

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

1999 - 4647

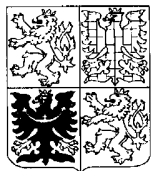
(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 F 293/00

C 08 F 2/38

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **23.06.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **23.06.1997**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/9707764**

(33) Země priority: **FR**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17.05.2000**
(Věstník č. 5/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/FR98/01316**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO98/58974**

(71) Přihlašovatel:

**RHODIA CHIMIE, Courbevoie Cedex,
FR;**

(72) Původce:

**Corpart Pascale, Sannois, FR;
Charmot Dominique, Le Pré Saint Gervais, FR;
Biadatti Thibaud, Opio, FR;
Zard Samir, Gif sur Yvette, FR;
Michelet Daniel, Montpellier, FR;**

(74) Zástupce:

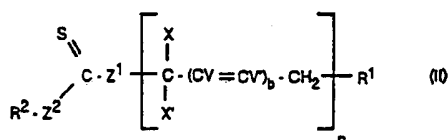
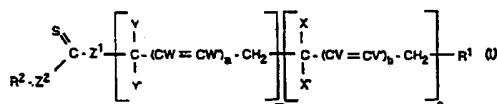
**Hakr Eduard Ing., Přístavní 24, Praha 7,
170 00;**

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob syntézy blokových polymerů
regulovanou radikálovou polymerací**

(57) Anotace:

Způsob přípravy blokových polymerů obecného vzorce I, při kterém se uvede do vzájemného styku ethylenicky nenasycený monomer obecného vzorce $CYY'(=CW-CW)_a=CH_2$, prekurzorová sloučenina obecného vzorce II a katalyzátor radikálové polymerace.



177534/HK

Způsob syntézy blokových polymerů regulovanou radikálovou polymerací

Oblast techniky

Vynález se týká nového způsobu radikálové polymerace pro získání blokových kopolymerů.

Dosavadní stav techniky

Blokové polymery se obvykle připravují iontovou polymerací. Nevýhodou tohoto typu polymerace je to, že umožňuje polymeraci pouze některých typů nepolárních monomerů, zejména styrenu a butadienu, a že vyžaduje obzvláště čistou reakční směs a teploty, které jsou mnohdy nižší pokojová teplota, a to za účelem potlačení na minimum parazitních reakcí, z čehož vyplývá, že na iontovou polymeraci jsou kladeny velmi přísné provozní požadavky.

Naopak výhodou radikálové polymerace je to, že je snadno proveditelná, aniž by bylo nutné dodržovat nadměrnou čistotu reakční směsi, přičemž se radikálová polymerace provádí při teplotách, které jsou vyšší než pokojová teplota nebo které jsou rovné pokojové teplotě. Nicméně až do nedávna neexistoval způsob radikálové polymerace, který by umožnil přípravu blokových polymerů.

V nedávné době byl vyvinut způsob radikálové polymerace, známý jako "regulovaná" nebo "živá" radikálová polymerace. Regulovaná radikálová polymerace probíhá mechanismem růstu a propagace makroradikálů. Tyto makroradikály, které mají velmi krátký poločas existence,

se nevratně rekombinují kopulací nebo dismutací. V případě, že polymerace probíhá v přítomnosti několika komonomerů, je kompozitní variace směsi nekonečně pomalá ve srovnání s uvedeným poločasem existence makroradikálů, takže získané polymerní řetězce mají sekvenci náhodilých monomerních jednotek a nikoliv sekvenci blokového typu.

V poslední době byly vyvinuty techniky regulované radikálové polymerace, při kterých mohou být konce polymerních řetězců reaktivovány do stavu radikálu štěpením homolytické vazby (například vazby C-O nebo C-halogen).

Regulovaná radikálová polymerace má proto následující odlišující charakteristiky:

- 1) počet řetězců je stálý během trvání reakce,
- 2) všechny řetězce rostou stejnou rychlostí, což má za následek:

- lineární přírůstek molekulových hmotností v průběhu konverze a

- úzkou distribucí molekulových hmotností,

- 3) střední molekulová hmotnost je regulována molárním poměrem monomer/prekurzor řetězce, a

- 4) možnost přípravy blokových kopolymerů.

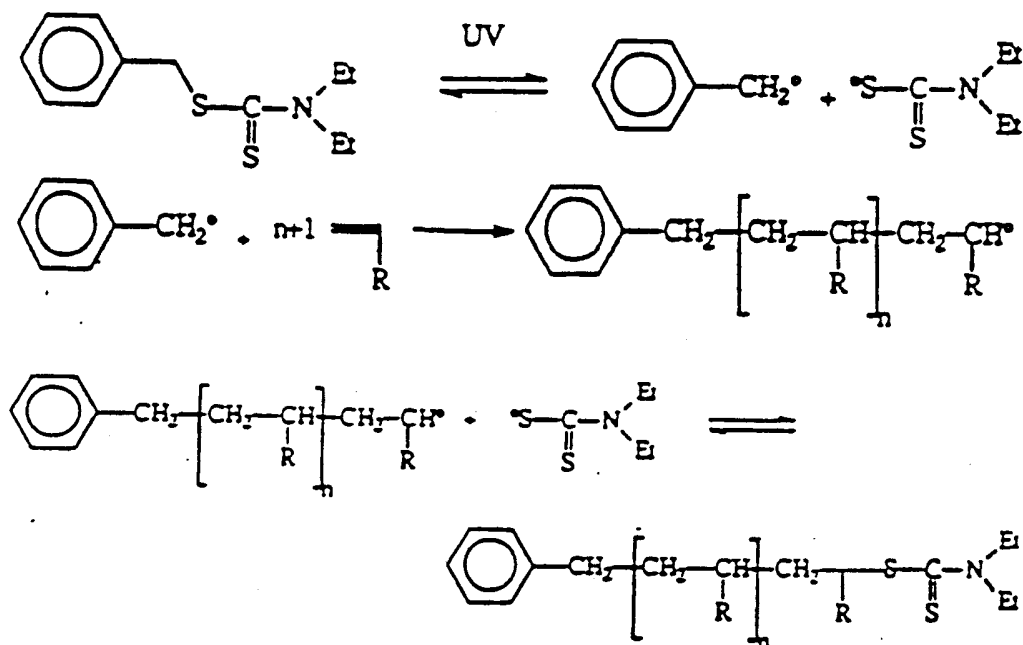
Regulační charakter je tím výraznější, o co je rychlost reaktivace řetězců do stavu radikálů vyšší než rychlost růstů (propagace) řetězců. Existují případy, kdy to vždy neplatí (tj. rychlost reaktivace řetězců do stavu radikálů je vyšší nebo rovna rychlosti propagace) a kdy nejsou pozorovány podmínky 1 a 2; nicméně i v tomto případě je vždy možné připravit blokové kopolymery.

Pro regulovanou radikálovou polymeraci bylo popsáno několik mechanismů. Nejvíce uváděný mechanismus zahrnuje zavedení do směsi protiradikálů, které se reverzibilně kombinují s rostoucími makroradikály, jakými jsou například nitroxylové radikály (Georges a kol., *Macromolecules*, 26,

2987 (1993)). Tato technika je charakterizována vysokými teplotami nezbytnými pro zvýšení lability vazby C-O.

Jiná metoda, známá pod označením Atom Transfer Radical Polymerization, využívá soli přechodových kovů sloučené s organickými ligandy a iniciátor, který je obvykle tvořen organickým halogenidem; regulace polymerace je umožněna reverzibilitou vazby C-halogen (K.Matyjaszewski, PCT WO 96/30421). Nevýhodou tohoto typu polymerace je, že v produktu zůstává na každý řetězec stechiometrické množství kovu.

Otsu (Otsu a kol., Makromol. Chem. Rapid Comm., 3, 127-132, (1982), Otsu a kol. ibid, 3, 123-140, (1982), Otsu a kol., Polymer Bull., 7, 45, (1984), ibid, 11, 135, (1984), Otsu a kol., J. Macromol. Sci. Chem., A21, 961, (1984) a Otsu a kol., Macromolecules, 19, 2087, (1989)) ukázal, že některé organické sulfidy, zejména dithiokarbamáty, umožňují růst řetězců regulovaným způsobem při ozařování ultrafialovým světlem podle následujícího reakčního schematu:



Tento reakční mechanismus je založen na fotolýze vazby C-S, která má za následek vznik jednak uhlíkového

makroradikálu a jedna dithiokarbamylového radikálu. Regulovaný charakter této reakce je zajiště reverzibilitou vazby C-S při ozařování ultrafialovým zářením. Takto je možné získat blokové kopolymery. Na druhé straně není rovnovážna konstanta výše uvedené reakce 1 příliš vysoká ve srovnání s rychlostí propagace, což má za následek existenci relativně širokých distribucí molekulových hmotností. Takto je index polydisperzity ($DI = M_w/M_n$) roven hodnotám mezi 2 a 5 (Otsu a kol., 25, 7/8, 643-650, (1989)).

Xantogenátdisulfidy a dithiokarbamátdisulfidy jsou jako takové velmi dobře známými činidly fázového přechodu pro konvenční radikálové polymerace prováděné v tepelném režimu a v přítomnosti iniciátoru, avšak žádný z nich nebyl dosud schopen regulovat polymeraci a o to méně produkovat blokové kopolymery.

Až dosud bylo známo, že disulfidy (tetraalkylthiuramdisulfid, diisopropylxantogenátdisulfid a merkaptobenzothiazoldisulfid) mohou být aktivovány tepelně nebo ozařováním ultrafialovým zářením, zatímco monosulfidy (substituované xantogenáty, dithiokarbamáty) mohou být aktivovány pouze ozařováním ultrafialovým zářením (Roha a kol., Macromol. Symp., 91, 81-92, (1995), a Okawara a kol., Bull of the Tokyo Inst. of Techn., No.78, 1966).

Nicméně regulovaná radikálová polymerace využívající zdroj ultrafialového záření je velmi obtížně proveditelná, zejména z průmyslového hlediska, vzhledem k tomu, že pronikání UV-fotonů do polymeračního prostředí je omezeno jak absorpčním jevem (většina ethylenických monomerů absorbuje v oblasti 210 až 280 nm), tak i difuzním jevem v disperzním prostředí (suspenze, emulze).

Kromě toho bylo zjištěno (Turner a kol., Macromolecules, 23, 1856-1859)), že fotopolymerace prováděná v přítomnosti dithiokarbamátu produkuje sirouhlík a může být doprovázena sníženou schopností regulace polymeračního procesu.

Z těchto důvodů bylo žádoucí vyvinout techniku, která by mohla být použita k získání blokových kopolymerů bez použití ozařování ultrafialovým světlem.

Až do této doby nebyl popsán způsob regulované radikálové polymerace využívající dithio-sloučeniny, který by byl prováděn v nepřítomnosti zdroje ultrafialového záření.

Regulovaná radikálová polymerace má oproti konvenční radikálové polymeraci výhodu v případě, kdy se jedná o přípravu funkcionalizovaných řetězců s nízkou molekulovou hmotností (reaktivní telomery). Takové polymery jsou žádoucí pro některé specifické aplikace, mezi které například patří povlakové hmoty a adheziva.

V případě, že mají být takto syntetizovány řetězce roubované průměrně 2 funkčními komonomery, stává se významnou frakce řetězců s nejvýše jedním funkčním místem, když střední stupeň polymerace je nižší než prahová hodnota (například 20 nebo 30). Regulovaná radikálová polymerace umožňuje omezit nebo zcela eliminovat tvorbu těchto oligomerů nemajících žádné funkční místo nebo majících jedno funkční místo, které degradují aplikační výkon získaných produktů.

Cílem vynálezu je poskytnout nový způsob radikálové polymerace pro syntézu blokových polymerů.

Dalším cílem vynálezu je poskytnout způsob regulované radikálové polymerace pro syntézu blokových polymerů v nepřítomnosti zdroje ultrafialového záření.

Dalším cílem vynálezu je poskytnout způsob regulované radikálové polymerace pro syntézu blokových polymerů ze všech typů monomerů.

Dalším cílem vynálezu je poskytnout způsob regulované radikálové polymerace pro syntézu blokových polymerů neobsahujících žádné kovové nečistoty, které mají negativní vliv na jejich aplikační možnosti.

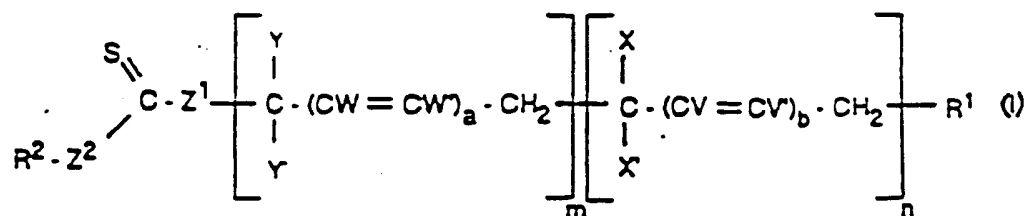
Dalším cílem vynálezu je poskytnout způsob regulované radikálové polymerace pro syntézu blokových kopolymerů, které jsou funkționalizovány na koncích řetězců.

Dalším cílem vynálezu je poskytnout způsob regulované radikálové polymerace pro syntézu blokových kopolymerů mající nízký index polydisperzity.

Konečně posledním cílem vynálezu je poskytnout způsob regulované radikálové polymerace pro syntézu oligomerů, jejichž počet funkčních jednotek je stály od řetězce k řetězci.

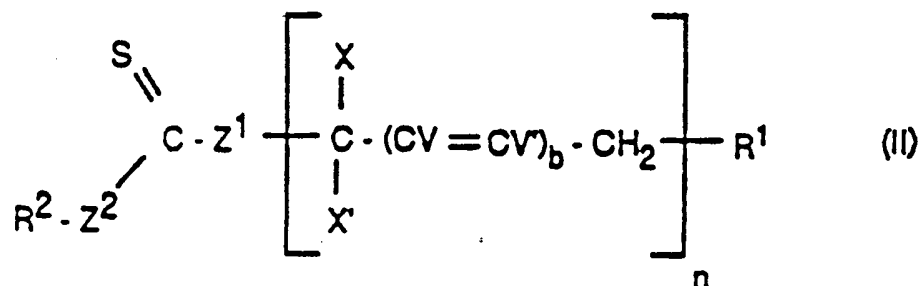
Podstata vynálezu

Za účelem splnění výše uvedených cílů se vynález týká způsobu přípravy blokových polymerů obecného vzorce I



jehož podstata spočívá v tom, že se uvedou do vzájemného styku:

- ethylenicky nenasycený monomer obecného vzorce $\text{CY} \text{Y}' (= \text{CW} - \text{CW}')_a = \text{CH}_2$,
- prekurzorová sloučenina obecného vzorce II



a

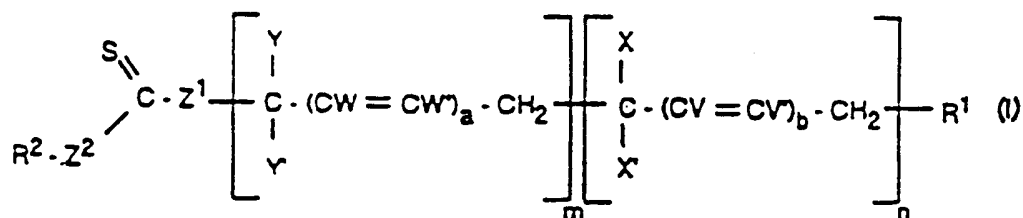
- iniciátor radikálové polymerace.

Vynález se rovněž týká blokových polymerů, které mohou být získány výše uvedeným způsobem.

Vynález se konečně týká polymerů obecného vzorce II, jejichž index polydisperzity je nejvýše rovný 2.

Další detaily a výhody vynálezu jsou objasněny v následující části popisu a v příkladech konkrétního provedení vynálezu.

