-di-(2-bromo-2-methylpropionat) zugegeben. Es wird für eine Polymerisationszeit von 4 Stunden bei 70 °C gerührt. Nach ca. 5 min Einleiten von Luftsauerstoff zum Abbruch der Reaktion werden 0,4 g 2-Mercaptoethanol zugegeben. Die zuvor grünliche Lösung färbt sich spontan rot und ein roter Niederschlag fällt aus. Die Filtration erfolgt mittels einer Überdruckfiltration. Das mittlere Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung werden abschließend durch SEC-Messungen bestimmt. Von einer getrockneten Probe des Filtrats wird anschließend mittels AAS der Kupfergehalt bestimmt.

Die verbleibende Lösung wird mit 8 g Tonsil Optimum 210 FF (Fa. Südchemie) versetzt, 30 min gerührt und anschließend unter Überdruck über einen Aktivkohlefilter (AKS 5 der Fa. Pall Seitz Schenk) filtriert. Auch von dieser Fraktion wird mittels AAS der Kupfergehalt einer getrockneten Probe bestimmt und eine GPC-Messung vorgenommen.

Vergleichsbeispiel 2

In einem mit Rührer, Thermometer, Rückflusskühler, Stickstoffeinleitungsrohr und Tropftrichter ausgestatteten Doppelmantelgefäß wurden unter N₂-Atmosphäre 10 g Methylmethacrylat, 15,8 g Butylacetat, 0,2 g Kupfer(I)oxid und 0,5 g PMDETA vorgelegt. Die Lösung wird für 15 min. bei 60 °C gerührt. Anschließend wird bei gleicher Temperatur 0,47 g 1,4-Butandiol-di-(2-bromo-2-methylpropionat) zugegeben. Es wird für eine Polymerisationszeit von 4 Stunden bei 70 °C gerührt. Nach ca. 5 min Einleiten von Luftsauerstoff zum Abbruch der Reaktion werden der Lösung 8 g Tonsil Optimum 210 FF (Fa. Südchemie) und 4 Gew% Wasser zugesetzt und 60 min gerührt. Die Filtration erfolgt mittels einer Überdruckfiltration über einen Aktivkohlefilter (AKS 5 der Fa. Pall Seitz Schenk). Das mittlere Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung werden abschließend durch SEC-Messungen bestimmt. Von einer getrockneten Probe des Filtrats wird anschließend mittels AAS der Kupfergehalt bestimmt.

Tabelle 1

Beispiel	Beispiel 1	Beispiel 2	Vergleich 1	Beispiel 3	Vergleich 2
Monomer	MMA	n-BA	n-BA	MMA	MMA
Cu-Konzentration (Polymerisation)	ca. 5,5 mg/g				
Fällungsmittel	TGS	n-DDM	-	MEOH	-
Adsorptionsmittel	-	-	Alox/Silica	-	Alox/Silica
Cu-Konzentration (1. Filtration)	0,1 µg/g	0,5 µg/g	44 µg/g	0,3 µg/g	22 µg/g
Adsorptionsmittel	Alox/Silica/ Aktivkohlefilt.	Alox/Silica/ Aktivkohlefilt.	Alox/Silica/ Aktivkohlefilt.	Alox/Silica/ Aktivkohlefilt.	Alox/Silica/ Aktivkohlefilt.
Cu-Konzentration (2. Filtration)	0,06 µg/g	0,2 µg/g	10 µg/g	0,09 µg/g	4 µg/g
S-Gehalt (nach Zugabe)	3,0 mg/g	3,9 mg/g	-	5,0 mg/g	-
Äquivalente zu Cu	1,09	1,4	-	1,8	-
S-Gehalt (2. Filtration)	6 µg/g	48 µg/g	-	24 µg/g	-
M _n (vor Reinigung)	8900	9800	9900	9300	9000
M _w /M _n (vor Reinigung)	1,20	1,18	1,24	1,17	1,22
M _n (nach Reinigung)	8900	9800	9800	9400	9000
M _w /M _n (nach Reinigung)	1,19	1,18	1,22	1,16	1,23

