

Herstellung von Polymeren durch kontrollierte radikalische Polymerisation

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von Polymeren durch kontrollierte radikalische Polymerisation. Weiterhin betrifft die Erfindung Polymere, die nach diesem Verfahren hergestellt werden sowie die Verwendung dieser Polymere.

10 Weitere Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind den Ansprüchen, der Beschreibung und den Beispielen zu entnehmen. Es versteht sich, dass die vorstehend genannten und die nachstehend noch zu erläuternden Merkmale des erfindungsgemäßen Gegenstandes nicht nur in der jeweils konkret angegebenen Kombination, sondern auch in anderen Kombinationen verwendbar sind, ohne den Rahmen der Erfindung zu verlassen. Bevorzugt beziehungsweise ganz bevorzugt sind insbesondere auch diejenigen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung, in denen alle Merkmale des erfindungsgemäßen Gegenstandes die bevorzugten beziehungsweise ganz bevorzugten Bedeutungen haben.

20 WO 96/130421 A1 beschreibt ATRP-Polymerisationsverfahren (Atom Transfer Radical Polymerization) als einen Spezialfall der „lebenden“ oder „kontrollierten“ radikalischen Polymerisation. ATRP-Polymerisationsverfahren basieren auf Redoxreaktionen zwischen Übergangsmetallen (beispielsweise Cu(I)/Cu(II)) und werden zur lebenden radikalischen Polymerisation von Monomeren wie Styrol oder (Meth)acrylaten eingesetzt. Organische Halogenverbindungen werden als Initiatoren und Übergangsmetallkomplexe als Katalysatoren für die Polymerisationsreaktion eingesetzt. Gemäß der WO 96/130421 A1 entstehen so Polymere mit einer kontrollierten und engen Molmassenverteilung.

30 In der WO 97/18247 A1 werden ebenfalls ATRP-Polymerisationsverfahren unter Beteiligung eines freien, Radikale deaktivierenden, Anteils eines reduzierten oder oxidierten Übergangsmetalls beschrieben. Weitere Variationen des Verfahrens umfassen die Polymerisation in homogenen Systemen oder in Gegenwart von solubilisierten Initiator/Katalysator-Systemen.

35 WO 98/40415 A1 und WO 00/56795 A1 beschreiben weitere Ausführungsformen von ATRP-Polymerisationsverfahren bei denen beispielsweise spezielle Liganden, Gegenionen oder Metalle für die Übergangsmetallkomplexe ausgewählt werden.

40 Die WO 02/38618 A2 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymerzusammensetzungen mittels kontinuierlicher Prozeßführung, bei dem man ethylenisch ungesättigte Monomere mittels Initiatoren, die eine übertragbare Atomgruppe aufweisen, und Katalysatoren, die Übergangsmetalle umfassen, in Gegenwart von Liganden, die mit den Katalysatoren eine Koordinationsverbindung bilden können, polymerisiert.

2

WO 2008/019100 A2 beschreibt SET-LRP-Polymerisationsverfahren (Single Electron Transfer – Living Radical Polymerization) unter Verwendung von Cu(0), Cu₂Te, CuSe, Cu₂S und/oder Cu₂O Katalysatoren. Die Polymerisationsreaktionen finden weiterhin unter Verwendung von Initiatoren und einer Komponente enthaltend Lösungsmittel und optional stickstoffhaltige Liganden statt. Hierbei führt das Zusammenspiel dieser Komponente mit dem Monomer zu einer Disproportionierung von Cu(I)-Halogeniden zu Cu(II)Halogeniden und metallischem Cu(0).

Rosen et al. geben in Chemical Reviews, 109, 5069-5119 (2009) eine Übersicht über SET-LRP Polymerisationsverfahren.

EP 0 850 957 A1 beschreibt Verfahren zur kontrollierten radikalischen Polymerisation von (Meth)acrylmonomeren und/oder weiteren Monomeren wobei mindestens eines der Monomere bei einer Temperatur, die bis auf 0 °C fallen kann, in Gegenwart eines Initiatorsystems polymerisiert wird. Das Initiatorsystem enthält eine Verbindung, die Radikale generiert sowie einen Katalysator enthaltend Metallkomplexe mit Liganden.

WO 2009/155303 A2 beschreibt Verfahren zur kontrollierten radikalischen Polymerisation von Monomeren, insbesondere mit Methoden der lebenden radikalischen Polymerisation. Hierbei wird eine Mischung eingesetzt, enthaltend mindestens ein Monomer, ein Lösungsmittel, eine Verbindung, die in der Lage ist Metalle zu koordinieren und einen Initiator. Diese Mischung wird über die Oberfläche eines Festkörperkatalysators geleitet, der sich in einem Behälter außerhalb des Reaktionsgefäßes befindet.

SET-LRP Verfahren gestatten es kontrolliert radikalische Polymerisationsreaktionen im Vergleich zu herkömmlichen ATRP-Verfahren (vgl. Rosen et al.) mit erhöhter Reaktionsgeschwindigkeit durchzuführen. Eine der Teilaufgaben der vorliegenden Erfindung war es diesen Effekt im industriellen Maßstab nutzbar zu machen und die Reaktionsgeschwindigkeit weiter zu optimieren.

Eine besondere Herausforderung des SET-LRP Verfahrens ist durch eine in einem kurzen Zeitraum anfallende hohe Wärmeabgabe der Reaktion gegeben, die sich nur unvollständig mit Hilfe der Temperaturkontrolle beeinflussen lässt. Eine Teilaufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, dass es gestattet die schnelle Wärmeabgabe der Reaktion zu kontrollieren. Insbesondere im industriellen Maßstab durchgeführte SET-LRP Verfahren stellen bei einer größeren Umsatzmenge eine Herausforderung bezüglich der anfallenden schnellen Wärmeabgabe dar. Eine Teilaufgabe der Erfindung war es daher ein Verfahren bereitzustellen, dass es gestattet im industriellen Maßstab Reaktionen durchzuführen und dabei die Sicherheitsanforderungen einzuhalten.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher SET-LRP Verfahren zur Herstellung von Polymeren zur Verfügung zu stellen, die es auch bei erhöhten Polymerisationstemperaturen gestatten, die Kontrolle über die Molmassenverteilung der Polymere aufrecht zu erhalten.

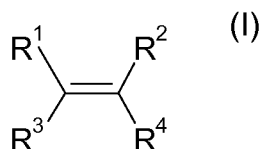
3

ten. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es SET-LRP Verfahren zur Herstellung von Polymeren zur Verfügung zu stellen, die es gestatten die Polymere in kürzester Zeit zur Verfügung zu stellen.

- 5 Im allgemeinen wurden SET-LRP Verfahren häufig im Labormaßstab durchgeführt, daher besteht ein Bedürfnis Verfahren zur Verfügung zu stellen, die eine Anpassung der Reaktionsbedingungen und Einsatzstoffe an eine Herstellung im industriellen Maßstab gestatten. Insbesondere sind Verbesserungen beim Katalysator, Reaktortyp und der Reaktionsfahrweise Aufgaben der Erfindung.

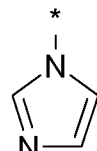
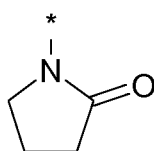
- 10 Bei der Herstellung von Blockcopolymeren, besonders Blockcopolymeren aus Acrylaten und Methacrylaten, verlangsamt die im Stand der Technik beschriebene Methode mit Hilfe von Cu-Salzen die Reaktionsgeschwindigkeit und erhöht den Kupfereintrag in das resultierende Polymer. Daher war es eine andere Teilaufgabe der vorliegenden Erfindung Verfahren bereitzustellen, die diese Nachteile bei der Blockcopolymerbildung nicht aufweisen.