Vynález se především týká způsobu získání blokových polymerů obecného vzorce I



ve kterém

Z^1 znamená S nebo P,

Z^2 znamená O, S nebo P,

R^1 a R^2 , které jsou stejné nebo odlišné, znamenají:

- případně substituovanou alkylovou, acylovou, arylovou, alkenovou nebo alkinovou skupinu (i) nebo
- případně substituovaný, nasycený nebo nenasycený uhlíkatý nebo aromatický kruh (ii) nebo

- případně substituovaný, nasycený nebo nenasycený heterocykl (iii),

příčemž tyto skupiny a kruhy (i), (ii) a (iii) mohou být substituovány substituovanými fenylovými skupinami, substituovanými aromatickými skupinami nebo skupinami: alkoxykarbonyl nebo aryloxykarbonyl ($-\text{COOR}$), karboxy ($-\text{COOH}$), acyloxy ($-\text{O}_2\text{CR}$), karbamoyl ($-\text{CONR}_2$), kyano ($-\text{CN}-$), alkylkarbonyl, alkylarylkarbonyl, arylkarbonyl, arylalkylkarbonyl, ptalimido, maleimido, sukcinimido, amidino, guanidimo, hydroxyl ($-\text{OH}$), amino ($-\text{NH}_2$), halogen, allyl, epoxy, alkoxy ($-\text{OR}$), S-alkyl, S-aryl, skupiny mající hydrofilní nebo iontový charakter, jakými jsou soli alkalických kovů karboxylových kyselin, soli alkalických kovů sulfonových kyselin, polyalkylenoxidové řetězce (PEO, PPO), kationtové substituenty (kvartérní amoniové soli), přičemž R znamená alkylovou nebo arylovou skupinu,

- polymerní řetězec,

V, V', W a W', které jsou stejné nebo odlišné, znamenají H, alkylovou skupinu nebo halogen,

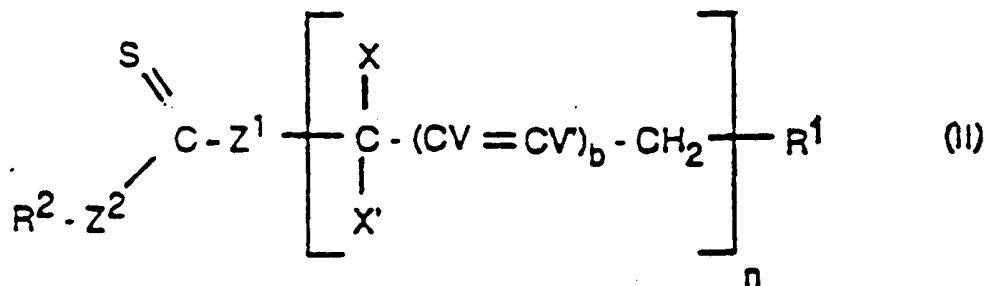
X, X', Y a Y', které jsou stejné nebo odlišné, znamenají H, halogen nebo R^3 , OR^3 , OCOR^3 , NHCOH , OH , NH_2 , NHR^3 , $\text{N}(\text{R}^3)_2$, $(\text{R}^3)_2\text{N}^+\text{O}^-$, NHCOR^3 , CO_2H , CO_2R^3 , CN , CONH_2 , CONHR^3 nebo CONR^3_2 , kde R^3 je zvolen z množiny zahrnující alkylovou, arylovou, aralkylovou, alkarylovou, alkenovou nebo organosilylovou skupinu, případně perfluorovanou a případně substituovanou jedním nebo několika substituenty zvolenými z množiny zahrnující karboxylovou skupinu, epoxy-skupinu, hydroxylovou skupinu, alkoxy-skupinu, amino-skupinu, halogen a sulfonovou skupinu,

a a b, které jsou stejné nebo odlišné, znamenají 0 nebo 1,

m a n, které jsou stejné nebo odlišné, znamenají číslo větší nebo rovné 1 a když jeden z nich je větší než 1, potom jsou jednotlivé opakující se jednotky stejné nebo odlišné,

jehož podstata spočívá v tom, že se uvedou do vzájemného styku:

- ethylenicky nenasycený monomer obecného vzorce $CYY' (=CW-CW')_a=CH_2$,
- prekurzorová sloučenina obecného vzorce II



a

- iniciátor radikálové polymerace.

Způsob podle vynálezu takto spočívá v tom, že se uvedou do styku iniciátor radikálové polymerace, ethylenicky nenasycený monomer a prekurzor obecného vzorce II.

Iniciátor radikálové polymerace může být zvolen z množiny zahrnující iniciátory, které se konvenčně používají při radikálové polymeraci. Takto může být v rámci vynálezu použit například některý z následujících iniciátorů:

- hydrogenperoxydy, jako například:

terc.bútylhydrogenperoxid,

kumenhydrogenperoxid,

terc.butylperoxyacetát,

terc.butylperoxybenzoát,

terc.butylperoxyoktoát,

terc.butylperoxyneodekanoát,

terc.butylperoxyisobutarát,

lauroylperoxid,

terc.amylperoxyvalát,

terc.butylperoxyvalát, dikumylperoxid,

benzoylperoxid,

peroxodvojsíran draselný a

peroxodvojsíran amonný,

- azosloučeniny, jako například:

2,2'-azobis(isobutyronitril),

2,2'-azobis(2-butanitril),

kyselina 4,4'-azobis(4-pentanová),

1,1'-azobis(cyklohexankarbonitril),

2-(terc.butylazo)-2-cyklopropan,

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'-dimethylenisobutyramidin)dichlorid,

2,2'-azobis(2-amidinopropan)dichlorid,

2,2'-azobis(N,N'-dimethylenisobutyramid),

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] a

2,2'-azobis(isobutyramid)dihydrát,

- redox systémy zahrnující kombinace, jako například:

- směsi hydrogenperoxidu nebo alkylperoxidu, peresterů, perkarbonátů a podobných látek a některých ze solí železa, solí titanu, formaldehydsulfoxidu sodného nebo formaldehydsulfoxidu zinečnatého a redukčních cukrů,

- peroxodvojsíran alkalického kovu nebo peroxodvojsíran amonný, perboritan nebo chloristan v kombinaci s hydrogensířičitanem alkalického kovu, jakým je například pyrosířičitan sodný, a redukujícími cukry,
- peroxodvojsírany alkalických kovů v kombinaci s kyselinou arylfosfinovou, jakou je například kyselina benzenfosfonová a ostatní podobné kyseliny, a redukujícími cukry.

Množství použitého iniciátoru se stanoví tak, že množství generovaných radikálů představuje nejvýše 20 % mol., vztaženo k množství sloučeniny obecného vzorce II, výhodně nejvýše 5 %, vztaženo na množství sloučeniny obecného vzorce II.

Jako ethylenicky nenasycený monomer se v rámci vynálezu specifitěji použije monomer zvolený z množiny zahrnující styren nebo jeho deriváty, butadien, chloropren, estery kyseliny (meth)akrylové, vinylestery a vinylnitrily.

Butadien a chloropren odpovídají případu, kdy a a $b = 1$ v obecných vzorcích I a II a ve vzorci výše uvedeného monomeru.

Pod pojmem estery kyseliny (meth)akrylové je třeba rozumět estery kyseliny akrylové nebo kyseliny methakrylové s hydrogenovanými nebo fluorovanými alkoholy obsahujícími 1 až 12, výhodně 1 až 8 uhlíkových atomů. Ze sloučenin tohoto typu je možné uvést methylakrylát, ethylakrylát, propylakrylát, n-butylakrylát, isobutylakrylát, 2-ethylhexylakrylát, terc.butylakrylát, methylmethakrylát, ethylmethakrylát, n-butylmethakrylát a isobutylmethakrylát.

Uvedené vinylnitrily specifitěji zahrnují vinylnitrily obsahující 3 až 12 uhlíkových atomů, jakými jsou například akrylonitril a methakrylonitril.

Je třeba uvést, že styren může být zcela nebo částečně nahrazen deriváty, jakými jsou například alfa-methylstyren nebo vinyltoulén.

Dalšími ethylenicky nenasycenými monomery, které mohou být v rámci vynálezu použity samostatně nebo ve směsích, nebo které mohou být kopolymerovány s výše uvedenými monomery, jsou například:

- vinylestery karboxylových kyselin, jako například vinylacetát, vinyl versatát a vinylpropionát,
- vinylhalogenidy,
- ethylenicky nenasycené monokarboxylové a dikarboxylové kyseliny, jakými jsou například kyselina akrylová, kyselina methakrylová, kyselina itakonová, kyselina maleinová a kyselina fumarová a monoalkylestery dikarboxylových kyselin uvedeného typu s alkanoly, které výhodně obsahují 1 až 4 uhlíkové atomy, a jejich N-substituované deriváty,
- amidy nenasycených karboxylových kyselin, jakými jsou například akrylamid, methakrylamid, N-methylakrylamid nebo methakrylamid, a N-alkylakrylamidy,
- ethylenické monomery obsahující skupinu sulfonové kyseliny a její amonné soli nebo jejich solí alkalických kovů, jako například kyselinu vinylsulfonovou, kyselinu vinylbenzensulfonovou, kyselinu alfa-akrylamidomethylpropansulfonovou a 2-sulfoethylenmethakrylát,
- amidy vinylaminu, zejména vinylformamid nebo vinylacetamid, a
- nenasycené ethylenické monomery obsahující sekundární, terciární nebo kvartérní amino-skupinu nebo heterocyklickou skupinu obsahující dusík, jako například vinylpyridiny, vinylimidazol, aminoalkyl(meth)akryláty a aminoalkyl(meth)akrylamidy,

jako například dimethylaminoethylakrylát nebo methakrylát, di-terc.butylaminoethylakrylát nebo methakrylát, a dimethylaminomethylakrylamid nebo dimethylaminomethakrylamid. Stejně tak je možné použít zwitterionové monomery, jako například sulfopropyl(dimethyl)aminopropylakrylát.

Za účelem přípravy kopolymerů obecného vzorce I, ve kterém Y znamená H a Y' znamená NH_2 , je výhodné použít jako ethylenicky nenasycené monomery amidy vinylamidu, například vinylformamid nebo vinylacetamid. Získaný kopolymer se potom hydrolyzuje v kyselé nebo zásadické oblasti pH.

Za účelem přípravy kopolymerů obecného vzorce I, ve kterém Y znamená H a Y' znamená OH, je výhodné použít jako ethylenicky nenasycené monomery vinylestery karboxylové kyseliny, například vinylacetát. Získaný kopolymer se potom hydrolyzuje v kyselé nebo zásadické oblasti pH.

Typy a množství kopolymerovatelných monomerů použitých v rámci vynálezu budou záviset na specifické finální aplikaci, pro kterou má být získaný blokový polymer použit, což představuje pro odborníka v daném oboru rutinní volbu.

Aby byl polymer obecného vzorce blokovým polymerem, musí být prekurzorová sloučenina obecného vzorce II polymerem.

Takto je n větší nebo roven 1, výhodně větší nebo roven 6. Monomerní jednotky tohoto polymeru mohou být stejné nebo odlišné.

V rámci výhodného provedení vynálezu znamená v obecném vzorci II prekurzorové sloučeniny Z^1 atom síry a Z^2 znamená atom kyslíku; tyto sloučeniny jsou proto alkylxantogenáty funkcionalizované na koncích řetězce.

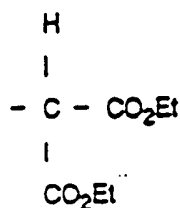
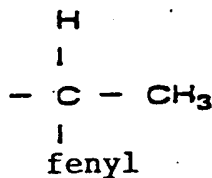
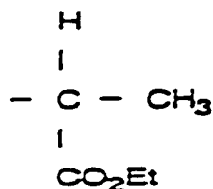
Výhodně v obecném vzorci II prekurzorové sloučeniny R^1 znamená:

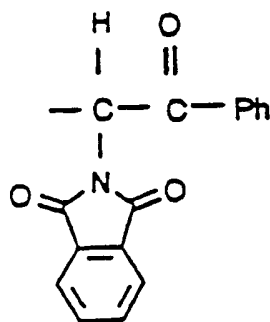
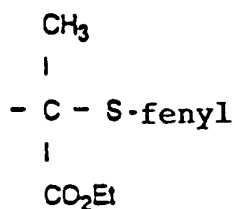
- skupinu obecného vzorce $\text{CR}^1\text{R}^2\text{R}^3$, ve kterém:

- . R'^1 , R'^2 a R'^3 znamenají výše uvedenou skupinu (i), (ii) nebo (iii) nebo
- . $R'^1 = R'^2 = H$ a R'^3 znamená arylovou, alkenovou nebo alkinovou skupinu, nebo
- skupinu $-COR'^4$, ve které R'^4 znamená výše uvedenou skupinu (i), (ii) nebo (iii).

Podobně v obecném vzorci II prekurzorové sloučeniny R^2 znamená skupinu obecného vzorce $-CH_2R'^5$, ve kterém R'^5 znamená H nebo skupinu (i), (ii) nebo (iii) s výjimkou arylové, alkinové a alkenové skupiny.

Nejzajímavější výsledky byly získány pro sloučeniny obecného vzorce II, ve kterém Z^1 znamená atom síry, Z^2 znamená atom kyslíku, R^2 znamená ethylovou nebo fenylovou skupinu a R^1 znamená skupinu zvolenou z množiny zahrnující následující skupiny:





Skupina R^1 může rovněž znamenat polymerní řetězec odvozený od radikálové nebo iontové polymerace nebo odpolykondenzace.

Obzvláště výhodnými sloučeninami obecného vzorce II jsou:

homopolymery styrenu ($Y' = X$, $Y = \text{C}_6\text{H}_5$, $b = 0$),

methylakrylátu ($Y' = \text{H}$, $Y = \text{COOMe}$, $b = 0$),

ethylakrylátu ($Y' = \text{H}$, $Y = \text{COOEt}$, $b = 0$),

butylakrylátu ($Y' = \text{H}$, $Y = \text{COOBu}$, $b = 0$),

terc.butylakrylátu ($Y' = \text{H}$, $Y = \text{COOtBu}$, $b = 0$),

vinylacetátu ($Y' = \text{H}$, $Y = \text{OCOMe}$, $b = 0$) a

kyseliny akrylové ($Y' = \text{H}$, $Y = \text{COOH}$, $b = 0$),

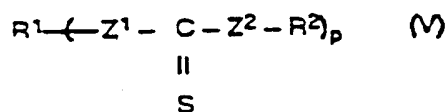
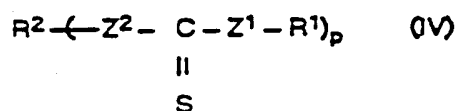
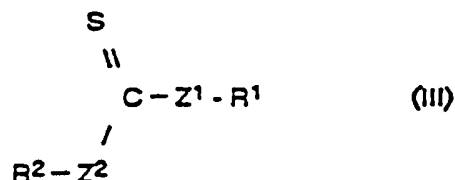
pro které platí, že:

- $Z^1 = \text{S}$, $Z^2 = \text{O}$, $R^1 = \text{CHCH}_3(\text{CO}_2\text{Et})$ a $R^2 = \text{Et}$, nebo

- $Z^1 = \text{S}$, $Z^2 = \text{O}$, $R^1 = \text{CH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$ a $R^2 = \text{Et}$.

Tento prekurzorový polymer obecného vzorce II může pocházet z radikálové polymerace ethylenicky nenasyceného monomeru obecného vzorce: $\text{CXX}'(=\text{CV}-\text{CV}')_b=\text{CH}_2$, provedené

uvedením uvedeného monomeru do styku s iniciátorem radikálové polymerace a sloučeninou obecného vzorce III, IV nebo V



ve kterém p znamená číslo 2 až 10, výhodně 2 až 5.

Při této syntéze se použijí iniciátory radikálové polymerace a ethylenicky nenasycené monomery výše uvedeného typu.

Ve sloučeninách obecných vzorců III, IV nebo V mají obecné symboly R^2 , Z^2 , R^1 a Z^1 výše uvedené významy. Rovněž výhodnými významy těchto obecných symbolů jsou již výše uvedené výhodné významy.

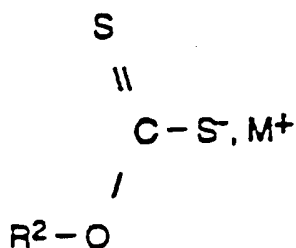
Takto jsou výhodnými sloučeninami obecného vzorce III ethyl- α -(O-ethylxantyl)propionát ($\text{Z}^1 = \text{S}$, $\text{Z}^2 = \text{O}$, $\text{R}^1 = \text{CHCH}_3(\text{CO}_2\text{Et})$, $\text{R}^2 = \text{Et}$) a [1-(O-ethylxantyl)malonát ($\text{Z}^1 = \text{S}$, $\text{Z}^2 = \text{O}$, $\text{R}^1 = \text{CH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$, $\text{R}^2 = \text{Et}$).

Výhodnými sloučeninami obecného vzorce IV jsou sloučeniny, ve kterých R^2 znamená skupinu $-(\text{CH}_2)_q$ nebo

polyetherovou skupinu $-(\text{CHR}-\text{CH}_2-\text{O})_q-\text{CHR}-\text{CH}_2$, kde q znamená číslo od 2 do 10.

Výhodnými sloučeninami obecného vzorce V jsou sloučeniny, ve kterých R^1 znamená skupinu $-\text{CH}_2$ -fenyl- CH_2 - nebo skupinu $-\text{CHCH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CHCH}_3-$.

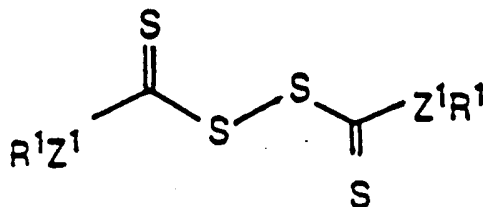
Sloučeniny obecných vzorců III, IV a V jsou snadno dostupné. Sloučeniny, ve kterých Z^1 znamená atom síry a Z^2 znamená atom kyslíku, a které jsou alkylxantogenáty, mohou být zejména získány reakcí xantogenátové soli, jakou je sůl alkalického kovu typu



s halogenovaným derivátem typu $\text{Hal}-\text{R}^1$, kde Hal znamená chlor, brom nebo jod.

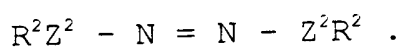
Sloučeniny obecných vzorců III, IV a V, ve kterých Z^1 znamená S, mohou být rovněž získány způsobem, při kterém se smísí a zahřívají:

- disulfinová sloučenina (S) obecného vzorce A



a

- diazosloučenina (N) obecného vzorce B



Celkový reakční mechanismus syntézy blokových polymerů obecného vzorce I podle vynálezu tedy sestává ze

- 1) syntézy polymeru, provedené uvedením do vzájemného styku ethylenicky nenasyceného monomeru obecného vzorce $CXX' (=CV-CV')_p=CH_2$, iniciátoru radikálové polymerace a sloučeniny obecného vzorce III, IV nebo V, a
- 2) z použití polymeru získaného ve stupni 1 jako prekurzoru obecného vzorce II z cílem připravit dvojblokový polymer uvedením do vzájemného styku polymeru ze stupně 1, dalšího ethylenicky nenasyceného monomeru obecného vzorce $CYY' (=CW-CW')_a=CH_2$ a iniciátoru radikálové polymerace.

