

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4374579号
(P4374579)

(45) 発行日 平成21年12月2日(2009.12.2)

(24) 登録日 平成21年9月18日(2009.9.18)

(51) Int.Cl.

F 1

C08F 8/00 (2006.01)
C08F 4/00 (2006.01)C08F 8/00
C08F 4/00

請求項の数 1 (全 52 頁)

(21) 出願番号 特願2004-514696 (P2004-514696)
 (86) (22) 出願日 平成15年6月12日 (2003.6.12)
 (65) 公表番号 特表2005-530014 (P2005-530014A)
 (43) 公表日 平成17年10月6日 (2005.10.6)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2003/006165
 (87) 國際公開番号 WO2004/000890
 (87) 國際公開日 平成15年12月31日 (2003.12.31)
 審査請求日 平成18年6月8日 (2006.6.8)
 (31) 優先権主張番号 02405514.7
 (32) 優先日 平成14年6月20日 (2002.6.20)
 (33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

(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 粂 経夫
 (74) 代理人 100104145
 弁理士 宮崎 嘉夫
 (74) 代理人 100093193
 弁理士 中村 壽夫
 (74) 代理人 100104385
 弁理士 加藤 勉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】熱可塑性ポリマーへのニトロキシル末端化オリゴマー又はポリマーのグラフト化

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

グラフト化された熱可塑性又はエラストマー性ポリマー又はコポリマーの調製方法であつて、該方法は、第1段階：

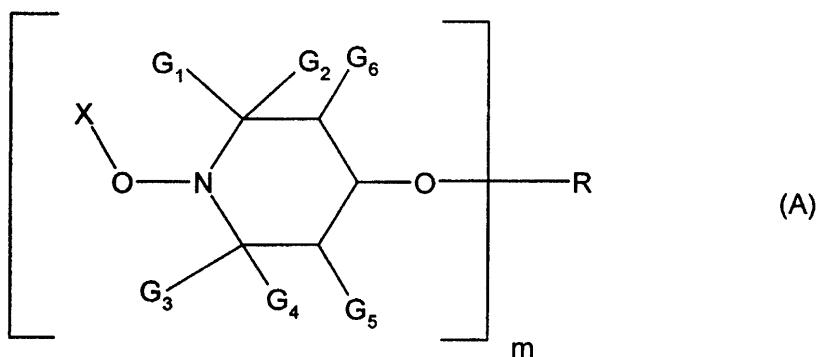
A) a 1) ニトロキシリエーテル R ' R '' N - O - X (式中、Xは、O - X結合の開裂が起こり、及びラジカル X · が形成されて重合を開始し得るように選択される。) の存在下；又は

a 2) ニトロキシリラジカル R ' R '' N - O · 及び重合を開始し得る遊離ラジカル開始剤の存在下；

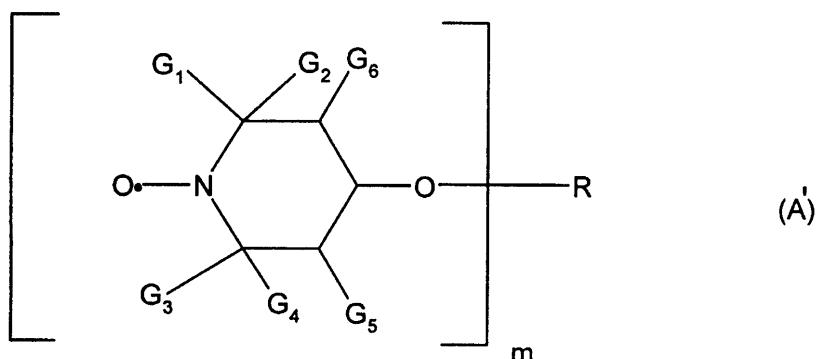
における、1000ないし10000ダルトンの平均分子量を有するエチレン性不飽和モノマーの制御された遊離ラジカル重合によるニトロキシリ末端化オリゴマー又はポリマーの調製段階；

前記成分 a 1) 及び a 2) は、式 A 、 A ' 、 B 、 B ' 又は O 、 O '

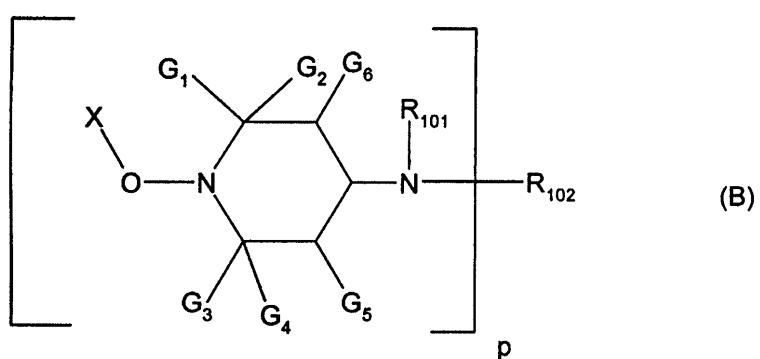
【化 1】



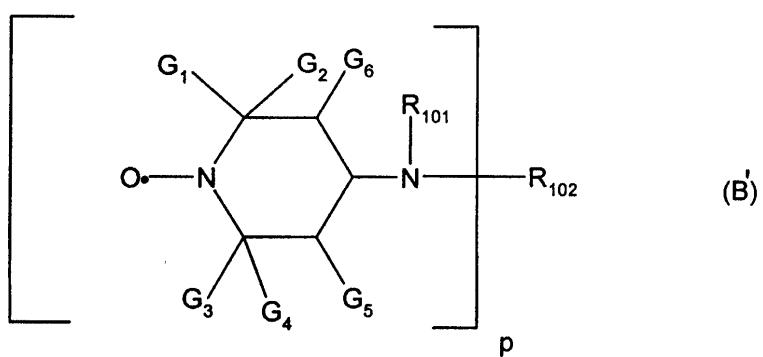
【化 2】



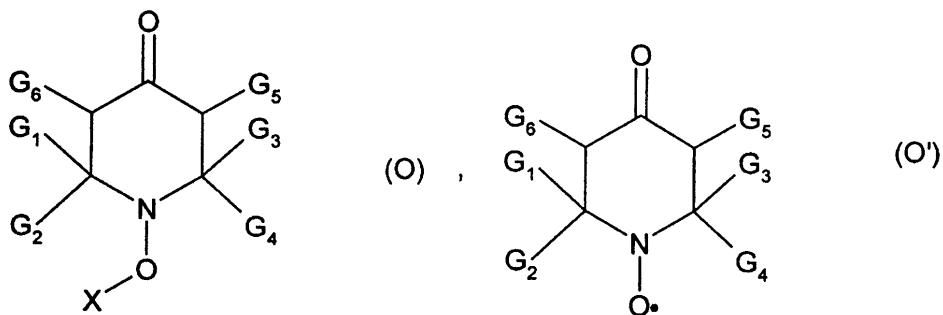
【化 3】



【化 4】



【化5】



10

[式中、

mは1であり、

Rは水素原子、中断されていないか或いは1個又はそれ以上の酸素原子により中断された炭素原子数1ないし18のアルキル基、シアノエチル基、ベンゾイル基、グリシジル基、炭素原子数2ないし18の脂肪族カルボン酸の、炭素原子数7ないし15の脂環式カルボン酸の、又は炭素原子数3ないし5の、-不飽和カルボン酸の又は炭素原子数7ないし15の芳香族カルボン酸の1価基を表し；

pは1であり；

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

R₁₀₂は、炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数5ないし7のシクロアルキル基、未置換の又はシアノ基、カルボニル基又はカルバミド基により置換された炭素原子数2ないし8のアルケニル基を表すか、又はグリシジル基、式-C₂H₅CH(OH)-Zで表されるか、又は式-CO-Z或いは-C(=O)NH-Z（式中、Zは水素原子、メチル基又はフェニル基を表す。）で表される基を表し；

G₆は水素原子を表し、及びG₅は水素原子又は炭素原子1ないし4のアルキル基を表し、G₁、G₂、G₃及びG₄はメチル基を表し；又は

G₁及びG₃はメチル基を表し、及びG₂及びG₄はエチル基又はプロピル基を表すか、又はG₁及びG₂はメチル基を表し、及びG₃及びG₄はエチル基又はプロピル基を表し；及び

Xは-C₂H₅-フェニル基、C₂H₅CH-フェニル基、(C₂H₅)₂C-フェニル基、(炭素原子数5又は6のシクロアルキル)₂CCN基、(C₂H₅)₂CCN基、-C₂H₅CH=C₂H₅基、C₂H₅CH-CH=C₂H₅基、(炭素原子数1ないし4のアルキル)CR₂₀-C(O)-フェニル基、(炭素原子数1ないし4の)アルキル-CR₂₀-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-CR₂₀-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-CR₂₀-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-CR₂₀-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-CR₂₀-C(O)-NH₂基（式中、R₂₀は水素原子又は(炭素原子1ないし4の)アルキル基を表す。)を表す。]で表されるものである；及び

第2段階：

B) 120ないし300の温度にて、A)段階のニトロキシリ末端化オリゴマー又はポリマーを、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、スチレン-ブロックコポリマー、エチレン-プロピレン-ジエン変性ゴム及びエチレンプロピレンゴム、ポリブチレン、ポリイソブチレン、ポリ-4-メチルペンテン-1からなる群より選択される熱可塑性又はエラストマー性ポリマー又はコポリマーと共に加熱し、混合し、そして反応させる段階；

20

30

40

50

ここで、前記 A) 段階のニトロキシル末端化ポリマー又はオリゴマーは、前記熱可塑性又はエラストマー性ポリマー又はコポリマーに、該熱可塑性又はエラストマー性ポリマー又はコポリマーの重量に基づいて 0 . 1 重量%ないし 5 0 重量%の量で添加される；からなる方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、第 1 の A) 段階において、安定遊離ニトロキシルラジカル又はニトロキシルエーテルの存在下、制御されたラジカル重合によりオリゴマー又はポリマーが調製され、ニトロキシル末端化オリゴマー又はポリマーを得、そして第 2 の B) 段階において、ニトロキシル - ポリマー / オリゴマー結合の開裂が起きる温度にて前記ニトロキシル末端化オリゴマー又はポリマーが熱可塑性又はエラストマー性ポリマー又はコポリマーと混合及び反応され、それにより、前記ニトロキシル末端化オリゴマー又はポリマーが前記熱可塑性又はエラストマー性ポリマーに化学的に結合するところのグラフト化 (コ) ポリマーの調製方法に関する。本発明の他の局面は、前記方法により調製されるグラフト化 / 槓型 (コ) ポリマーである。

【背景技術】

【0002】

官能性の及び / 又は改変された新規材料を得るために、存在するポリマーの化学修飾に対する活動が増加している。存在するポリマーの化学修飾は少なくとも 2 つの理由： 1 . それらは新規モノマーの調査をすることなく新規ポリマーを得る経済的で早い方法であり得る； 2 . それらは意図する新規な特性を有するポリマーを合成する唯一の方法であり得る；のために重要である。

【0003】

重要な化学修飾は、ポリマーとビニル基含有モノマー又は該ポリマー骨格にグラフト形成し得るモノマーの混合物との反応を含む、官能化されたか又は反応性のモノマーの遊離ラジカルグラフト化である。モノマー、グラフトの長さ、グラフトの数を選択することにより、ポリマー特性の調整が可能である。例えば、グラフトが十分に長いか又はグラフトの数が多い場合、修飾されたポリマーは、もとのポリマー基材の特性とは異なる真のグラフトコポリマーの特性を有し、原ポリマーの特性と組み合せる。グラフトが例えば 5 部分以下に短いか、又はグラフトの量が少ない場合、修飾されたポリマー基材の物理的及び機械的特性の殆どが保持されるであろう。それにもかかわらず、これら変化は例えば、改変された接着性及び表面特性又は他の材料との修正された相溶性挙動を生じ得る。しかしながら、モノマー構造の異なったパラメータ、グラフトの数及びグラフト化された鎖の分子量を調整することは技術的に非常に困難である。

【0004】

遊離ラジカルグラフト化の利点は、該ラジカルグラフト化反応を溶媒なしに引き起こす化学的反応器としてのバッチミキサー又はスクリュー押出機の使用によりさらに達成される。このことは例えば、G . H . Hu 他、 . , " Reactive Modifiers for Polymers " 第 1 版 , Blackie Academic & Professional an Imprint of Chapman & Hall , ロンドン 1997 , 第 1 章 , 1 ないし 97 頁において記載されている。

【0005】

遊離ラジカルグラフト化反応は、パーオキシドのような遊離ラジカル源及び例えはアクリル酸のような反応性モノマーの存在下において大抵行われる。しかしながら、パーオキシドのような遊離ラジカル源の使用は、合成及び加工 (ゲル形成、架橋、分子量低下) 中に、或いは使用中に問題を導く望ましくない副反応を引き起こすであろう。典型的には長期の熱安定性が低下され、及び / 又はポリマーは、屋外用途において、又は高温での用途においてもはや使用され得ない。

【0006】

10

20

30

40

50

モノマー グラフト化プロセスの他の不利は、溶融プロセスにおいて許容し得るモノマー数が揮発性、熱安定性及び副反応によって制限されることであり、例えば、単独重合がグラフト化反応と並行して起こり、化学結合なしに不相溶性のポリマー混合物を生じる。

さらに、成長ラジカル鎖の寿命は溶融プロセスの必要な高温によって制限されるために、従来のラジカルプロセスを介してモノマーから長鎖グラフト化構造を得ることは非常に困難であるか又は不可能に近い。

【0007】

本発明は、第1段階において、例えばニトロキシリル化合物の濃度、使用されるモノマー、反応時間（モノマー転換に関連する。）及び温度により調整され得る分子量の、ニトロキシリル末端化オリゴマー又はポリマーを調製することにより、従来技術の不利を回避する。ニトロキシリル末端化オリゴマー又はポリマーは第2段階において高分子開始剤として作用し、そして該高分子開始剤から誘導されたポリマーラジカルはエラストマー性又は熱可塑性ポリマー又はコポリマーにグラフトされる。

10

【0008】

本発明のもう1つの局面は、明確に定義された構造、例えば前もって定義された及び同様の枝分れを有する正確なグラフトコポリマーの製造である。さらに、枝分れの数は熱可塑性又はエラストマー性ポリマーに添加されたニトロキシリル末端化オリゴマー／ポリマー量により簡単に制御され得る。さらに、モノマー又はモノマーの組合せは、従来のラジカル重合プロセスにおいては入手し得ないグラフト構造及びまたブロックコポリマー構造として入手し得る。

20

【0009】

ニトロキシリル末端化オリゴマー／ポリマーの調製方法は、当業者に既知である。

【0010】

例えば、Solomon他による1986年4月8日発行の米国特許出願公開第4581429号明細書は、ポリマー鎖の成長を制御して短鎖又はオリゴマー性ホモポリマー及びコポリマーを製造する遊離ラジカル重合プロセスを開示している。該方法は、式中、Xは不飽和モノマーを重合し得る遊離ラジカル種を表し、そしてラジカルR'R" N-O-は成長オリゴマー／ポリマーを停止させるところの式（一部）R'R" N-O-Xを有する開始剤を使用する。

30

【0011】

Georges他による1994年6月21日発行の米国特許第5322912号明細書は、ニトロキシリラジカルにより末端化されたホモポリマー及びブロックコポリマーの合成のために、遊離ラジカル開始剤、重合性モノマー化合物及び基本構造R'R" N-O-で表される安定遊離ラジカル剤を使用する重合プロセスを開示している。

さらに最近、他のニトロキシリラジカル及びニトロキシリエーテルが記載されている。

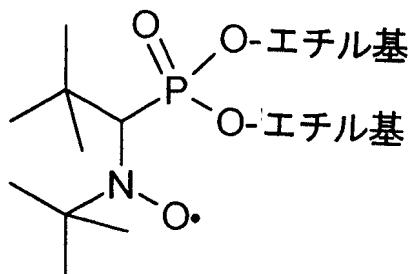
国際公開第98/13392号パンフレットは例えば、対称的な置換パターンを有し、そしてNOガスから又はニトロソ化合物から誘導される開鎖アルコキシアミン化合物を記載している。

【0012】

国際公開第96/24620号パンフレットは、例えば

40

【化1】



のような非常に特定の安定遊離ラジカル剤が使用される重合方法を記載している。

【0013】

国際公開第98/30601号パンフレットは、イミダゾリジノンに基づいた特定のニトロキシルを開示している。

【0014】

国際公開第98/44008号パンフレットはモルホリノン、ピペラジノン及びピペラジンジオノンに基づいた特定のニトロキシルを開示している。

【0015】

これら従来のニトロキシルラジカル及びニトロキシルエーテルは、すべて本方法に適している。

【非特許文献1】G.H.Huら、『Reactive Modifiers for Polymers』第1版、Blackie Academic & Hall、ロンドン 1997、第1章、1ないし97頁

【特許文献1】米国特許出願公開第4581429号明細書

【特許文献2】米国特許第522912号明細書

【特許文献3】国際公開第98/13392号パンフレット

【特許文献4】国際公開第96/24620号パンフレット

【特許文献5】国際公開第98/30601号パンフレット

【特許文献6】国際公開第98/44008号パンフレット

【発明の開示】

【0016】

本方法は、グラフト化された熱可塑性又はエラストマー性ポリマー又はコポリマーの調製方法であって、該方法は、第1段階：

A) a 1) ニトロキシルエーテル $R' R'' N - O - X$ (式中、Xは、O-X結合の開裂が起こり、及びラジカル $X\cdot$ が形成されて重合を開始し得るように選択される。) の存在下；又は

a 2) ニトロキシルラジカル $R' R'' N - O\cdot$ 及び重合を開始し得る遊離ラジカル開始剤の存在下；

における、エチレン性不飽和モノマーの制御された遊離ラジカル重合によるニトロキシル末端化オリゴマー又はポリマーの調製；及び

第2段階：

B) 120ないし300の温度にて、A)段階のニトロキシル末端化オリゴマー又はポリマーを、熱可塑性又はエラストマー性ポリマー又はコポリマーと共に加熱し、混合し、そして反応させること

からなる方法に関する。

【0017】

例えは第2のB)段階は、150ないし300の温度にてA)段階のニトロキシル末端化オリゴマー又はポリマーを溶融状態にある熱可塑性又はエラストマー性ポリマー又

10

20

30

40

50

はコポリマーと共に加熱し、混合し、及び反応させることからなる。

【0018】

適切な熱可塑性又はエラストマー性ポリマー及びコポリマーを以下に記載する。

【0019】

1. モノオレフィン及びジオレフィンのポリマー、例えばポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリブテ-1-エン、ポリ-4-メチルペンテ-1-エン、ポリビニルシクロヘキサン、ポリイソブレン又はポリブタジエン、並びにシクロオレフィン、例えばシクロペンテン又はノルボルネンのポリマー、ポリエチレン（所望により架橋され得る）、例えば高密度ポリエチレン（H D P E）、高密度及び高分子量ポリエチレン（H D P E - H M W）、高密度及び超高分子量ポリエチレン（H D P E - U H M W）、中密度ポリエチレン（M D P E）、低密度ポリエチレン（L D P E）、線状低密度ポリエチレン（L L D P E）、（V L D P E）及び（U L D P E）である。
10