- 15 Diese und andere Aufgaben werden, wie aus dem Offenbarungsgehalt der vorliegenden Erfindung ersichtlich, durch die verschiedenen Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Polymeren durch kontrollierte radikalische Polymerisation gelöst, wobei die Polymerisation eines oder mehrerer radikalisch polymerisierbarer Momomere der allgemeinen Formel (I)



mit

- 25 R^1 H, C₁-C₄-Alkyl, bevorzugt H, C₁-C₂-Alkyl, besonders bevorzugt H,
 R^2 H, C₁-C₄-Alkyl, bevorzugt H, C₁-C₂-Alkyl, besonders bevorzugt H, CH₃,
 R^3 H, C₁-C₄-Alkyl, bevorzugt H, C₁-C₂-Alkyl, besonders bevorzugt H,
 R^4 C(=O)OR⁵, C(=O)NHR¹⁵, C(=O)NR⁵R⁶, OC(=O)CH₃, C(=O)OH, CN, Aryl, Hetaryl,
 C(=O)OR⁵OH, C(=O)OR⁵Si(OR⁵)₃, Halogen, bevorzugt Cl, NHC(O)H, P(=O)(OR⁷)₂,



30

- R^5 C₁-C₂₀-Alkyl, bevorzugt C₁-C₁₂-Alkyl, insbesondere Ethyl-Hexyl,
 R^{15} C₁-C₂₀-Alkyl, bevorzugt Isopropyl,
 R^6 C₁-C₂₀-Alkyl, bevorzugt C₁-C₁₀-Alkyl, besonders bevorzugt C₁-C₅-Alkyl,
 35 insbesondere C₁-C₂-Alkyl, ganz besonders bevorzugt C₁-Alkyl,
 R^7 H, C₁-C₂₀-Alkyl, bevorzugt C₁-C₁₀-Alkyl, besonders bevorzugt C₁-C₃-Alkyl,
 insbesondere C₂-Alkyl

wobei die Substituenten R^5 , R^6 , R^7 und R^{15} jeweils an beliebiger Position durch ein oder mehrere Heteroatome unterbrochen sein können, wobei die Anzahl dieser Heteroatome nicht mehr als 10, bevorzugt nicht mehr als 8, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 5 und insbesondere nicht mehr als 3 beträgt, und/oder jeweils an beliebiger Position, allerdings nicht mehr als fünfmal, bevorzugt nicht mehr als viermal und besonders bevorzugt nicht mehr als dreimal, durch NR^8R^9 , $C(=O)NR^8R^9$, $C(=O)R^{10}$, $C(=O)OR^{10}$, SO_3R^{10} , CN, NO_2 , C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Alkoxy, Aryl, Aryloxy, Heterocyclen, Heteroatome oder Halogen substituiert sein können, wobei diese ebenfalls maximal zweimal, bevorzugt maximal einmal mit den genannten Gruppen substituiert sein können,

R^8 , R^9 , R^{10} unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, H, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_2 - C_{20} -Alkinyl, C_3 - C_{15} -Cycloalkyl, Aryl,

in Gegenwart

- a. eines oder mehrerer Katalysatoren enthaltend Cu in Form von Cu(0), Cu(I), Cu (II) oder Mischungen aus diesen,
 - b. eines oder mehrerer Initiatoren gewählt aus der Gruppe der organischen Halogenide oder Pseudohalogenide,
 - c. eines oder mehrerer Liganden,
 - d. optional eines oder mehrerer Lösungsmittel,
 - e. optional eines oder mehrerer anorganischer Halogenidsalze,
- erfolgt, umfassend die Schritte
- i) Zugabe des Katalysators a.,
 - ii) optional Zugabe von Monomeren der allgemeinen Formel (I),
 - iii) optional Zugabe von Lösungsmittel d.,
 - iv) Zugabe von Ligand c.,
 - v) Zugabe von Initiator b.,
 - vi) Zugabe von Monomeren der allgemeinen Formel (I),
 - vii) optional Zugabe anorganischer Halogenidsalze e.,

unter der Maßgabe, dass die Zugabe zumindest eines Teiles der Monomeren der allgemeinen Formel (I) unmittelbar vor oder kurz nach dem letzten der Schritte i), iv) und v) erfolgt. Bevor-

5

zugt wird zumindest ein Teil der Monomeren der allgemeinen Formel (I) vorgelegt ehe der letzte der Schritte i), iv) und v) ausgeführt wird. Ebenfalls bevorzugt erfolgt die Zugabe zumindest eines Teils der Monomeren der allgemeinen Formel (I) gleichzeitig mit dem letzten der Schritte i), iv) und v) Ebenfalls bevorzugt erfolgt die Zugabe zumindest eines Teils der Monomeren der allgemeinen Formel (I) innerhalb von 60 min nach letzten der Schritte i), iv) und i, besonders bevorzugt innerhalb von 30 min, ganz besonders bevorzugt innerhalb von 10 min und insbesondere innerhalb von 5 min.

Ausdrücke der Form C_a-C_b bezeichnen im Rahmen dieser Erfindung chemische Verbindungen oder Substituenten mit einer bestimmten Anzahl von Kohlenstoffatomen. Die Anzahl an Kohlenstoffatomen kann aus dem gesamten Bereich von a bis b, einschließlich a und b gewählt werden, a ist mindestens 1 und b immer größer als a. Eine weitere Spezifizierung der chemischen Verbindungen oder der Substituenten erfolgt durch Ausdrücke der Form C_a-C_b-V . V steht hierbei für eine chemische Verbindungsklasse oder Substituentenklasse, beispielsweise für Alkylverbindungen oder Alkylsubstituenten.

Halogen steht für Fluor, Chlor, Brom, oder Iod, vorzugsweise für Chlor, Brom oder Iod besonders bevorzugt für Chlor oder Brom.

Pseudohalogene stehen für die die Gruppen $-CN$, $-N_3$, $-OCN$, $-NCO$, $-CNO$, $-SCN$, $-NCS$, $-SeCN$, bevorzugt für $-CN$, $-OCN$, $-NCO$, $-SCN$, $-NCS$.

Im Einzelnen haben die für die verschiedenen Substituenten angegebenen Sammelbegriffe folgende Bedeutung:

C_1-C_{20} -Alkyl: geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen, beispielsweise C_1-C_{10} -Alkyl oder $C_{11}-C_{20}$ -Alkyl, bevorzugt C_1-C_{10} -Alkyl beispielsweise C_1-C_3 -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, oder C_4-C_6 -Alkyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 2-Methylbutyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, oder C_7-C_{10} -Alkyl, wie Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Nonyl oder Decyl sowie deren Isomere.

C_1-C_{20} -Alkoxy bedeutet eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über ein Sauerstoffatom ($-O-$) an- gebunden sind, beispielsweise C_1-C_{10} -Alkoxy oder $C_{11}-C_{20}$ -Alkoxy, bevorzugt C_1-C_{10} -Alkyloxy, insbesondere bevorzugt C_1-C_3 -Alkoxy, wie beispielweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy.

C_2-C_{20} -Alkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen Position, beispielsweise C_2-C_{10} -

6

- Alkenyl oder C₁₁-C₂₀-Alkenyl, bevorzugt C₂-C₁₀-Alkenyl wie C₂-C₄-Alkenyl, wie Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, oder C₅-C₆-Alkenyl, wie 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-1-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-1-pentenyl, 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl, 4-Methyl-1-pentenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-1-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-1-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-1-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 3,3-Dimethyl-1-butenyl, 3,3-Dimethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-1-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-1-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-1-propenyl oder 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl, sowie C₇-C₁₀-Alkenyl, wie die Isomere von Heptenyl, Octenyl, Nonenyl oder Decenyl.
- C₂-C₂₀-Alkynyl: geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen und einer Dreifachbindung in einer beliebigen Position, beispielsweise C₂-C₁₀-Alkynyl oder C₁₁-C₂₀-Alkynyl, bevorzugt C₂-C₁₀-Alkynyl wie C₂-C₄-Alkynyl, wie Ethinyl, 1-Propinyl, 2-Propinyl, 1-Butinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, oder C₅-C₇-Alkynyl, wie 1-Pentinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 3-Methyl-1-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 1-Hexinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-1-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-1-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,1-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 3,3-Dimethyl-1-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl oder 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl sowie C₇-C₁₀-Alkynyl, wie die Isomere von Heptinyl, Octinyl, Noninyl, Decinyl.
- C₃-C₁₅-Cycloalkyl: monocyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 3 bis zu 15 Kohlenstoffringgliedern, bevorzugt C₃-C₈-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl oder Cyclooctyl sowie ein gesättigtes oder ungesättigtes cyclisches System wie z. B. Norbornyl oder Norbenyl.
- Aryl: ein ein- bis dreikerniges aromatisches Ringsystem enthaltend 6 bis 14 Kohlenstoffringglieder, z. B. Phenyl, Naphthyl oder Anthracenyl, bevorzugt ein ein- bis zweikerniges, besonders bevorzugt ein einkerniges aromatisches Ringsystem.

Aryloxy: ist ein ein- bis dreikerniges aromatisches Ringsystem (wie vorstehend genannt), welches über ein Sauerstoffatom (-O-) angebunden ist, bevorzugt ein ein- bis zweikerniges, besonders bevorzugt ein einkerniges aromatisches Ringsystem.