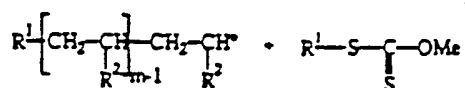
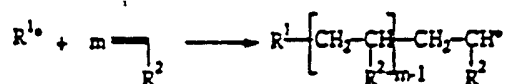
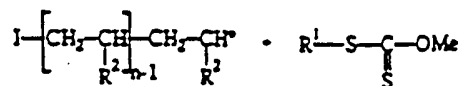
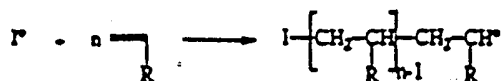
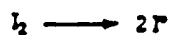
Uvedený stupeň 2 může být opakován tolikrát, kolikrát je to žádoucí a to vždy za použití nových monomerů s cílem syntetizovat nové bloky a získat multiblokový polymer.

Jak již bylo uvedeno výše, je pro přípravu prekurzorů obecného vzorce II, ve kterém $X = H$ a $X' = NH_2$ (výše definovaný stupeň 1), výhodné použít jako ethylenicky nenasycené monomery, amidy vinylaminu, například vinylformamid nebo vinylacetamid. Získaný polymer se potom hydrolyzuje v kyselé nebo zásadité oblasti pH.

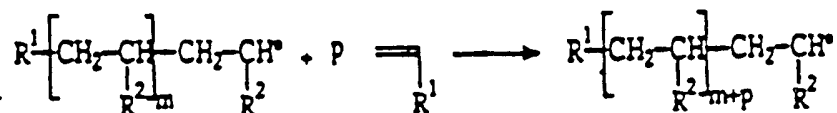
Podobně je pro přípravu prekurzorů obecného vzorce II, ve kterém $X = H$ a $X' = OH$, výhodné použít vinylestery karboxylových kyselin, jako například vinylacetát, ve funkci ethylenicky nenasycených monomerů. Získaný polymer se potom hydrolyzuje v kyselé nebo zásadité oblasti pH.

I když je možný i jiný reakční mechanismus, předpokládá se reakční mechanismus polymeračního procesu, který je znázorněn dále pro případ prekurzorové sloučeniny xantogenátového typu.

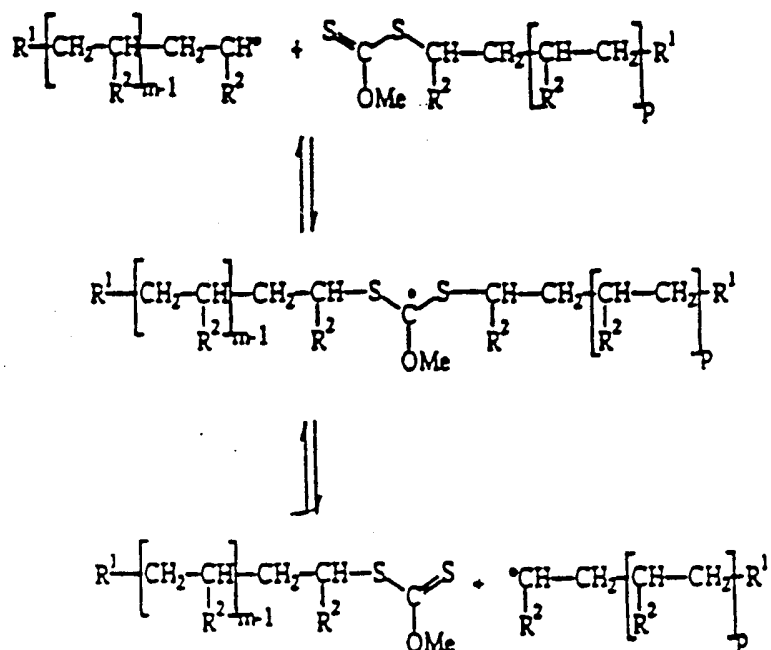
- 1) Iniclace polymerace



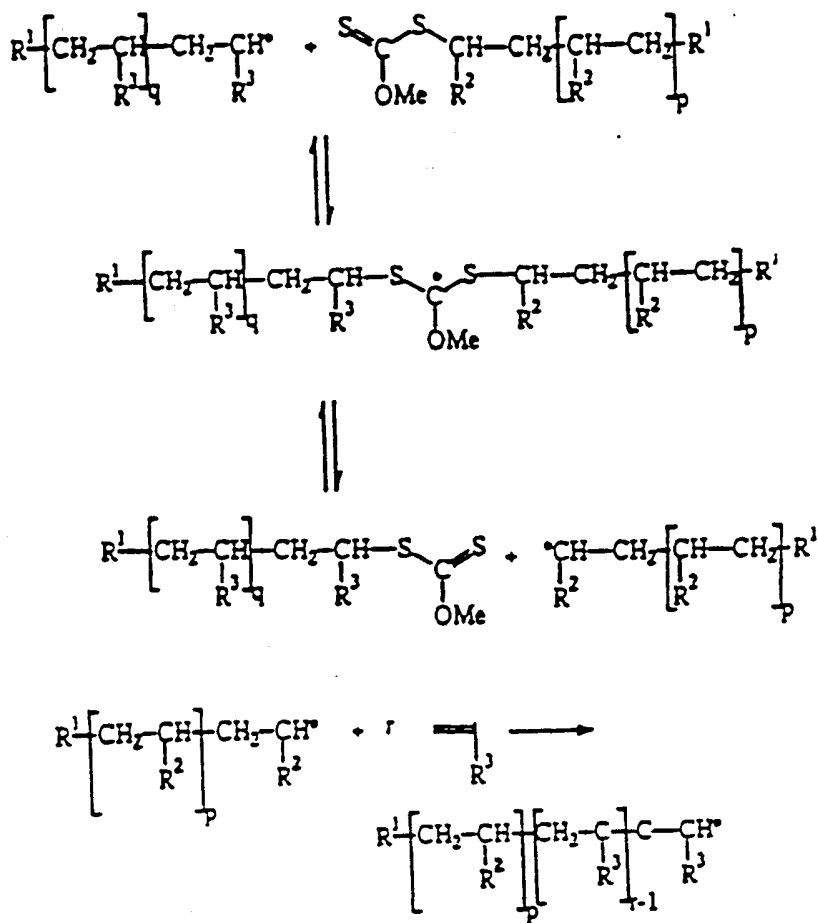
2) Růst řetězce



3) Degenerativní přenos řetězce



Reakce degenerativního přenosu řetězce umožňuje reaktivovat "spící" řetězec nesoucí na svém konci xantogenátovou jednotku za vzniku makroradikálu. Tato jednotka může růst propagací a může být znovu přidána na xantogenátový konec. V případě, že je rychlost výměny xantogenátu alespoň tak vysoká jako rychlost propagace, potom budou řetězce růst regulovaným způsobem. Když se zcela spotřebuje monomer $\text{CH}_2=\text{CHR}^2$, zavede se do směsi druhý monomer odlišného typu $\text{CH}_2=\text{CHR}^3$ a potom se získají blokové kopolymery obecného vzorce I:



Pro případ využití tohoto principu se vynález rovněž týká způsobu přípravy multiblokových polymerů, při kterém se provedení výše popsaného procesu opakuje alespoň jednou, přičemž se použijí:

- monomery, které jsou odlišné od monomerů použitých při provedení předcházejícího procesu, a
- namísto prekurzorové sloučeniny obecného vzorce II se použije polymer získaný při provedení předcházejícího procesu.

V případě, že se uvedený proces opakuje jednou, získá se trojblokový polymer; jestliže se uvedený proces opakuje dvakrát, získá se čtyřblokový polymer, a tak dále. Tímto způsobem se každým dalším provedením uvedeného procesu

získá produkt, který je blokovým polymerem zahrnujícím vždy další dodatečný polymerní blok.

Takto při přípravě multiblokových polymerů sestává způsob přípravy multiblokových polymerů z několikanásobného opakování provedení předcházejícího procesu za použití blokového polymeru pocházejícího z předcházejícího provedení uvedeného procesu a různých monomerů.

Při tomto způsobu přípravy multiblokových polymerů je v případě, že je žádoucí získat homogenní blokové polymery bez kompozičního gradientu a kdy jsou všechny následné polymerace prováděny v jednom a téže reaktoru, důležité, aby každý jednotlivý monomer použitý v daném stupni byl v tomto stupni zcela spotřebován ještě předtím, než započne polymerace následného stupně, tj. ještě předtím, než se do reaktoru zavede monomer následujícího stupně.

Sloučeniny obecného vzorce IV a V jsou obzvláště výhodné vzhledem k tomu, že umožňují růst polymerního řetězce na alespoň dvou aktivních místech. Při použití tohoto typu sloučenin je možné ušetřit polymerační stupně při přípravě n-blokového polymeru.

Jestliže je takto v obecném vzorci IV nebo V $p = 2$, získá se první blok polymerací monomeru M1 v přítomnosti sloučeniny obecného vzorce IV nebo V. Tento první blok může potom růst na každém ze svých konců polymerací za použití druhého monomeru M2. Takto se získá trojblokový polymer, který může zase růst na každém ze svých konců polymerací za použití třetího monomeru M3. Takto se získá pětiblokový kopolymer pouze ve třech stupních.

V případě, že p je větší než 2, umožňuje způsob získat homopolymery nebo blokové kopolymery, jejichž struktura je "multi-rozvětvená" nebo "hyperrozvětvená".

Uvedená polymerace může být provedena ve hmotě, v roztoku nebo v emulzi. Výhodně se tato polymerace provádí v emulzi.

Výhodně se způsob podle vynálezu provádí polokontinuálně.

Teplota se může pohybovat v rozmezí od okolní teploty do 150 °C a to v závislosti na povaze použitých monomerů.

Obecně se v průběhu polymerace pohybuje okamžitý obsah polymeru, vztažený k okamžitému množství monomeru a polymeru, mezi 50 a 99 % hmotn., výhodně mezi 75 a 99 % hmotn., a ještě výhodněji mezi 90 a 99 % hmotn.. Polymerem se zde rozumí buď sloučenina obecného vzorce I pro syntézu blokového kopolymeru nebo sloučenina obecného vzorce II pro syntézu prekurzorového polymeru. Tento obsah se udržuje o sobě známým způsobem regulováním teploty a rychlosti přídavku reakčních složek a iniciátoru polymerace.

Způsob podle vynálezu se provádí v nepřítomnosti zdroje ultrafialového záření.

Způsob podle vynálezu má výhodu spočívající v tom, že získaný blokový polymer má nízký index polydisperzity.

Tento způsob rovněž umožňuje regulovat molekulovou hmotnost polymerů.

Vynález se proto také týká blokových polymerů, které mohou být získány výše definovaným způsobem.

Obecně mají uvedené polymery index polydisperzity nejvýše rovní 2, výhodně nejvýše rovní 1,5.

Těchto výsledků se zejména dosáhne pro blokové polymery obecného vzorce I, které jsou na konci řetězce funkcionalizovány alkylxantogenátovou skupinou.

Tyto polymery odpovídají polymerům obecného vzorce I, ve kterém Z^1 znamená atom síry a Z^2 znamená atom kyslíku.

Výhodnými blokovými polymery jsou polymery, které mají alespoň dva polymerní bloky zvolené z následujících kombinací:

- polystyren/polymethylakrylát,

- polystyren/polyethylakrylát,
- polystyren/poly(terc.butylakrylát),
- polyethylakrylát/polyvinylacetát,
- polybutylakrylát/polyvinylacetát,
- polyethylakrylát/poly(terc.butylakrylát),
- poly(terc.butylakrylát)/polyvinylacetát,
- polyethylakrylát/polybutylakrylát,
- polybutylakrylát/polyvinylalkohol,
- poly(kyselina akrylová)/polyvinylalkohol.

V rámci výhodné formy provedení vynálezu mají uvedené polymery alespoň dva polymerní bloky zvolené z výše uvedených kombinací a mají obecný vzorec I, ve kterém:

- $Z^1 = S$, $Z^2 = O$, $R^1 = CHCH_3(CO_2Et)$ a $R^2 = Et$, nebo
- $Z^1 = S$, $Z^2 = O$, $R^1 = CH(CO_2Et)_2$ a $R^2 = Et$.

Konečně způsob syntézy prekurzorového polymeru obecného vzorce II rovněž umožňuje syntetizovat polymery mající nízký index polydisperzity. Obecně mají tyto prekurzorové polymery index polydisperzity nejvýše rovný 2, výhodně nejvýše rovný 1,5, a to zejména v případě, kdy jsou těmito polymery polymery funkcionalizované alkylxantogenátovou skupinou (Z^1 znamená atom síry a Z^2 znamená atom kyslíku).

Výhodně je n větší nebo rovné 6.

Obzvláště výhodnými sloučeninami obecného vzorce II jsou homopolymery styrenu ($Y' = H$, $Y = C_6H_5$, $b = 0$), methylakrylátu ($Y' = H$, $Y = COOMe$, $b = 0$), ethylakrylátu ($Y' = H$, $Y = COOEt$, $b = 0$), butylakrylátu ($Y' = H$, $Y = COOBu$, $b = 0$), terc.butylakrylátu ($Y' = H$, $Y = COOtBu$, $b = 0$), vinylacetátu ($Y' = H$, $Y = OCOMe$, $b = 0$) a kyseliny akrylové ($Y' = H$, $Y = COOH$, $b = 0$), pro které platí:

- $Z^1 = S$, $Z^2 = O$, $R^1 = CHCH_3(CO_2Et)$ a $R^2 = Et$ nebo
- $Z^1 = S$, $Z^2 = O$, $R^1 = CH(CO_2Et)_2$ a $R^2 = Et$.

V následující části popisu bude vynález blíže objasněn pomocí konkrétních příkladů jeho provedení, přičemž tyto příklady mají pouze ilustrační charakter a nikterak neomezují rozsah vynálezu, který je jednoznačně vymezen definicí patentových nároků.

Příklady provedení vynálezu

Příklady 1

Syntézy (alkylxantogenátových prekurzorů obecného vzorce III

Příklad 1.1

Syntéza ethyl- α -(O-ethylxantyl)propionátového prekurzoru

Do baňky s kulatým dnem se zavede přibližně 1 litr ethanolu a 80 ml ethyl- α -brompropionátu. Baňka se potom uloží do ledové lázně. Homogenizace obsahu baňky se provede mícháním pod proudem dusíku. Když se teplota reakční směsi ustálí, přidá se do reakční směsi 109 g O-ethylxantogenátu draselného. Reakční směs se potom míchá pod proudem dusíku přibližně 4 hodiny, přičemž v průběhu této doby reakční směs zbělá v důsledku tvorby bromidu draselného.

Po ukončení reakce se do baňky přidá přibližně 1 litr vody. Směs se vyčeří a zežloutne. Požadovaný produkt se extrahuje z vodně-alkoholické fáze pomocí směsi etheru a pentanu v poměru 1:2 a izoluje z extraktu odpařením za vakua.

^{13}C -nukleární magnetickorezonanční spektrum poskytne následující píky:

171,21; 70,11; 61,62; 47,01; 16,82; 14,04; 13,60.

Příklad 1.2

Syntéza [1-(O-ethylxantyl)ethyl]benzenového prekurzoru

Do baňky s kulatým dnem se zavede 1 litr ethanolu a 80 ml (1-bromethyl)benzenu. Baňka se potom ponoří do ledové lázně. Homogenizace obsahu baňky se provede mícháním pod proudem dusíku. Když se teplota reakční směsi ustálí, přidá se do baňky 104 g O-ethylxantogenátu draselného. Reakční směs se potom míchá pod proudem dusíku po dobu přibližně 4 hodin, přičemž v průběhu této doby reakční směs zbělá v důsledku tvorby bromidu draselného.

Po ukončení reakce se do baňky přidá přibližně 1 litr vody. Směs se vyčeří a zežloutně. Požadovaný produkt se extrahuje z vodně-alkoholické fáze pomocí směsi etheru a pentanu v poměru 1:2 a izoluje odpařením za vakua.

¹³C-nukleární magnetickorezonančním spektrum poskytne následující píky:

213,25; 141,73; , 128,57; , 127,47; 126,47; , 69,69; , 49,21; 21,70; 13,71.

Příklad 1.3

Syntéza α,α' -di(O-ethylxantyl)-p-xylenového prekurzoru

Do baňky s kulatým dnem se zavede přibližně 1 litr ethanolu a 80 ml α,α' -dichlor-p-xyleny. Baňka se potom ponoří do ledové lázně. Homogenizace obsahu baňky se provede mícháním pod proudem dusíku. Když se teplota reakční směsi ustálí, přidá se do baňky 184 g O-ethylxantogenátu draselného. Potom se reakční směs míchá

pod proudem dusíku ještě po dobu asi 4 hodin, přičemž v průběhu této doby reakční směs zbělá v důsledku tvorby chloridu draselného.

Po ukončení reakce se do reakční baňky přidá přibližně 1 litr vody. Reakční směs se vyčeří a zežloutne. Požadovaný produkt se extrahuje z vodně-alkoholické fáze extrakcí za použití směsi dichlormethanu, etheru a pentanu v poměru 1:1:2 a izoluje odpařením za vakua.

^{13}C -nukleární magnetickorezonanční spektrum poskytne následující píky:

135,27; , 129,42; 70,23; 40,12; 13,89.

Příklad 1.4

Syntéza α -(O-ethylxantyl)- α -ftalimidoacetofenonového
prekurzoru

Do baňky s kulatým dnem se zavede 74 ml acetonu a 12,7 g α -brom- α -ftalimidoacetofenonu. Směs se homogenizuje mícháním pod proudem dusíku. Do baňky se přidá 6,5 g O-ethylxantogenátu draselného. Reakce trvá 5 minut. Po ukončení reakce se reakční směs zředí destilovanou vodou.

Vyloučený pevný podíl se odfiltruje, vysuší a přečistí rekrystalizací z ethanolu.