MMA= Methylmethacrylat; n-BA= n-Butylacrylat; n-DDM= n-Dodecylmercaptan; TGS= Thioglycolsäure; MEOH= 2-Mercaptoethanol; Alox= Aluminiumoxid;

Aus den Beispielen ist klar ersichtlich, dass die bereits sehr guten Ergebnisse mit Adsorptionsmitteln zur Entfernung von Übergangsmetallkomplexen (in diesem Fall Kupferkomplexen) aus Polymerlösungen, durch die vorhergehende Fällung mit Schwefelverbindungen klar verbessert werden kann. In den aufgeführten Beispielen, die nicht dazu dienen, die vorliegende Erfindung in irgendeiner Weise einzuschränken, wurden drei verschiedene, als Regler in der freiradikalischen Polymerisation Verwendung findende Mercaptane zur Fällung eingesetzt.

Die vorliegenden Beispiele wurden auf den ATRP-Prozess bezogen. Dabei wurden die Polymerisationsparameter dergestalt ausgewählt, dass mit besonders hohen Kupferkonzentrationen gearbeitet werden musste: Niedriges Molekulargewicht, 50%ige Lösung und bifunktionaler Initiator.

Aus den Ergebnissen zu Beispiel 1 erkennt man, dass entsprechende Schwefelverbindungen bezogen auf die Übergangsmetallverbindung bereits in kleinstem Überschuss eingesetzt zu einer sehr effizienten Fällung führen. Man erkennt aus den Beispielen auch, dass mit sämtlichen Thiol funktionalisierten Reagenzien eine effizientere Entfernung der Übergangsmetallverbindungen aus der Lösung realisierbar ist, als dies durch eine bereits optimierte Aufarbeitung mit Adsorptionsmitteln möglich ist. Dennoch kann durch eine geeignete Wahl des Fällungsmittels das jeweilige Ergebnis noch gesteigert werden. So ist die Verwendung von polaren Mercaptanen wie TGS in unpolaren Medien wahrscheinlich effizienter. Umgekehrt werden unpolare Fällungsmittel wie n-DDM in polaren Medien besser geeignet sein. Auch kann durch eine zusätzliche funktionelle Gruppe wie eine Alkoholgruppe (MEOH) oder eine Säuregruppe (TGS) die Entfernung der überschüssigen Schwefelverbindung gesteigert werden.

Aus den Angaben zu den Restschwefelgehalten ist in der Tabelle bereits eine zufrieden stellende Entfernung ersichtlich. Durch Variation im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist eine Steigerung der Abtrennungseffizienz darüber hinaus realisierbar.

Aus dem Vergleich der Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen vor und nach der Aufarbeitung erkennt man aus allen Beispielen und Vergleichsbeispielen, dass die angewendeten Methoden keinen Einfluss auf die Polymercharakteristika haben.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung von Übergangsmetallverbindungen aus Polymerlösungen, dadurch gekennzeichnet, dass die Übergangsmetallverbindung mittels Zusatz eines geeigneten Fällungsmittels gefällt und anschließend mittels Filtration abgetrennt wird.
2. Verfahren zur Abtrennung von Übergangsmetallverbindungen aus Polymerlösungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Fällungsmittel um eine Schwefelverbindung handelt.
3. Verfahren zur Abtrennung von Übergangsmetallverbindungen aus Polymerlösungen gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Schwefelverbindung um Schwefelwasserstoff, ein anorganisches Sulfid, ein Mercaptan oder eine Verbindung mit einer Thiolgruppe handelt.
4. Verfahren zur Abtrennung von Übergangsmetallverbindungen aus Polymerlösungen gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Schwefelverbindung um einen in der freiradikalischen Polymerisationstechnik gebräuchlichen Regler handelt.
5. Verfahren zur Abtrennung von Übergangsmetallverbindungen aus Polymerlösungen gemäß der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, dass die Übergangsmetallverbindung nach Abbruch einer Polymerisation gefällt wird.
6. Verfahren zur Abtrennung von Übergangsmetallverbindungen aus Polymerlösungen gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass bezogen auf die Konzentration der Übergangsmetallverbindung höchstens 1,5 molare Äquivalente des Fällungsmittels eingesetzt werden.
7. Verfahren zur Abtrennung von Übergangsmetallverbindungen aus Polymerlösungen gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass bezogen auf die Konzentration der Übergangsmetallverbindung höchstens 1,1 molare Äquivalente des Fällungsmittels eingesetzt werden.