【0020】

ポリオレフィン、すなわち前の段落において例示したモノオレフィンのポリマー、例えばポリエチレン及びポリプロピレンは、異なる方法によりそしてとりわけ以下の方法により調製され得る：

a) ラジカル重合（通常は高圧下及び高温において）。

b) 周期表のI V b、V b、VI b又はV I I I 群の金属の一つ又はそれ以上を通常含む触媒を使用した触媒重合。これらの金属は通常、一つ又はそれ以上の配位子、典型的には - 又は - 配位し得るオキシド、ハロゲン化物、アルコレート、エステル、エーテル、アミン、アルキル、アルケニル及び / 又はアリールを有する。これらの金属錯体は遊離形態であるか、又は基材に、典型的には活性化塩化マグネシウム、チタン（I I I）クロリド、アルミナ又は酸化ケイ素に固定され得る。これらの触媒は、重合媒体中に可溶又は不溶であり得る。該触媒は重合においてそのまま使用され得、又は他の活性化剤、典型的には金属アルキル、金属ヒドリド、金属アルキルハライド、金属アルキルオキシド又は金属アルキルオキサンであって、該金属が周期表のI a、I I a及び / 又はI I I a群の元素であるものが使用され得る。活性化剤は、他のエステル、エーテル、アミン又はシリルエーテル基で都合良く変性され得る。これらの触媒系は大抵、フィリップス、スタンダード・オイル・インディアナ、チグラー（ - ナッタ）、T N Z（デュポン）、メタロセン又はシングルサイト触媒（S S C）と命名される。
20
30

【0021】

2. 1) で言及されたポリマーの混合物、例えばポリプロピレンとポリイソブチレン、ポリプロピレンとポリエチレン（例えば、P P / H D P E、P P / L D P E）の混合物、及び異なる型のポリエチレンの混合物（例えば、L D P E / H D P E）。

【0022】

3. モノオレフィン及びジオレフィンの互いの又は他のビニルモノマーとのコポリマー、例えばエチレン / プロピレンコポリマー、線状低密度ポリエチレン（L L D P E）及びその低密度ポリエチレン（L D P E）との混合物、プロピレン / ブテ-1-エンコポリマー、プロピレン / イソブチレンコポリマー、エチレン / ブテ-1-エンコポリマー、エチレン / ヘキセンコポリマー、エチレン / メチルベンテンコポリマー、エチレン / ヘプテンコポリマー、エチレン / オクテンコポリマー、エチレン / ビニルシクロヘキサンコポリマー、エチレン / シクロオレフィンコポリマー（例えば、エチレン / ノルボルネン様C O C）、1 - オレフィンがその場で生成されるエチレン / 1 - オレフィンコポリマー；プロピレン / ブタジエンコポリマー、イソブチレン / イソブレンコポリマー、エチレン / ビニルシクロヘキセンコポリマー、エチレン / アルキルアクリレートコポリマー、エチレン / アルキルメタクリレートコポリマー、エチレン / 酢酸ビニルコポリマー又はエチレン / アクリル酸コポリマー及びそれらの塩（アイオノマー）並びにエチレンとプロピレン及びヘキサジエン、ジシクロペンタジエン又はエチリデン - ノルボルネンのようなジエンとのターポリマー；及びそのようなコポリマーの互いの及び 1) で上述したポリマーとの混合物、例えばポリプロピレン / エチレン - プロピレンコポリマー、L D P E / エチレン - 酢酸ビ
40
50

ニルコポリマー(EVA)、LDPE / エチレン - アクリル酸コポリマー(EAA)、LLDPE / EVA、LLDPE / EAA 及び交互の又はランダムのポリアルキレン / 一酸化炭素コポリマー及びそれらの他のポリマー、例えばポリアミドとの混合物。

【 0023 】

4 . 水素化変性物(例えば粘着付与剤) を含む炭化水素樹脂(例えば炭素原子数 5 ないし 9) 及びポリアルキレン及びデンプンの混合物。

1 .) ないし 4 .) のホモポリマー及びコポリマーは、シンジオタクチック、アイソタクチック、ヘミ - アイソタクチック又はアタクチックを含むいずれの立体構造をも有し ; アタクチックポリマーが好ましい。ステレオブロックポリマーがまた含まれる。

【 0024 】

5 . ポリスチレン、ポリ(p - メチルスチレン) 、ポリ(- メチルスチレン) 。

【 0025 】

6 . スチレン、 - メチルスチレン、ビニルトルエンの全ての異性体、とりわけ p - ビニルトルエン、エチルスチレン、プロピルスチレン、ビニルビフェニル、ビニルナフタレン、及びビニルアントラセンの全ての異性体、及びそれらの混合物を含む芳香族ビニルモノマーから誘導された芳香族ホモポリマー及びコポリマー。ホモポリマー及びコポリマーはシンジオタクチック、アイソタクチック、ヘミ - アイソタクチック又はアタクチックを含むいずれの立体構造をも有し ; アタクチックポリマーが好ましい。ステレオブロックポリマーがまた含まれる。

【 0026 】

6 a . エチレン、プロピレン、ジエン、ニトリル、酸、マレイイン酸無水物、マレイミド、酢酸ビニル及び塩化ビニル又はアクリル誘導体及びその混合物から選択された上述された芳香族ビニルモノマー及びコモノマーを含むコポリマー、例えば、スチレン / ブタジエン、スチレン / アクリロニトリル、スチレン / エチレン(共重合体) 、スチレン / アルキルメタクリレート、スチレン / ブタジエン / アルキルアクリレート、スチレン / ブタジエン / アルキルメタクリレート、スチレン / マレイイン酸無水物、スチレン / アクリロニトリル / メチルアクリレート ; スチレンコポリマー及び他のポリマー、例えばポリアクリレート、ジエンポリマー又はエチレン / プロピレン / ジエンターポリマーの高耐衝撃性の混合物 ; 及びスチレン / ブタジエン / スチレン、スチレン / イソブレン / スチレン、スチレン / エチレン / ブチレン / スチレン又はスチレン / エチレン / プロピレン / スチレンのようなスチレンのブロックコポリマー。

【 0027 】

6 b . 6 .) で言及されたポリマーの水素化から誘導された水素化芳香族ポリマー、とりわけアタクチックポリスチレンを水素化することにより調製されるポリシクロヘキシリエチレン(PCH-E) を含み、それはしばしばポリビニルシクロヘキサン(PVCH) として言及される。

【 0028 】

6 c . 6 a .) で言及されたポリマーの水素化から誘導された水素化芳香族ポリマー。ホモポリマー及びコポリマーはシンジオタクチック、アイソタクチック、ヘミ - アイソタクチック又はアタクチックを含むいずれの立体構造をも有し ; アタクチックポリマーが好ましい。ステレオブロックポリマーがまた含まれる。

【 0029 】

7 . スチレン又は - メチルスチレンのような芳香族ビニルモノマーのグラフトコポリマー、例えばポリブタジエンにスチレン、ポリブタジエン - スチレン又はポリブタジエン - アクリロニトリルコポリマーにスチレン ; ポリブタジエンにスチレン及びアクリロニトリル(又はメタクリロニトリル) ; ポリブタジエンにスチレン、アクリロニトリル及びメチルメタクリレート ; ポリブタジエンにスチレン及びマレイイン酸無水物 ; ポリブタジエンにスチレン、アクリロニトリル及びマレイイン酸無水物又はマレイミド ; ポリブタジエンにスチレン及びマレイミド ; ポリブタジエンにスチレン及びアルキルアクリレート又はメタクリレート ; エチレン / プロピレン / ジエンターポリマーにスチレン及びアクリロニトリ

10

20

30

40

50

ル；ポリアルキルアクリレート又はポリアルキルメタクリレートにスチレン及びアクリロニトリル；アクリレート／ブタジエンコポリマーにスチレン及びアクリロニトリル、並びにそれらの 6) に列挙されたコポリマーとの混合物、例えば A B S 、 M B S 、 A S A 又は A E S ポリマーとして既知であるコポリマー混合物。

【 0 0 3 0 】

8 . ポリクロロブレン、塩化ゴム、イソブチレン - イソブレンの塩化及び臭化コポリマー（ハロブチルゴム）、塩化又はスルホ塩化ポリエチレン、エチレン及び塩化工エチレンのコポリマー、エピクロロヒドリンホモ - 及びコポリマー、とりわけハロゲン原子含有ビニル化合物のポリマー、例えばポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン並びに塩化ビニル / 塩化ビニリデン、塩化ビニル / 酢酸ビニル又は塩化ビニリデン / 酢酸ビニルコポリマーのようなそれらのコポリマーのようなハロゲン原子含有ポリマー。

10

【 0 0 3 1 】

9 . , - 不飽和酸から誘導されたポリマー及びポリアクリレート及びポリメタクリレートのようなその誘導体；ブチルアクリレートで耐衝撃改善されたポリメチルメタクリレート、ポリアクリルアミド及びポリアクリロニトリル。

【 0 0 3 2 】

10 . 9) で言及されたモノマーの互いの又は他の不飽和モノマーとのコポリマー、例えばアクリロニトリル / ブタジエンコポリマー、アクリロニトリル / アルキルアクリレートコポリマー、アクリロニトリル / アルコキシアルキルアクリレート又はアクリロニトリル / ビニルハライドコポリマー又はアクリロニトリル / アルキルメタクリレート / ブタジエンターポリマー。

20

【 0 0 3 3 】

11 . 不飽和アルコール及びアミンから誘導されたポリマー又はそれらのアシル誘導体又はアセタール、例えばポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルステアレート、ポリビニルベンゾエート、ポリビニルマレート、ポリビニルブチラール、ポリアリルフタレート又はポリアリルメラミン；並びに上の 1) で言及されたオレフィンとそれらのコポリマー。

【 0 0 3 4 】

12 . ポリアルキレングリコール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド又はビスグリシジルエーテルとそれらのコポリマーのような環式エーテルのホモポリマー及びコポリマー。

30

【 0 0 3 5 】

13 . ポリオキシメチレンのようなポリアセタール及びコモノマーとしてエチレンオキシドを含むポリオキシメチレン；熱可塑性ポリウレタン、アクリレートまたは M B S で変性されたポリアセタール。

【 0 0 3 6 】

14 . ポリフェニレンオキシド及びスルフィド、及びポリフェニレンオキシドとスチレンポリマー又はポリアミドとの混合物。

【 0 0 3 7 】

15 . 一方はヒドロキシル末端化されたポリエーテル、ポリエステル及びポリブタジエンと、他方は脂肪族又は芳香族のポリイソシアナートから誘導されたポリウレタン、並びにそれらの前駆体。

40

【 0 0 3 8 】

16 . ジアミシとジカルボン酸から及び / 又はアミノカルボン酸又は対応するラクタムから誘導されたポリアミド及びコポリアミド、例えばポリアミド 4 、ポリアミド 6 、ポリアミド 6 / 6 、 6 / 10 、 6 / 9 、 6 / 12 、 4 / 6 、 12 / 12 、ポリアミド 11 、ポリアミド 12 、 m - キシレンジアミン及びアジピン酸から開始した芳香族ポリアミド；ヘキサメチレンジアミン及びイソフタル酸及び / 又はテレフタル酸から及び変性剤としてのエラストマーを用いて又は用いずに調製されたポリアミド、例えばポリ - 2 , 4 , 4 - T

50

リメチルヘキサメチレンテレタルアミド又はポリ - m - フェニレンイソフタルアミド：及び上述されたポリアミドとポリオレフィン、オレフィンコポリマー、アイオノマー又は化学的に結合されたか又はグラフトされたエラストマーとのブロックコポリマー；又は例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール又はポリテトラメチレングリコールのようなポリエーテルとのブロックコポリマー；ならびに E P D M 又は A B S で変性されたポリアミド又はコポリアミド；及び加工の間に縮合されたポリアミド（ R I M ポリアミド系）。

【 0 0 3 9 】

17. ポリ尿素、ポリイミド、ボリアミド - イミド、ポリエーテルイミド、ポリエステルイミド、ポリヒダントイン及びポリベンズイミダゾール。 10

【 0 0 4 0 】

18. ジカルボン酸とジアルコールから及び / 又はヒドロキシカルボン酸又は対応するラクトンから誘導されたポリエステル、例えばポリエチレンテレファレート、ポリブチレンテレファレート、ポリ - 1 , 4 - ジメチロールシクロヘキサンテレファレート、ボリアルキレンナフタレート（ P A N ）及びポリヒドロキシベンゾエート、並びにヒドロキシリ末端化ポリエーテルから誘導されたブロックポリエーテルエステル；及びまたポリカーボネート又は M B S で変性されたポリエステル。

【 0 0 4 1 】

19. ポリカーボネート及びポリエステルカーボネート。

【 0 0 4 2 】

20. ポリケトン。 20

【 0 0 4 3 】

21. ポリスルホン、ポリエーテルスルホン及びポリエーテルケトン。

【 0 0 4 4 】

22. 前述されたポリマーのブレンド（ポリブレンド）、例えば P P / E P D M 、ボリアミド / E P D M 又は A B S 、 P V C / E V A 、 P V C / A B S 、 P V C / M B S 、 P C / A B S 、 P B T P / A B S 、 P C / A S A 、 P C / P B T 、 P V C / C P E 、 P V C / アクリレート、 P O M / 熱可塑性 P U R 、 P C / 熱可塑性 P U R 、 P O M / アクリレート、 P O M / M B S 、 P P O / H I P S 、 P P O / P A 6 . 6 及びコポリマー、 P A / H D P E 、 P A / P P 、 P A / P P O 、 P B T / P C / A B S 又は P B T / P E T / P C 。 30

【 0 0 4 5 】

好ましくは、熱可塑性又はエラストマー性ポリマー又はコポリマーは、ポリオレフィン及びそのコポリマー、ポリスチレン及びそのブロック又はグラフトコポリマー並びに 1 , 3 - ジエンから誘導されたポリマー又はコポリマーからなる群より選択される。

【 0 0 4 6 】

より好ましくは、熱可塑性又はエラストマー性ポリマー又はコポリマーは、低密度ポリエチレン（ L D P E 、 L L D P E ）、高密度ポリエチレン（ H D P E ）、ポリプロピレン（ P P ）、ポリスチレン（ P S ）、スチレン - ブロックコポリマー（ S I (S) 、 S I 、 S B (S) ）、 A B S 、 A S A ）、エチレン - プロピレン - ジエン変性ゴム（ E P D M 、 E P M ）及びエチレンプロピレンゴム（ E P R ）、ポリブチレン（ P B ）、ポリイソブチレン（ P I B ）、ポリ - 4 - メチルペンテン - 1 (P M P) からなる群より選択される。 40

【 0 0 4 7 】

本発明の特異的な態様において、熱可塑性又はエラストマー性ポリマー又はコポリマーは不飽和結合を含む。

【 0 0 4 8 】

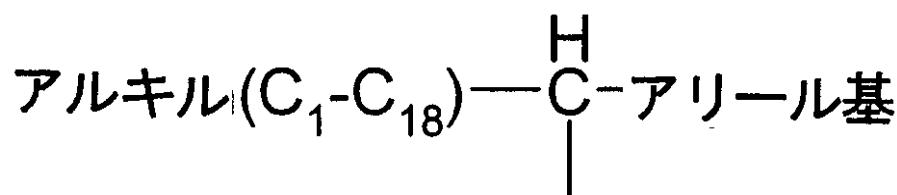
典型的に、 X は、

【化 2】

 $-\text{CH}_2\text{-アリール基}$

【化 3】

10



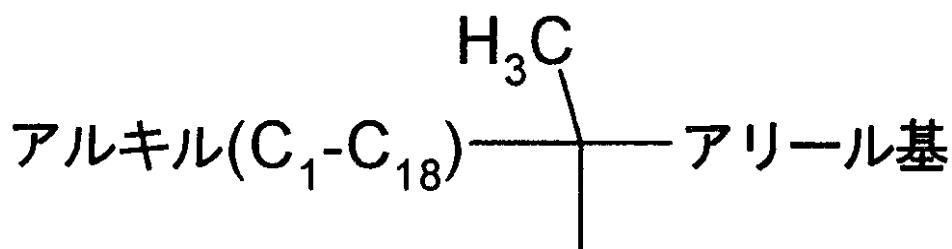
20

【化 4】

 $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-アリール基}$

30

【化 5】

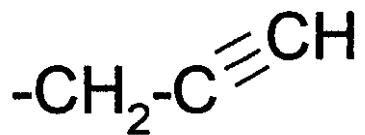


40

(炭素原子数 5 又は 6 のシクロアルキル) $_{2}\text{C C N}$ 、(炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル) $_{2}\text{C C N}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH=CH}_2$ 、(炭素原子数 1 ないし 12 の)アルキル- C R_{20} - $\text{C}(\text{O})$ -(炭素原子数 1 ないし 12 の)アルキル基、(炭素原子数 1 ないし 12 の)アルキル- C R_{20} - $\text{C}(\text{O})$ -(炭素原子数 6 ないし 10 の)アリール基、(炭素原子数 1 ないし 12 の)アルキル- C R_{20} - $\text{C}(\text{O})$ -(炭素原子数 1 ないし 12 の)アルコキシ基、(炭素原子数 1 ないし 12 の)アルキル- C R_{20} - $\text{C}(\text{O})$ -フェノキシ基、(炭素原子数 1 ないし 12 の)アルキル- C R_{20} - $\text{C}(\text{O})$ -N-ジ(炭素原子数 1 ないし 12 の)アルキル基、(炭素原子数 1 ないし 12 の)アルキル- C R_{20} -CO-NH(炭素原子数 1 ないし 12 の)アルキル基、(炭素原子数 1 ないし 12 の)アルキル- C R_{20} -C

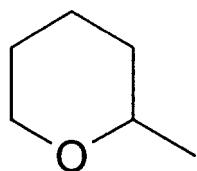
50

O - N H₂、 - C H₂ C H = C H - C H₃、 - C H₂ - C (C H₃) = C H₂、 - C H₂ C H = C H - フェニル基、
 【化 6】



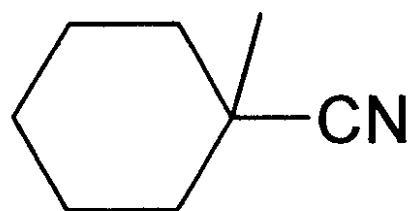
10

3 - シクロヘキセニル基、3 - シクロペンテニル基、
 【化 7】



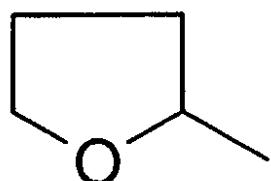
【化 8】

20



【化 9】

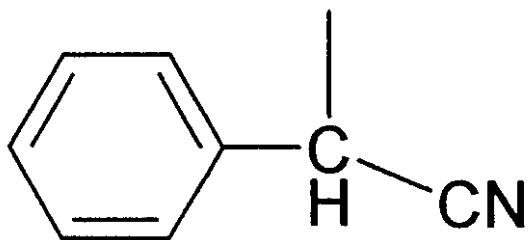
30



又は

40

【化 10】



10

(式中、

R_{20} は水素原子又は炭素原子数1ないし12のアルキル基を表し；
アルキル基は未置換の又は1個又はそれ以上の-OH、-COOH又は-C(O)R₂₀基により置換されており；及び