^{13}C -nukleární magnetickorezonanční spektrum poskytne následující píky:

210,0; 189,2; 166,2; 134,4; 133,8; 131,5; 128,7; 128,4;
123,7; 71,6; 61,8; 13,6.

Příklad 1.5

Syntéza ethyl- α -(O-ethylxantyl)- α -fenylthiopropionátového prekurzoru

Do baňky s kulatým dnem se zavede 11 ml acetonu a 2,36 g O-ethylxantogenátu draselného. Obsah baňky se homogenizuje mícháním pod proudem dusíku, načež se do baňky přidá po kapkách roztok ethyl- α -chlor- α -fenolthiopropionátu (1,56 g) v acetonu (4 ml). Reakční směs se potom míchá ještě po dobu 30 minut. Rozpouštědlo se odpaří. Zbytek se zředí etherem a potom promyje vodou.

Organická fáze se oddělí a vysuší nad síranem sodným. Produkt se izoluje zahuštěním za vakua a přečistí chromatograficky na sloupci silikagelu.

^{13}C -nukleární magnetickorezonanční spektrum poskytne následující píky:

211,3; 168,8; 137,6; 139,4; 129,0; 128,9; 69,72; 62,99; 62,13; 25,56; 13,80; 13,37.

Příklad 1.6

Syntéza O-ethylxantylmalonátového prekurzoru

Do baňky s kulatým dnem se předloží 50 ml acetonu a 4 ml diethylchlormalonátu. Směs se homogenizuje mícháním pod proudem dusíku, načež se do baňky přidá 4,4 g O-ethylxantogenátu draselného. Reakce trvá 1 jednu hodinu. Po ukončení reakce se reakční směs zředí 20 ml vody.

Produkt se extrahuje z takto získané fáze 50 ml etheru a potom přečistí mžikovou chromatografií.

^{13}C -nukleární magnetickorezonanční spektrum poskytne následující píky:

210,3; 165,2; 71,0; 62,8; 56,4; 14,0; 13,6.

Příklad 1.7

Syntéza

ethyl- α -(O-fenylethylxantyl)- α -fenylthiopropionátového
prekurzoru

Do baňky s kulatým dnem se předloží 20 ml acetonu a 5,58 g O-fenylethylxantogenátu draselného. Obsah baňky se homogenizuje mícháním pod proudem dusíku, načež se teplota reakční směsi sníží na teplotu 0 °C.

Do baňky se potom po kapkách přidá roztok ethyl- α -chlor- α -fenylthiopropionátu (6,15 g) v acetonu (20 ml). Reakční směs se míchá po dobu 2 hodin.

Potom se rozpouštědlo odpaří. Zbytek se zředí etherem, promyje nejdříve vodou a potom nasyceným vodným roztokem chloridu sodného. Organická fáze se oddělí a vysuší nad síranem sodným.

Produkt se po odpaření a rekrystalizaci z etheru při pokojové teplotě izoluje ve formě bílých krystalů.

^{13}C -nukleární magnetickorezonanční spektrum poskytne následující píky:

211,27; 168,82; 130,42; 69,72; 62,13; 25,56; 13,80; 13,37.

Příklad 1.8

Syntéza ethyl- α -(O-fenylethylxantyl)- α -fenylethanoátového
prekurzoru

Do baňky s kulatým dnem se zavede 1 ekvivalent fenylethylalkoholu (16,78 ml) ve formě roztoku ve 150 ml

tetrahydrofuranu, načež se do baňky přidá při teplotě 0 °C 1 ekvivalent hydridu sodného (5,68 g).

Po dvou hodinách míchání se přidá 1 ekvivalent sirouhlíku (8,48 ml).

Po míchání přes noc při pokojové teplotě se roztok zfiltruje. Sůl se promyje pentanem a vysuší. Tato sůl se izoluje kvantitativně ve formě žlutého prášku. 1,09 g tohoto prášku se rozpustí v 5 ml acetonu. Získaný roztok se ochladí na teplotu 0 °C.

Do baňky se potom přidá 1 ekvivalent (0,99 g) ethyl- α -chlorfenylethanoátu. Roztok se míchá po dobu 3 hodin při pokojové teplotě.

Produkt se potom extrahuje etherem, vysuší nad síranem hořečnatým a zahustí za vakua.

Izoluje se 1,62 g ethyl- α -(O-fenylethylxantyl)- α -fenylethanoátu. Celkový výtěžek činí 90 %.

Příklad 1.9

Syntéza (O-ethylxantyl)isobutyronitrilového prekurzoru

V baňce s kulatým dnem o obsahu 100 ml, vybavené chladičem, se pod inertní argonovou atmosférou rozpustí 10 ml bis(O-ethyl)xantogenátu (2,42 g) ve 36 ml hexanu.

Získaný roztok se potom zahřívá po dobu 15 minut, načež se k němu přidá 1 ekvivalent azobis(isobutyronitrilu) (AIBN) (1,64 g). Po 2,5 hodiny se přidá ještě 0,5 ekvivalentu AIBN.

Roztok se potom vysuší za vakua. Produkt se přečistí chromatograficky a izoluje. Výtěžek činí 77 %.

Příklad 1.10

Syntéza ethyl(O-neopentylxantyl)malonátového prekurzoru

Do baňky s kulatým dnem se zavede 1 ekvivalent neopentylalkoholu (2,15 ml) ve formě roztoku ve 30 ml tetrahydrofuranu. Potom se při teplotě 0 °C přidá 1 ekvivalent hydridu sodného (0,81 g).

Po dvou hodinách míchání se přidá 1 ekvivalent sirouhlíku (1,21 ml).

Po míchání přes noc při pokojové teplotě se roztok zfiltruje. Získaná sůl se promyje pentanem a potom vysuší. Tato sůl se izoluje kvantitativně ve formě žlutého prášku. 1,86 g tohoto prášku se rozpustí v 10 ml acetonu. Získaný roztok se ochladí na teplotu 0 °C.

Potom se přidá 1 ekvivalent ethylchlormalonátu (1,61 ml) v 5 ml acetonu. Roztok se míchá po dobu 4 hodin při pokojové teplotě. Roztok se potom hydrolyzuje a extrahuje etherem. Extrakt se vysuší nad síranem hořečnatým a zahustí za vakua.

Po chromatografickém přečistění se izoluje 2,08 g požadovaného produktu. Výtěžek činí 65 %.

Příklad 1.11

Syntéza ethyl(O-isobornylxantyl)malonátového prekurzoru

Do baňky s kulatým dnem se předloží 15,4 g isoborneolu rozpuštěného ve 200 ml tetrahydrofuranu. K roztoku se přidá při teplotě 0 °C 1 ekvivalent hydridu sodného a potom ještě po dvou hodinách míchání 6 ml sirouhlíku.

Roztok se míchá přes noc při pokojové teplotě a potom zfiltruje. Soli se promyjí etherem. Filtrát se zahustí.

Zbytek se vyjme pentanem a zfiltruje. Nakonec se po vysušení kvantitativně získá sodná sůl.

5,05 g této soli se rozpustí ve 40 ml acetonu. Roztok se ochladí na teplotu 0 °C. K ochlazenému roztoku se přidá 3,08 ml ethylchlormalonátu. Roztok se míchá po dobu jedné hodiny při teplotě 0 °C. Roztok se potom hydrolyzuje, extrahuje etherem a potom vysuší nad síranem hořečnatým a zahustí za vakua.

Po chromatografickém přečistění na sloupci silikagelu se získá 5,92 g produktu. Výtěžek činí 80 %.

Příklad 1.12

Syntéza (O-isopropylxantyl)valeronitrilového prekurzoru

0,336 g azobisvaleronitrilu a 0,27 g bis(O-isopropyl)xantogenátu se rozpustí v dioxanu. Teplota se zvýší na 101 °C.

Po 12 hodinách míchání se rozpouštědlo odpaří a zbytek se přečistí chromatograficky na sloupci silikagelu.

Produkt se získá ve výtěžku 60 %.

Příklady 2

Syntézy prekurzorů obecného vzorce II (homopolymery)

Příklad 2.1

Styrenový homopolymer

Do baňky s kulatým dnem o obsahu 10 ml se předloží 1 mmol ethyl- α -(O-ethylxantyl)propionátu (0,222 g) a 40 mmolů styrenu (4,16 g). Teplota obsahu baňky se zvýší na 125 °C, načež se do baňky přidá lauroylperoxid (12,8 mg).

Polymerace trvá 9 hodin, přičemž v průběhu této doby se provede několik přidavků iniciátoru:

- 0,02 mmolu po dvou hodinách,
- 0,02 mmolu po čtyřech hodinách,
- 0,01 mmolu po šesti hodinách,
- 0,01 mmolu po osmi hodinách.

Polymer se izoluje vysrážením methanolem a analyzuje plynovou chromatografií v prostředí tetrahydrofuranu (M je v polystyrenových ekvivalentech) (viz tabulka 9).

Příklad 2.2

Styrenový homopolymer

Do baňky s kulatým dnem o obsahu 10 ml se předloží 1 mmol [1-(O-ethylxantyl)ethyl]benzenu (0,226 g) a 40 mmolů styrenu (4,16 g). Teplota se zvýší na 90 °C, načež se ke směsi přidá 0,02 mmolu lauroylperoxidu (8,52 mg).

Polymerace probíhá po dobu 12 hodin, přičemž v průběhu této doby se provede několik přidavků iniciátoru:

- 0,01 mmolu po dvou hodinách,
- 0,01 mmolu po čtyřech hodinách,
- 0,01 mmolu po šesti hodinách,
- 0,01 mmolu po osmi hodinách,
- 0,01 mmolu po deseti hodinách.

Polymer se izoluje srážením methanolem a analyzuje plynovou chromatografií v prostředí tetrahydrofuranu (M je v polystyrenových ekvivalentech) (viz tabulka 9).

Příklad 2.3

Styrenový homopolymer

Do baňky s kulatým dnem o obsahu 10 ml se předloží 1 mmol α, α' -di(O-ethylxantyl)-p-xylen (0,346 g) a 40 mmolu styrenu (4,16 g). Teplota se zvýší na 90 °C, načež se ke směsi přidá 0,02 mmolu lauroylperoxidu (8,52 mg).

Polymerace probíhá po dobu 15 hodin, přičemž v průběhu této doby se provede několik přidavků iniciátoru

- 0,01 mmolu po dvou hodinách,
- 0,01 mmolu po čtyřech hodinách,
- 0,01 mmolu po šesti hodinách,
- 0,01 mmolu po osmi hodinách,
- 0,01 mmolu po dvanácti hodinách,
- 0,01 mmolu po čtrnácti hodinách.

Polymer se izoluje vysrážením v methanolu a analyzuje plynovou chromatografií v prostředí tetrahydrofuranu (M je v polystyrenových ekvivalentech) (viz tabulka 9).

Příklad 2.4

Styrenový homopolymer

Do baňky s kulatým dnem o obsahu 10 ml se zavede 1 mmol α -(O-ethylxantyl)- α -ftalimidoacetofenonu (0,385 g) a 40 mmolů styrenu (4,16 g). Teplota obsahu baňky se zvýší na 90 °C, načež se přidá 0,02 mmolu laurolylperoxidu (8,52 mg).

Polymerace probíhá po dobu 15 hodin, přičemž v průběhu této doby se provede několik přídavek iniciátoru:

- 0,01 mmolu po dvou hodinách,
- 0,01 mmolu po čtyřech hodinách,
- 0,01 mmolu po šesti hodinách,
- 0,01 mmolu po osmi hodinách,
- 0,01 mmolu po dvanácti hodinách,
- 0,01 mmolu po čtrnácti hodinách.

Polymer se izoluje vysrážením v methanolu a analyzuje plynovou chromatografií v prostředí tetrahydrofuranu (M je v polystyrenových ekvivalentech) (viz tabulka 9).

Příklad 2.5

Styrenový homopolymer

Do baňky s kulatým dnem o obsahu 10 ml se předloží 1 mmol ethyl- α -(-ethylxantyl)- α -fenylisothiopropionátu (0,33 g) a 40 mmolů styrenu (4,16 g). Teplota obsahu baňky se zvýší na 90 °C, načež se do baňky přidá (8,52 mg) lauroylperoxidu (8,52 mg).

Polymerace probíhá po dobu 15 hodin, přičemž se v průběhu této doby provede několik přídavek iniciátoru:

- 0,01 mmolu po dvou hodinách,
- 0,01 mmolu po čtyřech hodinách,
- 0,01 mmolu po šesti hodinách,

- 0,01 mmolu po osmi hodinách,
- 0,01 mmolu po dvanácti hodinách,
- 0,01 mmolu po čtrnácti hodinách.

Polymer se izoluje vysrážením v methanolu a analyzuje plynovou chromatografií v prostředí tetrahydrofuranu (M je v polystyrenových ekvivalentech) (viz tabulka 9).

Příklad 2.6

Methylakrylátový homopolymer

Do baňky s kulatým dnem o obsahu 10 ml se předloží 1 mmol α -(O-ethylxantyl)propionátu (0,222 g), 40 mmolů methylakrylátu (MeA) (3,44 g) a 3,5 ml toluenu. Teplota obsahu baňky se zvýší na 100 °C, načež se ke směsi přidá 0,035 mmolu lauroylperoxidu (14,9 mg). Polymerace probíhá po dobu 15 hodin, přičemž v průběhu této doby se provede několik přídavek iniciátoru:

- 0,02 mmolu po dvou hodinách,
- 0,02 mmolu po šesti hodinách,
- 0,02 mmolu po deseti hodinách.

Polymer se izoluje odpařením rozpouštědla a stop zbylých monomerů za hlubokého vakua a analyzuje plynovou chromatografií v prostředí tetrahydrofuranu (M je v polystyrenových ekvivalentech) (viz tabulka 9).

Příklad 2.7

Methylakrylátový homopolymer

Do baňky s kulatým dnem o obsahu 10 ml se předloží 1 mmol ethyl- α -(O-ethylxantyl)propionátu (0,222 g) a 40 mmolů methylakrylátu (3,44 g). Teplota se zvýší na 80 °C, načež se k obsahu baňky přidá 0,03 mmolu lauroylperoxidu (12,8 mg).

Polymerace probíhá po dobu 45 minut.

Polymer se potom izoluje odpařením rozpouštědla a stop zbytkových monomerů za hlubokého vakua. Získaný polymer se analyzuje plynovou chromatografií v prostředí tetrahydrofuranu (M je v polystyrenových ekvivalentech) (viz tabulka 9).

Příklad 2.8

Methylakrylátový homopolymer

Do baňky s kulatým dnem o obsahu 10 ml se zavede 1 mmol ethyl- α -(O-ethylxantyl)propionátu (0,222 g) a 80 mmolů methylakrylátu (6,88 g). Teplota se zvýší na 80 °C, načež se do baňky přidá 0,02 mmolu lauroylperoxidu (8,52 mg). Polymerace probíhá po dobu 45 minut.

Polymer se izoluje odpařením stop zbylých monomerů za hlubokého vakua. Polymer se potom analyzuje plynovou chromatografií v prostředí tetrahydrofuranu (M je v polystyrenových ekvivalentech) (viz tabulka 9).

Příklad 2.9

Methylakrylátový homopolymer

Do baňky s kulatým dnem o obsahu 10 ml se zavede 1 mmol α -(O-ethylxantyl)-aftalimidoacetofenonu (0,385 g) a 40 mmolů methylakrylátu (3,44 g). Teplota se zvýší na 80 °C, načež se ke směsi přidá 0,02 mmolu lauroylperoxidu (8,52 mg). Polymerace probíhá po dobu 45 minut.

Polymer se izoluje odpařením stop zbylých monomerů za hlubokého vakua. Polymer se analyzuje plynovou chromatografií (viz tabulka 9).

Příklad 2.10

Ethylakrylátový homopolymer

Do baňky s kulatým dnem o obsahu 10 ml se předloží ethyl- α -(O-ethylxantyl)propionátu (0,222 g) a 40 mmolů ethylakrylátu (EtA) (3,44 g). Teplota obsahu baňky se zvýší na 80 °C, načež se do baňky přidá 0,02 mmolu lauroylperoxidu (8,52 mg). Polymerace probíhá po dobu 6 hodin.

Polymer se izoluje odpařením stop zbylých monomerů za hlubokého vakua a analyzuje v prostředí tetrahydrofuranu (M je v polystyrenových ekvivalentech) (viz tabulka 9).

Příklad 2.11

Methylakrylátový homopolymer

Do baňky s kulatým dnem o obsahu 10 ml se předloží 1 mmol ethyl- α -(O-ethylxantyl)-V-ethylthiopropionátu (0,33 g) a 40 mmolů methylakrylátu (3,44 g). Teplota obsahu baňky se zvýší na 80 °C a do baňky se přidá 0,02 mmolu lauroylperoxidu (8,52 mg).

20.12.99

Polymerace probíhá po dobu 6 hodin.

Polymer se izoluje odpařením stop zbylých monomerů za hlubokého vakua. Polymer se potom analyzuje plynovou chromatografií v prostředí tetrahydrofuranu (M je v polystyrenových ekvivalentech) (viz tabulka 9).

Příklad 2.12

2-Ethylhexylakrylátový homopolymer

Do baňky s kulatým dnem o obsahu 10 ml se předloží 1 mmol ethyl-(O-ethylxantyl)malonátu (0,28 g) a 40 mmolů 2-ethylhexylakrylátu (2EHA) (7,36 g). Teplota se zvýší na 80 °C a k obsahu baňky se přidá 0,02 mmolu lauroylperoxidu (8,52 mg).

Polymerace probíhá po dobu 6 hodin.