- 5 Hetaryl: Heterocyclische Substituenten, die sich formal von Aryl-Gruppen ableiten indem eine oder mehrere Methin- (-C=) und/oder Vinylengruppe (-CH=CH-) durch Tri- oder divalente Heteroatome ersetzt werden. Bevorzugt sind als Heteroatome Sauerstoff, Stickstoff und/oder Schwefel. Besonders bevorzugt Stickstoff und/oder Sauerstoff.
- 10 Heterocyclen: fünf- bis zwölfgliedrige, bevorzugt fünf- bis neungliedrige, besonders bevorzugt fünf- bis sechsgliedrige, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome, gegebenenfalls mehrere Ringe aufweisende Ringsysteme wie Furyl, Thiophenyl, Pyrrol, Pyridyl, Indolyl, Benzoxazolyl, Dioxolyl, Dioxyl, Benzimidazolyl, Benzthiazolyl, Dimethylpyridyl, Methylchinolyl, Dimethylpyrrol, Methoxyfuryl, Dimethoxypyridyl, Difluorpyridyl, Methylthiophenyl, Isopropylthiophenyl
- 15 oder tert.-Butylthiophenyl. Die Heterocyclen können in beliebiger Weise chemisch angebunden sein, beispielsweise über eine Bindung zu einem Kohlenstoffatom des Heterocyclus oder eine Bindung zu einem der Heteroatome. Weiterhin, insbesondere, fünf- oder sechsgliedrige gesättigte stickstoffhaltige Ringsysteme, die über ein Ringstickstoffatom angebunden sind und die noch ein oder zwei weitere Stickstoffatome oder ein weiteres Sauerstoff- oder Schwefelatom
- 20 enthalten können.

Heteroatome sind Phosphor, Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel, bevorzugt Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel, deren freie Valenzen gegebenenfalls durch H oder C₁-C₂₀-Alkyl abgesättigt sind.

- 25 Als Monomere der allgemeinen Formel (I) werden im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt Alkyl(meth)acrylate, substituierte (Meth)acrylate, N-substituierte (Meth)acrylamide oder N,N-disubstituierte (Meth)acrylamide eingesetzt.

- 30 Die Einsatzmengen der Komponenten a. bis e. und des Monomers der allgemeinen Formel (I) können im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens, je nach den gewünschten Eigenschaften der Polymere, über einen weiten Bereich variieren. Bevorzugt beträgt der Anteil an Katalysator a. von 0,0001 bis 10 Gew.-%, der Anteil an Initiator b. von 0,01 bis 10,0 Gew.-%, der Anteil an Ligand c. von 0,0001 bis 1,0 Gew.-%, der Anteil an Lösungsmittel d. von 0 bis 70 Gew.-%,
- 35 der Anteil an Halogenidsalz e. von 0 bis 5,0 Gew.-% und der Anteil an Monomer der allgemeinen Formel (I) von 4 bis 99,9898 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Komponenten a. bis e. gemeinsam mit Monomer der allgemeinen Formel (I). Die Gesamtmenge an Monomer der allgemeinen Formel (I) und Komponenten a. bis e. beträgt 100 Gew.-%. Besonders bevorzugt beträgt der Anteil an Katalysator a. von 0,001 bis 5 Gew.-%, der Anteil an Initiator
- 40 b. von 0,1 bis 5 Gew.-%, der Anteil an Ligand c. von 0,001 bis 0,5 Gew.-%, der Anteil an Lösungsmittel d. von 0 bis 60 Gew.-%, der Anteil an Halogenidsalz e. von 0 bis 4 Gew.-%. Insbesondere beträgt der Anteil an Katalysator a. von 0,002 bis 4 Gew.-%, der Anteil an Initiator b.

8

von 0,2 bis 4 Gew.-%, der Anteil an Ligand c. von 0,002 bis 0,4 Gew.-%, der Anteil an Lösungsmittel d. von 0 bis 50 Gew.-%, der Anteil an Halogenidsalz e. von 0 bis 3 Gew.-%.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im Katalysator a. Cu(0) bevorzugt eingesetzt als Feststoff, insbesondere in Form eines Drahtes, Gitters, Netzes, oder Pulvers. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst der Katalysator a. Cu(0)-Zeolithe. Insbesondere wird im erfindungsgemäßen Verfahren neben metallischem Cu(0) auch Cu(II) im Katalysator eingesetzt. Ein Vorteil des Einsatzes von Cu(0) und Cu(II) ist hierbei, dass die Polymerisationsreaktion von Beginn an kontrolliert abläuft.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst der Katalysator a. Kupferlegierungen wie Messing oder Bronze.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfassen die Katalysatoren zusätzlich Metalle gewählt aus der Gruppe Mn, Ni, Pt, Fe, Ru, V.

Als Initiatoren b. werden im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt organische Chloride und Bromide, besonders bevorzugt 2,2-Dichloroacetophenon, substituierte Sulfonsäurehalogenide, insbesondere Toluolsulfonsäurechlorid, Methyl-2-brompropionat, Methyl-2-chlorpropionat, 2-Brompropionitril und 2,6 Dibromdiethylheptandionat sowie 2,5 Dibromadipinsäureethylester eingesetzt.

Als Liganden c. werden im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt solche eingesetzt, die in der Lage sind Komplexe mit einer oder mehreren Komponenten des Katalysators zu bilden, besonders bevorzugt werden Liganden c. gewählt aus der Gruppe der organischen Stickstoffverbindungen, besonders bevorzugt der organischen mehrzähligen Amine, insbesondere Hexamethylen-tris-(2-aminoethyl)amin, Tris-(2-aminoethyl)amin, 2,2-Bipyridin und Polyimin. Es lassen sich selbstverständlich auch Mischungen der Liganden c. einsetzen.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden ein oder mehrere Lösungsmittel d. eingesetzt, beispielsweise Alkohole oder Polyole, bevorzugt Dimethylsulfoxid, Methylethylketon, Ethylacetat, Methanol, Ethanol, Propanol, iso-Butanol, n-Butanol, tert-Butanol, Glycol, Glycerin, Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Aceton, Lactate, Wasser und Mischungen aus diesen Lösungsmitteln, bevorzugt beträgt der Wassergehalt im Lösungsmittel von 0 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0 bis 7 Gew.-%, insbesondere von 0 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Lösungsmittel. Insbesondere lasse sich als Lösungsmittel bevorzugt auch Mischungen von protischen und aprotischen Lösungsmitteln einsetzen.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden ein oder mehrere Halogenidsalze e. bevorzugt NaCl, NaBr, CaCl₂, zusätzlich CuCl₂, CuBr₂, eingesetzt.

Besonders bevorzugt sind hierbei NaCl oder NaBr. Die Verwendung von NaCl oder NaBr gestattet es vorteilhaft Blockcopolymere aus Acrylaten und Metacrylaten herzustellen.

Die Zugabe von Monomeren vi) erfolgt im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens kontinuierlich oder diskontinuierlich. Die Monomere der allgemeinen Formel (I) werden in Schritt vi) in einer Gesamtmenge oder in mehreren Teilmengen zugegeben.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die kontrollierte radikalische Polymerisation im Semibatch-Verfahren durchgeführt. Semibatch-Prozesse zeichnen sich gegenüber Batch-Prozessen bei radikalischen Polymerisationen durch eine höhere Variabilität der Zugabe der Einsatzstoffe aus, z.B. durch Zulaufstrategien für Monomere bei Copolymerisationen, die die Änderung der Polymerzusammensetzung über den Reaktionsverlauf minimieren. Durch die im Gegensatz zum Batch-Prozess im Allgemeinen niedrigeren freien Monomerkonzentrationen, insbesondere am Anfang der Reaktion, wird das Gefahrenpotential des Prozesses minimiert im Bezug auf die maximal freiwerdende Wärmemenge zu jedem Zeitpunkt.

Dies bedeutet, dass zumindest ein Teil des Monomers nach starten der Reaktion durch zusammenfügen der Komponenten i. bis v. langsam zudosiert wird. Durch geeignete Zulaufstrategien für Monomer und ggf. Initiator kann der Prozess ständig bei hohen abzuführenden Wärmemengen (respektive Reaktionsraten) betrieben werden unter Vermeidung von Leistungsspitzen.

In einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die kontrollierte radikalische Polymerisation im kontinuierlichen Verfahren durchgeführt. Um in einer kontrollierten radikalischen Polymerisation engverteilte Molekulargewichte zu erreichen, ist es nötig, bei kontinuierlichen Polymerisationsverfahren eine enge Verweilzeitverteilung im Reaktor zu erreichen. Entsprechend bieten sich Reaktoren mit Rohrreaktorcharakteristik an. Dies können neben Rohrreaktoren auch Bandreaktoren, Rührkesselskaskaden oder bestimmte Millireaktoren sein. Milli-Reaktoren erlauben eine gute Temperaturkontrolle auch bei stark exothermen Reaktionen da sie sich durch hohe Wärmeaustauschflächen auszeichnen.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zunächst ein Acrylat als Monomer der allgemeinen Formel (I), unter Verwendung eines organischen Bromids als Initiator, auf einen Umsatz von > 85 % polymerisiert. Vor der Zugabe eines Methacrylats als weiteres Monomer der allgemeinen Formel (I), beispielsweise für die Einführung eines zweiten Polymerblocks, wird bevorzugt ein anorganisches Chlorid zugegeben, besonders bevorzugt ein Alkalimetall- oder Erdalkalimetallchlorid, insbesondere NaCl. Mit diesem Verfahren lassen sich besonders bevorzugt auch Telechele mit Methacrylat-Gruppen am Acrylatpolymerkettenende herstellen.

Im Allgemeinen ist, wie dem Fachmann bekannt ist, die Geschwindigkeit der radikalischen Polymerisation beispielsweise abhängig von der Temperatur, den eingesetzten Monomeren, den

Lösungsmitteln oder der Initiatorkonzentration. Die Geschwindigkeit der Umsetzung kann daher über einen weiten Bereich variieren. Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, dass die kontrollierte radikalische Polymerisation innerhalb kurzer Zeit, bevorzugt innerhalb von weniger als 10 h, besonders bevorzugt innerhalb von weniger als 6 h, insbesondere innerhalb von weniger als 1 h bis zu einem Umsatz von größer als 80 %, bevorzugt größer als 85 %, besonders bevorzugt von größer als 90 % geführt wird.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens weisen die erhaltenen Polymere in der Regel nach einem Umsatz der Monomere von 80 bis 100 % eine mittlere Molare Masse M_n (Zahlenmittel) von 1.000 bis 1.000.000 g/mol, bevorzugt von 2.000 bis 200.000 g/mol, insbesondere von 3.000 bis 150.000 g/mol auf. Die mittleren Molmassen hängen im Allgemeinen, wie dem Fachmann bekannt ist, unter anderem von der Konzentration an Initiator ab. M_n lässt sich hierbei je nach gewünschter Anwendung des Polymeren über einen weiten Bereich einstellen. Für Dichtstoffe werden Werte von 2.000 bis 4.000 g/mol angestrebt. Für Harze und Thermoplasten sind Werte von 100.000 bis 150.000 g/mol üblich.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens weisen die erhaltenen Polymere in der Regel nach einem Umsatz der Monomere von 80 bis 100 % eine mittlere Molare Masse M_w (Gewichtsmittel) von 1.100 bis 2.000.000 g/mol, bevorzugt von 2.200 bis 300.000 g/mol, insbesondere von 3.300 bis 200.000 g/mol auf.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens weisen die erhaltenen Polymere in der Regel nach einem Umsatz der Monomere von 80 bis 100 % eine Polydispersität PDI (Quotient aus Gewichtsmittel und Zahlenmittel der Molmassenverteilung) von 1.0 bis 2.5, bevorzugt von 1.05 bis 1.5, insbesondere von 1.1 bis 1.3 auf.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zunächst der Katalysator a. zugegeben, danach erfolgt optional die Zugabe von Monomeren der allgemeinen Formel (I) und/oder Lösungsmittel d. und danach werden Ligand c., Initiator b. und optional anorganisches Halogenidsalz e. zugegeben. Besonders bevorzugt erfolgt die Zugabe von Ligand c. und Initiator b. gleichzeitig.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in Schritt ii), bevorzugt nur wenig Monomer der allgemeinen Formel (I) zugegeben. Hierbei werden von 5 bis 15 Gew.-% Monomer, bezogen auf die Gesamtmenge an Komponenten a. bis e. und Monomer der allgemeinen Formel (I), eingesetzt, bevorzugt von 10 bis 15 Gew.-%.

Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich in dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannten Apparaturen durchführen. Bevorzugt wird die Polymerisation in einem Rührkessel, Rohrreaktor, Kapillarreaktor, Bandreaktor oder einem anderem Reaktor mit Rohrreaktorcharakteristik durchgeführt. Bevorzugt findet in den Apparaturen eine ständige Durchmischung bzw.

eine optimierte Einmischung von Komponenten wie Ligand und Initiator statt, die durch den Fachmann bekannte Mischapparaturen gewährleistet wird.

5 Die Reaktionsmischung zeigt häufig in den verwendeten Apparaturen Korrosionsphänomene und daher werden als Materialien für die Apparaturen bevorzugt ausgewählte Stahllegierungen, wie X1CrNiMoCuN20-18-6 (1.4547), besonders bevorzugt NiCr21Mo14W (2.4602) eingesetzt. Ebenfalls bevorzugt sind Materialien wie Glas, Titan (3.0735) und Chemie-Emaille.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform ist an allen Stellen, an denen die Polymerisationsreaktion ablaufen soll, Katalysator der Komponente a. vorhanden. Für Umsetzungen im industriellen Maßstab liegt das im Katalysator enthaltene Cu(0) zumindest teilweise, bevorzugt zum größten Teil, in Pulverform vor: Bevorzugt ist die Teilchengröße im Cu(0)-Pulver im Wesentlichen kleiner oder gleich 45 µm, der Anteil an Teilchen, die größer als 45 µm sind beträgt bevorzugt höchstens 2 Gew.-%. Kupferdraht, Kupfernetze, -gitter, oder Kupferwolle haben den Vorteil, dass das
15 Polymere nach der Reaktion leicht vom Katalysator abzutrennen ist. Besonders bevorzugt werden Kombinationen aus Kupferdraht, Kupfernetze, -gitter, oder Kupferwolle mit Kupferpulver als Bestandteile des Katalysators a. eingesetzt.

20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nach Schritt vii) zusätzlich eine Reinigung der entstandenen Polymeren durch Verringerung des Restgehalts an Kupfer bzw. Kupferionen durch Filtration, Ausfällen, Ionenaustauscher oder elektrochemische Verfahren durchgeführt.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei Temperaturen durchgeführt werden, die über einen weiten Bereich variieren. Die Wahl der Temperatur ist beispielsweise von den gewünschten Eigenschaften der entstehenden Polymere abhängig. Vorteilhaft lässt sich das erfindungsgemäße Verfahren auch bei höheren Temperaturen einsetzen. In der Regel wird das erfindungsgemäße Verfahren bei Temperaturen von -70 bis 180 °C, bevorzugt von 0 bis 150 °C, besonders bevorzugt von 20 bis 120 °C, insbesondere von 30 bis 120°C durchgeführt.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Polymerisation teiladiabat durchgeführt, was positiv für den Energieverbrauch ist, da die Reaktionswärme zum Aufheizen genutzt wird.

35 Für die Geschwindigkeit der Umsetzung und die Molekulargewichtskontrolle ist es vorteilhaft die Polymerisation bei tiefen Temperaturen zu starten, d.h. beispielsweise im Bereich von 20°C bis 50°C, bevorzugt im Bereich von 30 bis 40°C, um nicht zusätzlichen Kühlbedarf zu generieren. Die Molekulargewichtskontrolle, die zu einer engen Molekulargewichtsverteilung führt, bleibt dabei über den gesamten Temperaturbereich (z.B. von 30 bis 90 °C) erhalten.

40 Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei Drücken durchgeführt werden, die über einen weiten Bereich variieren. Beispielsweise lässt sich die Polymerisation bei leichtem Unterdruck oder auch bei erhöhten Drücken durchführen. Bevorzugt beträgt der Druck von 1 bis 50 bar, insbe-

12

sondere von 1 bis 5 bar. Die Druckverhältnisse sind in der Regel auch von Temperatur und Zusammensetzung des Systems abhängig.

5 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Polymere, die nach den Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens erhältlich sind. Bevorzugt weisen diese Polymere mittlere Molekulargewichte M_n und M_w sowie Polydispersitäten (M_w / M_n) in den oben genannten Bereichen auf.

10 Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Polymeren um Homopolymere, statistische Copolymere, Blockcopolymere, Gradientcopolymere, Pfropfcopolymere, Sterncopolymere oder Telechele Polymere. Besonders bevorzugt sind Acrylat-Methacrylat-Diblockcopolymere sowie Acrylat-Methacrylat-Multiblockcopolymere, besonders bevorzugt Acrylat-Methacrylat-Triblockcopolymere und Blockcopolymer aus Acrylaten und Methacrylaten, bevorzugt pBA-b-pMMA oder Triblockcopolymere aus pMMA-b-pBA-b-pMMA.