8. Verfahren zur Abtrennung von Übergangsmetallverbindungen aus Polymerlösungen gemäß der Ansprüche 1-7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine Polymerisation nach dem ATRP-Verfahren handelt.
9. Verfahren gemäß der Ansprüche 1-8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der als Katalysator in der Polymerisation eingesetzten Übergangsmetallverbindung um Kupfer-, Eisen-, Kobalt-, Chrom-, Mangan-, Molybdän-, Silber-, Zink-, Palladium-, Rhodium-, Platin-, Ruthenium-, Iridium-, Ytterbium-, Samarium-, Rhenium- und/oder Nickelverbindungen handelt.
10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der als Katalysator in der Polymerisation eingesetzten Übergangsmetallverbindung um eine Kupferverbindung handelt.
11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Kupferverbindung als Cu_2O , CuBr , CuCl , CuI , CuN_3 , CuSCN , CuCN , CuNO_2 , CuNO_3 , CuBF_4 , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})$ und/oder $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})$ dem System vor Start der Polymerisation zugesetzt wurde.
12. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche 1-11, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator vor der Polymerisation mit einer stickstoff-, sauerstoff-, schwefel- oder phosphorhaltigen Verbindung, die eine oder mehrere koordinative Bindungen mit dem Übergangsmetall zu einem Metall-Ligand-Komplex eingehen kann, zusammengebracht wird.
13. Verfahren gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass als Ligand N-haltige Chelatliganden verwendet werden.
14. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche 1-13, dadurch gekennzeichnet, dass man in der vorangehenden Polymerisation einen Initiator einsetzt, der Cl , Br , I , SCN und/oder N_3 aufweist.
15. Verfahren gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Initiator bezüglich der aktiven Gruppen ein-, zwei- oder mehrwertig sein kann.
16. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer durch Polymerisation von Alkylacrylaten, Alkylmethacrylaten, Styrolen, Vinylestern, Vinylethern, Fumaraten, Maleaten,

Itaconaten, Acrylonitrilen und/oder anderen mittels ATRP polymerisierbaren Monomeren und/oder Mischungen aus Alkylacrylaten, Alkylmethacrylaten, Vinylestern, Vinylethern, Fumaraten, Maleaten, Itaconaten, Styrolen, Acrylonitrilen, und/oder anderen mittels ATRP polymerisierbaren Monomeren erhältlich ist.

17. Verfahren gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer durch Polymerisation von Alkylacrylaten und/oder Alkylmethacrylaten und/oder Mischungen, die überwiegend aus Alkylacrylaten und/oder Alkylmethacrylaten bestehen, erhältlich ist.
18. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer ein zahlenmittleres Molekulargewicht zwischen 5000 g/mol und 120000 g/mol aufweist.
19. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer eine Molekulargewichtsverteilung kleiner 1,8 aufweist.
20. Verfahren gemäß Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer eine Molekulargewichtsverteilung kleiner 1,4 aufweist.
21. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer nach der Entfernung der Übergangsmetallverbindung keine Veränderungen bzgl. der Polymereigenschaften Funktionalisierungsgrad, Glastemperatur, Struktur, Molekulargewicht, Verzweigung und/oder Molekulargewichtsverteilung aufweist.
22. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Fällung und die anschließende Filtration bei einer Temperatur im Bereich zwischen 0 °C und 120 °C durchgeführt werden.
23. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Metallgehalt in der Polymerlösung durch die Fällung und die anschließende Filtration um mindestens 80 Gew-% abnimmt.

