

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2001 -4337

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **26.05.2000**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **04.06.1999**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1999/9907096**

(33) Země priority: **FR**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15.05.2002**
(Věstník č. 5/2002)

(86) PCT číslo: **PCT/FR00/01438**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO00/75207**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 F 293/00

C 08 F 2/38

(71) Přihlašovatel:

RHODIA CHIMIE, Courbevoie Cedex, FR;

(72) Původce:

Destarac Mathias, Paris, FR;

Charmot Dominique, Los Gatos, CA, US;

Zard Samir Z., Gif Sur Yvette, FR;

Franck Xavier, Fresnes en France, FR;

(74) Zástupce:

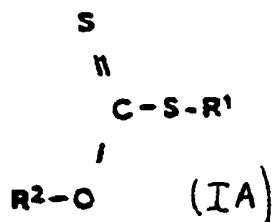
Hakr Eduard Ing., Přístavní 24, Praha 7, 17000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob syntézy polymerů spočívající v řízené
radikálové polymeraci s použitím
halogenovaných xanthátů**

(57) Anotace:

Způsob přípravy polymerů spočívající v kontaktu ethylenově nenasyceného monomeru, zdroje volných radikálů a sloučeniny I obecného vzorce IA, ve kterém substituent R² znamená skupinu, kruh nebo heterocykl substituovaný alespoň atomem fluoru, chloru a/nebo bromu.



CZ 2001 - 4337 A3

**Způsob syntézy polymerů spočívající v řízené
radikálové polymeraci s použitím halogenovaných
xanthátů**

Oblast techniky

Předložený vynález se týká nového způsobu „řízené“ nebo „živé“ radikálové polymerace poskytující blokové kopolymery.

Dosavadní stav techniky

Blokové polymery jsou obvykle připravovány iontovou polymerací. Nevýhodou tohoto typu polymerace je, že umožňuje polymeraci pouze určitých typů nepolárních monomerů, zejména styrenu a butadienu, navíc vyžaduje čisté reakční prostředí a kvůli minimalizaci vedlejších reakcí teploty často nižší než okolní. Výsledkem jsou náročné pracovní podmínky.

Výhodou radikálové polymerace je její snadné provedení, bez dodatečných požadavků na čistotu. Lze ji provádět při normálních nebo vyšších teplotách. Nicméně do této doby neexistovala radikálová polymerace, která by poskytovala blokové polymery.

Nyní byl vyvinut nový způsob radikálové polymerace známé jako „řízená“ nebo „živá“ radikálová polymerace. Řízená radikálová polymerace probíhá přes propagaci makroradikálů. Tyto makroradikály mají velmi krátkou životnost a nevratně rekombinují přes kopulaci nebo dismutaci. Jestliže polymerace probíhá v přítomnosti určitého počtu komonomerů, je změna ve složení směsi v porovnání s životností makroradikálu nekonečně malá, a proto mají řetězce spíše náhodné pořadí monomerních jednotek než blokové.

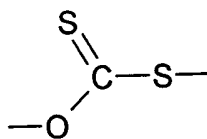
V technikách pro řízenou radikálovou polymeraci vyvinutých v poslední době mohou být tyto mezní oblasti polymerních řetězců reaktivovány jako radikál homolytickým štěpením vazby (např. C-O nebo C-halogen).

Proto má řízená radikálová polymerace následující charakteristické aspekty:

1. v průběhu celé reakce je počet řetězců neměnný,
2. všechny řetězce rostou stejnou rychlostí, čímž vzniká:
 - lineární přírůstek molekulové hmotnosti konverzí
 - omezené rozdělení hmoty,
3. průměrná molekulová hmotnost je řízena molárním poměrem monomeru a prekurzoru řetězce,
4. možnost přípravy blokových kopolymerů.

Řízený charakter je ještě výraznější, jestliže rychlost reaktivace radikálových řetězců je mnohem větší v porovnání s rychlostí růstu řetězců (propagace). Jsou ale případy, kdy toto nelze aplikovat (tzn. rychlost reaktivace radikálových řetězců je větší než nebo srovnatelná s rychlostí propagace) a nelze splnit podmínky 1 a 2, nicméně přesto je možné připravit blokové kopolymery.

V přihlášce vynálezu WO 98/58974 je popisován proces „živé“ radikálové polymerace poskytující blokové kopolymery způsobem, ve kterém nedochází k ozáření UV paprsky a využívajícím xantháty, tzn. sloučeniny mající funkční skupinu vzorce



Tato radikálová polymerace umožňuje připravit blokové polymery za pomoci jakéhokoliv druhu monomeru bez použití zdroje UV paprsků. Získané polymery neobsahují žádné kovové

nečistoty znesnadňující jejich použití. Tyto polymery mají funkcionalizovaný konec řetězce a nízký index polydisperzity, menší než 2, nebo dokonce menší než 1,5.

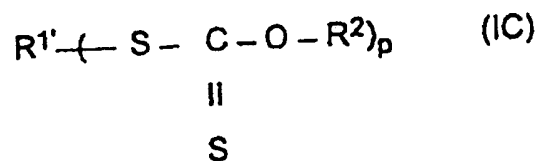
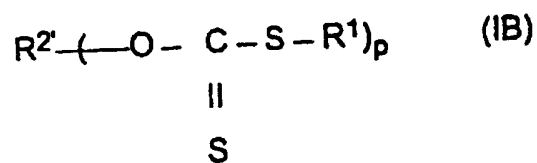
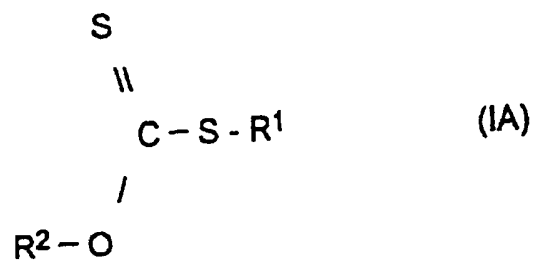
Je proto cílem vynálezu předložit nový způsob polymerace s použitím nových prekurzorů xanthátového typu.

Dalším cílem předloženého vynálezu je poskytnout způsob polymerace využívající prekurzorů xanthátového typu, během něhož jsou dobře regulovány číselně střední molárních hmotnosti M_n výsledných polymerů, tzn. dosáhnout hodnot blížících se teoretickým hodnotám $M_{n\ th}$ zejména na začátku polymerační reakce.

Dalším cílem předloženého vynálezu je poskytnout způsob polymerace, který využívá prekurzorů xanthátového typu k přípravě polymerů a blokových kopolymerů, jejichž index polydisperzity (M_w/M_n) je nízký, tzn. blíží se jedničce.