15 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von erfindungsgemäß hergestellten Polymeren oder erfindungsgemäßen Polymeren als Teleche für Dichtstoffe (Sealents), Klebstoffe (Adhesives), polymere Additive oder Reaktivkomponenten (z.B. Silan-funktionalisiert). Bei der Verwendung als Sealants oder Adhesives wird beispielsweise ein wohldefiniertes OH-
20 Telechel als Polyolkomponente für die Umsetzung mit Isocyanaten verwendet.

Bevorzugt erfolgt die erfindungsgemäße Verwendung von Polymeren als Triblockcopolymer in TPE (thermoplastische Elastomere) Anwendungen, als Schlagzähmodifizierer für Styrol-Acrylnitril Copolymere oder Polybutylenterephthalat oder als Weichmacher/Schlagzähmodifizierer für PVC.
25

Weiterhin bevorzugt erfolgt die erfindungsgemäße Verwendung von Polymeren als Dispergierungsmittel, zumeist in Form von Blockcopolymeren.

30 Die vorliegende Erfindung stellt Verfahren zur Verfügung, die es gestatten radikalische Polymerisationsreaktionen durchzuführen, die es auch bei erhöhten Polymerisationstemperaturen gestatten, die Kontrolle über die Molmassenverteilung der Polymere aufrecht zu erhalten. Diese Verfahren stellen Polymere innerhalb kürzester Zeit zur Verfügung.

35 Die Erfindung wird durch die Beispiele näher erläutert ohne dass die Beispiele den Gegenstand der Erfindung einschränken.

Beispiele:

40 Beispiel 1: Kontinuierliche Fahrweise in einem Rohrreaktor (Kapillarreaktor)

Monomer: Methylacrylat (Acrylsäuremethylester)

Lösungsmittel: Dimethylsulfoxid

Initiator: Methyl-2-Brompropionat

Ligand: Hexamethylen-tris-(2-aminoethyl)amin (Me₆TREN)

- 5 Es wurden mehrere Versuche zur kontinuierlichen Fahrweise im Rohrreaktor durchgeführt. Der Versuchsaufbau ist in Fig. 1 schematisch dargestellt.

Es zeigt:

- 10 Figur 1 Der experimentelle Aufbau des Kapillarreaktors ist in Fig. 1 dargestellt. Der Reaktor umfasste zwei Kapillaren (K1, K2) von je 10 m Länge (4 mm Innendurchmesser), durch die jeweils ein Kupferdraht von 1.6 mm Durchmesser und 10 m Länge gezogen wurde und welche über die Thermostate W1 und W2 temperiert wurden. Monomere wurden
- 15 kontinuierlich aus einem Vorratsgefäß (B3) über eine HPLC-Pumpe (P3) und das Lösungsmittel aus (B5) über eine HPLC-Pumpe (P4) dosiert und in einem statischen Mischer (M1) gemischt. Der Initiator Ligand-Zulauf wurde aus Vorratsgefäß (B1) mit der HPLC-Pumpe (P2) dosiert und mit dem Monomer-Lösungsmittel-Zulauf anschließend mit einem weiteren statischen Mischer (M2) gemischt. Die
- 20 Durchflüsse der Pumpen P1 bis P4 wurden über die Waagen A1 bis A4 geregelt. Die Behälter B2, B4, B6 und B8 ermöglichen ein Umschalten auf Lösungsmittel zum Reinigen der Reaktoren. Mit der Pumpe P1 können aus dem Vorratsgefäß B7 bei Bedarf Monomer bzw. Initiator-Ligand zwischen den Reaktoren (K1) und (K2) dosiert werden.

25

Monomer wird hierbei effektiv unmittelbar vor oder kurz nach der Zugabe von Ligand oder Initiator vorgegeben.

- 30 Bei einer Verweilzeit (entspricht der Reaktionszeit) von ca. 38 min und einer Badtemperatur der Thermostate (W1) und (W2) von 70°C wurde ein Monomerumsatz von über 90 % erhalten (molares Verhältnis von Monomer zu Initiator zu Ligand von 100 zu 1 zu 0.1; Lösungsmittelgehalt: 73 Gew.-%).
- 35 Eine signifikante Beschleunigung der Reaktion bei einer kontinuierlichen Fahrweise im Vergleich zu den Semi-Batch Experimenten war möglich. Die kontinuierliche Fahrweise bot wegen der großen Wärmeaustauschfläche des Rohrreaktors eine gute Kontrolle der Reaktion.

14

Das experimentelle Molekulargewicht M_n war um etwa 38 % höher als das theoretische Molekulargewicht bei einer Polydispersität (M_w/M_n) von 1,36. Durch das Verweilzeitprofil des Rohrreaktors kam es zu einer Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung.

5 Beispiel 2: Semibatch-Prozeß

Versuchsaufbau:

10 Reaktionskalorimeter METTLER Toledo RC1 mit ReactIR 4000, Software IC-Control 4.0, IC-IR 4.0.

2 m Cu Draht mit 1 mm Durchmesser wurden um einen Stromstörer gewickelt und über einen Flansch in den Reaktor eingebracht. Der Kontaktbereich mit dem Cu-Draht nimmt mit steigendem Füllstand zu, was zu einer vergleichbaren Cu-Austauschfläche pro Volumen Lösung im Verlauf der Monomerzugabe führt.

15

Die Proben welche aus dem Reaktor in regelmäßigen abständen entnommen wurden, wurden wie folgt analysiert:

- 1) Der Feststoffgehalt wurde über einen Mettler Toledo HR73 IR Trockner ermittelt. Aus den Rezepturparametern lässt sich daraus der Monomerumsatz berechnen.
 - 20 2) Die Molekulargewichtsverteilung des Polymers wurde über eine GPC-Anlage (Gelpermeationschromatographie; Agilent Technologies) ermittelt. Diese enthielt vier Säulen der Firma MZ-Analytik aus Mainz. Die Säulen haben die Dimension 300 x 8 mm und sind mit vernetztem Divinylbenzol-Styrol Polymerisat einer Korngröße von 5 µm befüllt. Die Porositäten betragen 100, 1000, 10000 bzw. 100000 Angström. Als Eluent wurde Tetrahydrofuran bei 35°C verwendet.
 - 25 Die Kalibration erfolgte gegen engverteilte Polystyrolstandards der Firma PSS (Typ Ready Kal.) mit einem Peak-Molekulargewicht M_p von 2.180.000, 1.000.000, 659.000, 246.000, 128.000, 67.500, 32.500, 18.100, 9.130, 3.420, 1.620 bzw. 374 g/mol.
- Aus den gemessenen Molekulargewichtsverteilungen wurden M_n , M_w und PDI bestimmt.

30 Das theoretisch zu erwartende zahlengemittelte Molekulargewicht $M_n(\text{theor})$ berechnet sich aus der Annahme der Gleichverteilung aller abreagierten Monomermoleküle über die Ketten wobei bei monofunktionellen Initiatoren wie dem Methyl-2-Brompropionat (MBP) jedes Initiator-molekül eine Kette startet.

35 Es ergibt sich:

$$M_n(\text{theor}) = m_{\text{Monomer}} \cdot M_{\text{Initiator}} \cdot X_{\text{Monomer}} / m_{\text{Initiator}} \quad (1)$$

40 m_{Monomer} : Gesamtmasse des vorgelegten und bis zum Zeitpunkt der Probennahme zugelaufenen Monomers

$m_{\text{Initiator}}$: Masse des Initiators (wurde vorgelegt)

X_{Monomer} : fraktioneller Umsatz von Monomer in Polymer (nur das vorgelegten und bis

15

zum Zeitpunkt der Probennahme zugelaufenen Monomer wird wieder betrachtet)

$M_{\text{Initiator}}$: molare Masse des Initiators ($167 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ beim MBP)

5

Versuchsbeschreibung:

Vorlage: 13,11 g Kupferdraht
563,15 g Dimethylsulfoxid (DMSO) 46,929 %

10 Zugabe: 0,75 g Me_6TREN 0,062 %
1,69 g Methyl-2-Brompropionat 0,141 %
40,00 g Dimethylsulfoxid (DMSO) 3,330 %

Zulauf 1: 594,41 g Methylacrylat 49,535 %

15

Fahrweise:

Die Vorlage wurde eingefüllt und 3 mal mit 8 bar Stickstoff inertisiert. Der Reaktor wurde auf 70°C aufgeheizt. Anschließend wurden der Kupferdraht mit Halter eingebaut, das Me_6TREN und
20 Methyl-2-Brompropionat über eine Schleuse zugegeben und diese mit DMSO gespült. Direkt anschließend wurde der Zulauf 1 gestartet und in 240 Minuten dosiert. Nach Ende des Zulaufs wurde 10 Stunden nachpolymerisiert. Während der Dosierung wurden Proben genommen und mit 0.01 g Hydrochinon stabilisiert. Danach wurde der Ansatz abgekühlt und abgelassen.

