

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200680031391.7

[51] Int. Cl.

C08F 2/38 (2006.01)
C08F 293/00 (2006.01)
C08F 220/40 (2006.01)
C08F 220/38 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 10 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 100549034C

[22] 申请日 2006.8.21

[21] 申请号 200680031391.7

[30] 优先权

[32] 2005.8.30 [33] EP [31] 05107914.3

[86] 国际申请 PCT/EP2006/065480 2006.8.21

[87] 国际公布 WO2007/025885 英 2007.3.8

[85] 进入国家阶段日期 2008.2.27

[73] 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 L·A·恩格尔布雷希特

A·努尔达姆

[56] 参考文献

CN1253569A 2000.5.17

US2005004310A1 2005.1.6

CN1495204A 2004.5.12

审查员 赵昌盛

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邹雪梅 范 赤

权利要求书 4 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

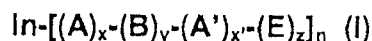
由硝酰自由基聚合获得的聚合物

[57] 摘要

式(I)的聚合物: $\text{In} - [(\text{A})_x - (\text{B})_y - (\text{A}')_{x'} - (\text{E})_z]_n$, 是由硝酰基介导的控制自由基聚合反应在过量丙烯酸酯存在下获得, 其中 In 是起始聚合反应的引发剂片段; A 和 A' 是相同的或不同的单体, 选自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酸($\text{C}_1 - \text{C}_{22}$)烷基酯、丙烯酸($\text{C}_1 - \text{C}_{22}$)羟基烷基酯、甲基丙烯酸($\text{C}_1 - \text{C}_{22}$)烷基酯、甲基丙烯酸($\text{C}_1 - \text{C}_{22}$)羟基烷基酯、被氨基、($\text{C}_1 - \text{C}_{22}$)烷基氨基、($\text{C}_1 - \text{C}_{22}$)二烷基氨基、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、环氧基、氟、全氟或硅烷基团取代的丙烯酸($\text{C}_1 - \text{C}_{22}$)烷基酯或甲基丙烯酸($\text{C}_1 - \text{C}_{22}$)烷基酯, 苯乙烯、取代的苯乙烯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-单($\text{C}_1 - \text{C}_{22}$)烷基丙烯酰胺、N,N-二($\text{C}_1 - \text{C}_{22}$)烷基丙烯酰胺组成的组; 条件是基于单体混合物总重量计, 未取代的丙烯酸($\text{C}_1 - \text{C}_{22}$)烷基酯或/和甲基丙烯酸($\text{C}_1 - \text{C}_{22}$)烷基酯的量大于 30% 重量; B 为至少一种

具有两个或多个烯化不饱和键的多官能单体, 条件是这些烯化不饱和键中的至少一个为高活性双键, 其余的为较低活性的双键或三键。E 是带有至少一个稳定的硝酰自由基的基团, 其通过氧原子连接到聚合物或共聚物上; 或者是由连接的稳定硝酰自由基的取代或消除反应得到的基团; x 和 x' 独立地为 0 或 5-5000 的数字; y 是 5-5000 的数字; z 是 1 或大于 1 的数字, 表示连接到单体序列 $(\text{A})_x - (\text{B})_y$ 上的端基 E 的平均个数; z 优选为 1; n 是 1-20 的数字, 优选为 1。

1. 式 (I) 的聚合物



其由硝酰基介导的控制自由基聚合反应在过量丙烯酸酯存在下获得, 其中

In 是引发聚合反应的引发剂片段;

A 和 A' 为相同的或不同的单体, 选自由以下物质组成的组: 丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酸(C₁-C₂₂)烷基酯、丙烯酸(C₁-C₂₂)羟基烷基酯、甲基丙烯酸(C₁-C₂₂)烷基酯、甲基丙烯酸(C₁-C₂₂)羟基烷基酯、被氨基、(C₁-C₂₂)烷基氨基、(C₁-C₂₂)二烷基氨基酸、-SO₃H、环氧基、氟、全氟或硅烷基团取代的丙烯酸(C₁-C₂₂)烷基酯或甲基丙烯酸(C₁-C₂₂)烷基酯, 苯乙烯、取代的苯乙烯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-单(C₁-C₂₂)烷基丙烯酰胺、N,N-二(C₁-C₂₂)烷基丙烯酰胺; 条件是基于单体混合物总重量计, 未取代的丙烯酸(C₁-C₂₂)烷基酯或/和甲基丙烯酸(C₁-C₂₂)烷基酯的量大于 30%重量;

以及

B 为至少一种具有两个或多个烯化不饱和键的多官能单体, 条件是这些烯化不饱和键中的至少一个为高活性双键, 其余的为较低活性的双键或三键。

E 是带有至少一个稳定的硝酰自由基的基团, 其通过氧原子连接到聚合物或共聚物上; 或者是由连接的稳定硝酰自由基的取代或消除反应得到的基团;

x 和 x' 独立地为 0 或 5-5000 的数字;

y 是 5-5000 的数字;

z 是 1 或大于 1 的数字, 表示连接到单体序列(A)_x-(B)_y上的端基 E 的平均个数;

n 是 1-20 的数字。

2. 权利要求 1 的聚合物, 其中聚合物为式 (I) 的均聚物, 其中, x 和 x' 为 0, 或二嵌段、三嵌段、多嵌段共聚物, 或梯度共

聚物或渐变的共聚物。

3. 权利要求 1 的聚合物, 其中

A 是苯乙烯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸二甲基氨基乙酯、丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺或二甲基氨基丙基-甲基丙烯酰胺, 或它们的混合物; 以及

B 是 (甲基)丙烯酸炔丙酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯, (甲基)丙烯酸丁炔基酯、多元不饱和脂肪醇的 (甲基)丙烯酸酯或马来酸二烯丙酯。

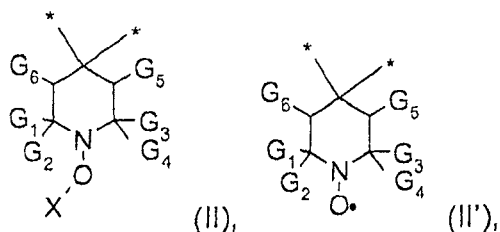
4. 权利要求 3 的聚合物, 其中 A 是丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸乙基己酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸正丁酯、苯乙烯、乙烯基吡啶, 并且 B 是丙烯酸炔丙酯。

5. 权利要求 1-4 中任一项的聚合物, 其中式 (I) 聚合物是通过以下步骤获得

a) 在具有结构元素 N-O-X 的烷氧基胺引发剂/调节剂化合物存在下聚合; 或

b) 在具有结构元素 $\text{N-O}^\bullet$ 的稳定的硝酰自由基和自由基引发剂存在下聚合。

6. 权利要求 5 的聚合物, 其中结构元素 N-O-X 是式 (II) 的结构元素, 而结构元素 $\text{N-O}^\bullet$ 是式 (II') 的结构元素

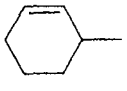


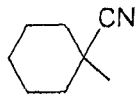
其中

G_1 、 G_2 、 G_3 、 G_4 独立地为 C_1 - C_6 烷基，或 G_1 和 G_2 或 G_3 和 G_4 ，或 G_1 和 G_2 和 G_3 和 G_4 一同形成 C_5 - C_{12} 环烷基基团；

