

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-509988

(P2004-509988A)

(43) 公表日 平成16年4月2日(2004.4.2)

(51) Int. Cl.⁷
C08F 2/38F I
C08F 2/38テーマコード (参考)
4J011

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 67 頁)

(21) 出願番号	特願2002-529169 (P2002-529169)	(71) 出願人	396023948
(86) (22) 出願日	平成13年9月18日 (2001. 9. 18)		チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング インコーポレーテッド
(85) 翻訳文提出日	平成15年3月25日 (2003. 3. 25)		Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
(86) 国際出願番号	PCT/EP2001/010781		スイス国, 4057 バーゼル, クリベツクシュトラーセ 141
(87) 国際公開番号	W02002/024761		
(87) 国際公開日	平成14年3月28日 (2002. 3. 28)	(74) 代理人	100068618
(31) 優先権主張番号	00810881.3		弁理士 萼 経夫
(32) 優先日	平成12年9月25日 (2000. 9. 25)	(74) 代理人	100093193
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 中村 壽夫
		(74) 代理人	100104145
			弁理士 宮崎 嘉夫
		(74) 代理人	100104385
			弁理士 加藤 勉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性分散液中の制御されたラジカル重合方法

(57) 【要約】

【課題】 水性分散液中の制御されたラジカル重合方法を提供する。

【解決手段】 本発明のラジカル重合方法は、水とモノマーとの間の $\log p$ (対数中、 p はオクタノール中と水中とのニトロキシ基の分配係数である。) により測定されたところの水とモノマー間の定義された分配平衡を有する選択されたニトロキシ基の存在下、水性分散液中で制御されたラジカル重合を行う。本発明の方法にて、マルチ-ブロックコポリマーを製造することが可能である。本発明の方法により製造されたポリマーは、接着剤、洗剤、分散剤、乳化剤、界面活性剤、消泡剤、接着促進剤、腐食防止剤、粘度改良剤、潤滑剤、レオロジー改良剤、粘着付与剤等の種々の用途に用いることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

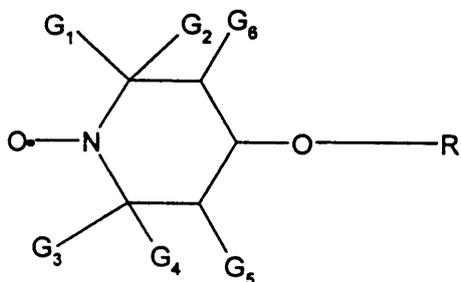
少なくとも 1 種のエチレン性不飽和モノマー又はオリゴマーの水性分散液中でのフリーラジカル重合によるオリゴマー、コオリゴマー、ポリマー又はコポリマー（ブロック又はランダム）の製造方法であって、

分散相中にモノマーを有する水性分散液を形成し、そして

a) 少なくとも 1 種の安定な遊離ニトロキシル基であって、 -0.5 ないし 7.5 の $\log p$ （オクタノール/水）を有し、且つ次式（A）、（B）、（C）、（D）、（E）、（F）、（G）、（H）又は（I）：

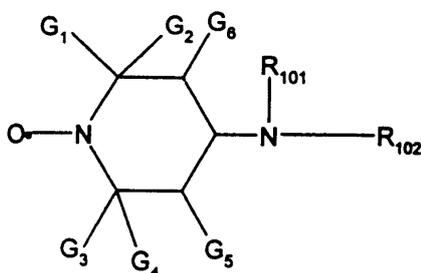
【化 1】

10

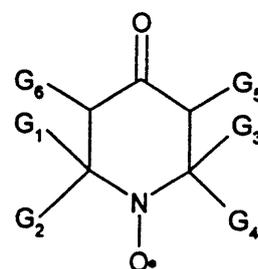


(A)

20

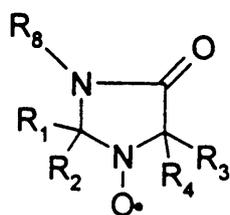


(B)

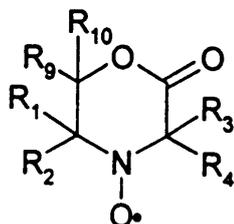


(C)

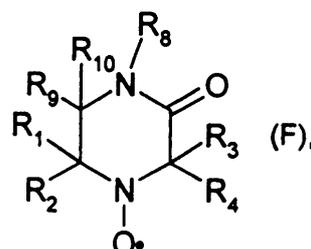
30



(D)



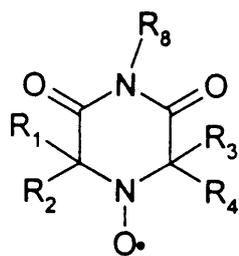
(E)



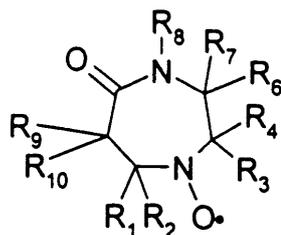
(F)

【化 2】

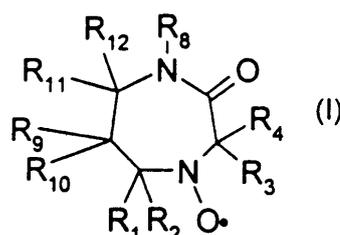
40



(G)



(H)



(I)

（式中、

R は水素原子、中断されていない又は 1 個若しくはそれより多くの酸素原子により中断された炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、シアノエチル基、ベンゾイル基、グリシジル基、2 個ないし 18 個の炭素原子を有する脂肪族カルボン酸の一価基、7 個ないし 15 個

50

の炭素原子を有する脂環式カルボン酸の一価基又は3個ないし5個の炭素原子を有する、
 - 不飽和カルボン酸の一価基或いは7個ないし15個の炭素原子を有する芳香族カルボン酸の一価基を表わし、

R_{101} は炭素原子数1ないし12のアルキル基、炭素原子数5ないし7のシクロアルキル基、炭素原子数7又は8のアルアルキル基、炭素原子数2ないし18のアルカノイル基、炭素原子数3ないし5のアルケノイル基又はベンゾイル基を表わし、

R_{102} は炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数5ないし7のシクロアルキル基、非置換又はシアノ基、カルボニル基若しくはカルバミド基により置換された炭素原子数2ないし8のアルケニル基を表わすか、或いはグリシジル基、式 $-CH_2-CH(OH)-Z$ 又は式 $-CO-Z$ 又は式 $-CONH-Z$ (これらの式中、Zは水素原子、メチル基又はフェニル基を表わす。) で表わされる基を表わし、 10

G_6 は水素原子を表わし、そして

G_5 は水素原子又は炭素原子数1ないし4のアルキル基を表わし、そして

G_1 及び G_3 はメチル基を表わし、そして

G_2 及び G_4 はエチル基又はプロピル基を表わすか、又は

G_1 及び G_2 はメチル基を表わし、そして

G_3 及び G_4 はエチル基又はプロピル基を表わし、

R_1 , R_2 , R_3 及び R_4 は互いに独立して炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数3ないし18のアルケニル基、炭素原子数3ないし18のアルキニル基; OH基, ハロゲン原子又は基 $-O-C(O)-R_5$ により置換された炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数3ないし18のアルケニル基、炭素原子数3ないし18のアルキニル基; 少なくとも1個の酸素原子及び/又は NR_5 基により中断された炭素原子数2ないし18のアルキル基、炭素原子数3ないし12のシクロアルキル基又は炭素原子数6ないし10のアリール基を表わし、或いは R_1 と R_2 及び/又は R_3 と R_4 とは結合している炭素原子と一緒に炭素原子数3ないし12のシクロアルキル基を形成し、 20

R_5 , R_6 及び R_7 は独立して水素原子、炭素原子数1ないし18のアルキル基又は炭素原子数6ないし10のアリール基を表わし、

R_8 は水素原子、OH基、炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数3ないし18のアルケニル基、炭素原子数3ないし18のアルキニル基; 1個又はそれより多くのOH基, ハロゲン原子又は基 $-O-C(O)-R_5$ により置換された炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数3ないし18のアルケニル基、炭素原子数3ないし18のアルキニル基; 少なくとも1個の酸素原子及び/又は NR_5 基により中断された炭素原子数2ないし18のアルキル基、炭素原子数3ないし12のシクロアルキル基又は炭素原子数6ないし10のアリール基、炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基、炭素原子数5ないし10のヘテロアリール基、 $-C(O)-$ 炭素原子数1ないし18のアルキル基、 $-O-$ 炭素原子数1ないし18のアルキル基又は $-COO-$ 炭素原子数1ないし18のアルキル基を表わし、そして 30

R_9 , R_{10} , R_{11} 及び R_{12} は独立して水素原子、フェニル基又は炭素原子数1ないし18のアルキル基を表わす。) で表わされる化合物からなる基から選択される少なくとも1個の安定した遊離ニトロキシル基、並びに 40

b) フリーラジカル開始剤

の存在下で高められた温度でモノマー又はモノマー/オリゴマーを(共)重合することからなる方法。

【請求項2】

前記式(A), (B)及び(C)中、

Rが水素原子、炭素原子数1ないし18のアルキル基、シアノエチル基、ベンゾイル基、グリシジル基、脂肪族カルボン酸の一価基を表わし、

R_{101} が炭素原子数1ないし12のアルキル基、炭素原子数7又は8のアルアルキル基、炭素原子数2ないし18のアルカノイル基、炭素原子数3ないし5のアルケノイル基 50

又はベンゾイル基を表わし、

R_1 、 R_2 が炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、グリシジル基、式 - $CH_2 - CH(OH) - Z$ 又は式 - $CO - Z$ (これらの式中、Z は水素原子、メチル基又はフェニル基を表わす。) で表わされる基を表わす請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記式 (D)、(E)、(F)、(G)、(H) 及び (I) 中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 の少なくとも二つはエチル基、プロピル基又はブチル基を表わし、そして残りはメチル基を表わし、或いは R_1 と R_2 又は R_3 と R_4 とが結合している炭素原子と一緒になって炭素原子数 5 又は 6 のシクロアルキル基を形成し、そして残りの置換基はエチル基、プロピル基又はブチル基を表わす請求項 1 記載の方法。

10

【請求項 4】

成分 b) の前記フリーラジカル開始剤がビス - アゾ化合物、過酸化物又は過酸化水素である請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

成分 a) の前記ニトロキシル基が、前記モノマー又はモノマー混合物に基づいて、0.001 モル% ないし 20 モル% の量存在する請求項 1 記載の方法。

【請求項 6】

前記フリーラジカル開始剤が、前記モノマー又はモノマー混合物に基づいて、0.001 モル% ないし 20 モル% の量存在する請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】

フリーラジカル開始剤に対する安定な遊離ニトロキシル基のモル比が 20 : 1 ないし 1 : 2 である請求項 1 記載の方法。

20

【請求項 8】

重合のための温度が 60 ないし 180 である請求項 1 記載の方法。

【請求項 9】

反応中の圧力が 0.1 bar ないし 20 bar である請求項 1 記載の方法。

【請求項 10】

前記エチレン性不飽和モノマーがスチレン、置換スチレン、共役ジエン、アクロレイン、酢酸ビニル、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、無水マレイン酸、(アルキル)アクリル酸無水物、(アルキル)アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリル、(アルキル)アクリルアミドからなる群から選択される請求項 1 記載の方法。

30

【請求項 11】

前記エチレン性不飽和モノマーがスチレン、アクリル酸エステル、アクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリル酸エステル、メタクリルアミド、メタクリロニトリルからなる群から選択される請求項 10 記載の方法。

【請求項 12】

形成されたポリマーがブロックコポリマー又はグラフトコポリマーである請求項 1 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

40

【発明の属する技術分野】

本発明は、水とモノマーとの間の $\log p$ (対数中、 p はオクタノール中と水中とのニトロキシル基の分配係数である。) により測定されたところの水とモノマー間の定義された分配平衡を有する選択されたニトロキシル基の存在下での、水性分散液中の制御されたラジカル重合方法に関するものである。

【0002】

【従来技術】

最初はモノマーそして重合後はポリマーが分散される連続的な分散相として水を使用する重合方法は、ポリマーを製造(水性分散重合)するために広く使用される。主に、水及び水不溶性モノマー、乳化剤及び/又は保護コロイド及び適する開始剤系は、モノマー膨張

50

ミセル系 (monomer swollen micellar system) 又は安定化されたモノマー液滴を作る周知の方法により混合される。

【0003】

特に興味あることは、通常、水溶性開始剤系が使用される乳化重合である。

【0004】

モノマーは水相に実質的に不溶性であり、そしてその中で微細に分布された液滴を形成する。例えば、ドデシル硫酸ナトリウムのような分散剤の添加は、このような安定な液滴及びミセルを得るため多くの場合に必要である。分散剤の例は、例えば、1975年にヴァインハイムの化学出版社から出版された“ウルマン工業化学大辞典”の第4版第10巻第449頁に記載されている。

10

【0005】

この分野の現況にて、幾つかの変形、例えば乳化剤なしの乳化重合、ミニ乳化重合及びマイクロ乳化重合が知られている。これらの変形は、特に分子量、ポリマー粒径及びそれらの分布において異なるポリマー生成物を与える乳化剤及び開始剤の種類と量の変化を特徴とする。

【0006】

ラジカル重合方法により製造されるポリマー又はコポリマーは本質的に、広い分子量分布又は、通常、ほぼ4よりも大きい多分散性を有している。これに対する一つの理由は、大部分のフリーラジカル開始剤は数分ないし多時間の範囲の比較的長い半減期を有し、従って、ポリマー鎖は同時に全て開始されず、そして開始剤は重合過程の間何時でも種々の長さの成長する鎖を提供するということである。他の理由は、フリーラジカル法における成長鎖は、共に不可逆性の鎖末端停止反応過程である結合及び不均化として知られる方法で互いに反応し得るということである。そうすることにより、異なる長さの鎖は反応過程の異なる時に末端停止され、非常に小さいものから非常に大きいものまで広範に変動するポリマー鎖からなり、従って広い多分散性を有する樹脂を生じさせる。フリーラジカル重合方法が狭い分子量分布を作るために使用される時、全てのポリマー鎖はほぼ同時に開始されなければならない、そして結合過程又は不均化過程による成長ポリマー鎖の末端停止は避けられなければならない。

20

【0007】

多分散性を減少させ且つ慣用のラジカル重合の不利益を避けるための方法は、1986年4月8日に発行されたアメリカ合衆国特許第4581429号の明細書においてソロモン (Solomon) らにより既に述べられており、ここでは、短鎖又はブロックコポリマー及びグラフトコポリマーを包含する、オリゴマー状ホモポリマー及びコポリマーを製造するためにポリマー鎖の成長を制御するフリーラジカル重合方法が開示されている。この方法は、式(一部分を示す) $R' R'' N - O - X$ (式中、Xは、不飽和モノマーを重合させることが可能なフリーラジカル種を表わす。)を有する開始剤を用いる。この反応は典型的には、低い転換率を有する。特に言及される、ラジカル $R' R'' N - O \cdot$ 群は、1, 1, 3, 3 - テトラエチルイソインドリン, 1, 1, 3, 3 - テトラプロピルイソインドリン, 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン, 2, 2, 5, 5 - テトラメチルピロリジン又はジ第三ブチルアミンから誘導される。