24. Verfahren gemäß Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass der Metallgehalt in der Polymerlösung durch die Fällung und die anschließende Filtration um mindestens 95 Gew-% abnimmt.
25. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zur Minimierung der zugesetzten Schwefelverbindung ein Adsorptionsmittel oder eine Adsorptionsmittelmischung eingesetzt wird.
26. Verfahren gemäß Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass zur Minimierung der zugesetzten Schwefelverbindung parallel ein Adsorptionsmittel oder eine Adsorptionsmittelmischung eingesetzt wird.
27. Verfahren gemäß Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass zur Minimierung der zugesetzten Schwefelverbindung in einem zweiten Aufarbeitungsschritt Adsorptionsmittel oder eine Adsorptionsmittelmischung eingesetzt wird.
28. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zur Minimierung der zugesetzten Liganden ein Adsorptionsmittel oder eine Adsorptionsmittelmischung eingesetzt wird.
29. Verfahren gemäß Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass zur Minimierung der zugesetzten Liganden parallel ein Adsorptionsmittel oder eine Adsorptionsmittelmischung eingesetzt wird.
30. Verfahren gemäß Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass zur Minimierung der zugesetzten Liganden in einem zweiten Aufarbeitungsschritt ein Adsorptionsmittel oder eine Adsorptionsmittelmischung eingesetzt wird.
31. Verfahren gemäß der Ansprüche 25 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Adsorptionsmittel oder der Adsorptionsmischung um Silica und/oder Aluminiumoxid handelt.
32. Verfahren gemäß der Ansprüche 25 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Adsorptionsmittel oder der Adsorptionsmischung um eine organische Polysäure handelt.

33. Verfahren gemäß der Ansprüche 25 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Adsorptionsmittel oder der Adsorptionsmischung um Aktivkohle handelt.
34. Verfahren gemäß Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, dass die Aktivkohle in Form eines Aktivkohlefilters bei der Filtration Verwendung findet.
35. Verwendung der gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche aufgearbeiteten Polymere in Hotmelts, Klebmassen, Dichtmassen, Heißsiegelmassen, für polymeranaloge Reaktionen, in kosmetischen Anwendungen, in Beschichtungsmaterialien, als Dispergiermittel, als Polymeradditiv, als Verträglichkeitsvermittler oder in Verpackungen.

³⁰
GEÄNDERTE ANSPRÜCHE
beim Internationalen Büro eingegangen am
03. Juli 2007 (03.07.2007)

1. Verfahren zur Abtrennung von Übergangsmetallverbindungen aus Polymerlösungen nach einer Atom Transfer Radikal Polymerisation (ATRP), dadurch gekennzeichnet, dass die Übergangsmetallverbindung mittels Zusatz eines geeigneten Fällungsmittels gefällt, anschließend mittels Filtration abgetrennt wird, und dass es sich bei dem Fällungsmittel um eine Schwefelverbindung handelt.
2. Verfahren zur Abtrennung von Übergangsmetallverbindungen aus Polymerlösungen nach einer Atom Transfer Radikal Polymerisation (ATRP) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Schwefelverbindung um Schwefelwasserstoff, ein anorganisches Sulfid, ein Mercaptan oder eine Verbindung mit einer Thiolgruppe handelt.
3. Verfahren zur Abtrennung von Übergangsmetallverbindungen aus Polymerlösungen nach einer Atom Transfer Radikal Polymerisation (ATRP) gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Schwefelverbindung um einen in der freiradikalischen Polymerisationstechnik gebräuchlichen Regler handelt.
4. Verfahren zur Abtrennung von Übergangsmetallverbindungen aus Polymerlösungen nach einer Atom Transfer Radikal Polymerisation (ATRP) gemäß der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass die Übergangsmetallverbindung nach Abbruch einer Polymerisation gefällt wird.
5. Verfahren zur Abtrennung von Übergangsmetallverbindungen aus Polymerlösungen nach einer Atom Transfer Radikal Polymerisation (ATRP) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass bezogen auf die Konzentration der Übergangsmetallverbindung 1,5 molare Äquivalente des Fällungsmittels eingesetzt werden.
6. Verfahren zur Abtrennung von Übergangsmetallverbindungen aus Polymerlösungen nach einer Atom Transfer Radikal Polymerisation (ATRP) gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass bezogen auf die