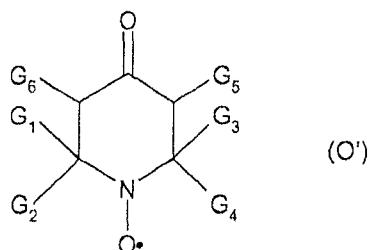
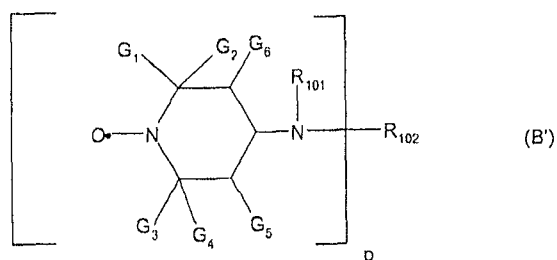
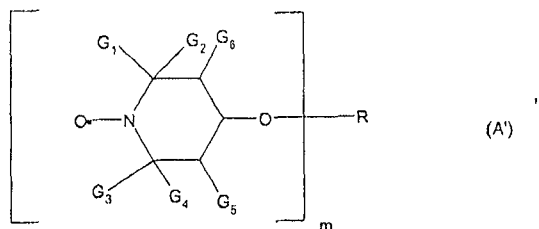
G_5 、 G_6 独立地为 H、 C_1 - C_{18} 烷基、苯基、萘基或 $COOC_1$ - C_{18} 烷基基团；

X 选自由以下基团组成的组：- CH_2 -苯基、 CH_3CH -苯基、

、 $(CH_3)_2C$ -苯基、 $(C_5$ - C_6 环烷基) $_2CCN$ 、 $(CH_3)_2CCN$ 、、

、- $CH_2CH=CH_2$ 、 $CH_3CH-CH=CH_2$ 、 $(C_1$ - C_4 烷基) $CR_{20}-C(O)$ -苯基、 $(C_1$ - C_4 烷基)- $CR_{20}-C(O)$ -(C_1 - C_4 烷氧基)、 $(C_1$ - C_4 烷基)- $CR_{20}-C(O)$ -(C_1 - C_4 烷基)、 $(C_1$ - C_4 烷基)- $CR_{20}-C(O)$ -N-二(C_1 - C_4 烷基)、 $(C_1$ - C_4 烷基)- $CR_{20}-C(O)$ -NH(C_1 - C_4 烷基)、 $(C_1$ - C_4 烷基)- $CR_{20}-C(O)$ -NH $_2$ ，其中 R_{20} 是氢或(C_1 - C_4)烷基，*表示价。

7. 权利要求 1 的聚合物，其中 E 是式 A'、B' 或 O'，



其中

m 为 1,

R 为氢、 C_1 - C_{18} 烷基, 其可由以下基团中的一个或多个中断, 也可保持不被中断, 这些基团为氧原子、氰乙基、苯甲酰基、缩水甘油基、具有 2-18 个碳原子的脂肪族羧酸的单价基团、具有 7-15 个碳原子的脂环族羧酸的单价基团、具有 3-5 个碳原子的 α,β -不饱和羧酸或具有 7-15 个碳原子的芳香族羧酸的单价基团;

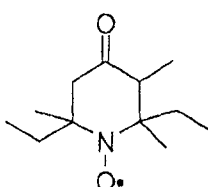
p 为 1;

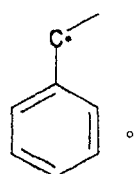
R_{101} 为 C_1 - C_{12} 烷基、 C_5 - C_7 环烷基、 C_7 - C_8 芳烷基、 C_2 - C_{18} 烷酰基、 C_3 - C_5 烯酰基或苯甲酰基;

R_{102} 为 C_1 - C_{18} 烷基、 C_5 - C_7 环烷基、可由氰基、羰基或脲基取代的 C_2 - C_8 烯基或非取代的 C_2 - C_8 烯基, 或为缩水甘油基, 式 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{Z}$ 或式 $-\text{CO}-\text{Z}$ 或 $-\text{CONH}-\text{Z}$ 的基团, 其中 Z 为氢、甲基或苯基;

G_6 为氢, 及 G_5 为氢或 C_1 - C_4 烷基,

G_1 和 G_3 为甲基, G_2 和 G_4 为乙基或丙基, 或 G_1 和 G_2 为甲基, G_3 和 G_4 为乙基或丙基。

8. 权利要求 1 的聚合物, 其中 E 是 , 且式 (I)

中的引发片段(In) 是 。

9. 权利要求 1-8 中任一项的聚合物作为颜料润湿剂和/或分散剂的应用。

10. 权利要求 1-8 中任一项的聚合物在用作所有由炔烃开始的反应的起始材料, 或作为氢化硅烷化反应的起始材料中的应用。

由硝酰自由基聚合获得的聚合物

本发明涉及新的聚合物。

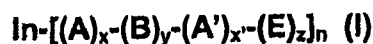
美国专利 6,353,107 涉及了一种可聚合的组合物，其包含 a) 至少一种烯化不饱和单体和 b) 1-烷氧基聚烷基哌啶衍生物。烯化不饱和单体或低聚物选自自由乙烯、丙烯、正丁烯、异丁烯、苯乙烯、取代的苯乙烯、共轭二烯、丙烯醛、醋酸乙烯酯、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基咪唑、马来酸酐、(烷基)丙烯酸酐、(烷基)丙烯酸盐、(烷基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯腈、(烷基)丙烯酰胺、卤乙烯或偏卤乙烯组成的组。但该专利中没有具体公开具有显著水平的不饱和的聚合物。

有利的是一种用于形成具有显著水平的不饱和度但不发生显著交联的聚合物的方法，以用作活性中间体聚合物或用作颜料分散剂、润湿剂、流平剂等。

尤其有利的是获得无胺的分散剂和具有改进的颜料亲和性的分散剂。

已发现采用硝酰基介导的控制自由基聚合反应来聚合多官能的不饱和单体可导致高活性双键的选择聚合而次活性双键或三键则不发生聚合。

因此，本发明涉及式(I)的聚合物



其由硝酰基介导的控制自由基聚合反应在过量丙烯酸酯存在下获得，其中

In 是起始聚合反应的引发剂片段；

A 和 A' 为相同的或不同的单体，选自以下物质组成的组：丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酸(C₁-C₂₂)烷基酯、丙烯酸(C₁-C₂₂)羟基烷基酯、甲基丙烯酸(C₁-C₂₂)烷基酯、甲基丙烯酸(C₁-C₂₂)羟基烷基酯、被氨基、(C₁-C₂₂)烷基氨基、(C₁-C₂₂)二烷基氨基、-SO₃H、环氧基、氟、全氟或硅烷基团取代的丙烯酸(C₁-C₂₂)烷基酯或甲基丙烯酸(C₁-C₂₂)烷基酯、苯乙烯、取代的苯乙烯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、

N-单(C_1 - C_{22})烷基丙烯酰胺、N,N-二(C_1 - C_{22})烷基丙烯酰胺；条件是基于总单体混合物的重量计，未取代的丙烯酸(C_1 - C_{22})烷基酯或/和甲基丙烯酸(C_1 - C_{22})烷基酯的量大于 30%重量；

以及

B 为至少一个具有两个或多个烯化不饱和键的多官能单体，条件是这些烯化不饱和键中的至少一个为高活性双键，其余的为较低活性的双键或三键。

E 是带有至少一个稳定的硝酰自由基的基团，其通过氧原子连接到聚合物或共聚物上；或者是由连接的稳定硝酰自由基的取代或消除反应得到的基团；

x 和 x' 独立地为 0 或 5-5000 的数字；

Y 是 5-5000 的数字；

z 是 1 或大于 1 的数字，表示连接到单体序列 $(A)_x$ - $(B)_y$ 上的端基 E 的平均个数；z 优选为 1；

n 是 1-20 的数字，优选为 1。

在本发明叙述中，术语“聚合物”是指包括均聚物和共聚物在内的任何类型的聚合物。术语“共聚物”包括含有从两种或多种单体得到的基团或单元的聚合物，并具有无规、两嵌段以及多嵌段的微观结构。共聚物可以为嵌段（共）聚合物、梳形（共）聚合物、星形（共）聚合物、树枝形（共）聚合物或超支链（共）聚合物。以嵌段结构例如二嵌段，三嵌段为优选。