Polymer se izoluje odpařením stop zbylých monomerů za hlubokého vakua. Polymer se potom analyzuje plynovou chromatografií v prostředí tetrahydrofuranu (M je v polystyrenových ekvivalentech) (viz tabulka 9).

Příklad 2.13

Vinylacetátový homopolymer

Do baňky s kulatým dnem o obsahu 10 ml se předloží 1 mmol ethyl- α -(O-ethylxantyl)propionátu (0,222 g) a 40 mmolů vinylacetátu (VA) (3,44 g). Teplota se zvýší na 80 °C a k obsahu baňky se přidá 0,02 mmolu lauroylperoxidu (8,52 mg).

Polymerace probíhá po dobu 8 hodin, přičemž v průběhu této doby se provede několik přídavek iniciátoru:

- 0,01 mmolu po dvou hodinách,
- 0,01 mmolu po dvou hodinách,
- 0,01 mmolu po šesti hodinách.

Polymer se izoluje odpařením stop zbylých monomerů za hlubokého vakua a analyzuje plynovou chromatografií v prostředí tetrahydrofuranu (M je v polystyrenových ekvivalentech) (viz tabulka 9).

Příklad 2.14

Vinylacetátový homopolymer

Do baňky s kulatým dnem o obsahu 10 ml se předloží 1 mmol ethyl- α -(O-ethylxantyl)propionátu (0,222 g) a 40 mmolů vinylacetátu (3,44 g). Teplota se zvýší na 80 °C, načež se k obsahu baňky přidá 0,02 mmolu lauroylperoxidu (8,52 mg).

Polymerace probíhá po dobu 4 hodin.

Polymer se potom polymeru odpařením zbylých monomerů za hlubokého vakua. Polymer se analyzuje plynovou chromatografií v prostředí tetrahydrofuranu M je v polystyrenových ekvivalentech) (viz tabulka 9).

Příklad 2.15

Styrenový homopolymer

Do baňky s kulatým dnem o obsahu 10 ml se předloží 1 mmol (3,8 g) polymeru z příkladu 2.1, který je funkcionalizovaný na konci řetězce O-ethylxantyllovou skupinou, a 40 mmolů styrenu (4,16 g). Teplota se zvýší na 90 °C a k obsahu baňky se přidá 0,02 mmolu lauroylperoxidu.

Polymerace probíhá po dobu 10 hodin, přičemž v průběhu této doby se provede několik přídavek iniciátoru:

- 0,01 mmolu po dvou hodinách,
- 0,01 mmolu po čtyřech hodinách,
- 0,01 mmolu po šesti hodinách,
- 0,01 mmolu po osmi hodinách.

Polymer se izoluje vysrážením methanolem a analyzuje plynovou chromatografií v prostředí tetrahydrofuranu (M je v polystyrenových ekvivalentech) (viz tabulka 9).

Tento polymer je styrenovým homopolymerem, přičemž však byl získán jako dvojblokový kopolymer se dvěma polystyrenovými bloky.

Příklad 2.16

Styrenový homopolymer

Do reaktoru o obsahu 2 litrů se zavedou následující složky:

- 0,4 g hydrogenuhličitanu sodného,
- 5,4 g laurylsulfátu sodného a
- 1020 g vody.

Teplota se zvýší na 85 °C. Přidá se vodný roztok peroxodvojsíranu amonného (1,6 g vody + 0,8 g peroxodvojsíranu amonného).

K obsahu reaktoru se potom v průběhu dvou hodin plynule přidává směs 400 g styrenu a 2,22 g ethyl- α -(O-ethylxantyl)propionátu.

Teplota se udržuje na 85 °C po dobu ještě jedné hodiny, přičemž se v průběhu této hodiny do směsi zavede vodný

roztok peroxodvojsíranu amonného (0,8 g vody + 0,4 g peroxodvojsíranu amonného).

Získaný polymer se izoluje po koaguilaci emulze a analyzuje plynovou chromatografií v prostředí tetrahydrofuranu (M je v polystyrenových ekvivalentech) (viz tabulka 9).

Příklad 2.17

Styrenový homopolymer

Do baňky s kulatým dnem o obsahu 10 ml se zavede 1 mmol ethyl-(O-ethylxantyl)malonátu (0,28 g) a 40 mmolů styrenu (4,16 g). Teplota se zvýší na 95 °C a do baňky se přidá 0,03 mmolu lauroylperoxidu (12,8 mg).

Polymerace probíhá po dobu 10 hodin, přičemž se v průběhu této doby provede několik přidavků iniciátoru:

- 0,02 mmolu po dvou hodinách,
- 0,02 mmolu po čtyřech hodinách,
- 0,02 mmolu po šesti hodinách,
- 0,02 mmolu po osmi hodinách.

Polymer se potom izoluje vysrážením v methanolu a analyzuje plynovou chromatografií v prostředí tetrahydrofuranu (M je v polystyrenových ekvivalentech) (viz tabulka 9).

Příklad 2.18

Methylakrylátový homopolymer

Do baňky s kulatým dnem o obsahu 10 ml obsahující 4 ml toluenu se zavede 1 mmol ethyl(O-ethylxantyl)malonátu (0,28 g) a 40 mmolů methylakrylátu (3,44 g). Teplota se zvýší na 80 °C a k obsahu baňky se přidá 0,03 mmolu lauroylperoxidu (12,8 mg).

Polymerace probíhá po dobu 26 hodin, přičemž v průběhu této doby se každé dvě hodiny přidá 0,02 mmolu lauroylperoxidu.

Polymer se izoluje odpařením toluenu a stop zbylého monomeru za hlubokého vakua.

Získaný polymer se analyzuje plynovou chromatografií v prostředí tetrahydrofuranu (M je v polystyrenových ekvivalentech) (viz tabulka 9).

Příklad 2.19

Styrenový homopolymer

Do baňky s kulatým dnem o obsahu 10 ml se předloží 1 mmol ethyl- α -(O-fenylethyl- α -fenylthiopropionátu (0,406 g) a 40 mmolů styrenu (4,16 g). Teplota se zvýší na 95 °C a k obsahu baňky se přidá 0,03 mmolu lauroylperoxidu (12,8 mg).

Polymerace probíhá po dobu 16 hodin, přičemž se v průběhu této doby každé dvě hodiny přidá 0,02 mmolu lauroylperoxidu.

Polymer se izoluje vysrážením v methanolu.

Získaný polymer se analyzuje plynovou chromatografií v prostředí tetrahydrofuranu (M je v polystyrenových ekvivalentech) (viz tabulka 9).

Příklad 2.20

Methylakrylátový homopolymer

Do baňky s kulatým dnem o obsahu 10 ml se předloží 1 mmol ethyl- α -(O-fenylethylxantyl)- α -fenylethanoátu (0,36 g) a 40 mmolů methylakrylátu (3,44 g). Teplota se zvýší na 80 °C a k obsahu baňky se přidá 0,03 mmolu lauroylperoxidu (12,8 mg).

Polymerace probíhá po dobu 11 hodin, přičemž v průběhu této doby se každé dvě hodiny přidá 0,02 mmolu lauroylperoxidu.

Polymer se izoluje odpařením stop zbylého monomeru za hlubokého vakua.

Získaný polymer se analyzuje plynovou chromatografií v prostředí tetrahydrofuranu (M je v polystyrenových ekvivalentech) (viz tabulka 9).

Příklad 2.21

Methylakrylátový homopolymer

Do baňky s kulatým dnem o obsahu 10 ml se předloží 1 mmol (O-ethylxantyl)isobutyronitrilu (0,189 g) a 40 mmolů methylakrylátu (3,44 g). Teplota se zvýší na 80 °C a k obsahu baňky se přidá 0,03 mmolu lauroylperoxidu (12,8 mg).

Polymerace probíhá po dobu 6 hodin, přičemž v průběhu této doby se po dvou a po čtyřech hodinách přidá vždy 0,02 mmolu lauroylperoxidu.

Polymer se izoluje odpařením stop zbylých monomerů za hlubokého vakua.

Získaný polymer se analyzuje v prostředí tetrahydrofuranu (M je v polystyrenových ekvivalentech) (viz tabulka 9).

Příklad 2.22

Methyakrylátový homopolymer

Do baňky s kulatým dnem o obsahu 10 ml se předloží 1 mmol ethyl-(O-neopentylxantyl)malonátu (0,322 g) a 40 mmolů methylakrylátu (3,44 g). Teplota obsahu baňky se zvýší na 80 °C, načež se do baňky přidá 0,03 mmolu lauroylperoxidu (12,8 mg).

Polymerace probíhá po dobu 4 hodin, přičemž se v průběhu této doby po dvou hodinách přidá 0,02 mmolu lauroylperoxidu.

Polymer se izoluje odpařením stop zbylého monomeru za hlubokého vakua.

Získaný polymer se potom analyzuje plynovou chromatografií v prostředí tetrahydrofuranu (M je v polystyrenových ekvivalentech (viz tabulka 9)).

Příklad 2.23

Methylakrylátový homopolymer

Do baňky s kulatým dnem o obsahu 10 ml se předloží 1 mmol ethyl-(O-isobornylxantyl)malonátu (0,388 g) a 40 mmolů methylakrylátu (3,44 g). Teplota se zvýší na 80 °C, načež se k obsahu baňky přidá 0,03 mmolu lauroylperoxidu (12,8 mg).

Polymerace probíhá po dobu 2 hodin a 30 minut, přičemž se po dvou hodinách přidá 0,02 mmolu lauroylperoxidu.

Polymer se izoluje odpařením stop zbylého monomeru za hlubokého vakua.

Získaný polymer se potom analyzuje plynovou chromatografií v prostředí tetrahydrofuranu (M je v polystyrenových ekvivalentech) (viz tabulka 9).

Příklad 2.24

Vinylacetátový homopolymer

Do baňky s kulatým dnem o obsahu 10 ml se předloží 1 mmol ethyl-(O-isobornyl)malonátu (0,388 g) a 77 mmolů vinylacetátu (6,62 g). Teplota se zvýší na 70 °C, načež se ke směsi přidá 0,01 mmolu azobisisobutyronitrilu (AIBN) (1,64 mg). Polymerace probíhá po dobu 24 hodin, přičemž v průběhu této doby provede několik přídavků azobidisobutyronitrilu:

- 1,4 mg po dvou hodinách,
- 2,2 mg po čtyřech hodinách.

Polymer se izoluje odpařením stop zbylých monomerů za hlubokého vakua. Získaný polymer se potom analyzuje plynovou chromatografií v prostředí tetrahydrofuranu (M je v polystyrenových ekvivalentech) (viz tabulka 9).

Příklad 2.25

Homopolymery kyseliny akrylové

25 g kyseliny akrylové se rozpustí v 85 g vody, načež se takto získaný roztok neutralizuje na hodnotu pH mezi 6 a 7. Tento roztok je roztokem 1.

0,35 g 2,2'-azobis(2-methylpropionamid)-dihydrochloridu se rozpustí ve 150 g vody; tento roztok je roztokem 2.

Do třech baněk s kulatým dnem, obsahujících odlišná množství (O-isopropylxantyl)valeronitrilu se zavede po 11 g roztoku 1 a 1,5 g roztoku 2. Složení obsahů směsí v jednotlivých baňkách jsou uvedeny v tabulce A.

Teplota se zvýší na 70 °C a polymerace probíhá po dobu 24 hodin.

Polymer se izoluje odpařením vody a stop zbylého monomeru. Polymery se potom analyzují plynovou chromatografií ve vodném prostředí (M je v ekvivalentech PEO). Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1

Hmotnost prekurzoru (g)	Stupeň konverze (%)	M_n	PI
0,065	100	14,800	1,7
0,108	100	12,000	1,4
0,163	100	8,900	1,4

Příklad 2.26

Homopolymer kyseliny akrylové

Do baňky s kulatým dnem o obsahu 10 ml se předloží ethyl- α -(O-ethylxantyl)propionátu (0,222 g) a 40 mmolů kyseliny akrylové (2,88 g). Teplota se zvýší na 80 °C, načež se ke směsi přidá 0,04 mmolu lauroylperoxidu (17 mg).

Polymerace probíhá po dobu 6 hodin, přičemž se v průběhu této doby provede několik přídavek lauroylperoxidu:

- 0,04 mmolu po dvou hodinách,

- 0,04 mmolu po čtyřech hodinách.

Polymer se izoluje odpařením stop zbylého monomeru za hlubokého vakua.

Získaný polymer se analyzuje plynovou chromatografií ve vodném prostředí (M je v ekvivalentech PEO) (viz tabulka 9).

Příklad 2.27

Homopolymery kyseliny akrylové

Následujícím způsobem bylo připraveno několik homopolymerů kyseliny akrylové.

Kyselina akrylová (AA), AIBN a ethyl- α -O-ethylxantyl)propionátový prekurzor se smísí dohromady a zavedou do baňky s kulatým dnem. Použitá množství těchto složek jsou uvedena v tabulce 2. Teplota se zvýší na 80 °C.

Polymerace probíhá po dobu 6 hodin. Stopy zbylého monomeru se odstraní odpařením. Výsledky získané analýzou za použití plynové chromatografie v prostředí tetrahydrofuranu (M je v polyesterových ekvivalentech) jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2

Hmotnost AA (g)	Hmotnost AIBN (mg)	Hmotnost prekurzoru (g)	M_n	PI
1,53	3,47	0,35	345	1,12
3,39	1,81	0,2	770	1,10
3,85	1,15	0,13	1060	1,
4,08	0,92	0,10	1290	1,30

Příklad 2.28

Homopolymery kyseliny akrylové

Následujícím způsobem se připraví v roztoku několik homopolymerů kyseliny akrylové.

Kyselina akrylová (AA), AIBN a ethyl- α -(O-ethylxantyl)-propionátový prekurzor se v bače s kulatým dnem rozpustí v acetonu. Příslušná množství každé ze složek jsou uvedena v tabulce 3.

Teplota se zvýší na 60 °C.

Polymerace probíhá po dobu 3 hodin. Stopy zbylého monomeru a rozpouštědlo se odstraní odpařením.

Výsledky analýzy za použití plynové chromatografie v prostředí tetrahydrofuranu (M je v polystyrenových ekvivalentech) jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3

Hmotnost AA (g)	Hmotnost AIBN(g)	Hmotnost prekurzoru (g)	Objem rozpouštědla (ml)	M_n	PI
5,07	2,93	0,3	8	550	1,10
3,88	1,12	0,12	5	1170	1,19
4,37	0,63	0,07	5	1760	1,29
4,56	0,44	0,05	5	1920	1,27

Příklad 2.29

Ethylakrylátový homopolymer

Do baňky s kulatým dnem se zavedou následující složky:

- 33,2 ethyl- α -(O-ethylxantyl)propionátu (1 ekvivalent),
- 5,01 g ethylakrylátu (160 ekvivalentů) a
- 8,2 mg AIBN.

Teplota se zvýší na 70 °C. Polymerace probíhá po dobu 24 hodin.

Polymer se izoluje odpařením stop zbylého monomeru za hlubokého vakua. Získaný polymer se analyzuje plynovou chromatografií v prostředí tetrahydrofuranu (M je v polystyrenových ekvivalentech) (viz tabulka 9).

Příklad 2.30

Vinylacetátový homopolymer

Do tří baněk s kulatým dnem, obsahujících odlišná množství ethyl-(O-ethylxantyl)propionátu, se zavede po 4,3 g vinylacetátu a 59,7 mg lauroylperoxidu. Teplota se zvýší na 70 °C a polymerace probíhá po dobu 6 hodin. Použitá množství prekurzoru jsou uvedena v tabulce 4.

Polymer se izoluje odpařením stop zbylého monomeru za hlubokého vakua. Výsledky analýzy provedené plynovou chromatografií v prostředí tetrahydrofuranu (M je v polystyrenových ekvivalentech) jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 4

Hmotnost prekurzoru (g)	Stupeň konverze (%)	M_n	PI
0,266	64,4	2100	1,4
0,130	66,6	4100	1,6
0,068	66,0	7000	1,9

Příklad 2.31

Styrenový homopolymer připravený v emulzi

Do reaktoru o obsahu 1,5 litru, opatřeného teplem kotvovým míchadlem, se zavedou následující složky:

- 525 g vody,
- 0,2 g hydrogenuhličitanu sodného a
- 10 g laurylsulfátu sodného.

Teplota se zvýší na 70 °C, načež se do reaktoru přidá najednou 20 g styrenu a veškeré množství ethyl- α -(O-ethyl-xantyl)propionátového prekurzoru.

Potom se teplota zvýší na 85 °C, načež se najednou přidá 0,4 g peroxodvojsíranu amonného ve formě roztoku v 16,13 g vody.

Potom se plynule v průběhu čtyř hodin přidává styren (180 g).

Teplota se udržuje na 85 °C po dobu dalších dvou hodin.

Výsledky analýzy provedené plynovou chromatografií v prostředí tetrahydrofuranu (M je v polystyrenových ekvivalentech) jsou uvedeny v následující tabulce 5.

Tabulka 5

Hmotnost prekurzoru (g)	Stupeň konverze (%)	M_n	PI
2	88	15400	1,9
1	90	29500	1,9

Příklad 2.32

Styrenový homopolymer připravený v emulzi

Do reaktoru o obsahu 1,5 litru vybaveného teflonovým (PTFE) kotvovým míchadlem se zavedou následující složky:

- 475 g vody,
- 0,2 g hydrogenuhličitanu sodného a
- 10 g laurylsulfátu sodného.

Teplota se zvýší na 70 °C, načež se najednou přidá:

- 20 g styrenu a

- 2 g ethyl- α -(O-ethylxantyl)propionátu.

Potom se teplota zvýší na 85 °C a najednou se přidá 0,4 g peroxodvojsíranu amonného ve formě roztoku v 16,13 g vody.