Konzentration der Übergangsmetallverbindung höchstens 1,1 molare Äquivalente des Fällungsmittels eingesetzt werden.

7. Verfahren gemäß der Ansprüche 1-6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der als Katalysator in der Polymerisation eingesetzten Übergangsmetallverbindung um Kupfer-, Eisen-, Kobalt-, Chrom-, Mangan-, Molybdän-, Silber-, Zink-, Palladium-, Rhodium-, Platin-, Ruthenium-, Iridium-, Ytterbium-, Samarium-, Rhenium- und/oder Nickelverbindungen handelt.
8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der als Katalysator in der Polymerisation eingesetzten Übergangsmetallverbindung um eine Kupferverbindung handelt.
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Kupferverbindung als Cu_2O , CuBr , CuCl , CuI , CuN_3 , CuSCN , CuCN , CuNO_2 , CuNO_3 , CuBF_4 , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})$ und/oder $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})$ dem System vor Start der Polymerisation zugesetzt wurde.
10. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche 1-9, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator vor der Polymerisation mit einer stickstoff-, sauerstoff-, schwefel- oder phosphorhaltigen Verbindung, die eine oder mehrere koordinative Bindungen mit dem Übergangsmetall zu einem Metall-Ligand-Komplex eingehen kann, zusammengebracht wird.
11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Ligand N-haltige Chelatliganden verwendet werden.
12. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche 1-11, dadurch gekennzeichnet, dass man in der vorangehenden Polymerisation einen Initiator einsetzt, der Cl, Br, I, SCN und/oder N_3 aufweist.
13. Verfahren gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Initiator bezüglich der aktiven Gruppen ein-, zwei- oder mehrwertig sein kann.
14. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer durch Polymerisation von Alkylacrylaten, Alkylmethacrylaten, Styrolen, Vinylestern, Vinylethern, Fumaraten, Maleaten, Itaconaten, Acrylonitrilen und/oder anderen mittels ATRP polymerisierbaren

Monomeren und/oder Mischungen aus Alkylacrylaten, Alkylmethacrylaten, Vinylestern, Vinylethern, Fumaraten, Maleaten, Itaconaten, Styrolen, Acrylonitrilen, und/oder anderen mittels ATRP polymerisierbaren Monomeren erhältlich ist.

15. Verfahren gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer durch Polymerisation von Alkylacrylaten und/oder Alkylmethacrylaten und/oder Mischungen, die überwiegend aus Alkylacrylaten und/oder Alkylmethacrylaten bestehen, erhältlich ist.
16. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer ein zahlenmittleres Molekulargewicht zwischen 5000 g/mol und 120000 g/mol aufweist.
17. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer eine Molekulargewichtsverteilung kleiner 1,8 aufweist.
18. Verfahren gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer eine Molekulargewichtsverteilung kleiner 1,4 aufweist.
19. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer nach der Entfernung der Übergangsmetallverbindung keine Veränderungen bzgl. der Polymereigenschaften Funktionalisierungsgrad, Glas temperatur, Struktur, Molekulargewicht, Verzweigung und/oder Molekulargewichtsverteilung aufweist.
20. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Fällung und die anschließende Filtration bei einer Temperatur im Bereich zwischen 0 °C und 120 °C durchgeführt werden.
21. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Metallgehalt in der Polymerlösung durch die Fällung und die anschließende Filtration um mindestens 80 Gew-% abnimmt.

