

Verfahren zur Herstellung eines mehrphasigen Polymersystems

Die vorliegende Erfindung liegt auf dem technischen Gebiet der Polymerisationsverfahren, wie sie in großer Vielfalt sowohl hinsichtlich der verwendeten Apparaturen als auch der Verfahrensbedingungen zur zielgerichteten Herstellung von Kunststoffen mit bestimmten Eigenschaftsprofilen angewendet werden. Spezifischer schlägt die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines mehrphasigen Polymersystems vor, das eine mindestens zweistufige RAFT-Polymerisation umfasst, deren Schritte jeweils in Gegenwart einer spezifischen RAFT-Reglersubstanz durchgeführt werden. Den wichtigsten Anwendungshintergrund für die so erzeugten, mehrphasigen Polymersysteme bilden Haftklebmassen für Klebebänder, mit denen in verschiedenen Bereichen der Technik sowohl temporäre als auch dauerhafte Materialverbindungen generiert werden.

Für industrielle Klebebandanwendungen werden häufig Polymere eingesetzt, die auf der Polymerisation von Monomeren mit funktionalisierten Vinylgruppen beruhen. Ein bekanntes Beispiel für derartige Polymere sind Poly(meth)acrylate. Poly(meth)acrylate weisen verschiedene Vorteile gegenüber anderen Kunststoffen auf, die als Basis für Klebanwendungen dienen. So sind sie zum Beispiel sehr stabil gegenüber energiereicher Strahlung und oxidierenden Substanzen. Synthesekautschuke und Naturkautschuke enthalten im Gegensatz zu Poly(meth)acrylaten häufig C-C-Doppelbindungen, welche diese Polymere und somit auch darauf basierende Klebmittelkomponenten zum Beispiel gegen UV-Strahlung, Sauerstoff und Ozon anfällig machen. Darüber hinaus können Poly(meth)acrylat-basierte Kunststoffformulierungen transparent sein und sind in einem weiten Temperaturbereich einsetzbar.

Ein wichtiger Aspekt, der auf die Eigenschaften von Polymeren auf Basis von Monomeren mit funktionalisierten Vinylgruppen einwirkt, ist die Polymerarchitektur. In der fernen Vergangenheit wurde meistens mit statistischen Copolymeren gearbeitet, in denen die Monomere statistisch über die Polymerkette verteilt sind. In den letzten Jahrzehnten rückten dann Polymere mit kontrollierten Strukturen wie Blockcopolymere oder Copolymere mit einem Verteilungsgradienten der Monomere in den Fokus. Es wird also versucht, das Eigenschaftsprofil der Polymere und darauf basierender Kunststoffformulierungen gezielt über die Verteilung bzw. Anordnung der Monomere zu steuern. Auf diese Weise kann es gelingen,

an sich gegenläufige Eigenschaften mit ein- und derselben Polymerbasis zu verwirklichen. In diesem Zusammenhang hat sich die so genannte RAFT-Polymerisation als eine sehr geeignete Methode erwiesen.

„RAFT-Polymerisation“ steht für „reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization“. Darunter wird eine Polymerisation verstanden, bei der die Kontrolle der Reaktion durch reversible Kettenübertragungsreaktionen erreicht wird. Dabei addiert eine aktive, wachsende Radikalkette an eine spezielle Reglersubstanz, das so genannte RAFT-Agens, das bereits mit einer weiteren Kette verbunden ist und somit als höhermolekulares RAFT-Agens (Makro-RAFT-Agens) vorliegt. Durch die Addition der aktiven Radikalkette entsteht ein Intermediat, das aufgrund seiner Struktur die Möglichkeit hat, zu verschiedenen Seiten hin zu fragmentieren. Aus diesem Vorgang entstehen wieder ein Makro-RAFT-Agens und eine zur Propagation zur Verfügung stehende, aktive Radikalkette, wobei letztere nicht der vorherigen aktiven Radikalkette entsprechen muss. Auf diese Weise wird die Propagationswahrscheinlichkeit über alle Ketten gleichverteilt, so dass eine enge Molekulargewichtsverteilung resultiert.

Methoden zur kontrollierten Polymerisation von (Meth)Acrylaten sind im Stand der Technik beschrieben.

WO 2004/101627 A1 beschreibt ein Verfahren zur kontinuierlichen Polymerisation von Acrylmonomeren zu Polyacrylaten unter Anwesenheit polymerisationsregelnder Substanzen, wobei zumindest ein Polymerisationsschritt innerhalb zumindest eines Reaktionsextruders durchgeführt wird.

WO 2013/072120 A1 hat ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren auf Acrylatbasis zum Gegenstand, bei dem zunächst eine kontrollierte radikalische Polymerisationsreaktion einer Reaktionsvorlage umfassend zumindest ein Monomer auf Acrylatbasis in Anwesenheit zumindest einer Reglersubstanz mit zumindest einer funktionellen Gruppe $S-C=X$ durchgeführt wird, wobei $X = S, O$ oder N , wobei die Reglersubstanz aus der Gruppe umfassend Dithioester, Dithiocarbonate, Dithiocarbamate, Trithiocarbonate, Imido-Dithiocarbonate und Xanthate („RAFT-Regler“) gewählt ist,

wobei die Mehrzahl der Reglersubstanz-Moleküle in die entstehenden Polymerketten eingebaut wird, wonach die jeweilige Polymerkette die funktionelle Gruppe des eingebauten Reglers aufweist,

dadurch gekennzeichnet, dass

zumindest eine chemische Verbindung, die zumindest zwei konjugierte Doppelbindungen aufweist (im Folgenden als „konjugiertes Dien“ bezeichnet), in Kontakt mit den derart erhaltenen Polymeren gebracht wird,

so dass zwischen den Doppelbindungen $C=X$ der in die Polymerketten eingebauten funktionellen Gruppen $S-C=X$ und den konjugierten Doppelbindungen des konjugierten Diens Hetero-Diels-Alder-Reaktionen bewirkt werden.

EP 2 607 394 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Haftklebmassen, bei dem eine kontrollierte radikalische Polymerisationsreaktion einer Reaktionsvorlage umfassend eines oder mehrere Monomere in Anwesenheit zumindest eines radikalischen Initiators zur Herstellung zumindest eines Polymers durchgeführt wird, dadurch gekennzeichnet, dass

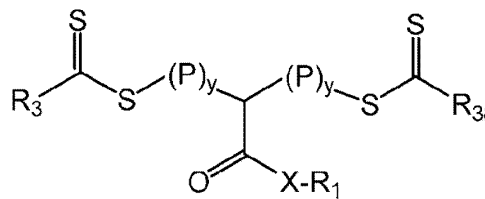
als radikalischer Initiator zumindest ein cyclisches 1,4-Diradikal eingesetzt wird, der mittels einer Cyclisierungsreaktion aus einer Verbindung erzeugt wird, die zumindest zwei ungesättigte C-C-Bindungen aufweist ("diradikalbildende Verbindung"),

wobei die Polymerisationsreaktion in Anwesenheit zumindest einer Reglersubstanz ("Polymerisationsregler") durchgeführt wird.

WO 2013/055978 A1 beschreibt acrylische Copolymere, die eine kontrollierte Platzierung besonderer funktioneller Gruppen innerhalb der Polymerstruktur beinhalten. Die Copolymere enthalten mindestens zwei reaktive Segmente und werden über ein kontrolliertes radikalisches Polymerisationsverfahren hergestellt. Die Copolymere sind nutzbar in der Herstellung von Klebmassen und Elastomeren.

WO 2018/118905 A1 beschreibt eine vernetzbare Zusammensetzung, die

- a) ein polymeres Material der Formel



worin

R_1 Wasserstoff, Alkyl, fluoriertes Alkyl, Aryl, Aralkyl oder substituiertes Aralkyl ist;

X Sauerstoff oder $-\text{NR}_2$ ist, wobei R_2 Wasserstoff, Alkyl, fluoriertes Alkyl, Aryl, Aralkyl oder substituiertes Aryl ist;

jedes R_3 ein Alkoxy, fluoriertes Alkoxy oder $-\text{N}(\text{R}_4)_2$ ist, wobei jedes R_4 Alkyl oder fluoriertes Alkyl ist oder zusammen mit dem Stickstoff, an den sie beide gebunden sind, einen heterocyclischen Ring bilden;

jedes P ein polymerer Block ist, der ein polymerisiertes Produkt einer ersten Monomerenzusammensetzung umfasst, die mindestens ein Monomer mit einer einzigen ethylenisch ungesättigten Gruppe umfasst;

y eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist; und

- b) eine zweite Monomerenzusammensetzung, die mit dem polymeren Material der Formel mischbar ist und ein vernetzendes Monomer umfasst, das mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweist,

umfasst.

WO 2018/178829 A1 beschreibt kontrollierte Radikalinitiatoren, Reaktionsgemische enthaltend diese und verschiedene ethylenisch ungesättigte Monomere; polymere Materialien, die aus diesen Reaktionsgemischen gebildet werden; vernetzbare Zusammensetzungen enthaltend die polymeren Materialien und aus diesen gebildete vernetzte Zusammensetzungen. Die kontrollierten Radikalinitiatoren sind Bis-dithiocarbamat- und Bis-dithiocarbonat-Verbindungen mit einem einzelnen Kohlenstoffatom zwischen den beiden Dithiocarbamat- oder Dithiocarbonatgruppen.

Polymere auf Basis von Monomeren mit funktionalisierten Vinylgruppen wurden in der Vergangenheit regelmäßig aus Lösung hergestellt und naheliegenderweise auch in dieser Form weiterverarbeitet, zum Beispiel zu (Haft-)Klebstoffen. Die gegebenenfalls mit weiteren Stoffen abgemischten Polymerisate werden dabei aus Lösung mit einem Streichbalken oder einem ähnlichen Hilfsmittel auf ein Trägermaterial beschichtet und anschließend getrocknet.

Zur Steigerung der Kohäsion werden die Polymere in der Regel vernetzt, was meistens entweder thermisch, durch UV-Strahlung oder durch Elektronenstrahlung bewirkt wird. Der Lösemittelprozess ist ökonomisch insgesamt recht wenig effizient und ökologisch belastend, da die Lösemittel entweder nicht zurückgewonnen werden und dann die Umwelt belasten oder mit hohem energetischen Aufwand wiedergewonnen werden müssen.

Darüber hinaus stellen sich regelmäßig auch qualitative Störungen ein. So lassen sich Klebebänder mit höherem Masseauftrag auf Basis der beschriebenen Polymere häufig kaum blasenfrei herstellen.

Zur Verringerung dieser Nachteile wurde versucht, bei der Herstellung von Klebebändern die Polymerisate beziehungsweise die mit diesen hergestellten Massen aus der Schmelze in einem so genannten Hotmelt-Prozess auf das Trägermaterial aufzubringen. Allerdings sind auch mit dieser Technik Einschränkungen verbunden. Es liegt in der Natur eines Hotmelt-Verfahrens, dass die Polymere bei der Verarbeitung aus der Schmelze hohen Temperaturen ausgesetzt sind. Sofern nun bei der RAFT-Polymerisation zur Herstellung der Polymere bestimmte RAFT-Regler wie zum Beispiel symmetrisch substituierte Trithiocarbonate verwendet werden, weisen die entstandenen Polymere eine mittelständige Trithiocarbonatgruppe auf. Diese Gruppe ist thermisch labil und kann sich dementsprechend im Hotmelt-Prozess zersetzen. Derartige Zersetzungsprozesse manifestieren sich in Polymerabbau und in der Folge im Falle von zum Beispiel Klebmassen in einem messbaren Verlust an Kohäsion.

WO 98/01478 A1 hat ein freies radikalisches Polymerisationsverfahren zum Gegenstand, das das Inkontaktbringen:

- (i) eines Monomers ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vinyl-Monomeren, Maleinsäureanhydrid, N-Alkylmaleinsäureimid, N-Arylmaleinsäureimid, Dialkylfumarat und cyclopolymerisierbare Monomere;
- (ii) einer Thiocarbonylthio-Verbindung mit einer Kettenübertragungskonstante von größer als 0,1; und
- (iii) freie Radikale aus einer entsprechenden Quelle

sowie das Einstellen der Polydispersität des Polymers durch Variieren der Anzahl der Moleküle (ii) zur Anzahl der Moleküle (iii)

umfasst. In diesem Rahmen werden Thiocarbonylthioverbindungen vorgeschlagen, die zu Polymeren führen, welche bei thermischer Beanspruchung einem Abbau ausgesetzt sind und somit einem Kohäsionsverlust unterliegen.

EP 1 312 658 A2 beschreibt Haftklebesysteme, mindestens enthaltend eine Haftklebemasse auf Basis von zumindest einem Blockcopolymer,

wobei die Gewichtsanteile der Blockcopolymeren in Summe zumindest 50 % der Haftklebemasse ausmachen,

wobei zumindest ein Blockcopolymer zumindest teilweise auf Basis von (Meth-)Acrylsäurederivaten zusammengesetzt ist,

wobei weiterhin zumindest ein Blockcopolymer mindestens die Einheit P(A)-P(B)-P(A) aus wenigstens einem Polymerblock P(B) und wenigstens zwei Polymerblöcken P(A) aufweist und wobei

- P(A) unabhängig voneinander Homo- oder Copolymerblöcke aus Monomeren A repräsentieren, wobei die Polymerblöcke P(A) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von + 20 °C bis + 175 °C aufweisen,
- P(B) einen Homo- oder Copolymerblock aus Monomeren B repräsentiert, wobei der Polymerblock P(B) eine Erweichungstemperatur im Bereich von -130 °C bis + 10 °C aufweist,
- die Polymerblöcke P(A) und P(B) nicht homogen miteinander mischbar sind,

dadurch gekennzeichnet, dass

das haftklebende System orientiert ist, indem es eine Vorzugsrichtung besitzt, wobei der in Vorzugsrichtung gemessene Brechungsindex n_{MD} größer ist als der in einer Richtung senkrecht zur Vorzugsrichtung gemessene Brechungsindex n_{cd} . Die Haftklebemassen werden aus der Schmelze beschichtet. Auch in dieser Schrift werden Reglersubstanzen beschrieben, die hinsichtlich des Polymerabbaus infolge thermischer Beanspruchung kritisch erscheinen.

Es war eine Aufgabe der Erfindung, die aus dem Stand der Technik bekannten Probleme zu vermeiden und ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren auf Basis von Monomeren mit funktionalisierten Vinylgruppen zur Verfügung zu stellen, mit dem sich Polymere mit

kontrollierter Architektur und enger Molekulargewichtsverteilung so herstellen lassen, dass bei nachträglicher thermischer Belastung ihre mechanischen Eigenschaften weitgehend erhalten bleiben.

Es war eine weitere Aufgabe der Erfindung, ein solches Verfahren anzubieten, das eine hohe Flexibilität für Änderungen der Polymerrezeptur und der angestrebten Polymerarchitektur bietet.

Eine ergänzende Aufgabe der Erfindung war es, derart herstellbare Polymere mit guter Kohäsion und guter Verarbeitbarkeit aus der Schmelze bereitzustellen.

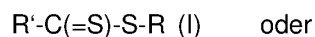
Insbesondere war es eine Aufgabe der Erfindung, Polymere auf Basis von Monomeren mit funktionalisierten Vinylgruppen mit kontrollierter Architektur und enger Molekulargewichtsverteilung zur Verfügung zu stellen, die eine Beschichtung auf ein Trägermaterial aus der Schmelze ohne signifikanten Kohäsionsverlust überstehen.

Es war eine weitere ergänzende Aufgabe der Erfindung, derartige Polymere bereitzustellen, die sich besonders gut für Klebeband-Anwendungen eignen.

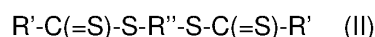
Ein erster und allgemeiner Gegenstand der Erfindung, mit dem diese Aufgaben gelöst werden, ist ein Verfahren zur Herstellung eines in mindestens zwei Phasen vorliegenden Polymersystems, umfassend die Schritte:

- a) RAFT-Polymerisation einer Monomerenzusammensetzung I umfassend zu insgesamt mindestens 80 Gew.-% ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methacrylsäureestern, Methacrylamiden und Monomeren mit mindestens einer polymerisierbaren Vinylgruppe zu einem Polymerisat A; und
- b) RAFT-Polymerisation einer Monomerenzusammensetzung II umfassend zu insgesamt mindestens 80 Gew.-% ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methacrylsäureestern, Methacrylamiden und Monomeren mit mindestens einer polymerisierbaren Vinylgruppe, wobei sich die Monomerenzusammensetzung II in mindestens 50 Gew.-% ihrer Monomere von denen der Monomerenzusammensetzung I unterscheidet, in Gegenwart des Polymerisats A zu einem Polymerisat B unter Erhalt eines in mindestens zwei Phasen vorliegenden Polymersystems umfassend die Polymerisate A und B;

dadurch gekennzeichnet, dass die RAFT-Polymerisationen der Schritte a) und b) voneinander unabhängig in Anwesenheit einer RAFT-Reglersubstanz, die in ihrem ursprünglichen Zustand der allgemeinen Struktur (I)



der allgemeinen Struktur (II)



entspricht, worin

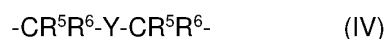
die Substituenten R^1 unabhängig voneinander für einen Aryl-, Aralkyl-, n-Alkylthio-, Carboxy-n-alkylthio-, Carbonsäureester-n-alkylthio-, Hydroxy-n-alkylthio-, Arylthio-, Alkoxy-, Alkaryloxy- oder Alkenoxy-Rest oder einen Rest $(NR^1)_2$ stehen, worin die Substituenten R^1 unabhängig voneinander für einen Alkyl- oder Aryl-Rest stehen oder mit dem N-Atom einen heterocyclischen Ring mit 1 bis 3 Heteroatomen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N, O und S, bilden;

R für einen sek- oder tert-Alkyl-Rest, einen Cyano-sek-alkyl-Rest, einen Cyano-tert-alkyl-Rest, einen Carboxy-tert-alkyl-Rest, einen Carboxy-sek-alkyl-Rest, einen Aralkylrest oder einen Rest der allgemeinen Struktur (III)



worin R^2 für einen Alkyl-Rest oder H, R^3 für eine Cyano-, Carboxy- oder Carbonsäureestergruppe und R^4 für einen Arylrest stehen; und

R'' für eine Gruppe der allgemeinen Struktur (IV)



steht, worin R^5 und R^6 voneinander unabhängig für ein Wasserstoffatom, eine n-Alkylgruppe, eine Cyanogruppe, eine Carboxygruppe oder eine Carbonsäureestergruppe stehen und

Y für eine Alkylen- oder Arylen-Gruppe oder für eine Gruppe mit einer Struktur ausgewählt aus $-(CH_2)_m-CO-O-(CH_2)_n-O-CO-(CH_2)_m-$ und $-(CH_2)_m-CO-NR^7-(CH_2)_n-NR^7-CO-(CH_2)_m-$, worin n für eine ganze Zahl von 1 bis 12; m für 0 bis 4 und R^7 für einen Organylrest; steht;

erfolgen.

Wie sich gezeigt hat, lassen sich auf diese Weise mehrphasige Polymersysteme aus Lösung herstellen, die selbst die dann notwendige Entfernung des Lösemittels, die regelmäßig mit besonders hohen Temperaturen verbunden ist, ohne wesentlichen Kohäsionsverlust

überstehen und anschließend weitgehend problemlos aus der Schmelze weiterverarbeitet werden können.

Im Folgenden werden Einzelheiten und Ausführungsformen der Erfindung beschrieben. Solche Ausführungsformen, die nachfolgend in irgendeiner Form als bevorzugt bezeichnet sind, werden in besonders bevorzugten Ausführungsformen mit Merkmalen anderer in irgendeiner Form als bevorzugt bezeichneter Ausführungsformen kombiniert. Ganz besonders bevorzugt sind somit Kombinationen von zwei oder mehr der nachfolgend in irgendeiner Form als besonders bevorzugt bezeichneten Ausführungsformen. Ebenfalls bevorzugt sind Ausführungsformen, in denen ein in irgendeinem Ausmaß als bevorzugt bezeichnetes Merkmal einer Ausführungsform mit einem oder mehreren weiteren Merkmalen anderer Ausführungsformen kombiniert wird, die in irgendeinem Ausmaß als bevorzugt bezeichnet werden.

Insoweit nachfolgend für ein Element sowohl spezifische Mengen bzw. Anteile dieses Elementes als auch bevorzugte Ausgestaltungen des Elementes offenbart werden, sind insbesondere auch die spezifischen Mengen bzw. Anteile der bevorzugt ausgestalteten Elemente offenbart. Zudem ist offenbart, dass bei den entsprechenden spezifischen Gesamtmengen bzw. Gesamtanteilen der Elemente zumindest ein Teil der Elemente bevorzugt ausgestaltet sein kann und insbesondere auch, dass bevorzugt ausgestaltete Elemente innerhalb der spezifischen Gesamtmengen oder Gesamtanteile wiederum in den spezifischen Mengen bzw. Anteilen vorliegen können.

Der Begriff „Polymersystem“ bezeichnet erfindungsgemäß sowohl ein einziges Polymer als auch eine Mischung von zwei oder mehreren voneinander verschiedenen Polymeren. Unter einem „Polymer“ bzw. „einem einzigen Polymer“ wird dabei im Einklang mit dem fachmännischen Verständnis nicht nur ein einziges Makromolekül, sondern auch eine Vielzahl von Makromolekülen verstanden, die ein- und demselben Polymerisationsvorgang entstammen und untereinander eine bestimmte Molmassenverteilung aufweisen.

Das aus dem erfindungsgemäßen Verfahren resultierende Polymersystem liegt in mindestens zwei Phasen vor. Der Fachmann versteht darunter, dass eine Phase reich an einer Komponente des Polymersystems, beispielsweise dem Polymerisat A, ist oder im

Wesentlichen aus dieser Komponente besteht und die andere Phase reich an einer anderen Komponente, beispielsweise dem Polymerisat B, ist oder im Wesentlichen aus dieser besteht. Ein Vorliegen geringer Mengen der einen Komponente in der anderen, das einer Ausbildung der Mehrphasigkeit nicht entgegensteht, wird dabei als unbeachtlich angesehen. Sofern das aus dem erfindungsgemäßen Verfahren resultierende Polymersystem mehr als zwei Phasen aufweist, gilt das Vorstehende entsprechend für alle dieser Phasen.

Die Phasentrennung ist besonders bevorzugt derart realisiert, dass diskrete Bereiche („Domänen“), die reich an Polymerisat A oder Polymerisat B sind - also im Wesentlichen aus Polymerisat A oder Polymerisat B gebildet sind -, in einer kontinuierlichen Matrix, die reich an dem jeweils anderen Polymerisat ist – also im Wesentlichen aus dem jeweils anderen Polymerisat gebildet ist -, vorliegen.

Ein aus dem erfindungsgemäßen Verfahren resultierendes Polymersystem wird insbesondere dann als in mindestens zwei Phasen vorliegend angesehen, wenn mindestens eines der nachfolgend aufgeführten Kriterien a) – c) erfüllt ist:

- a) In einer Höhenprofil-Auswertung einer *atomic force microscopy*-Aufnahme (AFM-Aufnahme) des Polymersystems sind Phasengrenzen zu erkennen.
- b) Es werden aus einer an dem Polymersystem durchgeführten Dynamischen Differenzkalorimetrie-Messung (DSC-Messung) mindestens zwei voneinander unabhängige Glasübergangstemperaturen erhalten.
- c) Aus einer an dem Polymersystem durchgeführten Dynamisch-Mechanischen Analyse (DMA) werden mindestens zwei $\tan \delta$ -Maxima erhalten.

Das in mindestens zwei Phasen vorliegende Polymersystem umfasst erfindungsgemäß auch ein mikrophasensepariertes Polymersystem, also ein Polymersystem, indem die diskontinuierliche Phase in mikroskopisch feiner Verteilung vorliegt.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst einen Schritt a), in welchem die RAFT-Polymerisation einer Monomerenzusammensetzung I, die zu insgesamt mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomerenzusammensetzung I, ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methacrylsäureestern, Methacrylamiden und Monomeren mit mindestens einer polymerisierbaren Vinylgruppe umfasst, zu einem Polymerisat A erfolgt.

Bevorzugt umfasst die Monomerenzusammensetzung I ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methacrylsäureestern, Methacrylamiden und Monomeren mit mindestens einer polymerisierbaren Vinylgruppe zu mindestens 85 Gew.-%, stärker bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 95 Gew.-%, insbesondere zu mindestens 98 Gew.-%. Ganz besonders bevorzugt umfasst die Monomerenzusammensetzung I ausschließlich ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methacrylsäureestern, Methacrylamiden und Monomeren mit mindestens einer polymerisierbaren Vinylgruppe.

Die RAFT-Polymerisation des Schritts a) kann grundsätzlich auf beliebige Art und Weise erfolgen. Bevorzugt erfolgt sie in Lösemittel, insbesondere in Lösemittel in einem üblichen, für solche Polymerisationen ausgelegten Reaktor.

Das aus der Polymerisation des Schritts a) resultierende Polymerisat A ist bevorzugt ein Polymerblock, von dem ausgehend bzw. an den mindestens ein weiterer, davon unterscheidbarer weiterer Polymerblock anpolymerisiert werden kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst einen Schritt b), in welchem in Gegenwart des Polymerisats A die RAFT-Polymerisation einer Monomerenzusammensetzung II, die zu insgesamt mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomerenzusammensetzung I, ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methacrylsäureestern, Methacrylamiden und Monomeren mit mindestens einer polymerisierbaren Vinylgruppe umfasst, wobei sich die Monomerenzusammensetzung II in mindestens 50 Gew.-% ihrer Monomere von denen der Monomerenzusammensetzung I unterscheidet, zu einem Polymerisat B unter Erhalt eines in mindestens zwei Phasen vorliegenden Polymersystems umfassend die Polymerisate A und B erfolgt.

Bevorzugt umfasst die Monomerenzusammensetzung II ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methacrylsäureestern, Methacrylamiden und Monomeren mit mindestens einer polymerisierbaren Vinylgruppe zu mindestens 85 Gew.-%, stärker bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 95 Gew.-%, insbesondere zu mindestens 98 Gew.-%. Ganz besonders bevorzugt umfasst die Monomerenzusammensetzung II ausschließlich ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus

der Gruppe bestehend aus Methacrylsäureestern, Methacrylamiden und Monomeren mit mindestens einer polymerisierbaren Vinylgruppe.

Auch die RAFT-Polymerisation des Schritts b) kann grundsätzlich auf beliebige Art und Weise erfolgen. Bevorzugt erfolgt sie in Lösemittel, insbesondere in Lösemittel in einem üblichen, für solche Polymerisationen ausgelegten Reaktor.

Die Radikalbildung und damit die Polymerisation wird in Schritt a) bevorzugt durch Strahlung initiiert, besonders bevorzugt durch UV-Strahlung. Auch in Schritt b) wird die Radikalbildung und damit die Polymerisation bevorzugt durch Strahlung initiiert, besonders bevorzugt durch UV-Strahlung.

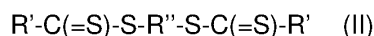
Ein bevorzugter Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung eines in mindestens zwei Phasen vorliegenden Polymersystems, umfassend die Schritte:

- a) UV-initiierte RAFT-Polymerisation einer Monomerenzusammensetzung I umfassend zu insgesamt mindestens 80 Gew.-% ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methacrylsäureestern, Methacrylamiden und Monomeren mit mindestens einer polymerisierbaren Vinylgruppe zu einem Polymerisat A; und
- b) UV-initiierte RAFT-Polymerisation einer Monomerenzusammensetzung II umfassend zu insgesamt mindestens 80 Gew.-% ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methacrylsäureestern, Methacrylamiden und Monomeren mit mindestens einer polymerisierbaren Vinylgruppe, wobei sich die Monomerenzusammensetzung II in mindestens 50 Gew.-% ihrer Monomere von denen der Monomerenzusammensetzung I unterscheidet, in Gegenwart des Polymerisats A zu einem Polymerisat B unter Erhalt eines in mindestens zwei Phasen vorliegenden Polymersystems umfassend die Polymerisate A und B;

dadurch gekennzeichnet, dass die RAFT-Polymerisationen der Schritte a) und b) voneinander unabhängig in Anwesenheit einer RAFT-Reglersubstanz, die in ihrem ursprünglichen Zustand der allgemeinen Struktur (I)



der allgemeinen Struktur (II)



entspricht, worin

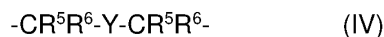
die Substituenten R' unabhängig voneinander für einen Aryl-, Aralkyl-, n-Alkylthio-, Carboxy-n-alkylthio-, Carbonsäureester-n-alkylthio-, Hydroxy-n-alkylthio-, Arylthio-, Alkoxy-, Alkaryloxy- oder Alkenoxy-Rest oder einen Rest $(NR^1)_2$ stehen, worin die Substituenten R¹ unabhängig voneinander für einen Alkyl- oder Aryl-Rest stehen oder mit dem N-Atom einen heterocyclischen Ring mit 1 bis 3 Heteroatomen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N, O und S, bilden;

R für einen sek- oder tert-Alkyl-Rest, einen Cyano-sek-alkyl-Rest, einen Cyano-tert-alkyl-Rest, einen Carboxy-tert-alkyl-Rest, einen Carboxy-sek-alkyl-Rest, einen Aralkylrest oder einen Rest der allgemeinen Struktur (III)



worin R² für einen Alkyl-Rest oder H, R³ für eine Cyano-, Carboxy- oder Carbonsäureestergruppe und R⁴ für einen Arylrest stehen; und

R'' für eine Gruppe der allgemeinen Struktur (IV)



steht, worin R⁵ und R⁶ voneinander unabhängig für ein Wasserstoffatom, eine n-Alkylgruppe, eine Cyanogruppe, eine Carboxygruppe oder eine Carbonsäureestergruppe stehen und

Y für eine Alkylen- oder Arylen-Gruppe oder für eine Gruppe mit einer Struktur ausgewählt aus $-(CH_2)_m-CO-O-(CH_2)_n-O-CO-(CH_2)_m-$ und $-(CH_2)_m-CO-NR^7-(CH_2)_n-NR^7-CO-(CH_2)_m-$, worin n für eine ganze Zahl von 1 bis 12; m für 0 bis 4 und R⁷ für einen Organylrest; steht;

erfolgen.

Das erfindungsgemäße Verfahren soll in einem in mindestens zwei Phasen vorliegenden Polymersystem resultieren. Zudem war es ein Ziel der Erfindung, das zwei- oder mehrphasige Polymersystem mit möglichst hoher Kohäsion zur Verfügung zu stellen. Daher erschien es wichtig, in der Auswahl der in den beiden Polymerisationsschritten verwendeten Monomere diese und ggf. weitere Eigenschaften des finalen Polymersystems anzulegen.

Vor diesem Hintergrund umfasst in einer Ausführungsform der Erfindung eine der Monomerenzusammensetzungen I und II zu insgesamt mindestens 50 Gew.-%, stärker

bevorzugt zu insgesamt mindestens 60 Gew.-%, insbesondere zu insgesamt mindestens 75 Gew.-% ein oder mehrere Monomere mit einer Glasübergangstemperatur des betreffenden Homopolymers von ≤ 0 °C, stärker bevorzugt von ≤ -10 °C, insbesondere von ≤ -20 °C; und die jeweils andere der Monomerenzusammensetzungen I und II umfasst zu insgesamt mindestens 60 Gew.-%, stärker bevorzugt zu insgesamt mindestens 70 Gew.-%, insbesondere zu insgesamt mindestens 80 Gew.-% ein oder mehrere Monomere mit einer Glasübergangstemperatur des betreffenden Homopolymers von ≥ 50 °C, stärker bevorzugt von ≥ 75 °C, insbesondere von ≥ 100 °C.

In einer Weiterführung dieser Ausführungsform umfasst bevorzugt eine der Monomerenzusammensetzungen I und II zu insgesamt mindestens 50 Gew.-%, stärker bevorzugt zu insgesamt mindestens 60 Gew.-%, insbesondere zu insgesamt mindestens 75 Gew.-% ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylacrylat, n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, iso-Amylacrylat, n-Hexylacrylat, 2-Heptylacrylat, n-Heptylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Octylacrylat, n-Octylacrylat, iso-Octylacrylat, n-Nonylacrylat, iso-Nonylacrylat, n-Decylacrylat, iso-Decylacrylat, 2-[[[(Butylamino)carbonyl]oxy]ethylacrylat, 2-Cyanoethylacrylat, 2-(2-Ethoxyethoxy)ethylacrylat, Phenoxyethylacrylat, iso-Stearylacrylat, Docosylacrylat, und 2-[2-(2-Methoxyethoxy)-ethoxy]ethylacrylat; und

die jeweils andere der Monomerenzusammensetzungen I und II umfasst zu insgesamt mindestens 60 Gew.-%, stärker bevorzugt zu insgesamt mindestens 70 Gew.-%, insbesondere zu insgesamt mindestens 80 Gew.-% ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Isobornylacrylat, Norbornylacrylat, Benzylacrylat, 3,3,5-Trimethylcyclohexylacrylat, Cyclohexylacrylat, 4-[(6-Acryloyloxy)hexyloxy]4'-cyanobiphenyl, N-Succinimidylacrylat, 1-Ethylcyclopentylacrylat, N-tert-Octylacrylamid, N-tert-Butylacrylamid, Dimethylacrylamid, Diethylacrylamid, N-iso-Propylacrylamid, Acrylamid, N-[3-(Dimethylamino)propyl]acrylamid, Diacetoneacrylamid, N-(Butoxymethyl)acrylamid, N-Phenylacrylamid, N-[2-(Dimethylamino)ethyl]acrylamid, N-[2-(Diethylamino)ethyl]acrylamid, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Benzylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, Glycerolformalmethacrylat, 2-Dimethylaminoethylmethacrylat, Phenoxyethylmethacrylat, 9-Anthrylmethylmethacrylat, 2-Ethyl-2-adamantylmethacrylat, 2-(Acetoacetyloxy)ethylmethacrylat, 2-Isopropyl-2-methacryloyloxyadamantan, iso-Propylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat, tert-Butylmethacrylat, Furfurylmethacrylat, 2-Methacryloyloxy-2-methyladamantan, 2-Morpholinoethylmethacrylat, Phenylmethacrylat, N-

Succinimidylmethacrylat, 2-(tert-Butylamino)ethylmethacrylat, 2-Cyclohexylpropan-2-ylmethacrylat, 1-Adamantylmethacrylat, 1-Methylcyclopentylmethacrylat, 3-Dimethylaminopropylmethacrylamid, N-tert-Butylmethacrylamid, N-(Methoxymethyl)methacrylamid, N,N-Dimethylmethacrylamid, Methacrylamid, N-Phenylmethacrylamid, N,N-Dimethylmethacrylamid, N-iso-Propylmethacrylamid, N-Vinylformamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylcarbazol, N-Vinylimidazol, Vinylmethyloxazolidinon und N-Vinyl-N-methylacetamid.

Stärker bevorzugt umfasst eine der Monomerenzusammensetzungen I und II zu insgesamt mindestens 50 Gew.-%, stärker bevorzugt zu insgesamt mindestens 60 Gew.-%, insbesondere zu insgesamt mindestens 75 Gew.-% ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus n-Butylacrylat, iso-Amylacrylat, n-Heptylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Octylacrylat, iso-Octylacrylat, n-Octylacrylat, n-Decylacrylat und iso-Decylacrylat; und

die jeweils andere der Monomerenzusammensetzungen I und II umfasst zu insgesamt mindestens 60 Gew.-%, stärker bevorzugt zu insgesamt mindestens 70 Gew.-%, insbesondere zu insgesamt mindestens 80 Gew.-% ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Isobornylacrylat, Norbornylacrylat, tert-Butylmethacrylat, Benzylacrylat, N-Isopropylacrylamid, N-tert-Octylacrylamid, N-tert-Butylacrylamid und Dimethylacrylamid.

In einer nochmaligen Weiterentwicklung dieser Ausführungsform umfasst bevorzugt eine der Monomerenzusammensetzungen I und II zu insgesamt mindestens 50 Gew.-%, stärker bevorzugt zu insgesamt mindestens 60 Gew.-%, insbesondere zu insgesamt mindestens 75 Gew.-% ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylacrylat, n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, iso-Amylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Heptylacrylat, 2-Heptylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Octylacrylat, n-Octylacrylat, iso-Octylacrylat, n-Nonylacrylat, iso-Nonylacrylat, n-Decylacrylat, iso-Decylacrylat, , 2-[[[(Butylamino)carbonyl]oxy]ethylacrylat, 2-Cyanoethylacrylat, 2-(2-Ethoxyethoxy)ethylacrylat, , Phenoxyethylacrylat, iso-Stearylacrylat, Docosylacrylat, und 2-[2-(2-Methoxyethoxy)-ethoxy]ethylacrylat;

zu insgesamt maximal 35 Gew.-%, stärker bevorzugt zu insgesamt maximal 25 Gew.-%, insbesondere zu insgesamt maximal 20 Gew.-% ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus

der Gruppe bestehend aus Isobornylacrylat, Norbornylacrylat, Methylmethacrylat, Dimethylacrylamid, Diethylacrylamid, 4-tert-Butylcyclohexylacrylat, tert-Butylacrylat, tert-Butylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat und Cyclohexylacrylat sowie

zu insgesamt maximal 10 Gew.-% ein oder mehrere funktionalisierte Monomere; und

die jeweils andere der Monomerenzusammensetzungen I und II umfasst zu insgesamt mindestens 60 Gew.-%, stärker bevorzugt zu insgesamt mindestens 70 Gew.-%, insbesondere zu insgesamt mindestens 80 Gew.-% ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Isobornylacrylat, Norbornylacrylat, Benzylacrylat, 3,3,5-Trimethylcyclohexylacrylat, Cyclohexylacrylat, 4-[(6-Acryloyloxy)hexyloxy]4'-cyanobiphenyl, N-Succinimidylacrylat, 1-Ethylcyclopentylacrylat, N-tert-Octylacrylamid, N-tert-Butylacrylamid, Dimethylacrylamid, Diethylacrylamid, N-iso-Propylacrylamid, N-Hydroxyethylacrylamid, Acrylamid, N-[3-(Dimethylamino)propyl]acrylamid, Diacetoneacrylamid, N-(Butoxymethyl)acrylamid, N-Phenylacrylamid, N-[2-(Dimethylamino)ethyl]acrylamid, N-[2-(Diethylamino)ethyl]acrylamid, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Benzylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, Glycerolformalmethacrylat, 2-Dimethylaminoethylmethacrylat, , Phenoxyethylmethacrylat, 9-Anthrylmethylmethacrylat, 2-Ethyl-2-adamantylmethacrylat, 2-(Acetoacetyloxy)ethylmethacrylat, 2-Isopropyl-2-methacryloyloxyadamantan, iso-Propylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat, tert-Butylmethacrylat, Furfurylmethacrylat, 2-Methacryloyloxy-2-methyladamantan, 2-Morpholinoethylmethacrylat, Phenylmethacrylat, N-Succinimidylmethacrylat, 2-(tert-Butylamino)ethylmethacrylat, 2-Cyclohexylpropan-2-yl-methacrylat, 1-Adamantylmethacrylat, 1-Methylcyclopentylmethacrylat, 3-Dimethylaminopropylmethacrylamid, N-tert-Butylmethacrylamid, N-(Methoxymethyl)methacrylamid, N,N-Dimethylmethacrylamid, , N-Phenylmethacrylamid, N,N-Dimethylmethacrylamid, N-iso-Propylmethacrylamid, N-Vinylformamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylcarbazol, N-Vinylimidazol, Vinylmethyloxazolidinon und N-Vinyl-N-methylacetamid; sowie

zu insgesamt maximal 10 Gew.-% ein oder mehrere funktionalisierte Monomere,

wobei die funktionalisierten Monomere ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, 2-Hydroxy-3-phenoxypropylacrylate, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat, 2-Hydroxy-3-phenoxypropylmethacrylat, 4-Hydroxyethylacrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure, 2-Acryloyloxyethylsuccinat, Methacryloyloxyethylsuccinat, Sulfoethylmethacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, 3,4-Epoxy-cyclohexylmethacrylat, 3,4-Epoxy-cyclohexylmethylmethacrylat, 4-

Hydroxybutylacrylateglycidylether, 4-Hydroxybutylmethacrylateglycidylether,
Isocyanatoethylacrylat, Isocyanatoethylmethacrylat, 2-[2-(Methacryloyloxy)ethyloxy]ethylisocyanat, 2-[2-(Acryloyloxy)ethyloxy]ethylisocyanat und α,α -Dimethyl-m-Isopropenylbenzylisocyanat.

Insbesondere umfasst eine der Monomerenzusammensetzungen I und II zu insgesamt mindestens 50 Gew.-%, stärker bevorzugt zu insgesamt mindestens 60 Gew.-%, insbesondere zu insgesamt mindestens 75 Gew.-% ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus n-Butylacrylat, iso-Amylacrylat, n-Heptylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Octylacrylat, iso-Octylacrylat, n-Octylacrylat, n-Decylacrylat und iso-Decylacrylat;

zu insgesamt maximal 35 Gew.-%, stärker bevorzugt zu insgesamt maximal 25 Gew.-%, insbesondere zu insgesamt maximal 20 Gew.-% ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Isobornylacrylat, Norbornylacrylat, Methylmethacrylat, Dimethylacrylamid sowie

zu insgesamt maximal 10 Gew.-% ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat, 3,4-Epoxy-cyclohexylmethylacrylat, 3,4-Epoxy-cyclohexylmethylmethacrylat, Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat; und

die jeweils andere der Monomerenzusammensetzungen I und II umfasst zu insgesamt mindestens 60 Gew.-%, stärker bevorzugt zu insgesamt mindestens 70 Gew.-%, insbesondere zu insgesamt mindestens 80 Gew.-% ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Isobornylacrylat, Norbornylacrylat, tert-Butylmethacrylat, Benzylacrylat, N-Isopropylacrylamid, N-tert-Octylacrylamid, N-tert-Butylacrylamid und Dimethylacrylamid; sowie

zu insgesamt maximal 10 Gew.-% ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat, 3,4-Epoxy-cyclohexylmethylacrylat, 3,4-Epoxy-cyclohexylmethylmethacrylat, Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat.

In einer speziellen Ausprägung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist zumindest die Monomerenzusammensetzung II frei von Methylmethacrylat; stärker bevorzugt ist sie frei von Methacrylsäureestern und Methacrylamiden; insbesondere ist sie frei von jeglichen Methacryl-Verbindungen.

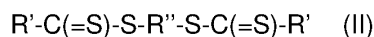
Bevorzugt ist auch die Monomerenzusammensetzung I frei von Methylmethacrylat; stärker bevorzugt ist sie frei von Methacrylsäureestern und Methacrylamiden; insbesondere ist sie frei von jeglichen Methacryl-Verbindungen.

Wie sich gezeigt hat, wirkt sich der Ausschluss der genannten Verbindungen vorteilhaft auf die Polymerisationsgeschwindigkeit aus.

Erfindungsgemäß finden die Polymerisationen der Schritte a) und b) voneinander unabhängig in Gegenwart einer speziellen RAFT-Reglersubstanz statt, die in ihrem ursprünglichen Zustand der allgemeinen Struktur (I)



der allgemeinen Struktur (II)



entspricht. „In ihrem ursprünglichen Zustand“ bedeutet hier, dass die betreffende Reglersubstanz ohne jeglichen, aus den eingesetzten Monomeren resultierenden Bestandteil der ab Beginn der Polymerisation mit ihr verbundenen Polymerkette betrachtet wird.

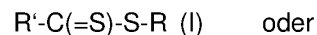
Die Substituenten R' stehen in den allgemeinen Strukturen (I) und (II) voneinander unabhängig bevorzugt für einen Aryl-, n-Alkylthio-, Carboxy-n-alkylthio-, Carbonsäureester-n-alkylthio-, Hydroxy-n-alkylthio-, Arylthio- oder Alkoxy-Rest oder einen Rest $(NR^1)_2$, worin die Substituenten R^1 voneinander unabhängig für einen Aryl-Rest stehen. Stärker bevorzugt sind die in den genannten Substituenten enthaltenen n-Alkylgruppen C_3 - C_{20} -n-Alkylgruppen, insbesondere C_{10} - C_{15} -n-Alkylgruppen; und die Arylgruppen Phenylgruppen.

Y in der allgemeinen Struktur (IV) steht bevorzugt für eine Alkylen- oder Arylen-Gruppe, stärker bevorzugt für eine Arylen-Gruppe und besonders bevorzugt für eine Phenylene-Gruppe.

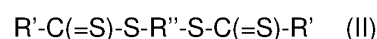
Ein weiterer bevorzugter Gegenstand der Erfindung ist insoweit ein Verfahren zur Herstellung eines in mindestens zwei Phasen vorliegenden Polymersystems, umfassend die Schritte:

- a) UV-initiierte RAFT-Polymerisation einer Monomerenzusammensetzung I umfassend zu insgesamt mindestens 80 Gew.-% ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methacrylsäureestern, Methacrylamiden und Monomeren mit mindestens einer polymerisierbaren Vinylgruppe zu einem Polymerisat A; und
- b) UV-initiierte RAFT-Polymerisation einer Monomerenzusammensetzung II umfassend zu insgesamt mindestens 80 Gew.-% ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methacrylsäureestern, Methacrylamiden und Monomeren mit mindestens einer polymerisierbaren Vinylgruppe, wobei sich die Monomerenzusammensetzung II in mindestens 50 Gew.-% ihrer Monomere von denen der Monomerenzusammensetzung I unterscheidet, in Gegenwart des Polymerisats A zu einem Polymerisat B unter Erhalt eines in mindestens zwei Phasen vorliegenden Polymersystems umfassend die Polymerisate A und B;

dadurch gekennzeichnet, dass die RAFT-Polymerisationen der Schritte a) und b) voneinander unabhängig in Anwesenheit einer RAFT-Reglersubstanz, die in ihrem ursprünglichen Zustand der allgemeinen Struktur (I)



der allgemeinen Struktur (II)



entspricht, worin

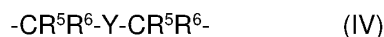
die Substituenten R' unabhängig voneinander für einen Aryl-, n-Alkylthio-, Carboxy-n-alkylthio-, Carbonsäureester-n-alkylthio-, Hydroxy-n-alkylthio-, Arylthio- oder Alkoxy-Rest oder einen Rest $(NR^1)_2$ stehen, worin die Substituenten R¹ voneinander unabhängig für einen Aryl-Rest stehen;

R für einen sek- oder tert-Alkyl-Rest, einen Cyano-sek-alkyl-Rest, einen Cyano-tert-alkyl-Rest, einen Carboxy-tert-alkyl-Rest, einen Carboxy-sek-alkyl-Rest, einen Aalkylrest oder einen Rest der allgemeinen Struktur (III)



worin R^2 für einen Alkyl-Rest oder H, R^3 für eine Cyano-, Carboxy- oder Carbonsäureestergruppe und R^4 für einen Arylrest stehen; und

R'' für eine Gruppe der allgemeinen Struktur (IV)



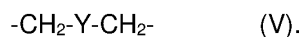
steht, worin R^5 und R^6 voneinander unabhängig für ein Wasserstoffatom, eine n-Alkylgruppe, eine Cyanogruppe, eine Carboxygruppe oder eine Carbonsäureestergruppe stehen und

Y für eine Arylen-Gruppe steht;

erfolgen.

In einer Ausführungsform der Erfindung entspricht die RAFT-Reglersubstanz in ihrem ursprünglichen Zustand der allgemeinen Struktur (I), R' steht für einen Aryl-, n-Alkylthio-, Carboxy-n-alkylthio-, Carbonsäureester-n-alkylthio-, Hydroxy-n-alkylthio-, Arylthio- oder Alkoxy-Rest oder einen Rest $(NR^1)_2$, worin die Substituenten R^1 voneinander unabhängig für einen Aryl-Rest stehen; die n-Alkylgruppen sind bevorzugt C_3 - C_{20} -n-Alkylgruppen, insbesondere C_{10} - C_{15} -n-Alkylgruppen, die Arylgruppen sind bevorzugt Phenylgruppen; und R steht für einen Cyano-tert-alkyl-Rest, einen Carboxy-tert-alkyl-Rest oder einen Benzylthio-Rest.

In einer weiteren Ausführungsform entspricht die RAFT-Reglersubstanz in ihrem ursprünglichen Zustand der allgemeinen Struktur (II), worin die Substituenten R' identisch sind. Bevorzugt stehen dabei die Substituenten R' jeweils für einen Aryl-, n-Alkylthio-, Carboxy-n-alkylthio-, Carbonsäureester-n-alkylthio-, Hydroxy-n-alkylthio-, Arylthio- oder Alkoxy-Rest oder einen Rest $(NR^1)_2$ stehen, worin die Substituenten R^1 unabhängig voneinander für einen Aryl-Rest stehen. Stärker bevorzugt sind die in den genannten Substituenten enthaltenen n-Alkylgruppen C_3 - C_{20} -n-Alkylgruppen, insbesondere C_{10} - C_{15} -n-Alkylgruppen; und die Arylgruppen Phenylgruppen. Unabhängig von oder in Kombination mit den hierin soweit beschriebenen, bevorzugten Substituenten steht in dieser Ausführungsform R'' für eine Gruppe der allgemeinen Struktur (V)



Y steht darin bevorzugt für eine Arylen-Gruppe und besonders bevorzugt für eine Phenylengruppe.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zumindest die RAFT-Polymerisation des Schrittes b) in einem Lösemittel durchgeführt, und das Verfahren umfasst

- c) das Entfernen des Lösemittels unter Einwirkung von Temperatur.

Es ist ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, dass die in den Schritten a) und b) hergestellten Polymere diesen Schritt unabhängig von der zur Entfernung des Lösemittels verwendeten Apparatur ohne wesentlichen Kohäsionsverlust durchlaufen können. Bevorzugt findet das Entfernen des Lösemittels in einem Extruder statt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein in mindestens zwei Phasen vorliegendes Polymersystem, das nach einem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbar ist. Bevorzugt ist das nach einem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbare Polymersystem ein Blockcopolymer. Die Polymerblöcke dieses Blockcopolymers werden bevorzugt von den Polymerisaten A und B gebildet. Stärker bevorzugt ist das nach einem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche Polymersystem ein Triblockcopolymer, insbesondere ein Triblockcopolymer der Form ABA oder BAB, worin A und B für die Polymerisate A und B stehen.

Erfindungsgemäße Polymersysteme zeichnen sich unter anderem dadurch aus, dass sie der Einwirkung hoher Temperaturen, wie sie insbesondere zur Entfernung von Lösemitteln in Aufkonzentrationsextrudern und ähnlichen Geräten, aber auch bei der weiteren Verarbeitung, zum Beispiel im Wege einer Extrusion, verwendet werden, ohne wesentlichen Kohäsionsverlust widerstehen. Ohne an diese Theorie gebunden sein zu wollen, gehen die Erfinder davon aus, dass die Auswahl der im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten RAFT-Reglersubstanzen sicherstellt, dass die RAFT-Regler am Ende der Polymerisation nicht innerhalb der Polymerketten, sondern endständig lokalisiert sind. Da die RAFT-Regler die thermisch labilsten Strukturen innerhalb der Polymersysteme sind, führt ihr Zerfall unter thermischer Beanspruchung aus diesem Grund nicht zu Polymerabbau und dem damit verbundenen Kohäsionsverlust, wie es bei kettenständiger Lokalisation der RAFT-Regler-Strukturen zu erwarten wäre.

Erfindungsgemäße Polymersysteme lassen sich wegen ihrer Kohäsionsbeständigkeit bevorzugt als Komponente einer Haftklebmasse einsetzen, die im Wege eines thermisch-mechanisch bewirkten Mischens ihrer zugrundeliegenden Komponenten hergestellt wird, wie es zum Beispiel in einem Extruder erfolgt. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist somit die Verwendung eines erfindungsgemäßen Polymersystems als Komponente zur Herstellung einer Haftklebmasse mittels eines Verfahrens umfassend ein thermisch-mechanisch bewirktes Mischen der Komponenten zur Herstellung der Haftklebmasse.

Eine Haftklebmasse ist in Übereinstimmung mit dem fachmännischen Verständnis eine Klebmasse, die über haftklebrige Eigenschaften verfügt, d.h. über die Eigenschaft, bereits unter relativ schwachem Andruck eine dauerhafte Verbindung zu einem Haftgrund einzugehen. Entsprechende Klebmassen bzw. Haftklebebänder sind in der Regel schon bei Raumtemperatur permanent eigenklebrig, was bedeutet, dass sie eine gewisse Viskosität und Anfassklebrigkeit aufweisen, sodass sie die Oberfläche eines Untergrunds bereits bei geringem Andruck benetzen. Ohne an diese Theorie gebunden sein zu wollen, wird häufig davon ausgegangen, dass eine Haftklebmasse als extrem hochviskose Flüssigkeit mit einem elastischen Anteil betrachtet werden kann, die demzufolge charakteristische viskoelastische Eigenschaften aufweist, die zu der vorstehend beschriebenen dauerhaften Eigenklebrigkeit und Haftklebefähigkeit führen. Man geht davon aus, dass es bei Haftklebmassen bei mechanischer Deformation sowohl zu viskosen Fließprozessen als auch zum Aufbau elastischer Rückstellkräfte kommt. Der anteilige viskose Fluss dient dabei zur Erzielung von Adhäsion, während die anteiligen elastischen Rückstellkräfte insbesondere zur Erzielung von Kohäsion notwendig sind. Die Zusammenhänge zwischen der Rheologie und der Haftklebrigkeit sind im Stand der Technik bekannt und beispielsweise in „Satas, Handbook of Pressure Sensitive Adhesives Technology“, Third Edition, (1999), Seiten 153 bis 203, beschrieben. Zur Charakterisierung des Maßes an elastischem und viskosem Anteil werden üblicherweise der Speichermodul (G') und der Verlustmodul (G'') herangezogen, die mittels dynamisch mechanischer Analyse (DMA), beispielsweise unter Verwendung eines Rheometers, ermittelt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird eine Klebmasse vorzugsweise dann als haftklebrig und somit als Haftklebmasse verstanden, wenn bei einer Temperatur von 23 °C im Deformationsfrequenzbereich von 10^0 bis 10^1 rad/sec G' und G'' jeweils zumindest zum Teil im Bereich von 10^3 bis 10^7 Pa liegen.

In der zur Herstellung der Haftklebmasse verwendeten Apparatur, bei der es sich zum Beispiel um einen Extruder handeln kann, können auch noch weitere Prozessschritte wie das Mischen

mit Additiven, Filtration oder Entgasung erfolgen. Das Ausformen der so erhaltenen Haftklebmasse, zu einer gewünschten Schichtform kann zum Beispiel mittels eines Kalanders auf einen Träger oder einen Releaseliner erfolgen.

Im Zuge der Verarbeitung eines erfindungsgemäßen Polymersystems zu einer Haftklebmasse kann das Polymersystem mit weiteren Komponenten gemischt werden. Diese weiteren Komponenten können ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus weiteren Polymeren; klebkraftverstärkenden Harzen; Füllstoffen, beispielsweise elektrisch leitfähigen Füllmaterialien, thermisch leitfähigen Füllmaterialien und dergleichen; Flammenschutzmitteln, beispielsweise Ammoniumpolyphosphat und dessen Derivaten; Schäumungsmitteln; Alterungsschutzmitteln; Lichtschutzmitteln; Weichmachern und Compoundierungspartikeln.

Beispiele

Mess- und Testmethoden:

Methode 1 – Bestimmung der Glasübergangstemperatur von Polymeren

Die statische Glasübergangstemperatur der Polymere wurde mittels Dynamic Scanning Calorimetry (DSC) bestimmt. Dazu wurden 5 mg einer unbehandelten Probe des betreffenden Polymers in ein Aluminiumtiegelchen (Volumen 25 μ l) eingewogen und mit einem gelochten Deckel verschlossen. Zur Messung wurde ein DSC 204 F1 der Firma Netzsch verwendet. Es wurde zwecks Inertisierung unter Stickstoff gearbeitet. Die Probe wurde zunächst auf -150 °C abgekühlt, dann mit einer Heizrate von 10 K/min bis +150 °C aufgeheizt und erneut auf -150 °C abgekühlt. Die sich anschließende zweite Heizkurve wurde erneut bei 10 K/min gefahren und die Änderung der Wärmekapazität aufgenommen. Glasübergänge werden dabei als Stufen im Thermogramm (Wärmefluss-Temperatur-Diagramm, siehe Figur 1) erkannt.

Die Glasübergangstemperatur T_g wird folgendermaßen erhalten (siehe Figur 1):

Der jeweils linear verlaufende Bereich der Messkurve vor und nach der Stufe wird in Richtung steigender (Bereich vor der Stufe) bzw. fallender (Bereich nach der Stufe) Temperaturen verlängert (Verlängerungsgeraden ① und ②). Im Bereich der Stufe wird eine Ausgleichsgerade ⑤ parallel zur Ordinate so gelegt, dass sie die beiden Verlängerungslinien schneidet, und zwar so, dass zwei Flächen ③ und ④ (zwischen der jeweils einen

Verlängerungslinie, der Ausgleichsgeraden und der Messkurve) gleichen Inhalts entstehen. Der Schnittpunkt der so positionierten Ausgleichsgeraden mit der Messkurve ergibt die Glasübergangstemperatur.

Methode 2 – Bestimmung der Molmassen

Die Angaben der gewichtsmittleren Molmasse M_w in dieser Schrift beziehen sich auf die an sich bekannte Bestimmung per Gelpermeationschromatographie (GPC). Die Bestimmung erfolgt an 100 μ l klarfiltrierter Probe (Probenkonzentration 3 g/l). Als Eluent wird Tetrahydrofuran eingesetzt. Die Messung erfolgt bei 25 °C.

Als Vorsäule wird eine Säule Typ PSS-SDV, 5 μ m, 10^3 Å, 8,0 mm * 50 mm (Angaben hier und im Folgenden in der Reihenfolge: Typ, Partikelgröße, Innendurchmesser * Länge; 1 Å = 10^{-10} m) verwendet. Zur Auftrennung wird eine Kombination der Säulen des Typs PSS SDV, 5 μ m, 10^3 Å sowie 10^5 Å und 10^6 Å mit jeweils 8,0 mm * 300 mm eingesetzt (Säulen der Firma Agilent; Detektion mittels Differentialrefraktometer PSS SECcurity²). Die Durchflussmenge beträgt 1,0 ml pro Minute. Die Kalibrierung wird mittels des kommerziell verfügbaren ReadyCal-Kit Poly(styrene) high der Firma Agilent durchgeführt. Diese wird anhand der Mark-Houwink-Parameter K und alpha universell in Polymethylmethacrylat (PMMA) umgerechnet, so dass die Angabe der Daten in PMMA-Massenäquivalenten erfolgt.

Die Polydispersität (PDI) wird in dem Fachmann bekannter Weise als Quotient aus gewichtsmittlerer und zahlenmittlerer Molmasse ermittelt.

Methode 3 - Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA)

G' und G'' werden mit Hilfe eines Rheometers ermittelt. Das zu untersuchende Material wird dabei in einer Platte-Platte-Anordnung einer sinusförmig oszillierenden Scherbeanspruchung ausgesetzt. Bei schubspannungsgesteuerten Geräten werden die Deformation als Funktion der Zeit und der zeitliche Versatz dieser Deformation gegenüber dem Einbringen der Schubspannung gemessen. Dieser zeitliche Versatz wird als Phasenwinkel δ bezeichnet.

Der Speichermodul G' ist wie folgt definiert: $G' = (\tau/\gamma) \cdot \cos(\delta)$ (τ = Schubspannung, γ = Deformation, δ = Phasenwinkel = Phasenverschiebung zwischen Schubspannungs- und

Deformationsvektor). Die Definition des Verlustmoduls G'' lautet: $G'' = (\tau/\gamma) \cdot \sin(\delta)$ (τ = Schubspannung, γ = Deformation, δ = Phasenwinkel = Phasenverschiebung zwischen Schubspannungs- und Deformationsvektor).

$\tan \delta = G''/G'$.

Gerät: deformationsgesteuertes Rheometer (ARES), Platte-Platte, $\varnothing$ 25 mm

Deformation: 1 %

Frequenz: 10 rad/s.

Methode 4 - Ermittlung der statischen Scherfestigkeit (Scherstandzeit)

Die Scherfestigkeit ist ein Maß für die innere Festigkeit der Klebmasse und wurde im so genannten statischen Schertest folgendermaßen geprüft, wobei zusätzlich der Einfluss einer vorangehenden thermischen Belastung untersucht wurde:

Die Prüfung erfolgte bei Normklima (23 °C, 50 % relative Feuchte) unter Verwendung eines Gewichtes von 1 kg.

Ein 1,3 cm breiter Streifen des Musters (50 µm Polymerschicht auf 36 µm geätzter PET-Folie) wurde auf einem polierten Stahlplättchen auf einer Länge von 2 cm durch Überrollen mit einer 2 kg-Rolle (je zweimal hin und zurück) verklebt. Die so hergestellten Muster wurden für 6 h in einem Ofen bei 200 °C gelagert und anschließend für 30 min unter Testbedingungen, aber ohne Last äquilibriert. Dann wurde das Testgewicht (1 kg) angehängt, so dass eine Scherbeanspruchung parallel zur Verklebungsfläche entstand, und die Zeit gemessen, bis die Verklebung versagte. Das Messergebnis wird in Minuten angegeben. Es wird der Median aus drei Einzelmessungen angegeben.