30

40

【0008】

国際特許願第99/00426号の明細書中で、ニトロキシル基の存在下におけるエチレン性不飽和モノマーの乳化重合が詳細に述べられており、モノマー液滴は500nm以下の寸法を有すると指摘している。

【0009】

最近、ヨーロッパ特許第970973号の明細書中で、安定なフリーラジカルの存在下における乳化重合が述べられており、安定なフリーラジカルの水への溶解度は25で少なくとも0.1g/Lであると指摘している。加えて、国際特許願第99/11674号の明細書中で、水性媒体へのニトロキシル基のモル溶解度の要求は、25で1barにおいて、少なくとも 10^{-6} mol / kg 及び最も好ましくは少なくとも 10^{-1} mol

50

l / k g であると述べられている。

【0010】

本発明において、ニトロキシル基の最も重要な性質は水への良好な溶解度ではなく、ニトロキシル基の $\log p$ 値に反映されるように、むしろ水とモノマーとの間の分配平衡であることが見出された。水への溶解度とモノマー液滴への溶解度との間の正しい釣り合いは、多分散性、重合速度及び収率の面での有効性に強く影響する。

【0011】

分配係数 $\log p$ (オクタノール/水) は、例えば、化学物質の環境に対する影響を計る際に広く使用されるパラメーターである。その計算は、ダブリュ・エム・メイラン (W. M. Meylan), ピー・エイチ・ハワード (P. H. Howard) により、1995年のジャーナル・オブ・ファーマシューティカル・サイエンスの第84号第83~92頁に述べられている。

【0012】

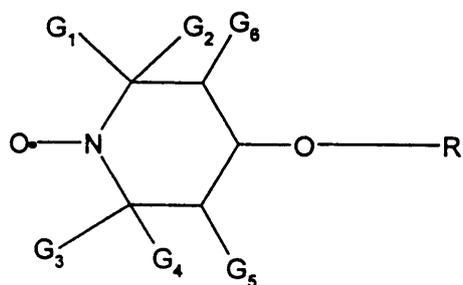
【課題を解決するための手段】

本発明の一つの目的は、少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマー又はオリゴマーの水性分散液中でのフリーラジカル重合によるオリゴマー、コオリゴマー、ポリマー又はコポリマー(ブロック又はランダム)の製造方法であって、

分散相中にモノマーを有する水性分散液を形成し、そして

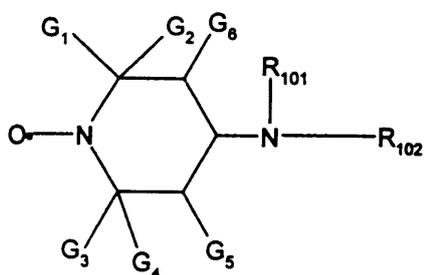
a) 少なくとも1種の安定な遊離ニトロキシル基であって、 -0.5 ないし 7.5 の $\log p$ (オクタノール/水) を有し、且つ次式(A), (B), (C), (D), (E), (F), (G), (H)又は(I):

【化3】

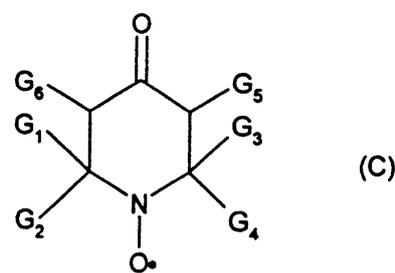


(A)

30

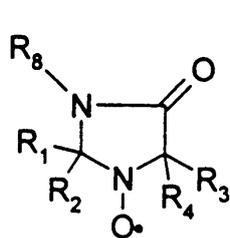


(B)

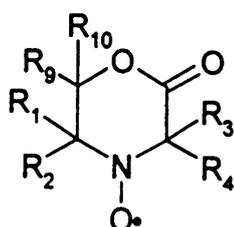


(C)

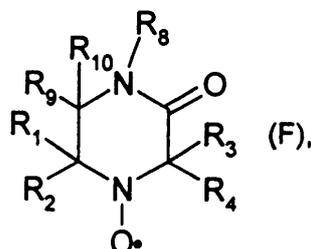
40



(D),



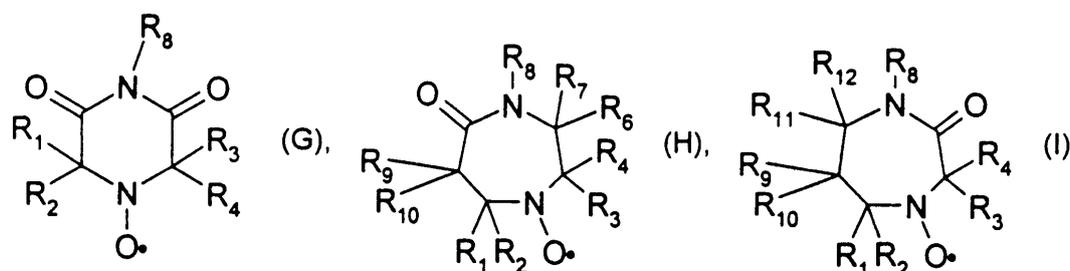
(E),



(F),

【化4】

50



(式中、

Rは水素原子、中断されていない又は1個若しくはそれより多くの酸素原子により中断された炭素原子数1ないし18のアルキル基、シアノエチル基、ベンゾイル基、グリシジル基、2個ないし18個の炭素原子を有する脂肪族カルボン酸の一価基、7個ないし15個の炭素原子を有する脂環式カルボン酸の一価基又は3個ないし5個の炭素原子を有する、
 - 不飽和カルボン酸の一価基或いは7個ないし15個の炭素原子を有する芳香族カルボン酸の一価基を表わし、

R₁₀₁は炭素原子数1ないし12のアルキル基、炭素原子数5ないし7のシクロアルキル基、炭素原子数7又は8のアルアルキル基、炭素原子数2ないし18のアルカノイル基、炭素原子数3ないし5のアルケノイル基又はベンゾイル基を表わし、

R₁₀₂は炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数5ないし7のシクロアルキル基、非置換又はシアノ基、カルボニル基若しくはカルバミド基により置換された炭素原子数2ないし8のアルケニル基を表わすか、或いはグリシジル基、式 - CH₂ - CH(OH) - Z又は式 - CO - Z又は式 - CONH - Z(これらの式中、Zは水素原子、メチル基又はフェニル基を表わす。)で表わされる基を表わし、

G₆は水素原子を表わし、そして

G₅は水素原子又は炭素原子数1ないし4のアルキル基を表わし、そして

G₁及びG₃はメチル基を表わし、そして

G₂及びG₄はエチル基又はプロピル基を表わすか、又は

G₁及びG₂はメチル基を表わし、そして

G₃及びG₄はエチル基又はプロピル基を表わし、

R₁, R₂, R₃及びR₄は互いに独立して炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数3ないし18のアルケニル基、炭素原子数3ないし18のアルキニル基; OH基, ハロゲン原子又は基 - O - C(O) - R₅により置換された炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数3ないし18のアルケニル基、炭素原子数3ないし18のアルキニル基; 少なくとも1個の酸素原子及び/又はNR₅基により中断された炭素原子数2ないし18のアルキル基、炭素原子数3ないし12のシクロアルキル基又は炭素原子数6ないし10のアリール基を表わし、或いはR₁とR₂及び/又はR₃とR₄とは結合している炭素原子と一緒に炭素原子数3ないし12のシクロアルキル基を形成し、

R₅, R₆及びR₇は独立して水素原子、炭素原子数1ないし18のアルキル基又は炭素原子数6ないし10のアリール基を表わし、

R₈は水素原子、OH基、炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数3ないし18のアルケニル基、炭素原子数3ないし18のアルキニル基; 1個又はそれより多くのOH基, ハロゲン原子又は基 - O - C(O) - R₅により置換された炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数3ないし18のアルケニル基、炭素原子数3ないし18のアルキニル基; 少なくとも1個の酸素原子及び/又はNR₅基により中断された炭素原子数2ないし18のアルキル基、炭素原子数3ないし12のシクロアルキル基又は炭素原子数6ないし10のアリール基、炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基、炭素原子数5ないし10のヘテロアリール基、- C(O) - 炭素原子数1ないし18のアルキル基、- O - 炭素原子数1ないし18のアルキル基又は- COO - 炭素原子数1ないし18のアルキル基を表わし、そして

10

20

30

40

50

R_9 , R_{10} , R_{11} 及び R_{12} は独立して水素原子、フェニル基又は炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基を表わす。) で表わされる化合物からなる基から選択される少なくとも 1 個の安定した遊離ニトロキシル基、並びに

b) フリーラジカル開始剤

の存在下で高められた温度でモノマー又はモノマー/オリゴマーを(共)重合することからなる方法である。

【0013】

種々の置換基におけるアルキル基は直鎖状又は分岐鎖状であってよい。1 個ないし 18 個の炭素原子を含有するアルキル基の例はメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、2-ブチル基、イソブチル基、第三ブチル基、ペンチル基、2-ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、第三オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基及びオクタデシル基である。

10

【0014】

3 個ないし 18 個の炭素原子を持つアルケニル基は、例えば、プロペニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、イソブテニル基、 $n-2$ 、4-ペンタジエニル基、3-メチル-2-ブテニル基、 $n-2$ -オクテニル基、 $n-2$ -ドデセニル基、イソドデセニル基、オレイル基、 $n-2$ -オクタデセニル基又は $n-4$ -オクタデセニル基のような直鎖状又は分岐鎖状の基である。好ましいのは 3 個ないし 12 個の炭素原子、特に好ましいのは 3 個ないし 6 個の炭素原子を持つアルケニル基である。

20

【0015】

3 個ないし 18 個の炭素原子を持つアルキニル基は、例えば、プロピニル基 ($-CH_2-CH$)、2-ブチニル基、3-ブチニル基、 $n-2$ -オクチニル基又は $n-2$ -オクタデシニル基のような直鎖状又は分岐鎖状の基である。好ましいものは 3 個ないし 12 個、特に好ましくは 3 個ないし 6 個の炭素原子を持つアルキニル基である。

【0016】

ヒドロキシ置換されたアルキル基の例は、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基又はヒドロキシヘキシル基である。

【0017】

ハロゲン置換されたアルキル基の例は、ジクロロプロピル基、モノプロモブチル基又はトリクロロヘキシル基である。

30

【0018】

少なくとも 1 個の酸素原子により中断された炭素原子数 2 ないし 18 のアルキル基は、例えば、 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$ 、 $-CH_2-CH_2-O-CH_3$ 又は $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$ である。それは好ましくは、ポリエチレングリコールから誘導される。一般的な記載は $-(CH_2)_a-O)_b-H/CH_3$ (式中、 a は 1 ないし 6 の数を表わし、そして b は 2 ないし 10 の数を表わす。) である。

【0019】

少なくとも 1 個の NR_5 基により中断された炭素原子数 2 ないし 18 のアルキル基は、一般的に $-(CH_2)_a-NR_5)_b-H/CH_3$ (式中、 a 、 b 及び R_5 は、上記において定義されたものと同じ意味を表わす。) のように記載され得る。

40

【0020】

炭素原子数 3 ないし 12 のシクロアルキル基は典型的には、シクロプロピル基、シクロペンチル基、メチルシクロペンチル基、ジメチルシクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基又はトリメチルシクロヘキシル基である。

【0021】

炭素原子数 6 ないし 10 のアリール基は、例えば、フェニル基又はナフチル基であるが、しかしまた、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基で置換されたフェニル基、炭素原子数 1 ないし 4 のアルコキシ基で置換されたフェニル基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子又はニト

50

口基で置換されたフェニル基も含まれる。アルキル基で置換されたフェニル基の例は、エチルベンゼン基、トルエン基、キシレン基及びその異性体基、メシチレン基又はイソプロピルベンゼン基である。ハロゲン原子で置換されたフェニル基の例は、例えば、ジクロロベンゼン基又はプロモベンゼン基である。

【0022】

アルコキシ置換基は典型的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基又はブトキシ基及びそれらの対応する異性体基である。

【0023】

炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基はベンジル基、フェニルエチル基又はフェニルプロピル基である。

10

【0024】

炭素原子数5ないし10のヘテロアリアル基は、例えば、ピロール基、ピラゾール基、イミダゾール基、2,4-ジメチルピロール基、1-メチルピロール基、チオフェン基、フラン基、フルフラール基、インドール基、クマロン基、オキサゾール基、チアゾール基、イソキサゾール基、イソチアゾール基、トリアゾール基、ピリジン基、 β -ピコリン基、ピリダジン基、ピラジン基又はピリミジン基である。

【0025】

Rがカルボン酸の一価基を表わす場合、それは、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、パレロイル基、カプロイル基、ステアロイル基、ラウロイル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、ベンゾイル基、シンナモイル基又は β -(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル基である。

20

【0026】

炭素原子数1ないし18のアルカノイル基は、例えば、ホルミル基、プロピオニル基、ブチリル基、オクタノイル基、ドデカノイル基、しかし好ましくはアセチル基であり、そして炭素原子数3ないし5のアルケノイル基は特にアクリロイル基である。

【0027】

上記化合物及びその製造方法は、英国特許第2335190号及び英国特許第2342649号の各明細書に記載されている。

【0028】

好ましい方法は、前記式(A), (B)及び(C)中、

30

Rが水素原子、炭素原子数1ないし18のアルキル基、シアノエチル基、ベンゾイル基、グリシジル基、脂肪族カルボン酸の一価基を表わし、

R_{101} が炭素原子数1ないし12のアルキル基、炭素原子数7又は8のアルアルキル基、炭素原子数2ないし18のアルカノイル基、炭素原子数3ないし5のアルケノイル基又はベンゾイル基を表わし、

R_{102} が炭素原子数1ないし18のアルキル基、グリシジル基、式 $-CH_2-CH(OH)-Z$ 又は式 $-CO-Z$ (これらの式中、Zは水素原子、メチル基又はフェニル基を表わす。)で表わされる基を表わす方法である。

【0029】

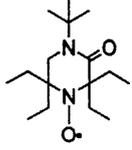
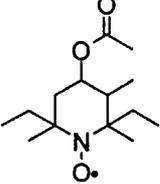
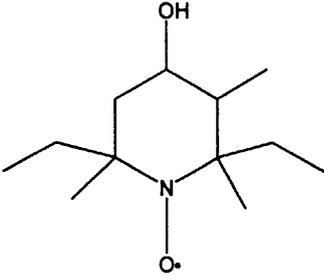
別の好ましい方法は、前記式(D), (E), (F), (G), (H)及び(I)中、 R_1 , R_2 , R_3 及び R_4 の少なくとも二つはエチル基、プロピル基又はブチル基を表わし、そして残りはメチル基を表わすか、或いは R_1 と R_2 又は R_3 と R_4 とが結合している炭素原子と一緒に炭素原子数5又は6のシクロアルキル基を形成し、そして残りの置換基はエチル基、プロピル基又はブチル基を表わす方法である。

40

【0030】

とりわけ特に適する化合物を下記表に示す。

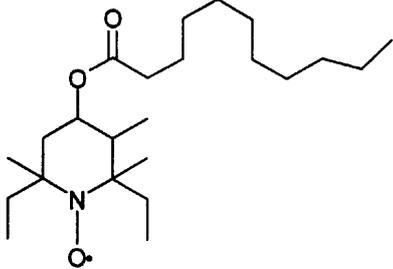
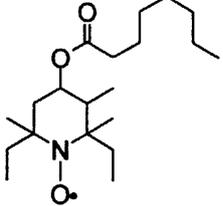
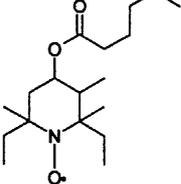
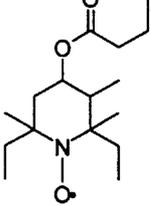
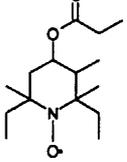
【表1】

化合物番号	ニトロキシル基	log p
101		2.6
102		3.0
103		2.2

10

20

【表 2】

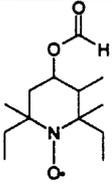
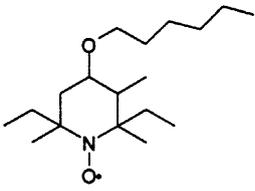
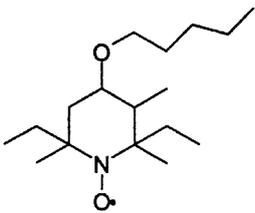
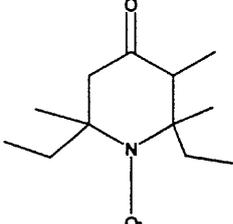
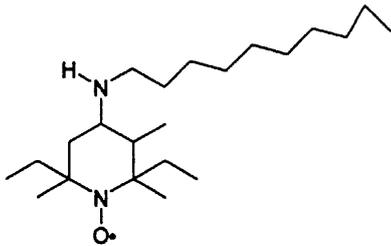
化合物番号	ニトロキシル基	log p
104		7.4
105		5.9
106		4.9
107		4.0
108		3.5

10

20

30

【表 3】

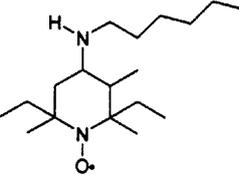
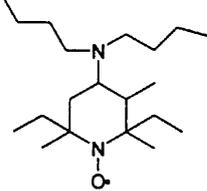
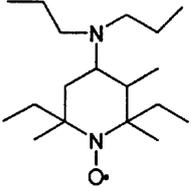
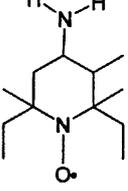
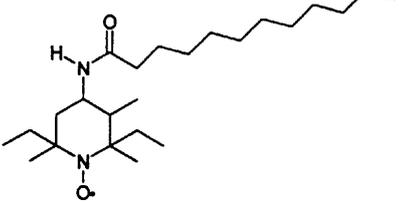
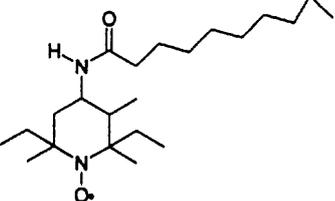
化合物番号	ニトロキシル基	log p
109		2.4
110		5.1
111		4.6
112		1.5
113		6.8

10

20

30

【表 4】

化合物番号	ニトロキシル基	log p
114		4.9
115		5.6
116		4.6
117		2.0
118		6.8
119		5.8

10

20

30

【表 5】

化合物番号	ニトロキシル基	log p
120		4.9
121		3.9
122		1.9
123		3.6
124		3.1

10

20

30

40

50

【0031】

好ましくは、log p は0ないし5、そしてより好ましくは1ないし5である。

【0032】

好ましくは、成分b)のフリーラジカル開始剤はビス-アゾ化合物、過酸化物又は過酸化水素である。

【0033】

とりわけ好ましいラジカル源は2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)、2,2'-アゾビス(イソブチルアミド)ジハイドレート、2-フェニルアゾ-2,4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート、2-(カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、2,2'-アゾビス(N,N-ジメチレンイソブチラミジン)、遊離塩基又は塩化水素、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)、2,2'-アゾビス{2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド}又は2,2'-アゾビス{2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、アセチルシクロヘキサンスルホニルペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシジカルボネート、第三アミルペルネオデカノエート、第三ブチルペルネオデカノエート、第三ブチルペルピバレート、第三アミルペルピバレート、ビス(2,4'-ジクロロベンゾイル)ペルオキシド、ジイソノナノイル

ペルオキシド、ジデカノイルペルオキシド、ジオクタノイルペルオキシド、ジラウロイル
 ペルオキシド、ビス(2-メチルベンゾイル)ペルオキシド、ニコハク酸ペルオキシド、
 ジアセチルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、第三ブチル-ペル2-エチルヘキ
 サノエート、ビス(4-クロロベンゾイル)ペルオキシド、第三ブチルペルイソブチレ
 ート、第三ブチルペルマレイネート、1,1-ビス(第三ブチルペルオキシ)-3,5,5
 -トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(第三ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、
 第三ブチルペルオキシイソプロピルカルボネート、第三ブチルペルイソノナオエート、2
 ,5-ジメチルヘキサン2,5-ジベンゾエート、第三ブチルペルアセテート、第三アミ
 ルペルベンゾエート、第三ブチルペルベンゾエート、2,2-ビス(第三ブチルペルオキ
 シ)ブタン、2,2-ビス(第三ブチルペルオキシ)プロパン、ジクミルペルオキシド、
 2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジ第三ブチルペルオキシド、3-第三ブチルペルオ
 キシ3-フェニルフタリド、ジ第三アミルペルオキシド、'-ビス(第三ブチルペ
 ルオキシイソプロピル)ベンゼン、3,5-ビス(第三ブチルペルオキシ)-3,5-ジ
 メチル-1,2-ジオキソラン、ジ第三ブチルペルオキシド、2,5-ジメチルヘキシン
 -2,5-ジ第三ブチルペルオキシド、3,3,6,6,9,9-ヘキサメチル-1,2
 ,4,5-テトラオキサシクロノナン、p-メントンヒドロペルオキシド、ピナンヒドロ
 ペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンモノ-ヒドロペルオキシド、クメンヒドロペ
 ルオキシド又は第三ブチルヒドロペルオキシドである。

10

【0034】

前記フリーラジカル開始剤は、好ましくは、20 で少なくとも1g/Lの水への溶解度

20

【0035】

最も好ましいものは下記の化合物であり、これらは全て市販されている。

【表6】

和光 VA-061	
和光 V-501	
和光 V-30	
和光 VA-086	
和光 VA-044	
和光 V-50	
	ペルオキシ2硫酸ナトリウム
	ペルオキシ2硫酸カリウム
	ペルオキシ2硫酸アンモニウム

10

20

30

【0036】

Fe化合物又はCo化合物をペルオキシ塩又はビスルフィット塩若しくはヒドロスルフィット塩と組み合わせて使用することも可能である。これらの組み合わせはレドックス系として知られている。

【0037】

好ましくは、エチレン性不飽和モノマーは、スチレン、置換スチレン、共役ジエン、アクロレイン、酢酸ビニル、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、無水マレイン酸、(アルキル)アクリル酸無水物、(アルキル)アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリル、(アルキル)アクリルアミドからなる群から選択される。

40

【0038】

より好ましくは、前記エチレン性不飽和モノマーはスチレン、アクリル酸エステル、アクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリル酸エステル、メタクリルアミド、メタクリロニトリルからなる群から選択される。

【0039】

好ましいエチレン性不飽和モノマーは、式 $CH_2 = C(R_a) - (C = Z) - R_b$ (

50

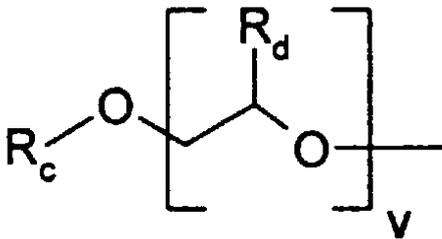
式中、 R_a は水素原子又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基を表わし、 R_b は NH_2 基、グリシジル基、非置換の炭素原子数 1 ないし 18 のアルコキシ基、少なくとも 1 個の窒素原子及び / 又は酸素原子により中断された炭素原子数 2 ないし 100 のアルコキシ基、或いはヒドロキシ置換された炭素原子数 1 ないし 18 のアルコキシ基、非置換の炭素原子数 1 ないし 18 のアルキルアミノ基、ジ (炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル) アミノ基、ヒドロキシ置換された炭素原子数 1 ないし 18 のアルキルアミノ基又はヒドロキシ置換されたジ (炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル) アミノ基又は $-O-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$ 基を表わし、 Z は酸素原子又は硫黄原子を表わす。) に一致する。

【0040】

10

少なくとも 1 個の酸素原子により中断された炭素原子数 2 ないし 100 のアルコキシ基としての R_b の例は、次式：

【化 5】



20

(式中、 R_c は炭素原子数 1 ないし 25 のアルキル基、フェニル基、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基により置換されたフェニル基を表わし、 R_d は水素原子又はメチル基を表わし、そして v は 1 ないし 50 の数である。) で表わされる基である。これらのモノマーは例えば、対応するアルコキシ化されたアルコール又はフェノールのアクリル化により非イオン性界面活性剤から誘導される。繰り返し単位はエチレンオキシド、プロピレンオキシド又は両方の混合物から誘導されてよい。

【0041】

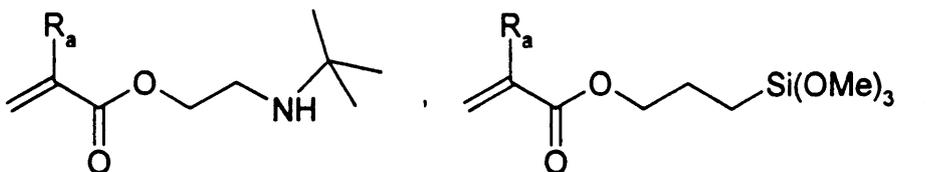
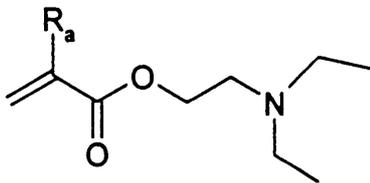
適するアクリレートモノマー又はメタクリレートモノマーの別の例を以下に示す。

【0042】

30

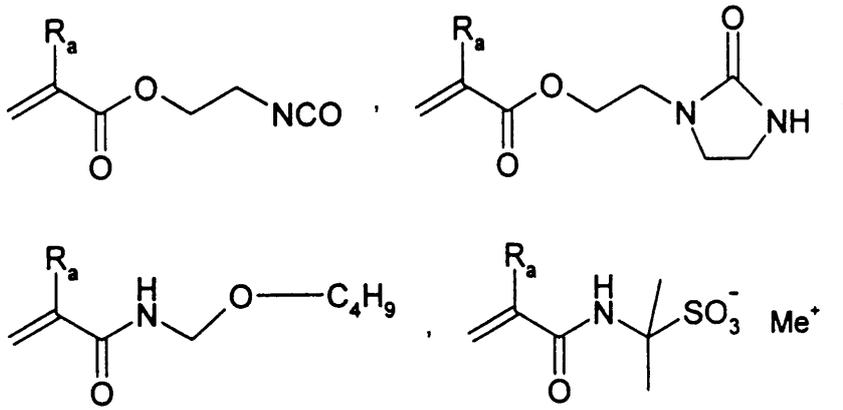
別のアクリレートモノマーは次式：

【化 6】



40

【化 7】



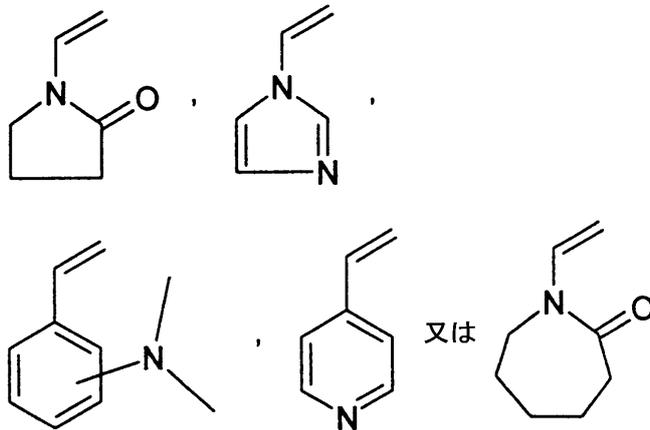
10

で表わされるモノマーである。

【0043】

アクリレート以外の適するモノマーの例は次式：

【化8】



20

で表わされるモノマーである。

【0044】

好ましくは、 R_a は水素原子又はメチル基を表わし、 R_b は NH_2 基、グリシジル基、非置換の又はヒドロキシ置換された炭素原子数1ないし4のアルコキシ基、非置換の炭素原子数1ないし4のアルキルアミノ基、ジ(炭素原子数1ないし4のアルキル)アミノ基、ヒドロキシ置換された炭素原子数1ないし4のアルキルアミノ基又はヒドロキシ置換されたジ(炭素原子数1ないし4のアルキル)アミノ基を表わし、そしてZは酸素原子を表わす。

30

【0045】

好ましくは水相は、全混合物に基づいて、25ないし95質量%、より好ましくは40ないし80質量%、そして最も好ましくは45ないし75質量%である。

【0046】

前記全混合物は水、少なくとも1種のモノマー、上述の調整剤及び開始剤並びに多くの場合、少なくとも1種の界面活性剤及び/又は有機溶剤を含有する。

40

【0047】

所望により、他の水混和性溶剤は通常、水分含有率に基づいて、10質量%未満であってよい。例えば、本発明において有用な補助溶剤は、脂肪族アルコール、グリコール、エーテル、グリコールエーテル、ピロリジン、N-アルキルピロリジノン、N-アルキルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、アミド、カルボン酸及びその塩、エステル、有機スルフィド、スルホキシド、スルホン、アルコール誘導体、ブチルカルビトール又はセロソルブのようなヒドロキシエチル誘導体、アミノアルコール、ケトン等、並びにそれらの誘導体及びそれらの混合物からなる群から選択されてよい。特別

50

な例は、メタノール、エタノール、プロパノール、ジオキサン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、グリセロール、ジプロピレングリコール、テトラヒドロフラン、及び他の水溶性又は水混和性物質、並びにそれらの混合物を包含する。

【0048】

好ましいものは、水、水アルコール混合物、水エチレングリコール混合物又は水プロピレングリコール混合物、水アセトン、水テトラヒドロフラン、或いは水ジメチルホルムアミド混合物である。

【0049】

好ましくは、得られるポリマー分散液の固体含有率は15～60質量%である。

10

【0050】

好ましくは、成分a)の前記ニトロキシル基は、前記モノマー又はモノマー混合物に基づいて、0.001モル%ないし20モル%の量存在する。

【0051】

モノマー混合物の場合、平均分子量が計算される。

【0052】

好ましくは、前記フリーラジカル開始剤は、前記モノマー又はモノマー混合物に基づいて、0.001モル%ないし20モル%、より好ましくは0.1モル%ないし10モル%、そして最も好ましくは0.2モル%ないし5モル%の量存在する。

【0053】

好ましくは、フリーラジカル開始剤に対する安定な遊離ニトロキシル基のモル比は20:1ないし1:2、より好ましくは10:1ないし1:2である。

20

【0054】

重合のための温度は好ましくは、60℃ないし180℃、より好ましくは80℃ないし140℃、そして最も好ましくは80℃ないし110℃である。

【0055】

反応中の圧力は適用される温度に依存し、そして好ましくは0.1barないし20bar、より好ましくは1barないし10barである。

【0056】

反応混合物はまた、pH値を好ましくは4.5ないし9に調節し且つ維持するための緩衝剤を含有してよい。ホスフェート緩衝剤又はクエン酸緩衝剤が好ましい。

30

【0057】

前記方法は、ブロックコポリマーを製造するために特に有用である。

【0058】

ブロックコポリマーは、例えば、ポリスチレンとポリアクリレート（例えば、スチレン-コ-アクリレート）又はポリ（スチレン-コ-アクリレート-コ-スチレン）とのブロックコポリマーである。それらは接着剤として又はポリマーブレンド用の相溶剤として又はポリマー強化剤として有用である。ポリ（メチルメタクリレート-コ-アクリレート）ジブロックコポリマー又はポリ（メチルアクリレート-コ-アクリレート-コ-メタクリレート）トリブロックコポリマーは、被覆系用分散剤として、被覆添加剤（例えば、レオロジー剤、相溶剤、反応希釈剤）として又は被覆の際の樹脂成分（例えば、ハイソリッドペイント）として有用である。スチレン、（メタ）アクリレート及びノ又はアクリロニトリルは、プラスチック、エラストマー及び接着剤のために有用である。

40

【0059】

更に、ブロックが極性モノマー及び非極性モノマーが交互にある本発明のブロックコポリマーは、高度に均質なポリマーブレンドを製造するための両親媒性界面活性剤又は分散剤として多くの用途で有用である。

【0060】

特に乳化重合は、特別な形態を持つポリマー粒子を造るためにとりわけ適している。例えば、コア/シェル構造は、重合中に連続的にモノマーを変化させることにより得ることが

50

できる。これらの特別な粒子は、プラスチックの耐衝撃性を改良するために有用である。しばしば、これらのコア/シェル構造物は、乳化重合中にポリマー粒子内に形成される少なくとも2種のポリマーのポリマーブレンドである。連続的なモノマー供給中に制御されたフリーラジカル重合を適用することにより、ポリマー粒子内の異種ポリマーの相溶効果を改良するブロックポリマーが形成される。更に、コア/シェル構造物は、不飽和性を含むポリマー粒子、例えばブタジエン(コ)ポリマー上に乳化重合中に異種モノマーをグラフトすることにより、合成することができる。このグラフト過程に制御されたフリーラジカル重合を適用することにより、均質なグラフトアーム長を持つグラフトポリマー及び新規グラフトポリマーさえも入手可能である。

【0061】

10

従って、ブロックポリマー及びグラフトポリマーの形成は本発明の目的である。

【0062】

本発明の(コ)ポリマーは、1000ないし400000g/mol、好ましくは2000ないし250000g/mol、より好ましくは2000ないし200000g/molの数平均分子量を有してよい。前記数平均分子量は、サイズ・イクスクルージョン・クロマトグラフィー(size exclusion chromatography; SEC)、マトリックス・アシステッド・レーザー・デソープション/イオナイゼーション質量分析(matrix assisted laser desorption/ionization mass spectrometry; MALDI-MS)、或いは、開始剤がモノマー(類)と容易に区別することができる基を持つ場合、NMR分光法又は他の慣用の方法により決定され得る。

20

【0063】

本発明のポリマー又はコポリマーは好ましくは、1.1ないし2、より好ましくは1.2ないし1.8の多分散性を有している。

【0064】

分散されたポリマー粒子の平均粒径は好ましくは、25nmないし1000nm、より好ましくは200nmないし700nmである。粒径は例えば、高速遠心により又はホトン・コレーション(photon correlation)分光法により測定され得る。

【0065】

粒径分布は単様又は二様であってよい。

30

【0066】

乳化重合方法自体は既知であり、そして例えば、国際特許願第99/00426号の明細書中又は国際特許願第00/50480号の明細書中に記載されている。それは、バッチ法又は連続若しくは半連続法として行い得る。

【0067】

開始剤及び/又は調整剤は例えば、反応の初期に添加し得るが、しかしながら、反応初期及び反応中に一部分ずつ又は連続して添加することも可能である。

【0068】

添加し得る適する界面活性剤又は表面活性化合物は、この分野で既知である。典型的に使用される量は、モノマー又はモノマー類に基づいて、0.01質量%ないし10質量%の範囲である。

40

【0069】

適する界面活性剤は、ポリビニルアルコール、澱粉、セルロース誘導体又はビニルピロリドンを含むコポリマーのような保護コロイドである。別の例は、1961年にシュツットガルトのゲー・ティーム出版から出版された、ホウベン・ヴェイル(Houben-Weyl)著“有機化学の方法(Methoden der Organischen Chemie)”第XIV/1版の第411~420頁に記載されている。

【0070】

本発明において有用な典型的な界面活性剤は、非イオン性、カチオン性又はアニオン性タイプのものである。

50

【0071】

アニオン性界面活性剤の例は、炭素原子数12ないし18のアルキルスルホン酸、コハク酸のジアルキルエステル又はエトキシ化されたアルカノールの硫酸ハーフエステルのアルカリ塩又はアンモニウム塩である。これらの化合物は、例えばアメリカ合衆国特許第4269749号明細書から既知であり、そしてダウケミカル社製の商標名ダウファックス(Dowfax)241におけるような多くの商品がある。

【0072】

非イオン性界面活性剤は、例えば、3ないし50のエトキシ化度及び炭素原子数4ないし9の範囲内のアルキル基を持つエトキシ化されたフェノール(モノ、ジ、トリ)、エトキシ化された長鎖アルコール又はポリエチレンオキシド/ポリプロピレンオキシドブロックコポリマーのような脂肪族又は芳香脂肪族化合物である。

10

【0073】

乳化重合は、シード・フリー方法又はシードラテックスもまた同一場所で製造され得るシード・ラテックス方法として行い得る。このような方法は既知であり、そして例えば、ヨーロッパ特許公開第614922号公報の明細書中に、又はヨーロッパ特許公開第567812号公報の明細書中に記載されている。

【0074】

本発明はまた、新規なブロック、マルチ・ブロック、スター、グラジエント、ランダム、超分岐された及び樹枝状コポリマー、並びにグラフトコポリマーも包含する。

【0075】

本発明により製造されたポリマーは、下記の用途のために有用である。

20

【0076】

接着剤、洗剤、分散剤、乳化剤、界面活性剤、消泡剤、接着促進剤、腐食防止剤、粘度改良剤、潤滑剤、レオロジー改良剤、粘着付与剤、架橋剤、紙処理、水処理、電子材料、ペイント、コーティング、写真、インク材料、画像化材料、超吸収剤、化粧品、育毛製品、防腐剤、殺菌剤又はアスファルト、皮革、織布、セラミック及び材木のための変性剤。

【0077】

本発明の重合は“リビング”重合であるので、随時開始しそして一部停止することができる。更に、ポリマー生成物は、リビング物質として重合の継続を可能とする官能性アルコキシアミン基を保持している。従って、本発明の一態様において、一旦第一モノマーが開始重合段階において消費されると、次いで、第二重合段階において成長ポリマー鎖上に第二ブロックを形成するために、第二モノマーを添加することができる。それ故、マルチ・ブロックコポリマーを製造するために、同一又は異なるモノマー(類)と更なる重合を行うことが可能である。更に、これはラジカル重合なので、ブロックは本質的に如何なる順序にても製造することができる。ブロックコポリマーを製造するために制約を受けることはなく、その後の重合段階は、イオン重合の場合のように、最も不安定なポリマー中間体から最も安定なポリマー中間体へと進まなくてもよい。従って、ポリ(メタ)アクリレートブロックが第一に製造され、その後、スチレン又はブタジエンがそれに結合するなどのマルチ・ブロックコポリマーを製造することが可能である。

30

【0078】

下記の実施例により本発明を説明する。

40

【0079】

一般

ポリマーはゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)(ヒューレット・パッカーDHP1090LC, カラムPSS1, 長さ60cm, テトラヒドロフラン(THF)を用いる溶出, 速度1mL/分, 濃度THF1mL中10mgポリマー, スチレンを用いるキャリブレーションを伴う。)により特徴付けられる。

【0080】

$\log p$ は下記のプログラムを使用して計算される。

ニューヨーク13212, ノース・シラキュースのシラキュース・リサーチ・コーポレー

50

シヨン (Syracuse Research Corporation) 製のログカウン
 ト (LOGKOWNT) プログラム (ウィンドウズ (R) NT コンソール・アプ
 リケーション)

【0081】

ニトロキシル

ニトロキシルは英国特許第2335190号明細書及び英国特許第2342649号明細
 書の記載に基づいて製造される。

【0082】

開始剤

使用される開始剤はアルドリッチ (Aldrich) 社及び和光化学社の商品である。

10

【0083】

乳化重合

実施例1~10は、スチレン40g、水320g及びドデシル硫酸ナトリウム1.8gを
 使用して行われる。この混合物はアルゴンを用いて脱気される。

【0084】

実施例1~10において、開始剤は和光VA086(市販のアゾ-開始剤)0.3322
 g又はカリウムペルオキシジスルフェート(KPS)0.3115gであり、共に付加的
 な水20gに溶解され、そしてアルゴンを用いて脱気される。

【0085】

付加的な水20gに溶解され又は付加的なスチレン20gに溶解され、アルゴンを用いて
 脱気された、下記表1に示すニトロキシル基を添加する。

20

【0086】

100における重合

100における重合は、還流コンデンサー、滴下ロートを備え、窒素バルーン及び攪拌
 機を備えた三口フラスコ中で行われる。

調整剤溶液及びスチレン・水混合物は、320回転/分の攪拌下、窒素雰囲気下で、前記
 三口フラスコに注入される。この混合物を45分100に加熱し、そして開始剤溶液
 を2分以内に滴下して添加する。反応混合物を23時間100に保持し、そして320
 回転/分で攪拌する。この反応混合物を冷却後、残渣を真空下で乾燥し、秤量して収量を
 決定する。ポリマーのキャラクタリゼーションは、テトラヒドロフラン中のポリマーの溶
 液から行われる。

30

【0087】

120における重合

120における重合は、還流コンデンサー、加圧及び真空ユニット並びに攪拌機を備え
 た二重壁三口フラスコ中で行われる。

重合は、下記の相違点以外は上述の方法と同様の方法にて行われる。

攪拌速度：600回転/分；窒素圧：5bar；温度：120；及び反応時間9時間

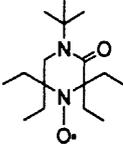
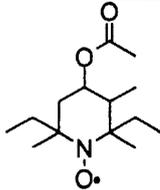
。

重合試験を下記表1に示す。

【表7】

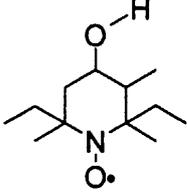
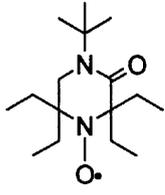
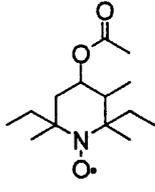
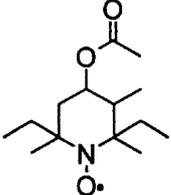
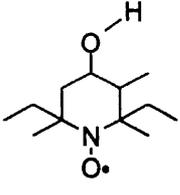
40

表 1

番号	開始剤	ニトロキシ基	ニトロキシ 量 [g]	log p	温度/時間 [°C /時間]
B1	KPS	 スチレンに溶解	0.6859	2.6	100 / 23
B2	KPS	 スチレンに溶解	0.6226	3.0	100 / 23

10

【表 8】

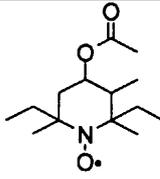
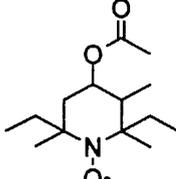
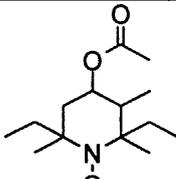
番号	開始剤	ニトロキシル基	ニトロキシル量 [g]	log P	温度/時間 [°C /時間]
B3	KPS	 <p>水に溶解</p>	0.9607	2.2	100 / 23
B4	VA086	 <p>スチレンに溶解</p>	0.9274	2.6	120 / 9
B5	VA086	 <p>スチレンに溶解</p>	0.6234	3.0	120 / 9
B6	VA086	 <p>スチレンに溶解</p>	0.5932	3.0	120 / 9
B7	VA086		0.5187	2.2	120 / 9

10

20

30

【表 9】

番号	開始剤	ニトロキシル基	ニトロキシル量 [g]	log p	温度/時間 [°C / 時間]
		水に溶解			
B8	VA086	 スチレンに溶解	0.2963	3.0	100 / 23
B9	KPS	 スチレンに溶解	0.3078	3.0	100 / 23
B10	VA086	 スチレンに溶解	0.2278	3.0	100 / 23

10

20

30

40

【 0 0 8 8 】

結果を下記表 2 に示す。

【 表 1 0 】

表 2

番号	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	PD	収率 [%]
B1	8,800	9,700	1.1	48
B2	10,800	13,000	1.2	64
B3	23,200	27,300	1.2	80
B4	3,700	4,500	1.2	21
B5	7,500	9,100	1.2	32

【 表 1 1 】

B6	6,300	7,700	1.2	22
B7	19,000	25,000	1.3	57
B8	18,000	22,100	1.2	34
B9	15,000	17,700	1.2	62
B10	33,000	41,400	1.3	44

10

【0089】

実施例 B 1 1 及び B 1 2 : 開始剤の変更

乳化重合は、開始剤の種類及び量を変更すること以外は一般的な方法の中で記載された方法と同様の方法で行われる。更に、ニトロキシル化合物番号 1 0 2 の量を変更する。実施例を下記表 3 に要約する。

【表 1 2】

表 3

番号	開始剤の種類	開始剤の量 [g]	ニトロキシル量 化合物番号 1 0 2 [g]
B11	和光 V-50	0.3151	0.2965
B12	第三BuOOH	0.1176	0.4141

20

【0090】

全ての重合は 1 0 0 にて 2 3 時間行われる。結果を下記表 4 に示す。

【表 1 3】

表 4

番号	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	PD	収率 [%]
B11	14,200	16,000	1.1	30
B12	1,500	1,700	1.1	5

30

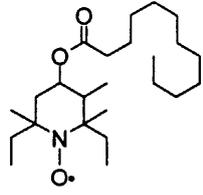
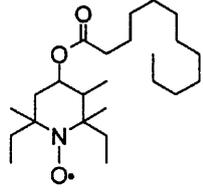
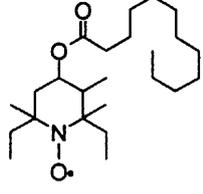
【0091】

比較重合試験を下記表 5 及び表 6 に示す。

【表 1 4】

40

表 5

番号	開始剤	ニトロキシル基	ニトロキシル量 [g]	log p	温度/時間 [°C/時間]
V1	VA086	-	-	-	100 / 23
V2	KPS	-	-	-	85 / 23
V3	VA086	 スチレンに溶解	0.9620	7.9	120 / 9
V4	VA086	 スチレンに溶解	0.9594	7.9	100 / 23
V5	KPS	 スチレンに溶解	0.9658	7.9	100 / 23

10

20

比較例の結果を下記表 6 に示す。

【表 1 5】

30

表 6

番号	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	PD	収率 [%]
V1	253,000	943,000	3.7	100
V2	95,000	397,000	4.2	100
V3	7,000	158,000	23	13
V4	383,000	1,046,000	2.7	77
V5	49,000	538,000	11	85

40

比較例から、PD は十分に 2 を越え、基本的に重合の抑制は存在しないことは明らかである。

【0092】

実施例 B 1 3 : n - ブチルアクリレートの乳化重合

下記の製剤は、一般的な方法の中で記載された方法と同様の方法で、100 にて 23 時

50

間乳化重合される。

n - ブチルアクリレート 60 g

水 344 g

ドデシル硫酸ナトリウム 1.8 g

カリウムペルオキシジスルフェート (KPS) 0.2537 g

化合物番号 102 : 0.5099 g

収率 : 6 %

GPC - 結果 : Mn : 820 g / mol

Mw : 930 g / mol

PD : 1.1

10

【0093】

実施例 B 14 : n - ブチルアクリレートと商標名ゾニル (Zonyl) TA - M との乳
化共重合

下記の製剤は、一般的な方法の中で記載された方法と同様の方法で、120 にて9時間
乳化重合される。

n - ブチルアクリレート 40 g

ゾニー TA - M (市販のフルオロアクリレート組成物 ; CAS RN 132324 - 93
- 7) 20 g

水 340 g

ドデシル硫酸ナトリウム 1.8 g

20

VA086 : 0.1080 g

化合物番号 103 : 0.1587 g

収率 : 34 %

GPC - 結果 : Mn : 15,200 g / mol

Mw : 17,500 g / mol

PD : 1.2

【0094】

実施例 B 15 : スチレンとアクリロニトリルとの乳
化共重合

下記の製剤は、一般的な方法の中で記載された方法と同様の方法で、100 にて23時
間乳化重合される。

30

スチレン 60 g

アクリロニトリル 20 g

水 320 g

ドデシル硫酸ナトリウム 1.8 g

カリウムペルオキシジスルフェート (KPS) 0.5169 g

化合物番号 102, 0.6413 g

【0095】

アクリロニトリルは、開始剤の添加30分後に添加される。

収率 : 52 %

GPC - 結果 : Mn : 17,300 g / mol

40

Mw : 24,500 g / mol

PD : 1.4

【0096】

実施例 B 16 : PS - マクロ開始剤とスチレンとの再開始

実施例 B 5 の生成物 2.5 g をスチレン 25 mL に溶解する。この溶液をアルゴンを用い
てパージし、そして130 にて24時間加熱する。生成物をメタノール中で沈殿させ、
そして乾燥させる。

収率 : 90 %

GPC - 結果 : Mn : 47,000 g / mol

Mw : 60,000 g / mol

50

PD : 1 . 3

【 0 0 9 7 】

実施例 B 1 7 : ポリスチレン - ブロック - n - ブチルアクリレートの合成

実施例 B 5 の生成物 5 g を n - ブチルアクリレート 2 5 g に溶解する。この溶液をアルゴンを用いてパージし、そして 1 4 5 にて 2 4 時間加熱する。生成物をメタノール中で沈殿させ、そして乾燥させる。

収率 : 1 4 %

GPC - 結果 : Mn : 1 3 , 0 0 0 g / mol

Mw : 1 6 , 5 0 0 g / mol

PD : 1 . 3

【 0 0 9 8 】

実施例 B 1 8 : PS - マクロ開始剤とスチレンとの再開始

実施例 B 9 の生成物 5 g をスチレン 5 0 mL に溶解する。この溶液をアルゴンを用いてパージし、そして 1 3 0 にて 2 4 時間加熱する。生成物をメタノール中で沈殿させ、そして乾燥させる。

収率 : 7 7 %

GPC - 結果 : Mn : 6 9 , 0 0 0 g / mol

Mw : 9 9 , 4 0 0 g / mol

PD : 1 . 4

【 0 0 9 9 】

実施例 B 1 9 : ポリスチレン - ブロック - n - ブチルアクリレートの合成

実施例 B 9 の生成物 5 g を n - ブチルアクリレート 2 5 g に溶解する。この溶液をアルゴンを用いてパージし、そして 1 4 5 にて 2 4 時間加熱する。生成物をメタノール中で沈殿させ、そして乾燥させる。

収率 : 3 8 %

GPC - 結果 : Mn : 2 4 , 5 0 0 g / mol

Mw : 3 4 , 6 0 0 g / mol

PD : 1 . 4

【 0 1 0 0 】

実施例 B 2 0 : エマルジョン中でのポリスチレン - ブロック - n - ブチルアクリレートの合成 (1 ポット)

下記の製剤は、一般的な方法の中で記載された方法と同様の方法で、1 0 0 にて 3 6 時間乳化重合される。

スチレン 6 0 g

水 3 4 0 g

ドデシル硫酸ナトリウム 1 . 8 g

カリウムペルオキシジスルフェート (K P S) 0 . 3 1 2 2 g

化合物番号 1 0 2 : 0 . 6 2 1 1 g

【 0 1 0 1 】

3 6 時間後、試料を採取し、そしてその分子量分布を測定する。

GPC - 結果 : Mn : 1 7 , 9 0 0 g / mol

Mw : 2 3 , 6 0 0 g / mol

PD : 1 . 3

【 0 1 0 2 】

1 5 分以内に n - ブチルアクリレート 6 0 g を滴下して添加した後、1 0 0 にて更に 6 0 時間、乳化重合を持続する。前述の一般的な方法に基づいて生成物を取り出す。

【 0 1 0 3 】

全体転換率 : 6 3 %

GPC - 結果 : Mn : 2 5 , 0 0 0 g / mol

Mw : 3 2 , 4 0 0 g / mol

10

20

30

40

50

P D : 1 . 3

このブロックポリマーは ^1H -NMR (CDCl_3 溶液) により分析され、下記のコモノマー組成を示した。

第一ブロック : スチレン 100 mol %

第二ブロック : n - ブチルアクリレート 69 mol % , スチレン 31 mol %

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
28 March 2002 (28.03.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/24761 A1

- (51) International Patent Classification: C08F 4/00 (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (21) International Application Number: PCT/EP01/10781
- (22) International Filing Date: 18 September 2001 (18.09.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 00810881.3 25 September 2000 (25.09.2000) EP
- (71) Applicant (for all designated States except US): CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC. [CH/CH]; Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basle (CH).
- (72) Inventor; and
(75) Inventor/Applicant (for US only): SIMON, Dirk [DE/DE]; Birkenstrasse 13, D-67112 Mutterstadt (DE).
- (74) Common Representative: CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.; Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basle (CH).
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:
— with international search report
— before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/24761 A1

(54) Title: PROCESS FOR CONTROLLED RADICAL POLYMERIZATION IN AQUEOUS DISPERSION

(57) Abstract: The present invention relates to a process for controlled radical polymerization in aqueous dispersion in the presence of selected nitroxyl radicals having a defined partition equilibrium between water and monomer as measured by their log p, where p is the partition coefficient of the nitroxyl radical in octanol and water.

WO 02/24761

PCT/EP01/10781

Process for Controlled Radical Polymerization in Aqueous Dispersion

The present invention relates to a process for controlled radical polymerization in aqueous dispersion in the presence of selected nitroxyl radicals having a defined partition equilibrium between water and monomer as measured by their log p, wherein p is the partition coefficient of the nitroxyl radical in octanol and water.

Polymerization processes using water as a continuous dispersing phase wherein initially the monomers and after polymerization the polymers are dispersed are widely used for manufacturing polymers (aqueous dispersion polymerization). Mostly, water and a water-insoluble monomer, an emulgator and/or a protective colloid and a suitable initiator system are mixed by generally known methods building a monomer swollen micellar system or stabilized monomer droplets.

Of particular interest are emulsion polymerizations, wherein usually water soluble initiator systems are used.

The monomers are essentially insoluble in the aqueous phase and form finely distributed droplets therein. The addition of dispersing agents such as for example sodium dodecyl-sulfate is in many cases necessary to achieve such stable droplets and micelles. Examples of dispersing agents are for example given in "Ullmann Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd.10, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim (1975), page 449".

Several variations are known in the state of the art, for example emulgator free emulsion polymerization, mini emulsion polymerization and micro emulsion polymerization. These variations are characterized by changes of kind and amount of the emulgator and initiator systems leading to different polymer products especially with regard to molecular weight, polymer particle size and their distributions.

Polymers or copolymers prepared by free radical polymerization processes inherently have broad molecular weight distributions or polydispersities which are generally higher than about four. One reason for this is that most of the free radical initiators have half lives that are relatively long, ranging from several minutes to many hours, and thus the polymeric chains are not all initiated at the same time and the initiators provide growing chains of

WO 02/24761

PCT/EP01/10781

- 2 -

various lengths at any time during the polymerization process. Another reason is that the propagating chains in a free radical process can react with each other in processes known as combination and disproportionation, both of which are irreversibly chain-terminating reaction processes. In doing so, chains of varying lengths are terminated at different times during the reaction process, resulting in resins consisting of polymeric chains which vary widely in length from very small to very large and which thus have broad polydispersities. If a free radical polymerization process is to be used for producing narrow molecular weight distributions, then all polymer chains must be initiated at about the same time and termination of the growing polymer-chains by combination or disproportionation processes must be avoided.

A method to reduce polydispersity and to avoid the disadvantages of conventional radical polymerization has already been described by Solomon et al., US 4 581 429, issued April 8, 1986, wherein a free radical polymerization process is disclosed which controls the growth of polymer chains to produce short chain or oligomeric homopolymers and copolymers, including block and graft copolymers. The process employs an initiator having the formula (in part) $R'R''N-O-X$, where X is a free radical species capable of polymerizing unsaturated monomers. The reactions typically have low conversion rates. Specifically mentioned radical $R'R''N-O\bullet$ groups are derived from 1,1,3,3-tetraethylisoindoline, 1,1,3,3-tetrapropylisoindoline, 2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 2,2,5,5-tetramethylpyrrolidine or di-t-butylamine.

In WO 99/00426 emulsion polymerization of ethylenically unsaturated monomers in the presence of nitroxyl radicals has been described in greater detail, pointing out that the monomer droplets have a size of less or equal 500 nm.

Recently in EP 970973 emulsion polymerization in the presence of a stable free radical has been described, pointing out that the water solubility of the stable free radical is at least 0,1 g/l at 25°C. Additionally, in WO 99/11674 the requirement of the molale solubility of the nitroxyl radicals in the aqueous medium is described as being at least 10^{-6} mol/kg and most preferred at least 10^{-1} mol/kg at 25°C and 1 bar.

In the instant invention it has been found, that the most important property of the nitroxyl radicals is not the good solubility in water but the partition equilibrium between water and monomer as reflected by the log p value of the nitroxyl. The right balance between solubility

WO 02/24761

PCT/EP01/10781

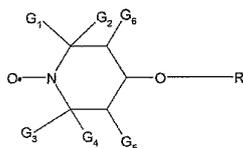
- 3 -

in water and solubility in the monomer droplets influences strongly the efficiency in terms of polydispersity, rate of polymerization and yield.

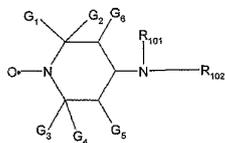
The partition coefficient $\log p$ (octanol/water) is a widely used parameter for example in rating the environmental impact of chemical compounds. Its calculation is described by W. M. Meylan, P. H. Howard in J. Pharmaceutical Sciences 84, (1995), 83-92.

One subject of the instant invention is a process for preparing an oligomer, a cooligomer, a polymer or a copolymer (block or random) by free radical polymerization in aqueous dispersion of at least one ethylenically unsaturated monomer or oligomer, which comprises forming an aqueous dispersion, having the monomer in the disperse phase and (co)polymerizing the monomer or monomers/oligomers at elevated temperature in the presence of

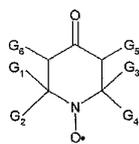
a) at least one stable free nitroxyl radical which has a $\log p$ (octanol/water) of between -0.5 and 7.5 and which is selected from the group consisting of a compound of formula (A), (B), (C), (D), (E), (F), (G), (H) or (I)



(A)



(B)

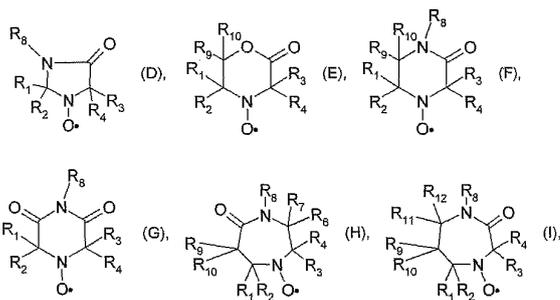


(C)

WO 02/24761

PCT/EP01/10781

- 4 -



wherein

R is hydrogen, C₁-C₁₈alkyl which is uninterrupted or interrupted by one or more oxygen atoms, cyanoethyl, benzoyl, glycidyl, a monovalent radical of an aliphatic carboxylic acid having 2 to 18 carbon atoms, of a cycloaliphatic carboxylic acid having 7 to 15 carbon atoms, or an α,β -unsaturated carboxylic acid having 3 to 5 carbon atoms or of an aromatic carboxylic acid having 7 to 15 carbon atoms;

R₁₀₁ is C₁-C₁₂alkyl, C₅-C₇cycloalkyl, C₇-C₈aralkyl, C₂-C₁₈alkanoyl, C₃-C₅alkenoyl or benzoyl;

R₁₀₂ is C₁-C₁₈alkyl, C₅-C₇cycloalkyl, C₂-C₈alkenyl unsubstituted or substituted by a cyano, carbonyl or carbamide group, or is glycidyl, a group of the formula -CH₂CH(OH)-Z or of the formula -CO-Z or -CONH-Z wherein Z is hydrogen, methyl or phenyl;

G₆ is hydrogen and G₅ is hydrogen or C₁-C₄alkyl, and

G₁ and G₃ are methyl and G₂ and G₄ are ethyl or propyl or G₁ and G₂ are methyl and G₃ and G₄ are ethyl or propyl;

R₁, R₂, R₃ and R₄ independently of each other are C₁-C₁₈alkyl, C₃-C₁₈alkenyl, C₃-C₁₈alkinyl, C₁-C₁₈alkyl, C₃-C₁₈alkenyl, C₂-C₁₈alkinyl which are substituted by OH, halogen or a group -O-C(O)-R₅, C₂-C₁₈alkyl which is interrupted by at least one O atom and/or NR₆ group, C₃-C₁₂cycloalkyl or C₆-C₁₀aryl or R₁ and R₂ and/or R₃ and R₄ together with the linking carbon atom form a C₃-C₁₂cycloalkyl radical;

R₅, R₆ and R₇ independently are hydrogen, C₁-C₁₈alkyl or C₆-C₁₀aryl;

WO 02/24761

PCT/EP01/10781

- 5 -

R₈ is hydrogen, OH, C₁-C₁₈alkyl, C₃-C₁₈alkenyl, C₃-C₁₈alkinyl;
 C₁-C₁₈alkyl, C₃-C₁₈alkenyl, C₃-C₁₈alkinyl which are substituted by one or more OH, halogen
 or a group -O-C(O)-R₅, C₂-C₁₈alkyl which is interrupted by at least one O atom and/or NR₅
 group, C₃-C₁₂cycloalkyl or C₆-C₁₀aryl, C₇-C₉phenylalkyl, C₅-C₁₀heteroaryl, -C(O)-C₁-C₁₈alkyl, -
 O-C₁-C₁₈alkyl or -COOC₁-C₁₈alkyl; and
 R₉, R₁₀, R₁₁ and R₁₂ are independently hydrogen, phenyl or C₁-C₁₈alkyl; and

b) a free radical initiator.

The alkyl radicals in the various substituents may be linear or branched. Examples of alkyl
 containing 1 to 18 carbon atoms are methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, 2-butyl, isobutyl, t-
 butyl, pentyl, 2-pentyl, hexyl, heptyl, octyl, 2-ethylhexyl, t-octyl, nonyl, decyl, undecyl,
 dodecyl, tridecyl, tetradecyl, hexadecyl and octadecyl.

Alkenyl with 3 to 18 carbon atoms is a linear or branched radical as for example propenyl, 2-
 butenyl, 3-butenyl, isobutenyl, n-2,4-pentadienyl, 3-methyl-2-butenyl, n-2-octenyl, n-2-
 dodecenyl, iso-dodecenyl, oleyl, n-2-octadecenyl oder n-4-octadecenyl.
 Preferred is alkenyl with 3 bis 12, particularly preferred with 3 to 6 carbon atoms.

Alkyl with 3 to 18 is a linear or branched radical as for example propinyl
 ($-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$), 2-butinyl, 3-butinyl, n-2-octinyl, oder n-2-octadecinyl. Preferred is
 alkinyl with 3 to 12, particularly preferred with 3 to 6 carbon atoms.

Examples for hydroxy substituted alkyl are hydroxy propyl, hydroxy butyl or hydroxy hexyl.

Examples for halogen substituted alkyl are dichloropropyl, monobromobutyl or trichlorohexyl.

C₂-C₁₈alkyl interrupted by at least one O atom is for example -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₃, -CH₂-
 CH₂-O-CH₃- or -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₃-. It is preferably derived from
 polyethylene glycol. A general description is -((CH₂)_a-O)_b-H/CH₃, wherein a is a number from 1
 to 6 and b is a number from 2 to 10.

C₂-C₁₈alkyl interrupted by at least one NR₅ group may be generally described as -((CH₂)_a-
 NR₅)_b-H/CH₃, wherein a, b and R₅ are as defined above.

WO 02/24761

PCT/EP01/10781

- 6 -

C₃-C₁₂cycloalkyl is typically, cyclopropyl, cyclopentyl, methylcyclopentyl, dimethylcyclopentyl, cyclohexyl, methylcyclohexyl or trimethylcyclohexyl.

C₅-C₁₀ aryl is for example phenyl or naphthyl, but also comprised are C₁-C₄alkyl substituted phenyl, C₁-C₄alkoxy substituted phenyl, hydroxy, halogen or nitro substituted phenyl.

Examples for alkyl substituted phenyl are ethylbenzene, toluene, xylene and its isomers, mesitylene or isopropylbenzene. Halogen substituted phenyl is for example dichlorobenzene or bromotoluene.

Alkoxy substituents are typically methoxy, ethoxy, propoxy or butoxy and their corresponding isomers.

C₇-C₉phenylalkyl is benzyl, phenylethyl or phenylpropyl.

C₅-C₁₀heteroaryl is for example pyrrol, pyrazol, imidazol, 2, 4, dimethylpyrrol, 1-methylpyrrol, thiophene, furane, furfural, indol, cumarone, oxazol, thiazol, isoxazol, isothiazol, triazol, pyridine, α -picoline, pyridazine, pyrazine or pyrimidine.

If R is a monovalent radical of a carboxylic acid, it is, for example, an acetyl, propionyl, butyryl, valeroyl, caproyl, stearoyl, lauroyl, acryloyl, methacryloyl, benzoyl, cinnamoyl or β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionyl radical.

C₁-C₁₈alkanoyl is for example, formyl, propionyl, butyryl, octanoyl, dodecanoyl but preferably acetyl and C₃-C₅alkenoyl is in particular acryloyl.

The above compounds and their preparation are described in GB 2335190 and in GB 2342649.

Preferred is a process, wherein in formula A, B and C

R is hydrogen, C₁-C₁₈alkyl, cyanoethyl, benzoyl, glycidyl, a monovalent radical of an aliphatic, carboxylic acid;

R₁₀₁ is C₁-C₁₂alkyl, C₇-C₉aralkyl, C₂-C₁₈alkanoyl, C₃-C₅alkenoyl or benzoyl;

WO 02/24761

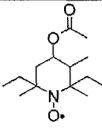
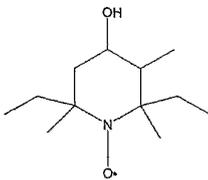
PCT/EP01/10781

- 7 -

R₁₀₂ is C₁-C₁₆alkyl, glycidyl, a group of the formula -CH₂CH(OH)-Z or of the formula -CO-Z, wherein Z is hydrogen, methyl or phenyl.

Another preferred process is, wherein in formula (D), (E), (F), (G), (H) and (I) at least two of R₁, R₂, R₃ and R₄ are ethyl, propyl or butyl and the remaining are methyl; or R₁ and R₂ or R₃ and R₄ together with the linking carbon atom form a C₅-C₆cycloalkyl radical and one of the remaining substituents is ethyl, propyl or butyl.

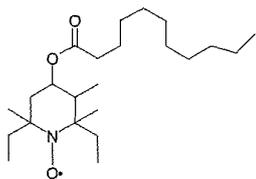
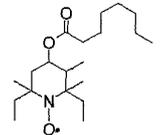
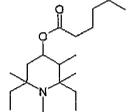
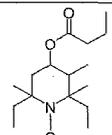
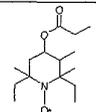
Specific particularly suitable compounds are given in the following Table.

Compound No.	Nitroxyl-Radical	log p
101		2.6
102		3.0
103		2.2

WO 02/24761

PCT/EP01/10781

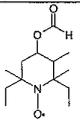
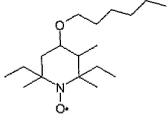
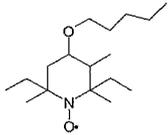
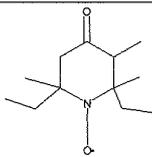
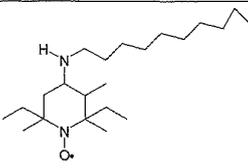
- 8 -

Compound No.	Nitroxyl-Radical	log p
104		7.4
105		5.9
106		4.9
107		4.0
108		3.5

WO 02/24761

PCT/EP01/10781

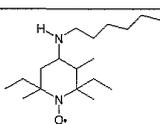
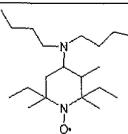
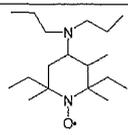
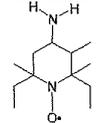
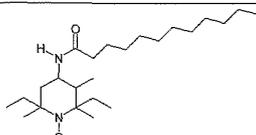
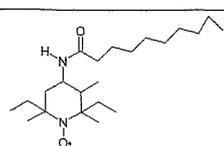
- 9 -

Compound No.	Nitroxy-Radical	log p
109		2.4
110		5.1
111		4.6
112		1.5
113		6.8

WO 02/24761

PCT/EP01/10781

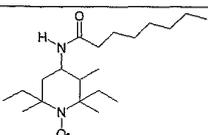
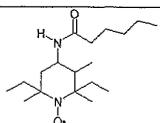
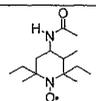
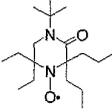
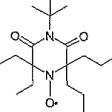
- 10 -

Compound No.	Nitroxyl-Radical	log p
114		4.9
115		5.6
116		4.6
117		2.0
118		6.8
119		5.8

WO 02/24761

PCT/EP01/10781

- 11 -

Compound No.	Nitroxyl-Radical	log p
120		4.9
121		3.9
122		1.9
123		3.6
124		3.1

Preferably log p is from 0 to 5 and more preferably from 1 to 5.

Preferably the free radical initiator of component b) is a bis-azo compound, a peroxide or a hydroperoxide.

Specific preferred radical sources are 2,2'-azobisisobutyronitrile, 2,2'-azobis(2-methylbutyronitrile), 2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitrile), 2,2'-azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvale-

WO 02/24761

PCT/EP01/10781

- 12 -

ronitrile), 1,1'-azobis(1-cyclohexanecarbonitrile), 2,2'-azobis(isobutyramide) dihydrate, 2-phenylazo-2,4-dimethyl-4-methoxyvaleronitrile, dimethyl-2,2'-azobisisobutyrate, 2-(carbamoylazo)isobutyronitrile, 2,2'-azobis(2,4,4-trimethylpentane), 2,2'-azobis(2-methylpropane), 2,2'-azobis(N,N'-dimethyleneisobutyramidine), free base or hydrochloride, 2,2'-azobis(2-amidinopropane), free base or hydrochloride, 2,2'-azobis(2-methyl-N-[1,1-bis(hydroxymethyl)ethyl]propionamide) or 2,2'-azobis(2-methyl-N-[1,1-bis(hydroxymethyl)-2-hydroxyethyl]propionamide); acetyl cyclohexane sulphonyl peroxide, diisopropyl peroxy dicarbonate, t-amyl perneodecanoate, t-butyl perneodecanoate, t-butyl perpivalate, t-amylperpivalate, bis(2,4-dichlorobenzoyl)peroxide, diisononoyl peroxide, didecanoyl peroxide, dioctanoyl peroxide, dilauroyl peroxide, bis(2-methylbenzoyl) peroxide, disuccinic acid peroxide, diacetyl peroxide, dibenzoyl peroxide, t-butyl per 2-ethylhexanoate, bis-(4-chlorobenzoyl)-peroxide, t-butyl perisobutyrate, t-butyl permaleinate, 1,1-bis(t-butylperoxy)3,5,5-trimethylcyclohexane, 1,1-bis(t-butylperoxy)cyclohexane, t-butyl peroxy isopropyl carbonate, t-butyl perisononate, 2,5-dimethylhexane 2,5-dibenzoate, t-butyl peracetate, t-amyl perbenzoate, t-butyl perbenzoate, 2,2-bis(t-butylperoxy) butane, 2,2 bis(t-butylperoxy) propane, dicumyl peroxide, 2,5-dimethylhexane-2,5-di-t-butylperoxide, 3-t-butylperoxy 3-phenylphthalide, di-t-amyl peroxide, α , α' -bis(t-butylperoxy isopropyl) benzene, 3,5-bis(t-butylperoxy)3,5-dimethyl 1,2-dioxolane, di-t-butyl peroxide, 2,5-dimethylhexyne-2,5-di-t-butylperoxide, 3,3,6,6,9,9-hexamethyl 1,2,4,5-tetraoxa cyclononane, p-menthane hydroperoxide, pinane hydroperoxide, diisopropylbenzene mono- α -hydroperoxide, cumene hydroperoxide or t-butyl hydroperoxide.

The radical initiator has preferably a water solubility of at least 1g/l at 20° C.

WO 02/24761

PCT/EP01/10781

- 13 -

Most preferred are the following compounds, which are all commercially available.

WAKO VA-061	
WAKO V-501	
WAKO V-30	
WAKO VA-086	
WAKO VA-044	
WAKO V-50	
	Natrium-peroxodisulfat
	Kalium-peroxodisulfat
	Ammonium-peroxodisulfat

It is also possible to use combinations of Fe-compounds or Co-compounds with peroxy salts or salts of bisulfites or hydrosulfites. These combinations are known as redox systems.

Preferably the ethylenically unsaturated monomer is selected from the group consisting of styrene, substituted styrene, conjugated dienes, acrolein, vinyl acetate, vinylpyrrolidone,

WO 02/24761

PCT/EP01/10781

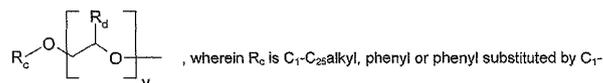
- 14 -

vinylimidazole, maleic anhydride, (alkyl)acrylic acidanhydrides, (alkyl)acrylic esters, (meth)acrylonitriles, (alkyl)acrylamides.

More preferred the ethylenically unsaturated monomer is an acrylic acid ester, acrylamide, acrylnitrile, methacrylic acid ester, methacrylamide, methacrylnitrile.

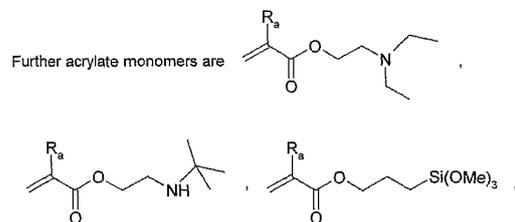
A preferred ethylenically unsaturated monomer conforms to formula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_a)-(\text{C}=\text{Z})-\text{R}_b$, wherein R_a is hydrogen or C_1-C_4 alkyl, R_b is NH_2 , glycidyl, unsubstituted C_1-C_{18} alkoxy, $\text{C}_2-\text{C}_{100}$ alkoxy interrupted by at least one N and/or O atom, or hydroxy-substituted C_1-C_{18} alkoxy, unsubstituted C_1-C_{18} alkylamino, di(C_1-C_{18} alkyl)amino, hydroxy-substituted C_1-C_{18} alkylamino or hydroxy-substituted di(C_1-C_{18} alkyl)amino or $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Z is oxygen or sulfur.

Examples for R_b as $\text{C}_2-\text{C}_{100}$ alkoxy interrupted by at least one O atom are of formula



C_{18} alkyl, R_d is hydrogen or methyl and v is a number from 1 to 50. These monomers are for example derived from non ionic surfactants by acrylation of the corresponding alkoxyated alcohols or phenols. The repeating units may be derived from ethylene oxide, propylene oxide or mixtures of both.

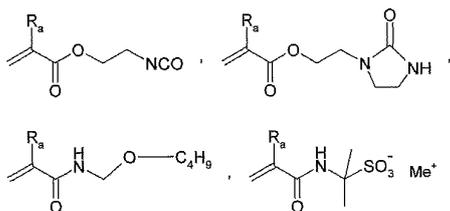
Further examples of suitable acrylate or methacrylate monomers are given below.



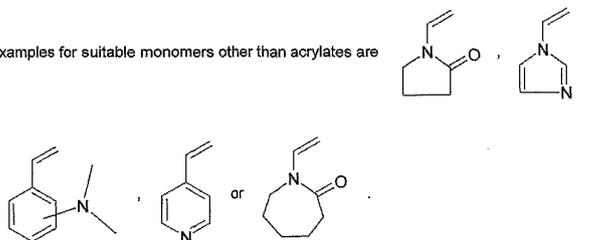
WO 02/24761

PCT/EP01/10781

- 15 -



Examples for suitable monomers other than acrylates are



Preferably R_a is hydrogen or methyl, R_b is NH_2 , glycidyl, unsubstituted or with hydroxy substituted C_1 - C_4 alkoxy, unsubstituted C_1 - C_4 alkylamino, di(C_1 - C_4 alkyl)amino, hydroxy-substituted C_1 - C_4 alkylamino or hydroxy-substituted di(C_1 - C_4 alkyl)amino; and Z is oxygen.

Preferably the aqueous phase is from 25 to 95% more preferably from 40 to 80% and most preferred from 45 to 75% by weight, based on the total mixture.

The total mixture contains water, at least one monomer, the above mentioned regulator and initiator and in many cases at least one surfactant and/or a organic solvent.

Optionally other water miscible solvents may be present usually less than 10% by weight based on the water content. Exemplary cosolvents useful in the present invention may be

WO 02/24761

PCT/EP01/10781

- 16 -

selected from the group consisting of aliphatic alcohols, glycols, ethers, glycol ethers, pyrrolidines, N-alkyl pyrrolidinones, N-alkyl pyrrolidones, polyethylene glycols, polypropylene glycols, amides, carboxylic acids and salts thereof, esters, organosulfides, sulfoxides, sulfones, alcohol derivatives, hydroxyether derivatives such as butyl carbitol or cellosolve, amino alcohols, ketones, and the like, as well as derivatives thereof and mixtures thereof. Specific examples include methanol, ethanol, propanol, dioxane, ethylene glycol, propylene glycol, diethylene glycol, glycerol, dipropylene glycol, tetrahydrofuran, and other water-soluble or water-miscible materials, and mixtures thereof.

Preferred are water, water alcohol mixtures, water ethylene glycol or propylene glycol mixtures, water acetone, water tetrahydrofurane, or water dimethylformamide mixtures.

Preferably the solids content of the resulting polymer dispersion is between 15-60% by weight.

Preferably the nitroxyl radical of component a) is present in an amount of from 0.001 mol-% to 20 mol-%, based on the monomer or monomer mixture.

In case of monomer mixtures an average molecular weight is calculated.

Preferably the free radical initiator is present in an amount of from 0.01 mol-% to 20 mol-%, more preferably from 0.1 mol-% to 10 mol-% and most preferably from 0.2 mol-% to 5 mol-%, based on the monomer or monomer mixture.

Preferably the molar ratio of free radical initiator to stable free nitroxyl radical is from 20:1 to 1:2, more preferably from 10:1 to 1:2.

The temperature for polymerization is preferably from 60° C to 180° C, more preferably from 80° C to 140° C and most preferably from 80° C to 110° C.

The pressure during the reaction depends on the temperature applied and is preferably between 0.1 bar and 20 bar, more preferably between 1 and 10 bar.

WO 02/24761

PCT/EP01/10781

- 17 -

The reaction mixture may also contain a buffer to adjust and maintain the pH value, preferably between 4.5 and 9. Phosphate or citric acid buffers are preferred.

The process is particularly useful for the preparation of block copolymers.

Block copolymers are, for example, block copolymers of polystyrene and polyacrylate (e.g., poly(styrene-co-acrylate) or poly(styrene-co-acrylate-co-styrene). They are useful as adhesives or as compatibilizers for polymer blends or as polymer toughening agents. Poly(methylmethacrylate-co-acrylate) diblock copolymers or poly(methylacrylate-co-acrylate-co-methacrylate) triblock copolymers are useful as dispersing agents for coating systems, as coating additives (e.g. rheological agents, compatibilizers, reactive diluents) or as resin component in coatings (e.g. high solid paints). Block copolymers of styrene, (meth)acrylates and/or acrylonitrile are useful for plastics, elastomers and adhesives.

Furthermore, block copolymers of this invention, wherein the blocks alternate between polar monomers and non-polar monomers, are useful in many applications as amphiphilic surfactants or dispersants for preparing highly uniform polymer blends.

Particularly, emulsion polymerization is especially suitable to build-up polymer particles with specific morphology. For example, core/shell structures can be achieved by consecutively changing monomers during polymerization. These special particles are useful for improving impact resistance of plastics. Often, these core/shell structures are polymer blends of at least two types of polymers which are formed within the polymer particle during emulsion polymerization. By applying controlled free radical polymerization during consecutive monomer feed, block copolymers are formed which improve the compatibilizing effect of the different polymers within the polymer particle. Furthermore, core/shell structures can be synthesized by grafting a different monomer during emulsion polymerization on polymer particles containing unsaturations, e.g. butadiene (co-)polymers. Applying controlled free radical polymerization within this grafting process, graft polymers with uniform graft arm lengths and even new graft polymers are accessible.

Consequently the formation of block and graft polymers is a subject of the present invention.

The (co)polymers of the present invention may have a number average molecular weight from 1 000 to 400 000 g/mol, preferably from 2 000 to 250 000 g/mol and, more preferably, from 2 000 to 200 000 g/mol. The number average molecular weight may be determined by

WO 02/24761

PCT/EP01/10781

- 18 -

size exclusion chromatography (SEC), matrix assisted laser desorption/ionization mass spectrometry (MALDI-MS) or, if the initiator carries a group which can be easily distinguished from the monomer(s), by NMR spectroscopy or other conventional methods.

The polymers or copolymers of the present invention have preferably a polydispersity of from 1.1 to 2, more preferably of from 1.2 to 1.8.

The average particle diameter of the dispersed polymer particles is preferably from 25 nm to 1000 nm, more preferably 200 nm to 700 nm. Particle size may for example be measured by a high speed centrifuge or by photon correlation spectroscopy.

The particle size distribution may be monomodal or bimodal.

The process of emulsion polymerization per se is known and for example described in WO 99/00426 or in WO00/50480. It may be carried out as a batch process or in a continuous or semi continuous process.

The initiator and/or regulator may for example be added at the beginning of the reaction, however it is also possible to add one or the other in portions or continuously at the beginning and during the reaction.

Suitable surfactants or surface active compounds which may be added are known in the art. The amounts typically used range from 0.01% by weight to 10% by weight, based on the monomer or monomers.

Suitable surface active compounds are protective colloids such as polyvinylalcohols, starch, cellulose derivatives or copolymers containing vinylpyrrolidone. Further examples are given in "Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, G. Thieme Verlag Stuttgart 1961, 411-420".

Typical surfactants useful in the present invention are of nonionic, cationic or anionic type.

Examples for anionic surfactants are alkali and ammonium salts of C₁₂-C₁₈alkylsulfonic acid, dialkyl esters of succinic acid or sulfuric acid halfesters of ethoxylated alkanols. These compounds are known for example from US 4 269 749 and largely items of commerce, such as under the trade name Dowfax® 2A1 (Dow Chemical Company).

WO 02/24761

PCT/EP01/10781

- 19 -

Nonionic surfactants are for example aliphatic or araliphatic compounds such as ethoxylated phenols (mon, di, tri) with an ethoxylation degree of 3 to 50 and alkyl groups in the range from C₄-C₉, ethoxylated long chain alcohols or polyethyleneoxide/polypropyleneoxide block copolymers.

The emulsion polymerization may be carried out as seed free process or according to a seed-latex process which seed latex may also be prepared in situ. Such processes are known and for example described in EP-A-614 922 or in EP-A-567 812.

The present invention also encompasses in the synthesis novel block, multi-block, star, gradient, random, hyperbranched and dendritic copolymers, as well as graft copolymers.

The polymers prepared by the present invention are useful for following applications:

adhesives, detergents, dispersants, emulsifiers, surfactants, defoamers, adhesion promoters, corrosion inhibitors, viscosity improvers, lubricants, rheology modifiers, thickeners, crosslinkers, paper treatment, water treatment, electronic materials, paints, coatings, photography, ink materials, imaging materials, superabsorbants, cosmetics, hair products, preservatives, biocide materials or modifiers for asphalt, leather, textiles, ceramics and wood.

Because the present polymerization is a "living" polymerization, it can be started and stopped practically at will. Furthermore, the polymer product retains the functional alkoxyamine group allowing a continuation of the polymerization in a living matter. Thus, in one embodiment of this invention, once the first monomer is consumed in the initial polymerizing step a second monomer can then be added to form a second block on the growing polymer chain in a second polymerization step. Therefore it is possible to carry out additional polymerizations with the same or different monomer(s) to prepare multi-block copolymers. Furthermore, since this is a radical polymerization, blocks can be prepared in essentially any order. One is not necessarily restricted to preparing block copolymers where the sequential polymerizing steps must flow from the least stabilized polymer intermediate to the most stabilized polymer intermediate, such as is the case in ionic polymerization. Thus it is possible to prepare a multi-block copolymer in which a polyacrylonitrile or a poly(meth)acrylate block is prepared first, then a styrene or butadiene block is attached thereto, and so on.

The following examples illustrate the invention.

WO 02/24761

PCT/EP01/10781

- 20 -

General

Polymers are characterized by gel-permeation-chromatography (GPC), with a Hewlett Packard HP 1090 LC, column PSS 1, length 60 cm, elution with tetrahydrofurane (THF), rate 1 ml/min, concentration 10mg polymer in 1 ml THF, Calibration with styrene. Polydispersity is calculated from Mn (g/mol) and Mw (in g/mol) as $PD = Mw/Mn$.

Log p is calculated using the following program:

LOGKOWNT program (Windows NT console application)

Syracuse Research Corporation

6225 Running Ridge Road

North Syracuse

NY 13212

Nitroxyls

Nitroxyls are prepared according to GB 2335190 and GB 2342649.

Initiators

Initiators used are commercial products of Aldrich and WAKO Chemicals.

Emulsion polymerization

Examples 1-10 are carried out using 40 g styrene, 320 g water and 1,8 g sodium dodecylsulfate. The mixture is degassed with argon.

For examples 1-10 the initiator is either 0.3322 g WAKO VA086 (commercial azo-initiator) or 0.3115 g potassium peroxydisulfate (KPS), both dissolved in additional 20 g water and degassed with argon.

The nitroxyl radicals are added as indicated in Table 1 either dissolved in additional 20 g water or in additional 20 g styrene degassed with argon.

WO 02/24761

PCT/EP01/10781

- 21 -

Polymerization at 100° C

Polymerization at 100° C is carried out in a three neck flask with reflux condenser, dropping funnel with nitrogen balloon and stirrer.

The regulator solution and the styrene water mixture are filled into the three neck flask under nitrogen atmosphere under stirring with 320 rounds per minute. The mixture is heated to 100° C in 45 minutes and the initiator solution is dropwise added within 2 minutes. The reaction mixture is kept at 100° C for 23 hours and stirred with 320 rounds per minute. After cooling down the reaction mixture and drying the residue under vacuum the yield is determined gravimetrically. Polymer characterization is carried out from a solution of the polymer in tetrahydrofurane.

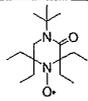
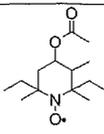
Polymerization at 120° C

Polymerization at 120° C is carried out in a double wall three neck flask with reflux condenser, pressuring and vacuum unit and stirrer.

Polymerization is carried out as described above with the following differences: stirring speed: 800 rounds per minute; nitrogen pressure: 5 bar; temperature: 120° C; and reaction time 9 hours.

The polymerization runs are given in Table 1.

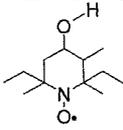
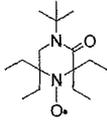
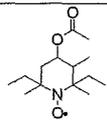
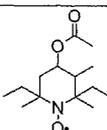
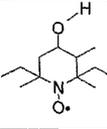
Table 1

No.	Initiator	Nitroxyl-Radical	Amount Nitroxyl [g]	log p	Temperature / Time [°C / h]
B1	KPS	 dissolved in styrene	0,6859	2,6	100 / 23
B2	KPS	 dissolved in styrene	0,6226	3,0	100 / 23

WO 02/24761

PCT/EP01/10781

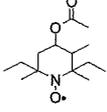
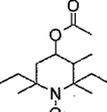
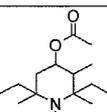
- 22 -

No.	Initiator	Nitroxyl-Radical	Amount Nitroxyl [g]	log p	Temperature / Time [°C / h]
B3	KPS	 dissolved in water	0,9607	2,2	100 / 23
B4	VA086	 dissolved in styrene	0,9274	2,6	120 / 9
B5	VA086	 dissolved in styrene	0,6234	3,0	120 / 9
B6	VA086	 dissolved in styrene	0,5932	3,0	120 / 9
B7	VA086		0,5187	2,2	120 / 9

WO 02/24761

PCT/EP01/10781

- 23 -

No.	Initiator	Nitroxyl-Radical	Amount Nitroxyl [g]	log p	Temperature / Time [°C / h]
		dissolved in water			
B8	VA086	 dissolved in styrene	0,2963	3,0	100 / 23
B9	KPS	 dissolved in styrene	0,3078	3,0	100 / 23
B10	VA086	 dissolved in styrene	0,2278	3,0	100 / 23

The results are given in Table 2.

Table 2

No.	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	PD	Yield [%]
B1	8.800	9.700	1,1	48
B2	10.800	13.000	1,2	64
B3	23.200	27.300	1,2	80
B4	3.700	4.500	1,2	21
B5	7.500	9.100	1,2	32

WO 02/24761

PCT/EP01/10781

- 24 -

B6	6.300	7.700	1,2	22
B7	19.000	25.000	1,3	57
B8	18.000	22.100	1,2	34
B9	15.000	17.700	1,2	62
B10	33.000	41.400	1,3	44

Examples B11 and B12: Variation of initiators

The emulsion polymerizations are performed as described in the general procedure but by varying the type and amount of initiators. Furthermore, the amount of nitroxyl compound No. 102 is varied. The examples are summarized in Table 3.

Table 3

No.	Type of Initiator	Amount of Initiator [g]	Amount Nitroxyl Compound No. 102 [g]
B11	WAKO V-50	0,3151	0,2965
B12	tert-BuOOH	0,1176	0,4141

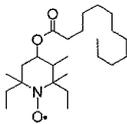
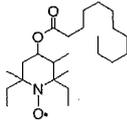
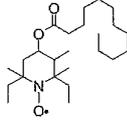
All polymerizations are carried out at 100°C for 23h. The results are presented in Table 4.

Table 4

No.	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	PD	Yield [%]
B11	14200	16000	1,1	30
B12	1.500	1.700	1,1	5

Comparative polymerization runs are given in Table 5 and 6.

Table 5

No.	Initiator	Nitroxyl-Radical	Amount Nitroxyl [g]	log p	Temperature / Time [°C / h]
V1	VA086	-	-	-	100 / 23
V2	KPS	-	-	-	85 / 23
V3	VA086	 dissolved in styrene	0,9620	7,9	120 / 9
V4	VA086	 dissolved in styrene	0,9594	7,9	100 / 23
V5	KPS	 dissolved in styrene	0,9658	7,9	100 / 23

The results of the comparative examples are presented in Table 6.

WO 02/24761

PCT/EP01/10781

- 26 -

Table 6

No.	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	PD	Yield [%]
V1	253.000	943.000	3,7	100
V2	95.000	397.000	4,2	100
V3	7.000	158.000	23	13
V4	383.000	1.046.000	2,7	77
V5	49.000	538.000	11	85

From the comparative experiments it becomes apparent that PD exceeds 2 significantly, indicating that essentially no control of the polymerization exists.

Example B13: Emulsion polymerization of n-butylacrylate

Following formulation is emulsion polymerized at 100°C for 23h as described in the general procedure:

60 g n-butylacrylate

344 g water

1,8 g sodium dodecylsulfate

0,2537 g potassium peroxydisulfate (KPS)

0,5099 g of compound No. 102

Yield: 6%

GPC-results: Mn: 820 g/mol

Mw: 930 g/mol

PD: 1,1

Example B14: Emulsion co-polymerization of n-butylacrylate and Zonyl® TA-M

Following formulation is emulsion polymerized at 120°C for 9h as described in the general procedure:

40 g n-butylacrylate

20 g Zonyl TA-M (commercial available fluoro acrylate composition; CAS RN 132324-93-7)

340 g water

1,8 g sodium dodecylsulfate

0,1080 g VA086

0,1587 g of compound No. 103

WO 02/24761

PCT/EP01/10781

- 27 -

Yield: 34%

GPC-results: Mn: 15.200 g/mol
Mw: 17.500 g/mol
PD: 1,2

Example B15: Emulsion co-polymerization of styrene and acrylonitrile

Following formulation is emulsion polymerized at 100°C for 23h as described in the general procedure:

60 g styrene
20 g acrylonitril
320 g water
1,8 g sodium dodecylsulfate
0,5169 g potassium peroxodisulfate (KPS)
0,6413 g of compound No. 102

Acrylonitril is added 30 min. after addition of the initiator.

Yield: 52%

GPC-results: Mn: 17.300 g/mol
Mw: 24.500 g/mol
PD: 1,4

Example B16: Re-initiation of PS-macroinitiator with styrene

2,5 g of the product of example B5 are dissolved in 25 ml styrene. The solution is purged with Argon and heated for 24h at 130°C. The product is precipitated in methanol and dried.

Yield: 90%

GPC-results: Mn: 47.000 g/mol
Mw: 60.000 g/mol
PD: 1,3

Example B17: Synthesis of polystyrene-block-n-butylacrylate:

5 g of the product of example B5 are dissolved in 25 g n-butylacrylate. The solution is purged with Argon and heated for 24h at 145°C. The product is precipitated in methanol and dried.

Yield: 14%

WO 02/24761

PCT/EP01/10781

- 28 -

GPC-results: Mn: 13,000 g/mol
Mw: 16,500 g/mol
PD: 1,3

Example B18: Re-initiation of PS-macroinitiator with styrene

5 g of the product of example B9 are dissolved in 50 ml styrene. The solution is purged with Argon and heated for 24h at 130°C. The product is precipitated in methanol and dried.

Yield: 77%

GPC-results: Mn: 69,000 g/mol
Mw: 99,400 g/mol
PD: 1,4

Example B19: Synthesis of polystyrene-block-n-butylacrylate

5 g of the product of example B9 are dissolved in 25 g n-butylacrylate. The solution is purged with Argon and heated for 24h at 145°C. The product is precipitated in methanol and dried.

Yield: 38%

GPC-results: Mn: 24,500 g/mol
Mw: 34,600 g/mol
PD: 1,4

Example B20: Synthesis of polystyrene-block-n-butylacrylate in emulsion (one pot)

Following formulation is emulsion polymerized at 100°C for 36h as described in the general procedure:

60 g styrene

340 g water

1,8 g sodium dodecylsulfate

0,3122 g potassium peroxydisulfate (KPS)

0,6211 g of compound No. 102

After 36h, a sample is taken and the molecular weight distribution is characterized:

GPC-results: Mn: 17.900 g/mol
Mw: 23.600 g/mol
PD: 1,3

WO 02/24761

PCT/EP01/10781

- 29 -

After adding 60 g n-butylacrylate drop wise within 15 min, the emulsion polymerization is continued for additional 60 hours at 100°C. The product is worked-up according to the general procedure described before.

Overall conversion: 63%

GPC-results: Mn: 25,000 g/mol

Mv: 32,400 g/mol

PD: 1,3

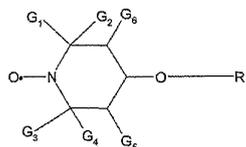
The block copolymer is analyzed by ¹H-NMR (CDCl₃-solution), which revealed following co-monomer composition:

First block: 100 mol % styrene

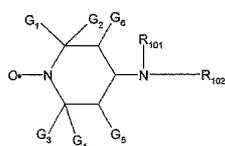
Second block: 69 mol % n-butylacrylate, 31 mol % styrene.

Claims

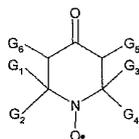
1. A process for preparing an oligomer, a cooligomer, a polymer or a copolymer (block or random) by free radical polymerization in aqueous dispersion of at least one ethylenically unsaturated monomer or oligomer, which comprises forming an aqueous dispersion having the monomer in the disperse phase and (co)polymerizing the monomer or monomers/oligomers at elevated temperature in the presence of
a) at least one stable free nitroxyl radical which has a log p (octanol/water) of between -0.5 and 7.5 and which is selected from the group consisting of a compound of formula (A), (B), (C), (D), (E), (F), (G), (H) or (I)



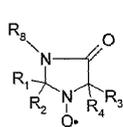
(A)



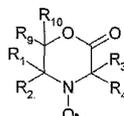
(B)



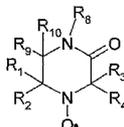
(C)



(D)



(E)

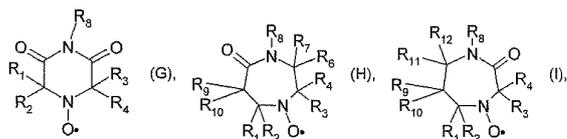


(F)

WO 02/24761

PCT/EP01/10781

- 31 -



wherein

R is hydrogen, C₁-C₁₈alkyl which is uninterrupted or interrupted by one or more oxygen atoms, cyanoethyl, benzoyl, glycidyl, a monovalent radical of an aliphatic carboxylic acid having 2 to 18 carbon atoms, of a cycloaliphatic carboxylic acid having 7 to 15 carbon atoms, or an α,β -unsaturated carboxylic acid having 3 to 5 carbon atoms or of an aromatic carboxylic acid having 7 to 15 carbon atoms;

R₁₀₁ is C₁-C₁₂alkyl, C₅-C₇cycloalkyl, C₇-C₈aralkyl, C₂-C₁₈alkanoyl, C₃-C₈alkenoyl or benzoyl;

R₁₀₂ is C₁-C₁₈alkyl, C₆-C₇cycloalkyl, C₂-C₈alkenyl unsubstituted or substituted by a cyano, carbonyl or carbamide group, or is glycidyl, a group of the formula -CH₂CH(OH)-Z or of the formula -CO-Z or -CONH-Z wherein Z is hydrogen, methyl or phenyl;

G₆ is hydrogen and G₅ is hydrogen or C₁-C₄alkyl, and

G₁ and G₃ are methyl and G₂ and G₄ are ethyl or propyl or G₁ and G₂ are methyl and G₃ and G₄ are ethyl or propyl;

R₁, R₂, R₃ and R₄ independently of each other are C₁-C₁₈alkyl, C₃-C₁₈alkenyl, C₃-C₁₈alkinyl, C₁-C₁₈alkyl, C₃-C₁₈alkenyl, C₃-C₁₈alkinyl which are substituted by OH, halogen or a group -O-C(O)-R₅, C₂-C₁₈alkyl which is interrupted by at least one O atom and/or NR₅ group, C₃-C₁₂cycloalkyl or C₆-C₁₀aryl or R₁ and R₂ and/or R₃ and R₄ together with the linking carbon atom form a C₃-C₁₂cycloalkyl radical;

R₅, R₆ and R₇ independently are hydrogen, C₁-C₁₈alkyl or C₆-C₁₀aryl;

R₈ is hydrogen, OH, C₁-C₁₈alkyl, C₃-C₁₈alkenyl, C₃-C₁₈alkinyl;

C₁-C₁₈alkyl, C₃-C₁₈alkenyl, C₃-C₁₈alkinyl which are substituted by one or more OH, halogen or a group -O-C(O)-R₅, C₂-C₁₈alkyl which is interrupted by at least one O atom and/or NR₅ group, C₃-C₁₂cycloalkyl or C₆-C₁₀aryl, C₇-C₉phenylalkyl, C₅-C₁₀heteroaryl, -C(O)-C₁-C₁₈alkyl, -O-C₁-C₁₈alkyl or -COOC₁-C₁₈alkyl; and

R₉, R₁₀, R₁₁ and R₁₂ are independently hydrogen, phenyl or C₁-C₁₈alkyl; and

WO 02/24761

PCT/EP01/10781

- 32 -

b) a free radical initiator.

2. A process according to claim 1, wherein in formula A, B and C

R is hydrogen, C₁-C₁₈alkyl, cyanoethyl, benzoyl, glycidyl, a monovalent radical of an aliphatic, carboxylic acid;

R₁₀₁ is C₁-C₁₂alkyl, C₇-C₉aralkyl, C₂-C₁₈alkanoyl, C₃-C₈alkenoyl or benzoyl;

R₁₀₂ is C₁-C₁₈alkyl, glycidyl, a group of the formula -CH₂CH(OH)-Z or of the formula -CO-Z, wherein Z is hydrogen, methyl or phenyl.

3. A process according to claim 1, wherein in formula (D), (E), (F), (G), (H) and (I) at least two of R₁, R₂, R₃ and R₄ are ethyl, propyl or butyl and the remaining are methyl; or R₁ and R₂ or R₃ and R₄ together with the linking carbon atom form a C₅-C₆cycloalkyl radical and one of the remaining substituents is ethyl, propyl or butyl.

4. A process according to claim 1, wherein the free radical initiator of component b) is a bis-azo compound, a peroxide or a hydroperoxide.

5. A process according to claim 1, wherein the nitroxyl radical of component a) is present in an amount of from 0.001 mol-% to 20 mol-%, based on the monomer or monomer mixture.

6. A process according to claim 1, wherein the free radical initiator is present in an amount of 0.01 mol-% to 20 mol-%, based on the monomer or monomer mixture.

7. A process according to claim 1, wherein the molar ratio of free radical initiator to stable free nitroxyl radical is from 20:1 to 1:2.

8. A process according to claim 1, wherein the temperature for polymerization is from 60° C to 180° C

9. A process according to claim 1, wherein the pressure during the reaction is between 0.1 bar and 20 bar.

WO 02/24761

PCT/EP01/10781

- 33 -

10. A process according to claim 1, wherein the ethylenically unsaturated monomer is selected from the group consisting of styrene, substituted styrene, conjugated dienes, acrolein, vinyl acetate, vinylpyrrolidone, vinylimidazole, maleic anhydride, (alkyl)acrylic acidanhydrides, (alkyl)acrylic esters, (meth)acrylonitriles, (alkyl)acrylamides.
11. A process according to claim 10, wherein the ethylenically unsaturated monomer is selected from the group consisting of styrene, acrylic acid ester, acrylamide, acrylnitrile, methacrylic acid ester, methacrylamide, methacrylnitrile.
12. A process according to claim 1, wherein the polymer formed is a block copolymer or a graft copolymer.

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 01/10781
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F4/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 197 27 505 A (BASF) 7 January 1999 (1999-01-07) cited in the application	
A	DE 197 27 502 A (BASF) 7 January 1999 (1999-01-07)	
A	GB 2 335 190 A (CIBA SPECIALITY CHEM. HOLDING INC.) 15 September 1999 (1999-09-15) cited in the application	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (see specification) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed ** later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
9 January 2002	21/01/2002	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 6818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Cauwenberg, C	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No.
PCT/EP 01/10781

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19727505	A	07-01-1999	DE 19727505 A1 07-01-1999
			WO 9900426 A1 07-01-1999
			EP 0991671 A1 12-04-2000
DE 19727502	A	07-01-1999	DE 19727502 A1 07-01-1999
			WO 9900427 A1 07-01-1999
			EP 0991672 A1 12-04-2000
GB 2335190	A	15-09-1999	AT 38799 A 15-06-2001
			AU 1863699 A 23-09-1999
			AU 2929699 A 27-09-1999
			BE 1012399 A3 03-10-2000
			BR 9900977 A 21-03-2000
			CN 1228424 A 15-09-1999
			CZ 9900789 A3 15-09-1999
			DE 19909767 A1 16-09-1999
			WO 9946261 A1 16-09-1999
			EP 1071681 A1 31-01-2001
			ES 2155014 A1 16-04-2001
			FR 2777892 A1 29-10-1999
			JP 11322714 A 24-11-1999
			NL 1011493 C2 28-10-1999
			NL 1011493 A1 10-09-1999

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(72)発明者 シモン, デイルク

ドイツ国, デー - 6 7 1 1 2 ムターシュタット, ビルケンシュトラーセ 13

Fターム(参考) 4J011 AA05 AA07 BB05 DA01 KA02 KA08 KA10 NA05