22. Verfahren gemäß Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass der Metallgehalt in der Polymerlösung durch die Fällung und die anschließende Filtration um mindestens 95 Gew-% abnimmt.
23. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zur Reduzierung der zugesetzten Schwefelverbindung ein Adsorptionsmittel oder eine Adsorptionsmittelmischung eingesetzt wird.
24. Verfahren gemäß Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass zur Reduzierung der zugesetzten Schwefelverbindung parallel ein Adsorptionsmittel oder eine Adsorptionsmittelmischung eingesetzt wird.
25. Verfahren gemäß Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass zur Reduzierung der zugesetzten Schwefelverbindung in einem zweiten Aufarbeitungsschritt Adsorptionsmittel oder eine Adsorptionsmittelmischung eingesetzt wird.
26. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zur Reduzierung der zugesetzten Liganden ein Adsorptionsmittel oder eine Adsorptionsmittelmischung eingesetzt wird.
27. Verfahren gemäß Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass zur Reduzierung der zugesetzten Liganden parallel ein Adsorptionsmittel oder eine Adsorptionsmittelmischung eingesetzt wird.
28. Verfahren gemäß Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass zur Reduzierung der zugesetzten Liganden in einem zweiten Aufarbeitungsschritt ein Adsorptionsmittel oder eine Adsorptionsmittelmischung eingesetzt wird.
29. Verfahren gemäß der Ansprüche 23 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Adsorptionsmittel oder der Adsorptionsmischung um Silica und/oder Aluminiumoxid handelt.
30. Verfahren gemäß der Ansprüche 23 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Adsorptionsmittel oder der Adsorptionsmischung um eine organische Polysäure handelt.

31. Verfahren gemäß der Ansprüche 23 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Adsorptionsmittel oder der Adsorptionsmischung um Aktivkohle handelt.
32. Verfahren gemäß Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass die Aktivkohle in Form eines Aktivkohlefilters bei der Filtration Verwendung findet.
33. Verwendung der gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche aufgearbeiteten Polymere in Hotmelts, Klebmassen, Dichtmassen, Heißsiegelmassen, für polymeranaloge Reaktionen, in kosmetischen Anwendungen, in Beschichtungsmaterialien, als Dispergiermittel, als Polymeradditiv oder in Verpackungen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/051304

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F6/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/40317 A (ROHMAX ADDITIVES GMBH [DE]) 7 June 2001 (2001-06-07) the whole document -----	1-35
X	EP 1 607 415 A (TONEN SEKIYUKAGAKU KK [JP]) 21 December 2005 (2005-12-21) the whole document -----	1-35
X	EP 1 028 128 A1 (TEIJIN LTD [JP]; BAYER AG [DE]) 16 August 2000 (2000-08-16) the whole document -----	1-34
X	GB 2 085 457 A (GEN TIRE & RUBBER CO) 28 April 1982 (1982-04-28) the whole document -----	1-35
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 May 2007

Date of mailing of the international search report

16/05/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gold, Josef

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/051304

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 098 991 A (KANG JUNG WONG) 4 July 1978 (1978-07-04) the whole document -----	1-34
X	US 3 531 448 A (JOHNSON MARVIN M) 29 September 1970 (1970-09-29) the whole document -----	1-34
X	US 5 281 696 A (GIBLER CARMA J [US]) 25 January 1994 (1994-01-25) the whole document -----	1-34