当 x 和 x' 是 0 时，得到的是均聚物。

当 x' 是 0，x 是 5-5000 间的数字时，获得的是二嵌段聚合物 AB。

当 x 和 x' 是 5-5000 间的数字时，获得的是三嵌段聚合物 ABA。

当单体一起聚合时，可获得无规聚合物。

换句话说，在第一单体的聚合反应达到形成第一聚合物“嵌段”预期程度而结束后，向反应物料中引入第二单体开始第二单体的聚合反应，形成连接至第一嵌段末端的第二聚合物“嵌段”。使用这种顺序添加的方法，可制备出各种二嵌段、三嵌段等的共聚物。

术语“共聚物”也包括梯度共聚物或渐变的共聚物，它们是由如两种单体或单体混合物 A 和 B 组成的共聚物，在每条链中单体单元沿链长具有梯度的分布。链的一端富集 A 单元，另一端富集 B 单元。这种共聚物

显示出沿聚合物链一种单体或单体混合物 A 向另一种单体或单体混合物 B 的连续转化。

聚合物优选为均聚物 (x 和 x' 为 0) 或二嵌段、三嵌段、多嵌段共聚物或梯度共聚物。

“B”嵌段 (例如 (甲基)丙烯酸炔丙酯) 的存在是对某些有机或无机颜料产生颜料亲和性的基础。

C_1 - C_{22} 烷基可以是直链的或支链的。这类烷基的例子有甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、2-丁基、异丁基、叔丁基、戊基、2-戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、叔辛基、壬基、癸基、十一基、十二基、十三基、十四基、十六基、十八基和二十基。以 CC_8 烷基为优选。

优选地, 单体 A 是苯乙烯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸二甲基氨基乙酯、丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺, 或二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺, 或它们的混合物。

特别优选的单体 A 是丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸乙基己基酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸正丁酯、苯乙烯、乙烯基吡啶。

多官能单体 B 的例子有多官能的 (甲基)丙烯酸酯, 如 (甲基)丙烯酸炔丙酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸丁炔基酯、多元不饱和脂肪醇的 (甲基)丙烯酸酯, 例如 (甲基)丙烯酸油醇酯或 (甲基)丙烯酸亚麻醇酯, 或马来酸二烯丙酯。

存在过量的丙烯酸酯对应用控制自由基聚合来说是至关重要的

如上面已经提到, 聚合物是通过硝酰介导的控制自由基聚合反应 (CFRP) 获得的。Solomon 等在 US 4,581,429 中首次描述了该方法。

U.S. 4,581,429 揭露了通过控制的或聚合物链的“活性”增长而实现的自由基聚合, 这将产生确定的寡聚的均聚物和共聚物, 包括嵌段和接枝共聚物。文中揭露了使用具有部分结构式 $R'R''N-O-X$ 的引发剂。在聚合过程中, 生成自由基物种 $R'R''N-O\cdot$ 和 $\cdot X$ 。 $\cdot X$ 是自由基基团, 例如叔丁基或氰基异丙基基团, 其能够使含有乙烯基团的单体单元发生聚合。

上述方法的一种变体在 US 5 322 912 中揭露, 其中描述了组合使用自由基引发剂和基本结构为 $R'R''N-O\cdot$ 的稳定的自由基试剂来合成均聚物和嵌段共聚物。

主要有两条合适的路径来制备式 (I) 的聚合物:

a) 在具有结构元素 N-O-X 的烷氧基胺引发剂/调节剂化合物存在下聚合; 以及

b) 在具有结构元素 $\text{N-O}\cdot$ 的稳定的硝酰自由基和自由基引发剂(自由基源)存在下聚合。

例如, 结构元素 N-O-X 或 $\text{N-O}\cdot$ 可以是环系统的一部分, 或是经取代而形成无环的结构。

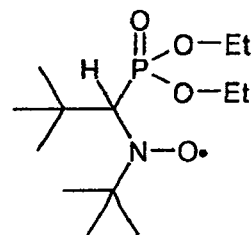
稳定的硝酰醚和硝酰基团主要由 US-A-4 581 429 或 EP-A-621 878 中获知。特别有用的是描述于 WO 98/13392(AKZO), WO 99/03894(Ciba) 和 WO 00/07981 (Ciba) 中开链化合物, 描述于 WO 99/67298(Ciba) 和 GB 2335190(Ciba) 中的哌啶衍生物, 或描述于 GB 2342649 (Ciba) 和 WO 96/24620 中的杂环化合物。

其他适合的硝酰醚和硝酰基团描述于 WO 02/4805(Ciba) 和 WO 02/100831(都为 Ciba) 中。

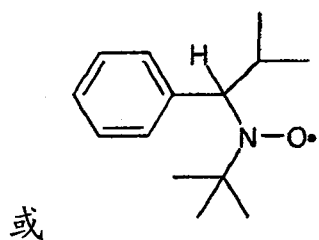
分子中具有多于一个硝酰基团的硝酰醚和硝酰基团在如 US 6,573,347(Ciba), WO 01/02345(Ciba) 和 WO 03/004471 (都为 Ciba) 中有描述。当制备支链的, 星形或梳形(共)聚物时, 这些化合物为非常理想的。这种情况下, 上式 (I) 中的 y 和/或 n 大于 1。

在本发明的叙述中, 术语烷氧基胺和硝酰醚作为等同物使用。

具有结构元素 $\text{N-O}\cdot$ 的稳定的自由基例如揭露于 EP-A-621 878 (Xerox) 中。

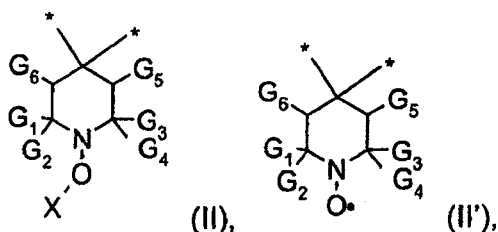


例如, 在 WO 96/24620 (Elf Atochem) 中给出了如



优选地，结构元素 N-O-X 或 $\text{N-O}^\bullet$ 是 5-7 元杂环的一部分，并任选在环体系中具有另外的氮或氧原子。取代的哌啶、吗啉和哌嗪衍生物特别有用。

优选地，结构元素 N-O-X 是式 (II) 的结构元素，而结构元素 $\text{N-O}^\bullet$ 是式 (II') 的结构元素。

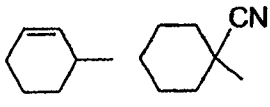


其中

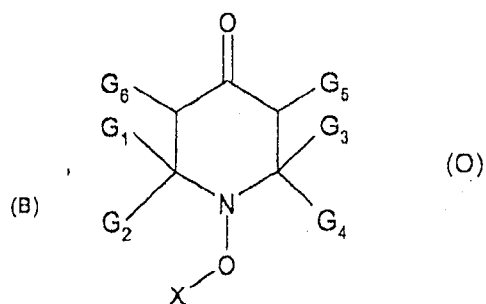
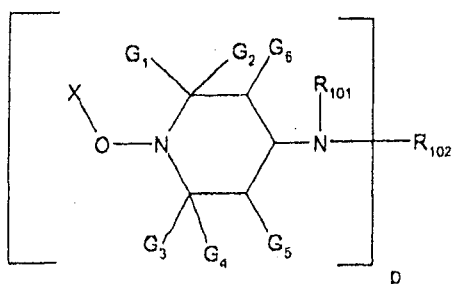
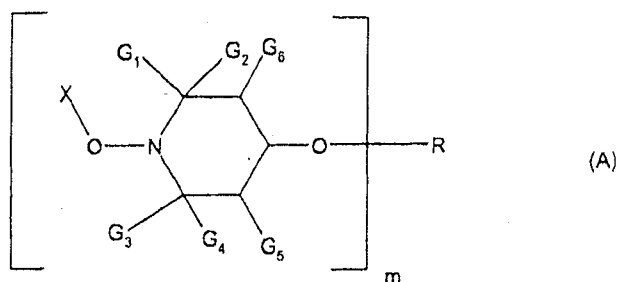
G_1 、 G_2 、 G_3 、 G_4 独立地为 C_1 - C_6 烷基，或 G_1 和 G_2 或 G_3 和 G_4 ，或 G_1 和 G_2 和 G_3 和 G_4 一同形成 C_5 - C_{12} 环烷基基团；

