



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК
C08F 2/38 (2006.01)
C08F 293/00 (2006.01)
C08F 220/06 (2006.01)
C08F 220/22 (2006.01)
C08F 220/32 (2006.01)
C08F 220/38 (2006.01)
C08F 220/40 (2006.01)
C08F 220/56 (2006.01)
C08F 20/10 (2006.01)
B01F 17/00 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2008111984/04, 21.08.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
21.08.2006

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
30.08.2005 EP 05107914.3

(43) Дата публикации заявки: 10.10.2009 Бюл. № 28

(45) Опубликовано: 27.07.2011 Бюл. № 21

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 6353107 B1, 05.03.2002. RU 2003115430
A, 10.12.2004. RU 2004138077, 20.08.2005. RU
2171262 C2, 27.07.2001. RU 2204568 C2,
20.05.2003. RU 2187502 C2, 20.08.2002.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 31.03.2008

(86) Заявка РСТ:
EP 2006/065480 (21.08.2006)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2007/025885 (08.03.2007)

Адрес для переписки:
101000, Москва, М. Златоустинский пер., 10,
кв. 15, "ЕВРОМАРКПАТ", пат.пов. И.А.
Веселицкой, рег. № 11

(72) Автор(ы):

ЭНГЕЛЬБРЕХТ Лотар Александер (NL),
НОРДАМ Аренд (NL)

(73) Патентообладатель(и):

ЦИБА СПЕШИАЛТИ КЕМИКЭЛЗ
ХОЛДИНГ ИНК. (CH)

(54) ПОЛИМЕРЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПУТЕМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к полимеру формулы (I):
$$\text{In} - [(\text{A})_x - (\text{B})_y - (\text{A}')_{x'} - (\text{E})_z]_n \quad (\text{I}),$$

полученному регулируемой свободнорадикальной полимеризацией при посредстве нитроксильных радикалов при избытке акрилата. In представляет собой фрагмент инициатора. А и А' представляют собой одинаковые или различные мономеры, выбираемые из группы, включающей

метилакрилат, этилакрилат, этилгексилакрилат, пропилакрилат, циклогексилакрилат, гидроксиэтилакрилат, н-бутилакрилат, стирол и винилпирдин. Количество незамещенных C₁-C₂₂алкиловых эфиров акриловой кислоты и/или C₁-C₂₂алкиловых эфиров метакриловой кислоты составляет более 30 мас.%. В представляет собой пропаргилакрилат. Е представляет собой группу, содержащую по крайней мере один стабильный свободный нитроксильный

радикал. Технический результат - получение полимеров, пригодных для использования в качестве смачивающего и/или диспергирующего вещества для красителей, а

также в качестве исходного материала для всех реакций, начинающихся с алкина или для реакций гидросилилирования. 3 н. и 5 з.п. ф-лы, 1 табл.

RU 2 4 2 5 0 5 7 C 2

RU 2 4 2 5 0 5 7 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** (11) **2 425 057** (13) **C2**

(51) Int. Cl.

C08F 2/38 (2006.01)
C08F 293/00 (2006.01)
C08F 220/06 (2006.01)
C08F 220/22 (2006.01)
C08F 220/32 (2006.01)
C08F 220/38 (2006.01)
C08F 220/40 (2006.01)
C08F 220/56 (2006.01)
C08F 20/10 (2006.01)
B01F 17/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2008111984/04**, **21.08.2006**

(24) Effective date for property rights:
21.08.2006

Priority:

(30) Priority:
30.08.2005 EP 05107914.3

(43) Application published: **10.10.2009** Bull. 28

(45) Date of publication: **27.07.2011** Bull. 21

(85) Commencement of national phase: **31.03.2008**

(86) PCT application:
EP 2006/065480 (21.08.2006)

(87) PCT publication:
WO 2007/025885 (08.03.2007)

Mail address:
**101000, Moskva, M. Zlatoustinskij per., 10, kv.
15, "EVROMARKPAT", pat.pov. I.A. Veselitskoj,
reg. № 11**

(72) Inventor(s):

**EhNGEL'BREKhT Lotar Aleksander (NL),
NORDAM Arend (NL)**

(73) Proprietor(s):

**TsIBA SPESHIALTI KEMIKEhLZ KhOLDING
INK. (CH)**

(54) POLYMERS OBTAINED VIA POLYMERISATION UNDER EFFECT OF NITROXY RADICALS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a polymer of formula (I): $\text{In}-(\text{A})_x-(\text{B})_y-(\text{A}')_x-(\text{E})_z]_n$, obtained via controlled free-radical polymerisation using nitroxyl radicals with excess acrylate. In is a fragment of an initiator. A and A' are identical or different monomers selected from a group comprising methylacrylate, ethylacrylate, ethylhexylacrylate, propylacrylate, cyclohexylacrylate, hydroxyethylacrylate, n-butylacrylate, styrene and

vinylpyridine. The amount of unsubstituted C_1 - C_{22} alkyl acrylic esters and/or C_1 - C_{22} alkyl methacrylic esters is more than 30 wt %. B is propargylacrylate. E is a group containing at least one stable nitroxyl free radical.

EFFECT: obtaining polymers suitable for use as a wetting or dispersing agent for dyes, as well as starting material for all reactions starting with alkyne or for hydrosilylation reactions.

8 cl, 1 tbl, 3 ex

Настоящее изобретение представляет собой новые полимеры.

В патенте US 6353107 описана способная к полимеризации композиция, включающая а) по крайней мере один ненасыщенный по этиленовой связи мономер, и б) производное 1-алкокси-полиалкилпиперидина. Ненасыщенный по этиленовой связи мономер или олигомер выбирают из группы, включающей этилен, пропилен, н-бутилен, изобутилен, стирол, замещенный стирол, сопряженные диены, акролеин, винилацетат, винилпирролидон, винилимидазол, малеиновый ангидрид, ангидриды (алкил)акриловой кислоты, соли (алкил)акриловой кислоты, сложные эфиры (алкил)акриловой кислоты, (мет)акрилонитрилы, (алкил)акриламиды, винилгалогениды или галогениды винилидена. Полимеры, содержащие значительное количество ненасыщенных связей, конкретно не описаны.

Было бы выгодным располагать методами получения полимеров, содержащих значительное количество ненасыщенных связей, однако без значительной степени сшивки, их можно применять в качестве реакционно-способных промежуточных полимеров или в качестве средств для диспергирования красителей, смачивающих средств, выравнивателей крашения и др.

Было бы особенно выгодным располагать не содержащим аминов средством для диспергирования красок, а также средством, которое имеет улучшенное сродство к красителям.

Было найдено, что при проведении регулируемой свободнорадикальной полимеризации с участием нитроксидов для полимеризации многофункционально ненасыщенных мономеров протекает селективная полимеризация высокорекционно-способной двойной связи при отсутствии полимеризации менее реакционно-способной двойной связи или тройной связи.

Таким образом, изобретение представляет собой полимер формулы (1)

$$I n - [(A)_x - (B)_y - (A')_x - (E)_z]_n \quad (I)$$

полученное регулируемой свободнорадикальной полимеризацией с участием нитроксидов, в которой используют избыток акрилата, в этой формуле

$I n$ представляет собой фрагмент инициатора, который запускает реакцию полимеризации;

A и A' представляют собой одинаковые или различные мономеры, выбранные из группы, включающей акриловую кислоту, метакриловую кислоту, акрилонитрил, метакрилонитрил, C_1 - C_{22} алкиловые эфиры акриловой кислоты, C_1 - C_{22} гидроксиалкиловые эфиры акриловой кислоты, C_1 - C_{22} алкиловые эфиры метакриловой кислоты, C_1 - C_{22} гидроксиалкиловые эфиры метакриловой кислоты, C_1 - C_{22} алкиловые эфиры акриловой или метакриловой кислоты, замещенные амино-группой, C_1 - C_{22} алкиламино-группой, C_1 - C_{22} диалкиламино-группой, $-SO_3H$, эпокси-, фтор-, перфтор- или силоксановыми группами, стирол, замещенные стиролы, акриламид и метакриламид, n -моно- C_1 - C_{22} алкилакриламид, N,N -ди- C_1 - C_{22} алкилакриламид; причем количество незамещенных C_1 - C_{22} алкиловых эфиров акриловой кислоты и/или C_1 - C_{22} алкиловых эфиров метакриловой кислоты составляет более 30 мас.%, в расчете на общую массу смеси мономеров; и

B представляет собой по крайней мере один многофункциональный полимер, содержащий две или более ненасыщенных этиленовых связи, при условии, что по крайней мере одна ненасыщенная этиленовая связь представляет собой высокорекционно-способную двойную связь, а другая или другие представляют собой менее реакционно-способные двойные или тройные связи.