アリール基は、未置換の又は炭素原子数1ないし12のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数1ないし12のアルコキシ基、炭素原子数1ないし12のアルキルカルボニル基、グリシジルオキシ基、OH、-COOH又は-COO(炭素原子数1ないし12の)アルキル基により置換されたフェニル基又はナフチル基を表す。)からなる群より選択される。

【0049】

本発明に適したニトロキシリエーテル及びニトロキシリラジカルは、米国特許出願公開第581429号明細書又は欧州特許出願公開第621878号明細書から主として既知である。特に有益なのは、国際公開第98/13392号パンフレット、国際公開第99/03894号パンフレット及び国際公開第00/07981号パンフレットに記載される開鎖化合物、国際公開第99/67298号パンフレット、英国特許第2335190号明細書及び英国特許第2361235号明細書に記載されるピペリジン誘導体、或いは英国特許第2342649号明細書及び国際公開第96/24620号パンフレットに記載されるヘテロ環式化合物である。最近では、他のニトロキシリラジカル及びニトロキシリエーテルが、国際公開第02/48205号パンフレット、国際公開第02/48109号パンフレット及び国際公開第02/100831号パンフレットに記載される。

また適切なのは、Hawker他, Chem. Commun., 2001, 823ないし824頁に記載される化合物である。

【0050】

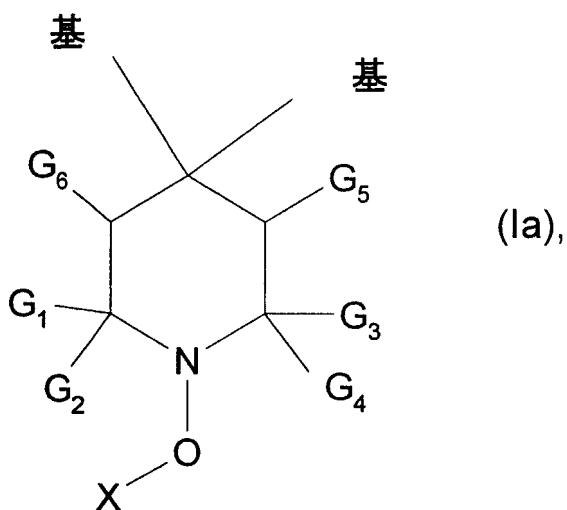
幾つかの化合物が商業上入手であるか、又は上述の文献にしたがって調製され得る。

【0051】

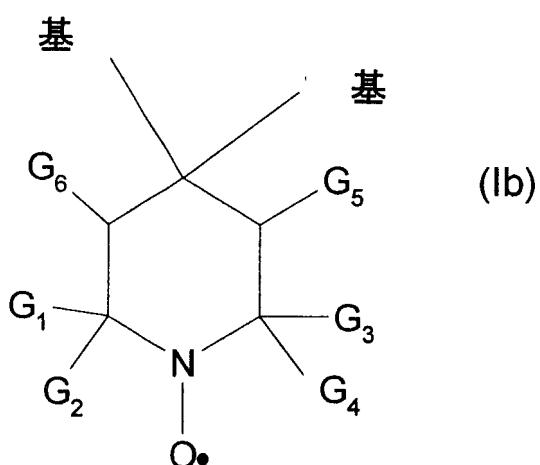
本発明の特異的な態様において、ニトロキシリエーテル又はニトロキシリラジカルは、式(Ia)又は(Ib)

40

【化11】



【化12】



(式中、

G_1 、 G_2 、 G_3 、 G_4 は独立して炭素原子数1ないし6のアルキル基を表すか、又は G_1 と G_2 又は G_3 と G_4 、又は G_1 と G_2 と G_3 と G_4 が一緒に炭素原子数5ないし12のシクロアルキル基を形成し；

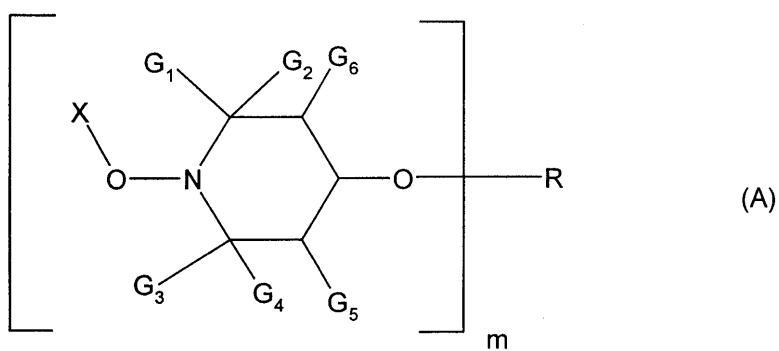
G_5 、 G_6 は独立してH、炭素原子数1ないし18のアルキル基、フェニル基、ナフチル基又は基C=O或は炭素原子数1ないし18のアルキル基を表す。)

で表される構造要素を含む。

【0052】

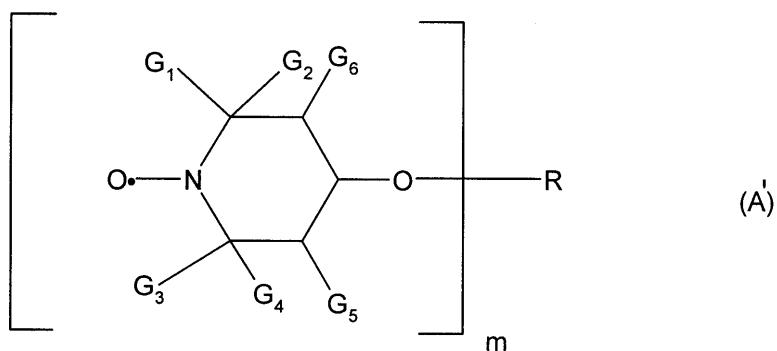
本発明の一態様において、成分a1)及びa2)は、式A、A'、B、B'又はO、O'

【化 1 3】



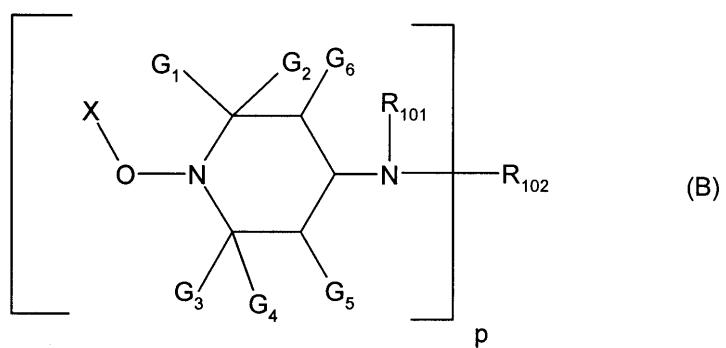
10

【化 1 4】



20

【化 1 5】

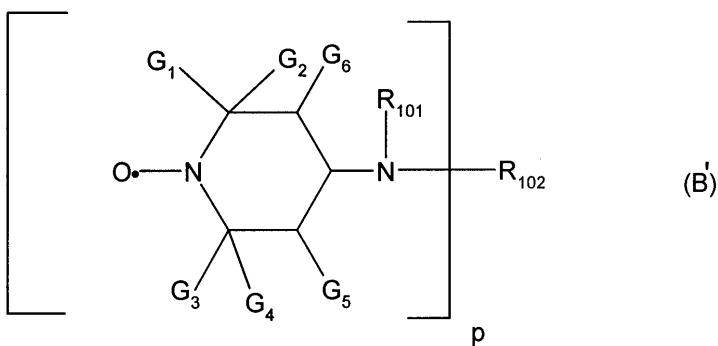


30

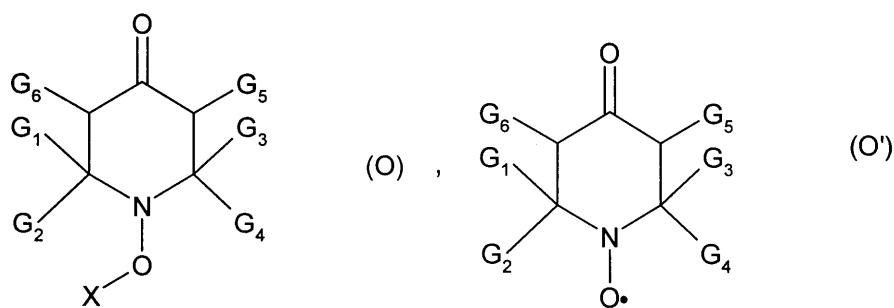
、

40

【化16】



【化17】



[式中、

G_1 、 G_2 、 G_3 及び G_4 は独立して炭素原子数1ないし4のアルキル基を表すか、或いは G_1 と G_2 が一緒に及び G_3 と G_4 が一緒に、又は G_1 と G_2 が一緒に又は G_3 と G_4 が一緒にペンタメチレン基を表し；

G_5 及び G_6 は独立して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；

m は1、2、3又は4であり、

m が1である場合、 R は、水素原子、中断されていない炭素原子数1ないし18のアルキル基又は1個又はそれ以上の酸素原子により中断された炭素原子数2ないし18のアルキル基、シアノエチル基、ベンゾイル基、グリシジル基、炭素原子数2ないし18の脂肪族カルボン酸の、炭素原子数7ないし15の脂環式カルボン酸の、又は炭素原子数3ないし5の、-不飽和カルボン酸の、又は炭素原子数7ないし15の芳香族カルボン酸の1価基を表し、前記各々のカルボン酸は、1ないし3個の- COOZ_{12} 基（式中、 Z_{12} はH、炭素原子数1ないし20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5ないし7のシクロアルキル基、フェニル基又はベンジル基を表す。）により脂肪族、脂環式又は芳香族部分において置換され得；又は

R は、カルバミン酸又はリン原子含有酸の1価基又は1価シリル基を表し；

m が2である場合、 R は、炭素原子数2ないし12のアルキレン基、炭素原子数4ないし12のアルケニレン基、キシリレン基、炭素原子数2ないし36の脂肪族ジカルボン酸の、又は炭素原子数8ないし14の脂環式又は芳香族ジカルボン酸の、又は炭素原子数8ないし14の脂肪族、脂環式又は芳香族ジカルバミン酸の2価基を表し、前記各々のジカルボン酸は、1又は2個の- COOZ_{12} 基により脂肪族、脂環式又は芳香族部分において置換されていてもよく；又は

R は、リン原子含有酸の2価基又は2価シリル基を表し；

m が3である場合、 R は、- COOZ_{12} により脂肪族、脂環式又は芳香族部分において置換されていてもよい脂肪族、脂環式又は芳香族トリカルボン酸の、芳香族トリカルバミ

40

50

ン酸の、又はリン原子含有酸の3価基を表すか、又は3価シリル基を表し、
mが4である場合、Rは、脂肪族、脂環式又は芳香族テトラカルボン酸の4価基を表し；

pは1、2又は3であり、

R₁₀₁は、炭素原子数1ないし12のアルキル基、炭素原子数5ないし7のシクロアルキル基、炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基、炭素原子数2ないし18のアルカノイル基、炭素原子数3ないし5のアルケノイル基又はベンゾイル基を表し；

pが1である場合、

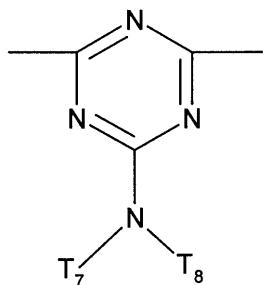
R₁₀₂は、炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数5ないし7のシクロアルキル基、未置換の又はシアノ基、カルボニル基又はカルバミド基により置換された炭素原子数2ないし8のアルケニル基を表すか、又はグリシジル基、式-C₂H₂CH(OH)-Zで表されるか、又は式-CO-Z或いは-CO NH-Z(式中、Zは水素原子、メチル基又はフェニル基を表す。)で表される基を表し；又は

pが2である場合、

R₁₀₂は、炭素原子数2ないし12のアルキレン基、炭素原子数6ないし12のアリレン基、キシリレン基、-C₂H₂CH(OH)CH₂-O-B-O-CH₂CH(OH)CH₂-基(式中、Bは、炭素原子数2ないし10のアルキレン基、炭素原子数6ないし15のアリーレン基又は炭素原子数6ないし12のシクロアルキレン基を表す。)を表し；或いは、R₁₀₁がアルカノイル基、アルケノイル基又はベンゾイル基でない場合、R₁₀₂はまた、脂肪族、脂環式又は芳香族ジカルボン酸或いはジカルバミン酸の2価アシル基であり得、又は基-CO-であり得；又はpが1である場合、R₁₀₁及びR₁₀₂は一緒に脂肪族又は芳香族1,2-又は1,3-ジカルボン酸の環状アシル基であり得；又は

R₁₀₂は基

【化18】



(式中、T₇及びT₈は独立して水素原子、炭素原子数1ないし18のアルキル基を表すか、又はT₇及びT₈は一緒に炭素原子数4ないし6のアルキレン基又は3-オキサペンタメチレン基を表す。)を表し；

pが3である場合、

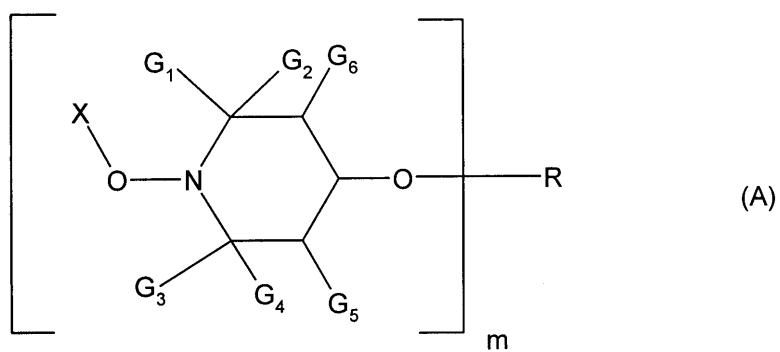
R₁₀₂は2,4,6-トリアジニル基を表し；及び

Xは上記で定義されたとおりである。] 40
で表されるものである。

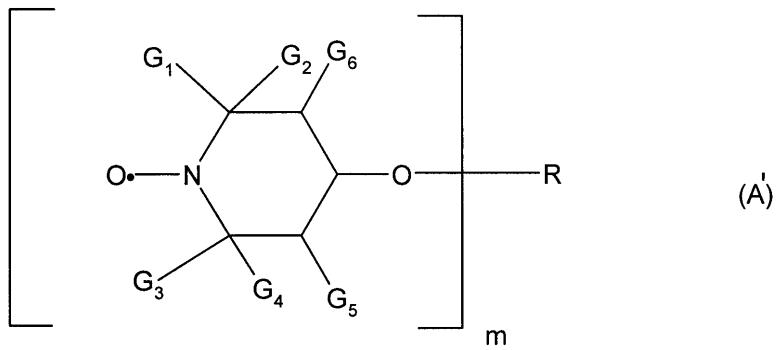
【0053】

好ましくは成分a1)及びa2)は、式A、A'、B、B'又はO、O'

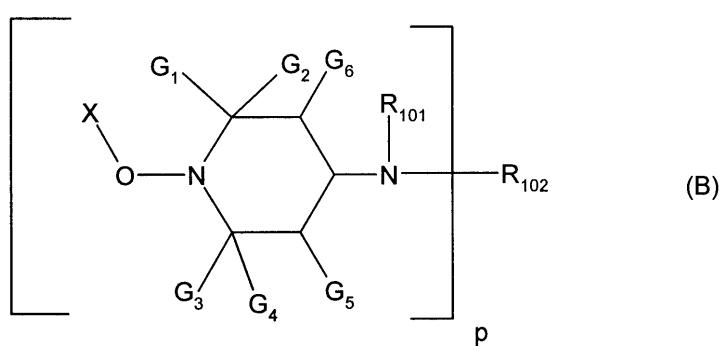
【化 19】



【化 20】

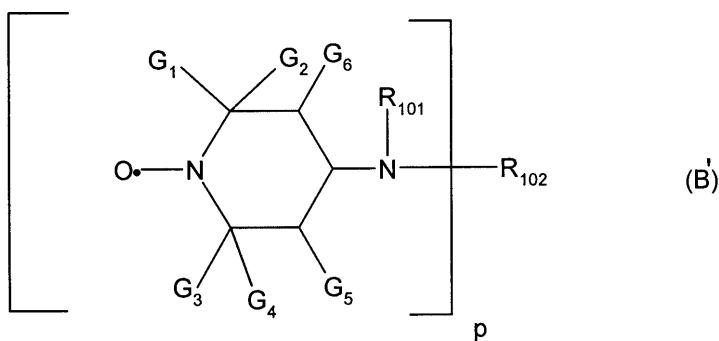


【化 21】

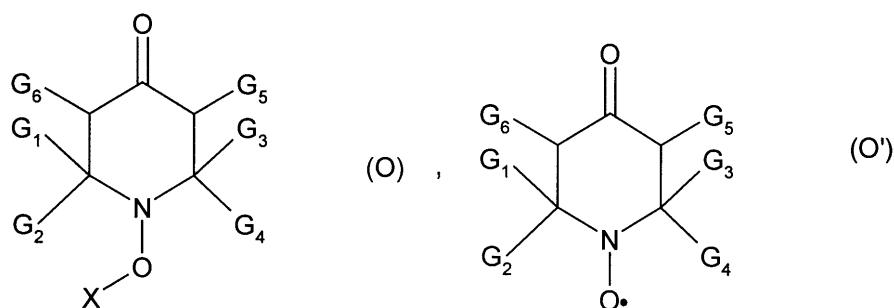


40

【化22】



【化23】



[式中、

mは1であり、

Rは水素原子、中断されていないか或いは1個又はそれ以上の酸素原子により中断された炭素原子数1ないし18のアルキル基、シアノエチル基、ベンゾイル基、グリシジル基、炭素原子数2ないし18の脂肪族カルボン酸の、炭素原子数7ないし15の脂環式カルボン酸の、又は炭素原子数3ないし5の，-不飽和カルボン酸の又は炭素原子数7ないし15の芳香族カルボン酸の1価基を表し；

pは1であり；

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

R_{102} は、炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数5ないし7のシクロアルキル基、未置換の又はシアノ基、カルボニル基又はカルバミド基により置換された炭素原子数2ないし8のアルケニル基を表すか、又はグリシジル基、式 $-CH_2CH(OH)-Z$ で表されるか、又は式 $-CO-Z$ 或いは $-CONH-Z$ （式中、Zは水素原子、メチル基又はフェニル基を表す。）で表される基を表し；

G_6 は水素原子を表し、及び G_5 は水素原子又は炭素原子数1ないし4のアルキル基を表し、

G_1 、 G_2 、 G_3 及び G_4 はメチル基を表し；又は

G_1 及び G_3 はメチル基を表し、及び G_2 及び G_4 はエチル基又はプロピル基を表すか、又は G_1 及び G_2 はメチル基を表し、及び G_3 及び G_4 はエチル基又はプロピル基を表し；及び