25 Es ergab sich der in Tabelle 1 aufgeführte Reaktionsverlauf:

Tabelle 1:

t / min	Umsatz / %	$M_n / (\text{g/mol})$	$M_n^{\text{theor}} / (\text{g/mol})$	PDI
0	0,0			
45	5,3	5033	581	1,94
90	9,0	5652	1989	1,76
172	6,3	5312	2661	1,85
200	5,9	5741	2894	1,80
240	5,4	5781	3178	1,82
300	9,1	10446	5360	1,33
420	56,4	54301	33119	1,26
480	72,1	65085	42369	1,30
540	78,1	70006	45902	1,31
1090	87,4	88225	51357	1,11

Alternative Fahrweisen erbrachten teilweise eine signifikante Verlangsamung der Polymerisation.

- 5 Eine vorbereitende Vorlage von Ligand und Initiator bereits im Vorfeld der eigentlichen Umsetzung (d.h. deutlich vor der Zugabe des Monomers) ergab verlangsamte Polymerisationsreaktionen. Je weiter der Zeitpunkt der Vorlage von Ligand und Initiator vor dem Zeitpunkt der Zugabe des Monomers lag, desto langsamer verlief im Anschluß die Polymerisationsreaktion. Vermutlich kommt es bei der Vorlage von Ligand und Initiator zu einer Aktivierung des Initiators, d.h. es bilden sich vermutlich kurzlebige Initiatorradikale, welche in Abwesenheit des Monomers schnell terminieren. Bei der anschließenden Zugabe des Monomer stehen diese Initiatoren wahrscheinlich dann nicht mehr für eine Umsetzung zur Verfügung und die Polymerisationsreaktion verlangsamt sich deutlich bzw. es tritt kaum noch eine Reaktion auf.
- 10
- 15 Bei einer vorbereitenden Vorlage von Ligand und Initiator bereits im Vorfeld der eigentlichen Umsetzung zeigte sich ebenfalls, dass sich auch die Molekulargewichtskontrolle verschlechtert, da die experimentellen zahlengemittelten Molekulargewichte signifikant über den theoretisch ermittelten Molekulargewichten liegen. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass durch frühzeitige bimolekulare Terminierungsreaktionen weniger Initiatorradikale ein Kettenwachstum starten.
- 20

Die Beobachtungen zu den verschiedenen Fahrweisen zur Verlangsamung der Reaktion und der Molekulargewichtskontrolle waren bei 70°C Reaktionstemperatur stärker ausgeprägt als bei 50°C.

25

Beispiel 3:

a. Batch-Prozeß Reaktionskalorimeter

30

Vorlage:

13,11 g	Kupferdraht	
563,15 g	Dimethylsulfoxid (DMSO)	46,929 %

Zugabe:

35	0,75 g	M ₆ TREN	0,062 %
	1,69 g	Methyl-2-Brompropionat	0,141 %
	40,00 g	Dimethylsulfoxid (DMSO)	3,333 %
	594,41 g	Methylacrylat	49,535 %

40 Fahrweise:

Die Vorlage wurde eingefüllt und 3 mal mit 8 bar Stickstoff inertisiert. Der Reaktor wurde auf 70 °C aufgeheizt. Anschließend wurden der Kupferdraht mit Halter eingebaut, das Methylacrylat

17

zugegeben, unmittelbar danach Me₆TREN und Methyl-2-Brompropionat über eine Schleuse zugegeben und diese mit DMSO gespült. Während der Reaktion wurden Proben genommen und mit 0.01 g Hydrochinon stabilisiert. Danach wurde der Ansatz abgekühlt und abgelassen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

5

Tabelle 2:

<i>t</i> / min	Umsatz / %	<i>M_n</i> / (g/mol)	<i>M_n</i> ^{theo} /	PDI
			(g/mol)	
0	0.0			
15	40.3	32112	23683	1,25
45	70.7	49891	41504	1,18
138	91.2	59818	53539	1,14
190	93.5	61257	54902	1,18
260	95.8	67978	56241	1,18
320	97.0	69533	56964	1,14
410	97.9	70221	57498	1,15
500	100.0	68237	58738	1,25

10 b. Batch-Prozess im Labor

Eine Reaktionsapparatur bestehend aus Rundkolben, Rückflußkühler, Innenthermometer und Gaseinlaß für Stickstoff, wurde kurz mit Schutzgas gespült. Der Kupferkatalystor war als Draht von 2 m Länge um den Blattrührer der Apparatur gewickelt oder aber als Kupferpulver (300 mg) zugesetzt. Nacheinander wurden 1072,8 g (8,37 mol) Butylacrylat, 250 ml Methanol und 750 ml Methylethylketon sowie 30,1 g (83,7 mmol) Diethyldibromadipat und 1,93 mg (8,37 mmol) Me₆-TREN zugegeben. Danach erfolgte das Aufheizen mit dem Heizbad, welches auf 60 °C temperiert wurde. Innerhalb von 5 min stieg dabei die Innentemperatur auf Rückflußtemperatur (70 °C). Das Heizbad wurde entfernt. Zur Kontrolle des Umsatzgrades wurde der Feststoffgehalt bestimmt. Etwa 45 min. nach dem Aufheizen sank die Temperatur wieder auf 58 °C und der Umsatzgrad lag bei 91 %. Die mittlere Molmasse betrug *M_n* = 13.700 g/mol der PDI war *M_w*/*M_n* = 1,17.

25 Allgemeine Fahrweise der SET-LRP im Laborexperiment für die weiteren Beispiele:

Im Labor wurden die Polymerisationen mittels SET-LRP grundsätzlich wie folgt durchgeführt:

18

Die Glasapparatur bestand aus einem Rückflußkühler, Gaseinlaß für Stickstoff, Rührvorrichtung (Blattrührer oder Magnetrührer), Innenthermometer. Der Cu-Draht wurde um den Blattrührer, bzw. um den Magnetrührer gewickelt. In einigen Fällen wurden Cu-Pulver oder Cu-Zeolithe als Feststoff eingesetzt. Die Apparatur wurde vor der Reaktion mit Stickstoff gespült. Die Beschickung des Kolbens erfolgte nacheinander mit Monomer, unmittelbar im Anschluß Lösemittel, Initiator und Ligand. Danach erfolgte das Aufheizen auf gewünschte Außentemperatur, üblicherweise 60°C. Das Anspringen der Reaktion zeichnete sich durch Innentemperaturerhöhung und einsetzender Grünfärbung der Reaktionslösung aus. Nach Erreichen eines möglichst hohen Umsatzgrades, bestimmbar über den Feststoffgehalt welcher mittels IR-Trockner Firma Sartorius ermittelt wurde, wurde die Reaktion durch Entfernen des Heizbades und Entnahme des Cu-Katalysators abgebrochen. Typischerweise wurden je nach Anwendung Umsatzgrade von 80-100 % angestrebt. Die Aufarbeitung des Produkts erfolgte schließlich durch Abziehen von Restmonomer und Lösemittel mittels Rotationsverdampfer. Die Charakterisierung des Polymers erfolgte mittels GPC unter den oben beschriebenen Bedingungen. Das Produkt wurde zusätzlich über ¹H-NMR mit CDCl₃ als Lösungsmittel analysiert wobei ein 500 MHz Spektrometer der Firma Bruker verwendet wurde.

Beispiel 4: Polymerisation Butylacrylat

Resultate der Versuche sind in Tabelle 3 zusammengefasst:

Tabelle 3:

Nr	x	LM	Mn(theor) [g/mol]	Mn(exp) [g/mol]	Mw/Mn	Umsatz [%]
1	25	MeOH	3800	3200	1.19	95
2	500	DMSO	48000	59800	1.25	75
3	200	-	23400	20000	1.15	78
4	200	MEK	25600	23000	1.25	95
5	200	MEK/MeOH	25600	22100	1.29	95
6	200	MeOH	25600	26200	1.14	95
7	1500	MeOH	150000	116000	1.4	81
8	10000	DMSO	680000	480000	1.4	79

LM: Lösungsmittel, MEK: Methyllethylketon, MeOH: Methanol, Nr. 5: MEK/MeOH = 50/50 (Volumen);

Außentemperatur: T=60°C

$[BA]/[I]/[L] = x/1/0,1$ (Molverhältnisse).