E представляет собой группу, содержащую по крайней мере один стабильный

свободный нитроксильный радикал, который связан с полимером или сополимером через атом кислорода; или группу, которая получается по реакции замещения или элиминирования присоединенного стабильного свободного нитроксильного радикала;

х и х' независимо составляют ноль или число от 5 до 5000;

у представляет собой число от 5 до 5000;

z составляет 1 или число более 1, показывающее среднее число концевых групп Е, присоединенных к последовательности мономеров (А)_х-(В)_у; предпочтительно z составляет 1;

п представляет собой число от 1 до 20, предпочтительно 1.

В контексте настоящего изобретения под выражением «полимер» понимают полимер любого типа, включая гомополимеры и сополимеры. Под выражением «сополимер» понимают полимеры, включающие группы или структурные единицы, полученные из двух или более мономеров, обладающие неупорядоченной, двухблочной или многоблочной микроструктурой. Сополимер может представлять собой блок(со)полимеры, гребенчатые (со)полимеры, звездообразные (со)полимеры, ветвящиеся (со)полимеры или сверхразветвленные (со)полимеры. Блочные структуры, например двухблочные и трехблочные, являются предпочтительными.

Если х и х' равны нулю, получают гомополимер.

Если х' равен нулю, а х является числом от 5 до 5000, получают двухблочный полимер АВ.

Если х и х' являются числами от 5 до 5000, получают трехблочный полимер АВА.

Статистический (неупорядоченный) полимер получают в том случае, когда мономеры полимеризуются совместно.

Другими словами, после завершения полимеризации первого мономера до степени, требуемой для получения блока из первого полимера, в реакционную массу вводят второй мономер, чтобы вызвать полимеризацию второго мономера с образованием второго полимерного блока, который присоединен к концу первого блока. С использованием способа последовательного добавления компонентов можно получить разнообразные двухблочные, трехблочные и т.д. сополимеры.

Выражение «сополимер» также включает градиентные сополимеры или веретенообразные сополимеры, которые представляют собой сополимеры, составленные, например, двумя мономерами или смесями мономеров А и В, в индивидуальных цепях которых имеется градиент в распределении мономерных единиц по цепям. Один конец цепи содержит больше единиц А, а другой конец больше единиц В. В таких сополимерах наблюдается последовательный переход от одного мономера или мономерной смеси А к другому мономеру или мономерной смеси В в полимерной цепи.

Полимер предпочтительно представляет собой гомополимер (х и х' составляют ноль) или двухблочный, трехблочный, многоблочный сополимер или градиентный сополимер.

Присутствие блоков В (например, пропаргил(метил)акрилатов) составляет основу для сродства к определенным органическим или неорганическим красителям.

С₁-С₂₂алкильные группы могут быть линейными или разветвленными. Примерами таких алкильных групп являются метил, этил, пропил, изопропил, бутил, 2-бутил, изобутил, трет-бутил, пентил, 2-пентил, гексил, гептил, октил, 2-этилгексил, трет-октил, нонил, децил, ундецил, додецил, тридецил, тетрадецил, гексадецил, октадецил и эйкозил. С₁-С₁₈алкил является предпочтительным.

Предпочтительно мономер А представляет собой стирол, метилакрилат,

этилакрилат, н-бутилакрилат, изобутилакрилат, трет-бутилакрилат, гидроксиэтилакрилат, гидроксипропилакрилат, диметиламиноэтилакрилат, глицидилакрилаты, метил(мет)акрилат, этил(мет)акрилат, бутил(мет)акрилат, гидроксиэтил(мет)акрилат, гидроксипропил(мет)акрилат, диметиламиноэтил(мет)акрилат, глицидил(мет)акрилаты, акрилонитрил, акриламид, метакриламид или диметиламинопропил-метакриламид или их смеси.

Особенно предпочтительными мономерами А являются метилакрилат, этилакрилат, этилгексилакрилат, пропилакрилат, циклогексилакрилат, гидроксиэтилакрилат, н-бутилакрилат, стирол, винилпиридин.

Примерами многофункциональных мономеров В являются многофункциональные (мет)акрилаты, например пропаргил(мет)акрилат, аллил(мет)акрилат, бутинил(мет)акрилат, (мет)акриловые эфиры полиненасыщенных жирных спиртов, например олеил(мет)акрилат или линоленил(мет)акрилат, или диаллилмалеат.

Важно, чтобы присутствовал избыток акрилата, это обеспечивает протекание регулируемой радикальной полимеризации.

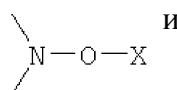
Как уже было сказано, полимеры получают методом регулируемой свободно-радикальной полимеризации с участием нитроксильного радикала (РСРП). Такие процессы первыми описали Solomon и др. в US 4581429.

В патенте US 4581429 описан способ свободнорадикальной полимеризации путем регулируемого или «живого» роста полимерных цепей, при этом образуются определенные олигомерные гомополимеры и сополимеры, включая блок- и привитые сополимеры. В патенте описано применение инициаторов частной формулы R'R"N-O-X. В процессе полимеризации генерируются свободные радикалы R'R"N-O• и •X. •X представляет собой свободнорадикальную группу, например трет-бутильный или цианоизопропильный радикал, способный полимеризовать мономерные единицы, содержащие этиленовые фрагменты.

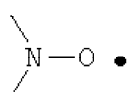
Вариант описанного выше способа приведен в патенте US 5322912, в котором описано совместное применение свободнорадикального инициатора и стабильного свободнорадикального агента общей структуры R'R"N-O• для синтеза гомополимеров и блок-сополимеров.

Существуют по существу два подходящих пути получения полимера формулы (I):

а) полимеризация в присутствии алкоксиаминовых иницирующих/регулирующих соединений, содержащих структурный элемент

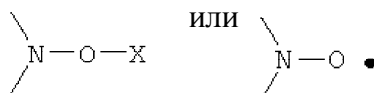


б) полимеризация в присутствии стабильного нитроксильного свободного радикала, содержащего структурный элемент



(источник свободных радикалов).

Например, структурный элемент



собой часть циклической системы или содержать заместитель и образовывать ациклическую структуру.

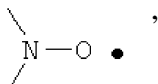
Подходящие нитроксильные простые эфиры и нитроксильные радикалы в принципе известны из заявок US-A-4581429 или EP-A-621878. Особенно подходят соединения с открытой цепью, описанные в WO 98/13392(AKZO), WO 99/03894 и WO 00/07981 (обе

заявки фирмы Ciba), производные пиперидина, описанные WO 99/67298 и GB 2335190 (обе заявки фирмы Ciba), или гетероциклические соединения, описанные GB 2342649 (Ciba) и WO 96/24620.

Другие подходящие нитроксильные простые эфиры и нитроксильные радикалы описаны в WO 02/4805 и в WO 02/100831 (обе заявки фирмы Ciba).

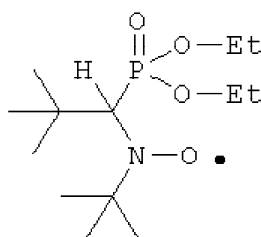
Нитроксильные простые эфиры и нитроксильные радикалы, содержащие более одной нитроксильной группы в молекуле, описаны, например, в US 6573347, WO 01/02345 и WO 03/004471 (все Ciba). Эти соединения идеально подходят в том случае, когда готовят разветвленные, звездообразные или гребенчатые (со)полимеры. В этом случае у и/или n в формуле (I), приведенной выше, имеют значения больше 1.

В контексте настоящего изобретения выражения алкоксиамин и нитроксильный простой эфир применяют как эквивалентные.

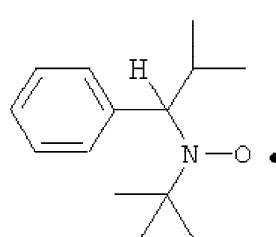
Стабильные свободные радикалы, содержащие структурный элемент ,

описаны, например, в EP-A-621878 (Xerox).

Примеры, такие как

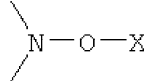
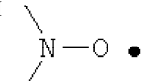


или

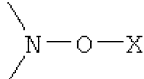


, приведены

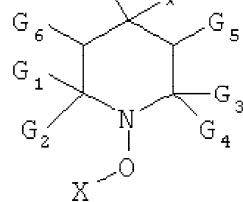
в WO 96/24620 (Elf Atochem).

Предпочтительно структурные элементы  или  являются

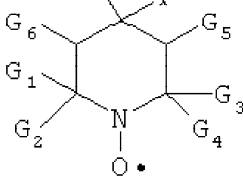
частью гетероциклического кольца, содержащего от 5 до 7 членов, которое необязательно содержит дополнительно атом азота или кислорода в кольцевой системе. Особенно подходящими являются замещенные производные пиперидина, морфолина и пиперазина.

