

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4602638号  
(P4602638)

(45) 発行日 平成22年12月22日(2010.12.22)

(24) 登録日 平成22年10月8日(2010.10.8)

(51) Int.Cl.

F 1

C08F 2/40 (2006.01)

C08F 2/40

C08F 4/00 (2006.01)

C08F 4/00

C07D 491/113 (2006.01)

C07D 491/113

請求項の数 2 (全 63 頁)

(21) 出願番号 特願2002-549736 (P2002-549736)  
 (86) (22) 出願日 平成13年11月12日 (2001.11.12)  
 (65) 公表番号 特表2004-526683 (P2004-526683A)  
 (43) 公表日 平成16年9月2日 (2004.9.2)  
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2001/013072  
 (87) 國際公開番号 WO2002/048205  
 (87) 國際公開日 平成14年6月20日 (2002.6.20)  
 審査請求日 平成16年11月12日 (2004.11.12)  
 (31) 優先権主張番号 00811190.8  
 (32) 優先日 平成12年12月14日 (2000.12.14)  
 (33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

前置審査

(73) 特許権者 396023948  
 チバ ホールディング インコーポレーテッド  
 Ciba Holding Inc.  
 スイス国, 4057 バーゼル, クリベツ  
 クシュトラーセ 141  
 (74) 代理人 100068618  
 弁理士 粟 経夫  
 (74) 代理人 100104145  
 弁理士 宮崎 嘉夫  
 (74) 代理人 100104385  
 弁理士 加藤 勉  
 (72) 発明者 ネスバードバ, ピーター  
 スイス国 シーエイチ-1723 マリー  
 ルート デ ブラッテス 83エー  
 最終頁に続く

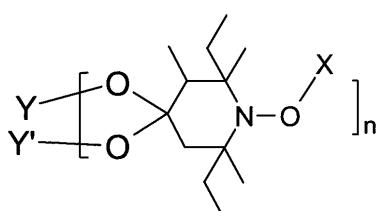
(54) 【発明の名称】 N-アルコキシ-4, 4-ジオキシポリアルキルピペリジン化合物類、それらの相当するN-オキシド類及びそれらを用いた制御されたラジカル重合

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも一つのエチレン性不飽和モノマー又はオリゴマー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、該方法は、式 I a

【化 1】



10

(Ia)

[式 I a で表される化合物中、

X は、  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$  - フェニル基を表し、

n は、 1 を表し、

Y 及び  $\text{Y}'$  は、独立して、炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基、炭素原子数 3 ないし 12 のアルケニル基、フェニル基又はベンジル基を表すか；又はY 及び  $\text{Y}'$  は、一緒になって二価の基、 $-\text{C}(\text{R}_1)(\text{R}_2)-\text{CH}(\text{R}_3)-$ 、 $\text{CH}(\text{R}_1)$ 

20

) - C H<sub>2</sub> - C ( R<sub>2</sub> ) ( R<sub>3</sub> ) - 、 - C H ( R<sub>2</sub> ) - C H<sub>2</sub> - C ( R<sub>1</sub> ) ( R<sub>3</sub> ) - 、 - C H<sub>2</sub> - C ( R<sub>1</sub> ) ( R<sub>2</sub> ) - C H ( R<sub>3</sub> ) - 又は - C H<sub>2</sub> - C H = C H - C H<sub>2</sub> - の一つを形成し、ここで、 R<sub>1</sub> は、水素原子、炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基、 C O O - ( 炭素原子数 1 ないし 12 の ) アルキル基又は C H<sub>2</sub> O R<sub>4</sub> を表し；

R<sub>2</sub> 及び R<sub>3</sub> は、独立して、水素原子、メチルエチル基又は C O O - ( 炭素原子数 1 ないし 12 の ) アルキル基を表し；

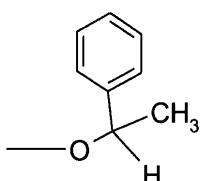
R<sub>4</sub> は、水素原子、炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基、ベンジル基、又は 12 個までの炭素原子を有する、脂肪族、脂環式もしくは芳香族一価カルボン酸から誘導された一価のアシル残基を表す。 ]

で表される開始剤化合物の存在下において、

10

該式 I a 中

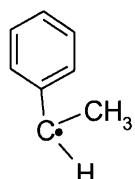
【化 2】



の O - C 結合を 100 乃至 160 の間の温度範囲で分断して二つのフリーラジカルを形成することができ、該ラジカル

【化 3】

20



は重合を開始することができる反応条件下で、

モノマー又はモノマー及びオリゴマーを(共)重合させることを含む方法。

【請求項 2】

式 I a で表される前記化合物が、

4 , 4 - ジブトキシ - 2 , 6 - ジエチル - 2 , 3 , 6 - トリメチル - 1 - ( 1 - フェニル - エトキシ ) - ピペリジン；

7 , 9 - ジエチル - 6 , 7 , 9 - トリメチル - 8 - ( 1 - フェニル - エトキシ ) - 1 , 4 - ジオキサ - 8 - アザ - スピロ [ 4 . 5 ] デカン；

7 , 9 - ジエチル - 2 , 6 , 7 , 9 - テトラメチル - 8 - ( 1 - フェニル - エトキシ ) - 1 , 4 - ジオキサ - 8 - アザ - スピロ [ 4 . 5 ] デカン；

[ 7 , 9 - ジエチル - 6 , 7 , 9 - トリメチル - 8 - ( 1 - フェニル - エトキシ ) - 1 , 4 - ジオキサ - 8 - アザ - スピロ [ 4 . 5 ] デシ - 2 - イル ] - メタノール；

8 , 10 - ジエチル - 7 , 8 , 10 - トリメチル - 9 - ( 1 - フェニル - エトキシ ) - 1 , 5 - ジオキサ - 9 - アザ - スピロ [ 5 . 5 ] ウンデカン；

8 , 10 - ジエチル - 3 , 3 , 7 , 8 , 10 - ペンタメチル - 9 - ( 1 - フェニル - エトキシ ) - 1 , 5 - ジオキサ - 9 - アザ - スピロ [ 5 . 5 ] ウンデカン；又は

[ 8 , 10 - ジエチル - 3 , 7 , 8 , 10 - テトラメチル - 9 - ( 1 - フェニル - エトキシ ) - 1 , 5 - ジオキサ - 9 - アザ - スピロ [ 5 . 5 ] ウンデシ - 3 - イル ] - メタノールである請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、開鎖又は環状ケタール構造を形成する二つの酸素原子によって、4 位が置換された置換された、選択された 1 - アルコキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、1 - アルコキシ - 2 , 2 - ジエチル - 6 , 6 ジメチルピペリジン及び 1 - アルコキシ -

50

2 , 6 ジエチル - 2 , 3 , 6 - トリメチルピペリジン誘導体、 a ) 少なくとも一つのエチレン性不飽和モノマー及び b ) 上記ピペリジン誘導体を含む重合性組成物に関する。本発明の更なる態様は、エチレン性不飽和モノマーの重合方法、及び制御された重合のための、開鎖又は環状ケタール構造を形成する二つの酸素原子によって、4位が置換された 1 - アルコキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、1 - アルコキシ - 2 , 2 - ジエチル - 6 , 6 ジメチルピペリジン及び 1 - アルコキシ - 2 , 6 ジエチル - 2 , 3 , 6 - トリメチルピペリジン誘導体の使用である。N - オキシリル誘導体の中間体、エチレン性不飽和モノマー及びフリー ラジカル開始剤と一緒に N - オキシリル誘導体の組成物、並びに重合方法もまた、本発明の態様である。

## 【 0 0 0 2 】

10

本発明の化合物は、低い多分散性を有する重合樹脂生成物を与える。重合方法は、モノマーからポリマーへの良好な転換効率で行なわれる。特に、本発明は、高い重合速度及び良好なモノマーからポリマーへの転換において、ホモポリマー、ランダムコポリマー、ブロックコポリマー、マルチブロックコポリマー、グラフトコポリマー等を与える安定なフリー ラジカル媒介重合方法に関する。

## 【 0 0 0 3 】

ソロモンらへの 1986 年 4 月 8 日に発行された U S - A - 4 5 8 1 4 2 9 は、ポリマー鎖の成長を制御して短鎖またはオリゴマー性ホモポリマー及びブロックおよびグラフトコポリマーを含むコポリマーを生成するフリー ラジカル重合法について開示している。その方法は、次式(部分的に) 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 ラジカル種を表す。)を持つ開始剤を使用する。その反応は典型的には低い転換速度を持つ。特別に言及されたラジカル R R N - O · 基は、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ドン、またはジ - 第三 - プチルアミンから誘導される。しかしながら、提案された化合物は、全ての要求を満たさない。特に、アクリレートの重合は、十分なほどに速く進行せず、及び / 又はモノマーからポリマーへの転換率は望ましい程は高くない。

20

## 【 0 0 0 4 】

E P - A - 0 5 7 4 6 6 6 は、4 位に開鎖又は環状ケタール構造を有するいくつかの新規 1 - オキシリル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン化合物及びそれらの製造方法を開示している。

30

## 【 0 0 0 5 】

U S 4 , 1 0 5 , 6 2 6 はまた、4 位にケタール構造を有する 2 , 6 - ジエチル - 2 , 6 - ジメチルピペリジンから誘導されるニトロキシド及びそれらの製造方法を開示している。

## 【 0 0 0 6 】

しかしながら、いかなるニトロキシド及びニトロキシリルエーテル化合物も、制御されたラジカル重合のための調節剤 / 開始剤として記載されていない。

## 【 0 0 0 7 】

40

G B 2 3 3 5 1 9 0 が最初に、2 , 2 , 6 , 6 - テトラアルキルピペリジンに基づいた重合調節剤 / 開始剤を開示しており、そしてここでアルキル基は 1 ないし 6 個の炭素原子を有し、かつ少なくとも一つの基はメチル基ではない。4 位にケタール構造を有する特異的な化合物は言及されていない。

## 【 0 0 0 8 】

一般的に、U S - A - 4 5 8 1 4 2 9 及び G B 2 3 3 5 1 9 0 に開示されているこれら 2 , 2 , 6 , 6 - テトラアルキルピペリジンでは、これらが開鎖又は環状ケタール構造を形成する二つの酸素原子によって、4 位が置換された 1 - アルコキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、1 - アルコキシ - 2 , 2 - ジエチル - 6 , 6 ジメチルピペリジン及び 1 - アルコキシ - 2 , 6 ジエチル - 2 , 3 , 6 - トリメチルピペリジン誘導体であるという特定の評価があることが今や見出されている。

50

## 【0009】

4位のケタール構造は、貯蔵、特に高温においての貯蔵のために重要な高い熱安定性を確実にする。ケタール構造は、対応する4-オキソ化合物と比較して、熱的に、非常により安定している。

## 【0010】

化合物は、例えば、慣用の安定性試験に使用されるような、高温においての貯蔵後でさえも、変わらない開始/調節活性を示す。

## 【0011】

ニトロキシリ又はニトロキシリエーテル媒介フリーラジカル重合に関する他の問題は、結果として生成されるポリマーにかなりの着色が形成されることである。4位にケタール構造を有する本発明の化合物は、他の同様の構造の従来技術化合物と比較して、非常に少ない着色しかポリマーへ与えない。10

## 【0012】

二つのメチル基の代わりに、二つのエチル基によって導入された立体障害性は更に、増加した重合の開始活性及び制御を導く。

## 【0013】

ピペリジン環の2及び6位の特異な置換パターンは、短時間での高いモノマーからポリマーへの転換率及び一般的に2より下の低い多分散性を許す。高いモノマーからポリマーへの転換率は、エチル-又はブチルアクリレートのようなアクリレートでさえも達成される。短時間での高い転換率を達成するために必要な温度は、例えば120度くらいの低い温度であり得る。20

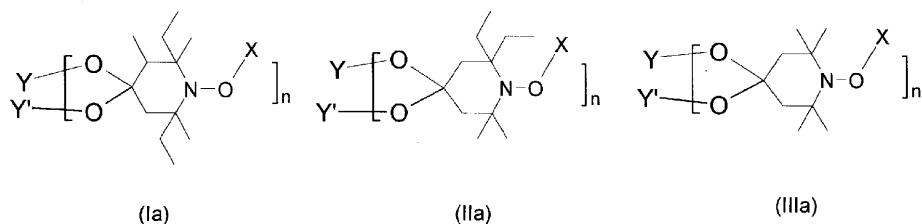
## 【0014】

本発明の一つの態様は、

a) 少なくとも1つのエチレン性不飽和モノマー又はオリゴマー、及び

b) 式Ia、IIa又はIIIa

## 【化18】

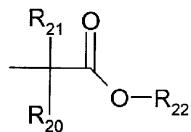


[式中、

nは1又は2を表し、

Xは、-CH<sub>2</sub>-フェニル基、CH<sub>3</sub>CH-フェニル基、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C-フェニル基、(炭素原子数5ないし6のシクロアルキル)<sub>2</sub>CCN、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CCN、-CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>CH-CH=CH<sub>2</sub>、3-シクロヘキセニル基、3-シクロペンテニル基、(炭素原子数1ないし4のアルキル)CR<sub>20</sub>-C(O)-フェニル基、(炭素原子数1ないし4の)アルキル-CR<sub>20</sub>-C(O)-(炭素原子数1ないし4の)アルコキシ基、(炭素原子数1ないし4の)アルキル-CR<sub>20</sub>-C(O)-(炭素原子数1ないし4の)アルキル基、(炭素原子数1ないし4の)アルキル-CR<sub>20</sub>-C(O)-N-ジ(炭素原子数1ないし4の)アルキル基、(炭素原子数1ないし4の)アルキル-CR<sub>20</sub>-C(O)-NH(炭素原子数1ないし4の)アルキル基、(炭素原子数1ないし4の)アルキル-CR<sub>20</sub>-C(O)-N<sub>2</sub>及び式40

## 【化19】



(式中、R<sub>20</sub>は、水素原子又は(炭素原子数1ないし4の)アルキル基を表し、R<sub>21</sub>は、水素原子、炭素原子数1ないし4のアルキル基又はフェニル基を表し、及びR<sub>22</sub>は、未置換の又はOH又はN(R<sub>20</sub>)(R<sub>21</sub>)によって置換された、もしくはO又はNR<sub>20</sub>によって中断された炭素原子数1ないし12のアルキル基を表す。)

で表される基からなる群から選択され；

10

もしもnが1の場合、

Y及びY'は、独立して、炭素原子数1ないし12のアルキル基、炭素原子数3ないし12のアルケニル基、炭素原子数3ないし12のアルキニル基、炭素原子数5ないし8のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基、炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基を表すか；又は

Y及びY'は、一緒にになって二価の基、-C(R<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>)-CH(R<sub>3</sub>)-、CH(R<sub>1</sub>)-CH<sub>2</sub>-C(R<sub>2</sub>)(R<sub>3</sub>)-、-CH(R<sub>2</sub>)-CH<sub>2</sub>-C(R<sub>1</sub>)(R<sub>3</sub>)-、-CH<sub>2</sub>-C(R<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>)-CH(R<sub>3</sub>)-、○-フェニレン基、1、2-シクロヘキシリデン基、-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-又は

【化20】

20



の一つを形成し、ここで、R<sub>1</sub>は、水素原子、炭素原子数1ないし12のアルキル基、CO<sub>2</sub>H、COO- (炭素原子数1ないし12の)アルキル基又はCH<sub>2</sub>OR<sub>4</sub>を表し；

R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は、独立して、水素原子、メチルエチル基、COOH又はCOO- (炭素原子数1ないし12の)アルキル基を表し；

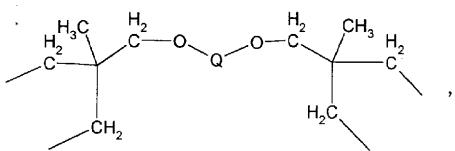
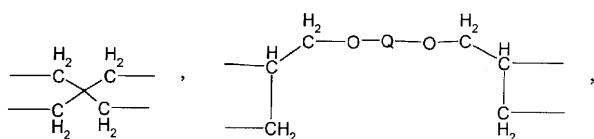
R<sub>4</sub>は、水素原子、炭素原子数1ないし12のアルキル基、ベンジル基、又は18個までの炭素原子を有する、脂肪族、脂環式もしくは芳香族一価カルボン酸から誘導された一価のアシル残基を表し、；

30

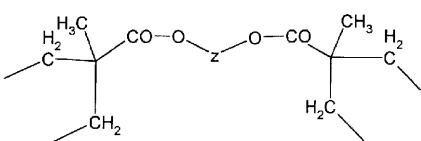
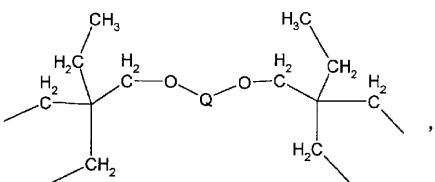
もしもnが2の場合、

Y及びY'は、一緒にになって、四価の基

【化21】



10



20

(式中、Qは、炭素原子数2ないし12のジカルボン酸又は炭素原子数1ないし12のアルキレン基から誘導されたビスアシル残基を表し、；及びZは、炭素原子数1ないし12のアルキレン基を表す。)の一つを形成する。]で表される化合物を含む重合性組成物である。

#### 【0015】

好みいのは、化合物が式Ia又はIIaで表される重合性組成物である。

#### 【0016】

炭素原子数1ないし12のアルキル基は、直鎖又は枝分かれした基であり得る。例としては、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、t-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、t-オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基又はドデシル基である。

30

#### 【0017】

3ないし12個の炭素原子を有するアルケニル基は、枝分かれした又は枝分かれしていない基であり、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、イソドデセニル基であり得る。

#### 【0018】

3ないし25個の炭素原子を有するアルキニル基は、枝分かれした又は枝分かれしていない基であり、例えば、プロピニル(-CH<sub>2</sub>-C=CH<sub>2</sub>)、2-ブチニル基、3-ブチニル基、n-2-オクチニル基、またはn-2-ドデシニル基である。

40

#### 【0019】

アルコキシ基の例は、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、ペントキシ基、イソペントキシ基、ヘキソキシ基、ヘプトキシ基又はオクトキシ基である。

#### 【0020】

炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基は、例えば、ベンジル基、-メチルベンジル基、-ジメチルベンジル基又は2-フェニルエチル基であり、ベンジル基が好みい。

50

## 【0021】

炭素原子数1ないし12のアルキレン基は、枝分かれした又は枝分かれしていない基であり、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基又はドデカメチレン基である。

## 【0022】

炭素原子数5ないし8のシクロアルキル基は、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシリル基、シクロヘプチル基、メチルシクロペンチル基又はシクロオクチル基である。

## 【0023】

18個までの炭素原子を有する一価カルボン酸の例は、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、バレリアン酸、メチルエチル酢酸、トリメチル酢酸、カプロン酸、ラウリン酸又はステアリン酸の異性体である。不飽和脂肪酸の例は、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、リノール酸及びオレイン酸である。 10

## 【0024】

脂環式カルボン酸の典型例は、シクロヘキサンカルボン酸又はシクロペンタンカルボン酸である。

## 【0025】

芳香族カルボン酸の例は、安息香酸、サリチル酸又は桂皮酸である。

## 【0026】

ジカルボン酸の例は、succinic acid、マロン酸、琥珀酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、フマル酸、マレイン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸である。 20

## 【0027】

好ましいのは、式Ia、IIa又はIIIaで表される化合物において、Xが、 $-CH_2-$ フェニル基、 $CH_3CH-$ フェニル基、 $(CH_3)_2C-$ フェニル基、(炭素原子数5ないし6のシクロアルキル) $_2CCN$ 、 $(CH_3)_2CCN$ 、3-シクロヘキセニル基を表し、及び他の置換基が、上記で定義した通りである重合性組成物であり、最も好ましくはXは、 $CH_3CH-$ フェニル基を表す。

## 【0028】

また、好ましいのは、式Ia、IIa又はIIIaで表される化合物において、Xが、 $-CH_2-$ フェニル基、 $CH_3CH-$ フェニル基、 $(CH_3)_2C-$ フェニル基、(炭素原子数5ないし6のシクロアルキル) $_2CCN$ 、 $(CH_3)_2CCN$ 、3-シクロヘキセニル基からなる群から選択され、 30

nは1を表し、

Y及びY'は、独立して、炭素原子数1ないし12のアルキル基、炭素原子数3ないし12のアルケニル基、炭素原子数3ないし12のアルキニル基、炭素原子数5ないし8のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基、炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基を表すか；又は

Y及びY'は、一緒になって、二価の基、 $-C(R_1)(R_2)-CH(R_3)-$ 、 $CH(R_1)-CH_2-C(R_2)(R_3)-$ 、 $-CH(R_2)-CH_2-C(R_1)(R_3)-$ 、 $-CH_2-C(R_1)(R_2)-CH(R_3)-$ 、 $\textcircled{O}-$ フェニレン基、1、2-シクロヘキシリデン基、 $-CH_2-CH=CH-CH_2-$ 又は 40

## 【化22】



の一つを表し、ここで、R<sub>1</sub>は、水素原子、炭素原子数1ないし12のアルキル基、COOH、COO-（炭素原子数1ないし12の）アルキル基又はCH<sub>2</sub>OR<sub>4</sub>を表し；

R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は、独立して、水素原子、メチルエチル基、COOH又はCOO-（炭素原子数1ないし12の）アルキル基を表し； 50

$R_4$ は、水素原子、炭素原子数1ない12のアルキル基、ベンジル基、又は18個までの炭素原子を有する、脂肪族、脂環式もしくは芳香族一価カルボン酸から誘導された一価のアシル残基を表す。)を形成する重合性組成物である。

【0029】

より好ましいのは、式Ia、IIa又はIIIaで表される化合物において、Xは、 $CH_3CH-$ フェニル基を表し、；

nは1を表し、

Y及びY'は、独立して、炭素原子数1ない12のアルキル基、炭素原子数3ない12のアルケニル基、フェニル基又はベンジル基を表すか；又は

Y及びY'は、一緒になって、二価の基、 $-C(R_1)(R_2)-CH(R_3)-$ 、 $CH(R_1)-CH_2-C(R_2)(R_3)-$ 、 $-CH(R_2)-CH_2-C(R_1)(R_3)-$ 、 $-CH_2-C(R_1)(R_2)-CH(R_3)-$ 、 $-CH_2-CH=CH-CH_2-$

の一つを表し、ここで $R_1$ は、水素原子、炭素原子数1ない12のアルキル基、 $COO-$ (炭素原子数1ない12の)アルキル基又は $CH_2OR_4$ を表し；

$R_2$ 及び $R_3$ は、独立して、水素原子、メチルエチル基又は $COO-$ (炭素原子数1ない12の)アルキル基を表し；

$R_4$ は、水素原子、炭素原子数1ない12のアルキル基、ベンジル基、又は12個までの炭素原子を有する、脂肪族、脂環式もしくは芳香族一価カルボン酸から誘導された一価のアシル残基を表す。)を形成する重合性組成物である。

【0030】

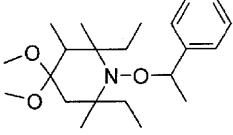
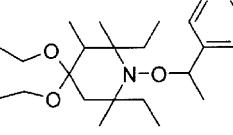
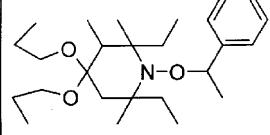
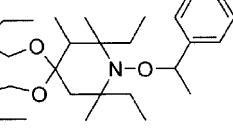
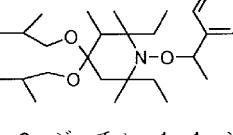
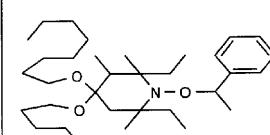
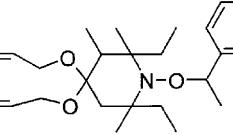
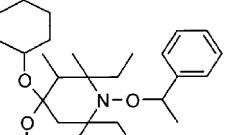
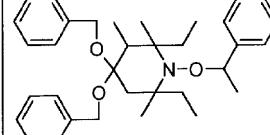
最も適当な個々の化合物を表1、2及び3に示す。

表1：式(Ia)に従った化合物

【表1】

10

20

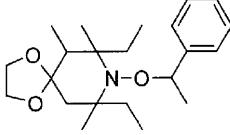
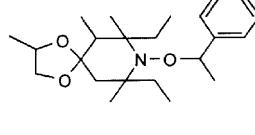
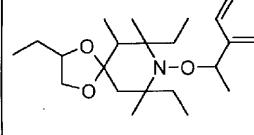
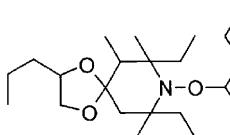
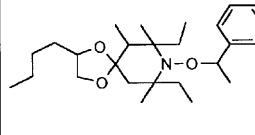
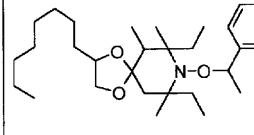
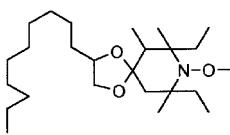
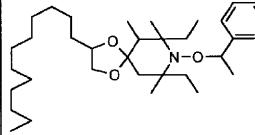
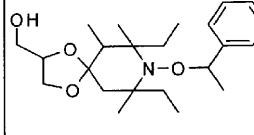
1		2		3	
	2, 6-ジエチル-4, 4-ジメトキシ-2, 3, 6-トリメチル-1-(1-フェニル-エトキシ)-ピペリジン		4, 4-ジエトキシ-2, 6-ジエチル-2, 3, 6-トリメチル-1-(1-フェニル-エトキシ)-ピペリジン		2, 6-ジエチル-2, 3, 6-トリメチル-1-(1-フェニル-エトキシ)-4, 4-ジプロポキシ-ピペリジン
4		5		6	
	4, 4-ジブロキシ-2, 6-ジエチル-2, 3, 6-トリメチル-1-(1-フェニル-エトキシ)-ピペリジン		2, 6-ジエチル-4, 4-ジイソブロキシ-2, 3, 6-トリメチル-1-(1-フェニル-エトキシ)-ピペリジン		2, 6-ジエチル-2, 3, 6-トリメチル-4, 4-ビス-オクチルオキシ-1-(1-フェニル-エトキシ)-ピペリジン
7		8		9	
	4, 4-ビス-アリルオキシ-2, 6-ジエチル-2, 3, 6-トリメチル-1-(1-フェニル-エトキシ)-ピペリジン		4, 4-ビス-シクロヘキシルオキシ-2, 6-ジエチル-2, 3, 6-トリメチル-1-(1-フェニル-エトキシ)-ピペリジン		4, 4-ビス-ベンジルオキシ-2, 6-ジエチル-2, 3, 6-トリメチル-1-(1-フェニル-エトキシ)-ピペリジン

【表 2】

10

20

30

10		11		12		10
	7, 9-ジエチル-6, 7, 9-トリメチル-8-(1-フェニルエトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン		7, 9-ジエチル-2, 6, 7, 9-テトラメチル-8-(1-フェニルエトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン		2, 7, 9-トリエチル-6, 7, 9-トリメチル-8-(1-フェニルエトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン	
13		14		15		20
	7, 9-ジエチル-6, 7, 9-トリメチル-8-(1-フェニルエトキシ)-2-プロピル-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン		2-ブチル-7, 9-ジエチル-6, 7, 9-トリメチル-8-(1-フェニルエトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン		7, 9-ジエチル-6, 7, 9-トリメチル-2-オクチル-8-(1-フェニルエトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン	
16		17		18		30
	2-デシル-7, 9-ジエチル-6, 7, 9-トリメチル-8-(1-フェニルエトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン		2-ドデシル-7, 9-ジエチル-6, 7, 9-トリメチル-8-(1-フェニルエトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン		[7, 9-ジエチル-6, 7, 9-トリメチル-8-(1-フェニルエトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デシ-2-イル]-メタノール	

【表3】

19		20		21	
	酢酸7, 9-ジエチル-8-ヒドロキシ-6, 7, 9-トリメチル-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デシ-2-イルメチルエステル；イソプロビル-ベンゼンとの配合物		オクタデカン酸7, 9-ジエチル-6, 7, 9-トリメチル-8-(1-フェニル-エトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デシ-2-イルメチルエステル		安息香酸7, 9-ジエチル-8-ヒドロキシ-6, 7, 9-トリメチル-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デシ-2-イルメチルエステル；イソプロビル-ベンゼンとの配合物
22		23		24	
	7, 9-ジエチル-2-メトキシメチル-6, 7, 9-トリメチル-8-(1-フェニル-エトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン		2-シクロヘキシリオキシメチル-7, 9-ジエチル-6, 7, 9-トリメチル-8-(1-フェニル-エトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン		2-ベンジルオキシメチル-7, 9-ジエチル-6, 7, 9-トリメチル-8-(1-フェニル-エトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン
25		26		27	
	オクタン二酸ビス-[7, 9-ジエチル-6, 7, 9-トリメチル-8-(1-フェニル-エトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デシ-2-イルメチル]エステル		テレフタル酸ビス-[7, 9-ジエチル-6, 7, 9-トリメチル-8-(1-フェニル-エトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デシ-2-イルメチル]エステル		1, 4-ビス-{[7, 9-ジエチル-6, 7, 9-トリメチル-8-(1-フェニル-エトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デシ-2-イル]-メチルオキシ}-ブタン

【表4】

28		29		30		10
	7, 9-ジエチル-2, 2, 6, 7, 9-ペンタメチル-8-(1-フェニルエトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン		7, 9-ジエチル-2, 3, 6, 7, 9-ペンタメチル-8-(1-フェニルエトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン		2, 3-ベンゾ-7, 9-ジエチル-6, 7, 9-トリメチル-8-(1-フェニルエトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン	
31		32		33		20
	2, 3-シクロヘキサノ-7, 9-ジエチル-6, 7, 9-トリメチル-8-(1-フェニルエトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン		7, 9-ジエチル-6, 7, 9-トリメチル-8-(1-フェニルエトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン-2, 3-ジカルボン酸		7, 9-ジエチル-6, 7, 9-トリメチル-8-(1-フェニルエトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン-2, 3-ジカルボン酸ジメチルエステル	
34		35		36		30
	8, 10-ジエチル-7, 8, 10-トリメチル-9-(1-フェニルエトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン		8, 10-ジエチル-3, 3, 7, 8, 10-ペンタメチル-9-(1-フェニルエトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン		3, 8, 10-トリエチル-3, 7, 8, 10-テトラメチル-9-(1-フェニルエトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン	

【表 5】

37		38		39		10
	3, 3, 8, 10-テトラエチル-7, 8, 10-トリメチル-9-(1-フェニル-エトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン		8, 10-ジエチル-3, 7, 8, 10-テトラメチル-9-(1-フェニル-エトキシ)-3-プロピル-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン		3-ブチル-3, 8, 10-トリエチル-7, 8, 10-トリメチル-9-(1-フェニル-エトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン	
40		41		42		20
	2, 4-ジエチル-1, 2, 4-トリメチル-3-(1-フェニル-エトキシ)-7, 16-ジオキサ-3-アザースピロ[5. 2. 5. 2]ヘキサデセ-11-エン		[8, 10-ジエチル-3, 7, 8, 10-テトラメチル-9-(1-フェニル-エトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデシ-3-イル]-メタノール		[3, 8, 10-トリエチル-7, 8, 10-トリメチル-9-(1-フェニル-エトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデシ-3-イル]-メタノール	
43		44		45		30
	8, 10-ジエチル-3-メトキシメチル-3, 7, 8, 10-テトラメチル-9-(1-フェニル-エトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン		3-シクロヘキシリオキシメチル-8, 10-ジエチル-3, 7, 8, 10-テトラメチル-9-(1-フェニル-エトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン		3-ベンジルオキシメチル-8, 10-ジエチル-3, 7, 8, 10-テトラメチル-9-(1-フェニル-エトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン	

【表 6】

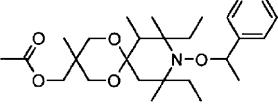
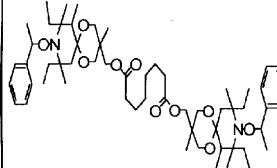
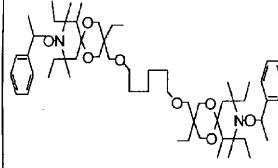
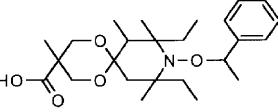
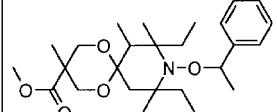
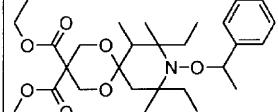
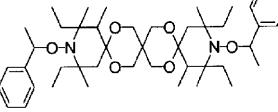
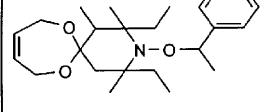
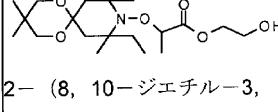
<b>46</b>  <p>酢酸8, 10-ジエチル-3, 7, 8, 10-テトラメチル-9-(1-フェニル-エトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデシ-3-イルメチルエステル</p>	<b>47</b>  <p>オクタン酸ビス-[8, 10-ジエチル-3, 7, 8, 10-テトラメチル-9-(1-フェニル-エトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデシ-3-イルメチル]エス</p>	<b>48</b>  <p>1, 6-ビス-{3, 8, 10-トリエチル-7, 8, 10-トリメチル-9-(1-フェニル-エトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデシ-3-メチルオキシ}-ヘキサン</p>
<b>49</b>  <p>8, 10-ジエチル-3, 7, 8, 10-テトラメチル-9-(1-フェニル-エトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン-3-カルボン酸</p>	<b>50</b>  <p>8, 10-ジエチル-3, 7, 8, 10-テトラメチル-9-(1-フェニル-エトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン-3-カルボン酸 メチルエステル</p>	<b>51</b>  <p>8, 10-ジエチル-7, 8, 10-トリメチル-9-(1-フェニル-エトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン-3, 3-ジカルボン酸ジエチルエステル</p>
<b>52</b>  <p>1, 6-ビス-{3, 8, 10-トリエチル-7, 8, 10-トリメチル-9-(1-フェニル-エトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデシ-3-メチルオキシ}-ヘキサン</p>	<b>53</b>  <p>2, 4-ジエチル-1, 2, 4-トリメチル-3-(1-フェニル-エトキシ)-7, 12-ジオキサ-3-アザースピロ[5. 6]ドデセ-9-エン</p>	<b>54</b>  <p>2-(8, 10-ジエチル-3, 3, 7, 8, 10-ペンタメチル-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデシ-9-イルオキシ)-プロピオン酸2-ヒドロキシエチルエステル</p>

表 2 :  
式 ( I I a ) に従った化合物  
【表 7】

1		2		3		10
4		5		6		20
7		8		9		30

【表 8】

10		7, 7-ジエチル-9, 9-ジメチル-8-(1-フェニル-エトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4.5]デカン	11		7, 7-ジエチル-2, 9, 9-トリメチル-8-(1-フェニル-エトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4.5]デカン	12		2, 7, 7-トリエチル-9, 9-ジメチル-8-(1-フェニル-エトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4.5]デカン
13		7, 7-ジエチル-9, 9-ジメチル-8-(1-フェニル-エトキシ)-2-プロピル-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4.5]デカン	14		2-ブチル-7, 7-ジエチル-9, 9-ジメチル-8-(1-フェニル-エトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4.5]デカン	15		7, 7-ジエチル-9, 9-ジメチル-2-オクチル-8-(1-フェニル-エトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4.5]デカン
16		2-デシル-7, 7-ジエチル-9, 9-ジメチル-8-(1-フェニル-エトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4.5]デカン	17		2-ドデシル-7, 7-ジエチル-9, 9-ジメチル-8-(1-フェニル-エトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4.5]デカン	18		[7, 7-ジエチル-9, 9-ジメチル-8-(1-フェニル-エトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4.5]デシ-2-イル]-メタノール
								10 20 30

【表 9】

19				10
	酢酸7, 7-ジエチル-8-ヒドロキシ-9, 9-ジメチル-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デシ-2-イルメチルエステル；イソプロピル-ベンゼンとの配合物	オクタデカン酸7, 7-ジエチル-9, 9-ジメチル-8-(1-フェニルエトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デシ-2-イルメチルエステル；イソプロピル-ベンゼンとの配合物	安息香酸7, 7-ジエチル-8-ヒドロキシ-9, 9-ジメチル-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デシ-2-イルメチルエステル；イソプロピル-ベンゼンとの配合物	
22				20
	7, 7-ジエチル-2-メトキシメチル-9, 9-ジメチル-8-(1-フェニルエトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン	2-シクロヘキシルオキシメチル-7, 7-ジエチル-9, 9-ジメチル-8-(1-フェニルエトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン	2-ベンジルオキシメチル-7, 7-ジエチル-9, 9-ジメチル-8-(1-フェニルエトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン	
25				30
	オクタン二酸ビス-[7, 7-ジエチル-9, 9-ジメチル-8-(1-フェニルエトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デシ-2-イルメチル]エステル	テレフタル酸ビス-[7, 7-ジエチル-9, 9-ジメチル-8-(1-フェニルエトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デシ-2-イルメチル]	1, 4-ビス-[{7, 7-ジエチル-9, 9-ジメチル-8-(1-フェニルエトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デシ-2-イルメチル}-オキシ]-ブタン	

【表10】

28		29		30	
	7, 7-ジエチル-2, 2, 9, 9-テトラメチル-8-(1-フェニルエトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン		7, 7-ジエチル-2, 3, 9, 9-テトラメチル-8-(1-フェニルエトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン		2, 3-ベンゾ-7, 7-ジエチル-9, 9-ジメチル-8-(1-フェニルエトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン
31		32		33	
	2, 3-シクロヘキサノ-7, 7-ジエチル-9, 9-ジメチル-8-(1-フェニルエトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン		7, 7-ジエチル-9, 9-ジメチル-8-(1-フェニルエトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン-2, 3-ジカルボン酸		7, 7-ジエチル-9, 9-ジメチル-8-(1-フェニルエトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン-2, 3-ジカルボン酸ジメチルエステル
34		35		36	
	8, 8-ジエチル-10, 10-ジメチル-9-(1-フェニルエトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン		8, 8-ジエチル-3, 3, 10, 10-テトラメチル-9-(1-フェニルエトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン		3, 8, 8-トリエチル-3, 10, 10-トリメチル-9-(1-フェニルエトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン

【表 11】

37		38		39	
	3, 3, 8, 8-テトラエチル-10, 10-ジメチル-9-(1-フェニル-エトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン		8, 8-ジエチル-3, 10, 10-トリメチル-9-(1-フェニル-エトキシ)-3-プロピル-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン		3-ブチル-3, 8, 8-トリエチル-10, 10-ジメチル-9-(1-フェニル-エトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン
40		41		42	
	2, 2-ジエチル-4, 4-ジメチル-3-(1-フェニル-エトキシ)-7, 16-ジオキサ-3-アザースピロ[5. 2. 5. 2]ヘキサデセ-11-エン		[8, 8-ジエチル-3, 10, 10-トリメチル-9-(1-フェニル-エトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデシ-3-イル]-メタノール		[3, 8, 8-トリエチル-10, 10-ジメチル-9-(1-フェニル-エトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデシ-3-イル]-メタノール
43		44		45	
	8, 8-ジエチル-3-メトキシメチル-3, 10, 10-トリメチル-9-(1-フェニル-エトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン		3-シクロヘキシルオキシメチル-8, 8-ジエチル-3, 10, 10-トリメチル-9-(1-フェニル-エトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン		3-ベンジルオキシメチル-8, 8-ジエチル-3, 10, 10-トリメチル-9-(1-フェニル-エトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン

【表 1 2】

<p><b>46</b></p> <p>酢酸8, 8-ジエチル-3, 10, 10-トリメチル-9-(1-フェニル-エトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデシ-3-イルメチルエステル</p>	<p><b>47</b></p> <p>オクタン二酸ビス-[8, 8-ジエチル-3, 10, 10-トリメチル-9-(1-フェニル-エトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデシ-3-イルメチルエステル]</p>	<p><b>48</b></p> <p>1, 6-ビス{[3, 8, 8-トリエチル-10, 10-ジメチル-9-(1-フェニル-エトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデシ-3-イルメチルオキシ]-ヘキサン}</p>
<p><b>49</b></p> <p>8, 8-ジエチル-3, 10, 10-トリメチル-9-(1-フェニル-エトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン-3-カルボン酸</p>	<p><b>50</b></p> <p>8, 8-ジエチル-3, 10, 10-トリメチル-9-(1-フェニル-エトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン-3-カルボン酸メチルエステル</p>	<p><b>51</b></p> <p>8, 8-ジエチル-10, 10-ジメチル-9-(1-フェニル-エトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン-3, 3-ジカルボン酸ジエチルエステル</p>
<p><b>52</b></p> <p>3, 3-ビススピロ{8, 8-ジエチル-10, 10-ジメチル-9-(1-フェニル-エトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン}</p>	<p><b>53</b></p> <p>2, 2-ジエチル-4, 4-ジメチル-3-(1-フェニル-エトキシ)-7, 12-ジオキサ-3-アザースピロ[5. 6]ドデセ-9-エン</p>	

表 3 :  
式 ( I I I a ) に従った化合物  
【表 1 3】

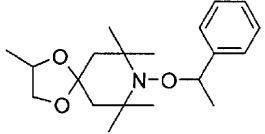
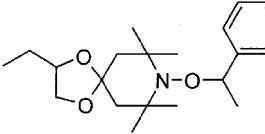
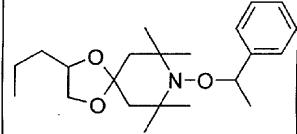
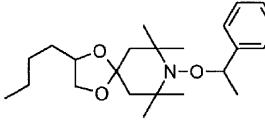
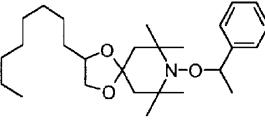
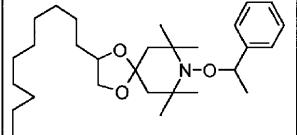
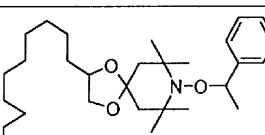
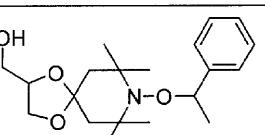
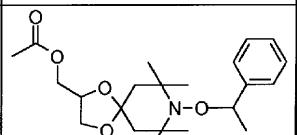
<b>1</b>		<b>2</b>		<b>3</b>	
	4, 4-ジメトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-(1-フ エニル-エトキシ)-ピペリ ジン		4, 4-ジエトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-(1 -フェニル-エトキシ)-ピ ペリジン		2, 2, 6, 6-テトラメチル 1-(1-フェニル-エトキ シ)-4, 4-ジプロポキシ ピペリジン
<b>4</b>		<b>5</b>		<b>6</b>	
	4, 4-ジブロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-(1-フ エニル-エトキシ)-ピペリ ジン		4, 4-ジイソブロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1- (1-フェニル-エトキシ)- ピペリジン		2, 2, 6, 6-テトラメチル 4, 4-ビス-オクチルオキシ -1-(1-フェニル-エトキ シ)-ピペリジン
<b>7</b>		<b>8</b>		<b>9</b>	
	4, 4-ビス-アリルオキシ -2, 2, 6, 6-テトラメチル-1 -(1-フェニル-エトキシ) -ピペリジン		4, 4-ビス-シクロヘキシル オキシ-2, 2, 6, 6-テトラ メチル-1-(1-フェニル- エトキシ)-ピペリジン		4, 4-ビス-ベンジルオキシ -2, 2, 6, 6-テトラメチル -1-(1-フェニル-エトキ シ)-ピペリジン

【表14】

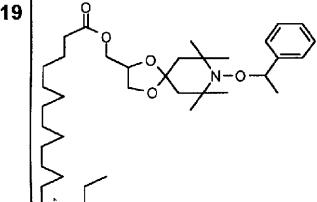
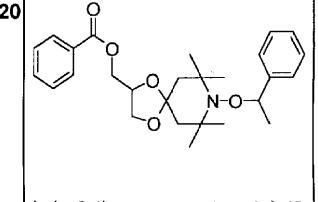
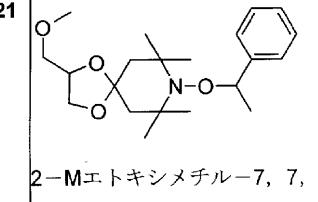
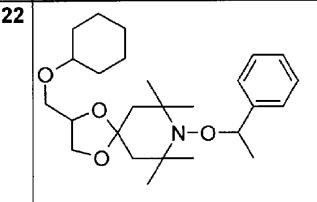
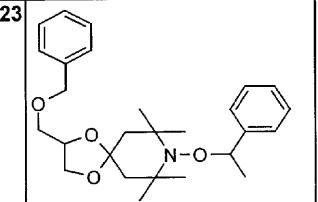
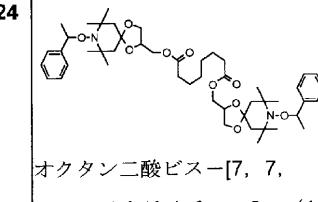
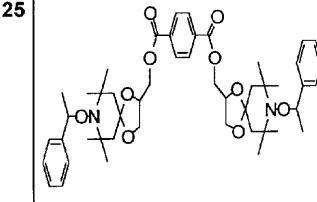
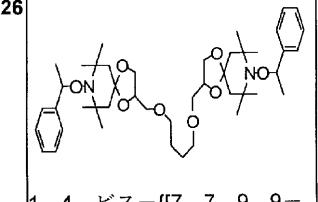
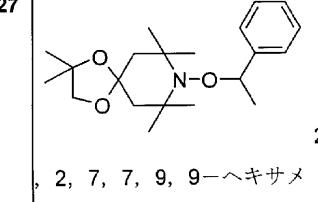
10

20

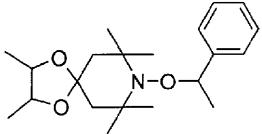
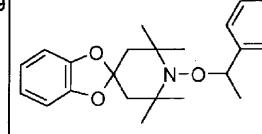
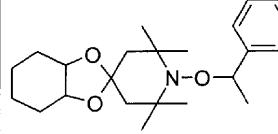
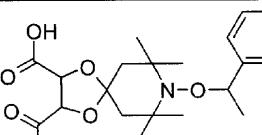
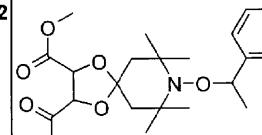
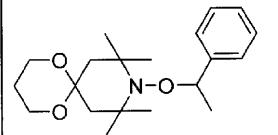
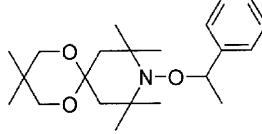
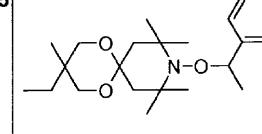
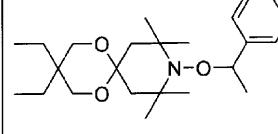
30

10				
	2, 7, 7, 9, 9-ペンタメチル -8- (1-フェニル-エトキ シ) -1, 4-ジオキサ-8-ア ザースピロ[4. 5]デカン	2-エチル-7, 7, 9, 9-テ トラメチル-8- (1-フェニ ル-エトキシ) -1, 4-ジオ キサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン	7, 7, 9, 9-テトラメチル- 8- (1-フェニル-エトキ シ) -2-プロピル-1, 4-ジ オキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン	10
13				
	2-ブチル-7, 7, 9, 9-テト ラメチル-8- (1-フェニル -エトキシ) -1, 4-ジオキ サ-8-アザースピロ[4. 5]デ カン	7, 7, 9, 9-テトラメチル- 2-オクチル-8- (1-フェニ ル-エトキシ) -1, 4-ジ オキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン	2-デシル-7, 7, 9, 9-テ トラメチル-8- (1-フェニ ル-エトキシ) -1, 4-ジオ キサ-8-アザースピロ[4. 5] デカン	20
16				
	2-ドデシル-7, 7, 9, 9-テ トラメチル-8- (1-フェニ ル-エトキシ) -1, 4-ジオ キサ-8-アザースピロ[4. 5] デカン	[7, 7, 9, 9-テトラメチル- 8- (1-フェニル-エトキ シ) -1, 4-ジオキサ-8- アザースピロ[4. 5]デシ-2- イル]-メタノール	酢酸8-ヒドロキシ-7, 7, 9, 9-テトラメチル-1, 4-ジ オキサ-8-アザースピロ [4. 5]デシ-2 イルメチルエ ステル；イソプロピル-ベ ンゼンとの配合物	30

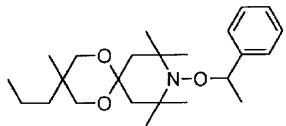
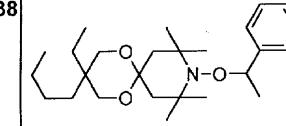
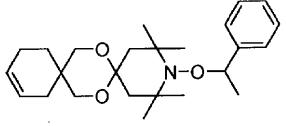
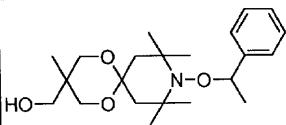
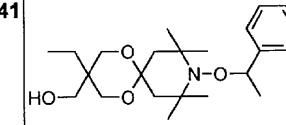
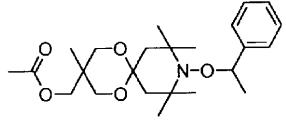
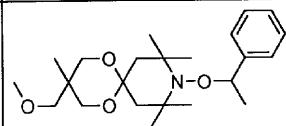
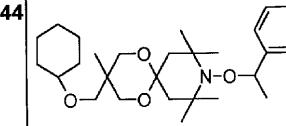
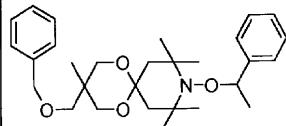
【表 15】

 <p>19 オクタデカン酸7, 7, 9, 9-テトラメチル-8-(1-フェニルエトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デシ-2-イルメチルエステル</p>	 <p>20 安息香酸7, 7, 9, 9-テトラメチル-8-(1-フェニルエトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デシ-2-イルメチルエステル</p>	 <p>21 2-Mエトキシメチル-7, 7, 9, 9-テトラメチル-8-(1-フェニルエトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デシ-2-イルメチルエステル</p>
 <p>22 2-シクロヘキシルオキシメチル-7, 7, 9, 9-テトラメチル-8-(1-フェニルエトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン</p>	 <p>23 2-ベンジルオキシメチル-7, 7, 9, 9-テトラメチル-8-(1-フェニルエトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デシ-2-イルメチルエステル</p>	 <p>24 オクタン二酸ビス-[7, 7, 9, 9-テトラメチル-8-(1-フェニルエトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デシ-2-イルメチル]エステル</p>
 <p>25 テレフタル酸ビス-[7, 7, 9, 9-テトラメチル-8-(1-フェニルエトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デシ-2-イルメチル]エステル</p>	 <p>26 1, 4-ビス-[{7, 7, 9, 9-テトラメチル-8-(1-フェニルエトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デシ-2-イル}-メチルオキシ]-ブタン</p>	 <p>27 , 2, 7, 7, 9, 9-ヘキサメチル-8-(1-フェニルエトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デシ-2-イルメチルオキシ-ブタン</p>

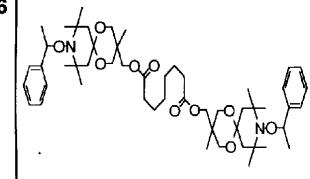
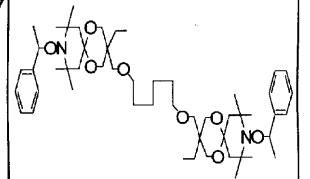
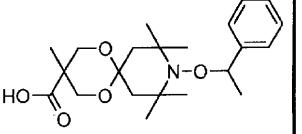
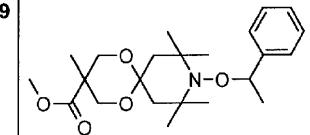
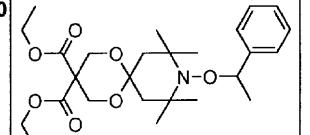
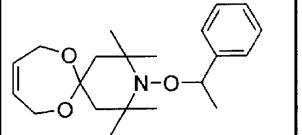
【表16】

28			30		10
	2, 3, 7, 7, 9, 9-ヘキサメチル-8-(1-フェニルエトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン	2, 3-ベンゾ-7, 7, 9, 9-テトラメチル-8-(1-フェニルエトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン		2, 3-シクロヘキサノ-7, 7, 9, 9-テトラメチル-8-(1-フェニルエトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン	
31			33		20
	7, 7, 9, 9-テトラメチル-8-(1-フェニルエトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン-2, 3-ジカルボン酸	7, 7, 9, 9-テトラメチル-8-(1-フェニルエトキシ)-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン-2, 3-ジカルボン酸ジメチルエステル		8, 8, 10, 10-テトラメチル-9-(1-フェニルエトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン	
34			36		30
	3, 3, 8, 8, 10, 10-ヘキサメチル-9-(1-フェニルエトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン	3-エチル-3, 8, 8, 10, 10-ペンタメチル-9-(1-フェニルエトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン		3, 3-ジエチル-8, 8, 10, 10-テトラメチル-9-(1-フェニルエトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン	

【表 17】

37			39	
	3, 8, 8, 10, 10-ペンタメチル-9-(1-フェニル-エトキシ)-3-プロピル-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン	3-ブチル-3-エチル-8, 8, 10, 10-テトラメチル-9-(1-フェニル-エトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン	2, 2, 4, 4-テトラメチル-3-(1-フェニル-エトキシ)-7, 16-ジオキサ-3-アザージスピロ[5. 2. 5. 2]ヘキサデセ-11-エン	10
40			42	
	[3, 8, 8, 10, 10-ペンタメチル-9-(1-フェニル-エトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデシ-3-イル]-メタノール	[3-エチル-8, 8, 10, 10-テトラメチル-9-(1-フェニル-エトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデシ-3-イル]-メタノール	酢酸3, 8, 8, 10, 10-ペンタメチル-9-(1-フェニル-エトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデシ-3-イルメチルエステル	20
43			45	
	3-Mエトキシメチル-3, 8, 8, 10, 10-ペンタメチル-9-(1-フェニル-エトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン	3-シクロヘキシルオキシメチル-3, 8, 8, 10, 10-ペンタメチル-9-(1-フェニル-エトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン	3-ベンジルオキシメチル-3, 8, 8, 10, 10-ペンタメチル-9-(1-フェニル-エトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン	30

【表 18】

 <p><b>46</b></p> <p>オクタン二酸ビス-[3, 8, 8, 10, 10-ペンタメチル-9-(1-フェニルエトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザスピロ[5. 5]ウンデシ-3-イレメチル]エステル</p>	 <p><b>47</b></p> <p>1, 6-ビス-[3-エチル-8, 8, 10, 10-テトラメチル-9-(1-フェニルエトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザスピロ[5. 5]ウンデシ-3-イル]-メチルオキシ-ヘキサン</p>	 <p><b>48</b></p> <p>3, 8, 8, 10, 10-ペンタメチル-9-(1-フェニルエトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザスピロ[5. 5]ウンデカン-3-カルボン酸</p>
 <p><b>49</b></p> <p>3, 8, 8, 10, 10-ペンタメチル-9-(1-フェニルエトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザスピロ[5. 5]ウンデカン-3-カルボン酸 メチルエステル</p>	 <p><b>50</b></p> <p>8, 8, 10, 10-テトラメチル-9-(1-フェニルエトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザスピロ[5. 5]ウンデカン-3-カルボン酸ジエチルエステル</p>	 <p><b>51</b></p> <p>2, 2, 4, 4-テトラメチル-3-(1-フェニルエトキシ)-7, 12-ジオキサ-3-アザスピロ[5. 6]ドデセ-9-エン</p>

## 【0031】

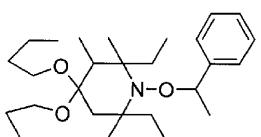
30

特に好ましいのは表1及び2の化合物である。

## 【0032】

最も好ましいのは、以下の化合物である：

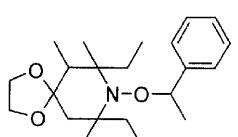
## 【化23】



40

4, 4-ジブトキシ-2, 6-ジエチル-2, 3, 6-トリメチル-1-(1-フェニルエトキシ)-ピペリジン(表1、番号4)。

## 【化24】

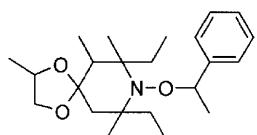


7, 9-ジエチル-6, 7, 9-トリメチル-8-(1-フェニルエトキシ)-1, 4-

50

-ジオキサ-8-アザ-スピロ[4.5]デカン(表1、番号10)。

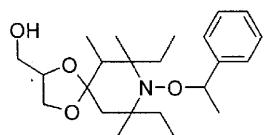
【化25】



7,9-ジエチル-2,6,7,9-テトラメチル-8-(1-フェニル-エトキシ)-

1,4-ジオキサ-8-アザ-スピロ[4.5]デカン(表1、番号11)。 10

【化26】

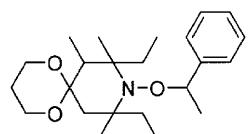


[7,9-ジエチル-6,7,9-トリメチル-8-(1-フェニル-エトキシ)-1,

4-ジオキサ-8-アザ-スピロ[4.5]デシ-2-イル]-メタノール(表1、番号1 20

8)。

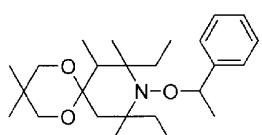
【化27】



8,10-ジエチル-7,8,10-トリメチル-9-(1-フェニル-エトキシ)-1,

5-ジオキサ-9-アザ-スピロ[5.5]ウンデカン(表1、番号34)。 30

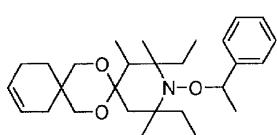
【化28】



8,10-ジエチル-3,3,7,8,10-ペンタメチル-9-(1-フェニル-エトキシ)-1,

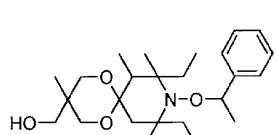
5-ジオキサ-9-アザ-スピロ[5.5]ウンデカン(表1、番号35)。 30

【化29】



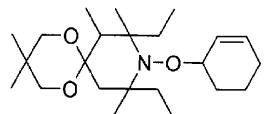
2,4-ジエチル-1,2,4-トリメチル-3-(1-フェニル-エトキシ)-7,1 40  
6-ジオキサ-3-アザ-ジスピロ[5.2.5.2]ヘキサデセ-11-エン(表1、番号40)。

【化30】



[8, 10-ジエチル-3, 7, 8, 10-テトラメチル-9-(1-フェニル-エトキシ)-1, 5-ジオキサ-9-アザ-スピロ[5.5]ウンデシ-3-イル]-メタノール(表1、番号41)。

【化31】



9-(シクロヘキセ-2-エニルオキシ)-8, 10-ジエチル-3, 3, 7, 8, 10-ペンタメチル-1, 5-ジオキサ-9-アザ-スピロ[5.5]ウンデカン。 10

【0033】

好ましくは、エチレン性不飽和モノマー又はオリゴマーは、エチレン、プロピレン、n-ブチレン、i-ブチレン、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)アクリル酸塩、(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、ハロゲン化ビニル又はハロゲン化ビニリデンからなる群から選択される。

【0034】

特に、エチレン性不飽和モノマーは、エチレン、プロピレン、n-ブチレン、i-ブチレン、イソブレン、1, 3-ブタジエン、-炭素原子数5ないし18のアルケン、スチレン、-メチルスチレン、p-メチルスチレン又は式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}_a) - (\text{C} = \text{Z}) - \text{R}_b$ (式中、 $\text{R}_a$ は水素原子又は炭素原子数1ないし4のアルキル基を表し、 $\text{R}_b$ は、 $\text{NH}_2$ 、 $\text{O}^-(\text{Me}^+)$ 、グリシジル基、未置換の炭素原子数1ないし18のアルコキシ基、少なくとも1つのN及び/又はO原子によって中断された炭素原子数2ないし100のアルコキシ基、又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、未置換の炭素原子数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、-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>又は-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>H(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>An<sup>-</sup>を表し； 20

An<sup>-</sup>は、1価の有機もしくは無機酸の陰イオンを表し；

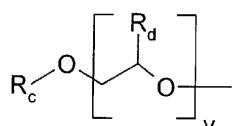
Me<sup>+</sup>は、1価の金属原子もしくはアンモニウムイオンを表し、

Zは、酸素原子又は硫黄原子を表す。)で表される化合物である。 30

【0035】

少なくとも1つの酸素原子によって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<sub>a</sub>の例は、次式

【化32】



(式中、R<sub>c</sub>は炭素原子数1ないし25のアルキル基、フェニル基、もしくは炭素原子数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し、R<sub>d</sub>は水素原子もしくはメチル基を、そしてvは1ないし50の数を表す。)である。これらのモノマーは、例えば相当するアルコキシル化アルコールもしくはフェノールのアクリル化によって非イオン界面活性剤から誘導される。

該反復単位は、エチレンオキシド、プロピレンオキシドもしくは両者の混合物から誘導することができる。

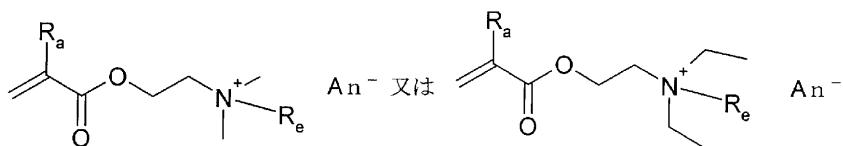
【0036】

40

40

50

適当なアクリレートもしくはメタクリレートモノマーの他の例は、次式  
【化33】

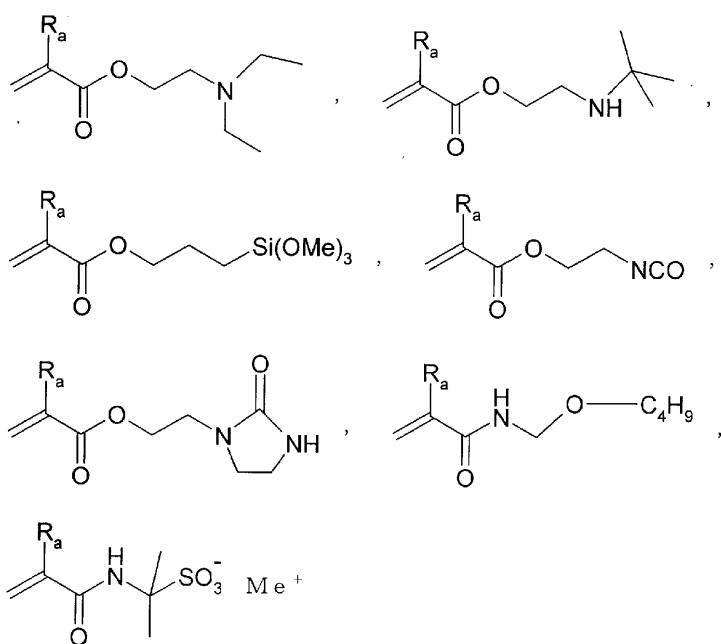


(式中、 $A_n^-$  および  $R_a$  は上記で定義した意味をもち、そして  $R_e$  はメチル基もしくはベンジル基を表す。  $A_n^-$  は好ましくは、 $C_1^-$ 、 $B_r^-$  もしくは  $O_3S^-CH_3$  を表す。) である。 10

【0037】

さらなるアクリレートモノマーは

【化34】



20

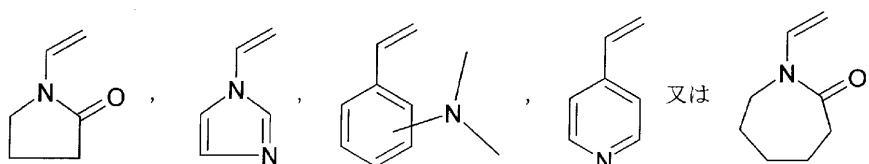
30

である。

【0038】

アクリレート以外の適当なモノマーの例は、

【化35】



40

である。

【0039】

好ましくは、 $R_a$  は水素原子もしくはメチル基を表し、 $R_b$  は  $NH_2$ 、グリシジル基、未置換もしくはヒドロキシ基で置換された炭素原子数 1 ないし 4 のアルコキシ基、未置換の炭素原子数 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 アルキル) アミノ基、ヒドロキシ基で置換された炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアミノ基もしくはヒドロキシ基で置換されたジ (炭素原子数 1 ないし 4 アルキル) アミノ基を表し；および Z は酸素原子を表す。

50

## 【0040】

特に好ましいエチレン性不飽和モノマーはスチレン、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、第三ブチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミドもしくはジメチルアミノプロピル-メタクリルアミドである。

## 【0041】

10

好ましくは、開始剤化合物は、モノマー又はモノマー混合物に基づいて、0.01mol%ないし20mol%の量で、より好ましくは0.01mol%ないし10mol%の量で、そして最も好ましくは0.05mol%ないし10mol%の量で存在する。

## 【0042】

モノマー混合物が使用される場合、mol%は、混合物の平均分子量で計算される。

## 【0043】

本発明の他の態様は、

少なくとも一つのエチレン性不飽和モノマー又はオリゴマー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、該方法は、式Ia、IIa又はIIIaで表される開始剤化合物の存在下において、O-C結合を分断して二つのフリーラジカルを形成することができる反応条件下で、モノマー又はモノマー/オリゴマーを(共)重合させることを含み、ラジカル・Xは重合を開始できる方法である。

20

## 【0044】

好ましくは、O-C結合の分断は、超音波処理、加熱又はないしマイクロ波の範囲の輻射線への曝露によって行なわれる。

## 【0045】

より好ましくは、O-C結合の分断は、加熱によってなされ、かつ50から160の間の温度において行なわれる。

## 【0046】

30

好ましい開始剤及びエチレン性不飽和モノマーは、上記で既に言及している。

## 【0047】

方法は、有機溶媒の存在下、または水の存在下、または有機溶媒と水の混合物中で実行され得る。その他の、グリコールまたは脂肪酸のアンモニウム塩のような補助溶媒または界面活性剤が存在していてもよい。他の適切な補助溶媒は、以下に記載する。

## 【0048】

方法は、できる限り少量の溶媒を使用することが好ましい。反応混合物において、モノマー及び開始剤の30重量%以上、特に好ましくは50%以上、そして最も好ましくは80%以上を使用することが好ましい。

## 【0049】

40

有機溶媒が使用される場合、適切な溶媒または溶媒の混合物は、代表的には単一のアルカン(ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン)、炭化水素(ベンゼン、トルエン、キシレン)、ハロゲン化炭化水素(クロロベンゼン)、アルカノール(メタノール、エタノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル)、エステル(酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、または酢酸ヘキシル)、及びエーテル(ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル)、またはそれらの混合物である。

## 【0050】

水性の重合反応は、反応混合物がモノマー転換を通して均一の单一相を維持することを確実にする助けとなるように、水混和性または親水性の補助溶媒によって補われえる。水性

50

溶媒が、全ての重合反応が完了する後まで反応物或いはポリマー生成物の沈殿または相分離を防ぐ溶媒系を与えるのに効果的である限り、いかなる水溶性または水混和性の補助溶媒も使用され得る。本発明で有用な補助溶媒の例は、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、及びそれらの塩類、エステル、有機硫化物、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、またはセロソルブのようなヒドロキシエーテルの誘導体、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得る。特有の例は、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、及び他の水溶性または水混和性材料、及びそれらの混合物を含む。水及び水溶性または水混和性有機液体の混合物が水性反応媒体として選択される場合、水と共に溶媒の重量比は、代表的には約100:0ないし約10:90の範囲である。

#### 【0051】

方法は、特にブロックコポリマーの生成に有用である。

#### 【0052】

ブロックコポリマーとして、例えばポリスチレン及びポリアクリレート（例えばポリ（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））のブロックコポリマーがある。それらは接着剤もしくはポリマーブレンドの融和剤もしく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もしくはポリ（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、系統を塗料のための分散剤、塗料添加剤（例えば、レオロジー剤（rheologics）、相溶剤、反応希釈剤）、もしくは塗料（例えばハイソリッドペイント）樹脂成分としてとして有用である。スチレン、（メタ）アクリレート、および／もしくは、アクリロニトリルのブロックコポリマーは、プラスチック、エラストマー、および接着剤として有用である。

#### 【0053】

更に、ブロックが極性モノマーと非極性モノマーの間を互い違いになっている本発明のブロックコポリマーは、両親媒性の界面活性剤または高い均質のポリマーブレンドを調製する為の分散剤としての多くの用途において有益である。本発明の（コ）ポリマーは、1000ないし400000グラム／モル、好ましくは2000ないし250000グラム／モル、そして、さらに好ましくは2000ないし200000グラム／モルの数平均分子量を持ち得る。塊内で生成された場合、数平均分子量は、500000まであり得る（上記されたような最小重量と同じ。）。数平均分子量は、サイズエクスクル-ジョンクロマトグラフィ（SEC）、ゲル透過クロマトグラフィー（GPC）、マトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析法（MALDI-MS）、または、開始剤がモノマーとたやすく識別できる基を所有している場合は、NMR分光分析器または他の慣用的な手法により決定され得る。

#### 【0054】

本発明のポリマー又はコポリマーは、好ましくは1.0ないし2、より好ましくは1.1ないし1.9、及び最も好ましくは1.1ないし1.8の多分散性を有する。

#### 【0055】

従って、本発明はまた、合成新規ブロック、マルチブロック、スター、グラジエント、ランダム、ハイパー・ブランチ及びデンドリマーコポリマー、並びにグラフト又はコポリマーも含む。

#### 【0056】

本発明によって製造されたポリマーは、以下の適用に有用である：

接着剤、洗剤、分散剤、乳化剤、界面活性剤、脱泡剤、定着剤、腐蝕抑制剤、粘度向上剤

10

20

30

40

50

、滑剤、流動調節剤、増粘剤、架橋剤、紙処理、水処理、電子材料、ペイント、塗料、写真術、インク材料、映像材料、超吸収剤、化粧品、ヘアーアイテム、防腐剤、殺生剤材料又はアスファルト、なめし革、生地、セラミック及び木材の変性剤。

### 【0057】

本発明の重合は“リビング”重合であるので、それは実用的に任意に開始及び停止しえ得る。更にポリマー生成物は、リビング物質の連続重合を許す官能アルコキシアミン基を保持する。従って、本発明の一つの態様は、一度、第一モノマーが初期重合段階で消費されると、第二重合段階において、第二モノマーが続いて添加され得り、ポリマー鎖が成長し、第二ブロックが形成される。そのため、同じ又は異なるモノマー（類）で所望の重合を実行し、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。更に、これはラジカル重合であるので、ブロックは、本質的にいかなる順序でも製造され得る。イオン重合の場合のように、一連の重合段階が、最も安定化されていないポリマー中間体から最も安定化されたポリマー中間体への順序で行なわれ得るように、ブロックコポリマーの製造を必ずしも制限しない。従って、ポリアクリロニトリル又はポリ（メタ）アクリレートブロックが最初に製造され、続いてスチレン又はブタジエンブロックがそれらに結合される等のマルチブロックコポリマーの製造が可能である。

### 【0058】

更に、本発明のブロックコポリマーの異なるブロックに接合するために必要とされる架橋基がない。単純に、次のモノマーを添加し、次のブロックを形成することができる。

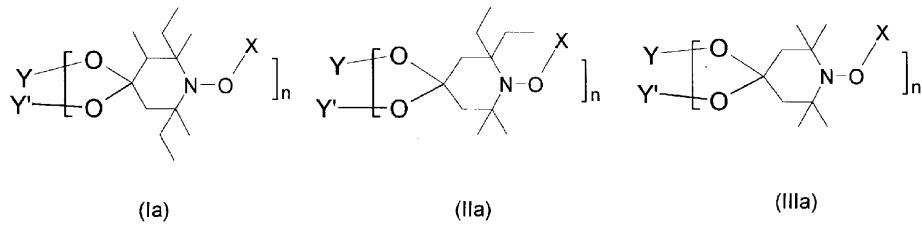
### 【0059】

特別にデザインされたポリマー及びコポリマーの多数は、とりわけ、C. J. Hawker, Angew. Chemie, 1995, 107, 1623~1627頁に記載されているスター及びグラフト（コ）ポリマー、K. Matyjaszewski他, Macromolecules, 1996, 29卷, 第12号, 4167~4171頁に記載されているデンドリマー、C. J. Hawker他, Macromol. Chem. Phys., 1997年, 155~166頁に記載されているグラフト（コ）ポリマー、C. J. Hawker, Macromolecules, 1996, 29, 2686~2688頁に記載されているランダムコポリマー、またはN. A. Listigovers, Macromolecules, 1996, 29, 8992~8993頁に記載されているジブロックコポリマー、及びトリブロックコポリマーなど、本発明により可能である。

### 【0060】

式Ia、IIa及びIIIaで表される化合物は、新規である。本発明の更なる態様は、従って、式Ia、IIa又はIIIa

### 【化36】



[式中、

nは1又は2を表し、

Xは、-CH<sub>2</sub>-フェニル基、CH<sub>3</sub>CH-フェニル基、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C-フェニル基、（炭素原子数5ないし6のシクロアルキル）<sub>2</sub>CCN、3-シクロヘキセニル基、3-シクロペンテニル基、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CCN、-CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>CH-CH=CH<sub>2</sub>、（炭素原子数1ないし4のアルキル）CR<sub>20</sub>-C(O)-フェニル基、（炭素原子数1ないし4の）アルキル-CR<sub>20</sub>-C(O)-(炭素原子数1ないし4の)アルコキシ基、（炭素原子数1ないし4の）アルキル-CR<sub>20</sub>-C(O)-(炭素原子数1ないし4の)アルキ

10

20

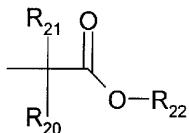
30

40

50

ル基、(炭素原子数1ないし4の)アルキル-CR<sub>20</sub>-C(O)-N-ジ(炭素原子数1ないし4の)アルキル基、(炭素原子数1ないし4の)アルキル-CR<sub>20</sub>-C(O)-NH(炭素原子数1ないし4の)アルキル基、(炭素原子数1ないし4の)アルキル-CR<sub>20</sub>-C(O)-NH<sub>2</sub>及び式

【化37】



10

(式中、R<sub>20</sub>は、水素原子又は(炭素原子数1ないし4の)アルキル基を表し、R<sub>21</sub>は、水素原子、炭素原子数1ないし4のアルキル基又はフェニル基を表し、及びR<sub>22</sub>は、未置換の又はOH又はN(R<sub>20</sub>)(R<sub>21</sub>)によって置換された、もしくはO又はNR<sub>20</sub>によって中断された炭素原子数1ないし12のアルキル基を表す。)

で表される基からなる群から選択され；

もしもnが1の場合、

Y及びY'は、独立して、炭素原子数1ないし12のアルキル基、炭素原子数3ないし12のアルケニル基、炭素原子数3ないし12のアルキニル基、炭素原子数5ないし8のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基、炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基を表すか；又は

Y及びY'は、一緒になって、二価の基、-C(R<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>)-CH(R<sub>3</sub>)-、CH(R<sub>1</sub>)-CH<sub>2</sub>-C(R<sub>2</sub>)(R<sub>3</sub>)-、-CH(R<sub>2</sub>)-CH<sub>2</sub>-C(R<sub>1</sub>)(R<sub>3</sub>)-、-CH<sub>2</sub>-C(R<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>)-CH(R<sub>3</sub>)-、o-フェニレン基、1、2-シクロヘキシリデン基、-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-又は

【化38】



30

の一つを形成し、ここでR<sub>1</sub>は、水素原子、炭素原子数1ないし12のアルキル基、COOH、COO- (炭素原子数1ないし12の)アルキル基又はCH<sub>2</sub>OR<sub>4</sub>を表し；

R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は、独立して、水素原子、メチルエチル基、COOH又はCOO- (炭素原子数1ないし12の)アルキル基を表し；

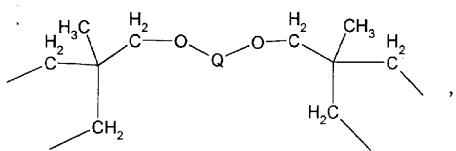
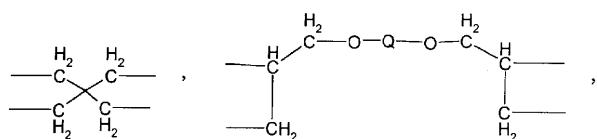
R<sub>4</sub>は、水素原子、炭素原子数1ないし12のアルキル基、ベンジル基、又は18個までの炭素原子を有する、脂肪族、脂環式もしくは芳香族一価カルボン酸から誘導された一価のアシル残基を表し；

もしもnが2の場合、

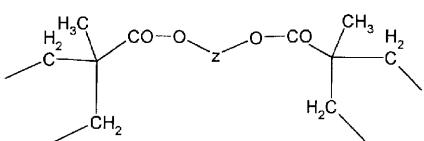
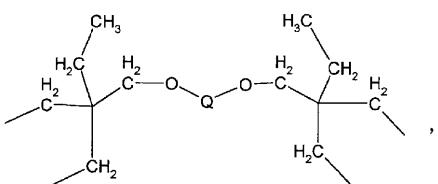
Y及びY'は、一緒になって、四価の基

【化39】

40



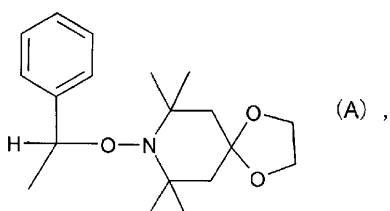
10



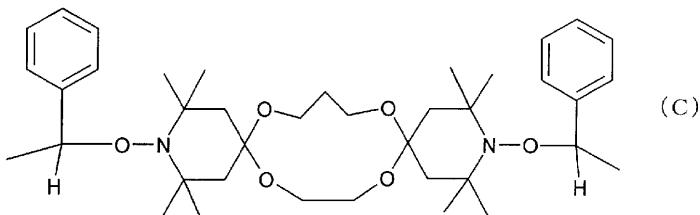
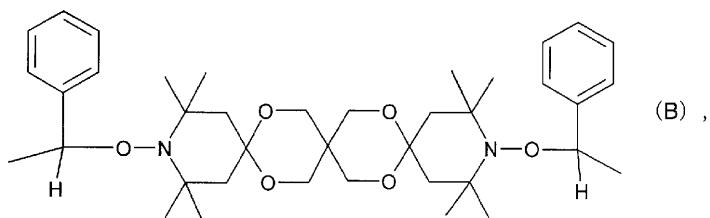
20

(式中、Qは、炭素原子数2ないし12のジカルボン酸又は炭素原子数1ないし12のアルキレン基から誘導されたビスアシル残基を表し、；及びZは、炭素原子数1ないし12のアルキレン基を表す。)の一つを形成する。]で表される化合物であるが、但し、化合物A、B、C

**【化40】**



30



40

を除いた化合物である。上記した定義及び選択は又化合物にも適用される。

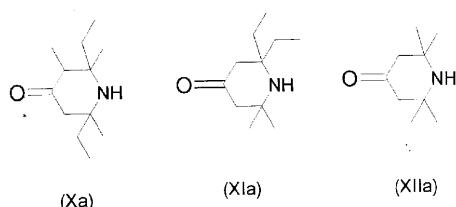
**【0061】**

本発明の化合物の製造は、既知の反応工程に従って行なわれる。式Ia、IIa及びIIIaで表される化合物の製造の一般的な方法は、GB2335190に記載された4-オキソ化合物Xa又はX1aから、又は、例えば、DE2352127中に記載された既知

50

の化合物 X I I a から出発する。

【化 4 1】

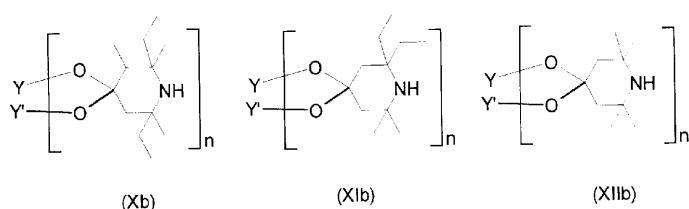


【0062】

10

これらの出発化合物は、例えば、適当な一価アルコール、ジオール又は四官能価アルコールと反応させられ、式 X b、X I b 又は X I I b で表される中間体

【化 4 2】



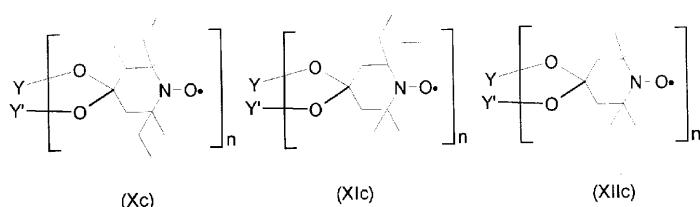
20

(式中、Y、Y'及びnは、上記した通りである。)を形成する。このようなケタール化反応は従来技術で既知であり、かつ対応する化合物もほとんど知られている。反応は、例えば、U s 3 7 9 0 5 2 5、U s 3 8 9 9 4 6 4、U s 4 0 0 7 1 5 8 及びU s 4 1 0 5 6 2 6 中に記載されている。

【0063】

式 X b、X I b 及び X I I b で表される化合物は、例えば、G B 2 3 3 5 1 9 0 又は W O 9 9 / 4 6 2 6 1 に記載されているように、式 X c、X I c 及び X I I c

【化 4 3】



30

の相当するニトロキシドへ標準方法に従って、酸化される。

【0064】

ニトロキシドは、続いて、酸化条件下で、式 H X で表わされる化合物とカップリングせられる。適当なラジカル X は、上記で定義した通りである。このカップリング反応は、例えば、G B 2 3 3 5 1 9 0 に記載されている。好ましくは、カップリング反応は、国際特許番号 P C T / E P 0 1 / 0 5 6 6 8 に記載された方法に従って、Cu (II) 塩の存在下において行なわれる。

40

【0065】

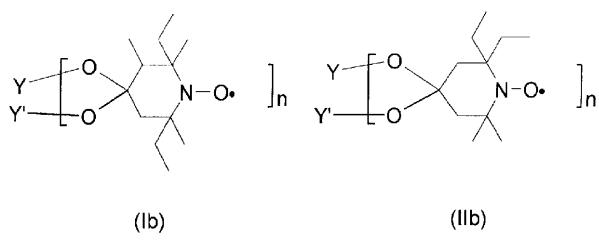
これらニトロキシドは、フリーラジカル源と組合せて重合調節剤としても使用され得る。

【0066】

本発明の更なる態様は、従って、

- a ) 少なくとも 1 つのエチレン性不飽和モノマー又はオリゴマー、；
- b ) 式 I b 又は I I b

【化 4 4】



[式中、

$n$  は 1 又は 2 を表し、

もしも  $n$  が 1 の場合、

Y 及び Y' は、独立して、炭素原子数 1 ない 1 2 のアルキル基、炭素原子数 3 ない 1 2 のアルケニル基、炭素原子数 3 ない 1 2 のアルキニル基、炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基、炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基を表すか；又は

Y 及び Y' は、一緒になって、二価の基、- C (R<sub>1</sub>) (R<sub>2</sub>) - CH (R<sub>3</sub>) -、CH (R<sub>1</sub>) - CH<sub>2</sub> - C (R<sub>2</sub>) (R<sub>3</sub>) -、- CH (R<sub>2</sub>) - CH<sub>2</sub> - C (R<sub>1</sub>) (R<sub>3</sub>) -、- CH<sub>2</sub> - C (R<sub>1</sub>) (R<sub>2</sub>) - CH (R<sub>3</sub>) -、o - フェニレン基、1、2 - シクロヘキシリデン基、- CH<sub>2</sub> - CH = CH - CH<sub>2</sub> - 又は

【化 4 5】



の一つを形成し、ここで  $R_1$  は、水素原子、炭素原子数 1 ない 1 2 のアルキル基、 $\text{COO}-\text{H}$ 、 $\text{COO}^-$ （炭素原子数 1 ない 1 2 の）アルキル基又は  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- \text{R}_1$  を表す：

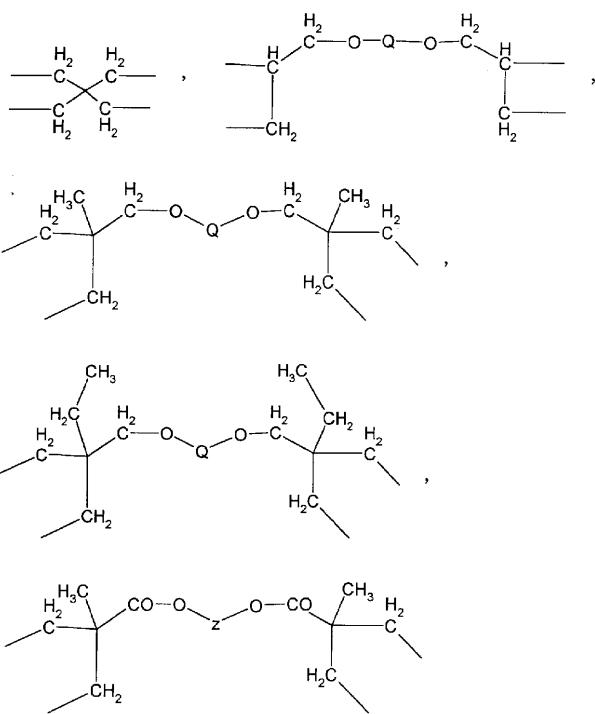
R<sub>2</sub> 及び R<sub>3</sub> は、独立して、水素原子、メチルエチル基、COOH 又は COO-（炭素原子数 1ないし 2 の）アルキル基を表す：

$R_4$  は、水素原子、炭素原子数 1 ない 1 2 のアルキル基、ベンジル基、又は 1 8 個までの炭素原子を有する、脂肪族、脂環式もしくは芳香族一価カルボン酸から誘導された一価のアシル残基を表す。

もしもりが？の場合

Y 及び Y' は、二緒になって、四価の基

【化 4 6】



10

20

(式中、Qは、炭素原子数2ないし12のジカルボン酸又は炭素原子数1ないし12のアルキレン基から誘導されたビスアシル残基を表し、；及びZは、炭素原子数1ないし12のアルキレン基を表す。)の一つを形成する。]で表される化合物、；及びc)エチレン性不飽和モノマーの重合開始が可能なフリー・ラジカル源を含む重合性組成物である。

#### 【0067】

好ましくは、式Ib又はIIbで表わされる化合物において、nは1を表し、

Y及びY'は、独立して、炭素原子数1ないし12のアルキル基、炭素原子数3ないし12のアルケニル基、フェニル基又はベンジル基を表すか；又は

Y及びY'は、一緒になって、二価の基、-C(R<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>)-CH(R<sub>3</sub>)-、CH(R<sub>1</sub>)-CH<sub>2</sub>-C(R<sub>2</sub>)(R<sub>3</sub>)-、-CH(R<sub>2</sub>)-CH<sub>2</sub>-C(R<sub>1</sub>)(R<sub>3</sub>)-、-CH<sub>2</sub>-C(R<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>)-CH(R<sub>3</sub>)-、-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-

の一つを形成し、ここでR<sub>1</sub>は、水素原子、炭素原子数1ないし12のアルキル基、COO-(炭素原子数1ないし12の)アルキル基又はCH<sub>2</sub>OR<sub>4</sub>を表し；

R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は、独立して、水素原子、メチルエチル基又はCOO-(炭素原子数1ないし12の)アルキル基を表し；

R<sub>4</sub>は、水素原子、炭素原子数1ないし12のアルキル基、ベンジル基、又は12個までの炭素原子を有する、脂肪族、脂環式もしくは芳香族一価カルボン酸から誘導された一価のアシル残基を表す重合性組成物である。

#### 【0068】

本発明の有用な特定のニトロキシド化合物を表4及び5に示す。

表4：式(Ib)に従った化合物。

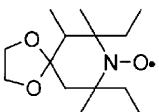
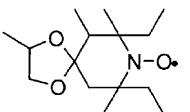
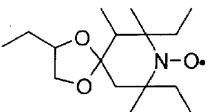
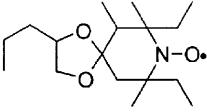
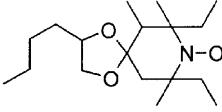
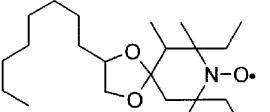
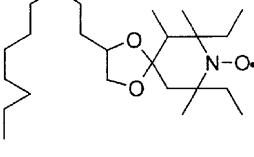
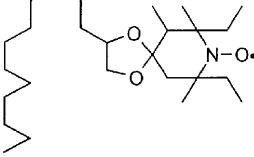
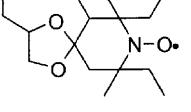
#### 【表19】

30

40

1		2		3	
2; 6-ジエチル-4, 4-ジメチルピペリジン-1-オキシル	4, 4-ジエトキシ-2, 6-ジエチル-2, 3, 6-トリメチルピペリジン-1-オキシル	2, 6-ジエチル-2, 3, 6-トリメチル-4, 4-ジプロポキシピペリジン-1-オキシル	10		
4		5		6	
4, 4-ジブトキシ-2, 6-ジエチル-2, 3, 6-トリメチルピペリジン-1-オキシル	2, 6-ジエチル-4, 4-ジイソブトキシ-2, 3, 6-トリメチルピペリジン-1-オキシル	2, 6-ジエチル-2, 3, 6-トリメチル-4, 4-ビス(オキシ)ピペリジン-1-オキシル	20		
7		8		9	
4, 4-ビス-アリルオキシ-2, 6-ジエチル-2, 3, 6-トリメチルピペリジン-1-オキシル	4, 4-ビス-シクロヘキシルオキシ-2, 6-ジエチル-2, 3, 6-トリメチルピペリジン-1-オキシル	4, 4-ビス-ベンジルオキシ-2, 6-ジエチル-2, 3, 6-トリメチルピペリジン-1-オキシル	30		

【表20】

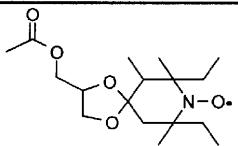
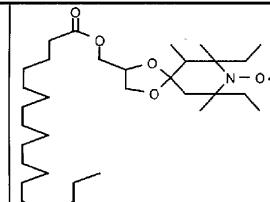
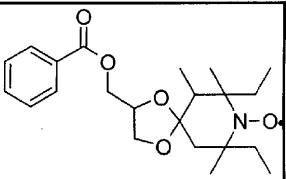
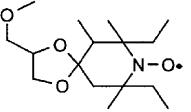
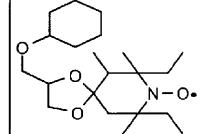
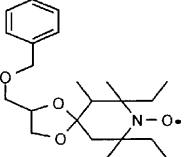
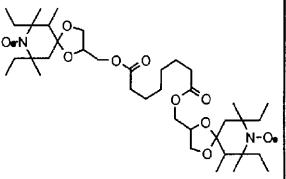
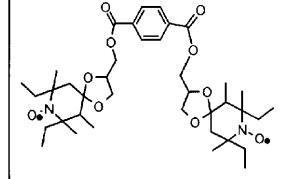
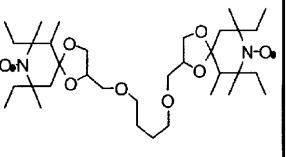
<b>10</b>		<b>11</b>		<b>12</b>	
	7, 9-ジエチル-6, 7, 9-トリメチル-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカ-8-オキシル		7, 9-ジエチル-2, 6, 7, 9-テトラメチル-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカ-8-オキシル		2, 7, 9-トリエチル-6, 7, 9-トリメチル-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカ-8-オキシル
<b>13</b>		<b>14</b>		<b>15</b>	
	7, 9-ジエチル-6, 7, 9-トリメチル-2-プロピル-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカ-8-オキシル		2-ブチル-7, 9-ジエチル-6, 7, 9-トリメチル-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカ-8-オキシル		7, 9-ジエチル-6, 7, 9-トリメチル-2-オクチル-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカ-8-オキシル
<b>16</b>		<b>17</b>		<b>18</b>	
	2-デシル-7, 9-ジエチル-6, 7, 9-トリメチル-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカ-8-オキシル		2-ドデシル-7, 9-ジエチル-6, 7, 9-トリメチル-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカ-8-オキシル		7, 9-ジエチル-2-ヒドロキシメチル-6, 7, 9-トリメチル-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカ-8-オキシル

10

20

30

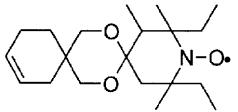
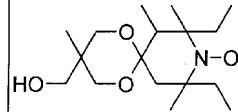
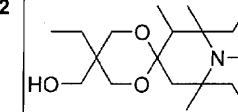
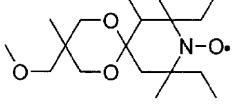
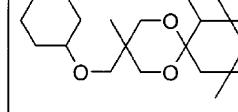
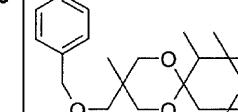
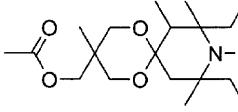
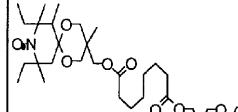
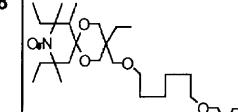
【表 21】

19		20		21	
	酢酸7, 9-ジエチル-6, 7, 9-トリメチル-1, 4-ジオ キサ-8-アザースピロ[4. 5] デシ-2-イルメチルエステル -8-オキシリル		オクタデカン酸7, 9-ジエチ ル-6, 7, 9-トリメチル- 1, 4-ジオキサ-8-アザ ースピロ[4. 5]デシ-2-イル メチルエステル-8-オキシリ ル		安息香酸7, 9-ジエチル- 6, 7, 9-トリメチル-1, 4- ジオキサ-8-アザースピロ [4. 5]デシ-2-イルメチルエ ステル-8-オキシリル
22		23		24	
	7, 9-ジエチル-2-メトキ シメチル-6, 7, 9-トリメ チル-1, 4-ジオキサ-8- アザースピロ[4. 5]デカン-8 -オキシリル		2-シクロヘキシルオキシメ チル-7, 9-ジエチル-6, 7, 9-トリメチル-1, 4- ジオキサ-8-アザースピロ [4. 5]デカン-8-オキシリル		2-ベンジルオキシメチル- 7, 9-ジエチル-6, 7, 9- トリメチル-1, 4-ジオキサ -8-アザースピロ[4. 5]デカ ン-8-オキシリル
25		26		27	
	オクタン二酸ビス-(7, 9- ジエチル-8-オキシリル-6, 7, 9-トリメチル-1, 4-ジ オキサ-8-アザースピロ[4. 5]デシ-2-イルメチル) エス テル		テレフタル酸ビス-(7, 9- ジエチル-8-オキシリル-6, 7, 9-トリメチル-1, 4- ジオキサ-8-アザースピロ [4. 5]デシ-2-イルメチ ル) エステル		1, 4-ビス-[{7, 9-ジエチ ル-6, 7, 9-トリメチル-8- オキシリル-1, 4-ジオキサ -8-アザースピロ[4. 5]デシ -2-イル]-メチルオキシ -ブタン

【表 2 2】

28		29		30	
	7, 9-ジエチル-2, 2, 6, 7, 9-ペンタメチル-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン-8-オキシル		7, 9-ジエチル-2, 3, 6, 7, 9-ペンタメチル-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン-8-オキシル		2, 3-ベンゾ-7, 9-ジエチル-6, 7, 9-トリメチル-8-オキシル-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン-8-オキシル
31		32		33	
	2, 3-シクロヘキサノ-7, 9-ジエチル-6, 7, 9-トリメチル-8-オキシル-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン		7, 9-ジエチル-6, 7, 9-トリメチル-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン-2, 3-ジカルボン酸-8-オキシル		7, 9-ジエチル-6, 7, 9-トリメチル-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン-2, 3-ジカルボン酸ジメチルエステル-8-オキシル
34		35		36	
	8, 10-ジエチル-7, 8, 10-トリメチル-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン-9-オキシル		8, 10-ジエチル-3, 3, 7, 8, 10-ペンタメチル-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン-9-オキシル		3, 8, 10-トリエチル-3, 7, 8, 10-テトラメチル-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン-9-オキシル
37		38		39	
	3, 3, 8, 10-テトラエチル-7, 8, 10-トリメチル-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン-9-オキシル		8, 10-ジエチル-3, 7, 8, 10-テトラメチル-3-プロピル-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン-9-オキシル		3-ブチル-3, 8, 10-トリエチル-7, 8, 10-トリメチル-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン-9-オキシル

【表 2 3】

40		41		42		10
	2, 4-ジエチル-1, 2, 4-トリメチル-7, 16-ジオキサ-3-アザ-ジスピロ[5. 2]ヘキサデセ-11-エン-3-オキシル		8, 10-ジエチル-3-ヒドロキシメチル-3, 7, 8, 10-テトラメチル-1, 5-ジオキサ-9-アザ-スビロ[5. 5]ウンデカン-9-オキシル		3, 8, 10-トリエチル-3-ヒドロキシメチル-7, 8, 10-トリメチル-1, 5-ジオキサ-9-アザ-スビロ[5. 5]ウンデカン-9-オキシル	
43		44		45		20
	8, 10-ジエチル-3-メトキシメチル-3, 7, 8, 10-テトラメチル-1, 5-ジオキサ-9-アザ-スビロ[5. 5]ウンデカン-9-オキシル		3-シクロヘキシルオキシメチル-8, 10-ジエチル-3, 7, 8, 10-テトラメチル-1, 5-ジオキサ-9-アザ-スビロ[5. 5]ウンデカン-9-オキシル		3-ベンジルオキシメチル-8, 10-ジエチル-3, 7, 8, 10-テトラメチル-1, 5-ジオキサ-9-アザ-スビロ[5. 5]ウンデカン-9-オキシル	
46		47		48		30
	酢酸-8, 10-ジエチル-3, 7, 8, 10-テトラメチル-1, 5-ジオキサ-9-アザ-スビロ[5. 5]ウンデシ-3-イルメチルエステル-9-オキシル		オクタン二酸ビス-(8, 10-ジエチル-9-オキシル-3, 7, 8, 10-テトラメチル-1, 5-ジオキサ-9-アザ-スビロ[5. 5]ウンデシ-3-イルメチル) エステル		1, 6-ビス-{3, 8, 10-トリエチル-7, 8, 10-トリメチル-9-オキシル-1, 5-ジオキサ-9-アザ-スビロ[5. 5]ウンデシ-3-メチルオキシ}-ヘキサン	

【表 2 4】

<b>49</b>  8, 10-ジエチル-3, 7, 8, 10-テトラメチル-1, 5-ジ オキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン-3-カルボン酸 -9-オキシル	<b>50</b>  8, 10-ジエチル-3, 7, 8, 10-テトラメチル-1, 5 -ジオキサ-9-アザースピ ロ[5. 5]ウンデカン-3-カ ルボン酸 メチルエステル-9 -オキシル	<b>51</b>  8, 10-ジエチル-7, 8, 10 -トリメチル-1, 5-ジオキ サ-9-アザースピロ[5. 5]ウ ンデカン-3, 3-ジカルボン 酸ジエチルエステル-9-オキ シル
<b>52</b>  3, 3-ビススピロ-{8, 10- ジエチル-7, 8, 10-トリメ チル-9-オキシル-1, 5- -ジオキサ-9-アザースピロ [5. 5]ウンデカン}	<b>53</b>  2, 4-ジエチル-1, 2, 4- トリメチル-7, 12-ジオキ サ-3-アザースピロ[5. 6] ドデセ-9-エン-3-オキシ ル	<b>54</b>  酢酸3, 8, 10-トリエチル- 7, 8, 10-トリメチル-1, 5 -ジオキサ-9-アザースピロ [5. 5]ウンデシ-3-イルメ チルエステル-9-オキシル
<b>55</b>  C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> - オクタデカン酸3, 8, 10-ト リエチル-7, 8, 10-トリメ チル-1, 5-ジオキサ-9- アザースピロ[5. 5]ウンデシ -3-イルメチルエステル-9- オキシル		

表 5 :

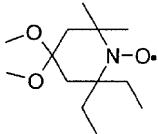
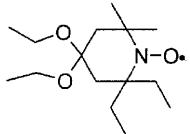
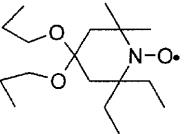
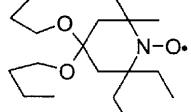
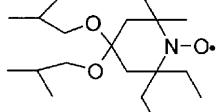
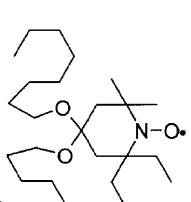
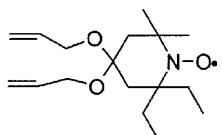
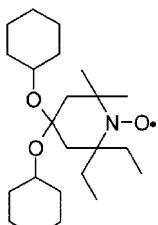
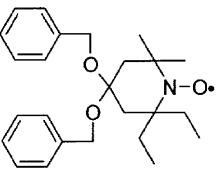
式(I I b)に従った化合物。

【表 25】

10

20

30

<b>1</b>		<b>2</b>		<b>3</b>	
	2, 2-ジエチル-4, 4-ジメトキシ-6, 6-ジメチルピペリジン-1-オキシル		4, 4-ジエトキシ-2, 2-ジエチル-6, 6-ジメチルピペリジン-1-オキシル		2, 2-ジエチル-6, 6-ジメチル-4, 4-ジプロポキシペリジン-1-オキシル
<b>4</b>		<b>5</b>		<b>6</b>	
	4, 4-ジブトキシ-2, 2-ジエチル-6, 6-ジメチルピペリジン-1-オキシル		2, 2-ジエチル-4, 4-ジイソブトキシ-6, 6-ジメチルピペリジン-1-オキシル		2, 2-ジエチル-6, 6-ジメチル-4-ビス(オクチルオキシ)ペリジン-1-オキシル
<b>7</b>		<b>8</b>		<b>9</b>	
	4, 4-ビスアリルオキシ-2, 2-ジエチル-6, 6-ジメチルピペリジン-1-オキシル		4, 4-ビスシクロヘキシルオキシ-2, 2-ジエチル-6, 6-ジメチルピペリジン-1-オキシル		4, 4-ビスベンジルオキシ-2, 2-ジエチル-6, 6-ジメチルピペリジン-1-オキシル

【表 2 6】

10

20

30

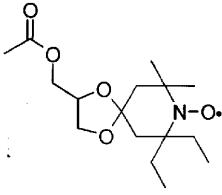
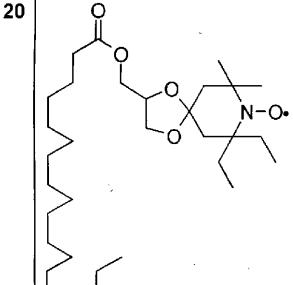
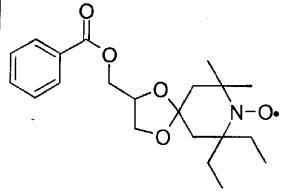
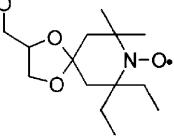
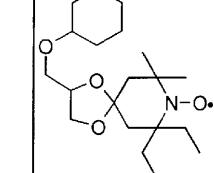
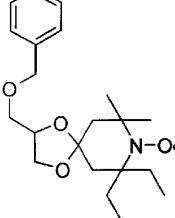
10		11		12	
	7, 7-ジエチル-9, 9-ジメチル-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン-8-オキシル		7, 7-ジエチル-2, 9, 9-トリメチル-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン-8-オキシル		2, 7, 7-トリエチル-9, 9-ジメチル-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン-8-オキシル
13		14		15	
	7, 7-ジエチル-9, 9-ジメチル-2-プロピル-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン-8-オキシル		2-ブチル-7, 7-ジエチル-9, 9-ジメチル-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン-8-オキシル		7, 7-ジエチル-9, 9-ジメチル-2-オクチル-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン-8-オキシル
16		17		18	
	2-デシル-7, 7-ジエチル-9, 9-ジメチル-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン-8-オキシル		2-ドデシル-7, 7-ジエチル-9, 9-ジメチル-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン-8-オキシル		7, 7-ジエチル-2-ヒドロキシメチル-9, 9-ジメチル-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン-8-オキシル

10

20

30

【表 2 7】

19		20		21	
	酢酸7, 7-ジエチル-9, 9-ジメチル-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デシ-2-イルメチルエステル-8-オキシリル		オクタデカン酸7, 7-ジエチル-9, 9-ジメチル-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デシ-2-イルメチルエステル-8-オキシリル		安息香酸7, 7-ジエチル-9, 9-ジメチル-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デシ-2-イルメチルエステル-8-オキシリル
22		23		24	
	7, 7-ジエチル-2-メトキシメチル-9, 9-ジメチル-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン-8-オキシリル		2-シクロヘキシルオキシメチル-7, 7-ジエチル-9, 9-ジメチル-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン-8-オキシリル		2-ベンジルオキシメチル-7, 7-ジエチル-9, 9-ジメチル-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン-8-オキシリル
					10 20

【表 2 8】

25		26		27	
	オクタン二酸ビス-(7, 7-ジエチル-8-オキシル-9, 9-ジメチル-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デシ-2-イルメチル) エステル		テレフタル酸ビス-(7, 7-ジエチル-8-オキシル-9, 9-ジメチル-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デシ-2-イルメチル) エステル		1, 4-ビス-[{7, 7-ジエチル-9, 9-ジメチル-8-オキシル-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デシ-2-イルメチル}-メチルオキシ]-ブタン
28		29		30	
	7, 7-ジエチル-2, 2, 9, 9-テトラメチル-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン-8-オキシル		7, 7-ジエチル-2, 3, 9, 9-テトラメチル-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン-8-オキシル		2, 3-ベンゾ-7, 7-ジエチル-9, 9-ジメチル-8-オキシル-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン
31		32		33	
	2, 3-シクロヘキサノ-7, 7-ジエチル-9, 9-ジメチル-8-オキシル-1, 4-ジオキサ-8-アザスピロ[4. 5]デカン		7, 7-ジエチル-9, 9-ジメチル-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン-2, 3-ジカルボン酸-8-オキシル		7, 7-ジエチル-9, 9-ジメチル-1, 4-ジオキサ-8-アザースピロ[4. 5]デカン-2, 3-ジカルボン酸ジメチルエステル-8-オキシル

【表 29】

34		35		36	
	8, 8-ジエチル-10, 10-ジメチル-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン-9-オキシル		8, 8-ジエチル-3, 3, 10, 10-テトラメチル-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン-9-オキシル		3, 8, 8-トリエチル-3, 10, 10-トリメチル-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン-9-オキシル
37		38		39	
	3, 3, 8, 8-テトラエチル-10, 10-ジメチル-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン-9-オキシル		8, 8-ジエチル-3, 10, 10-トリメチル-3-プロピル-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン-9-オキシル		3-ブチル-3, 8, 8-トリエチル-10, 10-ジメチル-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン-9-オキシル
40		41		42	
	2, 2-ジエチル-4, 4-ジメチル-7, 16-ジオキサ-3-アザージスピロ[5. 2. 5. 2]ヘキサデセ-11-エン-3-オキシル		8, 8-ジエチル-3-ヒドロキシメチル-3, 10, 10-トリメチル-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン-9-オキシル		3, 8, 8-トリエチル-3-ヒドロキシメチル-10, 10-ジメチル-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン-9-オキシル

【表 30】

10

20

30

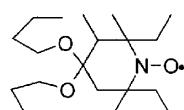
43		44		45	
	8, 8-ジエチル-3-メトキシメチル-3, 10, 10-トリメチル-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン-9-オキシル		3-シクロヘキシリオキシメチル-8, 8-ジエチル-3, 10, 10-トリメチル-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン-9-オキシル		3-ベンジルオキシメチル-8, 8-ジエチル-3, 10, 10-トリメチル-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン-9-オキシル
46		47		48	
	酢酸8, 8-ジエチル-3, 10, 10-トリメチル-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデシ-3-イルメチルエステル-9-オキシル		オクタン二酸ビス-(8, 8-ジエチル-9-オキシル-3, 10, 10-トリメチル-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデシ-3-イルメチル) エステル		1, 6-ビス{[3, 8, 8-トリエチル-10, 10-ジメチル-9-オキシル-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデシ-3-イル]-メチルオキシ}-ヘキサン
49		50		51	
	8, 8-ジエチル-3, 10, 10-トリメチル-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン-3-カルボン酸-9-オキシル		8, 8-ジエチル-3, 10, 10-トリメチル-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン-3-カルボン酸メチルエステル-9-オキシル		8, 8-ジエチル-10, 10-ジメチル-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン-3, 3-ジカルボン酸ジエチルエステル-9-オキシル

【表 3 1】

52		53			
	3, 3-ビススピロ{8, 8-ジエチル-10, 10-ジメチル-9-オキシル-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5. 5]ウンデカン}		2, 2-ジエチル-4, 4-ジメチル-7, 12-ジオキサ-3-アザースピロ[5. 6]ドデセ-9-エン-3-オキシル		

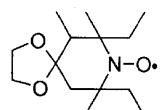
表4及び5の化合物が特に好ましい。

【化47】



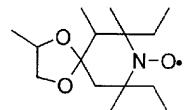
4,4 -ジブトキシ - 2,6 -ジエチル - 2,3,6 -トリメチル - ピペリジン - 1 - オキシル (表4、番号4)。 10

【化48】



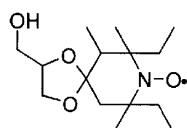
7,9 -ジエチル - 6,7,9 -トリメチル - 1,4 -ジオキサ - 8 -アザ - スピロ[4.5]デカン - 8 - オキシル (表4、番号10)。

【化49】 20



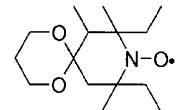
7,9 -ジエチル - 2,6,7,9 -テトラメチル - 1,4 -ジオキサ - 8 -アザ - スピロ[4.5]デカン - 8 - オキシル (表4、番号11)。

【化50】



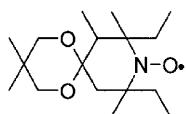
7,9 -ジエチル - 2 -ヒドロキシメチル - 6,7,9 -トリメチル - 1,4 -ジオキサ - 8 -アザ - スピロ[4.5]デカン - 8 - オキシル (表4、番号18)。

【化51】



8,10 -ジエチル - 7,8,10 -トリメチル - 1,5 -ジオキサ - 9 -アザ - スピロ[5.5]ウンデカン - 9 - オキシル (表4、番号34)。

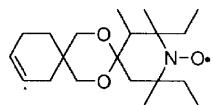
【化52】 40



8,10-ジエチル-3,3,7,8,10-ペンタメチル-1,5-ジオキサ-9-アザ-スピロ[5.5]ウンデカン-9-オキシル（表4、番号35）。

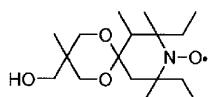
【化53】

10



2,4-ジエチル-1,2,4-トリメチル-7,16-ジオキサ-3-アザ-ジスピロ[5.2.5.2]ヘキサデセ-11-エン-3-オキシル（表4、番号40）。

【化54】



20

8,10-ジエチル-3-ヒドロキシメチル-3,7,8,10-テトラメチル-1,5-ジオキサ-9-アザ-スピロ[5.5]ウンデカン-9-オキシル（表4、番号41）。

【0071】

ラジカル源は、ビス-アゾ化合物、ペルオキシド又はヒドロペルオキシドであり得る。

【0072】

C-中心ラジカルの生成は、とりわけ、ホーベン ウェイル、Methoden der Organischen Chemie、E 19a巻、60-147頁に記載されている。これらの方法と一般的な方法が適用され得る。

【0073】

30

好ましくは、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)、遊離塩基又は塩酸塩、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)、遊離塩基又は塩酸塩、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]プロピオンアミドである。

40

【0074】

好ましいペルオキシド及びヒドロペルオキシドは、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ーボネート、t-アミルペルネオデカノエート、t-ブチルペルネオデカノエート、t-ブチルペルピバレート、t-アミルペルピバレート、ビス(2,4-ジクロロベンジル)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-メチルベンジル)ペルオキシド、二琥珀酸ペルオキシド、ジアセチルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、t-ブチルペル2-エチルヘキサノエート、ビ

50

ス - ( 4 - クロロベンゾイル ) - ペルオキシド、t - プチルペルイソブチレート、t - ブチルペルマレイネート、1 , 1 - ビス ( t - プチルペルオキシ ) 3 , 5 , 5 - トリメチルシリクロヘキサン、1 , 1 - ビス ( t - プチルペルオキシ ) シクロヘキサン、t - プチルペルオキシイソプロピルカルボネート、t - プ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、t - プチルペルアセテート、t - アミルペルベンゾエート、t - プチルペルベンゾエート、2 , 2 - ビス ( t - プチルペルオキシ ) ブタン、2 , 2 ビス ( t - プチルペルオキシ ) 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 - t - プチルペルオキシド、3 - t - プチルペルオキシ 3 - フェニルフタリド、ジ - t - アミルペルオキシド、' - ビス ( t - プチルペルオキシイソプロピル ) ベンゼン、3 , 5 - ビス ( t - プチルペルオキシ ) 3 , 5 - ジメチル 1 , 2 - ジオキソラン、ジ - t - プチルペルオキシド、2 , 5 - ジメチルヘキシン - 2 , 5 - ジ - t - プチルペルオキシド、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 - メンタ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 t - プチルヒドロペルオキシドである。

( 0 0 7 5 )

これら化合物は、市販で入手可能である。もしも1個以上のラジカル源が使用される場合、置換パターンの混合物が得られる。

[ 0 0 7 6 ]

ラジカル源は、モノマー又はモノマー混合物に基づいて、好ましくは、0.01 mol %ないし30 mol %の量で、より好ましくは、0.1 mol %ないし20 mol %の量で、及び最も好ましくは、0.5 mol %ないし10 mol %の量で存在する。

[ 0 0 7 7 ]

好ましくは、ニトロキシリル化合物は、モノマー又はモノマー混合物に基づいて、好ましくは、0.01mol%ないし20mol%の量で、より好ましくは、0.01mol%ないし10mol%の量で、及び最も好ましくは、0.05mol%ないし10mol%の量で存在する。

[ 0 0 7 8 ]

ラジカル源と式 I b、 II b 又は III b で表わされる化合物のモル比は、 1 : 1 0 ないし 1 0 : 1、 好ましくは 1 : 5 ないし 5 : 1 及びより好ましくは、 1 : 2 ないし 2 : 1 であり得る。

[ 0 0 7 9 ]

また、本発明の他の態様は、少なくとも一つのエチレン性不飽和モノマー／オリゴマー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、該方法は、組成物に加熱又は化学線を受けさせることを含む方法である。

〔 0 0 8 0 〕

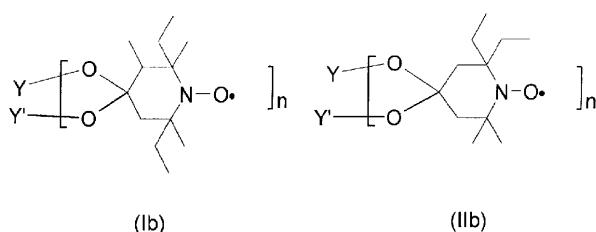
組成物は、好ましくは90ないし160の加熱を受ける。

[ 0 0 8 1 ]

本発明の更なる態様は

式 Th 又は T Th

【化 5.5】



[式中、

$n$  は 1 又は 2 を表し、

もしも  $n$  が 1 の場合、

$Y$  及び  $Y'$  は、独立して、炭素原子数 1 ない 1 2 のアルキル基、炭素原子数 3 ない 1 2 のアルケニル基、炭素原子数 3 ない 1 2 のアルキニル基、炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基、炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基を表すか；又は

$Y$  及び  $Y'$  は、一緒になって、二価の基、 $-C(R_1)(R_2)-CH(R_3)-$ 、 $CH(R_1)-CH_2-C(R_2)(R_3)-$ 、 $-CH(R_2)-CH_2-C(R_1)(R_3)-$ 、 $-CH_2-C(R_1)(R_2)-CH(R_3)-$ 、 $\circ$  - フェニレン基、1、2 - シクロヘキシリデン基、 $-CH_2-CH=CH-CH_2-$  又は

【化 5 6】



の一つを形成し、ここで  $R_1$  は、水素原子、炭素原子数 1 ない 1 2 のアルキル基、 $COO$  H、 $COO-$  (炭素原子数 1 ない 1 2 の) アルキル基又は  $CH_2OR_4$  を表し；

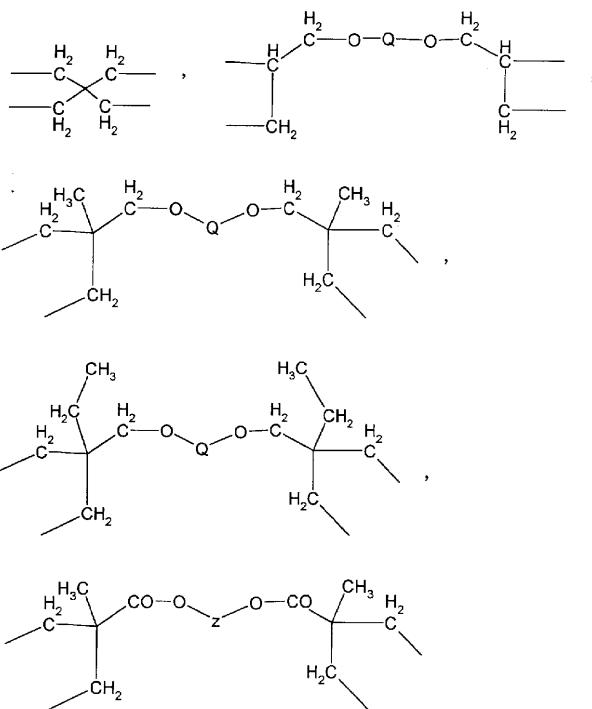
$R_2$  及び  $R_3$  は、独立して、水素原子、メチルエチル基、 $COOH$  又は  $COO-$  (炭素原子数 1 ない 1 2 の) アルキル基を表し；

$R_4$  は、水素原子、炭素原子数 1 ない 1 2 のアルキル基、ベンジル基、又は 1 8 個までの炭素原子を有する、脂肪族、脂環式もしくは芳香族一価カルボン酸から誘導された一価のアシル残基を表し、；

もしも  $n$  が 2 の場合、

$Y$  及び  $Y'$  は、一緒になって、四価の基

【化 5 7】



(式中、Q は、炭素原子数 2 ないし 1 2 のジカルボン酸又は炭素原子数 1 ない 1 2 のアルキレン基から誘導されたビスマシル残基を表し、；及び Z は、炭素原子数 1 ない 1 2 のアルキレン基を表す。) の一つを形成する。] で表される化合物であるが、但し、化合物 D

10

20

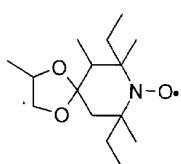
30

40

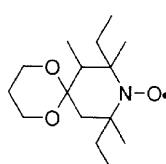
50

、E、F、G、H

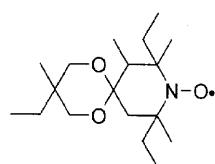
【化58】



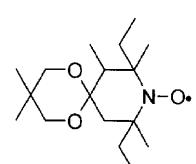
(D)



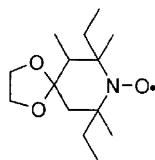
(E)



(F)



(G)



(H)

10

を除いた化合物である。

【0082】

本発明の更なる他の態様は、式Ia、IIa又はIIIaから誘導された少なくとも一つのオキシアミン基を結合して有するポリマー又はオリゴマーである。

20

【0083】

ポリマー又はオリゴマーはまた、高分子開始剤とも呼ばれ得る。それらは、例えば、第二モノマーとの重合を開始するために使用され得り、続いてその結果としてすでに上記されたようなプロックコポリマーの形成を生じさせる。

【0084】

本発明の更なる態様は、エチレン性不飽和モノマー重合のための式Ia、IIa又はIIIaで表される化合物の使用及びエチレン性不飽和モノマー重合のために、フリーラジカル源と一緒に式Ib、IIbで表される化合物を使用することである。

【0085】

様々な置換基の定義及び選択は、すでに言及した。それらはまた、選択及び個々の化合物を含む本発明の他の態様としても適用される。

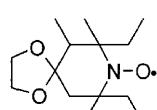
30

【0086】

以下の実施例で本発明を説明する。

実施例A1：7,9-ジエチル-6,7,9-トリメチル-1,4-ジオキサ-8-アザ-スピロ[4.5]デカン-8-オキシル(表4、化合物10)

【化59】



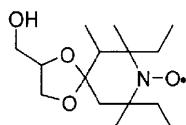
40

化合物は、U.S.4,105,626(実施例5)に従って調製される。

【0087】

実施例A2：7,9-ジエチル-2-ヒドロキシメチル-6,7,9-トリメチル-1,4-ジオキサ-8-アザ-スピロ[4.5]デカン-8-オキシル(表4、化合物18)

【化60】



標題の化合物は、U.S. 4,105,626 に従って調製され、7,9-ジエチル-2-ヒドロキシメチル-6,7,9-トリメチル-1,4-ジオキサ-8-アザ-スピロ[4.5]デカンを酸化することによって調製される。

赤色のオイルが得られた。C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>N O<sub>4</sub>のための元素分析

10

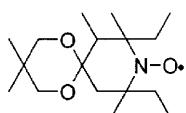
計算値：C 62.91%，H 9.85%，N 4.89%；

実測値：C 62.83%，H 9.83%，N 4.75%。

#### 【0088】

実施例 A3 : 8,10-ジエチル-3,3,7,8,10-ペンタメチル-1,5-ジオキサ-9-アザ-スピロ[5.5]ウンデカン-9-オキシル（表2、化合物35）

#### 【化61】



20

標題の化合物は、U.S. 4,105,626 に従って調製され、7,9-ジエチル-2-ヒドロキシメチル-6,7,9-トリメチル-1,4-ジオキサ-8-アザ-スピロ[4.5]デカンを酸化することによって調製される。

赤色のオイルが得られた。C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>N O<sub>4</sub>のための元素分析

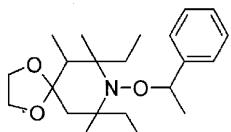
計算値：C 68.42%，H 10.81%，N 4.69%；

実測値：C 68.21%，H 10.66%，N 4.63%。

#### 【0089】

実施例 A4 : 7,9-ジエチル-6,7,9-トリメチル-8-(1-フェニル-エトキシ)-1,4-ジオキサ-8-アザ-スピロ[4.5]デカン（表1、化合物10）

#### 【化62】



エチルベンゼン 4.0 mL 中の 7,9-ジエチル-6,7,9-トリメチル-1,4-ジオキサ-8-アザ-スピロ[4.5]デカン-8-オキシル（表2、化合物10）10.3 g (0.04 mol) の溶液へ、水中に 70% の t-ブチルヒドロペルオキシド 8.3 mL (0.06 mol) 及び触媒溶液 0.7 mL (エタノール 153 mL 中に CuCl<sub>2</sub> 13.44 g 及び LiCl 4.24 g を含む) を添加した。その混合物を、無色になるまで、6.5 h において攪拌した（約 90 分）。室温まで冷却した後、水 2.5 mL 及び Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 5 g を添加し、そしてその混合物を 10 分間、強攪拌した。その有機層を分離し、H<sub>2</sub>O で洗浄し、そして残っているエチルベンゼンを蒸発させた。残滓をクロマトグラフィーによって精製し (SiO<sub>2</sub> へキサン - �酢酸エチル (19:1))、そして無色のオイル状の標題の化合物 10.3 g を得た。

C<sub>22</sub>H<sub>35</sub>N O<sub>3</sub>のための元素分析

計算値：C 73.09%，H 9.76%，N 3.87%；実測値：C 72.95%

40

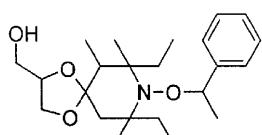
50

% , H 9.79% , N 3.68% .

**【0090】**

実施例 A 5 : [7,9-ジエチル-6,7,9-トリメチル-8-(1-フェニル-エトキシ)-1,4-ジオキサ-8-アザ-スピロ[4.5]デシ-2-イル]-メタノール(表1、化合物18)

**【化63】**



10

標題の化合物を 7,9-ジエチル-2-ヒドロキシメチル-6,7,9-トリメチル-1,4-ジオキサ-8-アザ-スピロ[4.5]デカン-8-オキシリル(表4、化合物18)から、実施例A4と同様に調製した。無色のオイル、

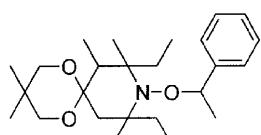
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, d ppm) : 7.4 - 7.1 m, (5 ArH), 4.7 - 4.55 m (1 H), 4.3 - 3.55 m (5 H), 2.1 - 0.5 m (26 H)。

**【0091】**

実施例 A 6 : 8,10-ジエチル-3,3,7,8,10-ペンタメチル-9-(1-フェニル-エトキシ)-1,5-ジオキサ-9-アザ-スピロ[5.5]ウンデカン(表1、化合物35)

20

**【化64】**



標題の化合物を 8,10-ジエチル-3,3,7,8,10-ペンタメチル-1,5-ジオキサ-9-アザ-スピロ[5.5]ウンデカン-9-オキシリル(表4、化合物35)から、実施例A4と同様に調製した。無色のオイル。

30

C<sub>25</sub>H<sub>41</sub>NO<sub>3</sub>のための元素分析

計算値: C 74.40%, H 10.24%, N 3.47%;

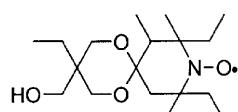
実測値: C 74.19%, H 10.43%, N 3.43%。

**【0092】**

実施例 A 7 : 3,8,10-トリエチル-3-ヒドロキシメチル-7,8,10-トリメチル-1,5-ジオキサ-9-アザ-スピロ[5.5]ウンデカン-9-オキシリル(表4、化合物42)

**【化65】**

40



標題の化合物は、実施例A1と同様に、(3,8,10-トリエチル-7,8,10-トリメチル-1,5-ジオキサ-9-アザ-スピロ[5.5]ウンデシ-3-イル)-メタノールを酸化することによって赤色のオイル状で調製される(U s 4, 105, 626に記載されているように調製される。)。

G C - M s : m<sup>+</sup> = 328 (C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>NO<sub>4</sub> = 328.48) である幅の狭い束の4つの

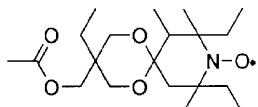
50

ピーク（ジアステレオマー）。

**【0093】**

実施例 A 8 : 酢酸 3 , 8 , 10 - トリエチル - 7 , 8 , 10 - トリメチル - 1 , 5 - ジオキサ - 9 - アザ - スピロ[5 . 5]ウンデシ - 3 - イル - メチルエステル - 9 - オキシリル (表 4、化合物 54 )

**【化 6 6】**



10

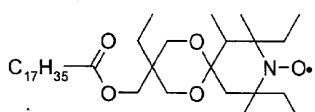
標題の化合物は、実施例 A 1 と同様に、酢酸 3 , 8 , 10 - トリエチル - 7 , 8 , 10 - トリメチル - 1 , 5 - ジオキサ - 9 - アザ - スピロ[5 . 5]ウンデシ - 3 - イル - メチルエステルを酸化することによって赤色のオイル状で調製される ( U s 4 , 1 0 5 , 6 2 6 、実施例 4 と同様に調製される。)。

**【0094】**

実施例 A 9 : オクタデカン酸 3 , 8 , 10 - トリエチル - 7 , 8 , 10 - トリメチル - 1 , 5 - ジオキサ - 9 - アザ - スピロ[5 . 5]ウンデシ - 3 - イルメチルエステル - 9 - オキシリル (表 4、化合物 55 )

**【化 6 7】**

20



標題の化合物は、実施例 1 と同様に、オクタデカン酸 3 , 8 , 10 - トリエチル - 7 , 8 , 10 - トリメチル - 1 , 5 - ジオキサ - 9 - アザ - スピロ[5 . 5]ウンデシ - 3 - イル - メチルエステルを酸化することによって赤色のオイル状で調製される ( U s 4 , 1 0 5 , 6 2 6 、実施例 4 と同様に調製される。)。

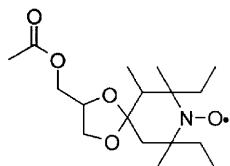
M s ( C I ) : M H<sup>+</sup> = 5 9 5 ( C<sub>36</sub>H<sub>68</sub>N O<sub>5</sub> = 5 9 4 . 9 5 )。

30

**【0095】**

実施例 A 10 : 酢酸 7 , 9 - ジエチル - 6 , 7 , 9 - トリメチル - 1 , 4 - ジオキサ - 8 - アザ - スピロ[4 . 5]デシ - 2 - イル - メチルエステル - 8 - オキシリル (表 4、化合物 19 )

**【化 6 8】**



40

標題の化合物は、実施例 A 1 と同様に、酢酸 7 , 9 - ジエチル - 6 , 7 , 9 - トリメチル - 1 , 4 - ジオキサ - 8 - アザ - スピロ[4 . 5]デシ - 2 - イル - メチルエステルを酸化することによって赤色のオイル状で調製される ( U s 4 , 1 0 5 , 6 2 6 、実施例 4 に記載されているように調製される。)。

G C - M s : m<sup>+</sup> = 3 2 8 ( C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>N O<sub>5</sub> = 3 2 8 . 4 3 ) である幅の狭い束の 6 つのピーク（ジアステレオマー）。

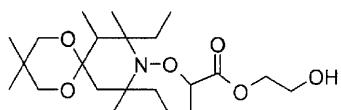
**【0096】**

実施例 A 11 : 2 - ( 8 , 10 - ジエチル - 3 , 3 , 7 , 8 , 10 - ペンタメチル - 1 , 5 - ジオキサ - 9 - アザ - スピロ[5 . 5]ウンデシ - 9 - イルオキシ ) - プロピオン酸 2

50

- ヒドロキシ - エチルエステル (表 1、化合物 5 4 )

【化 6 9】



500 mL のトルエン中の 8 , 10 - ジエチル - 3 , 7 , 8 , 10 - ペンタメチル - 1 , 5 - ジオキサ - 9 - アザ - スピロ[5.5]ウンデカン - 9 - オキシリル (表 4、化合物 35) 89.54 g (0.3 mol) 、銅(I) プロミド 43.04 g (0.3 mol) 、銅粉末 19.06 g (0.3 mol) 及びペンタメチル - エチレン - トリアミン 103.9 g (0.6 mol) の攪拌混合物へ、窒素下において 2 - プロモプロピオン酸 - 2 - ヒドロキシエチルエステル 59.1 g (0.3 mol) を 30 分以内に滴下して添加した。その混合物を 17 時間、攪拌し、続いて濾過した。濾液を水 (500 mL で 3 回) 、及び続いて EDTA 溶液 (300 mL、1%) で洗浄した。その有機層を Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 上で乾燥させ、そして次に蒸発させ、かすかに黄色のオイル状で標題の化合物 122.8 g (98.5%) を得た。

<sup>1</sup>H - NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, d ppm) : 4.45 - 4.26 m, (1 H), 4.25 - 4.23 m (2 H), 3.85 bs m (2 H), 3.71 - 0.72 (36 H)。

【0097】

B) 式 I a、II a 又は III a で表される化合物を、開始剤 / 調節剤として使用した n - プチルアクリレートとの重合

一般的な注意 :

溶媒及びモノマーは、使用される直前に、アルゴン雰囲気下又は真空中においてビグレウクス カラム (Vigreux column) 上で蒸留される。

酸素を除去するために、全重合反応混合物は、重合前に、アルゴンでフラッシュされ、凍解サイクルを適用した真空中において排気される。反応混合物は、続いてアルゴン雰囲気下で重合される。

重合反応の開始において、全ての出発物質は均質に溶解される。

転換率は、80%、0.02 トルにおいて 30 分間、ポリマーから未反応モノマーを除去し、残っているポリマーの重さを測り、そして開始剤の重量を引くことによって決定される。

ポリマーの特性決定は、MALDI - MS (マトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析法) 及び / 又は GPC (ゲル透過クロマトグラフィー) によって行なわれる。

MALDI - MS : 測定は、アメリカ合衆国、リノのリニア サイエンティフィック (Linear scientific Inc) 社の線状 (linear) TOF (飛行時間) MALDI - MS LDI - 1700 上で行なった。マトリックスは、2,5 - ジヒドロキシ安息香酸であり、そしてレーザー波長は 337 nm である。

GPC : フラックス インストルメンツ (FLUX INSTRUMENTS) 社のレオス 4000 を用いて行なった。テトラヒドロフラン (THF) を溶媒として使用し、1 mL / 分においてポンプ送りした。二つのクロマトグラフィーカラムを直列に置いた。イギリス、シュロップシャーのポリマー インスツルメンツ (POLYMER INSTRUMENTS) 社の 5 μmC 混合 P1 ゲル型。測定は 40% において行なわれた。カラムは、200ないし 2000000 ダルトンの数平均分子量を有する低い多分散性ポリスチレンで検量される。検出は、エルカテック アクチエンゲゼルシャフト (ERCA TECH AG) の屈折率検出器 ERC - 7515 A を用いて 30% において行なわれた。

【0098】

実施例 B 1 . 145 において表 1 の化合物 10 (実施例 A 4) を用いた n - プチルアクリレートの重合

10

20

30

40

50

温度計、冷却器及び電磁攪拌器を備えた 50 mL 三つ口フラスコ中で、表 1 の化合物 10 、 644 mg (1.78 mmol) 及び n - プチルアクリレート 15 g (117 mmol) を混合し、脱気した。得られた透明溶液を、アルゴン下において 145 ℃ まで加熱し、重合を 5 時間行なった。次に、反応混合物を 60 ℃ まで冷却した。残っているモノマーを高真空での蒸発によって除去した。最初のモノマーの 11.1 g (74%) が反応した。明るい黄色の粘性流体が得られた。Mn = 6460, Mw = 8280, PD = 1.28。

### 【0099】

#### 実施例 B2. 145 において表 1 の化合物 35 (実施例 A6) を用いた n - プチルアクリレートの重合

温度計、冷却器及び電磁攪拌器を備えた 50 mL 三つ口フラスコ中で、表 1 の化合物 35 、 718 mg (1.78 mmol) 及び n - プチルアクリレート 15 g (117 mmol) を混合し、脱気した。得られた透明溶液を、アルゴン下において 145 ℃ まで加熱し、重合を 5 時間行なった。次に、反応混合物を 60 ℃ まで冷却した。残っているモノマーを高真空での蒸発によって除去した。最初のモノマーの 12.3 g (82%) が反応した。明るい黄色の粘性流体が得られた。Mn = 6630, Mw = 8450, PD = 1.27。

### 【0100】

#### 実施例 B3. 145 において表 1 の化合物 18 (実施例 A5) を用いた n - プチルアクリレートの重合

温度計、冷却器及び電磁攪拌器を備えた 50 mL 三つ口フラスコ中で、表 1 の化合物 18 、 679 mg (1.78 mmol) 及び n - プチルアクリレート 15 g (117 mmol) を混合し、脱気した。得られた透明溶液を、アルゴン下において 145 ℃ まで加熱し、重合を 5 時間行なった。次に、反応混合物を 60 ℃ まで冷却した。残っているモノマーを高真空での蒸発によって除去した。最初のモノマーの 12.37 g (82.5%) が反応した。明るい黄色の粘性流体が得られた。

Mn = 7000, Mw = 9000, PD = 1.29。

### 【0101】

#### 実施例 B4. 表 1 の化合物 10 を用いた、 n - プチルアクリレート及び N , N - ジメチル - アミノエチルアクリレート (DMAEA) のブロックコポリマーの調製

##### 1 ) ポリ - n - プチルアクリレートの調製

温度計、冷却器及び電磁攪拌器を備えた 50 mL 三つ口フラスコ中で、表 1 の化合物 10 、 644 mg (1.78 mmol) 及び n - プチルアクリレート 15 g (117 mmol) を混合し、脱気した。得られた透明溶液を、アルゴン下において 145 ℃ まで加熱し、重合を 5 時間行なった。次に、反応混合物を 60 ℃ まで冷却した。残っているモノマーを高真空での蒸発によって除去した。最初のモノマーの 11.1 g (74%) が反応した。明るい黄色の粘性流体が得られた。Mn = 5700, Mw = 8050, PD = 1.41。

##### 2 ) DMAEA を用いたブロックコポリマーの調製

温度計、冷却器及び電磁攪拌器を備えた 50 mL 三つ口フラスコ中で、上記ポリ ( n - プチルアクリレート ) 6.5 g 及び N , N - ジメチルアミノエチルアクリレート 6.5 g (45.5 mmol) を混合し、脱気した。得られた透明溶液を、アルゴン下において 145 ℃ まで加熱し、重合を 3 時間行なった。次に、反応混合物を 70 ℃ まで冷却した。残っているモノマーを高真空での蒸発によって除去した。最初のモノマーの 1 g (15%) が反応した。明るい黄色 / 茶色がかった粘性流体が得られた。

組成 (NMR) : プチルアクリレート 87 重量 % / N , N - ジメチルアミノエチルアクリレート 13 重量 %

Mn = 5700, Mw = 8170, PD = 1.43。

### 【0102】

#### 実施例 B5. 表 1 の化合物 35 を用いた、 n - プチルアクリレート及び N , N - ジメチル - アミノエチルアクリレート (DMAEA) のブロックコポリマーの調製

##### 1 ) ポリ - n - プチルアクリレートの調製

温度計、冷却器及び電磁攪拌器を備えた 50 mL 三つ口フラスコ中で、表 1 の化合物 35

10

20

30

40

50

、 $718\text{ mg}$  ( $1.78\text{ mmol}$ ) 及び  $n$ -ブチルアクリレート  $15\text{ g}$  ( $117\text{ mmol}$ ) を混合し、脱気した。得られた透明溶液を、アルゴン下において  $145^\circ\text{C}$  まで加熱し、重合を 5 時間行なった。次に、反応混合物を  $60^\circ\text{C}$  まで冷却した。残っているモノマーを高真空での蒸発によって除去した。最初のモノマーの  $12.3\text{ g}$  ( $82\%$ ) が反応した。明るい黄色の粘性流体が得られた。 $M_n = 6170$ 、 $M_w = 8300$ 、 $PD = 1.34$ 。

## 2) DMAEA を用いたロックコポリマーの調製

温度計、冷却器及び電磁攪拌器を備えた  $50\text{ mL}$  三つ口フラスコ中で、上記ポリ( $n$ -ブチルアクリレート)  $6.5\text{ g}$  及び  $N,N$ -ジメチルアミノエチルアクリレート  $5\text{ g}$  ( $35\text{ mmol}$ ) を混合し、脱気した。得られた透明溶液を、アルゴン下において  $145^\circ\text{C}$  まで加熱し、重合を 3 時間行なった。次に、反応混合物を  $70^\circ\text{C}$  まで冷却した。残っているモノマーを高真空での蒸発によって除去した。最初のモノマーの  $1\text{ g}$  ( $22\%$ ) が反応した。明るい黄色 / 茶色がかった粘性流体が得られた。

組成 (NMR) : ブチルアクリレート  $82\text{ 重量 \%}$  /  $N,N$ -ジメチルアミノエチルアクリレート  $18\text{ 重量 \%}$

$M_n = 5700$ 、 $M_w = 8350$ 、 $PD = 1.46$ 。

## 【0103】

### C) 式 Ia、IIa 又は IIIa で表される化合物を、開始剤 / 調節剤として使用したスチレンとの重合

アルゴンでフラッシュし、電磁攪拌器を備えさせた排気シュレンクチューブ中で、表 6 に示した量のニトロキシリエーテルをアルゴン雰囲気において、新しく蒸留した  $n$ -スチレン  $50\text{ mol}$  へ添加した。シュレンクチューブを閉じ、そして残っている酸素を、液体窒素を用いた二つの凍解サイクルで除去した。チューブをアルゴンで充填し、そして表 6 に示された温度まで、攪拌しながら 6 時間加熱した。残っているモノマーを、室温において真空下で除去した。残滓の恒量まで乾燥を続けた。分子量及び分布を、テトラヒドロフランを用いたゲル透過クロマトグラフィーによって決定し、そしてポリスチレン標準によって検量した。結果を表 6 に示す。

表 6

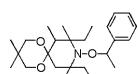
【表 32】

実験番号	温度 (°C)	調節剤の量	転換率 (%)	数平均 分子量 (GPC)	重量平均 分子量 (GPC)	重量平均分子量 ／数平均分子量
C0	130	1 mol%	82	7600	9500	1.24
C1	130	0.1 mol%	81	42700	62800	1.47
C2	120	1 mol%	65	6200	7400	1.19
C3	120	0.1 mol%	55	35000	47900	1.37
C4	110	1 mol%	40	3800	4700	1.25
C5	110	0.1 mol%	28	22700	28300	1.25
C6	100	1 mol%	20	1700	2800	1.65
C7	100	0.1 mol%	15	13100	17800	1.36

$1\text{ mol \%}$  は、 $8.72 \times 10^{-2}\text{ mol NOR / 1 Stiren}$  に相当し、 $0.1\text{ mol \%}$  は、 $8.72 \times 10^{-3}\text{ mol NOR / 1 Stiren}$  に相当する。

開始剤 / 調節剤は、表 1 の化合物 35

## 【化 70】



10

20

30

40

50

である。

**【0104】**

C) 式 I b、II b で表される化合物及びジベンゾイルペルオキシド (BPO) を、調節剤 / 開始剤として使用したスチレンとの重合

アルゴンでフラッシュし、電磁攪拌器を備えさせた排気シュレンクチューブ中で、表 7 に示した量のニトロキシル及び BPO をアルゴン雰囲気において、新しく蒸留した n - スチレン 50 mol へ添加した。シュレンクチューブを閉じ、そして残っている酸素を、液体窒素を用いた二つの凍解サイクルで除去した。チューブをアルゴンで充填し、そして表 7 に示された温度まで、攪拌しながら 6 時間加熱した。残っているモノマーを、室温において真空下で除去した。残滓の恒量まで乾燥を続けた。分子量及び分布を、テトラヒドロフランを用いたゲル透過クロマトグラフィーによって決定し、そしてポリスチレン標準によって検量した。結果を表 7 に示す。

表 7

【表 33】

実験番号	温度 (°C)	濃度	収率 (%)	数平均分子量 (計算値)	数平均分子量 (GPC)	重量平均分子量 (GPC)	重量平均分子量 / 数平均分子量
C8	130	[NO <sup>•</sup> ] = 8, 72 × 10 <sup>-2</sup> mol/L [BPO] = 6, 7 × 10 <sup>-2</sup> mol/L	44	5100	5300	6600	1.24
C9	130	[NO <sup>•</sup> ] = 8, 72 × 10 <sup>-2</sup> mol/L [BPO] = 6, 7 × 10 <sup>-2</sup> mol/L	47	5300	5400	7100	1.32
C10	130	[NO <sup>•</sup> ] = 8, 72 × 10 <sup>-3</sup> mol/L [BPO] = 6, 7 × 10 <sup>-3</sup> mol/L	77	81000	39000	55900	1.43
C11	120	[NO <sup>•</sup> ] = 8, 72 × 10 <sup>-3</sup> mol/L [BPO] = 6, 7 × 10 <sup>-3</sup> mol/L	43	45500	29400	38900	1.33

10

20

30

[BPO] = 6.7 × 10<sup>-3</sup> mol/L は、開始剤 0.077 mol % に相当する。

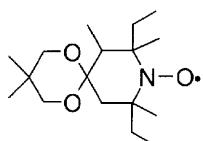
[BPO] = 6.7 × 10<sup>-2</sup> mol/L は、開始剤 0.77 mol % に相当する。

[NO<sup>•</sup>] = 8.72 × 10<sup>-3</sup> mol/L は、NO ラジカル 0.1 mol % に相当する。

[NO<sup>•</sup>] = 8.72 × 10<sup>-2</sup> mol/L は、NO ラジカル 1 mol % に相当する。

NO ラジカルは、表 4 の化合物 35

**【化 71】**



40

である。

**【0105】**

**D. プロック共重合**

C 部分に記載した方法に従って、120 においてスチレンを重合させることによって得られたスチレン高分子開始剤 20 g を、0.05 mol % の濃度の化合物 35 (表 1) (分子量データは表参照。) と一緒にガラスオートクレーブ中で

1) スチレン 100 g

2) スチレン 90 g とアクリロニトリル 30 g の混合物  
に溶解させた。

50

溶液を30分間のアルゴンバージによって脱気し、続いて、110 のオイル浴中で6時間、加熱した。ポリマーを、沈殿によって、10倍の過剰メタノール中に得、そして未反応モノマーを除去するために、恒量まで真空中で乾燥させた。分子量を、C部分に記載したようにGPCによって決定した。D0から実験D1及びD2(表8)への分子量のシフトは、明確にブロックコポリマーの形成を示し、かつ本発明の化合物を使用して重合されたポリマーの再開始能力を確立する。

表8

【表34】

実験番号	コモノマー(類)	添加されたモノマー(類) の収率(%)	数平均分子量	重量平均分子量	重量平均分子量 ／数平均分子量
D0			60400	108600	1.80
D1	スチレン	45	96700	165600	1.71
D2	スチレン/AN	50	143900	258700	1.80

---

フロントページの続き

(72)発明者 ジンク , マリー - オディール  
フランス国 エフ - 6 8 1 0 0 マルハウス ルー デ ラ シネー 5 3  
(72)発明者 ウンダーリッヒ , ピブケ  
イタリア国 ボローニヤ アイ - 4 0 1 3 4 ピア バルドソーラ 2 8

審査官 關 政立

(56)参考文献 特開平 0 4 - 2 3 3 9 0 5 ( J P , A )  
特開平 0 1 - 1 1 3 3 6 8 ( J P , A )  
米国特許第 0 5 0 9 6 9 5 0 ( U S , A )

(58)調査した分野( Int.CI. , D B 名)

C08F 2/38-2/42  
C08F 4/00  
C07D 491/113  
CA/REGISTRY(STN)