Umsatz: Umsetzung Butylacrylat-Monomer

Versuch Nr. 1 wurde nach 4 Stunden, die übrigen Versuche nach 6 Stunden abgebrochen

Beispiel 5: Reaktionsfahrweise abhängig vom Zeitpunkt der Zugabe des Monomers

a. Monomer wird (teilweise) vorgelegt

Vorlage:

5	13,11 g	Kupferdraht		
	563,15 g	Dimethylsulfoxid (DMSO)	46,929 %	

Zugabe:

	0,75 g	Me ₆ TREN	0,062 %	
	1,69 g	Methyl-2-Brompropionat	0,141 %	
10	40,00 g	Dimethylsulfoxid (DMSO)	3,333 %	
	74,30 g	Methylacrylat	6,192 %	

Zulauf 1:

	520,12 g	Methylacrylat	43,343 %	
--	----------	---------------	----------	--

15 Fahrweise:

Die Vorlage wurde eingefüllt und 3 mal mit 8 bar Stickstoff inertisiert. Der Reaktor wurde auf 70 °C aufgeheizt. Anschließend wurden der Kupferdraht mit Halter eingebaut, Me₆TREN und Methyl-2-Brompropionat über eine Schleuse zugegeben und diese mit DMSO gespült. Danach wurden 12,5 % des Monomers innerhalb 5 Minuten zudosiert. Anschließend wurde der Zulauf 1 in 210 Minuten zudosiert. Nach Ende des Zulaufs wurde 20 Stunden nachpolymerisiert. Während der Dosierung wurden Proben genommen und mit 0,01 g Hydrochinon stabilisiert. Danach wurde der Ansatz abgekühlt und abgelassen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

25 Tabelle 4:

<i>t</i> / min	U / %	<i>M_n</i> / (g/mol)	<i>M_n</i> ^{theo} / (g/mol)	PDI
0	0,0			
30	43,9	10060	24411	6,40
93	42,2	15732	23509	2,80
162	35,1	19585	19536	1,70
210	29,2	20288	16249	1,39
275	31,1	22918	17319	1,28
300	45,2	34078	25144	1,21
345	64,0	45591	35628	1,27
390	76,9	51519	42786	1,27
450	82,8	55269	46089	1,31
510	85,2	68523	47389	1,42
1140	92,5	64599	51486	1,46

20

b. Monomerzugabe gemeinsam mit Initiator- und Katalysatorzugabe
Vergleiche Beispiel 2.

5	Vorlage:	13,11 g	Kupferdraht	
		563,15 g	Dimethylsulfoxid (DMSO)	46,929 %
10	Zugabe:	0,75 g	Me ₆ TREN	0,062 %
		1,69 g	Methyl-2-Brompropionat	0,141 %
		40,00 g	Dimethylsulfoxid (DMSO)	3,330 %
	Zulauf 1:	594,41 g	Methylacrylat	49,535 %

Fahrweise:

- 15 Die Vorlage wurde eingefüllt und 3 mal mit 8 bar Stickstoff inertisiert. Der Reaktor wurde auf 70 °C aufgeheizt. Anschließend wurden der Kupferdraht mit Halter eingebaut, Me₆TREN und Methyl-2-Brompropionat über eine Schleuse zugegeben und diese mit DMSO gespült. 5 min danach wurde der Zulauf 1 gestartet und in 240 Minuten dosiert. Nach Ende des Zulaufs wurde 10 Stunden nachpolymerisiert. Während der Dosierung wurden Proben genommen und mit 0.01 g
- 20 Hydrochinon stabilisiert. Danach wurde der Ansatz abgekühlt und abgelassen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5:

t / min	$U / \%$	$M_n /$ (g/mol)	$M_n^{\text{theo}} /$ (g/mol)	PDI
0	0,0			
45	2,7			
90	5,0	5028	2941	2,05
135	6,0	4297	3542	2,03
195	3,2	4254	1853	2,16
240	3,4	4046	2004	2,11
300	4,4	4868	2597	1,80
360	26,3	28282	15427	1,38
420	60,1	65105	35313	1,11
480	73,7	85683	43305	1,13
857	92,6	105670	54404	1,21

25

c. Monomerzugabe nach Initiator- und Katalysatorzugabe

21

Vorlage: 13,11 g Kupferdraht
 563,15 g Dimethylsulfoxid (DMSO) 46,929 %

5 Zugabe: 0,75 g Me₆TREN 0,062 %
 1,69 g Methyl-2-Brompropionat 0,141 %
 40,00 g Dimethylsulfoxid (DMSO) 3,330 %

Zulauf 1: 594,41 g Methylacrylat 49,535 %

10 Fahrweise:

Die Vorlage wurde eingefüllt und 3 mal mit 8 bar Stickstoff inertisiert. Der Reaktor wurde auf 70 °C aufgeheizt. Anschließend wurden der Kupferdraht mit Halter eingebaut, Me₆TREN und Methyl-2-Brompropionat über eine Schleuse zugegeben und diese mit DMSO gespült. Vor dem Start von Zulauf 1 wurde die Vorlage 60 Minuten gerührt und anschließend das Methacrylat in 240 Minuten dosiert. Nach Ende des Zulaufs wurde 10 Stunden nachpolymerisiert. Während der Dosierung wurden Proben genommen und mit 0.01 g Hydrochinon stabilisiert. Danach wurde der Ansatz abgekühlt und abgelassen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6:

<i>t</i> / min	U / %	M_n / (g/mol)	M_n^{theo} / (g/mol)	PDI
0	0.0			
45	0.0			
90	0.0			
116	0.0			
176	0.0			
240	0.0			
300	0.0			
360	0.0			
420	7.7	15511	4542	1.67
480	33.6	62374	19744	1.16
1200	89.7	154460	52709	1.36

20

Durch Anpassung von Gleichung (1) an die experimentellen Molekulargewichte in den Tabellen 1 und 4 bis 6 lässt sich die effektive Initiatorkonzentration im Vergleich zur idealen Referenz abschätzen. Dies beträgt 33 % für Beispiel 5c, 51 % für Beispiel 5b, 61 % für Beispiel 2 und 80 % für Beispiel 5a.

25 Die GPC wurde wie oben beschrieben gegen engverteilte Polystyrolstandards kalibriert.

Beispiel 6: Reaktionsfahrweise abhängig von Temperaturführung

a) Temperaturerhöhung von 30°C auf 70°C

	Vorlage:	13,11g	Kupferdraht	
5		563,15	g Dimethylsulfoxid (DMSO)	48,024%
	Zugabe:	0,75	g Me ₆ TREN	0,064%
		1,69	g Methyl-2-Brompropionat	0,144%
		40,00g	Dimethylsulfoxid (DMSO)	3,411%
		74,30g	Methylacrylat	6,336%
10	Zulauf 1:	520,12g	Methylacrylat	42,021%

Fahrweise:

Die Vorlage wurde eingefüllt und 3 mal mit 8 bar Stickstoff inertisiert. Der Reaktor wurde auf 30 °C aufgeheizt. Anschließend wurden der Kupferdraht mit Halter eingebaut, 15 % des Monomers innerhalb von 5 Minuten zudosiert, Me₆TREN und Methyl-2-Brompropionat über eine Schleuse zugegeben und diese mit DMSO gespült. Anschließend wurde der Zulauf 1 in 210 Minuten zudosiert und die Außentemperatur während der Dosierung innerhalb von 40 Minuten auf 70°C erhöht. Nach Ende des Zulaufs wurde 16 Stunden nachpolymerisiert. Während der Dosierung wurden Proben genommen und mit 0,01 g Hydrochinon stabilisiert. Danach wurde der Ansatz abgekühlt und abgelassen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7:

<i>t</i> / min	U / %	<i>M_n</i> / (g/mol)	<i>M_n^{theo}</i> / (g/mol)	PDI
0	0,0			
30	13,6	9206	7969	3,21
60	28,9	8081	16949	2,31
105	62,2	18146	36554	1,30
150	53,8	24748	31574	1,18
210	39,9	27078	23420	1,18
270	36,8	26288	21617	1,16
330	49,5	35079	29076	1,15
390	69,2	47722	40649	1,18
450	77,8	54632	45689	1,19
510	82,8	58236	48653	1,19
1123	92,9	64353	54594	1,27

b) Isotherm bei 70°C

Vergleiche Beispiel 5a.