Xは $-CH_2-$ 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又は6のシクロアルキル） $_2CCN$ 基、 $(CH_3)_2CCCN$ 基、 $-CH_2CH=CH_2$ 基、 $CH_3CH-CH=CH_2$ 基、（炭素原子数1ないし4のアルキル） $CR_{20}-C(O)-$ フェニル基、（炭素原子数1ないし4の）アルキル- $CR_{20}-C(O)-$ （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 - C R₂₀ - 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 - C R₂₀ - 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 - C R₂₀ - 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 - C R₂₀ - C (O) - NH₂ 基 (式中、R₂₀ は水素原子又は (炭素原子数 1 ないし 4 の) アルキル基を表す。) を表す。] で表されるものである。

【 0054 】

特に好ましい方法において、G₂ 及び G₄ がエチル基を表し、G₁ 及び G₃ がメチル基を表し、G₆ が水素原子を表し、及び G₅ がメチル基を表す。 10

【 0055 】

種々の置換基におけるアルキル基は直鎖又は枝分れであってもよい。炭素原子数 1 ないし 20 のアルキル基の例は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、2 - ブチル基、イソブチル基、t - ブチル基、ペンチル基、2 - ペンチル基、ヘキシリル基、ヘプチル基、オクチル基、2 - エチルヘキシリル基、t - オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基及びオクタデシル基である。

【 0056 】

炭素原子数 3 ないし 18 のアルケニル基は、例えばプロペニル基、2 - プテニル基、3 - プテニル基、イソブテニル基、n - 2 , 4 - ペンタジエニル基、3 - メチル - 2 - プテニル基、n - 2 - オクテニル基、n - 2 - ドデセニル基、イソドデセニル基、オレイル基、n - 2 - オクタデセニル基又は n - 4 - オクタデセニル基のような直鎖又は枝分れ基である。 20

【 0057 】

少なくとも 1 個の O 原子により中断された炭素原子数 2 ないし 18 のアルキル基は例えば、- C H₂ - C H₂ - O - C H₂ - C H₃、- C H₂ - C H₂ - O - C H₃ 又は - C H₂ - C H₂ - O - C H₂ - C H₂ - O - C H₂ - C H₃ である。それは好ましくはポリエチレンゲリコールから誘導される。一般式は - ((C H₂)_a - O)_b - H / C H₃ (式中、a は 1 ないし 6 の数であり、そして b は 2 ないし 10 の数である。) で表される。 30

【 0058 】

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

【 0059 】

炭素原子数 6 ないし 10 のアリール基は例えば、フェニル基又はナフチル基であるが、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル置換されたフェニル基、炭素原子数 1 ないし 4 のアルコキシ置換されたフェニル基、ヒドロキシ基、ハロゲン又はニトロ置換されたフェニル基もまた含まれる。

【 0060 】

アルキル置換されたフェニル基の例は、エチルベンゼン、トルエン、キシレン及びその異性体、メシチレン又はイソプロピルベンゼンである。ハロゲン置換されたフェニル基は例えば、ジクロロベンゼン又はプロモトルエンである。炭素原子数 6 ないし 12 のアリーレン基の例は上記から誘導され得る。 40

【 0061 】

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

【 0062 】

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

【 0063 】

R がカルボン酸の 1 値基である場合、R は例えば酢酸、カプロン酸、ステアリン酸、アクリル酸、メタクリル酸、安息香酸又は - (3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシ-フェニル) - プロピオン酸基である。

【0064】

R が 1 値シリル基である場合、Z₁₂ は例えば、式 - (C_jH_{2j}) - Si(Z')₂Z'' (式中、j は 2 ないし 5 の整数であり、そして Z' 及び Z'' は各々独立して他の炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルコキシ基を表す。) で表される基である。

【0065】

R がジカルボン酸の 2 値基である場合、R は例えば、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スペリン酸、セバシン酸、マレイン酸、イタコン酸、フタル酸、ジブチルマロン酸、ジベンジルマロン酸、ブチル - (3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル) - マロン酸又はビシクロヘプテンジカルボン酸基である。10

【0066】

R がトリカルボン酸の 3 值基である場合、R は例えば、トリメリット酸、クエン酸又はニトリロトリ酢酸基である。

【0067】

R がテトラカルボン酸の 4 值基である場合、R は例えば、ブタン - 1, 2, 3, 4 - テトラカルボン酸の又はピロメリット酸の 4 値基である。20

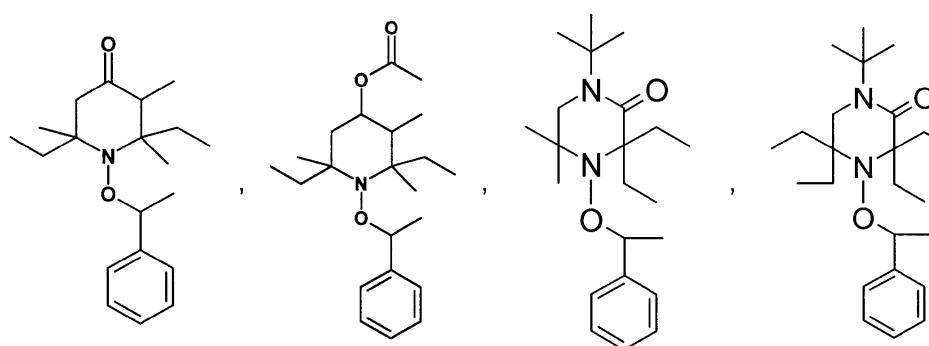
【0068】

R がジカルバミン酸の 2 值基である場合、R は例えば、ヘキサメチレンジカルバミン酸又は 2, 4 - トルイレン - ジカルバミン酸基である。

【0069】

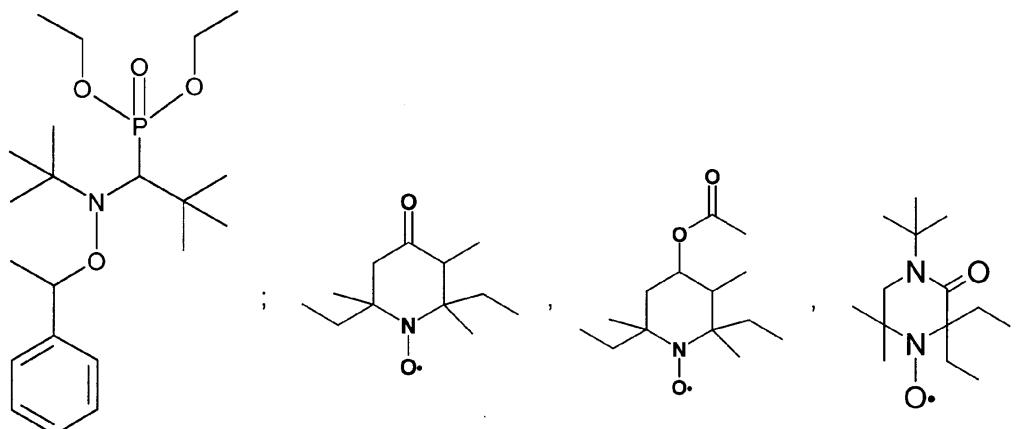
炭素原子数 1 ないし 18 のアルカノイル基は例えば、ホルミル基、プロピオニル基、ブチリル基、オクタノイル基、ドデカノイル基であるが、好ましくはアセチル基であり、及び炭素原子数 3 ないし 5 のアルケノイル基は特にアクリロイル基である。特に適切なニトロキシリエーテル及びニトロキシリラジカルは、式30

【化 24】



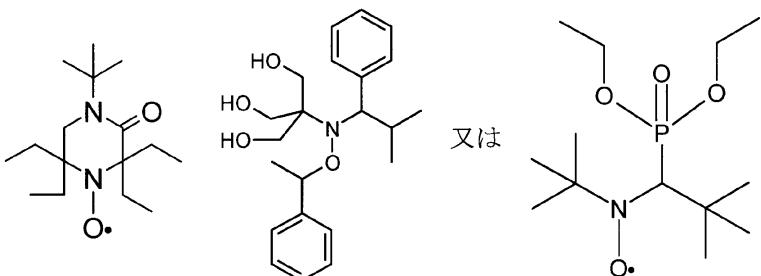
又は

【化 2 5】



10

【化 2 6】



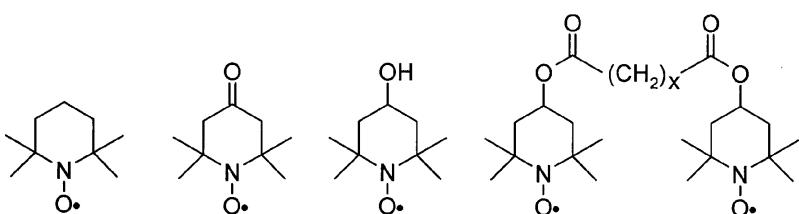
20

で表されるものである。

【0070】

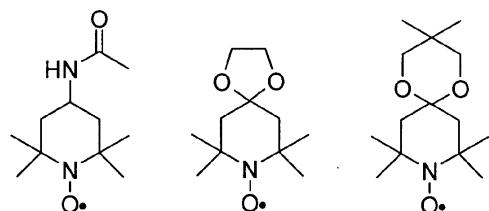
また適切なのは、以下の化合物：

【化 2 7】



30

【化 2 8】



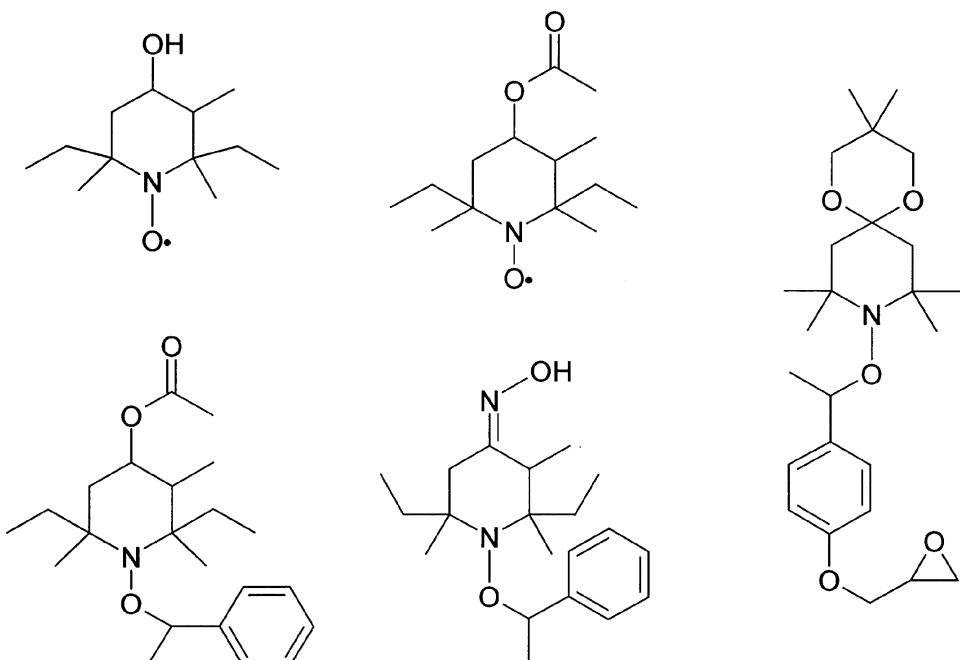
40

である。

【0071】

最も好ましいのは、以下の化合物

【化29】



である。

【0072】

成分a2)の遊離ラジカル開始剤は、好ましくはビス・アゾ化合物、パーオキシド、パーエステル又はヒドロパーオキシドである。

【0073】

特異的な好ましいラジカル源は、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチル-ブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレノニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレノニトリル)、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)2水和物、2-フェニルアゾ-2, 4-ジメチル-4-メトキシバレノニトリル、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ルアミジン)、遊離塩基又は塩化水素、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)、遊離塩基又は塩化水素、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド}又は2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}；アセチルシクロヘキサンスルホニルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、t-アミルパーケオデカノエート、t-ブチルパーケオデカノエート、t-ブチルパーピバレート、t-アミルパーピバレート、ビス(2, 4-ジクロロベンゾイル)パーオキシド、ジイソノナノイルパーオキシド、ジデカノイルパーオキシド、ジオクタノイルパーオキシド、ジラウロイルパーオキシド、ビス(2-メチルベンゾイル)パーオキシド、ジコハク酸パーオキシド、ジアセチルパーオキシド、ジベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパー-2-エチルヘキサノエート、ビス(4-クロロベンゾイル)-パーオキシド、t-ブチルパーイソブチレート、t-ブチルパーマレイネート、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、t-ブチルパーイソノナオエート、2, 5-ジメチルヘキサン2, 5-ジベンゾエート、t-ブチルパー-アセテート、t-アミルパーケンゾエート、t-ブチルパーケンゾエート、2, 2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、2, 2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブ

10

20

30

40

50

ロパン、ジクミルパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジ-t-ブチルパーオキシドパーオキシド、3-t-ブチルパーオキシ3-フェニルフタリド、ジ-t-アミルパーオキシド、'-'-ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、3,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)3,5-ジメチル1,2-ジオキソラン、ジ-t-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチルヘキシン-2,5-ジ-t-パーオキシド、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-メタンヒドロパーオキシド、ピナンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンモノ-ヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド又はt-ブチルヒドロパーオキシドである。

【0074】

10

アゾ開始剤及びパーオキシドが最も好ましい。

【0075】

好ましくは、成分a1)のニトロキシリルエーテル又は成分a2)のニトロキシリラジカルは、モノマー又はモノマー混合物に基づき、0.001mol%ないし20mol%、より好ましくは0.01mol%ないし10mol%、そして最も好ましくは0.1mol%ないし5mol%の量で存在する。

【0076】

モノマー混合物が使用される場合、mol%は平均分子量で計算される。

【0077】

遊離ラジカル開始剤は好ましくは、モノマー又はモノマー混合物に基づき、0.001mol%ないし20mol%、より好ましくは0.01mol%ないし10mol%、そして最も好ましくは0.1mol%ないし5mol%の量で存在する。

20

【0078】

遊離ラジカル開始剤と安定遊離ニトロキシリラジカルのモル比は、好ましくは20:1ないし1:2であり、より好ましくは10:1ないし1:2である。

【0079】

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、スチレン、置換されたスチレン、共役ジエン、酢酸ビニル、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、マレイン酸無水物、(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、ビニルハライド又はビニリデンハライドからなる群より選択される。

30

【0080】

好ましくは、エチレン性不飽和モノマーは、式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}_a) - (\text{C}=\text{Z}) - \text{R}_b$ [式中、 R_a は水素原子又は炭素原子数1ないし4のアルキル基を表し、 R_b は NH_2 、 O^- (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個のN及び/又はO原子により中断された炭素原子数2ないし100のアルコキシ基、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、 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 又は $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{A}^-$ を表し；

40

A^- は1価有機酸又は無機酸のアニオンを表し；

Me は1価金属原子又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。

【0081】

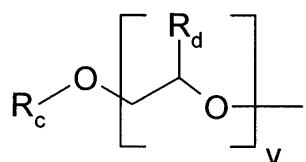
アニオン A^- が誘導される酸の例は、炭素原子数1ないし12のカルボン酸、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 又は $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ のような有機スルホン酸、 HCl 、 HBr 又は HI のような無機酸、 HClO_4 のようなオキソ酸又は H_3PF_6 又は HBF_4 のような複合酸である。

【0082】

50

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

【化 3 0】



10

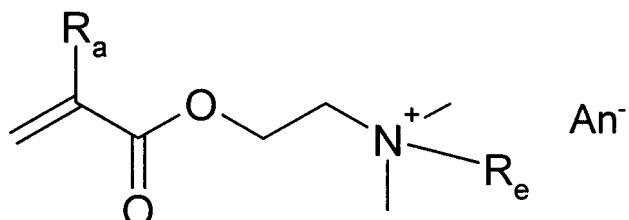
(式中、 R_c は炭素原子数 1 ないし 25 のアルキル基、フェニル基又は炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基により置換されたフェニル基を表し、 R_d は水素原子又はメチル基を表し、及び v は 1 ないし 50 の数である。) で表されるものである。これらモノマーは例えば、対応するアルコキシ化アルコール又はフェノールのアクリル化により、非イオン界面活性剤から誘導される。繰り返し単位は、エチレンオキシド、プロピレンオキシド又は両方の混合物から誘導されてもよい。

【0083】

適切なアクリレート又はメタクリレートモノマーの他の例は、以下に与えられる。

【化 3 1】

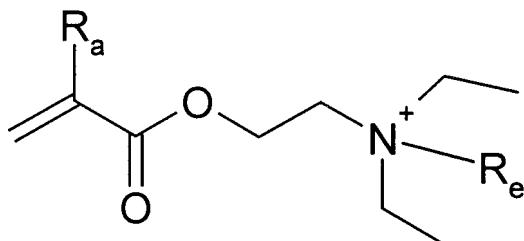
20



又は

【化 3 2】

30



40

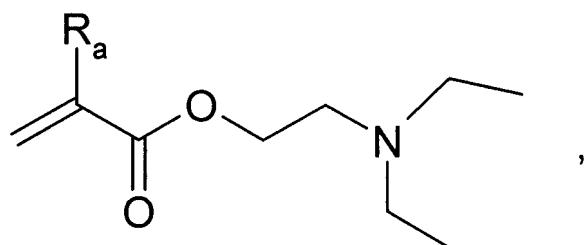
(式中、 A_n^- 及び R_a は上で定義されたとおりの意味を有し、及び R_e はメチル基又はベニジル基を表す。)

A_n^- は好ましくは C_1^- 、 B_r^- 又は $O_3S^-CH_3$ である。

【0084】

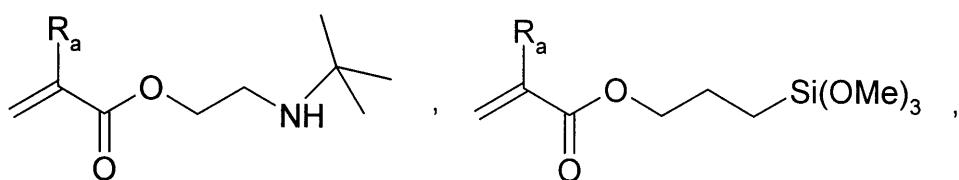
他のアクリレートモノマーは、

【化33】



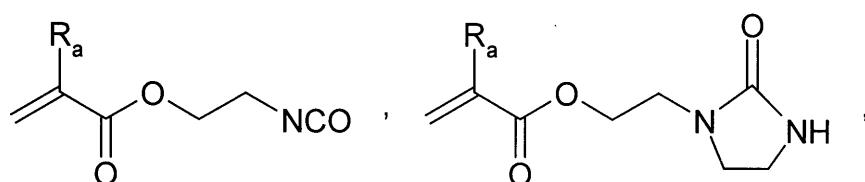
10

【化34】



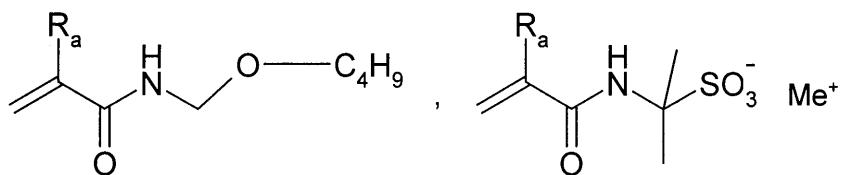
【化35】

20



【化36】

30

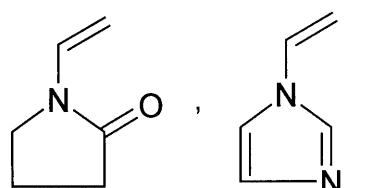


である。

【0085】

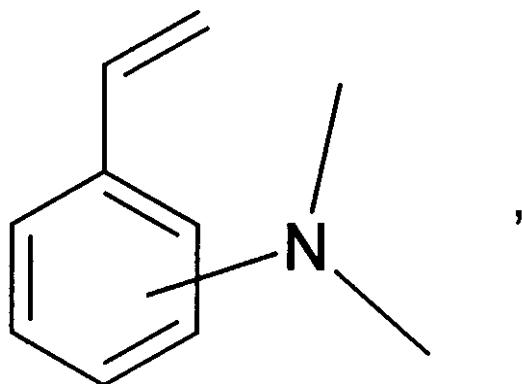
アクリレート以外の適切なモノマーの例は、

【化37】



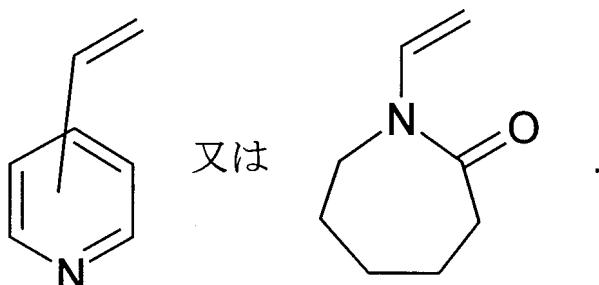
40

【化38】



10

【化39】



20

である。

【0086】

好ましくは、R_aは水素原子又はメチル基を表し、R_bはNH₂、グリシジル基、未置換の、又はヒドロキシ基により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のアルキル)アミノ基、ヒドロキシ置換された炭素原子数1ないし4のアルキルアミノ基又はヒドロキシ置換されたジ(炭素原子数1ないし4のアルキル)アミノ基を表し；及び

Zは酸素原子を表す。

【0087】

より好ましいエチレン性不飽和モノマーは、アクリル酸エステル、アクリルアミド、アクリルニトリル、メタクリル酸エステル、メタクリルアミド、メタクリルニトリル、マレイン酸無水物又はスチレンである。

【0088】

アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルは典型的には炭素原子数1ないし18のアルキルエステルである。

【0089】

本方法のA)段階はまた、ニトロキシリ末端化ランダムコポリマーを生じる、モノマーの混合物を用いて行われ得る。しかしながら、ブロックコポリマーを生じる、異なったモノマーを用いた連続的な方法でA)段階を行うこともまた可能である。生じた高分子開始剤はそれ故ホモポリマー、2種又はそれ以上の異なったモノマーを含むランダムコポリマー或いはジブロック、トリブロック又はマルチブロックコポリマーであってもよいブロックコポリマーとなり得る。テーパ構造を形成するために、第1のモノマーがまだ存在する場合に第2のモノマーがまた添加され得る。

【0090】

30

40

50

ランダムコポリマーは例えばポリ(スチレン-コ-アクリロニトリル)である。

【0091】

ブロックコポリマーは例えば、ポリスチレン及びポリアクリレートのブロックコポリマー(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))である。

【0092】

O-C結合の開裂は、超音波処理、加熱又は線ないしマイクロ波の範囲の電磁波に対する曝露により行われ得る。

【0093】

O-X結合の開裂は、好ましくは加熱により行われ、そして50ないし180、より好ましくは80ないし150の温度にて生じる。 10

【0094】

A)段階のための反応温度は典型的に、50ないし180、より好ましくは80ないし150である。制御された重合は大抵、常圧下で行われる。しかしながら、重合が水の存在下、又は揮発性モノマーの存在下で行われる場合に、1barないし20barの圧力が適用されることが可能である。

【0095】

A)段階のための反応時間は、モノマーのポリマーへの望ましい転換の程度、モノマー自体、反応温度及び望ましい分子量により、数分ないし数時間に変化し得る。典型的には30分ないし24時間、特には1時間ないし12時間である。 20

【0096】

A)段階のニトロキシル末端化オリゴマー又はポリマーは、高分子化学の標準的な手順にしたがって単離されそして精製され得る。好ましくは、未反応のモノマーは、B)段階が適用されるときに高分子開始剤が実質的にモノマーを含まないように、不活性媒体中のポリマーの沈澱により、蒸発により、脱ガス又は抽出により除去される。O-R結合の開裂を回避するために、乾燥温度は100以下であるべきである。周囲温度において、高分子開始剤その活性を損失することなしに長期間保存され得る。

【0097】

プロセスA)段階は、有機溶媒の存在下、又は水の存在下、又は有機溶媒と水の混合物にいおいて行われてもよい。グリコール又は脂肪酸のアンモニウム塩のような付加的な補助溶媒又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後述する。 30

【0098】

有機溶媒が使用される場合、適切な溶媒又は溶媒の混合物は、典型的に純アルカン(ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン)、シクロアルカン(デカリン)、芳香族炭化水素(ベンゼン、トルエン、キシレン、第三ブチルベンゼン)、ハロゲン化炭化水素(クロロベンゼン、ジクロロベンゼン)、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、酢酸ブチル又は酢酸ヘキシル)及びエーテル(ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、アニソール、エチレングリコールジメチルエーテル)、又はそれらの混合物である。 40

【0099】

水性重合反応は、モノマー転換をとおして反応混合物が均質の单一相を維持することを確実にすることために、水混和性又は親水性の補助溶媒で補助され得る。水性溶媒媒体が、すべての重合反応が完了するまで反応物又はポリマー生成物の沈澱又は相分離を防止する溶媒系を与えるのに効果的である限り、いかなる水溶性又は水混和性補助溶媒が使用されてもよい。本発明において有益な例となる補助溶媒は、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、ピロリドン、N-アルキルピロリジノン、N-アルキルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、アミド、カルボン酸及びその塩、エステル、有機スルフィド、スルホキシド、スルホン、アルコール誘導体、ブチルカルビトール又はセロソルブのようなヒドロキシエーテル誘導体、アミノアルコ 50

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より選択されてもよい。特異的な例は、メタノール、エタノール、プロパノール、ジオキサン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、グリセロール、ジプロピレングリコール、テトラヒドロフラン、及び他の水溶性又は水混和性材料、及びそれらの混合物を含む。水と水溶性又は水混和性の有機液体の混合物が水性の反応媒体として選択される場合、水と補助溶媒の重量比は、典型的におよそ 100 : 0 ないしおよそ 10 : 90 の範囲にある。

【0100】

乳化重合は特に興味ある事項である。ポリマーは本質的に水相に不溶性であり、そしてそこに微細に分布した液滴を形成する。例えばドデシル硫酸ナトリウムのような分散剤の添加は多くの場合、そのような安定な液滴及びミセルを達成するのに必要である。分散剤の例は例えば、“ Ullmann Enzyklopädie der technischen Chemie , Bd. 10 , 4. Auflage , Verlag Chemie , Weinheim (1975) , 449 頁” に与えられる。

幾つかの変形が当業者に既知であり、例えば乳化剤が存在しない乳化重合、ミニ乳化重合及びミクロ乳化重合である。これらの変形は、とりわけ分子量、ポリマー粒子寸法及びそれらの分布に関して異なったポリマー生成物を導く乳化剤及び開始剤系の種類及び量の変化を特徴とする。

【0101】

例えば水相は総混合物に基づき、25ないし95%、好ましくは40ないし80%、そしてより好ましくは45ないし75重量%である。

【0102】

付加的に、他の水混和性溶媒が普通、水含量に基づき10%以下存在していてもよい。例示的な補助溶媒は、脂肪族アルコール、グリコール、エーテル、グリコールエーテル、ピロリジン、N-アルキルピロリジノン、N-アルキルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、アミド、カルボン酸及びその塩、エステル、有機スルフィド、スルホキシド、スルホン、アルコール誘導体、ブチルカルビトール又はセロソルブのようなヒドロキシエーテル誘導体、アミノアルコール、ケトン等、並びにそれらの誘導体及びそれらの混合物からなる群より選択されてもよい。特異的な例は、メタノール、エタノール、プロパノール、ジオキサン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、グリセロール、ジプロピレングリコール、テトラヒドロフラン、及び他の水溶性又は水混和性材料、及びそれらの混合物を含む。

【0103】

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

【0104】

好ましくは、得られたポリマー分散液の固形分含量は、15ないし60重量%である。

【0105】

乳化重合は、均一のグラフト鎖長を有するグラフトポリマー及び新規グラフトポリマーさえも構築するために特に適している。

【0106】

分散したポリマー粒子の平均粒径は、好ましくは 25 nm ないし 1000 nm であり、より好ましくは 200 nm ないし 700 nm である。粒径は例えば、高速遠心分離により、又は光子相關分光法により測定され得る。粒度分布は単モード又は 2 モードであり得る。

【0107】

乳化重合それ自体のプロセスは既知であり、そして例えば国際公開第 99 / 00426 号パンフレット又は国際公開第 00 / 50480 号パンフレットに記載される。乳化重合はバッチプロセスとして、又は連続的或いは半連続的プロセスにて行われてもよい。

10

20

30

40

50

【0108】

添加され得る適切な界面活性剤又は界面活性化合物は当業者に既知である。その量は、モノマー又はモノマー(類)に基づき、0.01重量%ないし10重量%の範囲内で典型的に使用される。

【0109】

適切な界面活性化合物は、ポリビニルアルコール澱粉、セルロース誘導体又はビニルビロリドンを含むコポリマーのような保護コロイドである。他の例は、“Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, G.Thieme Verlag Stuttgart 1961, 411ないし420”に与えられる。

10

【0110】

本発明において有益な典型的な界面活性剤は、非イオン型、カチオン型又はアニオン型のものである。

【0111】

アニオン性界面活性剤の例は、炭素原子数12ないし18のアルキルスルホン酸のアルカリ及びアンモニウム塩、コハク酸のジアルキルエステル又はエトキシ化アルカノールの硫酸半エステルである。これら化合物は例えば、米国特許第4269749号明細書から既知であり、殆ど商品名ダウファックス(登録商標:Dowfax)2A1(ダウケミカル(Dow Chemical)社)のように商品化されている。

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

20

【0112】

乳化重合は、シードのないプロセスとして、又はシードラテックスもまたその場で調製されてもよいシードラテックスプロセスにしたがって行われてもよい。そのようなプロセスは既知であり、そして例えば国際公開第02/024761号パンフレット、欧州特許出願公開第614922号明細書又は欧州特許出願公開第567812号明細書に記載されている。

【0113】

30

A)段階の(コ)ポリマーは、1000ないし10000ダルトン(Dalton)、好ましくは1000ないし5000ダルトン、及びより好ましくは1000ないし2000ダルトンの数平均分子量を有していてもよい。数平均分子量は、サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)、マトリックス支援レーザー脱離/イオン化質量分析(MALDI-MS)により、又は開始剤がモノマー(類)とたやすく区別され得る基を有する場合には、NMR分光法により又は他の慣用の方法により決定され得る。

【0114】

A)段階のポリマー又はコポリマーは、1.0ないし2.0、より好ましくは1.1ないし1.8、そして最も好ましくは1.1ないし1.5の多分散性を好ましく有する。

【0115】

40

第2段階の反応は、溶液、分散液又は好ましくは溶融物中で行われ得る。溶液プロセスが行われる場合、グラフト化されるポリマー及びニトロキシル末端化オリゴマー/ポリマーは好ましくは、両方が溶媒中に溶解性である。溶媒それ自体は不活性(低透過速度)であり、及び沸点は十分に高いべきである。例えばポリオレフィン又はポリオレフィン性エラストマーの修飾のための典型的な溶媒は、キシレン、デカリン、第3ブチルベンゼン、クロロ-ノジクロロベンゼンを含む。

【0116】

しかしながら、第2段階が溶融物中で行われることが好ましい。第2段階で適用される温度は、一般的に120ないし300であり、そして熱可塑性又はエラストマー性ポリマー又はコポリマーが、ミキサー、混練機又は押出機のような典型的なポリマー加工裝

50

置において加工又は混合され得るような温度であるべきである。溶融プロセスのための好ましい温度範囲は 150 ないし 300 であり、特に 150 ないし 280 である。

【0117】

B) 段階のための反応時間は、高分子開始剤の反応性及びグラフト化ポリマーラジカルの所望の量による。典型的な反応時間は数分ないし数時間である。好ましくは、反応時間は 1 分ないし 1 時間、最も好ましくは 2 分ないし 20 分である。

【0118】

高分子開始剤が熱可塑性又はエラストマー性ポリマー又はコポリマーに添加される場合、他のモノマーは通常は添加されるべきでない。しかしながら、所望の特性を達成するために、合成又は技術的理由によってモノマー又は非官能化ホモポリマーが添加され得る。このことが為される場合、好ましくは少量が添加される。

10

【0119】

溶融プロセスが B) 段階で行われる場合、第 2 反応段階 B) で適用される温度はポリマーにより、そして例えば非晶質ポリマーのガラス転移温度 (Tg) より 50 ないし 150 上であり、そして半結晶ポリマーの溶融温度 (Tm) より 20 ないし 180 上である。典型的には以下の温度 :

低密度ポリエチレン	L D P E	170 ないし 260
高密度ポリエチレン	H D P E	180 ないし 270
ポリプロピレン	P P	180 ないし 280
ポリスチレン	P S	190 ないし 280
スチレン - ブロックコポリマー	S B (S)	160 ないし 260
変性エチレン - プロピレン - ジエン	E P D M	160 ないし 260
エチレンプロピレンゴム	E P R	160 ないし 260

20

である。

【0120】

好ましい方法において、第 2 の B) 段階における温度は 170 ないし 280 、より好ましくは 190 ないし 280 である。加工温度は、均質のポリマー溶融物を達成するために及び熱分解を回避するために調節されるべきである。

【0121】

本方法の B) 段階は、ポリマー溶融物を混合するのに適するいかなる反応器中でも行われてよい。好ましくは反応器は、例えば、“Hundsbuch der Kunststoffextrusion” 1巻、編集者 F . Hensen , W . Knappe 及び H . Potente , 1989 年 , 3 ないし 7 頁に記載されるような押出機、ミキサー又は混練機である。押出機が使用される場合、本方法は反応性押出方法として記載されてもよい。反応性押出装置及び方法の例は、G . H . Hu 他、. , “Reactive Modifiers for Polymers” 第 1 版 , Blackie Academic & Professional an Imprint of Chapman & Hall , ロンドン 1997 , 第 1 章 , 1 ないし 97 頁により与えられる。

30

【0122】

ポリマーへの添加は、ポリマーが溶融されそして添加剤と混合されるいかなる慣用の混合装置において効果的であり得る。適切な装置は当業者に既知であり、そのような装置は主にミキサー、混練機及び押出機である。

40

本方法は、好ましくは押出機における加工の間に化合物を添加することにより行われる。

【0123】

とりわけ好ましい加工装置は、一軸スクリュー押出機、同じ又は反対方向に回転するスクリューを有する二軸スクリュー押出機、遊星ローラー押出機、リング押出機又はコニーダーを含む。少なくとも 1 つの脱ガス領域を含み、そして副生成物又は揮発性残留物を除去するために、減圧下に置かれ得る加工機を使用することがまた可能である。

【0124】

50

適切な押出機及び混練機はとりわけ、H u n d b u c h d e r K u n s t s t o f f e x t r u s i o n , 1巻, 編集者F . H e n s e n , W . K n a p p e 及びH . P o t e n t e , 1989年, 3ないし7頁, I S B N : 3 - 4 4 6 - 1 4 3 3 9 - 4 (2巻 E x t r u s i o n s a n l a g e n 1986 , I S B N 3 - 4 4 6 - 1 4 3 2 9 - 7) に記載される。

【 0 1 2 5 】

例えは、スクリュー長はスクリュー径の 1ないし 60 倍であり、そして好ましくはスクリュー径の 35ないし 48 倍である。スクリュー速度は好ましくは分あたり 10ないし 600 回転(r e v / m i n) であり、そしてより好ましくは 25ないし 300 r e v / m i n である。

10

【 0 1 2 6 】

最大処理量は、スクリュー径、速度及び駆動力による。本発明の方法はまた、言及されたパラメータを変えることにより、又は供給計量装置を用いて操作することにより最大処理量より低く行われ得る。

【 0 1 2 7 】

多数の成分が添加される場合、これらはプレミックス又は個々に、或いはマスターbatch 又は濃縮物の形態で添加され得る。

【 0 1 2 8 】

混合物は、所望のグラフト化率が生じるために十分な時間の間高温に曝露されるべきである。温度は、非晶質ポリマーの場合には軟化温度より、又は結晶ポリマーの場合には溶融温度より上である。グラフト化が必ずしも、可能な最大限度まで生じる必要はない。好ましくは、反応段階 B 後に少なくとも 50 % がグラフト化される。

20

【 0 1 2 9 】

好ましくは、押出機が使用される場合、押出中に 200 m b r 以下の低圧が適用される。

【 0 1 3 0 】

好ましくは、A) 段階のニトロキシル末端化ポリマー又はオリゴマーは、熱可塑性又はエラストマー性ポリマー又はコポリマーの重量に基づき、0 . 1 重量%ないし 50 重量% の量で熱可塑性又はエラストマー性ポリマー又はコポリマーに添加される。

【 0 1 3 1 】

本発明の他の局面は、上記方法により得られたグラフト化された熱可塑性又はエラストマー性ポリマー又はコポリマー、及び 120 ないし 300 の温度にてニトロキシル末端化オリゴマー又はポリマーを熱可塑性又はエラストマー性ポリマー又はコポリマーと共に加熱し、混合し、及び反応させることからなる、グラフト化された熱可塑性又はエラストマー性ポリマー又はコポリマーの調製のためのニトロキシル末端化オリゴマー又はポリマーの使用である。

30

【 0 1 3 2 】

熱可塑性又はエラストマー性ポリマー又はコポリマーに対してラジカル濃度を増加させるために、パーオキシド / ヒドロパーオキシド、ビスマゾ化合物又はヒドロキシルアミンエステルのようなラジカル発生剤(例えは国際公開第 01 / 90113 号パンフレットに開示のよう) が B) 段階においてさらに添加され得る。ラジカル発生剤は、その分解温度及び意図された反応温度にしたがって選択される。適切なラジカル発生剤は例えは、ジクミルパーオキシド、2 , 5 - ビス(第三ブチルパーオキシ) - 2 , 5 - ジメチル - 3 - ヘキシン、ジ - 第三ブチルパーオキシド、2 , 5 - (ビス(第三ブチルパーオキシ) - 2 , 5 - ジメチルヘキサン、第三ブチル - クミルパーオキシド、ビス(第三ブチルパーオキシイソプロピル) ベンゼン、ブチル - 4 , 4 - ビス(第三ブチルパーオキシ) バレレート、第三ブチルヒドロパーオキシド等である。

40

【 0 1 3 3 】

本方法の B) 段階の間に、加工安定剤、光又は熱安定剤、充填材、顔料等のような他の添加剤が添加されてもよい。

50

【0134】

1. 抗酸化剤

1.1. アルキル化モノフェノール、

例えば、2,6-ジ-第三ブチル-4-メチルフェノール、2-第三ブチル-4,6-ジメチルフェノール、2,6-ジ-第三ブチル-4-エチルフェノール、2,6-ジ-第三ブチル-4-n-ブチルフェノール、2,6-ジ-第三ブチル-4-イソブチルフェノール、2,6-ジシクロペンチル-4-メチルフェノール、2-(-メチルシクロヘキシル)-4,6-ジメチルフェノール、2,6-ジオクタデシル-4-メチルフェノール、2,4,6-トリシクロヘキシルフェノール、2,6-ジ-第三ブチル-4-メトキシメチルフェノール、線状又は側鎖において枝分れしたノニルフェノール、例えば、2,6-ジ-ノニル-4-メチルフェノール、2,4-ジメチル-6-(1'-メチルウンデシ-1'-イル)フェノール、2,4-ジメチル-6-(1'-メチルヘプタデシ-1'-イル)フェノール、2,4-ジメチル-6-(1'-メチルトリデシ-1'-イル)フェノール及びそれらの混合物。

【0135】

1.2. アルキルチオメチルフェノール、

例えば、2,4-ジオクチルチオメチル-6-第三ブチルフェノール、2,4-ジオクチルチオメチル-6-メチルフェノール、2,4-ジオクチルチオメチル-6-エチルフェノール、2,6-ジ-ドデシルチオメチル-4-ノニルフェノール。

【0136】

1.3. ヒドロキノン及びアルキル化ヒドロキノン、

例えば、2,6-ジ-第三ブチル-4-メトキシフェノール、2,5-ジ-第三ブチルヒドロキノン、2,5-ジ-第三アミルヒドロキノン、2,6-ジフェニル-4-オクタデシルオキシフェノール、2,6-ジ-第三ブチルヒドロキノン、2,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシアニソール、3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシアニソール、3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニルステアレート、ビス(3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)アジペート。

【0137】

1.4. トコフェロール、

例えば、-トコフェロール、-トコフェロール、-トコフェロール、-トコフェロール及びそれらの混合物(ビタミンE)。

【0138】

1.5. ヒドロキシル化チオジフェニルエーテル、

例えば、2,2'-チオビス(6-第三ブチル-4-メチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-オクチルフェノール)、4,4'-チオビス(6-第三ブチル-3-メチルフェノール)、4,4'-チオビス(6-第三ブチル-2-メチルフェノール)、4,4'-チオビス(3,6-ジ-第二アミルフェノール)、4,4'-ビス(2,6-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ジスルフィド。

【0139】

1.6. アルキリデンビスフェノール、

例えば、2,2'-メチレンビス(6-第三ブチル-4-メチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(6-第三ブチル-4-エチルフェノール)、2,2'-メチレンビス[4-メチル-6-(-メチルシクロヘキシル)-フェノール]、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2,2'-メチレンビス(6-ノニル-4-メチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-第三ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-第三ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(6-第三ブチル-4-イソブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス[6-(-メチルベンジル)-4-ノニルフェノール]、2,2'-メチレンビス[6-(, -ジメチルベンジル)-4-ノニルフェノール]、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-第三ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(6-第三ブチル-

10

20

40

50

2 - メチルフェノール)、1 , 1 - ビス(5 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル)ブタン、2 , 6 - ビス(3 - 第三ブチル - 5 - メチル - 2 - ヒドロキシベンジル) - 4 - メチルフェノール、1 , 1 , 3 - トリス(5 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル)ブタン、1 , 1 - ビス(5 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) - 3 - n - ドデシルメルカプトブタン、エチレングリコールビス[3 , 3 - ビス(3' - 第三ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル)ブチレート]、ビス(3 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル)ジシクロペンタジエン、ビス[2 - (3' - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - メチルベンジル) - 6 - 第三ブチル - 4 - メチルフェニル]テレフタレート、1 , 1 - ビス-(3 , 5 - ジメチル - 2 - ヒドロキシフェニル)ブタン、2 , 2 - ビス(3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)ブロパン、2 , 2 - ビス-(5 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) - 4 - n - ドデシルメルカプトブタン、1 , 1 , 5 , 5 - テトラ(5 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル)ペンタン。

【0140】

1 . 7 . O - 、N - 及びS - ベンジル化合物、

例えは、3 , 5 , 3' , 5' - テトラ - 第三ブチル - 4 , 4' - ジヒドロキシジベンジルエーテル、オクタデシル - 4 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジメチルベンジルメルカプトアセテート、トリデシル - 4 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - 第三ブチルベンジルメルカプトアセテート、トリス(3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル)アミン、ビス(4 - 第三ブチル - 3 - ヒドロキシ - 2 , 6 - ジメチルベンジル)ジチオテレフタレート、ビス(3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル)スルフィド、イソオクチル - 3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルメルカプトアセテート。

【0141】

1 . 8 . ヒドロキシベンジル化マロネート、

例えは、ジオクタデシル - 2 , 2 - ビス(3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 2 - ヒドロキシベンジル)マロネート、ジ - オクタデシル - 2 - (3 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルベンジル)マロネート、ジドデシルメルカプトエチル - 2 , 2 - ビス(3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル)マロネート、ビス-[4 - (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル)フェニル] - 2 , 2 - ビス(3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル)マロネート。

【0142】

1 . 9 . 芳香族ヒドロキシベンジル化合物、

例えは、1 , 3 , 5 - トリス(3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゼン、1 , 4 - ビス(3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 2 , 3 , 5 , 6 - テトラメチルベンゼン、2 , 4 , 6 - トリス(3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル)フェノール。

【0143】

1 . 10 . トリアジン化合物、

例えは、2 , 4 - ビス(オクチルメルカプト) - 6 - (3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシアニリノ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - オクチルメルカプト - 4 , 6 - ビス(3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシアニリノ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - オクチルメルカプト - 4 , 6 - ビス(3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェノキシ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 , 4 , 6 - トリス(3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェノキシ) - 1 , 2 , 3 - トリアジン、1 , 3 , 5 - トリス(3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1 , 3 , 5 - トリス(4 - 第三ブチル - 3 - ヒドロキシ - 2 , 6 - ジメチルベンジル)イソシアヌレート、2 , 4 , 6 - トリス-(3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルエチル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、1 , 3 , 5 - トリス(3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルブロピオニル) - ヘキサヒドロ - 1 , 3 , 5 - トリアジン、1 , 3 , 5 - トリス(3 , 5 - ジシクロヘキシル - 4 - ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート。

10

20

30

40

50

【0144】

1.11.ベンジルホスホネート、

例えば、ジメチル-2,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、ジエチル-3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、ジオクタデシル-3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、ジオクタデシル-5-第三ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルベンジルホスホネート、3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸のモノエチルエステルのカルシウム塩。

【0145】

1.12.アシリルアミノフェノール、

例えば、4-ヒドロキシラウラニリド、4-ヒドロキシステアラニリド、オクチルN-(3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)カルバメート。 10

【0146】

1.13.- (3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸のエステルであって、一価又は多価アルコール、例えば、

メタノール、エタノール、n-オクタノール、i-オクタノール、オクタデカノール、1,6-ヘキサンジオール、1,9-ノナンジオール、エチレングリコール、1,2-ブロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペントエリトリトール、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、N,N'-ビス(ヒドロキシエチル)オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2,6,7-トリオキサビシクロ[2.2.2]オクタンとのエステル。 20

【0147】

1.14.- (5-第三ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロピオン酸のエステルであって、一価又は多価アルコール、例えば、

メタノール、エタノール、n-オクタノール、i-オクタノール、オクタデカノール、1,6-ヘキサンジオール、1,9-ノナンジオール、エチレングリコール、1,2-ブロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペントエリトリトール、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、N,N'-ビス(ヒドロキシエチル)オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2,6,7-トリオキサビシクロ[2.2.2]オクタン；3,9-ビス[2-{3-(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]-ウンデカンとのエステル。 30

【0148】

1.15.- (3,5-ジシクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸のエステルであって、一価又は多価アルコール、例えば、

メタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、1,6-ヘキサンジオール、1,9-ノナンジオール、エチレングリコール、1,2-ブロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペントエリトリトール、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、N,N'-ビス(ヒドロキシエチル)-オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2,6,7-トリオキサビシクロ[2.2.2]オクタンとのエステル。 40

【0149】

1.16.3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル酢酸のエステルであって、一価又は多価アルコール、例えば、

メタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、1,6-ヘキサンジオー 50

ル、1, 9 - ノナンジオール、エチレングリコール、1, 2 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリトリトール、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、N,N' - ビス(ヒドロキシエチル)オキサミド、3 - チアウンデカノール、3 - チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4 - ヒドロキシメチル - 1 - ホスファ - 2, 6, 7 - トリオキサビシクロ[2.2.2]オクタンとのエステル。

【 0 1 5 0 】

1.17. - (3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸のアミド、例えば、

N , N' - ビス (3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオニル) へキサメチレンジアミド、N , N' - ビス (3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオニル) トリメチレンジアミド、N , N' - ビス (3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオニル) ヒドラジド、N , N' - ビス [2 - (3 - [3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル] プロピオニルオキシ) エチル] オキサミド (ユニロイヤルによって供給されるナウガード X L - 1 ; 登録商標 : Naugard)

○ [0 1 5 1]

1-18 アスコルビン酸(ビタミンC)

【 0 1 5 2 】

1.19. アミン酸化防止剤

例えば、N , N' - ジ - イソプロピル - p - フェニレンジアミン、N , N' - ジ - 第二ブチル - p - フェニレンジアミン、N , N' - ビス(1 , 4 - ジメチルペンチル) - p - フェニレンジアミン、N , N' - ビス(1 - エチル - 3 - メチルペンチル) - p - フェニレンジアミン、N , N' - ビス(1 - メチルヘプチル) - p - フェニレンジアミン、N , N' - ジシクロヘキシリ - p - フェニレンジアミン、N , N' - ジフェニル - p - フェニレンジアミン、N , N' - ビス(2 - ナフチル) - p - フェニレンジアミン、N - イソプロピル - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン、N - (1 , 3 - ジメチルブチル) - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン、N - (1 - メチルヘプチル) - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン、N - シクロヘキシリ - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン、4 - (p - トルエンスルファモイル)ジフェニルアミン、N , N' - ジメチル - N , N' - ジ - 第二ブチル - p - フェニレンジアミン、ジフェニルアミン、N - アリルジフェニルアミン、4 - イソプロポキシジフェニルアミン、N - フェニル - 1 - ナフチルアミン、N - (4 - 第三オクチルフェニル) - 1 - ナフチルアミン、N - フェニル - 2 - ナフチルアミン、オクチル化ジフェニルアミン、例えばp , p' - ジ - 第三オクチルジフェニルアミン、4 - n - ブチルアミノフェノール、4 - ブチリルアミノフェノール、4 - ノナノイルアミノフェノール、4 - ドデカノイルアミノフェノール、4 - オクタデカノイルアミノフェノール、ビス(4 - メトキシフェニル)アミン、2 , 6 - ジ - 第三ブチル - 4 - ジメチルアミノメチルフェノール、2 , 4' - ジアミノジフェニルメタン、4 , 4' - ジアミノジフェニルメタン、N , N , N' , N' - テトラメチル - 4 , 4' - ジアミノジフェニルメタン、1 , 2 - ビス[(2 - メチルフェニル)アミノ]エタン、1 , 2 - ビス(フェニルアミノ)プロパン、(o - トリル)ビグアニド、ビス[4 - (1' , 3' - ジメチルブチル)フェニル]アミン、第三オクチル化N - フェニル - 1 - ナフチルアミン、モノ - 及びジアルキル化第三ブチル / 第三オクチルジフェニルアミンの混合物、モノ - 及びジアルキル化ノニルジフェニルアミンの混合物、モノ - 及びジアルキル化ドデシルジフェニルアミンの混合物、モノ - 及びジアルキル化イソプロピル / イソヘキシリジフェニルアミンの混合物、モノ - 及びジアルキル化第三ブチル / 第三オクチルフェノチアジンの混合物、モノ - 及びジアルキル化第三オクチルフェノチアジンの混合物、N - アリルフェノチアジン、N , N , N

' , N' - テトラフェニル - 1 , 4 - ジアミノブテ - 2 - エン、N , N - ビス(2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - ピペリジ - 4 - イル - ヘキサメチレンジアミン、ビス(2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - ピペリジ - 4 - イル)セバケート、2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジノ - 4 - オン、2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジノ - 4 - オール。

【0153】

2 . 紫外線吸収剤及び光安定剤2 . 1 . 2 - (2' - ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、

例えば、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (3' , 5' - ジ - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (5' - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル)フェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (3' , 5' - ジ - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (3' - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (3' - 第二ブチル - 5' - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 4' - オクチルオキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (3' , 5' - ジ - 第三アミル - 2' - ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (3' , 5' - ビス(, - ジメチルベンジル) - 2' - ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (3' - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - (2 - オクチルオキシカルボニルエチル)フェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (3' - 第三ブチル - 5' - [2 - (2 - エチルヘキシルオキシ)カルボニルエチル] - 2' - ヒドロキシフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (3' - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - (2 - メトキシカルボニルエチル)フェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (3' - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - (2 - オクチルオキシカルボニルエチル)フェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (3' - 第三ブチル - 5' - [2 - (2 - エチルヘキシルオキシ)カルボニルエチル] - 2' - ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (3' - ドデシル - 2' - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (3' - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - (2 - イソオクチルオキシカルボニルエチル)フェニルベンゾトリアゾール、2 , 2' - メチレンビス[4 - (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル) - 6 - ベンゾトリアゾレ - 2 - イルフェノール] ; 2 - [3' - 第三ブチル - 5' - (2 - メトキシカルボニルエチル) - 2' - ヒドロキシ - フェニル] - 2 H - ベンゾトリアゾールとポリエチレングリコール300とのエステル交換生成物；Rが3' - 第三ブチル - 4' - ヒドロキシ - 5' - 2 H - ベンゾトリアゾリ - 2 - イルフェニル基を表す[R - C H₂ C H₂ - C O O - C H₂ C H₂ -]₂ - 、2 - [2' - ヒドロキシ - 3' - (, - ジメチルベンジル) - 5' - (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル)フェニル]ベンゾトリアゾール；2 - [2' - ヒドロキシ - 3' - (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル) - 5' - (, - ジメチルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾール。

【0154】

2 . 2 . 2 - ヒドロキシベンゾフェノン、

例えば、4 - ヒドロキシ、4 - メトキシ、4 - オクチルオキシ、4 - デシルオキシ、4 - ドデシルオキシ、4 - ベンジルオキシ、4 , 2' , 4' - トリヒドロキシ及び2' - ヒドロキシ - 4 , 4' - ジメトキシ誘導体。

【0155】

2 . 3 . 置換された及び非置換の安息香酸のエステル、

例えば、4 - 第三ブチル - フェニルサリチレート、フェニルサリチレート、オクチルフェニルサリチレート、ジベンゾイルレゾルシノール、ビス(4 - 第三ブチルベンゾイル)レゾルシノール、ベンゾイルレゾルシノール、2 , 4 - ジ - 第三ブチルフェニル3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル3 , 5 - ジ - 第三ブチル -

4 - ヒドロキシベンゾエート、オクタデシル 3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート、2 - メチル - 4 , 6 - ジ - 第三ブチルフェニル 3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート。

【0156】

2 . 4 . アクリレート、

例えは、エチル - シアノ - , - ジフェニルアクリレート、イソオクチル - シアノ - , - ジフェニルアクリレート、メチル - カルボメトキシシンナメート、メチル - シアノ - - メチル - p - メトキシシンナメート、ブチル - シアノ - - メチル - p - メトキシシンナメート、メチル - カルボメトキシ - p - メトキシシンナメート及び N - (- カルボメトキシ - - シアノビニル) - 2 - メチルインドリン。 10

【0157】

2 . 5 . ニッケル化合物、

例えは、n - ブチルアミン、トリエタノールアミン又はN - シクロヘキシリジエタノールアミンのような他の配位子を伴うか又は伴わない 1 : 1 又は 1 : 2 錯体のような 2 , 2 ' - チオビス - [4 - (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル) フェノール] のニッケル錯体、ニッケルジブチルジチオカルバメート、モノアルキルエステルのニッケル塩、例えは 4 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - 第三ブチルベンジルホスホン酸のメチル又はエチルエステル、ケトキシム、例えは 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルフェニル - ウンデシルケトキシムのニッケル錯体、他の配位子を伴うか又は伴わない 1 - フェニル - 4 - ラウロイル - 5 - ヒドロキシピラゾールのニッケル錯体。 20

【0158】

2 . 6 . 立体障害性アミン、

例えは、ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) セバケート、ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) スクシネート、ビス (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) セバケート、ビス (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) n - ブチル - 3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルマロネート、1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ヒドロキシピペリジンとコハク酸の縮合物、N , N ' - ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) ヘキサメチレンジアミンと 4 - 第三オクチルアミノ - 2 , 6 - デクロロ - 1 , 3 , 5 - トリアジンの線状又は環状縮合物、トリス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) ニトリロトリアセテート、テトラキス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - 1 , 2 , 3 , 4 - ブタンテトラカルボキシレート、1 , 1 ' - (1 , 2 - エタンジイル) - ビス (3 , 3 , 5 , 5 - テトラメチルピペラジノン) 、4 - ベンゾイル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、4 - ステアリルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、ビス (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチルピペリジル) - 2 - n - ブチル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - 第三ブチルベンジル) マロネート、3 - n - オクチル - 7 , 7 , 9 , 9 - テトラメチル - 1 , 3 , 8 - トリアザスピロ [4 . 5] デカン - 2 , 4 - ジオン、ビス (1 - オクチルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジル) セバケート、ビス (1 - オクチルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジル) スクシネート、N , N ' - ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - ヘキサメチレンジアミンと 4 - モルホリノ - 2 , 6 - デクロロ - 1 , 3 , 5 - トリアジンの線状又は環状縮合物、2 - クロロ - 4 , 6 - ビス (4 - n - ブチルアミノ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジル) - 1 , 3 , 5 - トリアジンと 1 , 2 - ビス (3 - アミノプロピルアミノ) エタンの縮合物、2 - クロロ - 4 , 6 - ジ - (4 - n - ブチルアミノ - 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチルピペリジル) - 1 , 3 , 5 - トリアジンと 1 , 2 - ビス - (3 - アミノプロピルアミノ) エタンの縮合物、8 - アセチル - 3 - ドデシル - 7 , 7 , 9 , 9 - テトラメチル - 1 , 3 , 8 - トリアザスピロ [4 . 5] デカン - 2 , 4 - ジオン、3 - ドデシル - 1 - (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) ピロリジン - 2 , 5 - ジオン、3 - ドデシル - 1 - (1 , 2 , 2 , 6 50

, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) ピロリジン - 2 , 5 - ジオン、4 - ヘキサデシルオキシ - と 4 - ステアリルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジンの混合物、N , N' - ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) ヘキサメチレンジアミンと 4 - シクロヘキシリアミノ - 2 , 6 - ジクロロ - 1 , 3 , 5 - トリアジンの縮合物、1 , 2 - ビス (3 - アミノプロピルアミノ) エタンと 2 , 4 , 6 - トリクロロ - 1 , 3 , 5 - トリアジン並びに 4 - ブチルアミノ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジンの縮合物 (C A S 登録番号 [1 3 6 5 0 4 - 9 6 - 6]) ; 1 , 6 - ヘキサンジアミンと 2 , 4 , 6 - トリシクロ - 1 , 3 , 5 - トリアジン並びに N , N - ブチルアミンと 4 - ブチルアミノ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジンの縮合物 (C A S 登録番号 [1 9 2 2 6 8 - 6 4 - 7]) ; N - (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - n - ドデシルスクシンイミド、N - (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) - n - ドデシルスクシンイミド、2 - ウンデシル - 7 , 7 , 9 , 9 - テトラメチル - 1 - オキサ - 3 , 8 - ジアザ - 4 - オキソ - スピロ [4 . 5] デカン、7 , 7 , 9 , 9 - テトラメチル - 2 - シクロウンデシル - 1 - オキサ - 3 , 8 - ジアザ - 4 - オキソ - スピロ [4 . 5] デカンとエピクロロヒドリンの反応生成物、1 , 1 - ビス (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジルオキシカルボニル) - 2 - (4 - メトキシフェニル) エテン、N , N' - ビス - ホルミル - N , N' - ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) ヘキサメチレンジアミン、4 - メトキシメチレンマロン酸と 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ヒドロキシピペリジンとのジエステル、ポリ [メチルプロピル - 3 - オキシ - 4 - (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)] シロキサン、マレイン酸無水物 - - オレフィンコポリマーと 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - アミノピペリジン又は 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - アミノピペリジンとの反応生成物。
10

【 0 1 5 9 】

2 . 7 . オキサミド、

例えば、4 , 4' - ジオクチルオキシオキサニリド、2 , 2' - ジエトキシオキサニリド、2 , 2' - ジオクチルオキシ - 5 , 5' - ジ - 第三ブトキサニリド、2 , 2' - ジドデシルオキシ - 5 , 5' - ジ - 第三ブトキサニリド、2 - エトキシ - 2' - エチルオキサニリド、N , N' - ビス (3 - ジメチルアミノプロピル) オキサミド、2 - エトキシ - 5 - 第三ブチル - 2' - エトキサニリド及びその 2 - エトキシ - 2' - エチル - 5 , 4' - ジ - 第三ブトキサニリドとの混合物、o - 及び p - メトキシ - 二置換オキサニリドの混合物及び o - 及び p - エトキシ - 二置換オキサニリドの混合物。
30

【 0 1 6 0 】

2 . 8 . 2 - (2 - ヒドロキシフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、

例えば、2 , 4 , 6 - トリス (2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル) - 4 , 6 - ビス (2 , 4 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - (2 , 4 - ジヒドロキシフェニル) - 4 , 6 - ビス (2 , 4 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 , 4 - ビス (2 - ヒドロキシ - 4 - プロピルオキシフェニル) - 6 - (2 , 4 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル) - 4 , 6 - ビス (4 - メチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - ドデシルオキシフェニル) - 4 , 6 - ビス (2 , 4 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - トリデシルオキシフェニル) - 4 , 6 - ビス (2 , 4 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - ヒドロキシ - 3 - ブチルオキシプロポキシ) フェニル] - 4 , 6 - ビス (2 , 4 - ジメチル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - ヒドロキシ - 3 - オクチルオキシプロポキシ) フェニル] - 4 , 6 - ビス (2 , 4 - ジメチル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - [4 - (ドデシルオキシ / トリデシルオキシ - 2 - ヒドロキシプロポキシ) - 2 - ヒドロキシフェニル] - 4 , 6 - ビス (2 , 4 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - ヒドロ
40

キシ - 3 - ドデシルオキシプロポキシ)フェニル] - 4 , 6 - ビス(2 , 4 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - ヘキシルオキシ)フェニル - 4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシフェニル) - 4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 , 4 , 6 - トリス[2 - ヒドロキシ - 4 - (3 - プトキシ - 2 - ヒドロキシプロポキシ)フェニル] - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシフェニル) - 4 - (4 - メトキシフェニル) - 6 - フェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - {2 - ヒドロキシ - 4 - [3 - (2 - エチルヘキシル - 1 - オキシ) - 2 - ヒドロキシプロピルオキシ]フェニル} - 4 , 6 - ビス(2 , 4 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン。

【0161】

10

3 . 金属奪活剤、

例えば、N , N' - ジフェニルオキサミド、N - サリチラル - N' - サリチロイル - ヒドラジン、N , N' - ビス(サリチロイル)ヒドラジン、N , N' - ビス(3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオニル)ヒドラジン、3 - サリチロイルアミノ - 1 , 2 , 4 - トリアゾール、ビス(ベンジリデン)オキサリルジヒドラジド、オキサンリド、イソフタロイルジヒドラジド、セバコイルビスフェニルヒドラジド、N , N' - ジアセチルアジポイルジヒドラジド、N , N' - ビス(サリチロイル)オキサリルジヒドラジド、N , N' - ビス(サリチロイル)チオプロピオニルジヒドラジド。

【0162】

20

4 . ホスフィット及びホスホナイト、

例えば、トリフェニルホスフィット、ジフェニルアルキルホスフィット、フェニルジアルキルホスフィット、トリス(ノニルフェニル)ホスフィット、トリラウリルホスフィット、トリオクタデシルホスフィット、ジステアリルペントエリトリトールジホスフィット、トリス(2 , 4 - ジ - 第三ブチルフェニル)ホスフィット、ジイソデシルペントエリトリトールジホスフィット、ビス(2 , 4 - ジ - 第三ブチルフェニル)ペントエリトリトールジホスフィット、ビス(2 , 6 - ジ - 第三ブチル - 4 - メチルフェニル)ペントエリトリトールジホスフィット、ビス(2 , 4 - ジ - 第三ブチル - 6 - メチルフェニル)ペントエリトリトールジホスフィット、ビス(2 , 4 , 6 - トリス(第三ブチルフェニル)ペントエリトリトールジホスフィット、トリステアリルソルビトールトリホスフィット、テトラキス(2 , 4 - ジ - 第三ブチルフェニル)4 , 4' - ビフェニレンジホスホナイト、6 - イソオクチルオキシ - 2 , 4 , 8 , 10 - テトラ - 第三ブチル - 1 2 H - ジベンズ[d , g] - 1 , 3 , 2 - ジオキサホスホシン、ビス(2 , 4 - ジ - 第三ブチル - 6 - メチルフェニル)メチルホスフィット、ビス(2 , 4 - ジ - 第三ブチル - 6 - メチルフェニル)エチルホスフィット、6 - フルオロ - 2 , 4 , 8 , 10 - テトラ - 第三ブチル - 1 2 - メチル - ジベンズ[d , g] - 1 , 3 , 2 - ジオキサホスホシン、2 , 2' , 2" - ニトリロ[トリエチルトリス(3 , 3' , 5 , 5' - テトラ - 第三ブチル - 1 , 1' - ビフェニル - 2 , 2' - ジイル)ホスフィット、5 - ブチル - 5 - エチル - 2 - (2 , 4 , 6 - トリ - 第三ブチルフェノキシ) - 1 , 3 , 2 - ジオキサホスフィラン。

30

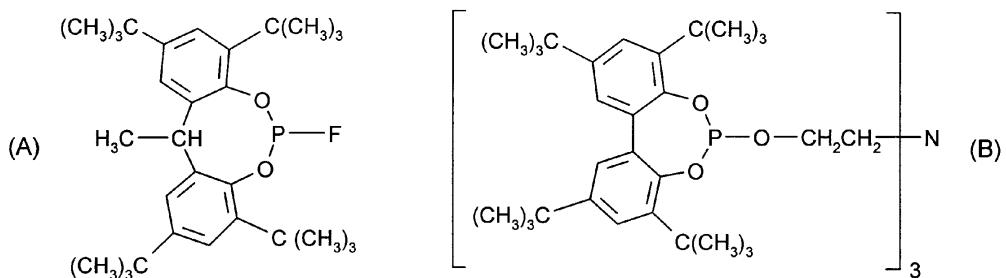
【0163】

40

以下のホスフィットが特に好ましい：

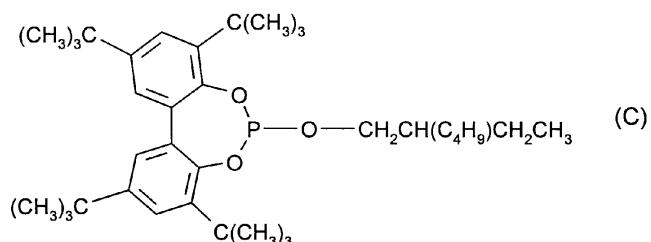
トリス(2 , 4 - ジ - 第三ブチルフェニル)ホスフィット(イルガフォス168(登録商標：Irgafos)、チバ - ガイギー社)、トリス(ノニルフェニル)ホスフィット、

【化40】



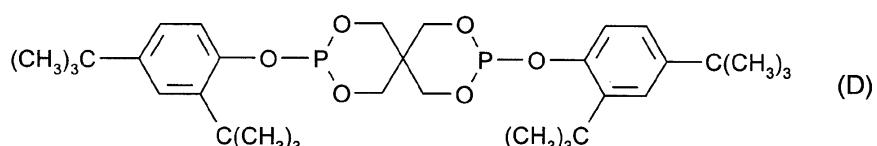
10

【化41】



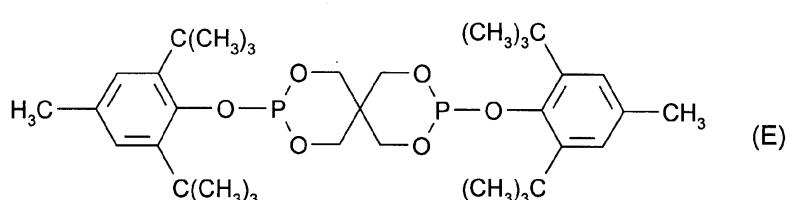
20

【化42】



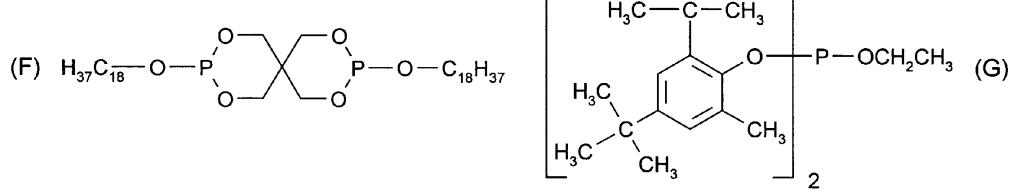
【化43】

30



【化44】

40



。

【0164】

5. ヒドロキシリルアミン、

例えば、N,N-ジベンジルヒドロキシリルアミン、N,N-ジエチルヒドロキシリルアミ

50

ン、N,N-ジオクチルヒドロキシルアミン、N,N-ジラウリルヒドロキシルアミン、N,N-ジテトラデシルヒドロキシルアミン、N,N-ジヘキサデシルヒドロキシルアミン、N,N-ジオクタデシルヒドロキシルアミン、N-ヘキサデシル-N-オクタデシルヒドロキシルアミン、N-ヘプタデシル-N-オクタデシルヒドロキシルアミン、水素化牛脂アミンから誘導されたN,N-ジアルキルヒドロキシルアミン。

【0165】

6. ニトロン、

例えは、N-ベンジル- - -フェニルニトロン、N-エチル- - -メチルニトロン、N-オクチル- - -ヘプチルニトロン、N-ラウリル- - -ウンデシルニトロン、N-テトラデシル- - -トリデシルニトロン、N-ヘキサデシル- - -ペントデシルニトロン、N-オクタデシル- - -ヘプタデシルニトロン、N-ヘキサデシル- - -ヘプタデシルニトロン、N-オクタデシル- - -ペントデシルニトロン、N-ヘプタデシル- - -ヘプタデシルニトロン、N-オクタデシル- - -ヘキサデシルニトロン、水素化牛脂アミンから誘導されたN,N-ジアルキルヒドロキシルアミンから誘導されたニトロン。

【0166】

7. チオ相乗剤、

例えは、ジラウリルチオジプロピオネート又はジステアリルチオジプロピオネート。

【0167】

8. 過酸化物捕捉剤、

例えは、-チオジプロピオン酸のエステル、例えは、ラウリル、ステアリル、ミリスチル又はトリデシルエステル、メルカプトベンゾイミダゾール又は2-メルカプトベンゾイミダゾールの亜鉛塩、亜鉛ジブチルジチオカルバメート、ジオクタデシルジスルフィド、ペントエリトリトールテトラキス(-ドデシルメルカプト)プロピオネート。

【0168】

9. ポリアミド安定剤

例えは、ヨウ化物及び/又はリン化合物と組み合わせた銅塩及び二価マンガンの塩。

【0169】

10. 塩基性補助安定剤

例えは、メラミン、ポリビニルピロリドン、ジアンジアミド、トリアリルシアヌレート、尿素誘導体、ヒドラジン誘導体、アミン、ポリアミド、ポリウレタン、高級脂肪酸のアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩、例えはカルシウムステアレート、亜鉛ステアレート、マグネシウムベヘネート、マグネシウムステアレート、ナトリウムリシノレート及びカリウムパルミテート、アンチモンピロカテコレート又は亜鉛ピロカテコレート。

【0170】

11. 核剤、

例えは、タルクのような無機物質、二酸化チタン、酸化マグネシウムのような金属酸化物、好ましくはアルカリ土類金属のリン酸塩、炭酸塩又は硫酸塩；モノ-又はポリカルボン酸のような有機化合物及びそれらの塩、例えは、4-第三ブチル安息香酸、アジピン酸、ジフェニル酢酸、コハク酸ナトリウム又は安息香酸ナトリウム；イオンコポリマー(アイオノマー)のようなポリマー化合物。特に好ましいものは、1,3:2,4-ビス(3',4'-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1,3:2,4-ジ(パラメチルジベンジリデン)ソルビトール、及び1,3:2,4-ジ(ベンジリデン)ソルビトールである。

【0171】

12. 充填剤及び強化剤、

例えは、炭酸カルシウム、シリケート、ガラス纖維、ガラス球、アスベスト、タルク、カオリン、マイカ、硫酸バリウム、金属酸化物及び金属水酸化物、カーボンブラック、グラファイト、木粉及び他の天然物の粉末又は纖維、合成纖維。

【0172】

13. 他の添加剤

例えば、可塑剤、滑剤、乳化剤、顔料、レオロジー添加剤、触媒、流れ調整剤、蛍光増白剤、防炎加工剤、静電防止剤及び発泡剤。

【0173】

14. ベンゾフラノン及びインドリノン、

例えば、米国特許第4,325,863号明細書；米国特許第4,338,244号明細書；米国特許第5,175,312号明細書；米国特許第5,216,052号明細書；米国特許第5,252,643号明細書；独国特許出願公開第4316611号明細書；独国特許出願公開第4316622号明細書；独国特許出願公開第4316876号明細書；欧州特許出願公開第0589839号明細書又は欧州特許出願公開第0591102号公報明細書に開示されるもの、又は3-[4-(2-アセトキシエトキシ)フェニル] - 5,7-ジ-第三ブチル-ベンゾフラノ-2-オン、5,7-ジ-第三ブチル-3-[4-(2-ステアロイルオキシエトキシ)フェニル]ベンゾフラノ-2-オン、3,3' - ビス[5,7-ジ-第三ブチル-3-(4-[2-ヒドロキシエトキシ]フェニル)ベンゾフラノ-2-オン]、5,7-ジ-第三ブチル-3-(4-エトキシフェニル)ベンゾフラノ-2-オン、3-(4-アセトキシ-3,5-ジメチルフェニル)-5,7-ジ-第三ブチルベンゾフラノ-2-オン、3-(3,5-ジメチル-4-ピバロイルオキシフェニル)-5,7-ジ-第三ブチルベンゾフラノ-2-オン、3-(3,4-ジメチルフェニル)-5,7-ジ-第三ブチルベンゾフラノ-2-オン。

【0174】

10

上述のラジカル発生剤及び添加剤は例えば、総ポリマーの重量に基づき、0.01ないし1重量%の量でB段階に存在する。

20

【0175】

例えはB段階は加工安定剤／抗酸化剤0.01ないし0.5%の存在下で行われる。

【0176】

最終的な樹型又はグラフトコポリマーは、ポリマーブレンド又はアロイ、における相溶剤、2種の異なった材料間の定着剤、表面改質剤、核材、充填材とポリマーマトリックス間のカップリング剤、部品又はフィルムのための材料のような多くの用途に有益である。

【0177】

本発明により調製されたポリマーは、以下の用途：接着剤、洗浄剤、分散剤、乳化剤、界面活性剤、脱泡剤、定着剤、腐食防止剤、粘度改善剤、滑剤、レオロジー改質剤、粘結剤、架橋剤、紙処理、水処理、電子材料、塗料、コーティング、写真技術、インク材料、画像材料、高吸収剤、化粧料、毛髪用製品、保存料、殺生物剤又はアスファルト、革、繊維、セラミックス及び木材の改質剤に特に有益である。

30

【0178】

以下の実施例が本発明を示す。

【実施例】

【0179】

実施例A1：スチレン-ブタジエン-スチレン(SBS)へのNO-末端化ポリスチレン(PS)のグラフト化

40

高分子開始剤1の合成：酢酸2,6-ジエチル-2,3,6-トリメチル-1-ピペリジン末端化-PS(A段階a1にしたがう。)。

使用に先立ち、スチレンを減圧下で蒸留した。乾燥した、アルゴン-バージされたシリソク(Schlenk)チューブ中で、1mol%のニトロキシルエーテル(化合物101)を45.45gのスチレンに溶解した。該溶液を3回の連続的な凍結融解サイクルで脱ガスし、そしてその後、アルゴンでバージした。攪拌した溶液をその後、油浴中に浸漬し、そして110にて6時間重合した。重合後、真空下で70にて残存モノマーを除去し、そして一定の重量が達成されるまで、ポリマーを真空下で70にて乾燥した。