G_5 、 G_6 独立地为 H、 C_1 - C_{18} 烷基、苯基、萘基，或 COOC_1 - C_{18} 烷基基团；

X 选自自由以下基团组成的组：- CH_2 -苯基、 CH_3CH -苯基、 $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ -

苯基、 $(C_5$ - C_6 环烷基) $_2\text{CCN}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CCN}$ 、、- $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (C_1 - C_4 烷基) $\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})$ -苯基、(C_1 - C_4) 烷基- $\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})$ -(C_1 - C_4) 烷氧基、(C_1 - C_4) 烷基- $\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})$ -(C_1 - C_4) 烷基、(C_1 - C_4) 烷基- $\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})$ -N-二(C_1 - C_4) 烷基、(C_1 - C_4) 烷基- $\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})$ -NH(C_1 - C_4) 烷基、(C_1 - C_4) 烷基- $\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})$ - NH_2 ，其中 R_{20} 是氢或(C_1 - C_4) 烷基，*表示价。

特别的式 (II) 的结构元素是式 A、B 或 O，



其中

m 为 1,

R 为氢、 C_1 - C_{18} 烷基, 其可由以下基团中的一个或多个中断, 也可保持不被中断, 这些基团为氧原子、氰乙基、苯甲酰基、缩水甘油基、具有 2-18 个碳原子的脂肪族羧酸的单价基团、具有 7-15 个碳原子的脂环族羧酸的单价基团、具有 3-5 个碳原子的 α,β -不饱和羧酸或具有 7-15 个碳原子的芳香族羧酸的单价基团;

p 为 1;

R_{101} 为 C_1 - C_{12} 烷基、 C_5 - C_7 环烷基、 C_7 - C_8 芳烷基、 C_2 - C_{18} 烷酰基、 C_3 - C_5 烯酰基, 或 苯甲酰基;

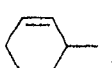
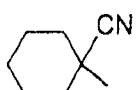
R_{102} 为 C_1 - C_{18} 烷基、 C_5 - C_7 环烷基、可由氰基、羰基或脲基取代的 C_2 - C_8 烯基或非取代的 C_2 - C_8 烯基, 或为缩水甘油基、式- $CH_2CH(OH)-Z$ 或式- $CO-Z$ 或- $CONH-Z$ 的基团, 其中 Z 为氢、甲基或苯基;

G_6 为氢; 及 G_5 为氢或 C_1 - C_4 烷基,

G_1 和 G_3 为甲基, G_2 和 G_4 为乙基或丙基, 或 G_1 和 G_2 为甲基, G_3 和 G_4 为乙基或丙基; 以及

X 选自由以下基团组成的组:

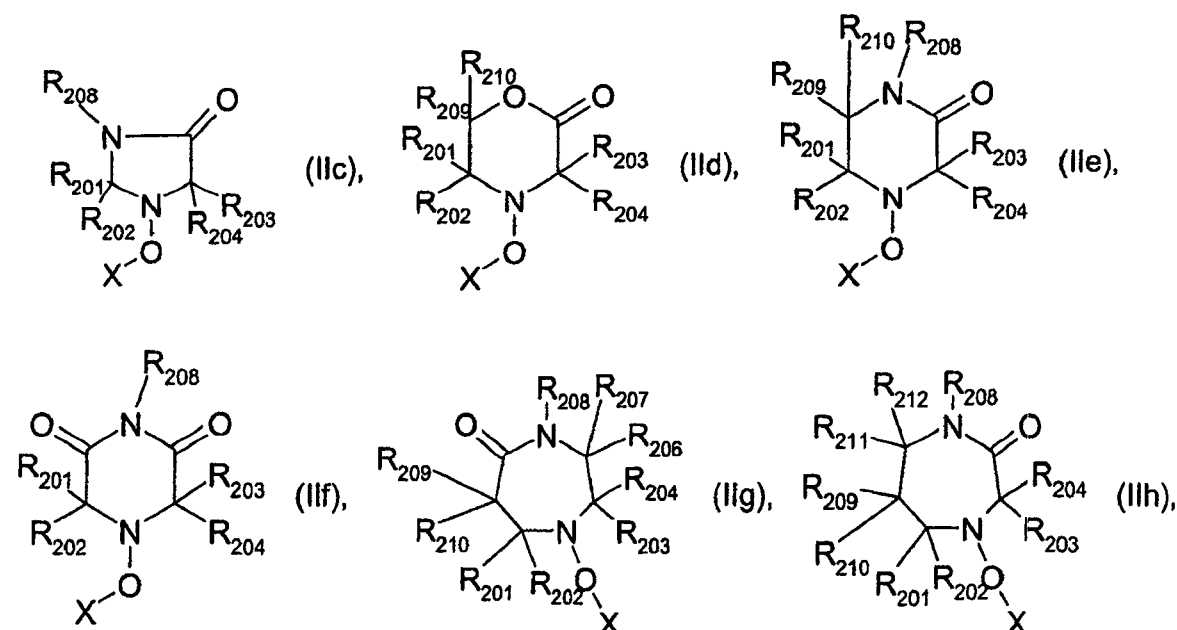
- CH_2 -苯基、 CH_3CH -苯基、 $(CH_3)_2C$ -苯基、 $(C_5$ - C_6 环烷基) $_2CCN$ 、

$(CH_3)_2CCN$ 、、、- $CH_2CH=CH_2$ 、 $CH_3CH-CH=CH_2$ 、 $(C_1$ - C_4

烷基) $\text{CR}_{20}\text{-C(O)-}$ 苯基、 $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ 烷基- $\text{CR}_{20}\text{-C(O)-}$ $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ 烷氧基、 $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ 烷基- $\text{CR}_{20}\text{-C(O)-}$ $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ 烷基、 $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ 烷基- $\text{CR}_{20}\text{-C(O)-N-}$ 二 $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ 烷基、 $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ 烷基- $\text{CR}_{20}\text{-C(O)-NH}$ $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ 烷基、 $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ 烷基- $\text{CR}_{20}\text{-C(O)-NH}_2$, 其中 R_{20} 是氢或 $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ 烷基。

上述化合物和它们的制备在 GB 2 335 190 和 GB 2 361 235 以及在 US6,353,107 中进行了描述。

硝酰醚的其他优选的基团为以下式(IIc)、(IIId)、(IIe)、(IIIf)、(IIg) 或 (IIh)中的基团

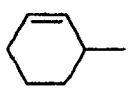
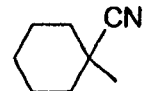