Beispiel 7: Blockcopolymere und der Einfluß von Salz

5 Acrylatblock auf Methacrylatblock

Ohne Salz

10 In die Reaktionsapparatur wurden unter Stickstoffatmosphäre nacheinander 17,9 g (0,14 mmol) Butylacrylat, unmittelbar danach 15 ml Methylethylketon und 5 ml Methanol, sowie 116 mg (0,7 mmol) 2-MMethylbrompropionat und 32 mg (0,14 mmol) Me₆-TREN gegeben. Das Aufheizen der Reaktionslösung auf 60 °C erfolgte mittels Heizbad. Nach dem Erreichen eines Umsatzgrades von 91 % wurde in der zweiten Stufe 14,0 g (0,14 mmol) Methylmethacrylat und nochmals 32,1 mg (0,14 mmol) Me₆-TREN zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 6 Stunden betrug der Umsatzgrad in der zweiten Stufe 78 %. Das Produkt wurde durch Fällern aus Methanol ge-
15 wonnen und die Molmassen mittels GPC bestimmt. Mn = 40.000 g/mol, PDI = 1,85. (bimodal)

Mit CuCl₂

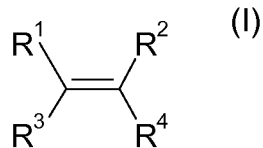
20 In die Reaktionsapparatur wurden unter Stickstoffatmosphäre nacheinander 17,9 g (0,14 mmol) Butylacrylat, unmittelbar danach 15 ml Methylethylketon und 5 ml Methanol, sowie 116 mg (0,7 mmol) 2-Methylbrompropionat und 32 mg (0,14 mmol) Me₆-TREN gegeben. Das Aufheizen der Reaktionslösung auf 60 °C erfolgte mittels Heizbad. Nach dem Erreichen eines Umsatzgrades von 95 % wurde in der zweiten Stufe 14,0 g (0,14 mmol) Methylmethacrylat und nochmals 32,1 mg (0,14 mmol) Me₆-TREN und 3 mg (0,014 mmol) Kupfer(II)chlorid zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 6 Stunden betrug der Umsatzgrad in der zweiten Stufe 33 %. Das Produkt
25 wurde durch Fällern aus Methanol gewonnen und die Molmassen mittels GPC bestimmt. Mn = 26.000 g/mol, Mw/Mn = 1,37. (monomodal)

Mit NaCl

30 In die Reaktionsapparatur wurden unter Stickstoffatmosphäre nacheinander 17,9 g (0,14 mmol) Butylacrylat, unmittelbar danach 15 ml Methylethylketon und 5 ml Methanol, sowie 116 mg (0,7 mmol) 2-Methylbrompropionat und 32 mg (0,14 mmol) Me₆-TREN gegeben. Das Aufheizen der Reaktionslösung auf 60 °C erfolgte mittels Heizbad. Nach dem Erreichen eines Umsatzgrades von 93 % wurde in der zweiten Stufe 14,0 g (0,14 mmol) Methylmethacrylat und nochmals 32,1 mg (0,14 mmol) Me₆-TREN und 80 mg (2 mmol) Natriumchlorid zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 6 Stunden betrug der Umsatzgrad in der zweiten Stufe 80 %. Das Produkt wurde
35 durch Fällern aus Methanol gewonnen und die Molmassen mittels GPC bestimmt. Mn = 42.600 g/mol, Mw/Mn = 1,30.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polymeren durch kontrollierte radikalische Polymerisation, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation eines oder mehrerer radikalisch polymerisierbarer Momomere der allgemeinen Formel (I)



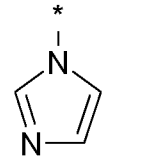
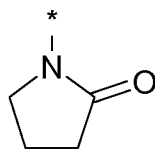
mit

R^1 H, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$,

R^2 H, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$,

R^3 H, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$,

R^4 $\text{C}(=\text{O})\text{OR}^5$, $\text{C}(=\text{O})\text{NHR}^{15}$, $\text{C}(=\text{O})\text{NR}^5\text{R}^6$, $\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$, $\text{C}(=\text{O})\text{OH}$, CN, Aryl, Hetaryl, $\text{C}(=\text{O})\text{OR}^5\text{OH}$, $\text{C}(=\text{O})\text{OR}^5\text{Si}(\text{OR}^5)_3$, Halogen, $\text{NHC}(\text{O})\text{H}$, $\text{P}(=\text{O})(\text{OR}^7)_2$,



R^5 $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkyl}$,

R^{15} $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkyl}$,

R^6 $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkyl}$,

R^7 H, $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkyl}$,

wobei die Substituenten R^5 , R^6 , R^7 und R^{15} jeweils an beliebiger Position durch ein oder mehrere Heteroatome unterbrochen sein können, wobei die Anzahl dieser Heteroatome nicht mehr als 10 beträgt, und/oder jeweils an

beliebiger Position, allerdings nicht mehr als fünfmal durch NR^8R^9 , $\text{C}(=\text{O})\text{NR}^8\text{R}^9$, $\text{C}(=\text{O})\text{R}^{10}$, $\text{C}(=\text{O})\text{OR}^{10}$, SO_3R^{10} , CN, NO_2 , $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkoxy}$, Aryl, Aryloxy, Heterocyclen, Heteroatome oder Halogen substituiert sein können, wobei diese ebenfalls maximal zweimal mit den genannten Gruppen substituiert sein können,

R^8 , R^9 , R^{10} unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, H, $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_2\text{-C}_{20}\text{-Alkenyl}$, $\text{C}_2\text{-C}_{20}\text{-Alkynyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_{15}\text{-Cycloalkyl}$, Aryl,

in Gegenwart

- a. eines oder mehrerer Katalysatoren enthaltend Cu in Form von $\text{Cu}(0)$, $\text{Cu}(\text{I})$, $\text{Cu}(\text{II})$ oder Mischungen aus diesen,

- b. eines oder mehrerer Initiatoren gewählt aus der Gruppe der organischen Halogenide oder Pseudohalogenide,
- 5 c. eines oder mehrer Liganden,
- d. optional eines oder mehrer Lösungsmittel,
- e. optional eines oder mehrerer anorganischer Halogenidsalze,
- 10 erfolgt, umfassend die Schritte
- i) Zugabe des Katalysators a.,
- ii) optional Zugabe von Monomeren der allgemeinen Formel (I),
- iii) optional Zugabe von Lösungsmittel d.,
- 15 iv) Zugabe von Ligand c.,
- v) Zugabe von Initiator b.,
- vi) Zugabe von Monomeren der allgemeinen Formel (I),
- vii) optional Zugabe anorganischer Halogenidsalze e.,
- 20 unter der Maßgabe, dass die Zugabe zumindest eines Teiles der Monomeren der allgemeinen Formel (I) unmittelbar vor oder kurz nach dem letzten der Schritte i), iv) und v) erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe von Monomeren vi) kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgt.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomeren vi) in einer Gesamtmenge oder in mehreren Teilmengen zugegeben werden.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass zunächst der Katalysator a. zugegeben wird, danach optional die Zugabe von Monomeren der allgemeinen Formel (I) und/oder Lösungsmittel d. erfolgt und danach Ligand c., Initiator b. und optional anorganisches Halogenidsalz e. zugegeben werden.
- 30 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe von Ligand c. und Initiator b. gleichzeitig erfolgt.
- 35 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Lösungsmittel d. zugegeben wird.
- 40 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Polymerisation als weiterer Schritt eine Reinigung des Polymeren durch Verringerung des Restge-

halts an Kupfer bzw. Kupferionen durch Filtration, Ausfällen, Ionenaustauscher oder elektrochemische Verfahren durchgeführt wird.

- 5 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, wobei als Katalysator ein Übergangsmetall-Ligand-Komplex eingesetzt wird.
- 10 9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, wobei als Monomere Alkyl(meth)acrylate, substituierte (Meth)acrylate, N-substituierte (Meth)acrylamide oder N,N-disubstituierte (Meth)acrylamide eingesetzt werden.
- 10 10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, wobei als Ligand ein organisches mehrzähniges Amin eingesetzt wird.
- 15 11. Polymere, erhältlich nach Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 10.
12. Polymere nach den Anspruch 11, wobei es sich bei den Polymeren um Homopolymere, statistische Copolymere, Blockcopolymere, Gradientcopolymere, Pfropfcopolymere, Stern-copolymere oder Telechele Polymere handelt.
- 20 13. Verwendung von Polymeren gemäß den Ansprüchen 11 und 12 als Telechele für Sealents, Adhesives, Modifier oder Reaktivkomponente.
- 25 14. Verwendung von Polymeren gemäß den Ansprüchen 11 und 12 als Triblockcopolymer in TPE Anwendungen, Schlagzähmodifizierer für Styrol-Acrylnitril Copolymere oder Polybutylenterephthalat oder Weichmacher/Schlagzähmodifizierer für PVC.
15. Verwendung von Polymeren gemäß den Ansprüchen 11 und 12 als Dispergierhilfsmittel.