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/051304

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0140317	A	07-06-2001	AT 300556 T AU 2160501 A BR 0015940 A CA 2392780 A1 CN 1399649 A DE 10015538 A1 DE 50010846 D1 EP 1242465 A1 JP 2004500448 T MX PA02005367 A US 6348554 B1	15-08-2005 12-06-2001 03-12-2002 07-06-2001 26-02-2003 13-06-2001 01-09-2005 25-09-2002 08-01-2004 29-11-2002 19-02-2002
EP 1607415	A	21-12-2005	JP 2004277544 A WO 2004081062 A1 US 2006281859 A1	07-10-2004 23-09-2004 14-12-2006
EP 1028128	A1	16-08-2000	CA 2306996 A1 CN 1281470 A WO 9920662 A1 US 6388032 B1	29-04-1999 24-01-2001 29-04-1999 14-05-2002
GB 2085457	A	28-04-1982	CA 1155871 A1 DE 3132258 A1 FR 2492390 A1 IT 1194808 B JP 1240599 C JP 57076028 A JP 59015336 B NL 8103628 A US 4355188 A	25-10-1983 16-06-1982 23-04-1982 28-09-1988 13-11-1984 12-05-1982 09-04-1984 17-05-1982 19-10-1982
US 4098991	A	04-07-1978	NONE	
US 3531448	A	29-09-1970	NONE	
US 5281696	A	25-01-1994	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08F6/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08F

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01/40317 A (ROHMAX ADDITIVES GMBH [DE]) 7. Juni 2001 (2001-06-07) das ganze Dokument -----	1-35
X	EP 1 607 415 A (TONEN SEKIYUKAGAKU KK [JP]) 21. Dezember 2005 (2005-12-21) das ganze Dokument -----	1-35
X	EP 1 028 128 A1 (TEIJIN LTD [JP]; BAYER AG [DE]) 16. August 2000 (2000-08-16) das ganze Dokument -----	1-34
X	GB 2 085 457 A (GEN TIRE & RUBBER CO) 28. April 1982 (1982-04-28) das ganze Dokument ----- -/--	1-35



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Mai 2007

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16/05/2007

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gold, Josef

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 098 991 A (KANG JUNG WONG) 4. Juli 1978 (1978-07-04) das ganze Dokument -----	1-34
X	US 3 531 448 A (JOHNSON MARVIN M) 29. September 1970 (1970-09-29) das ganze Dokument -----	1-34
X	US 5 281 696 A (GIBLER CARMA J [US]) 25. Januar 1994 (1994-01-25) das ganze Dokument -----	1-34

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/051304

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0140317	A	07-06-2001	AT 300556 T 15-08-2005
		AU 2160501 A 12-06-2001	
		BR 0015940 A 03-12-2002	
		CA 2392780 A1 07-06-2001	
		CN 1399649 A 26-02-2003	
		DE 10015538 A1 13-06-2001	
		DE 50010846 D1 01-09-2005	
		EP 1242465 A1 25-09-2002	
		JP 2004500448 T 08-01-2004	
		MX PA02005367 A 29-11-2002	
		US 6348554 B1 19-02-2002	
EP 1607415	A	21-12-2005	JP 2004277544 A 07-10-2004
		WO 2004081062 A1 23-09-2004	
		US 2006281859 A1 14-12-2006	
EP 1028128	A1	16-08-2000	CA 2306996 A1 29-04-1999
		CN 1281470 A 24-01-2001	
		WO 9920662 A1 29-04-1999	
		US 6388032 B1 14-05-2002	
GB 2085457	A	28-04-1982	CA 1155871 A1 25-10-1983
		DE 3132258 A1 16-06-1982	
		FR 2492390 A1 23-04-1982	
		IT 1194808 B 28-09-1988	
		JP 1240599 C 13-11-1984	
		JP 57076028 A 12-05-1982	
		JP 59015336 B 09-04-1984	
		NL 8103628 A 17-05-1982	
		US 4355188 A 19-10-1982	
US 4098991	A	04-07-1978	KEINE
US 3531448	A	29-09-1970	KEINE
US 5281696	A	25-01-1994	KEINE