



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e Comércio Exterior
Instituto Nacional de Propriedade Industrial

(21) **PI0615603-7 A2**

(22) Data de Depósito: 21/08/2006
(43) Data da Publicação: 24/05/2011
(RPI 2107)



(51) *Int.Cl.:*
C08F 2/38 2006.01
C08F 293/00 2006.01
C08F 220/40 2006.01
C08F 220/38 2006.01

(54) Título: **POLÍMEROS OBTIDOS MEDIANTE
POLIMERIZAÇÃO DE RADICAIS NITROXILA**

(30) Prioridade Unionista: 30/08/2005 EP 05 107914.3

(73) Titular(es): CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC

(72) Inventor(es): Arend Noordam, Lothar Alexander Engelbrecht

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler &
Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006065480 de 21/08/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/025885 de 08/03/2007

(57) **Resumo:** POLÍMEROS OBTIDOS MEDIANTE POLIMERIZAÇÃO DE RADICAIS NITROXILA. polímero de fórmula (1): (1) obtido por polimerização de radicais livres controlada mediada por nitroxila, com um excesso de acrilato presente, em que: In é o fragmento iniciador que dá partida à reação de polimerização; A e A' são monômeros iguais ou diferentes, selecionados do grupo que consiste em ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilonitrila, metacrilonitrila, ésteres (C₁- C₂₂) alquílicos de ácido acrílico, ésteres (C₁ - C₂₂) hidroxialquílicos de ácido acrílico, ésteres (C₁ - C₂₂) alquílicos de ácido metacrílico, ésteres (C₁ - C₁- C₂₂) hidroxialquílicos de ácido metacrílico, ésteres (C₁ - C₂₂) alquílicos de ácido acrílico ou ésteres (C₁ - C₂₂) alquílicos de ácido metacrílico que sejam substituídos por grupos amino, (C₁ - C₂₂) alquilamino, (C₁ - C₂₂) dialquilamino, -SO₃H, epóxi, flúor, perflúor ou siloxano, estireno, estireno substituído, acrilamida e metacrilamida, N-mono(C₁ - C₂₂) alquil acrilamida, N,N-di(C₁ - C₂₂) alquil acrilamida; contanto que a quantidade de ésteres (C₁ - C₂₂) alquílicos de ácido acrílico e/ou ésteres (C₁- C₂₂) alquílicos de ácido metacrílico não substituídos seja de mais de 30% em peso, com base no peso da mistura de monômeros total; e B é pelo menos um monômero multifuncional com duas ou mais ligações etilénicamente insaturadas, contanto que pelo menos uma dessas ligações etilénicamente insaturadas seja uma dupla ligação altamente reativa, e a outra ou as outras sejam duplas ou triplas ligações menos reativas; E é um grupo portando pelo menos um radical nitroxila livre estável, que esteja ligado mediante o átomo de oxigênio ao polímero ou copolímero; ou um grupo que resulte de uma reação de substituição ou eliminação do radical nitroxila livre estável ligado; x e x' são, independentemente, zero ou um número entre 5 e 5.000; y é um número entre 5 e 5.000; z é o número 1 ou maior que 1, indicando o número médio de grupos de extremidade E ligados à sequência monomérica (A) x-(B) y, de preferência, z é 1; n é um número de 1 a 20, de preferência 1.

**Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "POLÍMEROS
OBTIDOS MEDIANTE POLIMERIZAÇÃO DE RADICAIS NITROXILA".**

A presente invenção refere-se a novos polímeros.

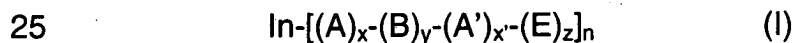
A patente norte-americana nº 6.353.107 refere-se a uma composição polimerizável compreendendo: a) pelo menos um monômero etilenicamente insaturado e b) um derivado de 1-alcóxi-polialquil-piperidina. O monômero ou oligômero etilenicamente insaturado é selecionado do grupo que consiste em etileno, propileno, n-butileno, i-butileno, estireno, estireno substituído, dienos conjugados, acroleína, acetato de vinila, vinilpirrolidona, vinilimidazol, anidrido maléico, anidridos de ácidos (alquil)acrílicos, sais de ácidos (alquil)acrílicos, ésteres (alquil)acrílicos, (met)acrilonitrilas, (alquil)acrilamidas, haletos de vinila ou haletos de vinilideno. Polímeros com um nível significativo de insaturação não são especificamente descritos.

Seria vantajoso ter métodos para a formação de polímeros com um nível significativo de insaturação, mas sem reticulação significativa, para uso como polímeros intermediários reativos ou como agentes dispersantes de pigmentos, agentes umectantes, agentes de nivelamento e etc.

Seria particularmente vantajoso ter um agente dispersante livre de amina e agentes dispersantes com melhor afinidade por pigmentos.

Também se descobriu que o uso de polimerização de radicais livres controlada e mediada por nitroxila para polimerizar monômeros insaturados multifuncionais leva à polimerização seletiva da dupla ligação altamente reativa e à não polimerização da dupla ou tripla ligação menos reativa.

Assim, a invenção se refere a um polímero de fórmula (I):



obtido por polimerização de radicais livres controlada mediada por nitroxila, com um excesso de acrilato presente, em que:

In é o fragmento iniciador que dá partida à reação de polimerização;

A e A' são monômeros iguais ou diferentes, selecionados do grupo que consiste em ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilonitrila, metacrilonitrila, ésteres (C₁ – C₂₂) alquílicos de ácido acrílico, ésteres (C₁ – C₂₂) hi-

droxialquílicos de ácido acrílico, ésteres ($C_1 - C_{22}$) alquílicos de ácido metacrílico, ésteres ($C_1 - C_{22}$) hidroxialquílicos de ácido metacrílico, ésteres ($C_1 - C_{22}$) alquílicos de ácido acrílico ou ésteres ($C_1 - C_{22}$) alquílicos de ácido metacrílico que sejam substituídos por grupos amino, ($C_1 - C_{22}$) alquilamino, ($C_1 - C_{22}$) dialquilamino, $-SO_3H$, epóxi, flúor, perflúor ou siloxano, estireno, estireno substituído, acrilamida e metacrilamida, N-mono($C_1 - C_{22}$) alquil acrilamida, N,N-di($C_1 - C_{22}$) alquil acrilamida; contanto que a quantidade de ésteres ($C_1 - C_{22}$) alquílicos de ácido acrílico e/ou ésteres ($C_1 - C_{22}$) alquílicos de ácido metacrílico não substituídos seja de mais de 30% em peso, com base no peso da mistura de monômeros total; e

B é pelo menos um monômero multifuncional com duas ou mais ligações etilenicamente insaturadas, contanto que pelo menos uma dessas ligações etilenicamente insaturadas seja uma dupla ligação altamente reativa, e a outra ou as outras sejam duplas ou triplas ligações menos reativas;

E é um grupo portando pelo menos um radical nitroxila livre estável, que esteja ligado mediante o átomo de oxigênio ao polímero ou copolímero; ou um grupo que resulte de uma reação de substituição ou eliminação do radical nitroxila livre estável ligado;

x e x' são, independentemente, zero ou um número entre 5 e 5.000;

y é um número entre 5 e 5.000;

z é o número 1 ou maior que 1, indicando o número médio de grupos de extremidade E ligados à seqüência monomérica $(A)_x(B)_y$, de preferência, z é 1;

n é um número de 1 a 20, de preferência 1.

No contexto desta invenção, o termo "polímero" se refere a um polímero de qualquer tipo, incluindo homopolímeros e copolímeros. O termo "copolímero" pretende incluir polímeros contendo grupos ou unidades derivadas de dois ou mais monômeros, com microestruturas aleatórias, de diblocos e multiblocos. O copolímero pode ser (co)polímeros de blocos, (co)polímeros em pente, (co)polímeros em estrela, (co)polímeros dendríticos ou (co)polímeros hiper-ramificados. Preferem-se estruturas de blocos, como

diblocos, triblocos.

Quando x e x' são zero, obtém-se um homopolímero.

Quando x' é zero, e x é um número entre 5 e 5.000, obtém-se um polímero AB de diblocos.

5 Quando x e x' são um número entre 5 e 5.000, obtém um polímero ABA de triblocos.

Um polímero aleatório pode ser obtido quando os monômeros são polimerizados juntos.

Em outras palavras, após completar a polimerização de um primeiro monômero na medida desejada para formar um primeiro "bloco" de polímero, um segundo monômero é introduzido na massa de reação, para efetuar a polimerização do segundo monômero, formando um segundo "bloco" de polímero, que é ligado à extremidade do primeiro bloco. Usando-se esse processo de adição seqüencial, pode-se preparar uma ampla faixa de copolímeros de diblocos, triblocos e etc.

15 O termo "copolímero" também inclui copolímeros de gradiente ou copolímeros afilados, que são copolímeros compostos, por exemplo, por dois monômeros ou misturas de monômeros A e B, em cujas cadeias individuais haja um gradiente na distribuição das unidades monoméricas ao longo das cadeias. Uma extremidade da cadeia é rica em unidades A, e a outra em unidades B. Esses copolímeros mostram uma transição contínua de um monômero ou mistura de monômeros A para outro monômero ou mistura de monômeros B ao longo da cadeia do polímero.

25 O polímero é, de preferência, um homopolímero (x e x' são zero) ou um copolímero de diblocos, triblocos, multiblocos ou um copolímero de gradiente.

A presença de blocos "B" (por exemplo, (met)acrilatos de propargila) é a base para a afinidade por pigmentos com certos pigmentos orgânicos ou inorgânicos.

30 Os grupos $C_1 - C_{22}$ alquila podem ser lineares ou ramificados. Exemplos desses grupos alquila são metila, etila, propila, isopropila, butila, 2-butila, isobutila, t-butila, pentila, 2-pentila, hexila, heptila, octila, 2-etilexila,

t-octila, nonila, decila, undecila, dodecila, tridecila, tetradecila, hexadecila, octadecila e eicosila, Prefere-se $C_1 - C_{18}$ alquila.

De preferência, o monômero A é estireno, acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de n-butila, acrilato de isobutila, acrilato de terc-butila, acrilato de hidroxietila, acrilato de hidroxipropila, acrilato de dimetilaminoetila, acrilatos de glicidila, (met)acrilato de metila, (met)acrilato de etila, (met)acrilato de butila, (met)acrilato de hidroxietila, (met)acrilato de hidroxipropila, (met)acrilato de dimetilaminoetila, (met)acrilatos de glicidila, acrilonitrila, acrilamida, metacrilamida ou dimetilaminopropil metacrilamida ou suas misturas.

Um monômero A particularmente preferido é o acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de etilexila, acrilato de propila, acrilato de cicloexila, acrilato de hidroxietila, acrilato de n-butila, estireno, vinilpiridina.

Exemplos de monômeros B multifuncionais são (met)acrilatos multifuncionais, como (met)acrilato de de propargila, (met)acrilato de alila, (met)acrilato de butinila, ésteres (met)acrilato de álcoois graxos poliinsaturados, como (met)acrilato de oleíla ou (met)acrilato de linolenila, ou maleato de dialila.

É essencial que um excesso de acrilato esteja presente para usar a polimerização de radicais livre controlada.

Conforme já mencionado, os polímeros são obtidos por polimerização de radicais livres controlada mediada por nitroxila (CFRP). Solomon et al., na patente norte-americana nº 4.581.429, foram os primeiros a descrever esses processos.

A patente norte-americana nº 4.581.429 descreve um processo de polimerização de radicais livres por crescimento controlado ou "vivo" de cadeias poliméricas, que produz homopolímeros e copolímeros oligoméricos definidos, incluindo copolímeros de blocos e enxerto. Apresenta-se o uso de iniciadores de fórmula parcial $R'R''N-O-X$. No processo de polimerização, geram-se as espécies de radicais livres $R'R''N-O\cdot$ e $\cdot X$. $\cdot X$ é um grupo radical livre, por exemplo, um radical terc-butila ou cianoisopropila, capaz de polimerizar unidades monoméricas contendo grupos etileno.

Uma variação do processo acima é descrita na patente norte-americana nº 5.322.912, em que se descreve o uso combinado de um iniciador de radicais livres e um agente de radicais livres estável com a estrutura básica $R'R''N-O\bullet$ para a síntese de homopolímeros e copolímeros de blocos.

5 Há essencialmente duas vias adequadas para preparar o polímero de fórmula (I):

a) polimerização na presença de compostos iniciadores/reguladores de alcoxiamina com o elemento estrutural $>N-O-X$; e

b) polimerização na presença de um radical livre nitroxila estável
10 com o elemento estrutural $>N-O\bullet$ e um iniciador de radicais (fonte de radicais livres).

Por exemplo, o elemento estrutural $>N-O-X$ ou $>N-O\bullet$ pode ser parte de um sistema de anel cíclico ou substituído para formar uma estrutura acíclica.

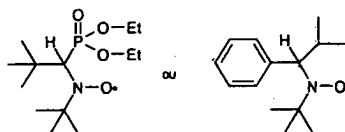
15 Éteres nitroxílicos e radicais nitroxila adequados são principalmente conhecidos pelo pedido de patente norte-americana nº 4.581.429 ou pedido de patente européia 621.878. São particularmente úteis os compostos de cadeia aberta descritos em WO 98/13392 (Akzo), WO 99/03894 e WO 00/07981 (ambos da Ciba), os derivados de piperidina descritos em WO
20 99/67298 e patente britânica nº 2.335.190 (ambos da Ciba) ou os compostos heteríclicos descritos na patente britânica nº 2.342.649 (Ciba) e WO 96/24620.

Éteres nitroxílicos e radicais nitroxila adequados adicionais são descritos em WO 02/4805 e em WO 02/100831 (ambos da Ciba). Éteres nitroxílicos e radicais nitroxila com mais de um grupo nitroxila na molécula são
25 descritos, por exemplo, na patente norte-americana nº 6.573.347, WO 01/02345 e WO 03/004471 (todos da Ciba). Esses compostos são idealmente adequados quando se preparam (co)polímeros ramificados, em estrela ou pente. Nesse caso, y e/ou n na fórmula (I) acima são maiores que 1.

30 No contexto da presente invenção, os termos alcoxiamina e éter nitroxílico são usados como equivalentes.

Radicais livres estáveis com o elemento estrutural $>N-O\bullet$ são

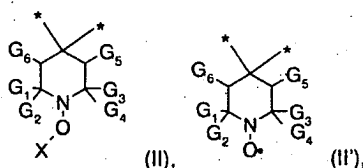
descritos, por exemplo, no pedido de patente européia nº 621.878 (Xerox).



Exemplos, como são dados no WO 96/24620 (Elf Atochem).

De preferência, os elementos estruturais $>\text{N-O-X}$ ou $>\text{N-O}^\bullet$ são parte de um anel heterocíclico de 5 a 7 elementos, que tem, opcionalmente, um átomo de nitrogênio ou oxigênio adicional no sistema de anel. Derivados de piperidina, morfolina e piperazina substituídos são particularmente úteis.

De preferência, o elemento estrutura $>\text{N-O-X}$ é um elemento estrutural de fórmula (II), e o elemento estrutural $>\text{N-O}^\bullet$ é um elemento estrutural de fórmula (II'):

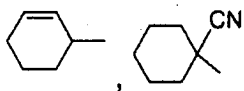


em que:

G_1 , G_2 , G_3 e G_4 são independentemente $\text{C}_1 - \text{C}_6$ alquila, ou G_1 e G_2 ou G_3 e G_4 ou G_1 e G_2 e G_3 e G_4 formam juntos um grupo $\text{C}_5 - \text{C}_{12}$ cicloalquila;

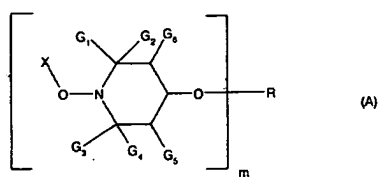
G_5 e G_6 são independentemente H, $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ alquila, fenila, nafiila ou um grupo $\text{COOC}_1 - \text{C}_{18}$ alquila;

X é selecionado do grupo que consiste em $-\text{CH}_2$ -fenila, CH_3CH -fenila, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ -fenila, $(\text{C}_5 - \text{C}_6 \text{ cicloalquil})_2\text{CCN}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CCN}$,

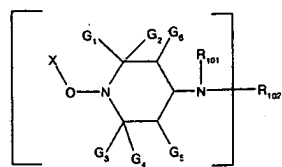


, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, $(\text{C}_1 - \text{C}_4 \text{ alquil})\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})$ -fenila, $(\text{C}_1 - \text{C}_4 \text{ alquil})\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1 - \text{C}_4) \text{ alcóxi}$, $(\text{C}_1 - \text{C}_4) \text{ alquil CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1 - \text{C}_4) \text{ alquila}$, $(\text{C}_1 - \text{C}_4) \text{ alquil CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-\text{N-di}(\text{C}_1 - \text{C}_4) \text{ alquila}$, $(\text{C}_1 - \text{C}_4) \text{ alquil CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}(\text{C}_1 - \text{C}_4) \text{ alquila}$, $(\text{C}_1 - \text{C}_4) \text{ alquil CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$, em que R_{20} é hidrogênio ou $(\text{C}_1 - \text{C}_4) \text{ alquila}$ e * designa uma valência.

Em particular, o elemento estrutural de fórmula (II) é de fórmula A, B ou O,



(A)



(B)

(C)

em que:

m é 1;

- R é hidrogênio, C₁ – C₁₈ alquila, que é não interrompida ou interrompida por um ou mais átomos de oxigênio, cianoetila, benzoíla, glicidila, um radical monovalente de um ácido carboxílico alifático com 2 a 18 átomos de carbono, de um ácido carboxílico cicloalifático com 7 a 15 átomos de carbono, de um ácido carboxílico α,β-insaturado com 3 a 5 átomos de carbono ou de um ácido carboxílico aromático com 7 a 15 átomos de carbono;

p é 1;

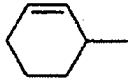
- 10 R₁₀₁ é C₁ – C₁₂ alquila, C₅ – C₇ cicloalquila, C₇ – C₈ aralquila, C₂ – C₁₈ alcanóila, C₃ – C₅ alquenoíla ou benzoíla;

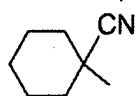
- R₁₀₂ é C₁ – C₁₈ alquila, C₅ – C₇ cicloalquila, C₂ – C₈ alquenila não substituída ou substituída por um grupo ciano, carbonila ou carbamida, ou é glicidila, um grupo de fórmula –CH₂CH(OH)-Z ou de fórmula –CO-Z ou –CONH-Z, em que Z é hidrogênio, metila ou fenila;

G₆ é hidrogênio, e G₅ é hidrogênio ou C₁ – C₄ alquila,

G₁ e G₃ são metila, e G₂ e G₄ são etila ou propila, ou G₁ e G₂ são metila, e G₃ e G₄ são etila ou propila; e

X é selecionado do grupo que consiste em –CH₂-fenila, CH₃CH-

- 20 fenila, (CH₃)₂C-fenila, (C₅ – C₆ cicloalquil)₂CCN, (CH₃)₂CCN, ,

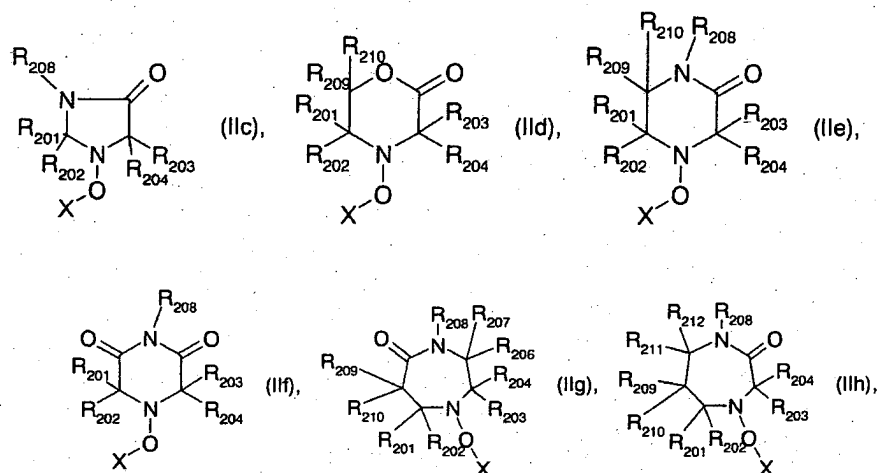


, –CH₂CH=CH₂, CH₃CH=CH₂, (C₁ – C₄ alquil)CR₂₀-C(O)-fenila, (C₁ – C₄ alquil)CR₂₀-C(O)-(C₁ – C₄) alcóxi, (C₁ – C₄ alquil)CR₂₀-C(O)-(C₁ – C₄) alquila, (C₁ – C₄ alquil)CR₂₀-C(O)-N-di(C₁ – C₄) alquila, (C₁ – C₄ al-

quil)CR₂₀-C(O)-NH(C₁ - C₄) alquila, (C₁ - C₄ alquil)CR₂₀-C(O)-NH₂, em que R₂₀ é hidrogênio ou (C₁ - C₄) alquila.

Os compostos acima e sua preparação são descritos nas patentes britânicas nº 2.335.190 e 2.361.235 e na patente norte-americana nº 6.353.107.

Outro grupo preferido de éteres nitroxílicos são aqueles de fórmulas (IIc), (IIe), (IIe), (IIe), (IIg) ou (IIh):

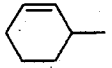
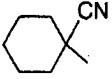


em que R₂₀₁, R₂₀₂, R₂₀₃ e R₂₀₄, independentemente entre si, são C₁ - C₁₈ alquila, C₃ - C₁₈ alquenila, C₃ - C₁₈ alquinila, C₁ - C₁₈ alquila, C₃ - C₁₈ alquenila, C₃ - C₁₈ alquinila que sejam substituídas por OH, halogênio ou um grupo -O-C(O)-R₂₀₅, C₂ - C₁₈ alquila que seja interrompido por pelo menos um átomo de O e/ou grupo NR₂₀₅, C₃ - C₁₂ cicloalquila ou C₆ - C₁₀ arila, ou R₂₀₁ e R₂₀₂ e/ou R₂₀₃ e R₂₀₄, juntamente com o átomo de carbono de ligação, formam um radical C₃ - C₁₂ cicloalquila;

R₂₀₅, R₂₀₆ e R₂₀₇ são independentemente hidrogênio, C₁ - C₁₈ alquila ou C₆ - C₁₀ arila;

R₂₀₈ é hidrogênio, OH, C₁ - C₁₈ alquila, C₃ - C₁₈ alquenila, C₃ - C₁₈ alquinila, C₁ - C₁₈ alquila, C₃ - C₁₈ alquenila, C₃ - C₁₈ alquinila que sejam substituídas por um ou mais OH, halogênio ou um grupo -O-C(O)-R₂₀₅, C₂ - C₁₈ alquila que seja interrompida por pelo menos um átomo de O e/ou grupo NR₂₀₅, C₃ - C₁₂ cicloalquila ou C₆ - C₁₀ arila, C₇ - C₉ fenilalquila, C₅ - C₁₀ heteroarila, -C(O)-C₁ - C₁₈ alquila, -O-C₁ - C₁₈ alquila ou -COOC₁ - C₁₈ alquila;

R_{209} , R_{210} , R_{211} e R_{212} são independentemente hidrogênio, fenila ou $C_1 - C_{18}$ alquila; e

X é selecionado do grupo que consiste em $-\text{CH}_2$ -fenila, CH_3CH -fenila, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ -fenila, $(C_5 - C_6 \text{ cicloalquil})_2\text{CCN}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CCN}$,
 5 , , $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, $(C_1 - C_4 \text{ alquil})\text{CR}_{20}$ - $\text{C}(\text{O})$ -fenila, $(C_1 - C_4) \text{ alquil } \text{CR}_{20}$ - $\text{C}(\text{O})$ -($C_1 - C_4$) alcóxi, $(C_1 - C_4 \text{ alquil})\text{CR}_{20}$ - $\text{C}(\text{O})$ -($C_1 - C_4$) alquila, $(C_1 - C_4 \text{ alquil})\text{CR}_{20}$ - $\text{C}(\text{O})$ -N-di($C_1 - C_4$) alquila, $(C_1 - C_4 \text{ alquil})\text{CR}_{20}$ - $\text{C}(\text{O})$ -NH($C_1 - C_4$) alquila, $(C_1 - C_4 \text{ alquil})\text{CR}_{20}$ - $\text{C}(\text{O})$ -NH₂, em que R_{20} é hidrogênio ou $(C_1 - C_4)$ alquila.

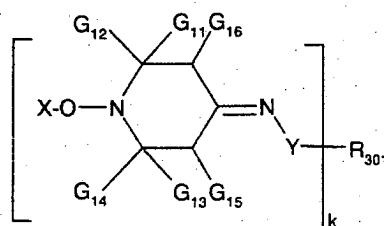
10 Mais preferivelmente, nas fórmulas (lc), (ld), (le), (f), (lg) e (lh), pelo menos dois de R_{201} , R_{202} , R_{203} e R_{204} são etila, propila ou butila, e os restantes são metila; ou

R_{201} e R_{202} ou R_{203} e R_{204} , juntamente com o átomo de carbono de ligação, formam um radical $C_5 - C_6$ cicloalquila, e um dos substituintes
 15 restantes é etila, propila ou butila.

Mais preferivelmente, X é CH_3CH -fenila.

Os compostos acima e sua preparação são descritos na patente britânica nº 2.342.649.

20 Compostos adequados adicionais são os compostos 4-imino de fórmula (III)



(III), em que:

G_{11} , G_{12} , G_{13} e G_{14} são independentemente $C_1 - C_4$ alquila, ou G_{11} e G_{12} juntos e G_{13} e G_{14} juntos, ou G_{11} e G_{12} juntos ou G_{13} e G_{14} juntos são pentametileno;

25 G_{15} e G_{16} são, cada um independentemente entre si, hidrogênio ou $C_1 - C_4$ alquila;

X é conforme acima definido;

k é 1, 2, 3 ou 4;

Y é O, NR₃₀₂ ou, quando n é 1, e R₃₀₁ representa alquila ou arila,

Y é, além disso, uma ligação direta;

R₃₀₂ é H, C₁ – C₁₈ alquila ou fenila;

5

se k for 1,

R₃₀₁ é H, C₁ – C₁₈ alquila, C₃ – C₁₈ alquenila ou C₃ – C₁₈ alquinila

linear ou ramificada, que pode ser não substituída ou substituída por um ou mais OH, C₁ – C₈ alcóxi, carbóxi, C₁ – C₈ alcoxicarbonila; C₅ – C₁₂ cicloalquila ou C₅ – C₁₂ cicloalquenila; fenila, C₇ – C₉ fenilalquila ou naftila que pode

10

ser não substituída ou substituída por um ou mais C₁ – C₈ alquila, halogênio, OH, C₁ – C₈ alcóxi, carbóxi, C₁ – C₈ alcoxicarbonila; -C(O)-C₁ – C₃₆ alquila, ou uma porção acila de um ácido carboxílico α,β -insaturado com 3 a 5 átomos de carbono ou de um ácido carboxílico aromático com 7 a 15 átomos de carbono; -SO₃⁻Q⁺, -PO(O⁻Q⁺)₂, -P(O)(OR₂)₂, -SO₂-R₂, -CO-NH-R₂, -CONH₂,

15

COOR₂ ou Si(Me)₃, em que Q⁺ é H⁺, amônio ou um cátion de metal alcalino;

se k for 2,

R₃₀₁ é C₁ – C₁₈ alquilenos, C₃ – C₁₈ alcenilenos ou C₃ – C₁₈ alcinilenos,

que pode ser não substituído ou substituído por um ou mais OH, C₁ – C₈ alcóxi, carbóxi, C₁ – C₈ alcoxicarbonila; ou xilileno; ou R₃₀₁ é um radical bisacila de um ácido dicarboxílico alifático com 2 a 36 átomos de carbono, ou um ácido dicarboxílico cicloalifático ou aromático com 8 – 14 átomos de carbono;

20

se k for 3,

R₃₀₁ é um radical trivalente de um ácido tricarboxílico alifático,

25

cicloalifático ou aromático; e

se k for 4,

R₃₀₁ é um radical tetravalente de um ácido tetracarboxílico alifático, cicloalifático ou aromático.

30

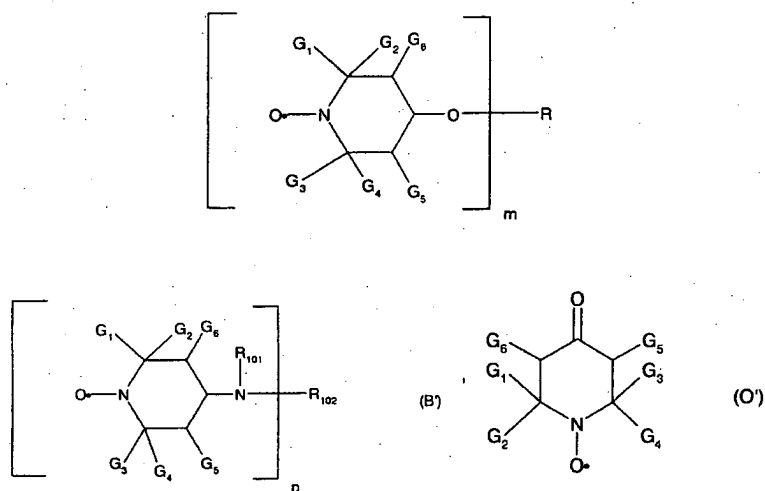
De preferência, G₁₆ é hidrogênio, e G₁₅ é hidrogênio ou C₁ – C₄ alquila, em particular metila, e G₁₁ e G₁₃ são metila, e G₁₂ e G₁₄ são etila ou propila, ou G₁₁ e G₁₂ são metila, e G₁₃ e G₁₄ são etila ou propila.

Os compostos 4-imino de fórmula V podem ser preparados, por

exemplo, de acordo com E. G. Rozantsev, A. V. Chudinov, V. D. Sholle.: Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. (9), 2114 (1980), partindo-se do 4-oxonitróxido correspondente em uma reação de condensação com hidroxilamina e subsequente reação do grupo OH. Os compostos são descritos em

5 WO 02/100831 (Ciba).

Dá-se preferência a compostos em que o elemento estrutural de fórmula (II') é de fórmula A', B' ou O':



em que:

m é 1;

10 R é hidrogênio, C₁ – C₁₈ alquila que é não interrompida ou interrompida por um ou mais átomos de oxigênio, cianoetila, benzoíla, glicidila, um radical monovalente de um ácido carboxílico alifático com 2 a 18 átomos de carbono, de um ácido carboxílico cicloalifático com 7 a 15 átomos de carbono, de um ácido carboxílico α,β-insaturado com 3 a 5 átomos de carbono

15 ou de um ácido carboxílico aromático com 7 a 15 átomos de carbono;

p é 1;

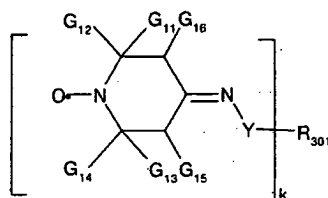
R₁₀₁ é C₁ – C₁₂ alquila, C₅ – C₇ cicloalquila, C₇ – C₈ aralquila, C₂ – C₁₈ alcanóila, C₃ – C₅ alquenoíla ou benzoíla;

20 R₁₀₂ é C₁ – C₁₈ alquila, C₅ – C₇ cicloalquila, C₂ – C₈ alquenila não substituída ou substituída por um grupo ciano, carbonila ou carbamida, ou é glicidila, um grupo de fórmula –CH₂CH(OH)-Z ou de fórmula –CO-Z ou –CONH-Z, em que Z é hidrogênio, metila ou fenila;

G₆ é hidrogênio, e G₅ é hidrogênio ou C₁ – C₄ alquila;

G_1 e G_3 são metila, e G_2 e G_4 são etila ou propila, ou G_1 e G_2 são metila, e G_3 e G_4 são etila ou propila.

Também são adequados os compostos em que o elemento estrutural $>N-O\bullet$ é de fórmula (III'):



5 em que:

G_{11} , G_{12} , G_{13} e G_{14} são independentemente $C_1 - C_4$ alquila, ou G_{11} e G_{12} juntos e G_{13} e G_{14} juntos, ou G_{11} e G_{12} juntos ou G_{13} e G_{14} juntos são pentametileno;

10 G_{15} e G_{16} são, cada um independentemente entre si, hidrogênio ou $C_1 - C_4$ alquila;

k é 1, 2, 3 ou 4;

Y é O, NR_{302} ou, quando n é 1, e R_{301} representa alquila ou arila,

Y é, além disso, uma ligação direta;

R_{302} é H, $C_1 - C_{18}$ alquila ou fenila;

15 se k for 1,

R_{301} é H, $C_1 - C_{18}$ alquila, $C_3 - C_{18}$ alquenila ou $C_3 - C_{18}$ alcínila linear ou ramificada, que pode ser não substituída ou substituída por um ou mais OH, $C_1 - C_8$ alcóxi, carbóxi, $C_1 - C_8$ alcóxicarbonila; $C_5 - C_{12}$ cicloalquila ou $C_5 - C_{12}$ cicloalquenila; fenila, $C_7 - C_9$ fenilalquila ou naftila que pode ser não substituída ou substituída por um ou mais $C_1 - C_8$ alquila, halogênio, OH, $C_1 - C_8$ alcóxi, carbóxi, $C_1 - C_8$ alcóxicarbonila; $-C(O)-C_1 - C_{36}$ alquila, ou uma porção acila de um ácido carboxílico α,β -insaturado com 3 a 5 átomos de carbono ou de um ácido carboxílico aromático com 7 a 15 átomos de carbono; $-SO_3^-Q^+$, $-PO(O^-Q^+)_2$, $-P(O)(OR_2)_2$, $-SO_2-R_2$, $-CO-NH-R_2$, $-CONH_2$,
20 $COOR_2$ ou $Si(Me)_3$, em que Q^+ é H^+ , amônio ou um cátion de metal alcalino;

se k for 2,

R_{301} é $C_1 - C_{18}$ alquilenos, $C_3 - C_{18}$ alquilenos ou $C_3 - C_{18}$ alquilenos, que pode ser não substituído ou substituído por um ou mais OH, $C_1 -$

C_8 alcóxi, carbóxi, $C_1 - C_8$ alcóxicarbonila; ou xilileno; ou R_{301} é um radical bisacila de um ácido dicarboxílico alifático com 2 a 36 átomos de carbono, ou um ácido dicarboxílico cicloalifático ou aromático com 8 – 14 átomos de carbono;

5 se k for 3,

R_{301} é um radical trivalente de um ácido tricarboxílico alifático, cicloalifático ou aromático; e

se k for 4,

10 R_{301} é um radical tetravalente de um ácido tetracarboxílico alifático, cicloalifático ou aromático.

Os radicais alquila nos vários substituintes podem ser lineares ou ramificados. Exemplos de alquila contendo de 1 a 18 átomos de carbono são metila, etila, propila, isopropila, butila, 2-butila, isobutila, t-butila, pentila, 2-pentila, hexila, heptila, octila, 2-etilexila, t-octila, nonila, decila, undecila, 15 dodecila, tridecila, tetradecila, hexadecila e octadecila.

Alquenila com 3 a 18 átomos de carbono é um radical linear ou ramificado como, por exemplo, propenila, 2-butenila, 3-butenila, isobutenila, n-2,4-pentadienila, 3-metil-2-butenila, n-2-octenila, n-2-dodecenila, isododecenila, oleíla, n-2-octadecenila ou n-4-octadecenila. Prefere-se alcenila com 20 3 a 12, de maneira particularmente preferida com 3 a 6 átomos de carbono.

Alquinila com 3 a 18 é um radical linear ou ramificado como, por exemplo, propinila ($-CH_2-C\equiv C-$), 2-butinila, 3-butinila, n-2-octinila ou n-2-octadecinila. Prefere-se alcinila com 3 a 12, de maneira particularmente preferida com 3 a 6 átomos de carbono.

25 Exemplos de alquila hidróxi substituída são hidróxi propila, hidróxi butila ou hidróxi hexila.

Exemplos de alquila halogênio substituída são dicloropropila, monobromobutila ou tricloroexila.

30 $C_2 - C_{18}$ Alquila interrompida por pelo menos um átomo de O é, por exemplo, $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$, $-CH_2-CH_2-O-CH_3$ ou $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$. De preferência, é derivada de polietileno glicol. Uma descrição geral é $-((CH_2)_a-O)_b-H/CH_3$, em que a é um número de 1 a 6, e b é

um número de 2 a 10.

$C_2 - C_{18}$ Alquila interrompida por pelo menos um grupo NR_5 pode ser geralmente descrita como $-((CH_2)_a-NR_5)_b-H/CH_3$, em que a, b e R_5 são conforme acima definidos.

5 $C_3 - C_{12}$ Cicloalquila é tipicamente ciclopropila, ciclopentila, metilciclopentila, dimetilciclopentila, cicloexila, metilcicloexila ou trimetilcicloexila.

$C_6 - C_{10}$ Arila é, por exemplo, fenila ou naftila, mas também estão compreendidas fenil $C_1 - C_4$ alquila substituída, fenil $C_1 - C_4$ alcóxi substituído, fenil hidróxi, halogênio ou nitro substituída. Exemplos de fenil alquila substituída são etilbenzeno, tolueno, xileno e seus isômeros, mesitileno ou isopropilbenzeno. Fenila substituída por halogênio é, por exemplo, diclorobenzeno ou bromotolueno.

15 Substituintes alcóxi são tipicamente metóxi, etóxi, propóxi ou butóxi e seus isômeros correspondentes.

$C_7 - C_9$ Fenilalquila é benzila, feniletila ou fenilpropila.

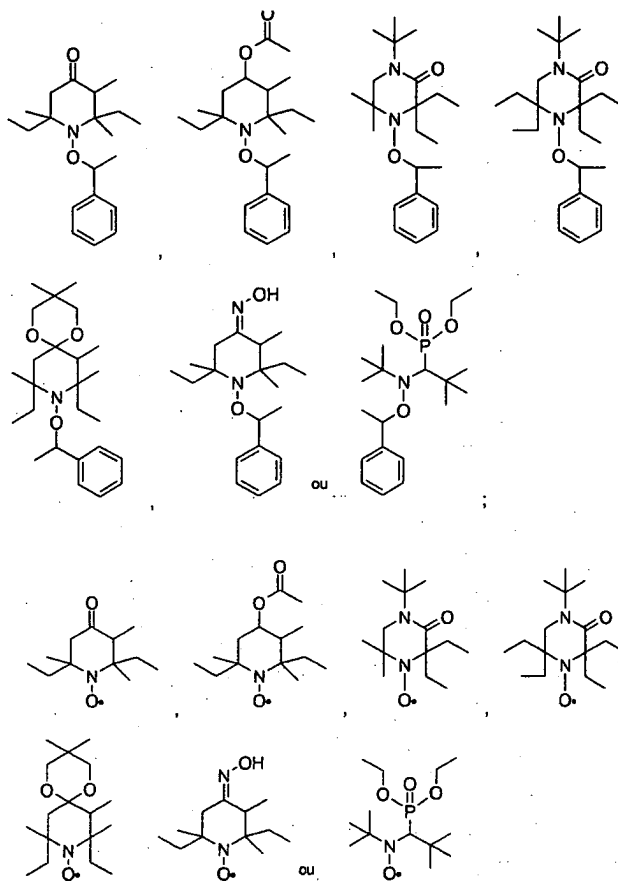
$C_5 - C_{10}$ Heteroarila é, por exemplo, pirrol, pirazol, imidazol, 2,4-dimetilpirrol, 1-metilpirrol, tiofeno, furano, furfural, indol, cumarona, oxazol, tiazol, isoxazol, isotiazol, triazol, piridina, α -picolina, piridazina, pirazina ou pirimidina.

20 Se R for um radical monovalente de um ácido carboxílico, é, por exemplo, um radical acetila, propionila, butirila, valeroíla, caproíla, estearoíla, lauroíla, acríloíla, metacríloíla, benzoíla, cinamoíla ou β -(3,5-diterc-butil-4-hidroxifenil) propionila.

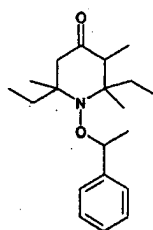
25 $C_1 - C_{18}$ Alcanoíla é, por exemplo, formila, propionila, butirila, octanoíla, dodecanoíla, mas, de preferência, acetila, e $C_3 - C_5$ alcenoíla é, em particular, acríloíla.

30 Em particular, o processo de polimerização a) é muito adequado. Quando se usa o processo a), o éter nitroxílico de acordo com as estruturas acima delineadas se parte na ligação O-X. O fragmento (E) na fórmula (I) corresponde, então, ao fragmento O-N, e o fragmento iniciador (In) corresponde ao radical central C do grupo X.

Éteres nitroxílicos e radicais nitroxila particularmente adequados são aqueles de fórmulas:

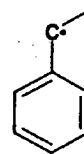


Em uma modalidade muito específica da invenção, os polímeros ou copolímeros são preparados com um composto de fórmula (O1):



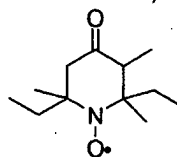
5

Nesse caso, o fragmento iniciador (In) na fórmula (I) é



, e

o grupo (E) é



Quando se escolhe o processo de acordo com a via b, o frag-

mento iniciador (In) corresponde ao radical derivado do iniciador de radicais livres. O iniciador de radicais livres da via b) é, de preferência, um composto azo, um peróxido, perésteres ou um hidroperóxido.

Fontes de radicais preferidas específicas são 2,2'-azobisisobutironitrila, 2,2'-azobis(2-metil-butironitrila), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrila), 2,2'-azobis(4-metóxi-2,4-dimetilvaleronitrila), 1,1'-azobis(1-cicloexanocarbonitrila), diidrato de 2,2'-azobis(isobutiramida), 2-fenilazo-2,4-dimetil-4-metoxivaleronitrila, dimetil-2,2'-azobisisobutirato, 2-(carbamoilazo) isobutironitrila, 2,2'-azobis(2,4,4-trimetilpentano), 2,2'-azobis(2-metilpropano), 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenoisobutiramidina), base livre ou cloridrato, 2,2'-azobis(2-amidinopropano), base livre ou cloridrato, 2,2'-azobis{2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil) etil] propionamida} ou 2,2'-azobis{2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)-2-hidroxietil] propionamida; peróxido de acetil cicloexano sulfonila, peróxi dicarbonato de diisopropila, perneodecanoato de t-amila, perneodecanoato de t-butila, perpivalato de t-butila, perpivalato de t-amila, peróxido de bis(2,4-diclorobenzoíla), peróxido de diisononanoíla, peróxido de didecanoíla, peróxido de dioctanoíla, peróxido de dilauroíla, peróxido de bis(2-metilbenzoíla), peróxido de ácido dissuccínico, peróxido de diacetila, peróxido de dibenzoíla, per-2-etilexanoato de t-butila, peróxido de bis(4-clorobenzoíla), perisobutirato de t-butila, permaleinato de t-butila, 1,1-bis(t-butilperóxi)-3,5,5-trimetilcicloexano, 1,1-bis(t-butilperóxi) cicloexano, carbonato de t-butil peróxi isopropila, perisononaoato de t-butila, 2,5-dibenzoato de 2,5-dimetilexano, peracetato de t-butila, perbenzoato de t-amila, perbenzoato de t-butila, 2,2-bis(t-butilperóxi) butano, 2,2-bis(t-butilperóxi) propano, peróxido de dicumila, 2,5-dit-butilperóxido de 2,5-dimetilexano, 3-t-butilperóxi 3-fenilftalida, peróxido de di-t-amila, α,α' -bis(t-butilperóxi isopropil) benzeno, 3,5-bis(t-butilperóxi)-3,5-dimetil-1,2-dioxolano, peróxido de di-t-butila, 2,5-di-t-butilperóxido de 2,5-dimetilexina, 3,3,6,6,9,9-hexametil-1,2,4,5-tetraoxaciclononano, hidroperóxido de p-mentano, hidroperóxido de pinano, mono- α -hidroperóxido de diisopropilbenzeno, hidroperóxido de cumeno ou hidroperóxido de t-butila.

O grupo E não tem necessariamente que ser um radical nitroxila

livre estável, que esteja ligado mediante o átomo de oxigênio ao polímero ou copolímero. Também é possível que seja um grupo que resulte de uma reação de substituição ou eliminação do radical nitroxila livre estável ligado.

Para a introdução de outro grupo na extremidade de cadeia ou
5 para tornar o polímero terminado em nitroxila não reativo, existem várias possibilidades para remover ou trocar o nitróxido (NO^*). Alguns exemplos específicos são dados abaixo.

A extremidade de cadeia de nitróxido pode ser, por exemplo, trocada com o uso de compostos que possam gerar radicais por clivagem
10 homolítica, por exemplo, produtos à base de tetrafeniletano. A troca da extremidade de cadeia de nitróxido é realizada por aquecimento do polímero na presença de, por exemplo, um derivado de tetrafenil etano até uma temperatura em que o equilíbrio entre a extremidade de cadeia aberta e a fechada seja ativo. Ocorre a troca do nitróxido com o derivado de tetrafenil
15 etano homoliticamente clivado. Isso é descrito, por exemplo, por Beyou, E.; Jarroux, N.; Zydwicz, N.; Chaumont, P. *Macromol. Chem. Phys.* 2001, 202, 974-79 (Troca de Grupo de Extremidade Funcional de Poliestireno Terminado em Nitróxido Bromo).

A extremidade de cadeia de nitróxido também pode ser removi-
20 da com o uso de Zn/ácido acético sob formação de um grupo OH na extremidade de cadeia. Isso é descrito por Chessa, G.; Scrivanti, A.; Matteoli, U.; Castelvetro, V. *Polymer* 2001, 42, 9347-53 (Síntese de poliestireno de três e seis braços mediante polimerização de radicais livres viva/controlada).

Uma possibilidade adicional é o uso de compostos insaturados
25 que não possam ser prontamente homopolimerizados mediante polimerização de radicais. São exemplos monômeros como o anidrido maléico, maleimida, maleimidadas n-substituídas, ésteres de ácido maléico, ésteres de ácido fumárico, α -metilestireno, dialquilfumaratos ou alcenos não ativados, como isobuteno, cicloexeno, 1-octeno ou isômeros, éteres alquilalílicos, ésteres
30 alílicos. Esses compostos insaturados são, de preferência, adicionados ao polímero terminado em NO^* após consumo e/ou remoção dos monômeros, que são reativos em polimerização mediada por nitroxila. O polímero termi-

nado em NO* e o composto insaturado não reativo em polimerização são, então, aquecidos a temperaturas elevadas, por exemplo, 100 – 150°C, durante um período de tempo suficiente para tornar o polímero inativo com relação ao crescimento de cadeia adicional. Sem limitação a qualquer teoria, acredita-se que, com esse pós-tratamento com monômeros não reativos, todos ou a maioria dos grupos NO* se partam do polímero, e uma ou apenas algumas poucas unidades do composto insaturado não reativo sejam inseridas na extremidade de cadeia polimérica. Exemplos específicos para essa funcionalização de pós-tratamento é a reação com anidrido maléico e maleimidadas sob a formação de uma dupla ligação, conforme descrito por Harth, E.; Hawker, C. J.; Fan, W.; Waymouth, R. M. *Macromolecules* 2001, 34(12), 3857-62 (Funcionalização de Extremidade de Cadeia em Polimerizações de Radicais Livres "Vivas" Mediadas por Nitróxido).

Ainda outra possibilidade é o uso de compostos que possam induzir uma fragmentação na extremidade de cadeia, por exemplo, com o uso de metacrilatos em polimerização de radicais livres mediada por nitróxido. A extremidade de cadeia de nitróxido de um polímero acrílico pode ser removida por aquecimento, por exemplo, com um excesso de metacrilato de metila, a uma temperatura em que o equilíbrio da extremidade de cadeia aberta e fechada seja ativo. A formação de uma dupla ligação na extremidade de cadeia e a remoção do nitróxido podem ser observadas, conforme descrito por 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.

Um método simples para a eliminação de NO* do polímero preparado por polimerização de radicais livres controlada mediada por nitróxido é por aquecimento a altas temperaturas após a remoção do monômero reativo. Isso leva a um polímero que é inativo para polimerização mediada por nitroxila adicional. Sem limitação a teorias, acredita-se que, com esse pós-tratamento térmico, os grupos NO* sejam eliminados ou trocados do polímero.

De preferência, o polímero de fórmula I é composto por pelo

menos 30%, mais preferivelmente pelo menos 50% em peso de metacrilato de n-butila, e de 0,5 a 50%, mais preferivelmente de 1 a 20% de um monômero multifuncional, que é selecionado do grupo que consiste em (met)acrilato de propargila, de preferência acrilato de propargila.

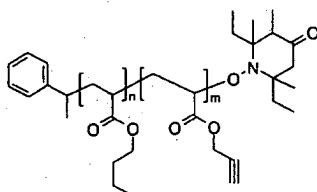
- 5 Os polímeros da presente invenção têm, de preferência, uma polidispersão de 1,0 a 2.

USO

- Os polímeros podem ser usados como agente umectante e/ou dispersante de pigmentos. Além disso, os polímeros podem ser usados como material de partida para todas as reações que partem de uma alcina (por exemplo, processos Reppe) ou como material de partida para reações de hidrossililação.

EXEMPLOS

- 15 la) Preparação de poli-(acrilato de n-butila)-co-(acrilato de propargila)



- Uma mistura do regulador de polimerização 1-(1-feniletóxi)-2,3,6-trimetil-2,6-dietil-4-oxopiperidina) [vide a patente norte-americana nº 6.353.107] e acrilato de n-butila é colocada em um frasco com três gargalos de 250 mL, equipado com termômetro, resfriador e agitador magnético, e desgaseificada duas vezes. A solução clara obtida é aquecida sob nitrogênio a 125°C, e a polimerização é realizada até um teor de sólidos de ~45%. O monômero restante é removido por evaporação a vácuo.

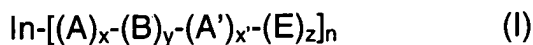
- Adiciona-se acrilato de propargila. A mistura clara é desgaseificada duas vezes e aquecida sob nitrogênio a 130°C, e a polimerização é realizada até um teor de sólidos de ~77%. O acrilato de propargila restante é removido por destilação a vácuo.

Obtém-se um fluido viscoso amarelado claro. Para razões molares detalhadas e dados do produto, vide a tabela.

	Exemplo 1	Exemplo 2	Exemplo 3
Regulador de polimerização [g]	5,00	3,05	1,76
Acrilato de n-butila [g]	123,20	110,60	123,20
Acrilato de propargila [g]	32,00	28,70	20,00
Dados do produto [GPC]			
M_n	6,800 g/mol	8,620 g/mol	9,650 g/mol
M_w	9,470 g/mol	13,400 g/mol	14,060 g/mol
PD	1,39	1,55	1,46

REIVINDICAÇÕES

1. Polímero de fórmula (I):



5 obtido por polimerização de radicais livres controlada mediada por nitroxila, com um excesso de acrilato presente, em que:

In é o fragmento iniciador que dá partida à reação de polimerização;

A e A' são monômeros iguais ou diferentes, selecionados do grupo que consiste em ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilonitrila, metacrilonitrila, ésteres (C₁ – C₂₂) alquílicos de ácido acrílico, ésteres (C₁ – C₂₂) hidroxialquílicos de ácido acrílico, ésteres (C₁ – C₂₂) alquílicos de ácido metacrílico, ésteres (C₁ – C₂₂) hidroxialquílicos de ácido metacrílico, ésteres (C₁ – C₂₂) alquílicos de ácido acrílico ou ésteres (C₁ – C₂₂) alquílicos de ácido metacrílico que sejam substituídos por grupos amino, (C₁ – C₂₂) alquilamino, (C₁ – C₂₂) dialquilamino, -SO₃H, epóxi, flúor, perflúor ou siloxano, estireno, estireno substituído, acrilamida e metacrilamida, N-mono(C₁ – C₂₂) alquil acrilamida, N,N-di(C₁ – C₂₂) alquil acrilamida; contanto que a quantidade de ésteres (C₁ – C₂₂) alquílicos de ácido acrílico e/ou ésteres (C₁ – C₂₂) alquílicos de ácido metacrílico não substituídos seja de mais de 30% em peso, com base no peso da mistura de monômeros total; e

B é pelo menos um monômero multifuncional com duas ou mais ligações etilenicamente insaturadas, contanto que pelo menos uma dessas ligações etilenicamente insaturadas seja uma dupla ligação altamente reativa, e a outra ou as outras sejam duplas ou triplas ligações menos reativas;

25 E é um grupo portando pelo menos um radical nitroxila livre estável, que esteja ligado mediante o átomo de oxigênio ao polímero ou copolímero; ou um grupo que resulte de uma reação de substituição ou eliminação do radical nitroxila livre estável ligado;

30 x e x' são, independentemente, zero ou um número entre 5 e 5.000;

y é um número entre 5 e 5.000;

z é o número 1 ou maior que 1, indicando o número médio de

grupos de extremidade E ligados à seqüência monomérica $(A)_x(B)_y$, de preferência, z é 1;

n é um número de 1 a 20, de preferência 1.

2. Polímero, de acordo com a reivindicação 1, em que o polímero é um homopolímero (x e x' são zero) ou um copolímero de diblocos, triblocos, multiblocos, um copolímero de gradiente ou um copolímero afilado.

3. Polímero, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, em que:

A é estireno, acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de *n*-butila, acrilato de isobutila, acrilato de *terc*-butila, acrilato de hidroxietila, acrilato de hidroxipropila, acrilato de dimetilaminoetila, acrilatos de glicidila, (met)acrilato de metila, (met)acrilato de etila, (met)acrilato de butila, (met)acrilato de hidroxietila, (met)acrilato de hidroxipropila, (met)acrilato de dimetilaminoetila, (met)acrilatos de glicidila, acrilonitrila, acrilamida, metacrilamida ou dimetilaminopropil metacrilamida ou suas misturas; e

B é (met)acrilato de de propargila, (met)acrilato de alila, (met)acrilato de butinila, ésteres (met)acrilato de álcoois graxos poliinsaturados ou maleato de dialila.

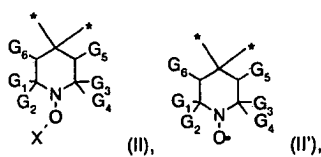
4. Polímero, de acordo com a reivindicação 3, em que A é acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de etilexila, acrilato de propila, acrilato de cicloexila, acrilato de hidroxietila, acrilato de *n*-butila, estireno, vinilpiridina, e B é acrilato de propargila.

5. Polímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, em que o polímero de fórmula (I) é obtido por:

a) polimerização na presença de compostos iniciadores/reguladores de alcóxiamina com o elemento estrutural $>N-O-X$; ou

b) polimerização na presença de um radical livre nitroxila estável com o elemento estrutural $>N-O\bullet$ e um iniciador de radicais (fonte de radicais livres).

6. Polímero, de acordo com a reivindicação 5, em que o elemento estrutural $>N-O-X$ é um elemento estrutural de fórmula (II), e o elemento estrutural $>N-O\bullet$ é um elemento estrutural de fórmula (II'):



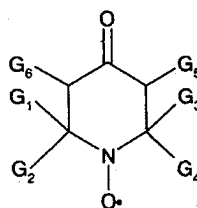
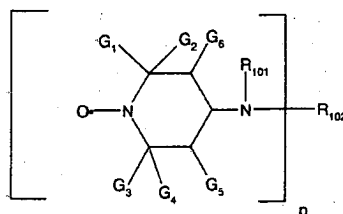
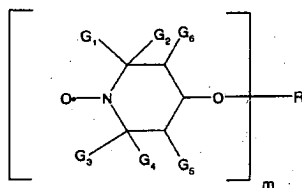
em que:

G_1, G_2, G_3 e G_4 são independentemente $C_1 - C_6$ alquila, ou G_1 e G_2 ou G_3 e G_4 ou G_1 e G_2 e G_3 e G_4 formam juntos um grupo $C_5 - C_{12}$ cicloalquila;

- 5 G_5 e G_6 são independentemente H, $C_1 - C_{18}$ alquila, fenila, naftila ou um grupo $COOC_1 - C_{18}$ alquila;

- X é selecionado do grupo que consiste em $-CH_2$ -fenila, CH_3CH -fenila, $(CH_3)_2C$ -fenila, $(C_5 - C_6 \text{ cicloalquil})_2CCN$, $(CH_3)_2CCN$, , , $-CH_2CH=CH_2$, $CH_3CH-CH=CH_2$, $(C_1 - C_4 \text{ alquil})CR_{20}-C(O)-$ fenila, $(C_1 - C_4 \text{ alquil})CR_{20}-C(O)-(C_1 - C_4 \text{ alcóxi})$, $(C_1 - C_4 \text{ alquil})CR_{20}-C(O)-(C_1 - C_4 \text{ alquila})$, $(C_1 - C_4 \text{ alquil})CR_{20}-C(O)-N\text{-di}(C_1 - C_4 \text{ alquila})$, $(C_1 - C_4 \text{ alquil})CR_{20}-C(O)-NH(C_1 - C_4 \text{ alquila})$, $(C_1 - C_4 \text{ alquil})CR_{20}-C(O)-NH_2$, em que R_{20} é hidrogênio ou $(C_1 - C_4)$ alquila e * designa uma valência.

7. Polímero, de acordo com a reivindicação 1, em que E é de
15 fórmula A', B' ou O':



em que:

m é 1;

R é hidrogênio, C₁ – C₁₈ alquila que é não interrompida ou interrompida por um ou mais átomos de oxigênio, cianoetila, benzoíla, glicidila, um radical monovalente de um ácido carboxílico alifático com 2 a 18 átomos de carbono, de um ácido carboxílico cicloalifático com 7 a 15 átomos de carbono, de um ácido carboxílico α,β -insaturado com 3 a 5 átomos de carbono ou de um ácido carboxílico aromático com 7 a 15 átomos de carbono;

p é 1;

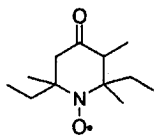
R₁₀₁ é C₁ – C₁₂ alquila, C₅ – C₇ cicloalquila, C₇ – C₈ aralquila, C₂ – C₁₈ alcenoíla, C₃ – C₅ alcenoíla ou benzoíla;

R₁₀₂ é C₁ – C₁₈ alquila, C₅ – C₇ cicloalquila, C₂ – C₈ alcenila não substituída ou substituída por um grupo ciano, carbonila ou carbamida, ou é glicidila, um grupo de fórmula –CH₂CH(OH)-Z ou de fórmula –CO-Z ou –CONH-Z, em que Z é hidrogênio, metila ou fenila;

G₆ é hidrogênio, e G₅ é hidrogênio ou C₁ – C₄ alquila;

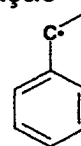
G₁ e G₃ são metila, e G₂ e G₄ são etila ou propila, ou G₁ e G₂ são metila, e G₃ e G₄ são etila ou propila.

8. Polímero, de acordo com a reivindicação 1, em que E é



20

, e o fragmento iniciador (In) na fórmula (I) é



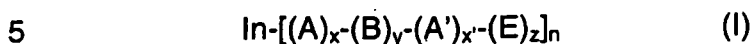
9. Uso do polímero como definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 8 como agente umectante e/ou dispersante de pigmentos.

10. Uso do polímero como definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 8 como material de partida para todas as reações que partam de uma alcina (por exemplo, processos Reppe) ou como material de partida para reações de hidrossililação.

RESUMO

Patente de Invenção: "POLÍMEROS OBTIDOS MEDIANTE POLIMERIZAÇÃO DE RADICAIS NITROXILA".

polímero de fórmula (I):



obtido por polimerização de radicais livres controlada mediada por nitroxila, com um excesso de acrilato presente, em que:

In é o fragmento iniciador que dá partida à reação de polimerização;

10 A e A' são monômeros iguais ou diferentes, selecionados do grupo que consiste em ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilonitrila, metacrilonitrila, ésteres (C₁ - C₂₂) alquílicos de ácido acrílico, ésteres (C₁ - C₂₂) hidroxialquílicos de ácido acrílico, ésteres (C₁ - C₂₂) alquílicos de ácido metacrílico, ésteres (C₁ - C₂₂) hidroxialquílicos de ácido metacrílico, ésteres (C₁ - C₂₂) alquílicos de ácido acrílico ou ésteres (C₁ - C₂₂) alquílicos de ácido metacrílico que sejam substituídos por grupos amino, (C₁ - C₂₂) alquilamino, (C₁ - C₂₂) dialquilamino, -SO₃H, epóxi, flúor, perflúor ou siloxano, estireno, estireno substituído, acrilamida e metacrilamida, N-mono(C₁ - C₂₂) alquil acrilamida, N,N-di(C₁ - C₂₂) alquil acrilamida; contanto que a quantidade de ésteres (C₁ - C₂₂) alquílicos de ácido acrílico e/ou ésteres (C₁ - C₂₂) alquílicos de ácido metacrílico não substituídos seja de mais de 30% em peso, com base no peso da mistura de monômeros total; e

25 B é pelo menos um monômero multifuncional com duas ou mais ligações etilenicamente insaturadas, contanto que pelo menos uma dessas ligações etilenicamente insaturadas seja uma dupla ligação altamente reativa, e a outra ou as outras sejam duplas ou triplas ligações menos reativas;

30 E é um grupo portando pelo menos um radical nitroxila livre estável, que esteja ligado mediante o átomo de oxigênio ao polímero ou copolímero; ou um grupo que resulte de uma reação de substituição ou eliminação do radical nitroxila livre estável ligado;

x e x' são, independentemente, zero ou um número entre 5 e 5.000;

y é um número entre 5 e 5.000;

z é o número 1 ou maior que 1, indicando o número médio de grupos de extremidade E ligados à seqüência monomérica $(A)_x-(B)_y$, de preferência, z é 1;

5 n é um número de 1 a 20, de preferência 1.