Do reaktoru se potom plynule a současně zavádí následující složky:

- 180 g styrenu v průběhu 8 hodin,
- 0,4 g peroxodvojsíranu amonného v 50,4 g vody v průběhu 10 hodin.

Z reakční směsi se pravidelně odebírají vzorky, které se analyzují plynovou chromatografií v prostředí tetrahydrofuranu (M je v polystyrenových ekvivalentech). Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 6.

Tabulka 6

Čas (h)	Stupeň konverze (%)	M_n	PI
1	10,1	2500	1,8
2	18,6	3300	1,8
4	39,2	6250	1,9
6	56,3	8100	1,9
8	73,3	10000	1,9
24	75,7	10500	1,9

Z výše uvedených výsledků je zřejmé, že molekulová hmotnost polymeru se lineárně zvyšuje se zvyšujícím se stupněm konverze, čímž je prokázán regulovaný charakter polymerace.

Příklad 2.33

Ethylakrylátový homopolymer

Připraví se roztok, který obsahuje:

- 17,64 g ethylakrylátu,
- 0,459 g ethyl- α -(O-ethoxyantyl)propionátu a
- 0,036 g AIBN.

1 g tohoto roztoku se zavede do sedmi zkumavek, pomocí kterých bude stanovena kinetika polymerace.

Obsah těchto zkumavek se potom zahřeje na 70 °C, přičemž se polymerační proces přeruší po uplynutí různých časových intervalů. V každé zkumavce se polymer izoluje odpařením stop zbylého monomeru, načež se analyzuje plynovou chromatografií v prostředí tetrahydrofuranu (M je v polystyrenových ekvivalentech).

Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 7

Tabulka 7

Čas (min)	Stupeň konverze (%)	M_n	PI
12	0	1900	3,4
21	17	4200	2,5
30	32,3	4300	2,5
42	43,5	4800	2,4
53	46,6	4800	2,5
66	71,4	6700	1,9
124	80,4	7100	1,9

Z výše uvedených výsledků je zřejmé, že molekulová hmotnost lineárně roste s rostoucím stupněm konverze, čímž je demonstrován regulovaný charakter radikálové polymerace.

Příklad 2.34

Vinylacetátový homopolymer

Připraví se roztok, který obsahuje:

- 7,35 g vinylacetátu,
- 0,229 g ethyl- α -(O-ethylxantyl)propionátu a
- 0,018 g AIBN.

1 g tohoto roztoku se zavede do 4 zkumavek, pomocí kterých bude stanovena kinetika polymerace.

Obsahy zkumavek se potom zahřejí na teplotu 70 °C a polymerační proces se přeruší po uplynutí různých časových intervalů. V každé zkumavce se polymer izoluje odpařením stop zbylého monomeru a analyzuje plynovou chromatografií v prostředí tetrahydrofuranu, přičemž M_n je udána v ekvivalentech polystyrenu.

Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 8.

Tabulka 8

Čas (min)	Stupeň konverze (%)	M_n	PI
12	0		
28	13,8	1200	1,4
38	77,8	4300	1,7
51	83,9	4300	1,7

Z výše uvedených výsledků vyplývá, že molekulová hmotnost lineárně roste s rostoucím stupněm konverze, čímž je demonstrován regulovaný charakter radikálové polymerace.

Výsledky příkladů 2.1 až 2.24, 2.26 a 2.29

Analýza výše uvedených získaných homopolymerů plynovou chromatografií je použita ke stanovení jejich číselné střední molekulové hmotnosti (M_n). Tato analýza je rovněž použita ke stanovení jejich hmotnostní střední molekulové hmotnosti (M_w) a tudíž i jejich indexu polydisperzity (PI), který je dán poměrem M_w k M_n .

Plynové chromatogramy jsou systematicky poskytovány ve dvojím detekčním modu, který zahrnuje jednak refraktometrii (RI) a jednak absorpci v ultrafialové oblasti světla (UV). UV-detekční vlnová délka odpovídá maximální absorpci xantogenátové funkční skupiny vázané na konci řetězce nárokovaného vzorce. Pro všechny analyzované vzorky bylo dosaženo dokonalé superpozice chromatogramů získaných z jednoho či druhého detekčního modu. Tato shoda ukazuje, že konce řetězců jsou funkcionalizované a představuje další důkaz předpokládané struktury polymerů podle vynálezu.

Tabulka 9

Příklad	Monomer	M_n	PI	Stupeň konverze (%)
2.1	styren	3800	2	
2.2	styren	5200	2.1	
2.3	styren	7900	2.5	
2.4	styren	3200	1.8	
2.5	styren	3300	1.9	
2.6	MeA	3500	1.8	
2.7	MeA	3750	1.7	
2.8	MeA	7300	1.7	
2.9	MeA	3000	1.4	
2.10	EtA	3700	1.6	
2.11	MeA	3500	1.35	
2.12	2EHA	6900	1.5	
2.13	VA	3200	1.35	
2.14	VA	2100	1.18	
2.15	styren	6200	2	
2.16	styren	3800	1.6	
2.17	styren	4300	1.9	78
2.18	MeA	3900	1.5	95
2.19	styren	3400	1.8	77
2.20	MeA	3100	1.6	60
2.21	MeA	3600	1.4	75
2.22	MeA	5100	1.4	90
2.23	MeA	4000	1.7	88
2.24	VA	2500	1.8	29
2.26	AA	6600	2.3	97
2.29	EtA	29,400	1.9	93

Příklad 2.35

Vinylacetátový homopolymer

Do baňky s kulatým dnem o obsahu 10 ml se zavedou následující složky:

- 0,899 g vinylacetátu (tj. přibližně 10 ekvivalentů),
- 0,220 g ethyl- α -(O-ethylxantylpropionátu (1 ekvivalent) a
- 17,2 mg AIBN.

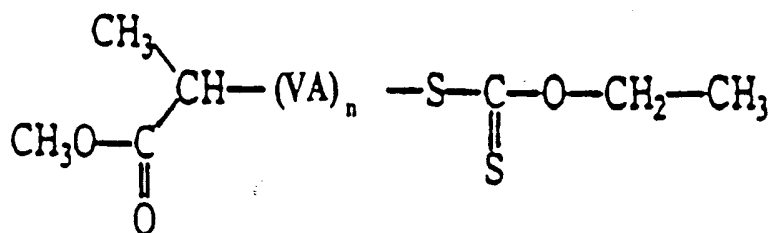
Teplota se zvýší na 70 °C. Polymerace probíhá po dobu 24 hodin.

Polymer se izoluje odpařením stop zbylého monomeru za hlubokého vakua a analyzuje systémem MALDI-TOF na matrici kyseliny dihydroxybenzoové (DHB). Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 10.

Tabulka 10

Počet jednotek VA	Teoretická hmotnost (g)	MALDI-TOF-hmotnost (g)
7	833	831,556
8	919	917,458
9	1005	1003,638

Teoretické hmotnosti jsou v tabulce 10 vypočteny na základě předpokládané struktury odpovídající vzorci:



K získané hmotnosti je třeba přidat 23 g neboť detekované sloučeniny jsou ve formě sodné soli. Znamení shoda mezi teoretickými hmotnostmi a hmotnostmi změřenými systémem MALDI-TOF potvrzuje předpokládaný mechanismus polymerace a předpokládanou strukturu získaných polymerů.

Příklady 3

Syntézy blokových kopolymerů

Příklad 3.1

p(MeA-b-St)-blokový kopolymer

Do baňky s kulatým dnem o obsahu 10 ml se zavedou následující složky:

- 1 mmol ethyl- α -(O-ethylxantyl)propionátu (0,222 g) a
- 20 mmolů methylakrylátu (1,72 g).

Směs se zahřeje na 80 °C, načež se ke směsi přidá 0,02 mmolu lauroylperoxidu (8,52 mg). Směs se udržuje na teplotě 45 minut, načež koaguluje. Potom se reakční směs rozpustí ve 3 ml toluenu a potom odpaří k suchu za vakua. Tato operace se opakuje třikrát za účelem odstranění stop zbylého methylakrylátu. Touto syntézou se získá prekurzor, který může být použit pro přípravu blokového kopolymeru.

Do baňky se potom přidá 20 mmolů (2,08 g) styrenu. Teplota se zvýší na 110 °C a ke směsi se potom přidá 0,02 mmolu lauroylperoxidu (8,52 mg). Tento druhý stupeň probíhá po dobu 6 hodin, přičemž v průběhu této doby se provede několik přídavek iniciátoru:

- 0,01 mmolu po dvou hodinách,

- 0,01 mmolu po čtyřech hodinách.

Získaný kopolymer se izoluje vysrážením v methanolu a analyzuje plynovou chromatografií ve zdvojeném modu (refraktometrie a UV-spektrometrie). Použitým rozpouštědlem je tetrahydrofuran a molekulové hmotnosti jsou uvedeny v polystyrenových ekvivalentech. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 12.

Příklad 3.2

p(St-b-MeA)-blokový kopolymer

Do baňky s kulatým dnem o obsahu 10 ml se zavedou následující složky:

- 1 mmol ethyl- α -(O-ethylxantyl)propionátu (0,222 g),
- 20 mmolů styrenu (2,08 g) a
- 1 ml toluenu.

Teplota reakční směsi se zvýší na 110 °C a k této směsi se potom zavede 0,025 mmolu lauroylperoxidu (10,6 mg). Tento první stupeň probíhá po dobu 9 hodin, přičemž v průběhu této doby se provede několik přídavek iniciátoru:

- 0,01 mmolu po dvou hodinách,
- 0,01 mmolu po čtyřech hodinách,
- 0,01 mmolu po šesti hodinách,
- 0,01 mmolu po osmi hodinách.

Potom se reakční směs ochladí na 80 °C, načež se do této směsi zavede:

- 20 mmolů methylakrylátu (1,72 g) a
- 0,03 mmolu lauroylperoxidu (12,8 mg).

Tento druhý stupeň probíhá po dobu 7 hodin, přičemž v průběhu této doby se provedeněkolik přídavek iniciátoru:

- 0,01 mmolu po dvou hodinách,
- 0,01 mmolu po čtyřech hodinách,
- 0,01 mmolu po šesti hodinách.

Získaný polymer se izoluje a analyzuje stejně jako v příkladu 3.1. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 11.

Příklad 3.3

p(St-b-MeA)-blokový kopolymer

Do Baňky s kulatým dnem o obsahu 10 ml se zadou následující reakční složky:

- 1 mmol [1-(O-ethylxantyl)ethyl]benzenu (0,226 g) a
- 20 mmolů styrenu (2,08 g).

Teplota se zvýší na 90 °C, načež se k reakční směsi přidá 0,03 mmolu lauroylperoxidu (12,8 mg). Teplota se udržuje na 90 °C po dobu 10 hodin, přičemž v průběhu této doby se provede několik přídavek iniciátoru:

- 0,01 mmolu po dvou hodinách,
- 0,01 mmolu po čtyřech hodinách,
- 0,01 mmolu po šesti hodinách,
- 0,01 mmolu po osmi hodinách.

Potom se reakční směs ochladí na 80 °C a k takto ochlazené reakční směsi se zavede:

- 20 mmolů methylakrylátu (1,72 g) a
- 0,02 mmolu lauroylperoxidu (8,52 mg).

Tento druhý stupeň probíhá po dobu 8 hodin, přičemž v průběhu této doby se provede několik přídavek iniciátoru:

- 0,01 mmolu po dvou hodinách,
- 0,01 mmolu po čtyřech hodinách,
- 0,01 mmolu po šesti hodinách,
- 0,01 mmolu po sedmi hodinách.

Získaný polymer se izoluje a analyzuje stejně jako v příkladu 3.1. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 12.

Příklad 3.4

p(St-b-MeA-b-St)-blokový kopolymer

Do baňky s kulatým dnem o obsahu 10 ml se zavedou následující složky:

- 1 mmol [1-xO-ethylxantyl)ethyl]benzen (0,226 g) a
- 20 mmolů styrenu (2,08 g).

Teplota se zvýší na 90 °C a ke směsi se přidá 0,03 mmolu lauroylperoxidu (12,8 mg). Teplota se udržuje na 90 °C po dobu 10 hodin, přičemž v průběhu této doby se provede několik přídavků iniciátoru:

- 0,01 mmolu po dvou hodinách,
- 0,01 mmolu po čtyřech hodinách,
- 0,01 mmolu po šesti hodinách,
- 0,01 mmolu po osmi hodinách.

Potom se reakční směs ochladí na teplotu 80 °C a do reakční směsi se zavede:

- 20 mmolů methylakrylátu a
- 0,02 mmolu lauroylperoxidu.

Tento druhý stupeň probíhá po dobu 8 hodin, přičemž v průběhu této doby se provede několik přídavků iniciátoru:

- 0,01 mmolu po dvou hodinách,
- 0,01 mmolu po čtyřech hodinách,
- 0,01 mmolu po šesti hodinách,
- 0,01 mmolu po sedmi hodinách.

Teplota se opět zvýší na 90 °C a k reakční směsi se přidá:

- 20 mmolů styrenu (2,08 g) a
- 0,02 mmolu lauroylperoxidu.

Tento třetí stupeň probíhá po dobu 8 hodin, přičemž v průběhu této doby se provede několik přídavek iniciátoru:

- 1 mmol po dvou hodinách,
- 1 mmol po čtyřech hodinách,
- 0,01 mmol po šesti hodinách.

Získaný polymer se izoluje a analyzuje stejně jako v příkladu 3.1. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 12.

Příklad 3.5

p(MeA-b-St)-blokový kopolymer

Do baňky s kulatým dnem se zavedou následující složky:

- 1 mmol [1-(O-ethylxantyl)ethyl]benzenu (0,226 g) a
- 20 mmolů methylakrylátu (1,72 g).

Teplota se zvýší na 80 °C a k reakční směsi se přidá 0,02 mmolu lauroylperoxidu. Tento první stupeň probíhá po dobu 8 hodin, přičemž v průběhu této doby se provede několik přídavek iniciátoru:

- 1 mmol po dvou hodinách,
- 1 mmol po čtyřech hodinách,

- 1 mmol po šesti hodinách.

Potom se teplota zvýší na 90 °C a k reakční směsi se přidá:

- 20 mmolů styrenu a
- 0,02 mmolu lauroylperoxidu.

Tento druhý stupeň probíhá po dobu 14 hodin, přičemž v průběhu této doby se provede několik přidavků iniciátoru:

- 0,01 mmolu po dvou hodinách,
- 0,01 mmolu po čtyřech hodinách,
- 0,01 mmolu po šesti hodinách,
- 0,01 mmolu po osmi hodinách,
- 0,01 mmolu po deseti hodinách,
- 0,01 mmolu po dvanácti hodinách.

Získaný polymer se izoluje a analyzuje stejně jako v příkladu 3.1. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 12.

Příklad 3.6

p(EtA-b-VA)-blokový kopolymer

Do baňky s kulatým dnem se zavedou následující složky:

- 1,881 g ethylakrylátu,
- 0,111 g ethyl- α -(O-ethylxantyl)propionátu a
- 8,6 mg lauroylperoxidu.

Teplota se zvýší na 80 °C. Polymerace probíhá po dobu 6 hodin, přičemž v průběhu této doby se provede několik přidavků lauroyl peroxidu:

- 9,2 mg po dvou hodinách,
- 9,0 mg po čtyřech hodinách.

Po ochlazení reakční směsi se stopy zbylého ethylakrylátu odstraní odpařením za hlubokého vakua a odebere se malé množství polymeru pro plynovou chromatografii v prostředí tetrahydrofuranu, přičemž molekulová hmotnost je uvedena v ekvivaletch polystyrenu. Získají se následující výsledky:

- stupeň konverze: 98,3 %,
- $M_n = 2800$,
- $PI = 1,8$.

Potom se do baňky zavede 1,853 g vinylacetátu a 8,6 mg lauroylperoxidu. Teplota se zvýší na 80 °C. Polymerace probíhá po dobu 6 hodin, přičemž v průběhu této doby se provede několik přídavků lauroylperoxidu:

- 8,6 mg po dvou hodinách,
- 8,5 mg po čtyřech hodinách.

Stopy zbylého vinylacetátu se odstraní odpařením za hlubokého vakua. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 12.

Příklad 3.7

p(EtA-b-tBuA)-blokový kopolymer

Do baňky s kulatým dnem se zavedou následující složky:

- 1,881 g ethylakrylátu,
- 0,111 g ethyl- α -(O-ethylxantyl)propionátu a
- 9,0 mg lauroylperoxidu.

Teplota směsi se zvýší na 80 °C. Polymerace probíhá po dobu 6 hodin, přičemž v průběhu této doby se provede několik přídavků lauroylperoxidu:

20.12.99

- 8,6 mg po dvou hodinách,
- 8,9 po čtyřech hodinách.

Po ochlazení reakční směsi se stopy zbylého ethylakrylátu odstraní odpařením za hlubokého vakua, načež se odebere malý podíl polymeru pro analýzu plynovou chromatografií v prostředí tetrahydrofuranu, při které se molekulová hmotnost vyjádří v ekvivalentech polystyrenu:

- stupeň konverze: 98,6 %,
- $M_n = 2600$,
- $PI = 1,9$.

Potom se do baňky zavede:

- 2,7467 g terc.butylakrylátu a
- 8,5 mg lauroylperoxidu.

Teplota se zvýší na 80 °C. Polymerace probíhá po dobu 6 hodin, přičemž v průběhu této doby se provede několik přídavku lauroylperoxidu:

- 8,7 mg po dvou hodinách,
- 8,5 mg po čtyřech hodinách.