Предпочтительно структурный элемент  имеет формулу (II), а

структурный элемент  имеет формулу (II')



(II)

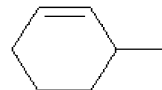


(II')

в которых G_1 , G_2 , G_3 , G_4 независимо представляют собой C_1 - C_6 алкил, или G_1 и G_2 или G_3 и G_4 , или G_1 , G_2 , G_3 и G_4 вместе образуют C_5 - C_{12} циклоалкильную группу;

G_5 , G_6 независимо представляют собой H, C_1 - C_{18} алкил, фенил, нафтил или группу $COOC_1$ - C_{18} алкил; X выбирают из группы, включающей $-CH_2$ -фенил, CH_3CH -

фенил, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ -фенил, $(\text{C}_5\text{-C}_6\text{циклоалкил})_2\text{CCN}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CCN}$,



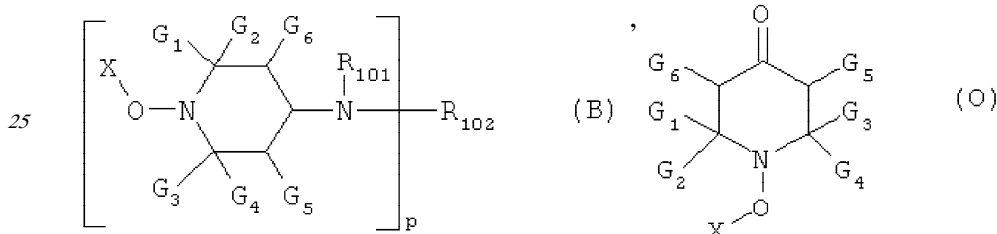
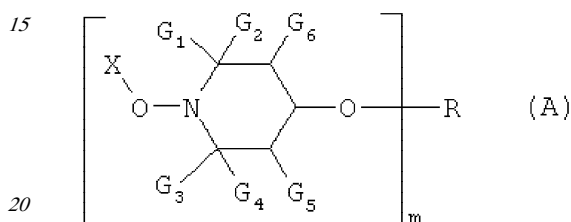
5  CN , $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, $(\text{C}_1\text{-C}_4\text{алкил})\text{CR}_{20}\text{-C(O)-фенил}$,

$(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{алкил -CR}_{20}\text{-C(O)-}(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{алкоксил}$, $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{алкил -CR}_{20}\text{-C(O)-}(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{алкил}$,
 $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{алкил -CR}_{20}\text{-C(O)-N-ди}(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{алкил}$, $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{алкил -CR}_{20}\text{-C(O)-NH}(\text{C}_1\text{-}$

10 $\text{C}_4)\text{алкил}$,

$(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{алкил -CR}_{20}\text{-C(O)-NH}_2$, в этих формулах R_{20} представляет собой H или $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{алкил}$, а * обозначает валентность.

Конкретно структурный элемент формулы (II) имеет формулы А, В или О,



30 в которых m равно 1, R представляет собой водород, $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{алкил}$, который включает или не включает один или более атомов кислорода, цианоэтил, бензоил, глицидил, одновалентный радикал алифатической карбоновой кислоты, содержащий от 2 до 18 атомов углерода, циклоалифатической карбоновой кислоты, содержащей от 7 до 15 атомов углерода, альфа, бета-ненасыщенной карбоновой кислоты,
 35 содержащей от 3 до 5 атомов углерода, или ароматической карбоновой кислоты, содержащей от 7 до 15 атомов углерода;

p равно 1;

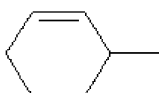
40 R_{101} представляет собой $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{алкил}$, $\text{C}_5\text{-C}_7\text{циклоалкил}$, $\text{C}_7\text{-C}_8\text{аралкил}$, $\text{C}_2\text{-C}_{18}\text{алканоил}$, $\text{C}_3\text{-C}_5\text{алкеноил}$ или бензоил;

R_{102} представляет собой $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{алкил}$, $\text{C}_5\text{-C}_7\text{циклоалкил}$, $\text{C}_2\text{-C}_8\text{алкенил}$, незамещенный или замещенный циано-, карбонильной или карбамидной группой или представляет собой глицидил, группу формулы $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{-Z}$ или формул $-\text{CO-Z}$ или $-\text{CONH-Z}$, в которой Z представляет собой водород, метил или фенил;

45 G_6 представляет собой водород, а G_5 представляет собой водород или $\text{C}_1\text{-C}_4\text{алкил}$,

G_1 и G_3 представляют собой метил, а G_2 и G_4 представляют собой этил или пропил, или G_1 и G_2 представляют собой метил, а G_3 и G_4 представляют собой этил или пропил; а

50 X выбирают из группы, включающей $-\text{CH}_2\text{-фенил}$, $\text{CH}_3\text{CH-фенил}$, $(\text{CH}_3)_2\text{C-фенил}$, $(\text{C}_5\text{-C}_6\text{циклоалкил})_2\text{CCN}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CCN}$,

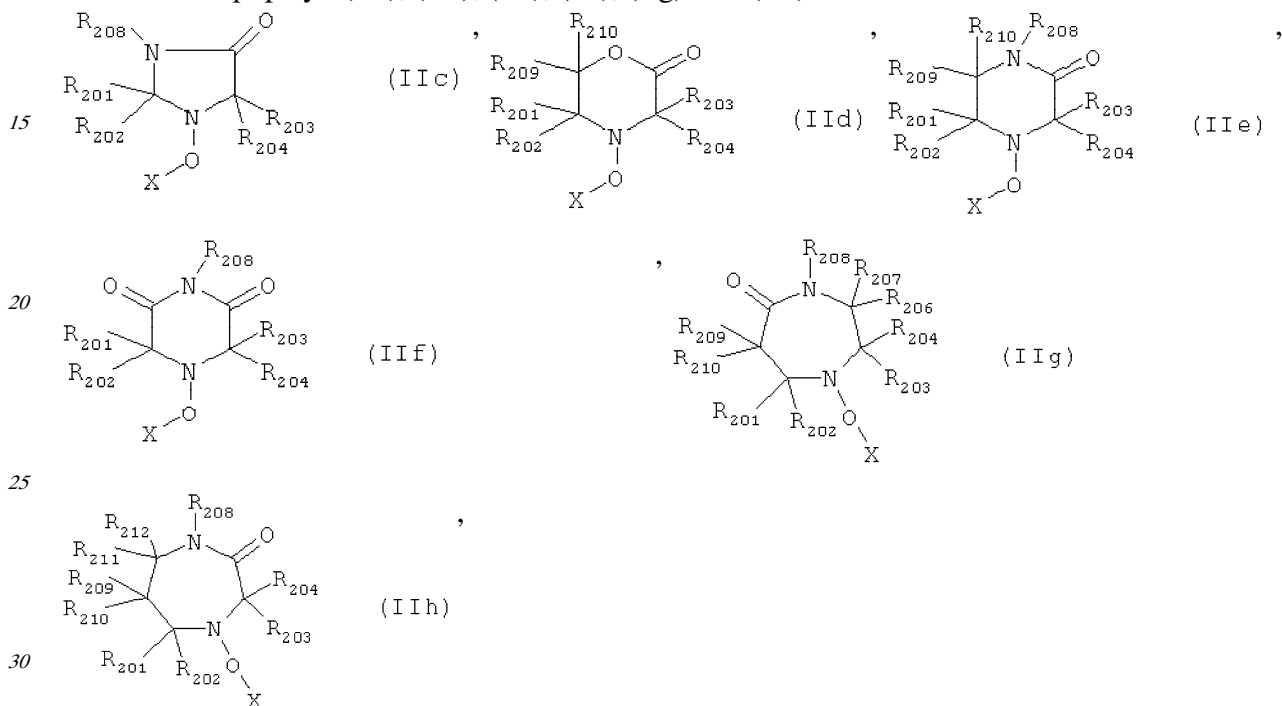


, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$,

CH₃CH=CH₂, (C₁-C₄алкил)CR₂₀-C(O)-фенил,
 (C₁-C₄)алкил-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₄)алкоксил, (C₁-C₄)алкил-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₄)алкил,
 (C₁-C₄)алкил-CR₂₀-C(O)-N-ди(C₁-C₄)алкил, (C₁-C₄)алкил-CR₂₀-C(O)-NH(C₁-
 5 C₄)алкил,
 (C₁-C₄)алкил-CR₂₀-C(O)-NH₂, в которых R₂₀ представляет собой водород или (C₁-
 C₄)алкил.

Приведенные выше соединения и их получение описаны в патентах GB 2335190 и GB 2361235, а также в US 6353107.