其中 R_{201} 、 R_{202} 、 R_{203} 和 R_{204} 各自独立地为 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{18}$ 烯基、 $\text{C}_3\text{-C}_{18}$ 炔基、被 OH、卤素或基团- O-C(O)-R_{205} 取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 炔基、被至少一个 O 原子和/或 NR_{205} 基团中断的 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烷基, $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ 环烷基或 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 芳基, 或者 R_{201} 和 R_{202} 和/或 R_{203} 和 R_{204} 一同与连接碳原子形成 $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ 环烷基;

R_{205} 、 R_{206} 和 R_{207} 独立地为氢、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基或 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 芳基;

R_{208} 为氢、OH、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{18}$ 烯基、 $\text{C}_3\text{-C}_{18}$ 炔基、被 OH、卤素或基团- O-C(O)-R_{205} 取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 炔基、被至少一个 O 原子和/或 NR_{205} 基团中断的 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烷基, $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ 环烷基或 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 芳基、 $\text{C}_7\text{-C}_9$ 苯基烷基、 $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ 杂芳基、 $-\text{C(O)-C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基、 $-\text{O-C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基, 或 $-\text{COOC}_1\text{-C}_{18}$ 烷基;

R_{209} 、 R_{210} 、 R_{211} 和 R_{212} 独立地为氢、苯基或 C_1 - C_{18} 烷基；以及 X 选自由以下基团组成的组： $-\text{CH}_2$ -苯基、 CH_3CH -苯基、 $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ -

苯基、 $(C_5\text{-}C_6 \text{ 环烷基})_2\text{CCN}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CCN}$ 、、、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $(C_1\text{-}C_4 \text{ 烷基})\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})$ -苯基、 $(C_1\text{-}C_4)$ 烷基- $\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})$ -($C_1\text{-}C_4$)烷氧基、 $(C_1\text{-}C_4)$ 烷基- $\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})$ -($C_1\text{-}C_4$)烷基、 $(C_1\text{-}C_4)$ 烷基- $\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})$ -N-二($C_1\text{-}C_4$)烷基、 $(C_1\text{-}C_4)$ 烷基- $\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})$ -NH($C_1\text{-}C_4$)烷基、 $(C_1\text{-}C_4)$ 烷基- $\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})$ -NH₂，其中 R_{20} 是氢或($C_1\text{-}C_4$)烷基。

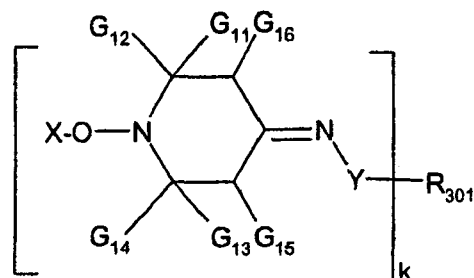
式 (Ic)、(Id)、(Ie)、(f)、(Ig) 和 (Ih) 中更优选的是， R_{201} 、 R_{202} 、 R_{203} 和 R_{204} 中至少两个为乙基、丙基或丁基，其余的为甲基；或

R_{201} 、 R_{202} 、 R_{203} 和 R_{204} 一同与连接碳原子形成 $C_5\text{-}C_6$ 环烷基，且剩余取代基中的一个为乙基、丙基或丁基。

更优选地，X 为 CH_3CH -苯基。

上述化合物和它们的制备在 GB 2342649 中有描述。

进一步适合的化合物为式 (III) 的 4-亚氨基化合物



其中

G_{11} 、 G_{12} 、 G_{13} 和 G_{14} 独立地为 $C_1\text{-}C_4$ 烷基，或 G_{11} 和 G_{12} 一同以及 G_{13} 和 G_{14} 一同，或 G_{11} 和 G_{12} 一同或 G_{13} 和 G_{14} 一同为环戊烷 (pentamethylene)； G_{15} 和 G_{16} 各自独立地为氢或 $C_1\text{-}C_4$ 烷基；

X 如上定义；

k 为 1、2、3，或 4

Y 为 O，NR₃₀₂ 或当 n 为 1 且 R₃₀₁ 表示烷基或芳基时，Y 另外为直键；R₃₀₂ 为 H、 $C_1\text{-}C_{18}$ 烷基或苯基；

如果 k 为 1

R₃₀₁ 为 H、直链或支链的 $C_1\text{-}C_{18}$ 烷基、 $C_3\text{-}C_{18}$ 烯基或 $C_3\text{-}C_{18}$ 炔基，它们可以是无取代的或由一个或多个 OH、 $C_1\text{-}C_8$ 烷氧基、羧基、 $C_1\text{-}C_8$

烷氧羰基、 C_5-C_{12} 环烷基或 C_5-C_{12} 环烯基取代；无取代的或由一个或多个 C_1-C_{18} 烷基、卤素、OH、 C_1-C_{18} 烷氧基、羰基、 C_1-C_{18} 烷氧羰基取代的苯基、 C_7-C_9 苯基烷基或萘基； $-C(O)-C_{1-1}-C_{36}$ 烷基，或具有 3-5 个碳原子的 α,β -不饱和羧酸或具有 7-15 个碳原子的芳香族羧酸的酰基部分； $-SO_3^-O^+$ 、 $-PO(O^-Q^+)_2$ 、 $-P(O)(OR_2)_2$ 、 $-SO_2-R_2$ 、 $-CO-NH-R_2$ 、 $-CONH_2$ 、 $COOR_2$ ，或 $Si(Me)_3$ ，其中 Q^+ 是 H^+ 、铵或碱金属阳离子；

如果 k 为 2

R_{301} 为 C_1-C_{18} 亚烷基、 C_3-C_{18} 亚烯基或 C_3-C_{18} 亚炔基，它们可以是无取代的或由一个或多个 OH、 C_1-C_8 烷氧基、羰基、 C_1-C_8 烷氧羰基取代；或亚二甲苯基；或

R_{301} 为具有 2-36 个碳原子的脂肪族二羧酸或具有 8-14 个碳原子的脂环族或芳香族二羧酸的二酰基；

如果 k 为 3

R_{301} 为脂肪族、脂环族或芳香族三羧酸的三价基团；以及

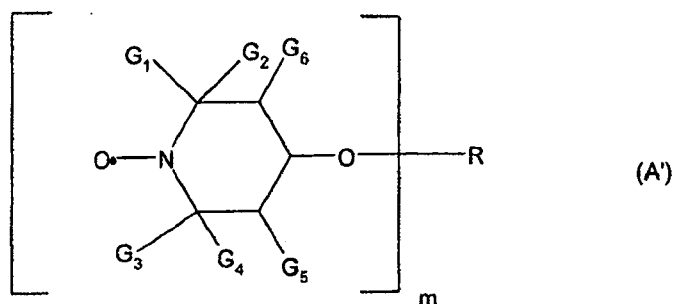
如果 k 为 4， R_{301} 为脂肪族、脂环族或芳香族四羧酸的四价基团。

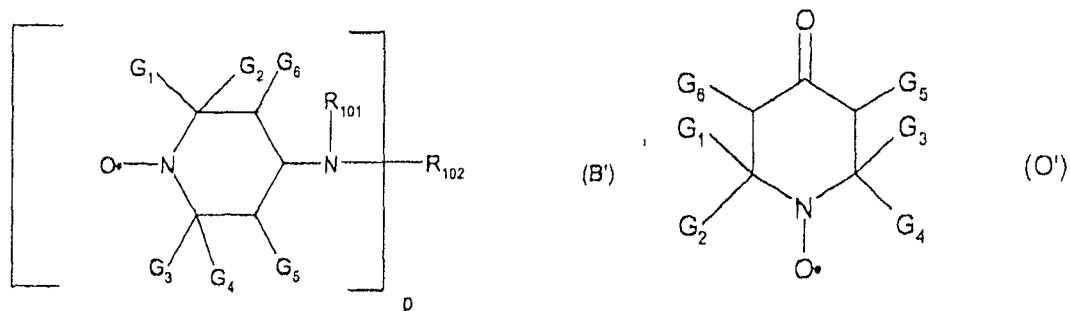
优选地， G_{16} 为氢， G_{15} 为氢或 C_1-C_4 烷基，特别为甲基，以及