Stopy zbylého terc.butylakrylátu se odstraní odpařením za hlubokého vakua a získaný kopolymer se analyzuje plynovou chromatografií v prostředí tetrahydrofuranu, přičemž molekulová hmotnost se vyjádří v ekvivalentech polystyrenu. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 12.

Příklad 3.8

p(t-BuA-b-VA)-blokový kopolymer

Do baňky s kulatým dnem se zavedou následující složky:

- 2,737 g terc.butylakrylátu,

- 0,111 g ethyl- α -(O-ethylxantyl)propionátu a
- 8,7 mg lauroylperoxidu.

Teplota se zvýší na 80 °C. Polymerace probíhá po dobu 6 hodin, přičemž v průběhu této doby se provede několik přídavek lauroylperoxidu:

- 8,9 mg po dvou hodinách,
- 8,9 mg po čtyřech hodinách.

Po ochlazení se zbylé stopy terc.butylakrylátu odstraní odpařením za hlubokého vakua, načež se odebere malý podíl polymeru pro analýzu plynovou chromatografií v prostředí tetrahydrofuranu, při které se molekulová hmotnost vyjádří v ekvivalentech polystyrenu:

- stupeň konverze: 98,3 %,
- $M_n = 2500$,
- $PI = 2,4$.

Potom se do baňky zavede:

- 1,851 g vinylacetátu a
- 8,5 mg lauroylperoxidu.

Teplota se zvýší na 80 °C. Polymerace probíhá po dobu 6 hodin, přičemž v průběhu této doby se provede několik přídavek lauroylperoxidu:

- 8,7 mg po dvou hodinách,
- 8,5 mg po 4 hodinách.

Stopy zbylého vinylacetátu se odstraní odpařením za hlubokého vakua, načež se získaný kopolymer analyzuje plynovou chromatografií v prostředí tetrahydrofuranu, při které se molekulová hmotnost vyjádří v ekvivalentech polystyrenu. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 12.

Příklad 3.9

p(tBuA-b-EtA)-blokový kopolymer

Do baňky s kulatým dnem se zavedou následující složky:

- 2,737 terc.butylakrylátu,
- 0,111 g ethyl-(O-ethylxantyl)propionátu a
- 8,4 mg lauroylperoxidu.

Teplota se zvýší na 80 °C. Polymerace probíhá po dobu 6 hodin, přičemž v průběhu této doby se provede několik přídavek lauroylperoxidu:

- 9,0 mg po dvou hodinách,
- 8,7 mg po čtyřech hodinách.

Po ochlazení se zbylé stopy terc.butylakrylátu odstraní odpařením za hlubokého vakua, načež se odebere malý podíl polymeru pro analýzu plynovou chromatografií v prostředí tetrahydrofuranu, při které se molekulová hmotnost polymeru vyjádří v ekvivalentech polystyrenu:

- stupeň konverze: 98,1 %,
- $M_n = 2500$,
- PI 2,5.

Potom se do baňky zavede:

- 1,896 g ethylakrylátu a
- 8,8 mg lauroylperoxidu.

Teplota se zvýší na 80 °C. Polymerace probíhá po dobu 6 hodin, přičemž v průběhu této doby se provede několik přídavek lauroylperoxidu:

- 8,7 mg po dvou hodinách,
- 8,5 mg po čtyřech hodinách.

Stopy zbylého ethylakrylátu se odstraní odpařením za hlubokého vakua, načež se získaný kopolymer analyzuje plynovou chromatografií v prostředí tetrahydrofuranu, při které se molekulová hmotnost polymeru vyjádří v ekvivalentech polystyrenu. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 12.

Příklad 3.10

p(EtA-b-St)-blokový kopolymer

Do baňky s kulatým dnem se zavedou následující složky:

- 1,881 g ethylakrylátu,
- 0,111 g ethyl- α -(O-ethylxantyl)propionátu a
- 8,8 mg lauroylperoxidu.

Teplota se zvýší na 80 °C. Polymerace probíhá po dobu 6 hodin, přičemž v průběhu této doby se provede několik přídavků lauroylperoxidu:

- 9,0 mg po dvou hodinách,
- 8,5 mg po čtyřech hodinách.

Po ochlazení se zbylé stopy ethylakrylátu odstraní odpařením za hlubokého vakua, načež se odebere malý podíl polymeru pro analýzu plynovou chromatografií v prostředí tetrahydrofuranu, při které se molekulová hmotnost polymeru vyjádří v ekvivaletch polystyrenu:

- stupeň konverze: 97,5 %,
- $M_n = 3000$,
- $PI = 1,8$.

Potom se do baňky zavede:

- 2,231 g styrenu a

- 9,0 mg lauroylperoxidu.

Teplota se zvýší na 115 °C. Polymerace probíhá po dobu 6 hodin, přičemž v průběhu této doby se provede několik přídavek lauroylperoxidu:

- 8,7 mg po dvou hodinách,
- 9,9 mg po čtyřech hodinách.

Stopy zbylého styrenu se odstraní odpařením za hlubokého vakua a získaný kopolymer se analyzuje plynovou chromatografií v prostředí tetrahydrofuranu, při které se molekulová hmotnost polymeru vyjádří v ekvivalentech polystyrenu. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 12.

Příklad 3.11

p(tBuA-b-St)-blokový kopolymer

Do baňky s kulatým dnem se zavedou následující složky:

- 2,737 g terc.butylakrylátu,
- 0,111 g ethyl- α -(O-ethylxantyl)propionátu a
- 9,0 mg lauroylperoxidu.

teplota se zvýší na 80 °C. Polymerace probíhá po dobu 6 hodin, přičemž v průběhu této doby se provede několik přídavek lauroylperoxidu:

- 8,5 mg po dvou hodinách,
- 9,6 mg po čtyřech hodinách.

Po ochlazení se zbylé stopy terc.butylakrylátu odstraní odpařením za hlubokého vakua, načež se odebere malý podíl polymeru pro analýzu plynovou chromatografií v prostředí tetrahydrofuranu, při které se molekulová hmotnost polymeru vyjádří v ekvivalentech polystyrenu:

- stupeň konverze: 98,4 %,
- $M_n = 2800$,
- $PI = 2,4$.

Potom se do baňky zavede:

- 2,246 g styrenu a
- 8,4 mg lauroylperoxidu.

Teplota se zvýší na 115 °C. Polymerace probíhá po dobu 6 hodin, přičemž se v průběhu této doby provede několik přídavek lauroylperoxidu:

- 9,2 mg po dvou hodinách,
- 9,2 mg po čtyřech hodinách.

Stopy zbylého styrenu se odstraní odpařením za hlubokého vakua, načež se získaný kopolymer analyzuje plynovou chromatografií v prostředí tetrahydrofuranu, při které se molekulová hmotnost polymeru vyjádří v ekvivalentech polystyrenu. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 12.

Příklad 3.12

p(EtA-b-St)-blokový kopolymer

Do baňky s kulatým dnem se zavedou následující složky:

- 2,248 g styrenu,
- veškeré množství kopolymeru získaného v příkladu 3.7 a
- 8,3 mg lauroylperoxidu.

Teplota se zvýší na 115 °C. Polymerace probíhá po dobu 6 hodin, přičemž v průběhu této doby se provede několik přídavek lauroylperoxidu:

- 9,0 mg po dvou hodinách,

- 8,5 mg po čtyřech hodinách.

Stopy zbylého styrenu se odstraní odpařením za hlubokého vakua, načež se získaný kopolymer analyzuje plynovou chromatografií v prostředí tetrahydrofuranu, při které se molekulová hmotnost polymeru vyjádří v ekvivalentech polystyrenu. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 12.

Příklad 3.13

p(St-b-EtA)-blokový kopolymer

Do baňky s kulatým dnem se zavedou následující složky:

- 2,224 g styrenu,
- 0,111 g ethyl- α -(O-ethylxantyl)propionátu a
- 8,6 mg lauroylperoxidu.

Teplota se zvýší na 115 °C. Polymerace probíhá po dobu 6 hodin, přičemž v průběhu této doby se provede několik přídavků lauroylperoxidu:

- 8,7 mg po dvou hodinách,
- 8,3 mg po čtyřech hodinách.

Po ochlazení se stopy zbylého styrenu odstraní odpařením za hlubokého vaku, načež se odebere malý podíl získaného polymeru pro analýzu plynovou chromatografií v prostředí tetrahydrofuranu, při které se molekulová hmotnost polymeru vyjádří v ekvivalentech polystyrenu:

- stupeň konverze: 98,0 %,
- $M_n = 3500$,
- $PI = 2,2$.

Potom se do baňky zavede:

- 2 ml toluenu,
- 1,892 g ethylakrylátu a
- 8,5 mg lauroylperoxidu.

Teplota se zvýší na 80 °C. Polymerace probíhá po dobu 6 hodin, přičemž v průběhu této doby se provede několik přídavek lauroylperoxidu:

- 9,4 mg po dvou hodinách,
- 9,2 mg po čtyřech hodinách.

Stopy zbylého ethylakrylátu se odstraní odpařením za hlubokého vakua a získaný kopolymer se analyzuje plynovou chromatografií v prostředí tetrahydrofuranu, při které se molekulová hmotnost polymeru vyjádří v ekvivalentech polystyrenu. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 12.

Příklad 3.14

p(St-b-tBuA)-blokový kopolymer

Do baňky s kulatým dnem se zavedou následující složky:

- 2,224 g styrenu,
- 0,111 g ethyl- α -(O-ethylxantyl)propionátu a
- 8,6 mg lauroylperoxidu.

Teplota se zvýší na 115 °C. Polymerace probíhá po dobu 6 hodin, přičemž v průběhu této doby se provede několik přídavek lauroylperoxidu:

- 8,7 mg po dvou hodinách,
- 9,5 mg po čtyřech hodinách.

Po ochlazení se stopy zbylého styrenu odstraní odpařením za hlubokého vakua, načež se odebere malý podíl získaného polymeru pro analýzu plynovou chromatografií v

prostředí tetrahydrofuranu, při které se molekulová hmotnost polymeru vyjádří v ekvivalentech polystyrenu:

- stupeň konverze: 97,2 %,
- $M_n = 3400$,
- $PI = 2,1$.

Potom se do baňky zavede:

- 2 ml toluenu,
- 2,747 g terc.butylakrylátu a
- 9,3 lauroylperoxidu.

Teplota se zvýší na 80 °C. Polymerace probíhá po dobu 6 hodin, přičemž v průběhu této doby se provede několik přídavek lauroylperoxidu:

- 8,7 mg po dvou hodinách,
- 9,3 mg po čtyřech hodinách.

Stopy zbylého terc.butylakrylátu se odstraní odpařením za hlubokého vakua, načež se získaný kopolymer analyzuje plynovou chromatografií v prostředí tetrahydrofuranu, při které se molekulová hmotnost polymeru vyjádří v ekvivalentech polystyrenu. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 12.

Příklad 3.15

p(tBuA-b-St)-blokový kopolymer

Do baňky s kulatým dnem se zavedou následující složky:

- 2 ml toluenu,
- 2,229 g styrenu,
- veškeré množství kopolymeru získaného v příkladu 3.9 a
- 9,1 mg lauroylperoxidu.

Teplota se zvýší na 120 °C. Polymerace probíhá po dobu 6 hodin, přičemž se v průběhu polymerace provede několik přídavek lauroylperoxidu:

- 8,5 mg po dvou hodinách,
- 8,5 mg po čtyřech hodinách.

Stopy zbylého styrenu se odstraní odpařením za hlubokého vakua a získaný polymer se analyzuje plynovou chromatografií v prostředí tetrahydrofuranu, při které se molekulová hmotnost vyjádří v ekvivalentech polystyrenu. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 12.

Příklad 3.16

pBuA-b-PVA-blokové kopolymery (PVA: polyvinylalkohol)

Tyto kopolymery se získají hydrolýzou jejich p(BuA-b-VA)-ekvivalentů.

Připraví se řada p(BuA-b-VA)-blokových kopolymerů. Všechny tyto kopolymery se připraví následujícím obecným způsobem.

Do baňky s kulatým dnem se zavedou následující složky:

- butylakrylát (BuA),
- ethyl- α -(O-ethylxantyl)propionát a
- přibližně třetina z celkového množství lauroylperoxidu potřebného pro tento první stupeň.

Teplota se zvýší na 80 °C. Polymerace probíhá po dobu 6 hodin, přičemž se provedou po dvou a čtyřech hodinách dva přídávky iniciátoru. Každý z těchto přídavek odpovídá přibližně jedné třetině z celkového množství lauroylperoxidu nezbytného pro první stupeň polymerace.

20.12.99

Stopy zbylého butylakrylátu se odstraní odpařením, načež se odebere malý podíl polymeru pro analýzu.

Potom se do baňky přidá:

- vinylacetát a
- přibližně jedna třetina z celkového množství lauroylperoxidu potřebného pro tento druhý stupeň polymerace.

Teplota se opět zvýší na 80 °C. Polymerace probíhá po dobu 6 hodin, přičemž se zbytek iniciátoru přidá stejným způsobem, jako to bylo učiněno při syntéze prvního bloku. Blokovaný polymer se izoluje odpařením stop zbylého vinylacetátu a analyzuje plynovou chromatografií v prostředí tetrahydrofuranu, při které se molekulová hmotnost polymeru vyjádří v ekvivalentech polystyrenu.

Množší použitých přísad při přípravě každého z uvedených polymerů jsou uvedena v tabulce 11.

Tabulka 11

Polymerace 1			Homopolymer		Polymerace 2		Blokový polymer	
Hmotn. BuA (g)	Hmotn. prekurzoru (g)	Hmotn. perox. (mg)	M _n	PI	Hmotn. VA (g)	Hmotn. perox. (mg)	M _n	PI
13.713	1.126	0.257	2500	1.6	13.789	0.263	4500	1.4
13.695	1.125	0.257	2500	1.6	18.395	0.265	5300	1.4
19.158	0.791	0.347	3900	2.0	6.461	0.350	5600	1.7
19.157	0.798	0.360	3900	2.0	12.872	0.352	7200	1.6
19.242	1.568	0.370	2500	1.6	6.470	0.365	3200	1.5
19.295	1.568	0.371	2500	1.7	12.969	0.359	4100	1.4
6.71	1.067	0.246	1500	1.4	22.027	0.497	5900	1.5

20.12.99

Potom se získané blokové polymery hydrolyzují: rozpustí se v methanolu k dosažení obsahu sušiny rovného 50 %, načež se k získanému roztoku přidá katalytické množství hydroxidu sodného a reakční směs se zahřívá na teplotu 60 °C po dobu jedné hodiny.

p(BuA-b-PVA)kopolymery se izolují odpařením methanolu.

Příklad 3.17

pAA-b-PVA-blokový kopolymer

Tento kopolymer se získá hydrolýzou odpovídajícího p(tBuA-b-VA)-kopolymeru.

Do baňky s kulatým dnem se zavedou následující složky:

- 2,737 g terc.butylakrylátu,
- 0,111 g ethyl- α -(O-ethylxantyl)propionátu a
- 8,5 mg lauroylperoxidu.

Teplota se zvýší na 80 °C.

Polymerace probíhá po dobu 6 hodin, přičemž v průběhu této doby se provede několik přídavek lauroylperoxidu:

- 9,5 mg po dvou hodinách,
- 9,8 mg po čtyřech hodinách.

Po ochlazení se stopy zbylého terc.butylakrylátu odstraní odpařením za hlubokého vakua.

Potom se odebere malé množství polymeru pro analýzu plynovou chromatografií v prostředí tetrahydrofuranu, při které se molekulová hmotnost polymeru vyjádří v ekvivalentech polystyrenu:

- stupeň konverze: 99,0 %,
- $M_n = 4300$,

20. 12. 99

- $PI = 1,7$.

Potom se do baňky zavede:

- 1,831 g vinylacetátu a
- 8,6 mg lauroylperoxidu.

Teplota se zvýší na 80 °C.

Polymerace probíhá po dobu 6 hodin, přičemž v průběhu této doby se provede několik přídavek lauroylperoxidu:

- 9,2 mg po dvou hodinách,
- 9,2 mg po čtyřech hodinách.

Stopy zbylého vinylacetátu se odstraní odpařením za hlubokého vakua a získaný kopolymer se analyzuje plynovou chromatografií v prostředí tetrahydrofuranu, při které se molekulová hmotnost vyjádří k ekvivaletům polystyrenu.

Potom se získaný kopolymer hydrolyzuje následujícím způsobem.

Uvedený kopolymer se zavede do směsi 10 ml vody a 4 ml methanolu. Ke směsi se přidají tři kapky 95% kyseliny sírové k nastavení pH na hodnotu 1. Teplota se zvýší na 70 °C. Po 2 hodinách a 15 minutách se přidá 8 ml methanolu a po 5 hodinách se přidají další tři kapky 95% kyseliny sírové. Tento první stupeň probíhá po dobu 24 hodin a umožňuje konverzi poly(terc.butylakrylát)ového bloku na kyselinu polyakrylovou.

Potom se teplota sníží k dosažení pokojové teploty a rozpouštědlo (voda + methanol) se odstraní odpařením. Získaný suchý zbytek se rozpustí ve 30 ml methanolu a přidá se katalytické množství hydroxidu sodného. Teplota se potom znovu zvýší na 70 °C a směs se udržuje při této teplotě po dobu 24 hodin.

Získaný kopolymer kyseliny polyakrylové a polyvinylalkoholu se izoluje odpařením methanolu.

Příklad 3.18

p(BuA-b-EtA)-blokový kopolymer

Do reaktoru vybaveného míchadlem se zavedou následující složky:

- 60 g isopropylacetátu,
- 90 g butylakrylátu a
- 6,9 g ethyl- α -(O-ethylxantyl)propionátu.