Другую предпочтительную группу нитроксильных простых эфиров представляют
 соединения формул (IIc), (IId), (IIe), (II f), (IIg) или (IIh)



в которых R₂₀₁, R₂₀₂, R₂₀₃ и R₂₀₄ независимо друг от друга представляют собой C₁-
 C₁₈алкил, C₃-C₁₈алкенил, C₃-C₁₈алкинил, C₁-C₁₈алкил, C₃-C₁₈алкенил, C₃-
 35 C₁₈алкинил, который замещен ОН-группой, галогеном или группой -O-C(O)-R₂₀₅, C₂-
 C₁₈алкил, который содержит по крайней мере один атом О и/или группу NR₂₀₅; C₃-
 C₁₂циклоалкил или C₆-C₁₀арил, или R₂₀₁ и R₂₀₂ и/или R₂₀₃ и R₂₀₄ совместно со
 связывающим атомом углерода образуют C₃-C₁₂циклоалькильный радикал;

R₂₀₅, R₂₀₆ и R₂₀₇ независимо представляют собой водород, C₁-C₁₈алкил или C₆-
 40 C₁₀арил;

R₂₀₈ представляет собой водород, ОН, C₁-C₁₈алкил, C₃-C₁₈алкенил, C₃-C₁₈алкинил,
 C₁-C₁₈алкил, C₃-C₁₈алкенил, C₃-C₁₈алкинил, который замещен одним или более из
 45 следующих заместителей: ОН, галоген или группа -O-C(O)-R₂₀₅, C₂-C₁₈алкил,
 который содержит по крайней мере один атом О и/или NR₂₀₅, C₃-C₁₂циклоалкил или
 C₆-C₁₀арил, C₇-C₉фенилалкил, C₅-C₁₀гетероарил, -C(O)-C₁-C₁₈алкил, -O-C₁-C₁₈алкил
 или -COOC₁-C₁₈алкил;

R₂₀₉, R₂₁₀, R₂₁₁ и R₂₁₂ независимо представляют собой водород, фенил или C₁-
 50 C₁₈алкил; а X выбирают из группы, включающей -CH₂-фенил, CH₃CH-фенил,
 (CH₃)₂C-фенил, (C₅-C₆циклоалкил)₂CCN, (CH₃)₂CCN,



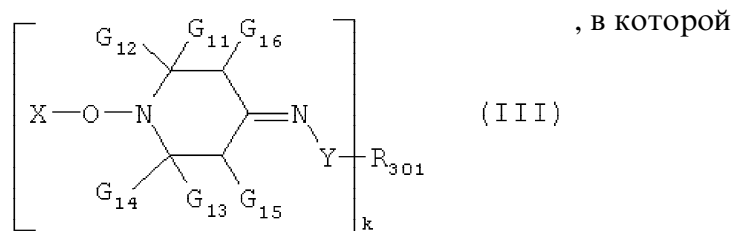
$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, $(\text{C}_1\text{-C}_4\text{алкил})\text{CF}_2\text{-C(O)-фенил}$, $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{алкил-CR}_{20}\text{-C(O)-(C}_1\text{-C}_4)\text{алкоксил}$, $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{алкил-CR}_{20}\text{-C(O)-(C}_1\text{-C}_4)\text{алкил}$, $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{алкил-CR}_{20}\text{-C(O)-N-ди(C}_1\text{-C}_4)\text{алкил}$, $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{алкил-CR}_{20}\text{-C(O)-NH(C}_1\text{-C}_4)\text{алкил}$, $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{алкил-CR}_{20}\text{-C(O)-NH}_2$, в которой R_{20} представляет собой водород или $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{алкил}$.

Более предпочтительно в формулах (Ic), (Id), (Ie), (If), (Ig) и (Ih) по крайней мере два из радикалов R_{201} , R_{202} , R_{203} и R_{204} представляют собой этил, пропил или бутил, а остальные представляют собой метил; или R_{201} и R_{202} или R_{203} и R_{204} совместно со связывающим атомом углерода образуют $\text{C}_5\text{-C}_6$ циклоалкильный радикал, а один из остальных заместителей представляет собой этил, пропил или бутил.

Наиболее предпочтительно, чтобы X представлял собой $\text{CH}_3\text{CH-фенил}$.

Перечисленные выше соединения и их получение описаны в GB 2342649.

Кроме того, подходящими соединениями являются 4-иминовые соединения формулы (III)



G_{11} , G_{12} , G_{13} и G_{14} независимо представляют собой $\text{C}_1\text{-C}_4\text{алкил}$ или G_{11} и G_{12} совместно, а также G_{13} и G_{14} совместно, или G_{11} и G_{12} совместно или G_{13} и G_{14} совместно представляют собой пентаметилен;

G_{15} и G_{16} представляют собой независимо друг от друга водород или $\text{C}_1\text{-C}_4\text{алкил}$;

X имеет определенные выше значения, k составляет 1, 2, 3 или 4,

Y представляет собой O, NR_{302} или, если k равно 1 и R_{301} представляет собой алкил или арил, Y представляет собой дополнительно непосредственную связь;

R_{302} представляет собой H, $\text{C}_1\text{-C}_8\text{алкил}$ или фенил;

Если k равно 1, R_{301} представляет собой H, линейный или разветвленный $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{алкил}$, $\text{C}_3\text{-C}_{18}\text{алкенил}$ или $\text{C}_3\text{-C}_{18}\text{алкинил}$, который может быть незамещенным или замещенным одной или более из следующих групп: OH, $\text{C}_1\text{-C}_8\text{алкоксил}$, карбоксил, $\text{C}_1\text{-C}_8\text{алкоксикарбонил}$; $\text{C}_5\text{-C}_{12}\text{циклоалкил}$ или $\text{C}_5\text{-C}_{12}\text{циклоалкенил}$;

фенил, $\text{C}_7\text{-C}_9\text{фенилалкил}$ или нафтил, который может быть незамещенным или замещенным одной или более из групп: $\text{C}_1\text{-C}_8\text{алкил}$, галоген, OH, $\text{C}_1\text{-C}_8\text{алкоксил}$, карбоксил, $\text{C}_1\text{-C}_8\text{алкоксикарбонил}$; $\text{-C(O)-C}_1\text{-C}_3\text{алкил}$, или ацильная группа альфа, бета-ненасыщенной карбоновой кислоты, содержащей от 3 до 5 атомов углерода, или ароматической карбоновой кислоты, содержащей от 7 до 15 атомов углерода;

$\text{-SO}_3^-\text{Q}^+$, $\text{-PO(O}^-\text{Q}^+)_2$, -CONH_2 или Si(Me)_3 , в которых Q^+ представляет собой H^+ , аммоний или катион щелочного металла;

если k равно 2, R_{301} представляет собой $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{алкилен}$, $\text{C}_3\text{-C}_{18}\text{алкенилен}$ или $\text{C}_3\text{-C}_{18}\text{алкинилен}$, который может быть незамещенным или замещенным одной или более из следующих групп: OH, $\text{C}_1\text{-C}_8\text{алкоксил}$, карбоксил, $\text{C}_1\text{-C}_8\text{алкоксикарбонил}$; или ксилилен, или

R_{301} представляет собой бис-ацильный радикал алифатической дикарбоновой кислоты, содержащей от 2 до 36 атомов углерода, или циклоалифатической или ароматической дикарбоновой кислоты, содержащей от 8 до 14 атомов углерода;

если k равно 3, R_{301} представляет собой трехвалентный радикал алифатической,

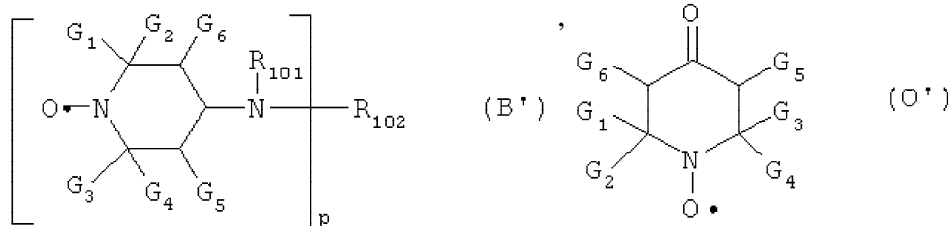
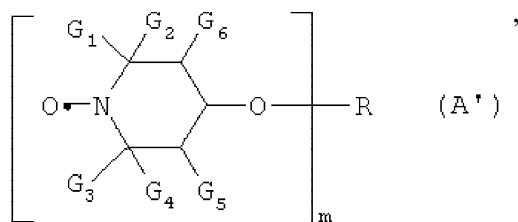
циклоалифатической или ароматической трикарбоновой кислоты;

а если k равно 4, R_{301} представляет собой четырехвалентный радикал алифатической, циклоалифатической или ароматической тетракарбоновой кислоты.

Предпочтительно G_{16} представляет собой водород, а G_{15} представляет собой водород или C_1 - C_4 алкил, конкретно метил, G_{11} и G_{13} представляют собой метил, а G_{12} и G_{14} представляют собой этил или пропил, или G_{11} и G_{12} представляют собой метил, а G_{13} и G_{14} представляют собой этил или пропил.

4-иминовые соединения формулы V можно получить, например, в соответствии со статьей E.G.Rozantsev, A.V.Chudinov, V.D.Sholle.:Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. (9), 2114 (1980), используя реакцию конденсации соответствующего 4-оксонитроксида с гидроксиламином с последующей реакцией OH группы. Соединения описаны в WO 02/100831 (Ciba).

Предпочтение отдается соединениям, в которых структурный элемент формулы (II') имеет формулу A', B' или O':



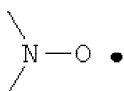
в которой m равно 1, а R представляет собой водород, C_1 - C_{18} алкил, не содержащий или содержащий один или более кислородных атомов, цианоэтил, бензоил, глицидил, одновалентный радикал алифатической карбоновой кислоты, содержащий от 2 до 18 атомов углерода, циклоалифатической карбоновой кислоты, содержащей от 7 до 15 атомов углерода, альфа, бета-ненасыщенной карбоновой кислоты, содержащей от 3 до 5 атомов углерода, или ароматической карбоновой кислоты, содержащей от 7 до 15 атомов углерода;

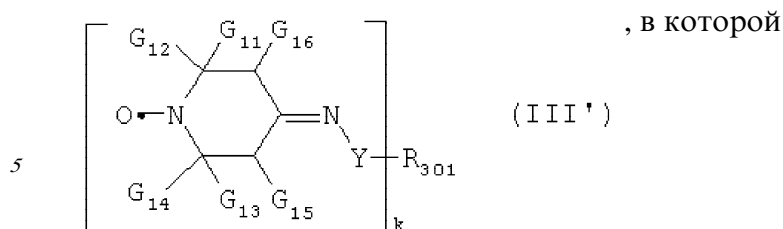
p равно 1, R_{101} представляет собой C_1 - C_{12} алкил, C_5 - C_7 циклоалкил, C_7 - C_8 аралкил, C_2 - C_{18} алканоил, C_3 - C_5 алкеноил или бензоил;

R_{102} представляет собой C_1 - C_{18} алкил, C_5 - C_7 циклоалкил, C_2 - C_8 алкенил, незамещенный или замещенный циано-, карбонильной или карбамидной группой, или глицидил, группа формулы $-CH_2CH(OH)-Z$ или формулы $-CO-Z$ или $-CONH-Z$, в которых Z представляет собой водород, метил или фенил;

G_6 представляет собой водород, а G_5 представляет собой водород или C_1 - C_4 алкил, G_1 и G_3 представляют собой метил, а G_2 и G_4 представляют собой этил или пропил, или G_1 и G_2 представляют собой метил, а G_3 и G_4 представляют собой этил или пропил.

Подходящими являются также соединения, в которых структурный фрагмент имеет формулу (III')





G_{11} , G_{12} , G_{13} и G_{14} независимо представляют собой C_1 - C_4 алкил, или G_{11} и G_{12} совместно, а также G_{13} и G_{14} совместно, или G_{11} и G_{12} совместно, или G_{13} и G_{14} совместно представляют собой пентаметилен;

G_{15} и G_{16} каждый независимо друг от друга представляют собой водород или C_1 - C_4 алкил;

k составляет 1, 2, 3 или 4;

Y представляет собой O , NR_{302} или, в том случае, когда k равно 1, а R_{301} представляет собой алкил или арил, Y дополнительно представляет собой непосредственную связь;

R_{302} представляет собой H , C_1 - C_{18} алкил или фенил;

если k равно 1,

R_{301} представляет собой H , линейный или разветвленный C_1 - C_{18} алкил, C_3 - C_{18} алкенил или C_3 - C_{18} алкинил, который может быть незамещенным или замещенным одной или более из перечисленных групп: OH , C_1 - C_8 алкоксил, карбоксил, C_1 - C_8 алкоксикарбонил;

C_5 - C_{12} циклоалкил или C_5 - C_{12} циклоалкенил; фенил, C_7 - C_9 фенилалкил или нафтил, который может быть незамещенным или замещенным одной или более из следующих групп: C_1 - C_8 алкил, галоген, OH , C_1 - C_8 алкоксил, карбоксил, C_1 - C_8 алкоксикарбонил;

- $C(O)$ - C_1 - C_{36} алкил, или ацильная группа альфа,бета-ненасыщенной карбоновой кислоты, содержащей от 3 до 5 атомов углерода, или ароматической карбоновой кислоты, содержащей от 7 до 15 атомов углерода;

- $SO_3^- Q^+$, $-PO(O^- Q^+)_2$, $-CONH_2$ или $Si(Me)_3$, в которых Q^+ представляет собой H^+ , аммоний или катион щелочного металла;

если k равно 2,

R_{301} представляет собой C_1 - C_{18} алкилен, C_3 - C_{18} алкенилен или C_3 - C_{18} алкинилен, который может быть незамещенным или замещенным одной или более из следующих групп: OH , C_1 - C_8 алкоксил, карбоксил, C_1 - C_8 алкоксикарбонил; или ксилилен; или R_{301} представляет собой бис-ацильный радикал алифатической дикарбоновой кислоты, содержащей от 2 до 36 атомов углерода, или циклоалифатической или ароматической дикарбоновой кислоты, содержащей от 8 до 14 атомов углерода;

если k равно 3, R_{301} представляет собой трехвалентный радикал алифатической, циклоалифатической или ароматической трикарбоновой кислоты; и

если k равно 4, R_{301} представляет собой четырехвалентный радикал алифатической, циклоалифатической или ароматической тетракарбоновой кислоты.

Алкильные радикалы в различных заместителях могут быть линейными или разветвленными. Примерами алкильных групп, содержащих от 1 до 18 атомов углерода, являются метил, этил, пропил, изопропил, бутил, 2-бутил, изобутил, трет-бутил, пентил, 2-пентил, гексил, гептил, октил, 2-этилгексил, трет-октил, нонил, децил, ундецил, додецил, тридецил, тетрадецил, гексадецил и октадецил.

Алкенил, содержащий от 3 до 18 атомов углерода, представляет собой линейный или разветвленный радикал, такой как, например, пропенил, 2-бутенил, 3-бутенил,

изобутенил, н-2,4-пентадиенил, 3-метил-2-бутенил, н-2-октенил, н-2-додеценил, изододеценил, олеил, н-2-октадеценил или н-4-октадеценил. Предпочтительным является алкенил, содержащий от 3 до 12, особенно предпочтительно от 3 до 6 атомов углерода.

Алкинил, содержащий от 3 до 18 атомов углерода, представляет собой линейный или разветвленный радикал, такой как, например, пропинил ($\text{—CH}_2\text{—C}\equiv\text{CH}$), 2-бутинил, 3-бутинил, н-2-октинил или н-2-октадецинил. Предпочтительным является алкинил, содержащий от 3 до 12, особенно предпочтительно от 3 до 6 атомов углерода.

Примерами гидрокси-замещенных алкилов являются гидроксипропил, гидроксibuтил или гидроксигексил.

Примерами галогензамещенных алкилов являются дихлорпропил, монобромбутил или трихлоргексил.

$\text{C}_2\text{—C}_{18}$ алкил, содержащий по крайней мере один атом О, представляет собой, например, $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_3$, $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—CH}_3$ - или $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_3$ -. Предпочтительно он является производным полиэтиленгликоля. Общая формула таких алкилов $\text{—((CH}_2\text{)}_a\text{—O)}_b\text{—H/CH}_3$, в ней а представляет собой число от 1 до 6, а b представляет собой число от 2 до 10.

$\text{C}_2\text{—C}_{18}$ алкил, содержащий по крайней мере одну группу NR_5 , можно описать общей формулой $\text{—((CH}_2\text{)}_a\text{—NR}_5\text{)}_b\text{—H/CH}_3$, в которой а, b и R_5 имеют значения, определенные выше.

$\text{C}_3\text{—C}_{12}$ ииклоалкил обычно представляет собой циклопропил, цикlopентил, метилциклопентил, диметилциклопентил, циклогексил, метилцилогексил или триметилцилогексил.

$\text{C}_6\text{—C}_{10}$ арил представляет собой, например, фенил или нафтил, но также может представлять собой фенил, замещенный $\text{C}_1\text{—C}_4$ алкильной группой, $\text{C}_1\text{—C}_4$ алкоксильной группой, гидрокси-группой, галогеном или нитро-группой. Примерами алкилзамещенных фенилов являются этилбензол, толуол, ксилол и его изомеры, мезитилен или изопропилбензол. Галогензамещенный фенил представляет собой, например, дихлорбензол или бромтолуол.

Алкоксильные заместители обычно представляют собой метоксильную, этоксильную, пропоксильную или бутоксильную группу и соответствующие изомеры.

$\text{C}_7\text{—C}_9$ фенилакил представляет собой бензил, фенилэтил или фенилпропил.

$\text{C}_5\text{—C}_{10}$ гетероарил представляет собой, например, пиррол, пиазол, имидазол, 2,4-диметилпиррол, 1-метилпиррол, тиофен, фуран, фурфураль, индол, кумарон, оксазол, тиазол, изоксазол, изотиазол, триазол, пиридин, альфа-пиколлин, пиридазин, пиазин или пиримидин.

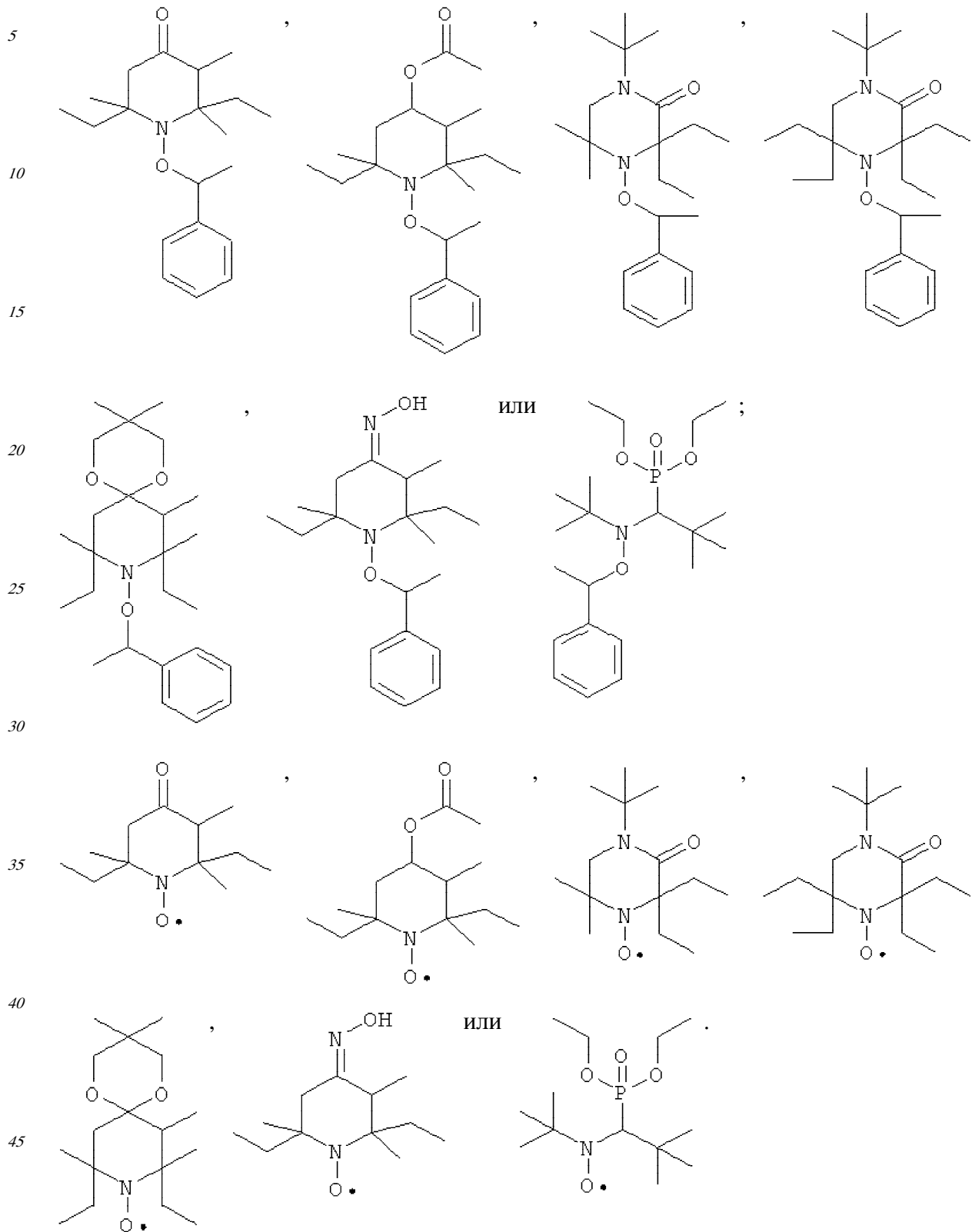
Если R представляет собой одновалентный радикал карбоновой кислоты, примерами служат радикалы ацетил, пропионил, бутирил, валероил, капроил, стеароил, лауроил, акрилоил, метакрилоил, бензоил, циннамоил или бета-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионил.

$\text{C}_1\text{—C}_{18}$ алканоил представляет собой, например, формил, пропионил, бутирил, октаноил, додеканоил, но предпочтительно ацетил, а $\text{C}_3\text{—C}_5$ алкеноил конкретно представляет собой акрилоил.

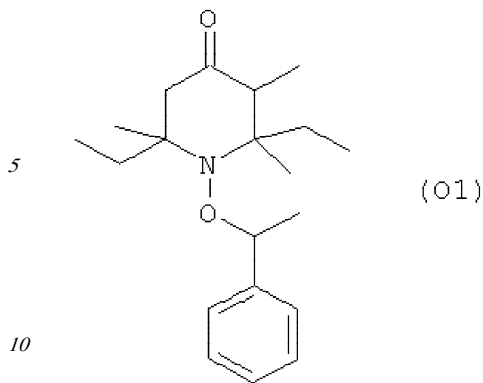
В конкретном процессе полимеризации очень подходящим является способ а). Если применяют способ а), нитроксильный простой эфир в соответствии со структурами, показанными выше, встраивается по связи О-Х. Фрагмент (Е) формулы (I) соответствует фрагменту О-Н, а иницирующий фрагмент (In) соответствует радикалу

на основе группы X с атомом углерода в центре.

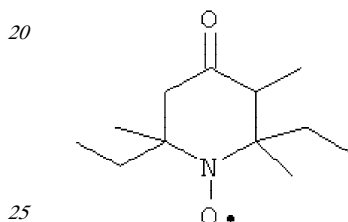
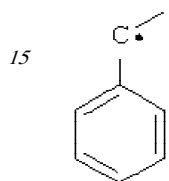
Особенно подходящие нитроксильные простые эфиры и нитроксильные радикалы соответствуют формулам, приведенным ниже:



В очень конкретном предпочтительном варианте изобретения полимеры или сополимеры получают с использованием соединения формулы (O1):



В этом случае инициирующий фрагмент (In) в формуле (I) представляет собой



Если выбирают способ в соответствии с направлением б), инициирующий фрагмент (In) представляет собой радикал, который является производным инициатора свободных радикалов. Инициатор свободных радикалов в способе б) предпочтительно является азо-соединением, пероксидом, сложным перэфиром или гидропероксидом.

Конкретными источниками свободных радикалов являются 2,2'-азобис-изобутиронитрил, 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрил), 2,2'-азобис(2,4-диметилвалеронитрил), 2,2'-азобис(4-метокси-2,4-диметилвалеронитрил), 1,1'-азобис(1-циклогексанкарбонитрил), 2,2'-азобис(изобутирамид)дигидрат, 2-фенилазо-2,4-диметил-4-метоксивалеронитрил, диметил-2,2'-азобис-изобутират, 2-(карбамоилазо)изобутиронитрил, 2,2'-азобис(2,4,4-триметилпентан), 2,2'-азобис(2-метилпропан), 2,2'-азобис(N,N'-диметиленизобутироамидин) или его гидрохлорид, 2,2'-азобис(2-амидинопропан) или его гидрохлорид, 2,2'-азобис{2-метил-N-[1,1-бис(гидроксиметил)этил]пропионамид} или 2,2'-азобис{2-метил-N-[1,1-бис(гидроксиметил)2-гидроксиэтил]пропионамид}; сульфонилпероксид ацетилциклогексана, диизопропилпероксидикарбонат, трет-амил-пернеодеканоат, трет-бутил-пер-неодеканоат, трет-бутил-перпивалат, трет-амилперпивалат, бис(2,4-дихлорбензоил)пероксид, диизононаноилпероксид, дидеканоилпероксид, диоктаноилпероксид, дилауроилпероксид, бис(2-метилбензоил)пероксид, пероксид диянтарной кислоты, диацетилпероксид, дибензоилпероксид, трет-бутилпер-2-этилгексаноат, бис-(4-хлорбензоил)пероксид, трет-бутилперизобутират, трет-бутилпермалеинат, 1,1-бис(трет-бутилперокси)3,5,5-триметилциклогексан, 1,1-бис(трет-бутилперокси)циклогексан, трет-бутилпероксиизопропилкарбонат, трет-бутилперизононаноат, 2,5-диметилгексан-2,5-дibenzoат, трет-бутилперацетат, трет-амилпербензоат, трет-бутилпербензоат, 2,2-бис(трет-бутилперокси)бутан, 2,2-бис(трет-

бутилперокси)пропан, дикумилпероксид, 2,5-диметилгексан-2,5-ди-трет-бутилпероксид, 3-трет-бутилперокси-3-фенилфталид, ди-трет-амилпероксид, альфа, альфа'-бис(трет-бутилпероксиизопропил)бензол, 3,5-бис(трет-бутилперокси)3,5-диметил-1,2-диоксолан, ди-трет-бутилпероксид, 2,5-диметилгексин-2,5-ди-трет-бутилпероксид, 3,3,6,6,9,9-гексаметил-1,2,4,5-тетраоксациклононан, гидропероксид пара-ментана, гидропероксид пинана, моно-альфа-гидропероксид диизопропилбензола, гидропероксид кумола или гидропероксид трет-бутила.

Группа Е не обязательно должна представлять собой стабильный свободный нитроксильный радикал, который связан с полимером или сополимером через атом кислорода. Она может также представлять собой группу, которая получена по реакции замещения или элиминирования присоединенного стабильного свободного нитроксильного радикала.

Для введения другой группы на конце цепи, или чтобы сделать полимер, рост цепи которого прекращен взаимодействием с нитроксильной группой, нереакционно-способным, существуют некоторые возможности для удаления или обмена нитроксида (NO^{*}). Некоторые конкретные примеры приведены ниже.

Нитроксидное окончание цепи можно, например, заменить с применением соединений, которые способны генерировать радикалы при гомолитическом разрыве, например, веществ на основе тетрафенилэтана. Замену нитроксидного окончания цепи проводят путем нагревания полимера в присутствии, например, производного тетрафенилэтана до температуры, при которой осуществляется равновесный обмен между открытым и закрытым окончанием цепи. При этом протекает замена нитроксида на гомолитически расщепленное производное тетрафенилэтана. Такой процесс описан, например, в статье Beyou, E.; Jarroux, N.; Zydowicz, N.; Chaumont, P. *Macromol. Chem. Phys.* 2001, 202, 974-79 (Функциональный обмен концевой группы полистирола, терминированного нитроксидной группой или бромом).

Удаление концевой нитроксидной группы полимерной цепи также можно осуществить с применением цинка в уксусной кислоте, при этом на конце цепи образуется ОН-группа. Такой способ описан в статье Chessa, G.; Scrivanti, A.; Matteoli, U.; Castelvetro, V. *Polymer* 2001, 42, 9347-53 (Синтез трех- и шестилучевого полистирола с использованием «живой»/регулируемой свободно-радикальной полимеризации).

Другая возможность состоит в применении незамещенных соединений, которые трудно подвергнуть гомополимеризации с использованием радикального процесса. Примерами являются такие мономеры, как малеиновый ангидрид, малеимид, н-замещенные малеимиды, сложные эфиры малеиновой кислоты, сложные эфиры фумаровой кислоты, альфа-метилстирол, диалкилфумараты или неактивированные алкены, например изобутен, циклогексен, 1-октен или его изомеры, алкилаллиловые простые эфиры, аллиловые сложные эфиры. Такие ненасыщенные соединения предпочтительно прибавляют к терминированному группой NO^{*} полимеру после того, как мономеры, способные к полимеризации при действии нитроксила, израсходованы или удалены из реакционной смеси. Терминированный группой NO^{*} полимер и нереакционно-способное в полимеризации ненасыщенное соединение нагревают при повышенной температуре, например 100-150°C, в течение времени, достаточного для того, чтобы сделать полимер не способным к дальнейшему росту цепи. Не желая быть связанными конкретной теорией, авторы полагают, что при помощи такой обработки после реакции нереакционно-способными мономерами все или большинство групп NO^{*} отщепляются от полимера, при этом одна или немного

молекул нереакционно-способного ненасыщенного соединения внедряются в окончание полимерной цепи. Конкретные примеры такой функционализации, проводимой после реакции, представлены реакцией малеинового ангидрида и малеимидов при образовании двойной связи, что описано в статье Harth, E.; Hawker, C.J.; Fan, W.; Waymouth, R.M. *Macromolecules* 2001, 34(12), 3856-62 (Функционализация окончания цепи в проходящей при участии нитроксида «живой» свободно-радикальной полимеризации).

Еще одна возможность состоит в применении соединений, которые могут вызвать отрыв групп, находящихся на конце цепи, например, при использовании метакрилатов в свободнорадикальной полимеризации с участием нитроксида. Нитроксидное окончание цепи акрилового полимера можно удалить путем нагревания, например, с избытком метилметакрилата при температуре, при которой протекает равновесная реакция между соединениями с открытой и закрытой цепью. Образование двойной связи на конце цепи и удаление нитроксида можно наблюдать способом, описанным в Cheng, C.; Yang, N.-L. *Polymer Preprints* 2003, 41(1), 1010-11; C.Burguiere, M.-A.Dourges, B.Charieux, J.-P.Vairon. *Macromolecules*, 1999, 32, 3883-3890.

Простой способ элиминирования NO* из полимера, осуществляемый при регулируемой свободнорадикальной полимеризации при посредстве нитроксида, состоит в нагревании до высоких температур после удаления реакционно-способного мономера. Это приводит к образованию полимера, который неактивен в отношении дальнейшей полимеризации при посредстве нитроксида. Не желая ограничиваться конкретными теоретическими объяснениями, полагают, что такая термическая обработка после полимеризации способствует удалению или замене групп NO* в полимере.

Предпочтительно полимер формулы I включает по крайней мере 30 мас.%, более предпочтительно по крайней мере 50 мас.% н-бутилметакрилата и от 0,5 до 50 мас.%, более предпочтительно от 1 до 20 мас.%, полифункционального мономера, который выбирают из группы, включающей пропаргил(мет)акрилат, предпочтительно пропаргилакрилат.

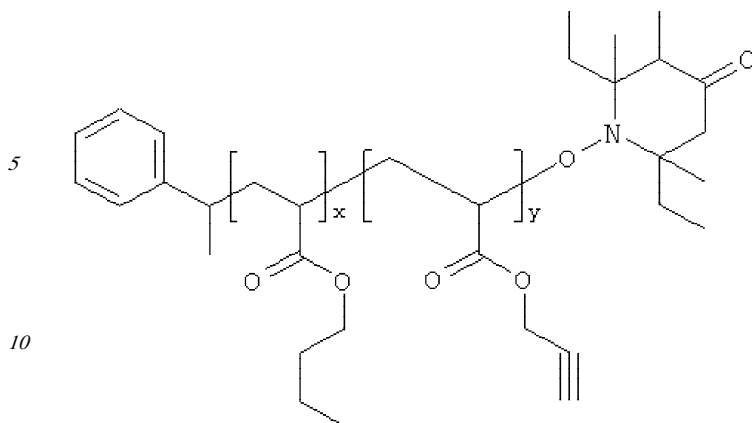
Полимеры в соответствии с настоящим изобретением предпочтительно обладают полидисперсностью от 1,0 до 2.

Применение

Полимеры можно применять в качестве смачивающего вещества для красителей и/или диспергирующей добавки. Кроме того, полимеры можно применять в качестве исходного материала для всех реакций, в которых исходным веществом является алкин(например, процессы Реппе), или в качестве исходного материала для реакций гидросилилирования.

Примеры

Получение поли-(н-бутилакрилат)-со-(пропаргилакрилата)



15 Смесь регулятора полимеризации (1-(1-фенилэтоксид)-2,3,6-триметил-2,6-диэтил-4-оксопиперидин) (см. US 6353107) и н-бутилакрилат помещают в трехгорлую колбу на 250 мл, оборудованную термометром, охлаждающим устройством и магнитной мешалкой, и дважды дегазируют. Полученный прозрачный раствор нагревают в атмосфере азота до 125°C и осуществляют полимеризацию до содержания твердого

20 вещества ~45%. Оставшийся мономер удаляют выпариванием под вакуумом.

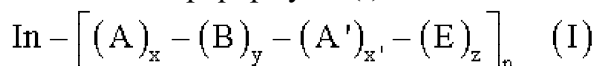
Прибавляют пропаргилакрилат. Прозрачную смесь дважды дегазируют и нагревают в атмосфере азота до 130°C, полимеризацию осуществляют до содержания твердого вещества ~77%. Оставшийся пропаргилакрилат удаляют перегонкой под вакуумом.

25 Получают прозрачную желтоватую вязкую жидкость. Подробно мольные отношения и данные о продуктах приведены в таблице.

	Пример 1	Пример 2	Пример 3
Регулятор полимеризации [г]	5,00	3,05	1,76
н-бутилакрилат [г]	123,20	110,60	123,20
Пропаргилакрилат [г]	32,00	28,70	20,00
Данные о продукте [гельпроникающая хроматография]			
M_n	6800 г/моль	8620 г/моль	9650 г/моль
M_w	9470 г/моль	13 400 г/моль	14060 г/моль
PD	1,39	1,55	1,46

Формула изобретения

40 1. Полимер формулы (I)



полученный при регулируемой свободнорадикальной полимеризации посредством нитроксидов, в которой присутствует избыток акрилата, в приведенной формуле

45 In представляет собой фрагмент инициатора, способствующего запуску реакции полимеризации;

A и A' представляют собой одинаковые или различные мономеры, выбранные из группы, включающей метилакрилат, этилакрилат, этилгексилакрилат, пропилакрилат, циклогексилакрилат, гидроксиэтилакрилат, н-бутилакрилат, стирол, винилпиридин;

50 причем количество незамещенных C₁-C₂₂алкиловых эфиров акриловой кислоты и/или C₁-C₂₂алкиловых эфиров метакриловой кислоты составляет более 30 мас.%, в расчете на общую массу смеси мономеров;

В представляет собой пропаргилакрилат;

Е представляет собой группу, содержащую по крайней мере один стабильный свободный нитроксильный радикал, который связан с полимером или сополимером через атом кислорода; или группу, которая получается по реакции замещения или

элиминирования присоединенного стабильного свободного нитроксильного радикала;

х и х' независимо составляют ноль или число от 5 до 5000;

у представляет собой число от 5 до 5000;

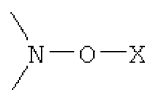
z составляет 1 или число более 1, показывающее среднее число концевых групп Е, присоединенных к последовательности мономеров (А)_х-(В)_у;

предпочтительно z составляет 1;

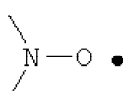
п представляет собой число от 1 до 20, предпочтительно 1.

2. Полимер в соответствии с п.1, который представляет собой гомополимер (х и х' равны нулю) или двухблочный, трехблочный, многоблочный сополимер, градиентный сополимер или веретенообразный сополимер.

3. Полимер в соответствии с п.1, в котором полимер формулы (I) получают а) полимеризацией в присутствии алкоксиаминовых иницирующих/регулирующих соединений, содержащих структурный элемент

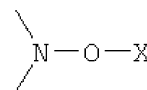


присутствии стабильного нитроксильного свободного радикала, содержащего структурный элемент

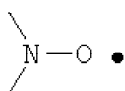


радикалов).

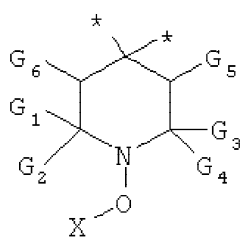
4. Полимер в соответствии с п.3, в котором структурный элемент



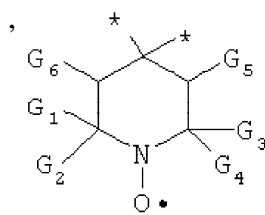
представляет собой структурный элемент формулы (II), а структурный элемент



представляет собой структурный элемент формулы (II')



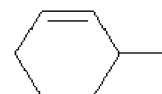
(II)

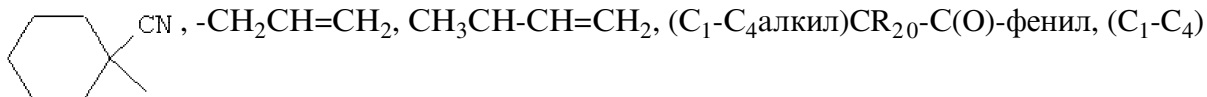


(II')

в которых G₁, G₂, G₃, G₄ независимо представляют собой C₁-C₆алкил, или G₁ и G₂ или G₃ и G₄, или G₁, G₂, G₃ и G₄ вместе образуют C₅-C₁₂циклоалкильную группу;

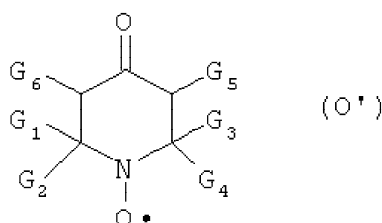
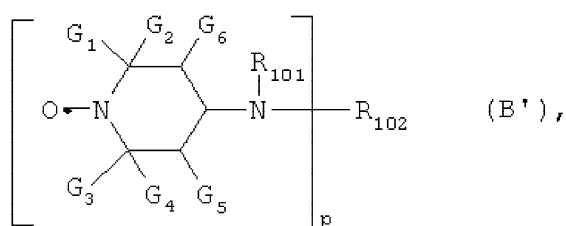
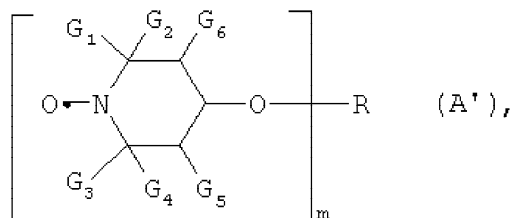
G₅, G₆ независимо представляют собой H, C₁-C₁₈алкил, фенил, нафтил или группу COOC₁-C₁₈алкил; X выбирают из группы, включающей -CH₂-фенил, CH₃CH-фенил, (CH₃)₂C-фенил, (C₅-C₆циклоалкил)₂CCN, (CH₃)₂CCN,





алкил $-\text{CR}_{20}\text{-C(O)-}(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{алкокси}$, $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{алкил } -\text{CR}_{20}\text{-C(O)-}(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{алкил}$,
 $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{алкил } -\text{CR}_{20}\text{-C(O)-N-ди}(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{алкил}$, $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{алкил } -\text{CR}_{20}\text{-C(O)-NH}(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{алкил}$,
 $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{алкил } -\text{CR}_{20}\text{-C(O)-NH}_2$, в этих формулах R_{20} представляет собой H или $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{алкил}$, а * обозначает валентность.

5. Полимер в соответствии с п.1, в котором E соответствует формулам A', B' или O',



в которых m равно 1, R представляет собой водород, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ алкил, который включает или не включает один или более атомов кислорода, цианоэтил, бензоил, глицидил, одновалентный радикал алифатической карбоновой кислоты, содержащий от 2 до 18 атомов углерода, циклоалифатической карбоновой кислоты, содержащей от 7 до 15 атомов углерода, альфа, бета-ненасыщенной карбоновой кислоты, содержащей от 3 до 5 атомов углерода, или ароматической карбоновой кислоты, содержащей от 7 до 15 атомов углерода;

p равно 1;

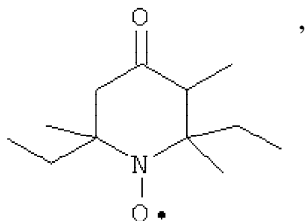
R_{101} представляет собой $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ алкил, $\text{C}_5\text{-C}_7$ циклоалкил, $\text{C}_7\text{-C}_8$ аралкил, $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ алканоил, $\text{C}_3\text{-C}_5$ алкеноил или бензоил;

R_{102} представляет собой $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ алкил, $\text{C}_5\text{-C}_7$ циклоалкил, $\text{C}_2\text{-C}_8$ алкенил, незамещенный или замещенный циано-, карбонильной или карбамидной группой, или представляет собой глицидил, группу формулы $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{-Z}$ или формул $-\text{CO-Z}$ или $-\text{CONH-Z}$, в которой Z представляет собой водород, метил или фенил;

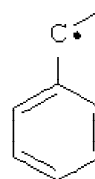
G_6 представляет собой водород, а G_5 представляет собой водород или $\text{C}_1\text{-C}_4$ алкил,

G_1 и G_3 представляют собой метил, а G_2 и G_4 представляют собой этил или пропил, или G_1 и G_2 представляют собой метил, а G_3 и G_4 представляют собой этил или пропил.

6. Полимер в соответствии с п.1, в котором E представляет собой



а иницирующий фрагмент In в формуле (I) представляет собой



7. Применение полимера в соответствии с любым из пп.1-6 в качестве смачивающего и/или диспергирующего вещества для красителей.

8. Применение полимера в соответствии с любым из пп.1-6 в качестве исходного материала для всех реакций, начинающихся с алкина (например процессы Реппе) или в качестве исходного материала для реакций гидросилилирования.