G_{11} 和 G_{13} 为甲基， G_{12} 和 G_{14} 为乙基或丙基，或 G_{11} 和 G_{12} 为甲基， G_{13} 和 G_{14} 为乙基或丙基；以及

式 V 的 4 亚氨基化合物如可根据 E.G. Rozantsev, A.V. Chudinov, V.D. Sholle: Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. (9), 2114 (1980)，由相应的 4-氧代硝基氧与羟胺的缩合反应开始，接着在进行 OH 基团的反应而制备。这些化合物描述于 WO 02/100831 (Ciba) 中。

下面给出对这些化合物的参照，其中式 (II') 的结构元素为式 A'、B' 或 O'，





其中

m 为 1,

R 为氢, C_1 - C_{18} 烷基, 其可由以下基团中的一个或多个中断, 也可保持不被中断, 这些基团为氧原子、氰乙基、苯甲酰基、缩水甘油基、具有 2-18 个碳原子的脂肪族羧酸的单价基团、具有 7-15 个碳原子的脂环族羧酸的单价基团、具有 3-5 个碳原子的 α, β -不饱和羧酸或具有 7-15 个碳原子的芳香族羧酸的单价基团;

p 为 1;

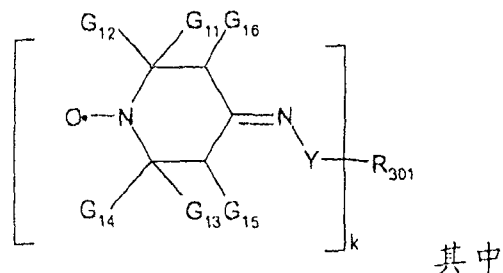
R_{101} 为 C_1 - C_{12} 烷基、 C_5 - C_7 环烷基、 C_7 - C_8 芳烷基、 C_2 - C_{18} 烷酰基、 C_3 - C_5 烯酰基, 或 苯甲酰基;

R_{102} 为 C_1 - C_{18} 烷基、 C_5 - C_7 环烷基, 可由氰基、羰基、或脲基取代的 C_2 - C_8 烯基或非取代的 C_2 - C_8 烯基, 或为缩水甘油基、式- $CH_2CH(OH)-Z$ 或式- $CO-Z$ 或- $CONH-Z$ 的基团, 其中 Z 为氢、甲基或苯基;

G_6 为氢, 及 G_5 为氢或 C_1 - C_4 烷基,

G_1 和 G_3 为甲基, G_2 和 G_4 为乙基或丙基, 或 G_1 和 G_2 为甲基, G_3 和 G_4 为乙基或丙基。

另外也适合的是结构元素 $\begin{array}{c} \diagup \\ N-O^\bullet \end{array}$ 为式(III')的化合物



其中

G_{11} 、 G_{12} 、 G_{13} 和 G_{14} 独立地为 C_1 - C_4 烷基, 或 G_{11} 和 G_{12} 一同以及 G_{13} 和 G_{14} 一同, 或 G_{11} 和 G_{12} 一同或 G_{13} 和 G_{14} 一同为环戊烷;
 G_{15} 和 G_{16} 各自独立地为氢或 C_1 - C_4 烷基;

k 为 1、2、3, 或 4

Y 为 O、NR₃₀₂ 或当 n 为 1 且 R₃₀₁ 表示烷基或芳基时, Y 另外为直键; R₃₀₂ 为 H、C₁-C₁₈ 烷基或苯基;

如果 k 为 1

R₃₀₁ 为 H、直链或支链的 C₁-C₁₈ 烷基、C₃-C₁₈ 烯基或 C₃-C₁₈ 炔基, 它们可以是无取代的或由一个或多个 OH、C₁-C₈ 烷氧基、羧基、C₁-C₈ 烷氧羰基、C₅-C₁₂ 环烷基或 C₅-C₁₂ 环烯基取代; 无取代的或由一个或多个 C₁-C₁₈ 烷基、卤素、OH、C₁-C₁₈ 烷氧基、羧基、C₁-C₁₈ 烷氧羰基取代的苯基、C₇-C₉ 苯基烷基或萘基; -C(O)-C₁-C₃₆ 烷基, 或具有 3-5 个碳原子的 α,β -不饱和羧酸或具有 7-15 个碳原子的芳香族羧酸的酰基部分; -SO₃⁻O⁺、-PO(O⁻Q⁺)₂、-P(O)(OR₂)₂、-SO₂-R₂、-CO-NH-R₂、-CONH₂、COOR₂ 或 Si(Me)₃, 其中 Q⁺ 是 H⁺、铵或碱金属阳离子;

如果 k 为 2

R₃₀₁ 为 C₁-C₁₈ 亚烷基、C₃-C₁₈ 亚烯基或 C₃-C₁₈ 亚炔基, 它们可以是无取代的或由一个或多个 OH、C₁-C₈ 烷氧基、羧基、C₁-C₈ 烷氧羰基取代; 或亚二甲苯基; 或

R₃₀₁ 为具有 2-36 个碳原子的脂肪族二羧酸或具有 8-14 个碳原子的脂环族或芳香族二羧酸的二酰基;

如果 k 为 3

R₃₀₁ 为脂肪族、脂环族或芳香族三羧酸的三价基团; 以及

如果 k 为 4, R₃₀₁ 为脂肪族、脂环族或芳香族四羧酸的四价基团。

在各种取代基中的烷基自由基可以为直链的或支链的。含有 1-18 个碳原子的烷基的例子有甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、2-丁基、异丁基、叔丁基、戊基、2-戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、叔辛基、壬基、癸基、十一基、十二基、十三基、十四基、十六基和十八基。

具有 3-18 个碳原子的烯基是直链的或支链的, 所述烯基的例子如丙烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、异丁烯基、正-2,4-戊二烯基、3-甲基-2-丁烯基、正-2-辛烯基、正-2-十二烯基、异十二烯基、油烯基、正-2-十八烯基或正-4-十八烯基。

优选的是具有 3-12 个碳原子的烯基, 特别优选的是具有 3-6 个碳原子的烯基。

具有 3-18 个碳原子的炔基是直链的或支链的自由基的例子如丙炔基 ($-\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$), 2-丁炔基、3-丁炔基、正-2-辛炔基, 或正-2-十八炔基。优选的是具有 3-12 个碳原子的炔基, 特别优选的是具有 3-6 个碳原子的炔基。

羟基取代的烷基的例子有羟基丙基、羟基丁基或羟基己基。

卤素取代的烷基的例子有二氯丙基、一溴丁基或三氯己基。

被至少一个 O 原子中断的 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烷基如 $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$ - 或 $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$ 。优选衍生自聚乙二醇。以通式表示为 $-\text{((CH}_2\text{)}_a\text{-O)}_b\text{-H/CH}_3$, 其中 a 为 1-6 的数字, b 为 2-10 的数字。

被至少一个 NR_5 中断的 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烷基可用通式 $-\text{((CH}_2\text{)}_a\text{-NR}_5\text{)}_b\text{-H/CH}_3$ 表示, 其中 a、b 和 R_5 定义如上。

$\text{C}_3\text{-C}_{12}$ 环烷基通常为环丙基、环戊基、甲基环戊基、二甲基环戊基、环己基、甲基环己基, 或三甲基环己基。

$\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 芳基例如为苯基或萘基, 但也包括 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基取代的苯基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基取代的苯基、羟基、卤素或硝基取代的苯基。烷基取代的苯基的例子有乙基苯、甲苯、二甲苯和它的异构体, 三甲苯或异丙基苯。卤素取代的苯基例如为二氯苯或溴甲苯。

烷氧基取代基通常为甲氧基、乙氧基、丙氧基或丁氧基以及它们相应的异构体。

$\text{C}_7\text{-C}_9$ 苯基烷基为苄基、苄乙基或苄丙基。

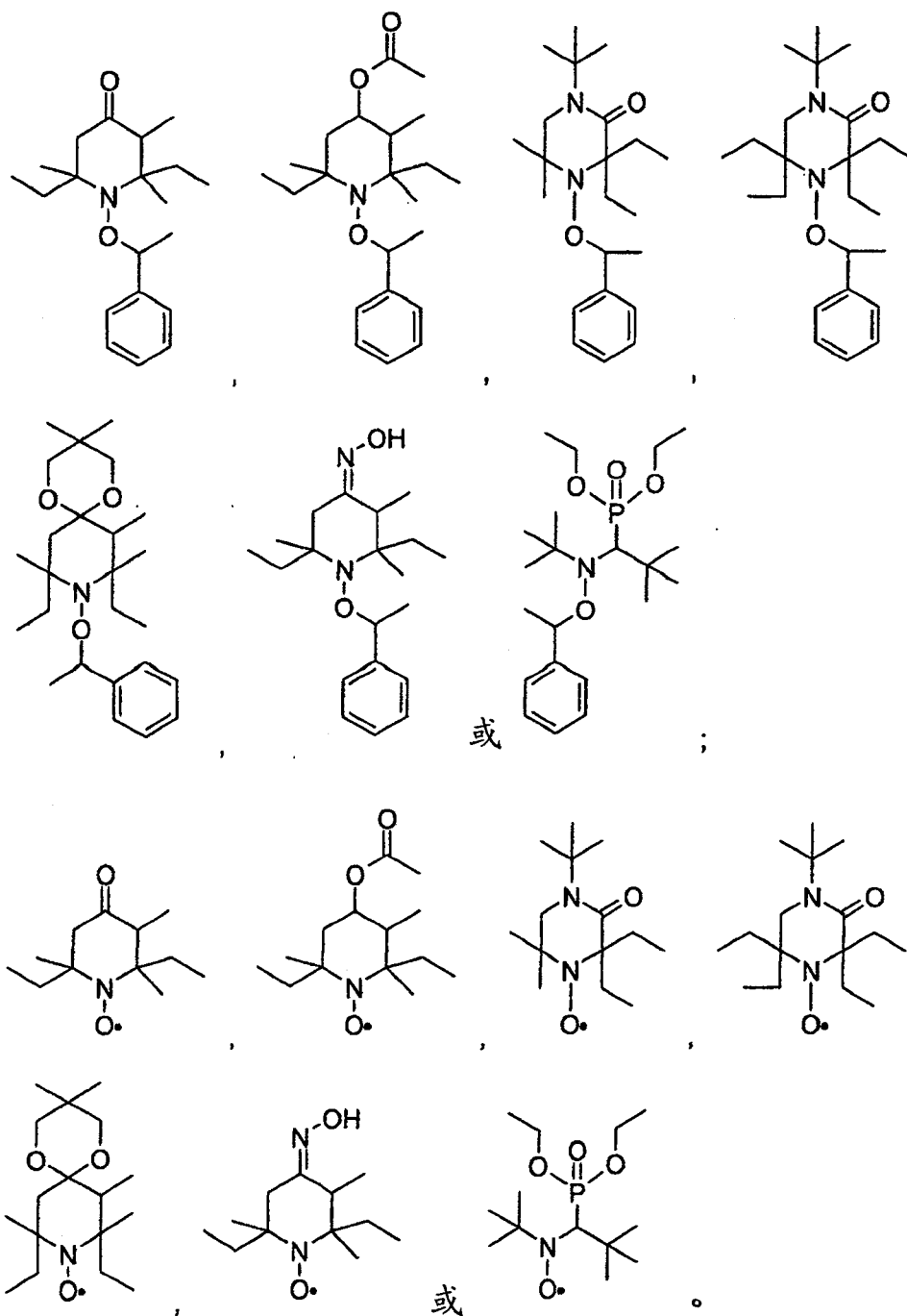
$\text{C}_5\text{-C}_{10}$ 杂芳基例如为吡咯基、吡唑基、咪唑基、2,4-二甲基吡咯基、1-甲基吡咯基、噻吩、呋喃、糠醛、吲哚基、氧杂茛、噁唑、噻唑、异噁唑、异噻唑、三唑、吡啶、 α -甲基吡啶、哒嗪、吡嗪或嘧啶。

如果 R 是羧酸的单价基团, 则其为如乙酰基、丙酰基、丁酰基、戊酰基、癸酰基、十八酰基、十二酰基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、苯甲酰基、肉桂酰基或 β -(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酰基。

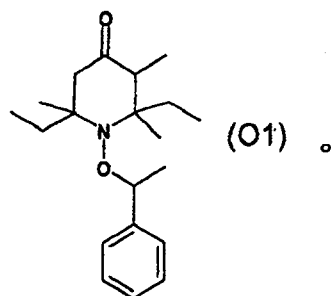
$\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷酰基例如为甲酰基、丙酰基、丁酰基、辛酰基、十二酰基, 但优选为乙酰基和 $\text{C}_3\text{-C}_5$ 烷酰基, 特别优选为丙烯酰基。

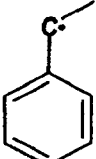
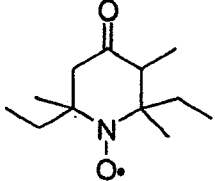
尤其以聚合方法 a) 特别适合。当采用方法 a) 时, 由上述结构描述的确酰醚在 O-X 键之间断裂。式 (I) 中的碎片 (E) 对应于 O-N 碎片, 而引发碎片 (In) 对应于基团 X 的 C 中心的基团。

特别适合的硝酰醚和硝酰基团为以下结构



在本发明的非常具体的实施方式中，聚合物或共聚物是由式 (O1) 的化合物制备的



这里, 式 (I) 中的引发片段 (In) 是 , 基团 (E) 是 .

当选择按照途径 b 的方法时, 引发片段 (In) 对应于从以下自由基引发剂得到的基团。途径 b) 的自由基引发剂优选为偶氮化合物, 过氧化物、过酸酯或氢过氧化物。

具体的优选自由基源为 2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、1,1'-偶氮双(1-环己烷腈)、2,2'-偶氮双(异丁酰胺)二水合物、2-苯基偶氮基-2,4-二甲基-4-甲氧基戊腈、2,2'-偶氮二异丁酸二甲酯、2-(甲酰基偶氮)异丁腈、2,2'-偶氮双(2,4,4-三甲基戊烷), 2,2'-偶氮双(2-二甲基丙烷), 2,2'-偶氮双(N,N'-二亚甲基异丁酰胺), 自由碱或氯化氢、2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷), 自由碱或氯化氢、2,2'-偶氮双{2-甲基-N-[1,1-双(羟基甲基)乙基]丙酰胺}或 2,2'-偶氮双{2-甲基-N-[1,1-双(羟基甲基)-2-羟基乙基]丙酰胺; 过氧化乙酰硫酰环己烷、过氧化二异丙基二碳酸酯、过新癸酸叔戊酯、过新癸酸叔丁酯、过新戊酸叔丁酯、过新戊酸叔戊酯、过氧化二-(2,4-二氯苯甲酰)、过氧化二异壬酰、过氧化二癸酰、过氧化二辛酰、过氧化二十二酰、过氧化二-(2-二甲基苯甲酰)、过氧化二琥珀酸、过氧化二乙酰、过氧化二苯甲酰、过 2-乙基己酸叔丁酯、过氧化二(4-氯苯甲酰)、过异丁酸叔丁酯、t-butyl permaleinate、1,1-双(过氧化叔丁基)3,5,5-三甲基-环己烷、1,1-双(过氧化叔丁基)环己烷、过氧化异丙基碳酸叔丁酯、过异壬酸叔丁酯、2,5-二甲基己烷、2,5-二苯甲酸、过乙酸叔丁酯、过苯甲酸叔戊酯、过苯甲酸叔丁酯、2,2-双(过氧化叔丁基)丁烷、2,2-双(过氧化叔丁基)丙烷、二异丙基过氧化物、2,5-二甲基己烷-2,5-二-叔丁基过氧化物、3-过氧化叔丁基 3-苯基苯酰、二-过氧化叔戊基、 α , α' -二(过氧