Teplota se zvýší na 80 °C. Potom se najednou přidá 0,18 g AIBN ve formě roztoku v 5 g isopropylacetátu.

Po 15 minutách se do reakční směsi plynule v průběhu dvou hodin zavádí roztok obsahující:

- 180 g isopropylacetátu,
- 274 g butylakrylátu a
- 0,5 g AIBN.

Teplota a míchání se udržují ještě po dobu 1 hodiny a 45 minut po ukončení přídavku prvního monomeru.

Odebere se malé množství prekurzorového polymeru pro analýzu plynovou chromatografií v prostředí tetrahydrofuranu, při které se molekulová hmotnost vyjádří v ekvivaletch polystyrenu:

- $M_n = 7000$,
- $PI = 1,9$.

Potom se do do reakční směsi plynule přidává v průběhu jedné hodiny roztok obsahující:

- 10 g isopropylacetátu,
- 163 g ethylakrylátu a
- 0,32 g AIBN.

Teplota a míchání se udržují ještě po dobu jedné hodiny po ukončení přidavku druhého monomeru.

Finální kopolymer se získá odpařením rozpouštědla a stop zbylých monomerů, načež se analyzuje plynovou chromatografií v prostředí tetrahydrofuranu, při které se molekulová hmotnost polymeru vyjádří v ekvivalentech polystyrenu. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 12.

Příklad 3.19

p(BuA-b-EtA)-blokový kopolymer

Do reaktoru vybaveného míchadlem se zavedou následující složky:

- 45 g isopropylacetátu,
- 75 g butylakrylátu a
- 6,9 g ethyl- α -(O-ethylxantyl)propionát.

Teplota se zvýší na 80 °C, načež se ke směsi najednou přidá 0,15 g AIBN ve formě roztoku v 5 g isopropylacetátu.

Po dvaceti minutách se do reakční směsi plynule v průběhu jedné hodiny a 30 minut zavádí roztok obsahující:

- 117 g isopropylacetátu,
- 175 g butylakrylátu a
- 0,35 g AIBN.

Teplota a míchání se udržují ještě po dobu 2 hodin a 10 minut potom, co byl ukončen přidavek prvního monomeru.

Potom se odebere malé množství prekurzorového polymeru pro analýzu plynovou chromatografií v prostředí tetrahydrofuranu, při které se molekulová hmotnost polymeru vyjádří v ekvivalentech polystyrenu:

- $M_n = 5200$,
- $PI = 1,8$.

Do reakční směsi se potom plynule v průběhu jedné hodiny a 40 minut zavádí roztok obsahující:

- 168 g isopropylacetátu,
- 252 g ethylakrylátu a
- 0,5 g AIBN.

Teplota a míchání se udržujeji ještě po dobu 20 minut potom, co byl ukončen přídavek druhého monomeru.

Finální kopolymer se izoluje odpařením rozpouštědla a stop zbylých monomerů, načež se analyzuje plynovou chromatografií v prostředí tetrahydrofuranu, při které se molekulová hmotnost vyjádří v ekvivalentech polystyrenu. Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 12.

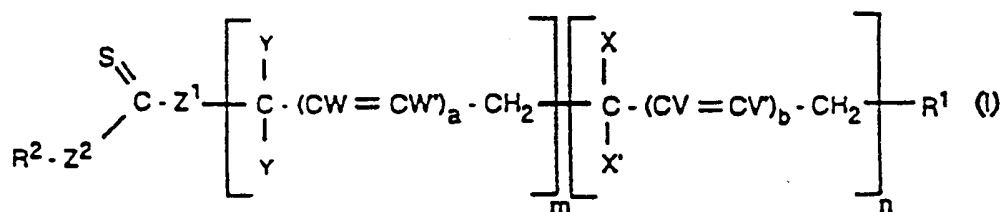
Výsledky příkladů 3.1 až 3.19

Tabulka 12

Příklad	Monomery			M_n	PI	Stupeň konverze
	M1	M2	M3			
3.1	MeA	St	-	4650	1.6	
3.2	St	MeA	-	4300	1.7	
3.3	St	MeA	-	4200	1.8	
3.4	St	MeA	St	6200	2	
3.5	MeA	St	-	3750	1.8	
3.6	EtA	VA	-	5600	1.4	92.3%
3.7	EtA	tBuA	-	6800	1.7	97.8%
3.8	tBuA	VA	-	6900	1.5	83.8%
3.9	tBuA	EtA	-	7000	2.0	96.1%
3.10	EtA	St	-	7600	1.8	98.4%
3.11	tBuA	St	-	8100	2.9	95.9%
3.12	EtA	tBuA	St	13,000	2.4	97.5%
3.13	St	EtA	-	6200	1.9	> 99%
3.14	St	tBuA	-	7100	1.9	> 99%
3.15	tBuA	EtA	St	11,400	2.4	> 99%
3.17	tBuA	VA	-	7400	1.4	88%
3.18	BuA	EtA	-	8700	2.2	95%
3.19	Bua	EtA	-	10,000	2.0	80%

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob přípravy blokových polymerů obecného vzorce I



ve kterém

Z^1 znamená S nebo P,

Z^2 znamená O, S nebo P,

R^1 a R^2 , které jsou stejné nebo odlišné, znamenají:

- případně substituovanou alkylovou, acylovou, arylovou, alkenovou nebo alkinovou skupinu (i) nebo
- případně substituovaný, nasycený nebo nenasycený uhlíkatý nebo aromatický kruh (ii) nebo
- případně substituovaný, nasycený nebo nenasycený heterocykl (iii),

přičemž tyto skupiny a kruhy (i), (ii) a (iii) mohou být substituovány substituovanými fenylovými skupinami, substituovanými aromatickými skupinami nebo skupinami: alkoxykarbonyl nebo aryloxykarbonyl ($-\text{COOR}$), karboxy ($-\text{COOH}$), acyloxy ($-\text{O}_2\text{CR}$), karbamoyl ($-\text{CONR}_2$), kyano ($-\text{CN}-$), alkylkarbonyl, alkylarylkarbonyl, arylkarbonyl, arylalkylkarbonyl, ptalimido, maleimido, sukcinimido, amidino, guanidimo, hydroxyl ($-\text{OH}$), amino ($-\text{NH}_2$), halogen,

allyl, epoxy, alkoxy ($-OR$), S-alkyl, S-aryl, skupiny mající hydrofilní nebo iontový charakter, jakými jsou soli alkalických kovů karboxylových kyselin, soli alkalických kovů sulfonových kyselin, polyalkylenoxidové řetězce (PEO, PPO), kationtové substituenty (kvartérní amoniové soli), přičemž R znamená alkylovou nebo arylovou skupinu,

- polymerní řetězec,

V, V', W a W', které jsou stejné nebo odlišné, znamenají H, alkylovou skupinu nebo halogen,

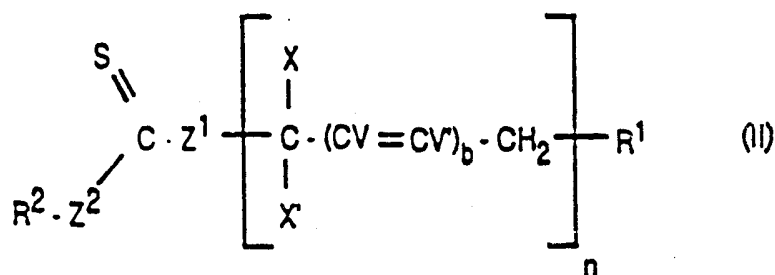
X, X', Y a Y', které jsou stejné nebo odlišné, znamenají H, halogen nebo R^3 , OR^3 , $OCOR^3$, $NHCOH$, OH , NH_2 , NHR^3 , $N(R^3)_2$, $(R^3)_2N^+O^-$, $NHCOR^3$, CO_2H , CO_2R^3 , CN , $CONH_2$, $CONHR^3$ nebo $CONR^3_2$, kde R^3 je zvolen z množiny zahrnující alkylovou, arylovou, aralkylovou, alkarylovou, alkenovou nebo organosilylovou skupinu, případně perfluorovanou a případně substituovanou jedním nebo několika substituenty zvolenými z množiny zahrnující karboxylovou skupinu, epoxy-skupinu, hydroxylovou skupinu, alkoxy-skupinu, amino-skupinu, halogen a sulfonovou skupinu,

a a b, které jsou stejné nebo odlišné, znamenají 0 nebo 1,

m a n, které jsou stejné nebo odlišné, znamenají číslo větší nebo rovné 1 a když jeden z nich je větší než 1, potom jsou jednotlivé opakující se jednotky stejné nebo odlišné,

v y z n a č e n ý t í m, že se uvedou do vzájemného styku:

- ethylenicky nenasycený monomer obecného vzorce $CYY' (=CW-CW')_a=CH_2$,
- prekurzorová sloučenina obecného vzorce II.



a

- iniciátor radikálové polymerace.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m, že ethylenicky nenasycený monomer se zvolí z množiny zahrnující styren nebo jeho deriváty, butadien, chloropren, estery kyseliny (meth)akrylové a vinylnitrily.

3. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y - z n a č e n ý t í m, že ethylenicky nenasycený monomer se zvolí z množiny zahrnující vinylacetát, vinylversatát a vinylpropionát.

4. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y - z n a č e n ý t í m, že R^1 znamená:

- skupinů obecného vzorce $\text{CR}'^1\text{R}'^2\text{R}'^3$, ve kterém:

. R'^1 , R'^2 a R'^3 znamenají výše uvedenou skupinu (i), (ii) nebo (iii) nebo

. $\text{R}'^1 = \text{R}'^2 = \text{H}$ a R'^3 znamená arylovou, alkenovou nebo alkinovou skupinu, nebo

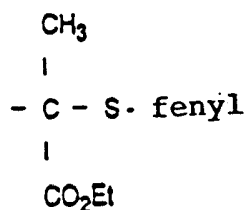
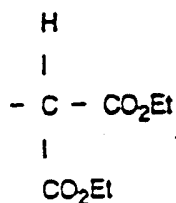
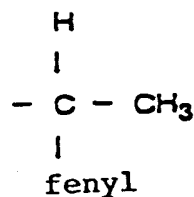
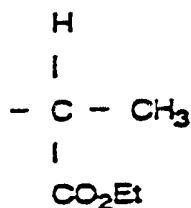
- skupinu $-\text{COR}'^4$, ve které R'^4 znamená výše uvedenou skupinu (i), (ii) nebo (iii).

5. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y - z n a č e n ý t í m, že R^2 znamená skupinu vzorce $-\text{CH}_2\text{R}'^5$, ve kterém R'^5 znamená H nebo výše uvedenou skupinu (i), (ii) nebo (iii) s výjimkou arylové, alkinové nebo alkenové skupiny.

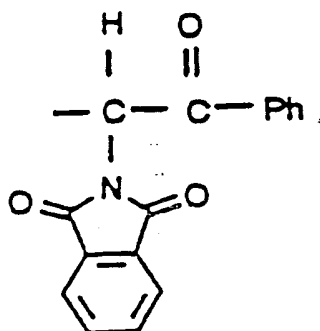
6. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y - z n a č e n ý t í m, že Z^1 znamená atom síry a Z^2 znamená atom kyslíku.

7. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y - z n a č e n ý t í m, že

- R^1 je zvolen z množiny zahrnující skupiny



20.12.99



a

- R^2 znamená ethylovou nebo fenylovou skupinu.

8. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y - z n a č e n ý t í m, že sloučeniny obecného vzorce II jsou zvoleny z množiny zahrnující

homopolymery styrenu ($Y' = X$, $Y = C_6H_5$, $b = 0$),

methylakrylátu ($Y' = H$, $Y = COOMe$, $b = 0$),

ethylakrylátu ($Y' = H$, $Y = COOEt$, $b = 0$),

butylakrylátu ($Y' = H$, $Y = COOBu$, $b = 0$),

terc.butylakrylátu ($Y' = H$, $Y = COOtBu$, $b = 0$),

vinylacetátu ($Y' = H$, $Y = OCOMe$, $b = 0$) a

kyseliny akrylové ($Y' = H$, $Y = COOH$, $b = 0$),

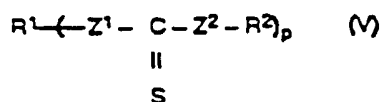
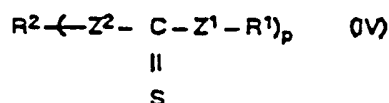
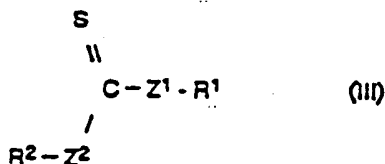
pro které platí, že:

- $Z^1 = S$, $Z^2 = O$, $R^1 = CHCH_3(CO_2Et)$ a $R^2 = Et$, nebo

- $Z^1 = S$, $Z^2 = O$, $R^1 = CH(CO_2Et)_2$ a $R^2 = Et$.

9. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y - z n a č e n ý t í m, že prekurzorovou sloučeninou obecného vzorce II je polymer a tím, že uvedený polymer pochází z radikálové polymerace ethylenicky nenasyceného monomeru vzorce $CXX' (=CV-CV')_b=CH_2$, v průběhu které se

uvedený monomer uvede do styku s iniciátorem radikálové polymerace a se sloučeninou obecného vzorce III, IV nebo V



kde p znamená číslo od 2 do 10.

10. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č e n ý t í m, že se sloučenina obecného vzorce III zvolí z množiny zahrnující ethyl- α -(O-ethylxantyl)propionát ($\text{Z}^1 = \text{S}$, $\text{Z}^2 = \text{O}$, $\text{R}^1 = \text{CHCH}_3(\text{CO}_2\text{Et})$, $\text{R}^2 = \text{Et}$) a [1-(O-ethylxantyl)malonát ($\text{Z}^1 = \text{S}$, $\text{Z}^2 = \text{O}$, $\text{R}^1 = \text{CH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$, $\text{R}^2 = \text{Et}$).

11. Způsob přípravy blokových polymerů, v y z n a č e n ý t í m, že se alespoň jednou opakuje provedení způsobu podle některého z nároků 1 až 10 za použití

- monomerů odlišných od monomerů použitých při předcházejícím provedení uvedeného způsobu a
- blokového polymeru pocházejícího z předcházejícího provedení uvedeného způsobu namísto prekurzorové sloučeniny obecného vzorce II.

12. Blokový polymer, který může být připraven způsobem podle některého z nároků 1 až 10 nebo 11.

13. Blokový polymer podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č e n ý t í m, že má index polydisperzity nejvýše rovný 2.

14. Blokový polymer podle nároku 12 nebo 13, v y z n a č e n ý t í m, že má index polydisperzity nejvýše rovný 1,5.

15. Blokový polymer podle některého z nároků 12 až 14, v y z n a č e n ý t í m, že má obecný vzorec I, ve kterém Z^1 znamená atom síry a Z^2 znamená atom kyslíku.

16. Blokový polymer podle některého z nároků 12 až 15 v y z n a č e n ý t í m, že má alespoň dva polymerní bloky zvolené z následujících kombinací

- polystyren/polymethylakrylát,
- polystyren/polyethylakrylát,
- polystyren/poly(terc.butylakrylát),
- polyethylakrylát/polyvinylacetát,
- polybutylakrylát/polyvinylacetát,
- polyethylakrylát/poly(terc.butylakrylát),
- poly(terc.butylakrylát)/polyvinylacetát,
- polyethylakrylát/polybutylakrylát,
- polybutylakrylát/polyvinylalkohol,
- poly(kyselina akrylová)/polyvinylalkohol.

17. Blokový polymer podle nároku 16, v y z n a č e n ý t í m, že má obecný vzorec I, ve kterém

- $Z^1 = S$, $Z^2 = O$, $R^1 = CHCH_3(CO_2Et)$ a $R^2 = Et$ nebo
- $Z^1 = S$, $Z^2 = O$, $R^1 = CH(CO_2Et)_n$ a $R^2 = Et$.

18. Polymer připravitelný způsobem spočívajícím ve vzájemném uvedení do styku ethylenicky nenasyceného monomeru obecného vzorce $CXX' (=CV-CV')_b=CH_2$, iniciátoru radikálové polymerace a sloučeniny obecného vzorce III, IV nebo V.

19. Polymer podle nároku 18, v y z n a č e n ý t í m, že má index polydisperzity nejvýše rovný 2.

20. Polymer podle nároku 18 nebo 19, v y z n a č e n ý t í m, že má index polydisperzity nejvýše rovný 1,5.

21. Polymer podle některého z předcházejících nároků 18 až 20, v y z n a č e n ý t í m, že má obecný vzorec II, ve kterém Z^1 znamená atom síry, Z^2 znamená atom kyslíku a n je větší nebo rovný 6.

22. Způsob podle některého z nároků 20 a 21, v y z n a č e n ý t í m, že je zvolen z množiny zahrnující polymery styrenu ($Y' = H$, $Y = C_6H_5$, $b = 0$), methylakrylátu ($Y' = H$, $Y = COOMe$, $b = 0$), ethylakrylátu ($Y' = H$, $Y = COOEt$, $b = 0$), butylakrylátu ($Y' = H$, $Y = COOBu$, $b = 0$), terc.butylakrylátu ($Y' = H$, $Y = COOtBu$, $b = 0$), vinylacetátu ($Y' = H$, $Y = OCOMe$, $b = 0$) a kyseliny akrylové ($Y' = H$, $Y = COOH$, $b = 0$), pro které platí:

- $Z^1 = S$, $Z^2 = O$, $R^1 = CHCH_3(CO_2Et)$ a $R^2 = Et$ nebo
- $Z^1 = S$, $Z^2 = O$, $R^1 = CH(CO_2Et)_2$ a $R^2 = Et$.

Zastupuje: