

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2003-2920**
(22) Přihlášeno: **11.03.1999**
(30) Právo přednosti: **12.03.1998 GB 9805141**
15.08.1998 GB 9817728
(40) Zveřejněno: **13.12.2000**
(Věstník č. 12/2000)
(47) Uděleno: **02.11.2011**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **14.12.2011**
(Věstník č. 50/2011)
(86) PCT číslo: **PCT/GB1999/000617**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 1999/046301**

(11) Číslo dokumentu:

302 849

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:
C08F 2/38 (2006.01)
C08F 220/10 (2006.01)
C09D 133/00 (2006.01)
C09D 157/00 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:

EP 0718326 A1; BE 628194; GB 2294467 A; US 4839448.

(73) Majitel patentu:

LUCITE INTERNATIONAL UK LIMITED,
Southampton, GB

(72) Původce:

Chisholm Michael, Yarm, GB
Slark Andrew Trevithick, Northallerton, GB
Sherrington David, Lenzie, GB
O'Brien Niall, Newlands, GB

(74) Zástupce:

Ing. Eduard Hakr, Přístavní 24, Praha 7, 17000

(54) Název vynálezu:

**Způsob přípravy rozpustného rozvětveného
polymeru, tento polymer, nátěrová kompozice
obsahující tento polymer, lisovaný polymerní
výrobek obsahující tento polymer a použití
tohoto polymeru**

(57) Anotace:

Řešení se týká způsobu přípravy rozpustného rozvětveného polymeru, jehož podstata spočívá v tom, že se spolu smísí monofunkční monomer obsahující jednu polymerovatelnou dvojnou vazbu na molekulu, od 0,5 % hmotn., vztaženo na hmotnost monofunkčního monomeru, polyfunkčního monomeru obsahujícího alespoň dvě polymerizovatelné dvojné vazby na molekulu a 0,0001 až 50 % hmotn., vztaženo na hmotnost monofunkčního monomeru, přenašeče řetězce, a popřípadě iniciátor radikálové polymerace, a tato směs se poté nechá reagovat za tvorby polymeru tak, že konverze monomeru na polymer je > 90 %, jakož i samotného uvedeného polymeru, nátěrové kompozice a lisovaného polymerního výrobku, které obsahují uvedený polymer a použití tohoto polymeru.

CZ 302849 B6

Způsob přípravy rozpustného rozvětveného polymeru, tento polymer, nátěrová kompozice obsahující tento polymer, lisovaný polymerní výrobek obsahující tento polymer a použití tohoto polymeru

5

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu přípravy rozpustného rozvětveného polymeru, tohoto polymeru, nátěrové kompozice obsahující tento polymer, lisovaného polymerního výrobku obsahující tento polymer a použití tohoto polymeru.

10

Dosavadní stav techniky

Rozvětvené polymery jsou polymerní molekuly konečné velikosti, které jsou rozvětvené a často mají mnoho větví. Rozvětvené polymery se liší od síťovaných polymerních struktur, které mají sklon tvořit soubory o nekonečné velikosti s vzájemně propojenými molekulami, a které obvykle nejsou rozpustné. Rozvětvené polymery jsou obvykle rozpustné v rozpouštědlech, které rozpouštějí analogické lineární polymery, ale mají tu výhodu, že roztoky rozvětvených polymerů bývají méně viskózní než stejně koncentrované roztoky odpovídajících lineárních polymerů o podobné molekulové hmotnosti. S roztoky rozvětvených polymerů se proto snadněji manipuluje, zvláště když mají vysoký obsah pevného materiálu, a mohou se připravovat za použití menšího množství rozpouštědla, než je tomu u lineárních polymerů. Z toho důvodu jsou rozvětvené polymery užitečné přísady například u nátěrů a inkoustů na bázi rozpouštědel, a mají i mnoho jiných použití. Navíc mají rozvětvené polymery nižší viskozitu v tavenině, než mají analogické lineární polymery, a jsou užitečné pro zlepšení zpracovatelnosti taveniny při vstřikovacím lisování, tlakovém lisování, průtlačném lisování nebo při práškovém potahování.

Rozvětvené polymery se mohou připravit dvoustupňovým pochodem, při kterém lineární polymer, obsahující větvící místa, se podrobí dalšímu polymeračnímu nebo modifikačnímu kroku, při kterém se na větvících místech vytvoří větve. Komplikace, spojené s dvoustupňovým pochodem, však mohou tento pochod učinit nezajímavým a způsobit vysokou cenu výsledného rozvětveného polymeru. Jinou alternativou je jednostupňový proces, při kterém přítomnost polyfunkčního monomeru dodává funkcionalitu v polymerním řetězci, ze kterého mohou vyrůst polymerní větve. Použití obvyklého jednostupňového pochodu je však omezeno tím, že polyfunkční monomer musí být přítomen v pečlivě kontrolovaném množství, obvykle v množství podstatně menším než asi 0,5 % hmotnostních, aby se zabránilo rozsáhlému síťování polymeru a tvorbě nerozpustných gelů. Při použití tohoto systému je velmi obtížné tomuto síťování zabránit, zvláště v nepřítomnosti rozpouštědla anebo při vysoké konverzi monomeru na polymer.

40

Spis GB-A 2294467 popisuje rozvětvený polymethylmetakrylátový polymer o molekulové hmotnosti 80 000 až 400 000, ve kterém molekulová hmotnost mezi větvícími místy je mezi 30 000 a 1 000 000, a který obsahuje 0,05 % až 0,2 % polyfunkčního monomeru a < 0,5 % molárních přenášecí řetězce. Spis US-A 5 767 211 z 16. června 1998 popisuje syntézu multifunkčních hyperroztvětvených polymerů radikálovou polymerací divinylových a trivinylových monomerů za přítomnosti katalyzátoru přenosu řetězce a neperoxydického radikálového iniciátoru. Výsledné polymery jsou olejovité materiály o nízké hodnotě Tg.

45

Spis EP-A 103199 popisuje kopolymery terc-butylakrylátu s 0,1 až 3 % polyfunkčního akrylátu a 1 až 30 % funkčního komonomeru, připravené polymerací v roztoku za přítomnosti přenášecí řetězce. Funkční komonomer poskytuje aktivní síťovací místo, použité k tvorbě nátěrové kompozice, zesíťované kondenzačními reakcemi.

50

Spis US-A 4880889 popisuje pre-síťovaný rozpustný polymer, obsahující 10 až 60 % OH-funkcionalizovaného monomeru, 5 až 25 % monomeru s nejméně dvěma olefinickými dvojnými vaz-

55

bami, a 15 až 82 % dalších monofunkčních monomerů. Polymerní kompozice se připravuje polymerací v roztoku v organickém rozpouštědle při nízkém obsahu polymerizovaných tuhých látek (přibližně 50 %), aby se získal negelovitý kopolymer, za použití > 0,5 % regulátoru polymerace. Polymery se používají v síťovaných nátěrech, kde skupina OH se podrobí reakci s melaminformaldehydovými síťovadly. Spisy US-A 4988760 a US-A 5115064 definují podobné kompozice, které obsahují funkcionalizované monomery, mající různé skupiny, schopné síťování, jako je karboxylová skupina a isokyanátová skupina.

Spis EP 0718326 se vztahuje k síťovaným polymerům nerozpustným v rozpouštědlech na rozdíl od předmětu této přihlášky vynálezu, který se vztahuje k rozvětveným polymerům, které jsou rozpustné v rozpouštědlech, což je výhodné, jak je výše uvedeno.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je způsob přípravy rozpustného rozvětveného polymeru, jehož podstata spočívá v tom, že se spolu smísí monofunkční monomer obsahující jednu polymerovatelnou dvojnou vazbu na molekulu, od 0,5 % hmotn., vztaženo na hmotnost monofunkčního monomeru, polyfunkčního monomeru obsahujícího alespoň dvě polymerizovatelné dvojně vazby na molekulu a 0,0001 až 50 % hmotn., vztaženo na hmotnost monofunkčního monomeru, přenašeče řetězce, a popřípadě iniciátor radikálové polymerace, a tato směs se poté nechá reagovat za tvorby polymeru tak, že konverze monomeru na polymer je > 90 %.

Výhodně je monofunkční monomer zvolen z metakrylátů a akrylátů, styrénu a jeho derivátů, vinylacetátu, maleinanhydridu, kyseliny itakonové, N-alkyl(aryl)maleinimidů a N-vinylpyrrolidinu. Výhodně uvedený monofunkční monomer zahrnuje alespoň jednu sloučeninu ze skupiny methylmetakrylát, butylmetakrylát a/nebo kyselina metakrylová. Výhodně uvedený monofunkční monomer zahrnuje směs více než jednoho takového monomeru. Výhodně se polyfunkční monomer zvolí ze skupiny zahrnující bifunkční (met)akryláty, trifunkční (met)akryláty, tetrafunkční (met)akryláty, penta-funkční (met)akryláty, hexafunkční (met)akryláty, oligomery nebo polymery, obsahující více než jednu polymerizovatelnou vinylovou skupinu a jejich směsi. Výhodně přenašeč řetězce zahrnuje sekundární merkaptan. Výhodně přenašeč řetězce zahrnuje katalytický přenašeč řetězce. Výhodně je katalytický přenašeč řetězce přítomen v koncentraci 0,0001 až 0,05 % hmotn., vztaženo na hmotnost monofunkčního monomeru. Výhodně se polymerační reakce provádí suspenzní polymerací. Výhodně se při způsobu podle vynálezu i) spolu smísí monofunkční monomer obsahující jednu polymerizovatelnou dvojnou vazbu na molekulu, od 0,5 % hmotn., vztaženo na hmotnost monofunkčního monomeru, polyfunkčního monomeru obsahujícího alespoň dvě polymerizovatelné dvojně vazby na molekulu, a 0,0001 až 50 % hmotn., vztaženo na hmotnost monofunkčního monomeru, přenašeče řetězce; ii) vzniklá směs se jako diskontinuální fáze disperguje v kontinuální fázi, ve které jsou monomery relativně rozpustné, za přítomnosti dispergačního činidla schopného udržovat směs monomerů jako diskontinuální fázi v kontinuální fázi; iii) iniciuje se polymerace monomerní směsí; iv) disperze monomerů v kontinuální fázi se udržuje při reakční teplotě po dostatečně dlouhou dobu, aby monomery mohly zreagovat na polymer; a poté se dispergovaná fáze, obsahující polymer, oddělí od kontinuální fáze.

Předmětem vynálezu je rovněž rozvětvený polymer připravený výše uvedeným způsobem, jehož podstata spočívá v tom, že zahrnuje 99,8 % až 50 % hmotn., vztaženo na polymer, strukturních zbytků monofunkčního vinylového monomeru, 0,5 až 50 % hmotn. strukturních zbytků polyfunkčního vinylového monomeru, a 0,0001 až 50 % hmotn. hmotnostních strukturních zbytků přenašeče řetězce.

Předmětem vynálezu je rovněž nátěrová kompozice, jejíž podstata spočívá v tom, že obsahuje výše definovaný rozvětvený polymer a další látky zvolené z monomerů, funkcionalizovaných oligomerů a tvrdidel a popřípadě kopolymery, síťovadla, polymery, barvicí činidla, rozpouštědla,

dispergační činidla, lubrikanty, pomocná činidla, nosné kapaliny, ztužovadla, změkčovadla, flexibilizátory, parfémy a stabilizátory.

5 Předmětem vynálezu je rovněž lisovaný polymerní výrobek, jehož podstata spočívá v tom, že obsahuje výše definovaný rozvětvený polymer a další látky zahrnující polymery.

10 Předmětem vynálezu je rovněž použití výše definovaného rozvětveného polymeru jako nátěrových přípravků, fotorezistů, lisovacích kompozic, tvrditelných polymerů v monomerním sirupu, lisovaných kuchyňských dřezů, pracovních desek, akrylových plátů, sprchových vaniček, tvrditelných tmelů nebo lepidel.

15 Předmětem vynálezu je rovněž použití výše definovaného rozvětveného polymeru a popřípadě dalších látek zvolených z monomerů, funkcionalizovaných oligomerů a kopolymerů, síťovadel, polymerů, tvrdidel, barvicích činidel, rozpouštědel, dispergačních činidel, lubrikantů, pomocných činidel, plnidel, nosných kapalin, ztužovadel, změkčovadel, flexibilizátorů, parfémů a stabilizátorů k přípravě nátěrové kompozice.

20 Předmětem vynálezu je konečně použití výše definovaného rozvětveného polymeru k přípravě lisovaného polymerního výrobku.

25 Kontinuální fází je obvykle voda. Vhodná dispergační činidla jsou v oboru velmi dobře známa a mezi jiným zahrnují modifikované celulózoové polymery (například hydroxyethyl, hydroxypropyl, hydroxypropylmethyl), kyselinu polyakrylovou, kyselinu polymetakrylovou, částečně a zcela neutralizované verze těchto kyselin, polyvinylalkohol, kopolymery poly(vinylalkohol/vinylacetát). Disperze monomerů v kontinuální fázi se během polymeračního pochodu obvykle intenzívně míchá, aby se disperze udržovala ve stálém stavu a aby se umožnil dobrý přestup tepla mezi kontinuální fází a dispergovanými kapkami nebo částicemi. Jak polymerační reakce postupuje, monomery v dispergované fázi reagují za tvorby polymeru, který zůstává v dispergované fázi. Reakční teplota může být různá podle typu monomerů a použitého iniciátoru a je typicky 30 mezi 20 a 150 °C, například v rozmezí 50 až 120 °C. Vhodné reakční teploty jsou v oboru dobře známy.

35 Monofunkční monomer může být jakýkoliv monomer, který je možno polymerovat radikálovým mechanismem, jako jsou metakryláty a akryláty, styren a jeho deriváty, vinylacetát, malein-anhydrid, kyselina itakonová, N-alkyl(aryl)maleinimidy a N-vinylpyrrolidon, vinylpyridin, akrylamid, metakrylamid, N,N-dialkylmetakrylamidy a akrylonitril. Preferovány jsou vinylové monomery, jako je styren a jeho deriváty, akryláty a metakryláty, (met)akrylamidy a akrylonitril. Mohou se použít i směsi více než jednoho monofunkčního monomeru, čímž se získají náhodné 40 alternující blokové nebo roubované kopolymery.

45 Příklady vhodných monofunkčních (met)akrylátových monomerů zahrnují nižší alkyl(met)-akryláty, kde alkylová skupina obsahuje jeden až dvacet atomů uhlíku, například methyl(met)-akrylát, ethyl(met)akrylát, propyl(met)akrylát, n-butyl(met)akrylát, isobutyl(met)akrylát, terc-butyl(met)akrylát, 2-ethylhexyl(met)akrylát, oktyl(met)akrylát, nebo dodecyl(met)akrylát. Rovněž mohou být použity alicyklické monomerní estery, jako cyklohexyl(met)akrylát, isobornyl(met)akrylát a dicyklopentenyl(met)akrylát. Rovněž je možno použít funkční monomery jako je kyselina metakrylová a kyselina akrylová, hydroxyalkyl(met)akryláty jako je hydroxyethyl(met)-akrylát, hydroxypropyl(met)akrylát, a hydroxybutyl(met)akrylát, glycidyl(met)akrylát, dialkyl-aminoalkyl(met)akryláty jako je dimethylaminoethyl(met)akrylát, diethylaminoethyl(met)akrylát, 50 dimethylaminopropyl(met)akrylát a diethylaminopropyl(met)akrylát. Názvem (met)akrylát se rozumí, že se může použít buď metakrylát nebo analogický akrylát.

55 Polyfunkčním monomerem se rozumí monomer, který obsahuje přinejmenším dvě polymerizovatelné dvojně vazby v molekule. Termín polyfunkční monomer zahrnuje rovněž reaktivní oligomery nebo reaktivní polymery nebo prepolymery, mající přinejmenším dvě dvojně vazby,

polymerizovatelné radikálovým mechanismem. Jako příklady vhodných difunkčních monomerů je možno uvést následující: ethylenglykoldi(met)akrylát, hexandioldi(met)akrylát, tripropylenglykoldi(met)akrylát, butandioldi(met)akrylát, neopentylglykoldi(met)akrylát, diethylenglykoldi(met)akrylát, triethylenglykoldi(met)akrylát, dipropylenglykoldi(met)akrylát, allyl(met)akrylát, 5 divinylbenzen a jeho deriváty. Mezi příklady trifunkčních monomerů patří: tripropylenglykoltri(met)akrylát, trimethylolpropantri(met)akrylát, nebo pentaerythritoltri(met)akrylát. Mohou se použít i tetrafunkční monomery jako je pentaerythritoltetra(met)akrylát, a hexafunkční monomery jako například dipentaerythritolhexa(met)akrylát. Polyfunkční monomer může popřípadě obsahovat směs více než jedné polyfunkční sloučeniny.

10 Rozvětvený polymer se může rovněž připravit, když se jako polyfunkčního monomeru (nebo jednoho z polyfunkčních monomerů) použije reaktivní oligomer nebo reaktivní polymer nebo prepolymer, mající v molekule přinejmenším dvě dvojně vazby, které jsou polymerizovatelné radikálovým mechanismem. Takové funkční polymery a oligomery nazýváme „polyfunkční 15 monomery“ protože polymerizovatelné funkční skupiny umožňují, aby se reaktivní oligomer nebo reaktivní polymer polymeroval v rostoucích polymerních molekulách stejným způsobem, jako je tomu u jednoduchého polyfunkčního monomeru. Mezi typické reaktivní oligomery patří (aniž by výčet byl vyčerpávající) epoxy(met)akryláty, polyether(met)akryláty, polyester(met)-akryláty, a urethan(met)akryláty. Typické reaktivní polymery zahrnují adiční nebo kondenzační 20 polymery, jako styrenové nebo akrylové kopolymery, obsahující volné polymerizovatelné (met)-akrylátové skupiny nebo nenasycené polyesteru. Molekulová hmotnost oligomeru nebo reaktivního polymeru se může pohybovat od 500 do 500 000 g/mol. Jestliže se použijí takové reaktivní oligomery nebo polymery alespoň zčásti jako polyfunkční monomery, pak množství polyfunkčního materiálu, použitého v reakčním pochodu je obvykle mnohem větší, než při použití jednoduchých monomerů, protože uvedené oligomery nebo polymery mají podstatně větší molekulovou 25 hmotnost.

Množství přítomného polyfunkčního monomeru může být až 100 % hmotnostních, vztaženo na celkovou počáteční koncentraci monofunkčního monomeru. Množství přítomného polyfunkčního 30 monomeru je s výhodou 0,5 až 25 %, například 0,5 až 10 %, vztaženo na monofunkční monomer, když polyfunkční monomer je jednoduchý monomer, tj. není reaktivní oligomer nebo polymer. Pokud se použijí reaktivní polymery nebo oligomery, pak se koncentrace může pohybovat až do přibližně 50 % hmotnostních nebo i více, pokud se použije reaktivní polymer nebo oligomer o vysoké molekulové hmotnosti.

35 Přenášec řetězce se může zvolit ze skupiny thiolových sloučenin, zahrnující monofunkční i polyfunkční thioly. Monofunkční thioly zahrnují (aniž by výčet byl omezující) propylmerkaptan, butylmerkaptan, hexylmerkaptan, oktylmerkaptan, dodecylmerkaptan, kyselinu thioglykolovou, kyselinu merkaptopropionovou, alkylthioglykoláty jako například 2-ethylhexylthioglykolát nebo 40 oktylthioglykolát, merkptoethanol, kyselinu merkaptoundekanovou, kyselinu thiomléčnou a kyselinu thiomáseľnou. Polyfunkční thioly zahrnují například trifunkční sloučeniny jako je trimethylolpropan-tris(3-merkaptopropionát), tetrafunkční sloučeniny jako je pentaerythritol-tetra(3-merkaptopropionát), pentaerythritol-tetrathioglykolát, pentaerythritol-tetrathiolaktát, pentaerythritol-tetrathiobutyrát, hexafunkční sloučeniny jako je dipentaerythritol-hexa(3-merkaptopropionát), dipentaerythritol-hexathioglykolát, oktafunkční thioly jako je tripentaerythritol-okta(3-merkaptopropionát) a tripentaerythritol-oktathioglykolát. Použití polyfunkčních thiolů je 45 výhodnou cestou, jak zvýšit stupeň rozvětvení v polymeru. Přenášec řetězce může popřípadě sestávat ze směsi více než jednoho typu sloučenin.

50 Obsah přítomného přenášce řetězce může být až 50 % hmotn., vztaženo na celkovou počáteční koncentraci monofunkčního monomeru. S výhodou je množství přenášce řetězce 0,1 až 20 % hmotnostních, například 0,5 až 10 % hmotnostních, vztaženo na monomer. Rozvětvený polymer se připraví za použití vhodného množství přenášce řetězce, aby se zabránilo tvorbě podstatného množství nerozpustného síťovaného polymeru. Většina připraveného polymeru je rozpustná, 55 dokonce i při vysoké konverzi monomeru na polymer. Malé množství síťovaného polymeru se

- může vytvořit, ale reakční podmínky a množství přenášedce řetězce by se měly vhodně zvolit tak, aby množství vytvořeného síťovaného polymeru bylo $< 10 \%$ hmotnostních, lépe $< 5 \%$ hmotnostních, ještě lépe $< 2,5 \%$ hmotnostních, a optimálně 0% hmotnostních. Nalezli jsme, že použití sekundárních merkaptanů jako přenášedců řetězce vede ke snížení obsahu síťovaného polymeru a
- 5 snižuje tvorbu mikrogelů v roztocích vzniklých rozvětvených polymerů. Proto pro určité polymerační systémy může být preferováno použití sekundárních merkaptanových přenášedců řetězce. Přenášedce řetězce, obsahující sekundární merkaptany, jsou zvláště preferovány v případech blokové nebo suspenzní polymerace.
- 10 Alternativní přenášedce řetězce mohou být jakékoliv látky, o kterých je známo, že snižují molekulovou hmotnost v konvenční radikálové polymeraci vinylových monomerů. Příkladem mohou být sulfidy, disulfidy, nebo látky, obsahující halogen. Užitečnými přenášedci řetězce v předloženém vynálezu jsou rovněž katalytické přenášedce řetězce, jako jsou kobaltové komplexy, například cheláty dvojmocného kobaltu, jako kobaltové komplexy porfyrinu. Vhodné kobaltové chelá-
- 15 ty jsou v oboru známy a jsou popsány v patentovém spisu WO 98/04603. Zvláště vhodnou sloučeninou je bis(bordifluordimethylglykoximát)kobaltát(II), známý též jako CoBF. Katalytické přenášedce řetězce se mohou použít v relativně nízkých koncentracích ve srovnání s běžnými thiolovými přenášedci řetězce, například v množství $< 0,5 \%$, s výhodou $< 0,1 \%$ hmotnostních (vztaheno na monofunkční monomer), protože jsou obecně vysoce účinné při nízkých koncentracích.
- 20 Překvapivě jsme našli, že v polymeračních procesech podle předloženého vynálezu jsou katalytické přenášedce řetězce na bázi kobaltových komplexů velmi účinné při koncentracích nižších než $0,05 \%$ (500 ppm) hmotnostních, například při koncentracích $0,0001$ až $0,01 \%$ (1 až 100 ppm) hmotnostních, vztaheno na monofunkční monomer, a dávají rozpustné rozvětvené polymery.
- 25 Polymeraci monomerů je možno iniciovat jakoukoliv vhodnou metodou generace volných radikálů, například tepelným rozkladem termálního iniciátoru, jako je azosloučenina, peroxid nebo peroxyester. Polymerační směs proto s výhodou obsahuje polymerační iniciátor, kterým může být jakýkoliv známý a v radikálových polymeracích běžně používaný iniciátor, například azo–iniciátor, jako je azobis(isobutyronitril) (AIBN), azobis(2–methylbutyronitril), azobis(2,4–dimethylvaleronitril), kyselina azobis(4–kyanvalerová), peroxidy jako dilaurylperoxid, terc–butylperoxyneodekanoát, dibenzoylperoxid, kumylperoxid, terc–butylperoxy–2–ethylhexanoát, terc–butylperoxydiethylacetát a terc–butylperoxybenzoát.
- 30 Rozvětvené polymery podle předloženého vynálezu jsou použitelné jako složky mnoha nátěrů, při kterých se k nanesení nátěru používá rozpouštědla. Aplikace, při kterých je ředidlem organické rozpouštědlo, zahrnují barvy, číré laky, inkousty a lepidla. Rozvětvené polymery jsou rovněž užitečné jako složky směsi tvrditelných radiací, kde ředidlem je polymerizovatelná kapalina, polymerující při ozáření (jako UV, paprsek elektronů a infračervené záření). Rovněž jsou použitelné při potahových aplikacích, jako je práškové potahování a termoplastická lepidla (konvenční i tvrditelná záření), které nevyžadují použití ředidla. Vedle použití jako nátěry se rozvětvené polymery mohou použít při přípravě blokových polymerních výrobků vstřikovacím lisováním, tlakovým lisováním nebo průtlačným lisováním. Rozvětvené polymery se mohou rovněž použít jako složky směsí pro jiné účely, ve kterých jsou akrylové polymery tvrzeny in situ, například v sirupech „polymer v monomeru“, používaných například pro reaktivní pokládání podlah,
- 45 v plněných lisovacích směsích pro lisování například kuchyňských dřezů, pracovních desek, akrylových plátů, sprchových vaniček, tvrditelných tmelů, fotoresistů, lepidel (počítaje v to i samolepící adheziva), atd. Při konečné aplikaci se může rozvětvený kopolymer podle vynálezu použít buďto sám o sobě, nebo ve směsi s jinými polymery.
- 50 Další aspekt předloženého vynálezu se týká nátěrové směsi sestávající z roztoku rozvětveného polymeru, obsahujícího strukturní jednotky monofunkčního monomeru a od $0,5 \%$ hmotn. (vztaheno na hmotnost monofunkčního monomeru) polyfunkčního monomeru, a $0,0001$ až 50% hmotn. (vztaheno na hmotnost monofunkčního monomeru) přenášedce řetězce, a polymerační iniciátor. Nátěrová směs může typicky rovněž obsahovat polymerizovatelné látky jako monomery, funkcionalizované oligomery a kopolymery, a jiné sloučeniny jako síťovadla, polymery, tvr-
- 55

didla, barviva, rozpouštědla, disperganty, lubrikanty, pomocná činidla, plnidla, nosné kapaliny, ztužovadla, změkčovadla, flexibilizátory, stabilizátory a jiné vhodné přísady.

Další aspekt předloženého vynálezu se týká polymerního výrobku nebo nátěru, obsahujícího rozvětvený polymer, sestávající z monofunkčního monomeru o jedné polymerizovatelné dvojné vazbě na molekulu a od 0,5 % hmotn. (vztaženo na hmotnost monofunkčního monomeru) polyfunkčního monomeru, majícího přinejmenším dvě polymerizovatelné dvojné vazby, a 0,0001 až 50 % hmotn. (vztaženo na hmotnost monofunkčního monomeru) přenášече řetězce, a iniciátor polymerace. Polymerní výrobek nebo nátěr může rovněž obsahovat polymerizovatelné látky, jako monomery, funkcionalizované oligomery a kopolymery, a jiné sloučeniny jako síťovadla, polymery, tvrdidla, barviva, rozpouštědla, disperganty, lubrikanty, pomocná činidla, plnidla, nosné kapaliny, ztužovadla, změkčovadla, flexibilizátory, stabilizátory a jiné složky nebo jejich zbytky.

Průměrná molekulová hmotnost (M_w) rozvětveného polymeru je s výhodou v rozmezí 2000 až 500 000. Pro některé aplikace, například v případech, kdy je žádoucí rozpuštění rozvětveného polymeru, může být vhodná nižší molekulová hmotnost, například v rozmezí 2000 až 200 000.

Předložený vynález bude v dalším ilustrován následujícími příklady. Ve všech příkladech MFM znamená monofunkční monomer, PFM znamená polyfunkční monomer, a CTA znamená přenášече řetězce. Množství materiálu, použitá v polymeracích, jsou počítána jako hmotnostní procenta, vztažená na celkovou koncentraci monofunkčního monomeru. Hmotnosti použitého polyfunkčního monomeru, přenášече řetězce a iniciátoru, popsané jako % hmotnostní, jsou vypočtena jako procenta hmotnosti celkového množství monofunkčního monomeru. Tak například, při polymeraci MFM v přítomnosti 3 % PFM a 4 % CTA, se přidají 3 g PFM a 4 g CTA ke 100 g MFM.

Příklady provedení vynálezu

Příprava polymerů polymerací v suspenzi

Polymery se připraví suspenzní polymerací monomerní směsí, obsahující monofunkční a polyfunkční monomery, za přítomnosti přenášече řetězce, tj. dodecylmerkaptanu (DDM), dispergantu (hydroxyethylcelulóza, 1 až 2 % hmotnostní, vztaženo na monomer), a radikálového iniciátoru (AIBN, 1 % hmotnostní, vztaženo na hmotnost monomeru), v deionizované vodě. V typické preparaci se 2000 ml deionizované vody a přibližně 4 g hydroxyethylcelulózy (HEC) předloží do 5000 ml baňky s rozrážeči toku. Rozpuštěný kyslík se odstraní uváděním dusíku do vody po dobu 30 minut a obsah se míchá nerezovým míchadlem při 1400 ot/min. Pak se rozpustí CTA v monomerní směsí (500 g MFM se smísí se žádaným množstvím PFM) a přidá se do reakční baňky. Následuje přidání AIBN. Reakční směs se zahřívá na plný výkon až na teplotu 75 °C, tak dlouho, dokud neodezní exothermní reakce. Maximální polymerační teplota je typicky 90 °C. Baňka se zahřívá 1 hodinu, pak se ochladí vzduchem na 40 °C a obsah se odvodní odstředěním. Polymery se vysuší buď v sušárně při 40 °C, nebo ve vířivé sušárně.

Příprava polymerů polymerací v roztoku

MFM se rozpustí v toluenu (33 % hmotnostních), přidá se zvolená koncentrace polyfunkčního monomeru (PFM) a přenášече řetězce (CTA), a polymerace se iniciuje pomocí AIBN (1 % hmotnostní, vztaženo na monomer). Polymerace se provádějí při 80 °C na olejové lázni pod zpětným chladičem v atmosféře dusíku. Po 7 hodinách se polymerace ukončí ochlazením. Získané polymery se izolují srážením v hexanu a vysuší se.

Charakterizace gelovou permeační chromatografií (metoda 1)

Molekulová hmotnost se měří gelovou permeační chromatografií (GPC) na směsných gelových kolonách a pro kalibraci se užívají PMMA standardy o úzkém rozmezí molekulové hmotnosti.

Jako mobilní fáze se používá chloroform, průtoková rychlost je 1 ml/min, detekce infračerveným detektorem. Určuje se hmotnostní průměrná molekulová hmotnost (M_w), číselná průměrná molekulární hmotnost (M_n) a polydispersita (M_w/M_n).

5 Charakterizace gelovou permeační chromatografií (metoda 2)

Polymery se charakterizují pomocí aparatury Triple Detector GPC (TDGPC). Rozvětvení řetězce význačně mění poměr velikosti molekuly k molekulové hmotnosti. Uvedený detektor umožňuje současné měření velikosti molekuly a molekulové hmotnosti, aniž by bylo nutno se uchýlit ke konvenční kalibraci. Na začátku se tento vztah standardizuje lineárním kontrolním polymerem a to představuje výchozí bod pro všechny další výpočty, týkající se rozvětvení. Porovnání údajů, získaných pro rozvětvený polymer, s daty pro lineární kontrolní polymer umožní detailní určení variace rozvětvení jako funkce molekulové hmotnosti. V této studii bylo použito přístroje firmy Viscotek, sestávajícího z přístrojů laserového diferenciálního refraktometru, diferenciálního viskozimetru a fotometru pro pravoúhlé snímání rozptýleného laserového světla. Pro získání a zpracování dat bylo použito software Trisec Version 3, rovněž produktu firmy Viscotek. Použitá kolona je směsná styren-divinylbenzenová kolona od firmy Polymer Standards Service (PSS), jako eluent se používá chloroform, průtoková rychlost je 1,0 ml/min. Kromě informací o molekulové hmotnosti GPC metoda 2 určuje také g' , α , $\log K$ a B_n , kde B_n je průměrný počet rozvětvení na molekulu. Pro lineární polymer $B_n = 0$ a pro rozvětvený polymer $B_n > 0$; g' je Zimmův větvicí faktor, což je poměr kvadratického průměru gyračního poloměru pro (rozvětvený) materiál ke kvadratickému průměru gyračního poloměru pro lineární materiál o stejné molekulové hmotnosti ($g' = 1,0$ pro lineární polymer a $g' < 1,0$ pro rozvětvený polymer). Hodnoty α a $\log K$ se stanoví ze vztahu mezi viskozitou a molekulovou hmotností s pomocí Markovy-Houwinkovy rovnice, $\eta = KM^\alpha$, $\log [\eta] = \alpha \log M + \log K$.

Stanovení viskozity roztoků

Viskozita 30 % (hmotnostních) roztoku polymeru v toluenu se měří přístrojem Brookfield Viscometer při teplotě 25 °C za použití nástavce LV2.

Příklady 1 – 4

Polymerace se provádí v suspenzi za použití monomerní směsi methylmetakrylátu (MMA) jako MFM a tripropylenglykoldiakrylátu (TPGDA) jako PFM, čímž vznikne rozvětvený polymer podle vynálezu. Množství použitého TPGDA a vlastnosti výsledných polymerů (charakterizované GPC metodou 2) jsou shrnuty v tabulce 1.

40

Příklady 5 – 9 (srovnávací)

Polymer se připraví jak je popsáno výše, ale jako monomer se použije pouze MMA. Výsledný polymer je v podstatě lineární. Pro lineární polymer $B_n = 0$, $g' = 1,0$, $\alpha = 0,68$ a $\log K = -3,65$.

Tabulka 1

Příklad	DDM (wt %)	TPGDA (wt %)	Rozp. v toluenu	Viskozita Brookfield (cP)	Mn (g.mol ⁻¹)	Mw (g.mol ⁻¹)	Mw /Mn	Bn	g'	α	logK
1	4	0,75	dobrá	19	5,190	12,800	2,4	0,92	0,87	0,59	-3,31
2	4	1,5	dobrá	22	2,670	14,300	5,4	0,18	0,97	0,51	-2,92
3	4	3	dobrá	34	1,370	58,100	41	3,32	0,85	0,38	-2,25
4	4	3,5	malá	48	5,850	150,100	25,7	7,6	0,62	0,5	-3,04
5	0,1	0	dobrá	2,164	60,760	167,700	2,8				
6	0,2	0	dobrá	716	38,690	81,900	2,2				
7	0,3	0	dobrá	185	30,890	58,800	1,9				
8	1	0	dobrá	71	20,690	39,700	1,9	0	1,0	0,68	-3,65
9	2	0	dobrá	31	10,380	19,500	1,9				

wt % = % hmotnostní

5

Příklady 10 – 12 (srovnávací)

10 Polymerace se provede s použitím monomerní směsi MMA a s 1 %, 2 %, a 3 % hmotnostními TPGDA bez přítomnosti přenášedce řetězce. Výsledné polymery jsou nerozpustné, což ukazuje, že v nepřítomnosti přenášedce řetězce vzniká síťovaný polymer, dokonce i při relativně nízkém obsahu polyfunkčního monomeru.

15 Příklady 13 – 20

Polymerace se provede stejným způsobem, jako je popsáno pro příklady 1 – 4, za použití různých vzájemných poměrů TPGDA a DDM. Vlastnosti produktů jsou uvedeny v tabulce 2.

20

Tabulka 2

Příklad	DDM (wt %)	TPGDA (wt %)	Rozp. v toluenu	Viskozita Brookfield (cP)	Mn (g.mol ⁻¹)	Mw (g.mol ⁻¹)	Mw /Mn	Bn	g'	α	logK
13	1	0,25	dobrá	85	16,700	40,200	2,4	0,17	0,97	0,69	-3,68
14	1	0,5	dobrá	123	17,700	66,300	3,8	1,25	0,83	0,63	-3,47
15	1	0,75	dobrá	140	16,800	131,400	7,8	2,68	0,72	0,59	-3,32
16	1	1	dobrá	336	10,300	488,600	47,4	6,99	0,73	0,44	-2,55
17	2	0,5	dobrá	39	7,780	22,200	2,9	0,15	0,98	0,63	-3,42
18	2	1	dobrá	50	13,700	35,100	2,6	1,42	0,8	0,61	-3,41
19	2	1,5	dobrá	75	11,500	80,100	7	3,21	0,72	0,48	-2,86
20	2	2	dobrá	200	5,820	338,500	58,2	9,95	0,63	0,44	-2,67

wt % = % hmotnostní

25 Naměřené vlastnosti ukazují, že polymery jsou rozvětvené a jejich molekulová hmotnost kolísá ve velkém rozmezí. Porovnání s příklady 5 – 8 ukazuje, že tyto polymery mají v roztoku nižší viskozitu než lineární polymery s podobnou Mw.

Příklady 21 – 26

Polymery se připraví polymerací v roztoku, jak je popsáno výše, za použití polyfunkčních monomerů (PFM). Polymery se charakterizují GPC metodou 1. Použijí se následující polyfunkční monomery:

TPGDA je tripropylenglykoldiakrylát,
 TMPTA je trimethylolpropantriakrylát,
 PETA je pentaerythritoltetraakrylát,
 DPEHA je dipentaerythritolhexaakrylát,
 EGDMA je ethylenglykoldimetakrylát.

Výsledky ukazují, že při použití monomerů různé funkcionality se získají rozpustné rozvětvené polymery.

Příklady 27 – 30

Polymery se připraví polymerací v roztoku za použití následujících různých přenášeců řetězce (CTA):

TRIMP je trimethylolpropan–tris(3–merkaptopropionát),
 PETMP je pentaerythritol–tetramerkaptopropionát,
 DPEHTG je dipentaerythritol–hexathioglykolát,
 TPEOTG je tripentaerythritol–oktathioglykolát.

Polymery se charakterizují GPC metodou 1 a výsledky jsou uvedeny v tabulce 3. Výsledky ukazují, že k přípravě rozpustných rozvětvených polymerů z polyfunkčního monomeru je možno použít přenášedle řetězce o různém množství thiolových skupin.

Příklady 31 – 33

Polymery se připraví polymerací v roztoku za použití polyfunkčních monomerů (PFM) a polyfunkčních přenášeců řetězce, uvedených v tabulce 3. Výsledky (získané GPC metodou 1) ukazují, že k přípravě rozpustných rozvětvených polymerů je možno použít různé kombinace polyfunkčních monomerů a polyfunkčních přenášeců řetězce, přičemž obě skupiny mohou mít různé množství akrylátových nebo thiolových skupin.

Příklady 34 – 36

Tyto polymery se připraví polymerací v roztoku za použití DDM a TPGDA a analyzují se GPC metodou 1. Výsledky jsou uvedeny v Tabulce 3.

Tabulka 3

Příklad	CTA typ	CTA (wt %)	PFM typ	PFM (wt %)	Rozp. v toluenu	Mn (g.mol ⁻¹)	Mw (g.mol ⁻¹)	Mw/Mn
21	DDM	2	TPGDA	1,5	dobrá	6,750	18,020	2,67
22	DDM	2	TMPTA	1,48	dobrá	7,190	26,510	3,89
23	DDM	2	PETA	1,76	dobrá	9,080	65,504	7,22
24	DDM	2	DPEHA	2,89	dobrá	9,500	200,432	21,11
25	DDM	2	EGDMA	1	dobrá	7,850	26,638	3,39
26	DDM	2	EGDMA	2	dobrá	10,034	99,712	9,93
27	TRIMP	3,98	TPGDA	1,5	dobrá	6,530	14,780	2,26
28	PETMP	4,88	TPGDA	1,5	dobrá	6,990	13,120	2,19
29	DPEHTG	6,98	TPGDA	1,5	dobrá	5,700	13,180	2,31
30	TPEOTG	9,64	TPGDA	1,5	dobrá	6,480	14,020	2,16
31	TRIMP	3,98	TMPTA	1,48	dobrá	6,850	22,460	3,28
32	PETMP	4,88	PETA	1,76	dobrá	6,350	24,980	3,94
33	DPETHG	8,98	DPEHA	2,89	dobrá	8,010	63,470	8,67
34	DDM	2	TPGDA	3	dobrá	8,380	27,330	3,26
35	DDM	2	TPGDA	4,5	dobrá	8,400	46,040	5,48
36	DDM	2	TPGDA	6	dobrá	9,530	103,320	10,84

wt % = % hmotnostní

5

Příklady 37 – 39

Rozvětvené polymery se připraví podle vynálezu za použití CoBF jako katalytického přenašeče řetězce. Jako MFM se použije MMA. Výsledné rozvětvené polymery jsou rozpustné v toluenu, aniž by tvořily mikrogely. Molekulové hmotnosti se stanoví GPC metodou 1.

10

Tabulka 4

15

Příklad	TPGDA wt %	COBF (ppm)	AIBN (wt %)	Metoda polymerace	Mn (g/mol.)	Mw (g/mol.)
37	1,5	10	1	roztok	24,388	90,416
38	1,5	20	1	roztok	12,220	46,070
39	2	75	1	suspenze	5,200	28,400

wt % = % hmotnostní

20

Podobné polymerace jako v příkladech 37 a 38 se provedou také s 5 ppm a 2,5 ppm CoBF. Získají se viskózní roztoky polymerů bez tvorby mikrogelů.

Příklady 40 – 53

25

Polymerace se provedou s použitím MMA jako monofunkčního monomeru a s akrylátově funkcionalizovanými oligomery jako PFM různých typů a v různých množstvích, jak je uvedeno v tabulce 5. Všechny získané polymery jsou rozpustné. Molekulové hmotnosti se stanoví pomocí

GPC metody 1. Ebecryl™ 4858 je alifatický urethan-akrylátový oligomer se dvěma akrylátovými funkčními skupinami a o molekulové hmotnosti 450 g/mol, dodávaný firmou UCB Chemicals, Ebecryl™ 210 je aromatický urethan-akrylátový oligomer se dvěma akrylátovými funkčními skupinami a o molekulové hmotnosti 1500 g/mol, dodávaný firmou UCB Chemicals, Ebecryl™ 230 je alifatický urethan-akrylátový oligomer se dvěma akrylátovými funkčními skupinami a o molekulové hmotnosti 5000 g/mol, dodávaný firmou UCB Chemicals, Ebecryl™ 605 je epoxy-akrylátový oligomer se dvěma akrylátovými funkčními skupinami v molekule a o molekulové hmotnosti 500 g/mol, dodávaný firmou UCB Chemicals, Ebecryl™ 81 je polyester-akrylátový oligomer s průměrně 2,5 akrylátovými funkčními skupinami v molekule a o molekulové hmotnosti 600 g/mol, dodávaný firmou UCB Chemicals, Ebecryl™ 80 je polyether-akrylátový oligomer se čtyřmi akrylátovými funkčními skupinami v molekule a o molekulové hmotnosti 1000 g/mol, dodávaný firmou UCB Chemicals.

Tabulka 5

Příklad	Oligomer	Oligomer (wt %)	DDM (wt %)	AIBN (wt %)	Metoda*	Mn (g/mol.)	Mw (g/mol.)
40	Ebecryl 605	2.5	2	1	sol	8,813	28,384
41	Ebecryl 80	5	2	1	sol	5,708	20,165
42	Ebecryl 81	3	2	1	sol	6,279	18,012
43	Ebecryl 4858	2.25	2	1	sol	8,405	28,257
44	Ebecryl 4858	4.5	2	1	sol	8,530	56,716
45	Ebecryl 4858	6.75	2	1	sol	12,165	437,690
46	Ebecryl 210	7.5	2	1	sol	9,043	32,846
47	Ebecryl 210	10	2	1	sol	8,813	42,930
48	Ebecryl 210	12	2	1	sol	10,033	52,594
49	Ebecryl 230	25	2	1	sol	8,270	31,125
50	Ebecryl 230	30	2	1	sol	10,475	76,484
51	Ebecryl 230	40	2	1	sol	12,081	44,177
52	Ebecryl 230	18	3.5	1.2	sus	6,400	22,800
53	Ebecryl 230	43	8.6	1.4	sus	3,500	13,300

*sol = polymerace v roztoku, sus = polymerace v suspenzi;
wt % = % hmotnostní.

Příklady 54 – 57

Tyto polymerace se provedou s použitím směsi více než jednoho monofunkčního monomeru (MFM) a s TPGDA jako PFM. Molekulové hmotnosti se stanoví GPC metodou 1.

Příklad	MFM	Poměr MFM	TPGDA (wt %)	DDM (wt %)	AIBN (wt %)	Metoda*	Mn (g/mol.)	Mw (g/mol.)
54	MMA+IBMA	50:50	5	2	1	sol		
55	MMA+BMA+MA	65:30:5	3	4	1	sus	5,950	33,750
56	MMA+BMA+MA	65:30:5	6	8	1	sus	3,700	17,150
57	MMA+BMA	75:25	3	4	1	sus	6,300	32,000

MMA je methylmetakrylát, BMA je n-butylmetakrylát, IBMA je isobornylmetakrylát, MA je kyselina metakrylová; wt % = % hmotnostní.

Příklady 58 – 61

5 Rozvětvené polymery se připraví polymerací v suspenzi s použitím směsi monofunkčních monomerů, obsahující 60 % BMA, 39 % MMA a 1 % MA, s 0,5 % (vztaženo na celkové množství MFM) PETA jako PFM, s 1,2 % hmotnostními AIBN jako iniciátoru, a s 0,5 % hmotnostními Versicolu™ S19 jako stabilizátoru suspenze. Jako přenašeč řetězce byla použita thiomléčná kyselina (TLA) spolu s jinými merkaptany, nebo místo nich. U směsí, náchylných k tvorbě mikrogelů, se tato tendence silně zmenší nebo zcela potlačí, jestliže je přítomen sekundární merkaptan TLA. Molekulové hmotnosti se stanoví GPC metodou 1.

Tabulka 7

Příklad	PETA (wt%)	PETMP (wt%)	DDM (wt%)	TLA (wt%)	Mn (g/mol.)	Mw (g/mol.)	Mikrogel	Viskozita (cP)
58	0.5	0	2	0	9,830	22,800	málo	134.1
59	0.5	0	0	2	12,850	45,670	žádný	387.5
60	0.5	0	0	1	24,762	159,212	žádný	1,685
61	0.5	0	1.5	0.25	25,440	57,430	žádný	190
62	1	6	0	0.5	9,100	28,400	žádný	62
63	1	6	0	1	7,050	22,250	žádný	62

15 wt % = % hmotnostní

20

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob přípravy rozpustného rozvětveného polymeru, **vyznačující se tím**, že se spolu smísí monofunkční monomer obsahující jednu polymerizovatelnou dvojnou vazbu na molekulu, od 0,5 % hmotn., vztaženo na hmotnost monofunkčního monomeru, polyfunkčního monomeru obsahujícího alespoň dvě polymerizovatelné dvojně vazby na molekulu a 0,0001 až 50 % hmotn., vztaženo na hmotnost monofunkčního monomeru, přenašeče řetězce, a popřípadě iniciátor radikálové polymerace, a tato směs se poté nechá reagovat za tvorby polymeru tak, že konverze monomeru na polymer je > 90 %.
2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že monofunkční monomer je zvolen z metakrylátů a akrylátů, styrenu a jeho derivátů, vinylacetátu, maleinanhydridu, kyseliny itakonové, N-alkyl(aryl)maleinimidů a N-vinylpyrrolidonu.
3. Způsob podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že uvedený monofunkční monomer zahrnuje alespoň jednu sloučeninu ze skupiny methylmetaakrylát, butylmetakrylát a/nebo kyselina metakrylová.
4. Způsob podle libovolného z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že uvedený monofunkční monomer zahrnuje směs více než jednoho takového monomeru.
5. Způsob podle libovolného z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že se polyfunkční monomer zvolí ze skupiny zahrnující bifunkční (met)akryláty, trifunkční (met)akryláty, tetra-funkční (met)akryláty, penta-funkční (met)akryláty, hexa-funkční (met)akryláty, oligomery nebo polymery, obsahující více než jednu polymerizovatelnou vinylovou skupinu, a jejich směsi.

6. Způsob podle libovolného z nároků 1 až 5, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se přenášeč řetězce zvolí z monofunkčních a polyfunkčních thiolů.
7. Způsob podle nároku 6, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že přenášeč řetězce zahrnuje sekundární merkaptan.
8. Způsob podle libovolného z nároků 1 až 5, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že přenášeč řetězce zahrnuje katalytický přenášeč řetězce.
9. Způsob podle nároku 8, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že uvedený katalytický přenášeč řetězce je přítomen v koncentraci 0,0001 až 0,05 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost monofunkčního monomeru.
10. Způsob podle libovolného z nároků 1 až 9, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se polymerační reakce provádí suspenzní polymerací.
11. Způsob podle nároku 10, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že
- i) se spolu smísí monofunkční monomer obsahující jednu polymerizovatelnou dvojnou vazbu na molekulu, od 0,5 % hmotn., vztaženo na hmotnost monofunkčního monomeru, polyfunkčního monomeru obsahujícího alespoň dvě polymerizovatelné dvojně vazby na molekulu, a 0,0001 až 50 % hmotn., vztaženo na hmotnost monofunkčního monomeru, přenášeče řetězce;
 - ii) vzniklá směs se jako diskontinuální fáze disperguje v kontinuální fázi, ve které jsou monomery relativně nerozpustné, za přítomnosti dispergačního činidla schopného udržovat směs monomerů jako diskontinuální fázi v kontinuální fázi;
 - iii) iniciuje se polymerace monomerní směsi;
 - iv) disperze monomerů v kontinuální fázi se udržuje při reakční teplotě po dostatečně dlouhou dobu, aby monomery mohly zreagovat na polymer; a
 - v) poté se dispergovaná fáze, obsahující polymer, oddělí od kontinuální fáze.
12. Rozvětvený polymer připravený způsobem podle libovolného z nároků 1 až 11, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že zahrnuje:
- 99,8 % až 50 % hmotnostních, vztaženo na polymer, strukturních zbytků monofunkčního vinylového monomeru,
 - 0,5 až 50 % hmotnostních strukturních zbytků polyfunkčního vinylového monomeru, a
 - 0,0001 až 50 % hmotnostních strukturních zbytků přenášeče řetězce.
13. Nátěrová kompozice, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že obsahuje rozvětvený polymer podle nároku 12 a další látky zvolené z monomerů, funkcionalizovaných oligomerů a tvrdidel, a popřípadě kopolymery, síťovadla, polymery, barvicí činidla, rozpouštědla, dispergační činidla, lubrikanty, pomocná činidla, plnidla, nosné kapaliny, ztužovadla, změkčovadla, flexibilizátory, parfémů a stabilizátory.
14. Lisovaný polymerní výrobek, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že obsahuje polymer podle nároku 12 a další látky zahrnující polymery.
15. Použití polymeru podle nároku 12 jako složky nátěrových přípravků, fotorezistů, lisovacích kompozic, tvrditelných polymerů v monomerním sirupu, lisovaných kuchyňských dřezů, pracovních desek, akrylových plátů, sprchových vaniček, tvrditelných tmelů nebo lepidel.
16. Použití rozvětveného polymeru podle nároku 12 a popřípadě dalších látek zvolených z monomerů, funkcionalizovaných oligomerů a kopolimerů, síťovatel, polymerů, tvrdidel, barvicích činidel, rozpouštědel, dispergačních činidel, lubrikantů, pomocných činidel, plnidel, nosných

kapalin, ztužovadel, změkčovadel, flexibilizátorů, parfémů a stabilizátorů k přípravě nátěrové kompozice.

17. Použití polymeru podle nároku 12 k přípravě lisovaného polymerního výrobku.

5

10

Konec dokumentu