化叔丁基异丙基)苯、3,5-二(过氧化叔丁基)3,5-二甲基 1,2-二氧戊环、二-过氧化叔丁基、2,5-二甲基己烷-2,5-二-过氧化叔丁基、3,3,6,6,9,9-六甲基 1,2,4,5-四氧杂环壬烷、盖萜烷过氧化氢、蒎烷过氧化氢、二异丙基苯单- α -过氧化氢、异丙苯过氧化氢或叔丁基过氧化氢。

基团 E 不一定必须是稳定的硝酰自由基,其通过氧原子连接到聚合物或共聚物上。E 也有可能是通过对连接的稳定的硝酰自由基的取代或消除反应得到的基团。

为在链末端引入另一基团或使硝酰封端的聚合物变得无活性,存在几种可能性来除去或交换硝基氧(NO^*)。下面给出了一些具体例子。

硝基氧链末端例如可以用可均裂产生自由基的化合物例如四苯基乙烷基的化合物交换。硝基氧链末端的交换是将聚合物在如四苯基乙烷衍生物存在下加热到在产生活跃的开闭链末端平衡的温度下进行的。此时发生硝基氧和均裂的四苯基乙烷衍生物的交换。这一过程例如在 Beyou, E.; Jarroux, N.; Zydowicz, N.; Chaumont, P. *Macromol. Chem. Phys.* 2001, 202, 974-79 (Functional End- Group Exchange of Nitroxide- or Bromo-Terminated Polystyrene)中进行了描述。

也可使用 Zn /乙酸在链末端形成 OH 基而除去硝基氧链末端。这在 Chessa, G.; Scrivanti, A.; Matteoli, U.; Castelvetro, V. *Polymer* 2001, 42, 9347-53 (Synthesis of three- and six-arms polystyrene via living/controlled free radical polymerisation)中进行了描述。

再一种可能是使用不饱和的化合物,其不能容易通过自由基聚合而发生均聚。例如马来酸酐、马来酰亚胺、 n -取代的马来酰亚胺、马来酸酯、富马酸酯、 α -甲基苯乙烯、二烷基富马酸酯,或未活化的烯烃如异丁烯、环己烯、1-辛烯或异构体、烷基烯丙基醚、烯丙基酯这样的单体。这些不饱和的化合物优选在消耗完和/或除去单体后加入到在硝酰介导的聚合中具有活性的 NO^* -封端的聚合物中。然后将 NO^* -封端的聚合物和非聚合的活性不饱和化合物加热到升高的温度,如 $100\text{--}150^\circ\text{C}$ 持续足够时间以使聚合物失去进一步链增长的活性。并不局限于任何理论,可以认为通过用无活性单体进行这样的后处理,所有的或大部分的 NO^* -基团都从聚合物上脱离,而在聚合物链的末端仅插入一个或几个非活性不饱和化合物的单元。用于这种后处理官能团的具体例子是与马来酸酐和马来酰亚胺在形成双键下的反应,这在 Harth, E.; Hawker, C.J.; Fan, W.;

Waymouth, R. M. *Macromolecules* 2001, 34(12), 3856-62 (Chain End Functionalization in Nitroxide-Mediated "Living" Free Radical Polymerizations)有描述。

还有另一种可能是在硝基氧介导的自由基聚合中使用能诱导链末端断裂的化合物,例如使用甲基丙烯酸酯。丙烯酸聚合物的硝基氧链末端可通过与例如过量的甲基丙烯酸甲酯在产生活跃的开闭链末端平衡的温度下加热而除去。如 Cheng, C; Yang, N. -L. *Polymer Preprints* 2003, 41 (1), 1010-11 C. Burguiere, M.-A. Dourges, B. Charleux, J.-P. Vairon, *Macromolecules*, 1999, 32, 3883- 3890 中所描述的,可观察到在链末端双键的形成和硝基氧的除去。

一种从硝基氧介导的控制自由基聚合得到的聚合物中消除 NO^* 的简单方法是在除去活性单体后加热到高温。这导致聚合物对进一步的硝酰介导的聚合反应失去活性。并不局限于任何理论,可以认为通过这样的热后处理, NO^* 从聚合物中被消除或被交换。

优选的,式 I 的聚合物是由至少 30%重量,更优选为至少 50%重量的甲基丙烯酸正丁酯,和 0.5-50%,更优选为 1-20%的多官能单体构成,这些多官能单体选自由(甲基)丙烯酸炔丙酯,优选为丙烯酸炔丙酯组成的组。

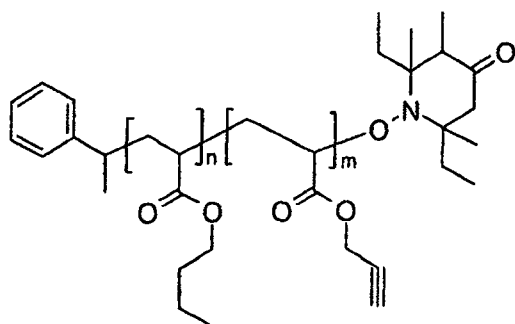
本发明的聚合物优选具有 1.0-2 的多分散度。

应用

该聚合物可用作颜料润湿剂和/或分散剂。并且,该聚合物可用作所有由炔烃开始的反应(如 Reppe 过程)的起始材料,或作为氢化硅烷化反应的起始材料。

实施例

丙烯酸正丁酯-丙烯酸炔丙酯共聚物的制备



将 1-(1-苯基乙氧基)-2,3,6-三甲基-2,6-二乙基-4-氧代哌啶)[见 US 6,353,107] 和丙烯酸正丁酯的聚合调节剂混合物置于配备了温度计、冷却器和磁搅拌器的 250 ml 三颈烧瓶中,并脱气两次。在氮气下加热所获的透明溶液到 125 °C,聚合进行到固体含量约 45%。剩余单体通过真空蒸发而除去。

加入丙烯酸炔丙酯。透明的混合物被脱气两次,并在氮气下加热所获的到 130 °C,聚合进行到固体含量约 77 %。剩余丙烯酸炔丙酯通过真空蒸馏而除去。

得到了透明的浅黄色粘稠液体。下表中列出了详细的摩尔比率和产物数据!

	实施例 1	实施例 2	实施例 3
聚合调节剂 [g]	5.00	3.05	1.76
丙烯酸正丁酯 [g]	123.20	110.60	123.20
丙烯酸炔丙酯 [g]	32.00	28.70	20.00
产物数据 [GPC]			
M _n	6800 g/mol	8620 g/mol	9650 g/mol
M _w	9470 g/mol	13400 g/mol	14060 g/mol
PD	1.39	1.55	1.46