Vzhledem k výše uvedenému, poskytuje předložený vynález způsob přípravy polymerů vyznačující se uvedením v kontakt:

- alespoň jednoho ethylenově nenasyceného monomeru,
- alespoň jednoho zdroje volných radikálů a
- alespoň jedné sloučeniny (I) obecného vzorce (IA), (IB) nebo (IC):



ve kterém

- substituenty R^2 a $\text{R}^{2'}$ znamenají
 - alkylovou, acylovou, arylovou, alkenovou nebo alkynovou skupinu (i), nebo
 - karbocyklický systém (ii), nasycený nebo nenasycený, případně aromatický, nebo
 - heterocyklický systém (iii), nasycený nebo nenasycený,

Tyto skupiny a cyklické systémy (i), (ii) a (iii) jsou substituovány alespoň jedním atomem fluoru, chloru a/nebo bromu,

- substituenty R^1 a $\text{R}^{1'}$ znamenají
 - alkylovou, acylovou, arylovou, alkenovou nebo alkynovou skupinu (i), případně substituovanou, nebo
 - karbocyklický systém (ii), nasycený nebo nenasycený, případně substituovaný nebo aromatický, nebo

- heterocyklický systém (iii), nasycený nebo nenasycený, případně substituovaný, přičemž tyto skupiny a cyklické systémy (i), (ii) a (iii) mohou být substituovány substituovanými fenylovými skupinami, substituovanými aromatickými skupinami, nebo: alkoxykarbonylová nebo aryloxykarbonylová skupina (-COOR), karboxyskupina (-COOH), acyloxyskupina (-O₂CR), karbamoylová skupina (-CONR₂), kyanoskupina (-CN), alkylkarbonylová, alkylarylkarbonylová, arylkarbonylová a arylalkylkarbonylová skupina, ftalimidoskupina, maleimidoskupina, sukcinimidoskupina, amidinoskupina, guanidimoskupina, hydroxylová skupina (-OH), aminoskupina (-NR₂), halogen, allylová skupina, epoxyskupina, alkoxyskupina (-OR), S-alkylové nebo S-arylové skupiny, skupiny mající hydrofilní nebo iontový charakter, např. soli vytvořené z alkalických kovů a karboxylových kyselin, soli vytvořené z alkalických kovů a kyseliny sulfonové, řetězce na bázi polyalkylenoxidu (PEO, PPO), nebo kationové substituenty (kvarterní amoniové soli)),
R znamená alkylovou nebo arylovou skupinu, nebo
- polymerní řetězec,

- p nabývá hodnot 2 až 10.

Způsob podle předloženého vynálezu spočívá v kontaktu zdroje volných radikálů, ethylenově nenasyceného monomeru a sloučeniny (I) obecného vzorce (IA), (IB) nebo (IC).

Tato sloučenina (I) nese xanthátovou funkční skupinu. Podle základních charakteristik předloženého vynálezu nese xanthátová funkční skupina substituenty R² nebo R^{2'}, které

musejí být substituovány alespoň jedním atomem fluoru, chloru a/nebo bromu. Substituenty R^2 a $R^{2'}$ jsou výhodně substituovaných alespoň jedním atomem fluoru, ještě výhodněji pouze atomy fluoru.

V rámci jednoho výhodného provedení znamená substituent R^2 skupinu obecného vzorce $-CH_2R'^5$, ve které substituent R'^5 znamená alkylovou skupinu substituovanou alespoň jedním atomem fluoru, chloru a/nebo bromu. V rámci dalšího provedení zahrnují výhodné substituenty R^2 následující skupiny:

- CH_2CF_3 ,
- $CH_2CF_2CF_2CF_3$,
- $CH_2CH_2C_6F_{13}$,

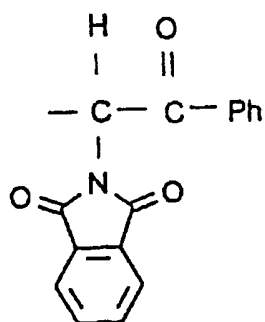
Podle dalšího výhodného provedení znamená substituent R^2 skupinu $CH(CF_3)_2$.

Substituent R^1 ve vzorcích (IA) a (IB) výhodně znamená:

- skupinu obecného vzorce $CR'^1R'^2R'^3$, ve které:
 - substituenty R'^1 , R'^2 a R'^3 znamenají skupiny (i), (ii) nebo (iii) s výše uvedeným významem, nebo
 - substituent $R'^1 = R'^2 =$ atom vodíku a R'^3 je arylová, alkenová nebo alkynová skupina,
- nebo skupina obecného vzorce $-COR'^4$, ve které substituent R'^4 znamená skupinu (i), (ii) nebo (iii) s výše uvedeným významem.

Nejzajímavější výsledky byly dosaženy se sloučeninou (I), když substituent R^1 byl skupina vybraná z:

- $CH(CH_3)(CO_2Et)$
- $CH(CH_3)(C_6H_5)$
- $CH(CO_2Et)_2$
- $C(CH_3)(CO_2Et)(S-C_6H_5)$
- $CH(CH_3)_2(C_6H_5)$



- , ve kterých Et znamená ethylovou skupinu a Ph znamená fenylovou skupinu.

Substituenty R^1 a R'^1 mohou také znamenat polymerní řetězec vytvořený při radikálové nebo iontové polymeraci nebo při polykondenzaci. Výhodné sloučeniny obecného vzorce (IC) zahrnují ty, ve kterých substituent R'^1 znamená skupinu $-\text{CH}_2\text{-fenyl-CH}_2\text{-}$ nebo skupinu $-\text{CHCH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CHCH}_3\text{-}$.

Ve výhodném provedení předloženého vynálezu je při polymeraci využívána sloučenina (I) obecného vzorce (IA).

Výhodné sloučeniny obecného vzorce (IA) zahrnují

ethyl-*a*-(*O*-heptafluorbutylxanthyl)propionát

($R^1 = \text{CHCH}_3(\text{CO}_2\text{Et})$, $R^2 = \text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$),

ethyl-*a*-(*O*-trifluorethylxanthyl)propionát

($R^1 = \text{CHCH}_3(\text{CO}_2\text{Et})$, $R^2 = \text{CH}_2\text{CF}_3$) a

ethylethyl-*a*-(*O*-tridekafluoroktanylxanthyl)propionát

($R^1 = \text{CHCH}_3(\text{CO}_2\text{Et})$, $R^2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$).

Sloučeniny obecných vzorců (IA), (IB) a (IC) jsou snadno dostupné. Zejména mohou být připraveny reakcí alkoholu $R^2\text{OH}$ s CS_2 (v přítomnosti např. NaH), čímž vznikne xanthát $\text{R}^2\text{O}(\text{C}=\text{S})\text{S}^- \text{Na}^+$. Tento xanthát se pak podrobí reakci s alkylhalogenidem R^1X ($\text{X} = \text{halogen}$), čímž se získá halogenovaný xanthát: $\text{R}^2\text{O}(\text{C}=\text{S})-\text{SR}^1$.

Ve způsobu podle předloženého vynálezu je zdroj radikálů obecně iniciátor radikálové polymerace. Nicméně pro určité monomery, např. styren, je tepelná iniciace dostačující k vytvoření volných radikálů.

V prvním případě může být iniciátor radikálové polymerace vybrán ze standardních iniciátorů používaných při radikálové polymeraci, např. jeden z následujících iniciátorů:

- hydroperoxydy, např.:

terc-butylhydroperoxid, kumenhydroperoxid, terc-butylperoxyacetát, terc-butylperoxybenzoát, terc-butylperoxyoktoát, terc-butylperoxyneodekanoát, terc-butylperoxyizobutarát, lauroylperoxid, terc-amylperoxypivalát, terc-butylperoxy-pivalát, dikumylperoxid, benzoylperoxid, kalium-persulfát, amonium-persulfát,

- azosloučeniny, např.:

2-2'-azobis(izobutyronitril),
 2,2'-azobis(2-butannitril), 4,4'-azobis(4-pentanová kyselina), 1,1'-azobis(cyklohexankarbonitril),
 2-(terc-butylazo)-2-kyanopropan, 2,2'-azobis[2-methyl-N-(1,1)-bis(hydroxymethyl)-2-hydroxyethyl]propionamid, 2,2'-azobis(2-methyl-N-hydroxyethyl]propionamid, 2,2'-azobis(N,N'-dimethylenizobutyramidin)dichlorid, 2,2'-azobis(2-amidinopropan)dichlorid, 2,2'-azobis(N,N'-dimethylenizobutyramid), 2,2'-azobis(2-methyl-N-[1,1-bis(hydroxymethyl)-2-hydroxyethyl]propionamid), 2,2'-azobis(2-methyl-N-[1,1-bis(hydroxymethyl)ethyl]propionamid), 2,2'-azobis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)propionamid], 2,2'-azobis(izobutyramid)di-hydrát.

- oxidoredukční systém zahrnující kombinace, např.:

- směsi hydroperoxidu, alkylperoxidu, perestery, perkarbonáty atd.,

a jakékoliv soli železa, soli titanu, formaldehyd-sulfoxylát zinečnatý, nebo formaldehyd-sulfoxylát sodný a redukující cukry,

- persulfáty, perboráty, nebo perchloráty alkalických kovů nebo amonia, spolu s bisulfitem alkalického kovu, např. pyrosulfit sodný, a redukující cukry
- persulfát alkalického kovu spolu s arylfosfinovou kyselinou, např. benzenfosfonová kyselina a podobné sloučeniny, a redukující cukry.

Množství iniciátoru, které má být použito, je obecně vypočteno tak, aby množství vytvořených radikálů, jako poměr k množství sloučeniny (II), bylo nanejvýš 20 mol%, výhodně nanejvýš 5%.

Detailněji jsou ve způsobu podle předloženého vynálezu ethylenově nenasycené monomery vybrány ze styrenu nebo jeho derivátů, butadienu, chloroprenu, esterů (meth)akrylové kyseliny, vinylesterů a vinylnitrilů.

Estery (meth)akrylové kyseliny označují estery akrylové a methakrylové kyseliny s hydrogenovanými nebo fluorovanými alkoholy s 1 až 12 atomy uhlíku, výhodně alkoholy s 1 až 8 atomy uhlíku. Z výše uvedeného typu sloučenin mohou být připraveny sloučeniny: methyl-akrylát, ethyl-akrylát, propyl-akrylát, *n*-butyl-akrylát, izobutyl-akrylát, 2-ethylhexyl-akrylát, *terc*-butyl-akrylát, methyl-methakrylát, ethyl-methakrylát, *n*-butyl-methakrylát, izobutyl-methakrylát.

Detailně mají vinylnitrily 3 až 12 atomů uhlíku, např. akrylonitril a methakrylonitril.

Mělo by být uvedeno, že styren může být částečně nebo zcela nahrazen deriváty, např. α -methylstyren nebo vinyltoluen.

Konkrétně jiné ethylenově nenasycené monomery, které mohou být používány samotné nebo jako směsi, nebo které mohou být kopolymerovány s výše uvedenými monomery, zahrnují:

- vinylestery karboxylové kyseliny, např. vinylacetát, vinyl Versatate®, vinyl-propionát,
- vinylhalogenidy,
- ethylenové, nenasycené mono- a dikarboxylové kyseliny, např. akrylová, methakrylová, itakonová, maleinová a fumarová kyselina a monoalkylestery dikarboxylových kyselin výše uvedeného typu s alkanoly mající s výhodou 1 až 4 atomy uhlíku a jejich *N*-substituované deriváty
- amidy nenasycených karboxylových kyselin, např. akrylamid, methakrylamid, *N*-methylolakrylamid nebo methakrylamid, *N*-alkylakrylamidy.
- ethylenové monomery obsahující sulfonovou kyselinu a jejich soli s alkalickými kovy nebo amoniakem, např. vinylsulfonová, vinylbenzensulfonová, α -akrylamidomethylpropansulfonová kyselina a 2-sulfoethylen-methakrylát,
- amidy vinylaminu, zejména vinylformamid nebo vinylacetamid,
- nenasycené ethylenové monomery obsahující sekundární, terciární nebo kvarterní aminoskupinu, nebo heterocyklickou skupinu obsahující dusík, např. vinylpyridiny, vinylimidazol, aminoalkyl-(meth)akryláty a aminoalkyl-(meth)akrylamidy, např. dimethylaminoethyl-akrylát, dimethylaminoethyl-methakrylát, di-*terc*-butylaminoethyl-akrylát, di-*terc*-butylaminoethyl-methakrylát, dimethylaminomethylakrylamid nebo dimethylamino-methylmethakrylamid. Je také možné použít monomery na bázi zwitterionu, např. sulfopropyl(dimethyl)aminopropyl-akrylát.

K přípravě polyvinylaminů jsou jako ethylenově nenasycené monomery výhodně používány amidy vinylaminu, např. vinylformamid nebo vinylacetamid. Získaný polymer je pak hydrolyzován za kyselého nebo zásaditého pH.

K přípravě polyvinylalkoholů jsou jako ethylenově nenasycené monomery výhodně používány vinylestery karboxylové kyseliny, např. vinyl-acetát. Získaný polymer je pak hydrolyzován za kyselého nebo zásaditého pH.

Typy a množství polymerovatelných monomerů používaných podle předloženého vynálezu mohou být různé v závislosti na konečných aplikacích, pro které byl polymer určen. Tyto obměny jsou v dosavadní technice známé a mohou být snadno stanoveny odborným pracovníkem.

Lze provést polymeraci blokovou, v roztoku nebo emulzi. Výhodně je polymerace provedena v emulzi.

Způsob je výhodně proveden polokontinuálně.

Teplota se může pohybovat od pokojové až po teplotu 150°C v závislosti na charakteru používaného monomeru.

Okamžitý obsah polymeru jako poměr okamžitého množství monomeru a polymeru během polymerace se obecně pohybuje mezi 50 až 90 hmotn.%, výhodně mezi 75 až 99 hmotn.%, ještě výhodněji mezi 90 až 99 hmotn.%. Tento obsah je udržován známým způsobem, tzn. regulací teploty, mírou přídavku reaktantů a případně iniciátoru polymerace.

Způsob se obecně provádí bez přítomnosti jakéhokoliv zdroje UV paprsků.

Způsob podle předloženého vynálezu má výhodu spočívající v umožnění regulace číselně střední molekulové hmotnosti M_n polymerů. Tím se tyto hmotnosti M_n blíží teoretickým hodnotám $M_{n\ th}$, přičemž $M_{n\ th}$ se vypočítá podle následující vzorce

$$M_{n \text{ th}} = \frac{[M]_0}{[P]_0} \frac{X}{100} M_0$$

ve kterém:

$[M]_0$ znamená počáteční molární koncentraci monomeru

$[P]_0$ znamená počáteční koncentraci prekurzoru

X znamená konverzi monomeru vyjádřenou v procentech

M_0 znamená molární hmotnost monomeru (g/mol)

Podle předloženého vynálezu je regulace M_n zejména patrná na začátku polymerace.

Navíc způsob polymerace podle předloženého vynálezu vede k polymerům s nízkým indexem polydisperzity ($I_p = M_w/M_n$, kde M_w znamená váhově střední molekulovou hmotnost) blížíci se jedničce.

Proto také předložený vynález poskytuje polymery dostupné způsobem, který zahrnuje uvedení alespoň jednoho ethylenově nenasyčeného monomeru v kontakt s alespoň jedním zdrojem volných radikálů a alespoň jednou sloučeninou obecného vzorce (IA), (IB) nebo (IC).

Polymery mají obecně index polydisperzity nanejvýš 2, výhodně nanejvýš 1,5.

Vynález také poskytuje způsob přípravy víceblokových polymerů, ve kterých je provedení výše popsaného způsobu polymerace opakováno alespoň jednou, za použití:

- různých monomerů, v porovnání s předchozím provedením, a
- polymeru z předchozího provedení označovaného jako prekurzorový polymer místo sloučeniny (I) obecného vzorce (IA), (IB) nebo (IC).

Proto celý způsob syntézy blokového polymeru podle předloženého vynálezu spočívá v:

- 1) syntéze prekurzorového polymeru zahrnující uvedení v kontakt ethylenově nenasyceného monomeru, zdroje volných radikálů a sloučeniny obecného vzorce (IA), (IB) nebo (IC),
- 2) použití prekurzorového polymeru získaného v kroku (1) k přípravě dvojblokového polymeru zahrnující uvedení tohoto prekurzorového polymeru v kontakt s novým ethylenově nenasyceným monomerm a zdrojem volných radikálů.

Tento krok (2) může být s novými monomery opakován po takovou dobu, která je potřebná k přípravě nových bloků a získání víceblokového polymeru.

Jestliže je provedení opakováno jednou, bude získán trojblokový polymer. Jestliže je proces opakován dvakrát bude získán „čtyřblokový“ polymer, atd. Proto je s každým dalším provedením získán blokový polymer mající další polymerní blok.

Proto způsob přípravy víceblokových polymerů spočívá v použití polymeru získaného v předchozím kroku k přípravě dalšího bloku polymeru zahrnující uvedení v kontakt s novým monomerm, přičemž tento proces může být opakován po takovou dobu, která je potřebná k přípravě víceblokového polymeru.

Sloučeniny obecného vzorce (IB) a (IC) jsou obzvláště zajímavé, jelikož umožňují polymernímu řetězci růst alespoň ze dvou aktivních míst. S takovými sloučeninami je možné vylepšit jednotlivé kroky polymerace za účelem přípravy kopolymeru o n blocích. To znamená, pokud v obecném vzorci (IB) nebo (IC) je hodnota p rovna dvěma, je první blok připraven polymerací monomeru M_1 v přítomnosti sloučeniny obecného vzorce (IB) nebo (IC). Tento první blok pak může růst z každé své mezní oblasti polymerací druhého monomeru M_2 . Tím je získán tříblokový kopolymer, který může sám růst

z každé své mezní oblasti polymerací třetího monomeru M3. Tím je pouze ve třech krocích získán „pětiblokový“ kopolymer. Jestliže p je větší než dvě, může proces poskytnout homopolymery nebo blokové kopolymery s rozvětvenou nebo mimořádně rozvětvenou strukturou.

Jestliže je požadováno, aby připravené blokové polymery byly homogenní a neměly gradient složení, a jestliže všechny následné polymerace jsou prováděny ve stejném reaktoru, je podle předloženého způsobu přípravy víceblokových polymerů nezbytné, aby všechny monomery používané v jednom kroku zreagovaly před začátkem polymerace dalšího kroku, např. před zavedením nových monomerů.

Stejně jako způsob polymerace monoblokových polymerů, má tento způsob polymerace blokových polymerů výhodu spočívající v tom, že vede k blokovým polymerům majícím nízký index polydisperzity. Dále také umožňuje regulaci molekulové hmotnosti blokových polymerů.

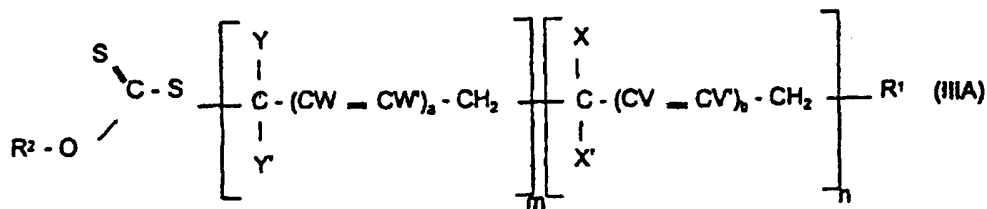
V důsledku toho předložený vynález poskytuje blokové polymery dostupné podle předchozího způsobu.

Tyto blokové polymery mají obecně index polydisperzity nanejvýš 2, výhodně nanejvýš 1,5.

Detailně poskytuje předložený vynález blokové polymery, které mají alespoň dva polymerní bloky vybrané z následujících dvojic:

- polystyren/polymethyl-akrylát,
- polystyren/polyethyl-akrylát,
- polystyren/poly-terc-butyl-akrylát,
- polyethyl-akrylát/polyvinyl-acetát,
- polybutyl-akrylát/polyvinyl-acetát,
- poly-terc-butyl-akrylát/polyvinyl-acetát.

Pokud je používáno mimo jiné sloučenin obecného vzorce (IA), mají vzniklé blokové polymery strukturu následujícího typu:



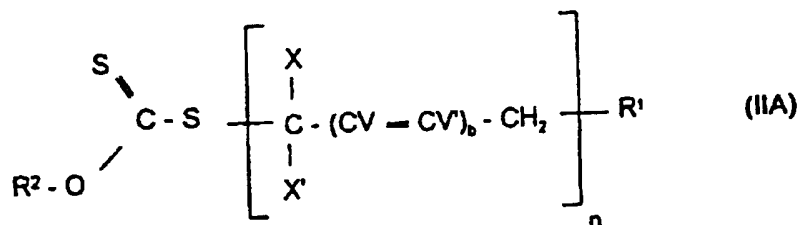
ve které:

- substituenty R^2 , R^1 mají výše uvedený význam,
- V , V' , W a W' jsou stejné nebo různé a znamenají atom vodíku, alkylovou skupinu nebo halogen,
- X , X' , Y a Y' jsou stejné nebo rozdílné a znamenají atom vodíku, halogen, nebo skupiny R^3 , OR^3 , O_2COR^3 , NHCOH , OH , NH_2 , NHR^3 , $\text{N}(\text{R}^3)_2$, $(\text{R}^3)_2\text{N}^+\text{O}^-$, NHCOR^3 , CO_2H , CO_2R^3 , CN , CONH_2 , CONHR^3 nebo CONR^3_2 , ve kterých substituent R^3 je vybrán z alkylové, arylové, aralkylové, alkarylové, alkenové nebo organosilylové skupiny, případně perfluorované a případně substituované jednou nebo více karboxyskupinami, epoxyskupinami, hydroxylovými skupinami, alkoxykupinami, aminoskupinami, halogeny nebo sulfonovými skupinami,
- a a b jsou stejné nebo různé a nabývají hodnot 0 nebo 1,
- m a n jsou stejné nebo různé a jsou větší než nebo rovné 1, a pokud jeden z nich je větší než 1, pak opakující se jednotky jsou stejné nebo různé.

Tyto blokové polymery jsou výsledkem uvedení v kontakt

- ethylenově nenasyceného monomeru obecného vzorce CYY' ($= \text{CW} - \text{CW}'$) $_b = \text{CH}_2$,

- prekurzorového polymeru obecného vzorce (IIA)



- zdroje volných radikálů.

Polymer (IIA) je výsledkem uvedení v kontakt ethylenově nenasyceného monomeru obecného vzorce $\text{CXX}' (= \text{CV} - \text{CV}')_a = \text{CH}_2$, sloučeniny (I) obecného vzorce (IA) a zdroje volných radikálů.

Ve vzorci (IIA) je n výhodně větší než nebo rovné 6.

Detailně jsou výhodné sloučeniny (IIA) homopolymery styrenu ($Y' = \text{H}$, $Y = \text{C}_6\text{H}_5$, $b = 0$), methyl-akrylátu ($Y' = \text{H}$, $Y = \text{COOMe}$, $b = 0$), ethyl-akrylátu ($Y' = \text{H}$, $Y = \text{COOEt}$, $b = 0$), butyl-akrylátu ($Y' = \text{H}$, $Y = \text{COOBu}$, $b = 0$), terc-butyl-akrylátu ($Y' = \text{H}$, $Y = \text{COOtBu}$, $b = 0$), vinyl-acetátu ($Y' = \text{H}$, $Y = \text{OCOMe}$, $b = 0$), akrylové kyseliny ($Y' = \text{H}$, $Y = \text{COOH}$, $b = 0$), přičemž

- substituent $\text{R}^1 = \text{CHCH}_3(\text{CO}_2\text{Et})$, $\text{CH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$ nebo $\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ a
- substituent $\text{R}^2 = -\text{CH}_2\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ nebo $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$.

Níže uvedené příklady mají ilustrovat předložený vynález, nikoliv omezovat jeho rozsah.

Na obrázku 1 je zobrazena křivka M_n a M_w/M_n jako funkce míry přeměny monomeru na bázi ethyl-akrylátu při použití xanthátu podle předloženého vynálezu a xanthátu podle dosavadní techniky.

Na obrázku 2 je zobrazena křivka M_n a M_w/M_n jako funkce míry přeměny monomeru na bázi styrenu při použití xanthátu

podle předloženého vynálezu a xanthátu podle dosavadní techniky.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Syntéza prekurzorů obecného vzorce (IA) (xanthátů)

Příklad 1.1

Syntéza prekurzoru, ethyl-a-(O-hetpafluorbutylxanthyl)propionátu (A)

Heptafluorbutanol (1 g, 5 mmol) byl rozpuštěn ve skleněné baňce v 10 ml DMF (*N,N*-dimethylformamid), poté byl přidán CS₂ (0,6 ml, 10 mmol). Roztok byl ochlazen na teplotu 0°C, poté bylo přidáno 0,24 g (5 mmol) NaH. Po 1 hodině míchání při teplotě 0°C bylo přidáno 0,6 ml (4,5 mmol) ethyl-2-brompropionátu. Roztok byl míchán po dobu 1 hodiny při teplotě 0°C, pak byl před zředěním ethyletherem míchán 2 hodiny při pokojové teplotě. Následně byla směs promývána vodou a solankou. Organická fáze byla koncentrována za vakua a surový produkt byl chromatografován na sloupci silikagelu v mobilní fázi heptany:ethylacetát (9:1). Bylo izolováno 1,5 g (88% výtěžek) produktu A.

Příklad 1.2

Syntéza prekurzoru, ethyl-a-(O-trifluorethylxanthyl)propionátu (B)

Trifluorethanol (2 g, 20 mmol) byl rozpuštěn ve skleněné baňce v 40 ml DMF, poté byl přidán CS₂ (2,4 ml, 40 mmol).

Roztok byl ochlazen na teplotu 0°C, poté bylo přidáno 0,96 g (20 mmol) NaH. Po 1 hodině míchání při teplotě 0°C bylo přidáno 2,34 ml (18 mmol) ethyl-2-brompropionátu. Roztok byl míchán po dobu 1 hodiny při teplotě 0°C, pak byl před zředěním ethyletherem míchán 2 hodiny při pokojové teplotě. Následně byla směs promývána vodou a solankou. Organická fáze byla koncentrována za vakua a surový produkt byl chromatografován na sloupci silikagelu v mobilní fázi heptany:ethylacetát (9:1). Bylo izolováno 3,4 g (69% výtěžek) xanthátu B.

Příklad 1.3

Syntéza prekurzoru, ethyl-a-(O-tridekafluoroktanyl-xanthyl)propionátu (C)

Tridekafluoroktanol (1,1 ml, 5 mmol) byl rozpuštěn ve skleněné baňce v 10 ml DMF, poté byl přidán CS₂ (0,6 ml, 10 mmol). Roztok byl ochlazen na teplotu 0°C, poté bylo přidáno 0,24 g (5 mmol) NaH. Po 1 hodině míchání při teplotě 0°C bylo přidáno 0,6 ml (4,5 mmol) ethyl-2-brompropionátu. Roztok byl míchán po dobu 1 hodiny při teplotě 0°C, pak byl před zředěním ethyletherem míchán 2 hodiny při pokojové teplotě. Následně byla směs promývána vodou a solankou. Organická fáze byla koncentrována za vakua a surový produkt byl chromatografován na sloupci silikagelu v mobilní fázi heptany:ethylacetát (9:1). Bylo izolováno 2,27 g (93% výtěžek) xanthátu C.

Příklad 2

Syntéza polymerů (homopolymerů)

Tyto příklady ukazují, že radikálová polymerace je řízena díky xanthátům podle předloženého vynálezu.

V příkladech uvedených níže jsou polymery analyzovány GPC s THF jako elučním činidlem; M_n je vyjádřeno v ekvivalentech polystyrenu (g/mol).

Příklad 2.1

Homopolymerace ethyl-akrylátu v přítomnosti sloučeniny B

- 0,02 mmol azobisisobutyronitrilu (AIBN) (3,38 mg),
- 54,9 mmol ethyl-akrylátu (5,5 g)
- 0,69 mmol xanthátu B (0,19 g)
- 5,97 cm³ toluenu (5,17 g).

bylo vloženo do skleněné baňky.

Vzniklý roztok byl rozdělen do osmi frakcí rozdělených do stejného množství Cariových trubic. Trubice byly spojeny se zdrojem vakua a ponořeny do tekutého dusíku, a poté byly obsahy každé trubice podrobeny třem cyklům zahrnujícím „zmrazení, vakuaci a vystoupaní teploty zpět na pokojovou“ za účelem odplynění trubic. Pak byly vakuově uzavřeny. Po navrácení zpět na pokojovou teplotu byly trubice ponořeny do předem ohřáté (80°C) olejové lázně. Z této olejové lázně byly odebírány za sebou v pravidelných intervalech (t) a ponořeny do tekutého dusíku tak, aby polymerace byla ukončena a obsah trubice mohl být analyzován.

Polymer byl po otevření trubic vyjmut, a poté byl odpařeny stopy zbylého monomeru.

Pak byla provedena analýza:

- konverze prekurzoru pomocí GPC (UV detekce) a
- konverze monomeru vážkovou analýzou.

Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1 a obrázku 1.

Tabulka 1

| Test | t (min) | Konverze monomeru (%) | Konverze prekurzoru (%) | M_n | M_w/M_n |
|------|---------|-----------------------|-------------------------|-------|-----------|
| 1 | 5 | <1 | | | |
| 2 | 15 | 4,2 | 36,3 | 2790 | 1,98 |
| 3 | 20 | 11 | 72,6 | 2940 | 2,00 |
| 4 | 25 | 25,7 | 73,4 | 3600 | 1,81 |
| 5 | 35 | 46,4 | 92 | 5115 | 1,58 |
| 6 | 53 | 84,1 | >99 | 6756 | 1,52 |
| 7 | 80 | 89,9 | >99 | 7716 | 1,43 |
| 8 | 140 | 91,8 | >99 | 7946 | 1,42 |

Na obrázku 1 jsou srovnány výsledky získané s xanthátem B a ethyl-a-(O-ethylxanthyl)propionátem ($R^2 = \text{ethyl}$) za stejných podmínek, tzn. počátečních molárních koncentrací a teploty.

Bylo zjištěno, že hodnota M_n je lépe regulována s xanthátem B. Hodnota se přibližuje teoretické hodnotě ($M_{n\text{ th}}$) ze začátku polymerace na rozdíl od případu polymerace s xanthátem podle dosavadní stavu techniky (ethyl-a-(O-ethylxanthyl)propionát).

Navíc hodnota M_w/M_n se rapidně blížila k jedničce v případě xanthátu B, kdežto pro xanthát podle dosavadní techniky (ethyl-a-(O-ethylxanthyl)propionát) zůstávala neměnná při 1,6.

Příklad 2.2

Homopolymerace ethyl-akrylátu v přítomnosti sloučeniny C

Z roztoku sestávajícího se z 3,9 mg AIBN a 7,5 ml ethyl-akrylátu bylo odebráno 1,08 ml. Tato frakce byla přidána do

68,1 mg (0,126 mmol) xanthátu C v Cariově trubici, která byla odplyněna a vakuově uzavřena. Reakce probíhala 21 hodin při teplotě 80°C.

- Konverze monomeru byla 95%,
- konverze xanthátu byla 100%,
- hodnota M_n byla 9400 g/mol,
- hodnota M_w/M_n byla 1,48.

Bylo zjištěno, že při velké míře přeměny je hodnota indexu polymerace nízká a blíží se jedničce.

Příklad 2.3

Homopolymerace ethyl-akrylátu v přítomnosti sloučeniny A

- 0,01 mmol AIBN (1,69 mg)
- 31,9 mmol ethyl-akrylátu (3,192 g)
- 0,4 mmol xanthátu A (0,15 g)
- 3,47 cm³ toluenu (3 g)

bylo zavedeno do skleněné baňky.

Bylo připraveno pět trubic, které byly vakuově uzavřeny podobným způsobem jako v příkladu 2.1. Analýzy byly prováděny také stejným způsobem.

Výsledky jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2

| Test | t (min) | Konverze monomeru (%) | Konverze prekurzoru (%) | M_n | M_w/M_n |
|------|---------|-----------------------|-------------------------|-------|-----------|
| 1 | 15 | <1 | | | |
| 2 | 25 | 11,3 | 42,6 | 3603 | 1,76 |
| 3 | 35 | 24,7 | 70,4 | 4590 | 1,62 |
| 4 | 45 | 45,3 | 93,9 | 5934 | 1,55 |
| 5 | 90 | 81,8 | >99 | 8380 | 1,41 |

Bylo zjištěno, že při velké míře přeměny jsou hodnoty indexu polydisperzity blízké 1,4.

Příklad 2.4

Homopolymerace styrenu v přítomnosti sloučeniny B

- 3,016 g (3,32 ml, 28,9 mmol) styrenu
- 0,1 g (0,36 mmol) xanthátu B
- 3,32 ml toluenu

bylo zavedeno do skleněné baňky.

Vzniklá směs byla rozdělena do pěti frakcí rozložených do stejného počtu Cariových trubic. Trubice byly odplyněny, vakuově uzavřeny a umístěny do laboratorní pece při teplotě 110°C. V pravidelných intervalech byly trubici odebírány, ochlazeny a otevřeny.

Výsledky jsou uvedeny v tabulce 3 a obrázku 2.

Tabulka 3

| Test | t (hodiny) | Konverze monomeru (%) | M_n | M_w/M_n |
|------|---------------|--------------------------|-------|-----------|
| 1 | 2 | 7,8 | 2660 | 1,93 |
| 2 | 5,33 | 16 | 2940 | 1,89 |
| 3 | 16,25 | 28 | 3520 | 1,77 |
| 4 | 25,5 | 41,1 | 3830 | 1,76 |
| 5 | 89,5 | 65,8 | 5600 | 1,57 |

Na obrázku 2 jsou srovnány výsledky získané s xanthátem B a ethyl-a-(O-ethylxanthyl)propionátem ($R^2 = \text{ethyl}$) za stejných podmínek, tzn. počátečních molárních koncentrací a teploty.

Bylo zjištěno, že hodnota M_n je lépe regulována s xanthátem B. Hodnota se přibližuje teoretické hodnotě ($M_{n\text{ th}}$) ze začátku polymerace na rozdíl od případu polymerace s xanthátem podle dosavadní techniky (ethyl-a-(O-ethylxanthyl)propionát).

Navíc hodnota M_w/M_n se rapidně blížila k jedničce v případě xanthátu B, kdežto pro xanthát podle dosavadní techniky (ethyl-a-(O-ethylxanthyl)propionát) zůstávala neměnná při dvojce.

Příklad 2.5

Homopolymerace vinyl-acetátu v přítomnosti sloučeniny B

- 4,73 g (55 mmol) vinyl-acetátu
- 0,19 g (0,69 mmol) xanthátu B
- 3,38 mg (0,02 mmol) AIBN

bylo zavedeno do skleněné trubice.

Trubice byla odplyněna a vakuově uzavřena. Po 8 hodinách při teplotě 60°C byla trubice otevřena a polymer analyzován:

- konverze monomeru = 11,3%
- $M_n = 740$ g/mol
- $M_w/M_n = 1,19$.

Bylo zjištěno, že za stejných podmínek, tzn. teploty a počáteční koncentrace, umožňuje xanthát podle dosavadní techniky (ethyl-a-(O-ethylxanthyl)propionát) regulaci M_n (< 1000 g/mol) s přibližně 10% konverzí monomeru, zatímco hodnota M_w/M_n zůstává kolem 1,5.

Příklad 2.6

Homopolymerace styrenu v přítomnosti sloučeniny B

- 0,81 g (0,9 ml, 7,8 mmol) styrenu
- 27,7 g (0,1 mmol) xanthátu B
- 0,93 ml toluenu.

bylo zavedeno do skleněné trubice.

Trubice byla odplyněna a vakuově uzavřena. Po 114 hodinách při teplotě 120°C byla trubice otevřena a polymer analyzován:

- konverze monomeru = 84,4%
- $M_n = 7500$ g/mol
- $M_w/M_n = 1,57$.

Bylo zjištěno, že při velké míře přeměny je hodnota indexu polymerace nízká a blíží s jedničkou.

Příklad 2.7

Homopolymerace ethyl-akrylátu v přítomnosti sloučeniny B

- 1,61 g (1,75 ml, 16,1 mmol) ethyl-akrylátu
- 52,6 mg (0,19 mmol) xanthátu B
- 1,84 ml toluenu

bylo zavedeno do skleněné trubice.

Trubice byla odplyněna a vakuově uzavřena. Po 20 hodinách při teplotě 80°C byla trubice otevřena a polymer analyzován:

- konverze monomeru = 88,1%
- $M_n = 8200$ g/mol
- $M_w/M_n = 1,69$.

Bylo zjištěno, že při velké míře přeměny je hodnota indexu polymerace nízká a blíží se jedničce.

Příklad 3

Syntéza blokových polymerů

Příklad 3.1

Syntéza dvojblokového kopolymeru na bázi polystyren-b-ethyl-polyakrylátu

- 0,25 g polystyrenu popsaného v příkladu 2.6
- 0,3 g (3 mmol) ethyl-akrylátu
- 0,15 ($9 \cdot 10^{-7}$ mol) AIBN
- 0,57 ml toluenu

bylo zavedeno do skleněné trubice.

Trubice byla odplyněna a vakuově uzavřena. Po 20 hodinách při teplotě 120°C byla trubice otevřena a kopolymer analyzován:

- konverze monomeru = 40,1%
- $M_n = 12400$ g/mol

$$- M_w/M_n = 1,45.$$

Bylo zjištěno, že za stejných podmínek, tzn. teploty a počáteční koncentrace, vede použití xanthátu podle dosavadní techniky (ethyl-a-(O-ethylxanthyl)propionát) k tvorbě dvojblokového kopolymeru majícího index polydisperzity 1.8.

Příklad 3.2

Syntéza dvojblokového kopolymeru na bázi polystyren-b-butyl-polyakrylátu

- 0,175 g polystyrenu popsaného v příkladu 2.6
- 0,27 g (2,12 mmol) butyl-akrylátu
- 0,15 ($9 \cdot 10^{-7}$ mol) AIBN
- 0,57 ml toluenu

bylo zavedeno do skleněné trubice.

Trubice byla odplyněna a vakuově uzavřena. Po 20 hodinách při teplotě 120°C byla trubice otevřena a kopolymer analyzován:

- konverze monomeru = 42,4%
- $M_n = 12100$ g/mol
- $M_w/M_n = 1,66$.

Příklad 3.3

Syntéza dvojblokového kopolymeru na bázi polyethyl-akrylát-b-polyvinyl-acetátu

- 0,2 g polyethyl-akrylátu popsaného v příkladu 2.7
- 0,2 g (2,3 mmol) vinyl-acetátu
- 0,44 ($3,6 \cdot 10^{-6}$ mol) AIBN
- 0,32 g methylethylketonu.

bylo zavedeno do skleněné trubice.

Trubice byla odplyněna a vakuově uzavřena. Po 20 hodinách při teplotě 80°C byla trubice otevřena a kopolymer analyzován:

- konverze monomeru = 71%
- $M_n = 13300$ g/mol
- $M_w/M_n = 1,66$.

Příklad 3.4

Syntéza dvojblokového kopolymeru na bázi polystyren-b-polyvinyl-acetátu

- 0,2 g polystyrenu popsaného v příkladu 2.6
- 0,2 g (2,3 mmol) vinyl-acetátu
- 0,44 ($3,6 \cdot 10^{-6}$ mol) AIBN
- 0,32 ml methylethylketonu.

bylo zavedeno do skleněné trubice.

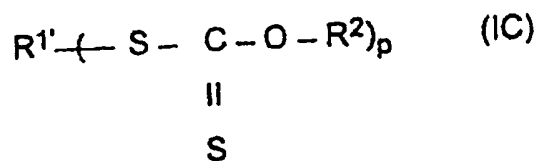
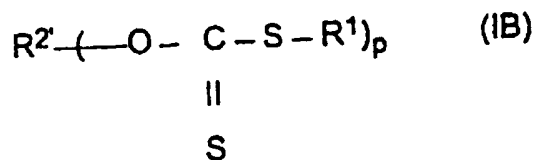
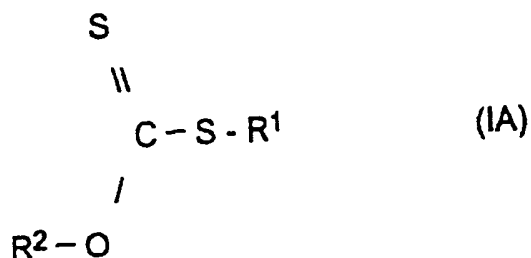
Trubice byla odplyněna a vakuově uzavřena. Po 20 hodinách při teplotě 80°C byla trubice otevřena a polymer analyzován:

- konverze monomeru = 74%
- $M_n = 12800$ g/mol
- $M_w/M_n = 1,61$.

Patentové nároky

1. Způsob přípravy polymerů, vyznačující se tím, že dochází ke kontaktu:

- alespoň jednoho ethylenově nenasyceného monomeru,
- alespoň jednoho zdroje volných radikálů a
- alespoň jedné sloučeniny obecného vzorce (IA), (IB) nebo (IC):



ve kterém

- substituenty R^2 a R^2' znamenají
 - alkylovou, acylovou, arylovou, alkenovou nebo alkynovou skupinu (i), nebo
 - karbocyklický systém (ii), nasycený nebo nenasycený, případně aromatický, nebo
 - heterocyklický systém (iii), nasycený nebo nenasycený,

Tyto skupiny a cyklické systémy (i), (ii) a (iii) jsou substituovány alespoň jedním atomem fluoru, chloru a/nebo bromu,

- substituenty R^1 a R^1 , znamenají

- alkylovou, acylovou, arylovou, alkenovou nebo alkynovou skupinu (i), případně substituovanou nebo
- karbocyklický systém (ii), nasycený nebo nenasycený, případně substituovaný nebo aromatický, nebo
- heterocyklický systém (iii), nasycený nebo nenasycený, případně substituovaný, přičemž tyto skupiny a cyklické systémy (i), (ii) a (iii) mohou být substituovány substituovanými fenylovými skupinami, substituovanými aromatickými skupinami, nebo: alkoxykarbonylová nebo aryloxykarbonylová skupina (-COOR), karboxyskupina (-COOH), acyloxyskupina (-O₂CR), karbamoylová skupina (-CONR₂), kyanoskupina (-CN), alkylkarbonylová, alkylarylkarbonylová, arylkarbonylová a arylalkylkarbonylová skupina, ftalimidoskupina, maleimidoskupina, sukcinimidoskupina, amidinoskupina, guanidimoskupina, hydroxylová skupina (-OH), aminoskupina (-NR₂), halogen, allylová skupina, epoxyskupina, alkoxyskupina (-OR), S-alkylové nebo S-arylové skupiny, skupiny mající hydrofilní nebí iontový charakter, např. soli vytvořené z alkalických kovů a karboxylových kyselin, soli vytvořené z alkalických kovů a kyseliny sulfonové, řetězce na bázi polyalkylenoxidu (PEO, PPO), nebo

kationové substituenty (kvarterní amoniové soli)),

R znamená alkylovou nebo arylovou skupinu, nebo

- polymerní řetězec,
- p nabývá hodnot 2 až 10.

2. Způsob podle předchozího nároku, vyznačující se tím, že substituenty R^2 a $R^{2'}$ jsou substituovány alespoň jedním atomem fluoru.

3. Způsob podle kteréhokoliv z předchozích nároků, vyznačující se tím, že substituent R^2 znamená skupinu obecného vzorce $-CH_2R'^5$, ve kterém substituent R'^5 znamená alkylovou skupinu substituovanou alespoň jedním atomem fluoru, chloru a/nebo bromu.

4. Způsob podle předchozího nároku, vyznačující se tím, že substituent R^2 je vybrán z následujících skupin:

- CH_2CF_3 ,
- $CH_2CF_2CF_2CF_3$,
- $CH_2CH_2C_6F_{13}$.

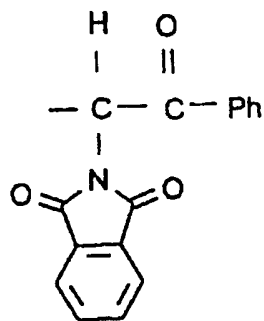
5. Způsob podle kteréhokoliv z předchozích nároků, vyznačující se tím, že substituent R^1 znamená

- skupinu obecného vzorce $CR'^1R'^2R'^3$, ve které:
 - substituenty R'^1 , R'^2 a R'^3 znamenají skupiny (i), (ii) nebo (iii) s výše uvedeným významem, nebo
 - substituent $R'^1 = R'^2 =$ atom vodíku a R'^3 je arylová, alkenová nebo alkynová skupina,

- nebo skupina obecného vzorce $-\text{COR}'^4$, ve které substituent R'^4 znamená skupinu (i), (ii) nebo (iii) s výše uvedeným významem.

6. Způsob podle předchozího nároku, vyznačující se tím, že substituent R^1 je vybrán z následujících skupin

- $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{Et})$
- $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$
- $\text{CH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$
- $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{Et})(\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5)$
- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)$



7. Způsob podle kteréhokoliv z předchozích nároků, vyznačující se tím, že se při polymeraci se používá sloučenina obecného vzorce (IA).

8. Způsob podle předchozího nároku, vyznačující se tím, že sloučenina obecného vzorce (IA) je vybrána z následujících skupin

ethyl- α -(*O*-heptafluorbutylxanthyl)propionát

($\text{R}^1 = \text{CHCH}_3(\text{CO}_2\text{Et})$, $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$),

ethyl- α -(*O*-trifluorethylxanthyl)propionát

($\text{R}^1 = \text{CHCH}_3(\text{CO}_2\text{Et})$, $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{CF}_3$) a

ethylethyl- α -(*O*-tridekafluoroktanyl xanthyl)propionát

($R^1 = \text{CHCH}_3(\text{CO}_2\text{Et})$, $R^2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$).

9. Způsob podle kteréhokoliv z předchozích nároků, vyznačující se tím, že ethylenově nenasycený monomer je vybrán ze styrenu a jeho derivátů, butadienu, chloroprenu, esterů (meth)akrylové kyseliny a vinylnitrilů.

10. Způsob podle kteréhokoliv z předchozích nároků, vyznačující se tím, že ethylenově nenasycený monomer je vybrán z vinyl-acetátu, vinyl Versatate ® a vinyl-propionátu.

11. Polymer připravitelný způsobem, ve kterém se uvede ethylenově nenasycený monomer v kontakt se zdrojem volných radikálů a sloučeninou obecného vzorce (IA), (IB) nebo (IC).

12. Polymer podle předchozího nároku charakteristický svým indexem polydisperzity majícím hodnotu nanejvýš 2, výhodně nanejvýš 1,5.

13. Způsob přípravy víceblokových polymerů, vyznačující se tím, že provedení způsobu podle jednoho z nároků 1 až 10 je opakováno alespoň jednou za použití:

- různých monomerů, v porovnání s předchozím provedením, a
- blokového polymeru z předchozího provedení místo sloučeniny obecného vzorce (IA), (IB) nebo (IC).

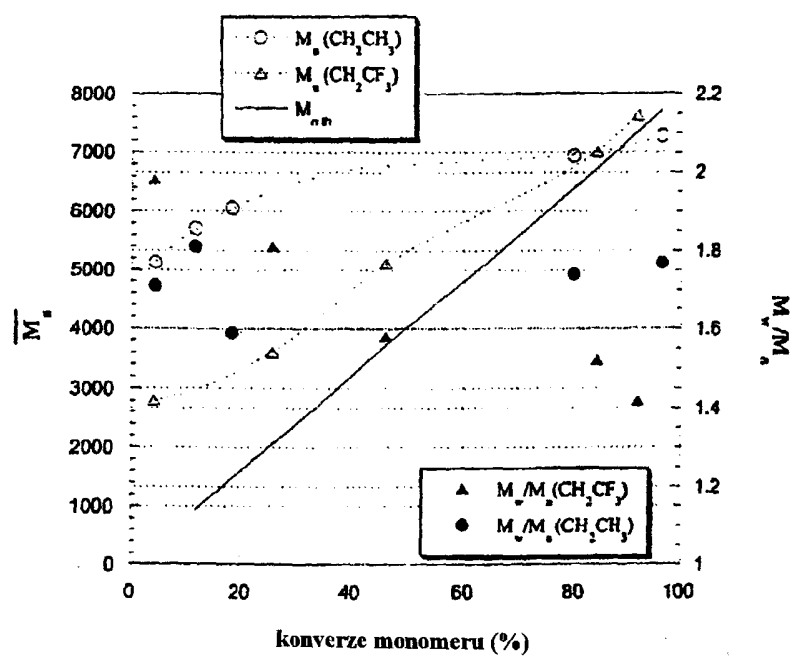
14. Blokový polymer připravitelný způsobem podle předchozího nároku.

15. Blokový polymer podle předchozího nároku charakteristický svým indexem polydisperzity majícím hodnotu nejvýš 2, výhodně nanejvýš 1,5.

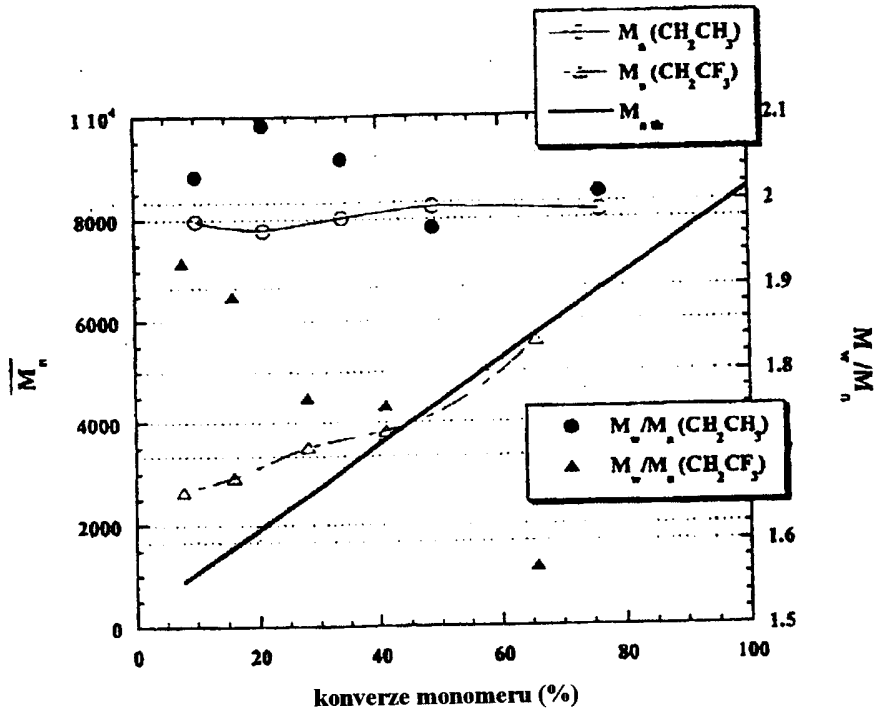
16. Blokový polymer podle nároku 11 nebo 12, kde alespoň dva polymerní bloky jsou vybrány z následujících dvojic:

- polystyren/polymethyl-akrylát,
- polystyren/polyethyl-akrylát,
- polystyren/poly-terc-butyl-akrylát,
- polyethyl-akrylát/polyvinyl-acetát,
- polybutyl-akrylát/polyvinyl-acetát,
- poly-terc-butyl-akrylát/polyvinyl-acetát.

03.12.01



Obrázek 1



Obrázek 2