Herstellung des Polymerisats A

Ein für radikalische Polymerisationen konventionelles 3 l-Gefäß wurde mit 900 g iso-Bornylacrylat (IBOA) und 10,395 g Dibenzyltrithiocarbonat (DBTTC) sowie 900 g Ethylacetat (EtAc) befüllt. Nach 45minütiger Durchleitung von Stickstoffgas unter Rühren wurden der Reaktorinhalt auf 58 °C aufgeheizt und 1,376 g Vazo® 67 hinzugegeben. Anschließend wurde der Reaktorinhalt weiter auf 65 °C erhitzt. Nach 24 h Reaktionszeit wurde der Reaktorinhalt auf 35 °C abgekühlt. Der Umsatz lag bei > 95 % und der Gewichtsanteil des Polymerisats A in der Polymerlösung betrug 50 %.

Herstellung des Polymerisats B

Ein für radikalische Polymerisationen konventionelles 3 l-Gefäß wurde mit 447,6 g der Lösung des Polymerisats A und 676,2 g n-Butylacrylat (nBA) sowie 676,2 g Ethylacetat (EtAc) befüllt. Nach 45minütiger Durchleitung von Stickstoffgas unter Rühren wurden der Reaktorinhalt auf 58 °C aufgeheizt und 0,258 g Vazo® 67 hinzugegeben. Anschließend wurde der Reaktorinhalt

weiter auf 65 °C erhitzt. Nach 5 h wurde mit 300 g Ethylacetat verdünnt. Nach 24 h Reaktionszeit wurde der Reaktorinhalt auf 35 °C abgekühlt. Der Umsatz lag bei > 98 %.

Herstellung des Polymerisats C

Ein für radikalische Polymerisationen konventionelles 3 l-Gefäß wurde mit 900 g n-Butylacrylat (nBA) und 3,933 g 1,4-Phenylbis(methylen)didodecyldicarbonotrithioate (BM1812®) sowie 900 g Ethylacetat (EtAc) befüllt. Nach 45minütiger Durchleitung von Stickstoffgas unter Rühren wurden der Reaktorinhalt auf 58 °C aufgeheizt und 0,229 g Vazo® 67 hinzugegeben. Anschließend wurde der Reaktorinhalt weiter auf 65 °C erhitzt. Nach 24 h Reaktionszeit wurde der Reaktorinhalt auf 35 °C abgekühlt. Der Umsatz liegt bei > 95 % und der Gewichtsanteil des Polymerisats A in der Polymerlösung betrug 50 %.

Herstellung des Polymerisats D

Ein für radikalische Polymerisationen konventionelles 3 l-Gefäß wurde mit 1350 g der Polymerlösung des Polymerisats C und 225 g iso-Bornylacrylat (IBOA) sowie 225 g Ethylacetat (EtAc) befüllt. Nach 45minütiger Durchleitung von Stickstoffgas unter Rühren wurden der Reaktorinhalt auf 58 °C aufgeheizt und 0,172 g Vazo® 67 hinzugegeben. Anschließend wurde der Reaktorinhalt weiter auf 65 °C erhitzt. Nach 5 h wurde mit 300 g Ethylacetat verdünnt. Nach 24 h Reaktionszeit wurde der Reaktorinhalt auf 35 °C abgekühlt. Der Umsatz lag bei > 98 %.

$M_w = 706.000 \text{ g/mol}$; PDI = 10,22

Tabelle 1: Gewichtsmittlere Molmasse, Polydispersität und Scherstandzeit der Polymerisate

Polymerisat	M_w [g/mol]	PDI	Scherstandzeit [min]
A	44.000	1,70	
B	176.000	1,83	< 1
C	238.000	1,46	
D	706.000	10,22	> 10.000

Patentansprüche

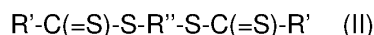
1. Verfahren zur Herstellung eines in mindestens zwei Phasen vorliegenden Polymersystems, umfassend die Schritte:

- a) RAFT-Polymerisation einer Monomerenzusammensetzung I umfassend zu insgesamt mindestens 80 Gew.-% ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methacrylsäureestern, Methacrylamiden und Monomeren mit mindestens einer polymerisierbaren Vinylgruppe zu einem Polymerisat A; und
- b) RAFT-Polymerisation einer Monomerenzusammensetzung II umfassend zu insgesamt mindestens 80 Gew.-% ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methacrylsäureestern, Methacrylamiden und Monomeren mit mindestens einer polymerisierbaren Vinylgruppe, wobei sich die Monomerenzusammensetzung II in mindestens 50 Gew.-% ihrer Monomere von denen der Monomerenzusammensetzung I unterscheidet, in Gegenwart des Polymerisats A zu einem Polymerisat B unter Erhalt eines in mindestens zwei Phasen vorliegenden Polymersystems umfassend die Polymerisate A und B;

dadurch gekennzeichnet, dass die RAFT-Polymerisationen der Schritte a) und b) voneinander unabhängig in Anwesenheit einer RAFT-Reglersubstanz, die in ihrem ursprünglichen Zustand der allgemeinen Struktur (I)



der allgemeinen Struktur (II)



entspricht, worin

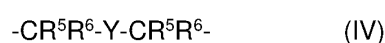
die Substituenten R' unabhängig voneinander für einen Aryl-, Aralkyl-, n-Alkylthio-, Carboxy-n-alkylthio-, Carbonsäureester-n-alkylthio-, Hydroxy-n-alkylthio-, Arylthio-, Alkoxy-, Alkaryloxy- oder Alkenoxy-Rest oder einen Rest $(NR^1)_2$ stehen, worin die Substituenten R¹ unabhängig voneinander für einen Alkyl- oder Aryl-Rest stehen oder mit dem N-Atom einen heterocyclischen Ring mit 1 bis 3 Heteroatomen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N, O und S, bilden;

R für einen sek- oder tert-Alkyl-Rest, einen Cyano-sek-alkyl-Rest, einen Cyano-tert-alkyl-Rest, einen Carboxy-tert-alkyl-Rest, einen Carboxy-sek-alkyl-Rest, einen Aralkylrest oder einen Rest der allgemeinen Struktur (III)



worin R^2 für einen Alkyl-Rest oder H, R^3 für eine Cyano-, Carboxy- oder Carbonsäureestergruppe und R^4 für einen Arylrest stehen; und

R'' für eine Gruppe der allgemeinen Struktur (IV)



steht, worin R^5 und R^6 voneinander unabhängig für ein Wasserstoffatom, eine n-Alkylgruppe, eine Cyanogruppe, eine Carboxygruppe oder eine Carbonsäureestergruppe stehen; und

Y für eine Alkylen- oder Arylen-Gruppe oder für eine Gruppe mit einer Struktur ausgewählt aus $-(\text{CH}_2)_m-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_m-$ und $-(\text{CH}_2)_m-\text{CO}-\text{NR}^7-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^7-\text{CO}-(\text{CH}_2)_m-$, worin n für eine ganze Zahl von 1 bis 12; m für 0 bis 4 und R^7 für einen Organylrest; steht;

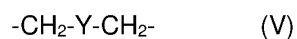
erfolgen.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Substituenten R' unabhängig voneinander für einen Aryl-, n-Alkylthio-, Carboxy-n-alkylthio-, Carbonsäureester-n-alkylthio-, Hydroxy-n-alkylthio-, Arylthio- oder Alkoxy-Rest oder einen Rest $(\text{NR}^1)_2$ stehen, worin die Substituenten R^1 unabhängig voneinander für einen Aryl-Rest stehen.
3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die RAFT-Reglersubstanz in ihrem ursprünglichen Zustand der allgemeinen Struktur (I) entspricht, worin R für einen Cyano-tert-alkyl-Rest, einen Carboxy-tert-alkyl-Rest oder einen Benzylthio-Rest steht.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die RAFT-Reglersubstanz in ihrem ursprünglichen Zustand der allgemeinen Struktur (II) entspricht, worin die Substituenten R' identisch sind.

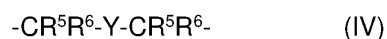
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Substituenten R' jeweils für einen Aryl-, n-Alkylthio-, Carboxy-n-alkylthio-, Carbonsäureester-n-alkylthio-, Hydroxy-n-alkylthio-, Arylthio- oder Alkoxy-Rest oder einen Rest (NR¹)₂ stehen, worin die Substituenten R¹ unabhängig voneinander für einen Aryl-Rest stehen.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, dass R'' für eine Gruppe der allgemeinen Struktur (V)



steht.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass R'' für eine Gruppe der allgemeinen Struktur (IV)



steht, worin Y für eine Arylen-Gruppe steht.

8. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest die RAFT-Polymerisation des Schrittes b) in einem Lösemittel durchgeführt wird und das Verfahren

c) das Entfernen des Lösemittels unter Einwirkung von Temperatur umfasst.

9. In mindestens zwei Phasen vorliegendes Polymersystem, herstellbar nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.

10. Verwendung eines Polymersystems gemäß Anspruch 9 als Komponente zur Herstellung einer Haftklebmasse mittels eines Verfahrens umfassend ein thermisch-mechanisch bewirktes Mischen der Komponenten zur Herstellung der Haftklebmasse.