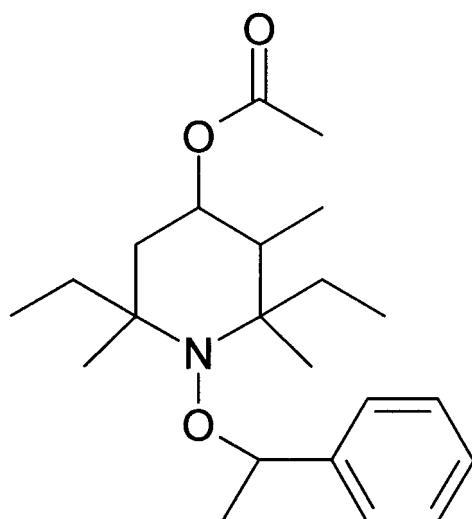
分子量を以下に記載するとおりに決定した(Mn = 4200g/mol)。

50

高分子開始剤 2 の合成：酢酸 2 , 6 - ジエチル - 2 , 3 , 6 - トリメチル - 1 - ピペリジン末端化 - PS (A 段階 a 2 にしたがう。)。

使用に先立ち、スチレンを減圧下で蒸留した。乾燥した、アルゴン - パージされたシュリンクチューブ中で、1 mol 1 % のニトロキシリジカル（化合物 102）及び開始剤としての 0 . 77 mol 1 % のベンゾイルパーオキシド（BPO）を 45 . 45 g のスチレンに溶解した。該溶液を 3 回の連続的な凍結融解サイクルで脱ガスし、そしてその後、アルゴンでパージした。攪拌した溶液をその後、油浴中に浸漬し、そして 130 °C にて 6 時間重合した。重合後、真空下で 70 °C にて残存モノマーを除去し、そして一定の重量が達成されるまで、ポリマーを真空下で 70 °C にて乾燥した。分子量を以下に記載するとおりに決定した ($M_n = 10400 \text{ g/mol}$)。

化合物 101
【化 45】

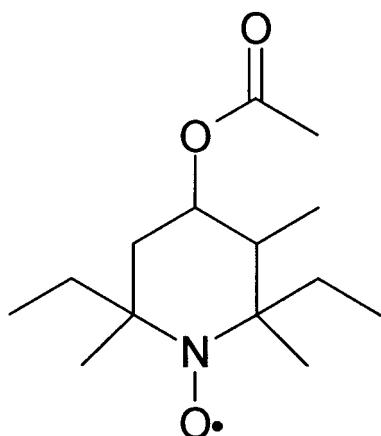


10

20

30

、
化合物 102
【化 46】



40

化合物を英国特許第 2361235 号明細書中の実施例 1 にしたがって調製した。

50

B) 段階

350 g の SBS (クラトン (Kraton) D 1102 CU (シェル社)) 及び表 1 に与えたとおりの 35 g (10%) の NO - 末端化ポリスチレンを、二軸スクリュー押出機 (ハーケ (Haake) TW 100) 中で 200 にて 50 rpm で押し出し、得られたポリマーを顆粒化した。顆粒化したポリマー 10 g をテトラヒドロフラン (THF) 中に溶解し、メタノール中で沈澱させ、そして一定の重量が達成されるまで真空下で 70 にて乾燥した。

分子量 (A 及び B 段階) 及び分子量分布を、溶離剤として THF を用い、及び厳密なポリスチレン標準品 (Polymer Laboratories 社) により校正されたカラム組合せを用い、HP1090 液体クロマトグラフ (カラム PSS1、60 cm の長さ、1 ml / 分の速度、1 ml THF 中に 10 mg のポリマーの濃度; ソフトウエア; wingGPC / Polymer Standard Service (PSS) 社, マインツ, ドイツ国) 上のサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) により決定した。多分散性を、 $PD = M_w / M_n$ として M_n (g/mol) 及び M_w (g/mol) から計算した。結果を表 1 に示す。

【表 1】

表 1: SBS への NO-末端化-PS の グラフト化

例	NO-末端化 PS	M_n [g/mol]	M_n [%] の増加	PD
参考例	なし	65530	0	1.3
1	10% 高分子開始剤 1	72320	10.4	1.3
2	10% 高分子開始剤 2	78290	19.5	1.2

参考例: 押出した SBS, 200°C, 50 rpm

【0180】

実施例 A 2 : 変性されたエチレン - プロピレン - ジエン (EPDM) への NO - 末端化ポリスチレン (PS) のグラフト化

高分子開始剤 3 の合成: 酢酸 2, 6 - ジエチル - 2, 3, 6 - トリメチル - 1 - ピペリジン末端化 - PS (実施例 A 1 にしたがう。A 段階)。

使用に先立ち、スチレンを減圧下で蒸留した。乾燥した、アルゴン - パージされたシュリンク (Schlenk) チューブ中で、1 mol % のニトロキシリルエーテル (化合物 101) を 45.45 g のスチレンに溶解した。該溶液を 3 回の連続的な凍結融解サイクルで脱ガスし、そしてその後、アルゴンでパージした。攪拌した溶液をその後、油浴中に浸漬し、そして 130 にて 6 時間重合した。重合後、真空下で 70 にて残存モノマーを除去し、そして一定の重量が達成されるまで、ポリマーを真空下で 70 にて乾燥した。分子量を実施例 A 1 に記載するとおりに決定した ($M_n = 7300 \text{ g/mol}$)。

高分子開始剤 4 の合成: 酢酸 2, 6 - ジエチル - 2, 3, 6 - トリメチル - 1 - ピペリジン末端化 - PS (実施例 A 1 にしたがう。A 段階)。

使用に先立ち、スチレンを減圧下で蒸留した。乾燥した、アルゴン - パージされたシュリンクチューブ中で、1 mol % のニトロキシリルエーテル (NOR) を 45.45 g のスチレンに溶解した。該溶液を 3 回の連続的な凍結融解サイクルで脱ガスし、そしてその後、アルゴンでパージした。攪拌した溶液をその後、油浴中に浸漬し、そして 130 にて 6 時間重合した。重合後、真空下で 70 にて残存モノマーを除去し、そして一定の重量が達成されるまで、ポリマーを真空下で 70 にて乾燥した。分子量を実施例 A 1 に記載するとおりに決定した ($M_n = 27000 \text{ g/mol}$)。

10

20

30

40

50

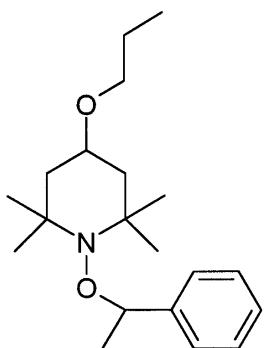
高分子開始剤 5 の合成： 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - プロポキシ - ピペリジン末端化 - P S (実施例 A 1 にしたがう。 A 段階。)。

使用に先立ち、スチレンを減圧下で蒸留した。乾燥した、アルゴン - パージされたシュリンクチューブ中で、 1 m o l % のニトロキシリルエーテル (化合物 103) を 45.45 g のスチレンに溶解した。該溶液を 3 回の連続的な凍結融解サイクルで脱ガスし、そしてその後、アルゴンでパージした。搅拌した溶液をその後、油浴中に浸漬し、そして 130

にて 6 時間重合した。重合後、真空下で 70 にて残存モノマーを除去し、そして一定の重量が達成されるまで、ポリマーを真空下で 70 にて乾燥した。分子量を実施例 A 1 に記載するとおりに決定した ($M_n = 8000 \text{ g/mol}$) 。 10

化合物 103

【化 47】



10

20

英國特許第 2361235 号明細書に記載された調製と同様に、商業上入手可能な開始材料から上記化合物を調製した。

B) 段階

ニーダー (ブラベンダー (Brabender) W50 , 55 cm³ 容量) 中において、 200 にて 40 rpm で、そして 10 分間の反応時間で、 350 g の E P D M (ブナ (Buna) E P G 3850 (バイエル社)) を、表 2 に与えたとおりの 35 g (10 %) の NO - 末端化ポリスチレンと共に反応させた。生じたポリマー 10 g を 1,2-ジクロロベンゼン中に溶解し、メタノール中で沈澱させ、そして一定の重量が達成されるまで真空下で 70 にて乾燥した。数平均分子量及び分子量分布を、 Waters 150 C (μ - Styragel 500 + HT3 + HT4 + HT5 + HT6 型の 5PS カラム、 140 の温度、 1 ml / 分の速度、溶離剤としてトリクロロベンゼンを用い、 Polymer Standard Service (PSS) 社から供給されたポリスチレン標準品により校正) 付きの高温ゲル透過クロマトグラフィー (HT - GPC) により決定した。多分散性を、 $PD = M_w / M_n$ として M_n (g / mol) 及び M_w (g / mol) から計算した。 30

30

40

【表2】

表2: EPDMへのNO-末端化-PSのグラフト化

例	NO-末端化 PS	Mn [g/mol]	PD
参考例	なし	12600	17.6
1	10% 高分子開始剤 1	84600	2.1
2	10% 高分子開始剤 2	93980	2.2
3	10% 高分子開始剤 3	83300	2.4

参考例：ニーダー中の10分後におけるEPDM

10

【0181】

実施例A3：変性されたエチレン - プロピレン - ジエン（EPDM）へのNO-末端化ポリ-n-ブチルアクリレート（P-n-BuA）のグラフト化

高分子開始剤6の合成：酢酸2,6-ジエチル-2,3,6-トリメチル-ピペリジン末端化-P-n-BuA（実施例A1にしたがう。A段階。）。

使用に先立ち、n-ブチルアクリレートを減圧下で蒸留した。乾燥した、アルゴン-バージされたシュリンク（S ch l e n k）チューブ中で、1mol%のニトロキシリエーテル（化合物101）を55.9gのn-ブチルアクリレートに溶解した。該溶液を3回の連続的な凍結融解サイクルで脱ガスし、そしてその後、アルゴンでバージした。攪拌した溶液をその後、油浴中に浸漬し、そして110にて6時間重合した。重合後、真空下で30にて残存モノマーを除去し、そして一定の重量が達成されるまで、ポリマーを真空下で30にて乾燥した。分子量を実施例A1に記載するとおりに決定した（Mn = 5800 g/mol）。

20

高分子開始剤7の合成：酢酸2,6-ジエチル-2,3,6-トリメチル-ピペリジン末端化-P-n-BuA（実施例A1にしたがう。A段階。）。

使用に先立ち、n-ブチルアクリレートを減圧下で蒸留した。乾燥した、アルゴン-バージされたシュリンクチューブ中で、1mol%のニトロキシリエーテル（化合物1010）を55.9gのn-ブチルアクリレートに溶解した。該溶液を3回の連続的な凍結融解サイクルで脱ガスし、そしてその後、アルゴンでバージした。攪拌した溶液をその後、油浴中に浸漬し、そして130にて24時間重合した。重合後、真空下で30にて残存モノマーを除去し、そして一定の重量が達成されるまで、ポリマーを真空下で30にて乾燥した。分子量を実施例A1に記載するとおりに決定した（Mn = 10400 g/mol）。

30

B)段階

ニーダー（プラベンドーW50, 55cm³容量）中において、200にて40 rpmで、そして10分間の反応時間で、35g(10%)のNO-末端化-ポリ-n-ブチルアクリレート（表3参照）の存在下、350gのEPDMを反応させた。生じたポリマー-10gを1,2-ジクロロベンゼン中に溶解し、メタノール中で沈澱させ、そして一定の重量が達成されるまで真空下で70にて乾燥した。数平均分子量及び分子量分布を、Waters 150C(μ-Styragel 500 + HT3 + HT4 + HT5 + HT6型の5PSカラム、140の温度、1ml/分の速度、溶離剤としてトリクロロベンゼンを用い、Polymer Standard Service(PSS)社から供給されたポリスチレン標準品により校正)付きの高温ゲル透過クロマトグラフィー(HT-GPC)により決定した。多分散性を、PD = Mw / MnとしてMn(g/mol)及びMw(g/mol)から計算した。

40

50

【表3】

表3: EPDMへのNO-末端化-P-n-BuAのグラフト化

例	NO-末端化 PS	Mn [g/mol]	PD
参考例	なし	12600	17.6
1	10% 高分子開始剤 6	64300	3.1
2	10% 高分子開始剤 7	67000	2.6

参考例：ニーダー中の10分後におけるEPDM

10

【0182】

実施例A4：スチレン - プタジエン - スチレン (SBS)へのNO-末端化SAN(スチレン - コ - アクリロニトリルコポリマー)のグラフト化

高分子開始剤8の合成：酢酸2, 6-ジエチル-2, 3, 6-トリメチル-1-ピペリジン末端化-SAN（実施例A1にしたがう。A段階。）。

使用に先立ち、スチレンを減圧下で蒸留し、そしてアクリロニトリルは蒸留せずに使用した。乾燥した、アルゴン-バージされた1Lのオートクレーブ中で、1mol 1%のニトロキシリエーテル（化合物101）を375gのスチレン及び125gのアクリロニトリル中に溶解した。該溶液を脱ガスし、そしてアルゴンでバージした。攪拌した溶液を110にて6時間重合した。重合後、真空下で70にて残存モノマーを除去し、そして一定の重量が達成されるまで、ポリマーを真空下で70にて乾燥した。分子量を実施例A1に記載するとおりに決定した（Mn = 3800 g/mol）。

20

B) 段階

350gのSBS（クラトン（Kraton）D 1102 CU（シェル社））及び表4に与えたとおりの35g（10%）のNO-末端化SANを、二軸スクリュー押出機（ハーケ（Haake）TW 100、ベント式スクリュー）中で200（220）にて50rpmで押し出し、生じたポリマーを顆粒化した。顆粒化したポリマー10gをテトラヒドロフラン（THF）中に溶解し、メタノール中で沈澱させ、そして一定の重量が達成されるまで真空下で70にて乾燥した。

30

分子量及び分子量分布を、溶離剤としてTHFを用い、及び厳密なポリスチレン標準品（Polymer Laboratories社）により校正されたカラム組合せを用いた、HP1090液体クロマトグラフ（カラムPSS1、60cmの長さ、1ml/minの速度、1mL THF中に10mgのポリマーの濃度；ソフトウエア；winGPC/Polymer Standard Service（PSS）社、マインツ、ドイツ国）上のサイズ排除クロマトグラフィー（SEC）により決定した。多分散性を、PD = Mw/MnとしてMn (g/mol) 及びMw (g/mol) から計算した。結果を表4に示す。

40

【表4】

表4: SBSへのNO-末端化-SANのグラフト化

例	NO-末端化 SAN	温度 [°C]	Mn [g/mol]	Mn [%]の増加	PD
参考例 1	なし	200	80000	0	1.2
1	10% 高分子開始剤 8	200	87500	9.4	1.3
参考例 2	なし	220	83430	0	1.3
2	10% 高分子開始剤 8	220	99230	18.9	1.9

参考例 1: 押出したSBS, 200°C, 50 rpm

参考例 2: 押出したSBS, 220°C, 50 rpm

【0183】

実施例A5：スチレン - ブタジエン - スチレン (SBS)へのNO-末端化SAN(スチレン - コ - アクリロニトリルコポリマー、高分子量)のグラフト化

高分子開始剤9の合成：酢酸2,6-ジエチル-2,3,6-トリメチル-1-ピペリジン末端化-SAN（実施例A1にしたがう。A段階。）。

使用に先立ち、スチレンを減圧下で蒸留し、そしてアクリロニトリルは蒸留せずに使用した。乾燥した、アルゴン-バージされた2Lのオートクレーブ中で、0.1mol%のニトロキシリエーテル（化合物101）を1125gのスチレン及び375gのアクリロニトリル中に溶解した。該溶液を脱ガスし、そしてアルゴンでバージした。攪拌した溶液を110にて6時間重合した。重合後、真空下で70にて残存モノマーを除去し、そして一定の重量が達成されるまで、ポリマーを真空下で70にて乾燥した。分子量を実施例A1に記載するとおりに決定した（Mw = 29700 g/mol）。

B) 段階

350gのSBS（クラトン（Kraton）D 1102 CU（シェル社））及び表5に与えたとおりの35g（10%）のNO-末端化SANを、二軸スクリュー押出機（ハーケ（Haake）TW 100、コンパウンド式スクリュー）中で200（220）にて50rpmで押し出し、生じたポリマーを顆粒化した。顆粒化したポリマー10gをテトラヒドロフラン（THF）中に溶解し、メタノール中で沈澱させ、そして一定の重量が達成されるまで真空下で70にて乾燥した。

分子量及び分子量分布を、溶離剤としてTHFを用い、及び厳密なポリスチレン標準品（Polymer Laboratories社）により校正されたカラム組合せを用いた、HP1090液体クロマトグラフ（カラムPSS1、60cmの長さ、1ml/minの速度、1ml THF中に10mgのポリマーの濃度；ソフトウェア；winGPC/Polymer Standard Service（PSS）社、マインツ、ドイツ国）上のサイズ排除クロマトグラフィー（SEC）により決定した。多分散性を、PD = Mw/MnとしてMn（g/mol）及びMw（g/mol）から計算した。結果を表5に示す。

【表5】

表5: SBSへのNO-末端化-SANのグラフト化

例	NO-末端化 SAN	温度 [°C]	Mw [g/mol]	Mw [%] の増加	PD
参考例 1	なし	200	91530	0	1.2
1	10% 高分子開始剤 9	200	102600	12.1	1.7
参考例 2	なし	220	100700	0	1.2
2	10% 高分子開始剤 9	220	127600	26.7	1.8

参考例 1: 押出したSBS, 200° C, 50 rpm

参考例 2: 押出したSBS, 220° C, 50 rpm

【0184】

実施例 A 6 : スチレン - ブタジエン - スチレン (SBS) への NO - 末端化 SAN (スチレン - コ - アクリロニトリルコポリマー) のグラフト化

高分子開始剤 10 の合成 : 酢酸 2 , 6 - ジエチル - 2 , 3 , 6 - トリメチル - 1 - ピペリジン末端化 - SAN (実施例 A 1 にしたがう。 A 段階。) 。

使用に先立ち、スチレンを減圧下で蒸留し、そしてアクリロニトリルは蒸留せずに使用した。乾燥した、アルゴン - パージされた 2 L のオートクレーブ中で、 1 mol % のニトロキシリエーテル (化合物 101) を 1125 g のスチレン及び 375 g のアクリロニトリル中に溶解した。該溶液を脱ガスし、そしてアルゴンでパージした。攪拌した溶液を 110 にて 6 時間重合した。重合後、真空下で 70 にて残存モノマーを除去し、そして一定の重量が達成されるまで、ポリマーを真空下で 70 にて乾燥した。分子量を上述のとおりに決定した (Mn = 4270 g / mol ; 収率 41 %) 。

B) 段階

350 g の SBS (クラトン (Kraton) D 1102 CU (シエル社)) 及び表 6 に与えたとおりの 35 g (10 %) の NO - 末端化 SAN 及び場合により 0.6 g (0.2 %) のイルガノックス (Irganox) 1520 (加工安定剤として) を、二軸スクリュー押出機 (ハーケ (Haake) TW 100 、ベント式スクリュー) 中で 200 にて 50 rpm で押し出し、生じたポリマーを顆粒化した。顆粒化したポリマー 10 g をテトラヒドロフラン (THF) 中に溶解し、メタノール中で沈澱させ、そして一定の重量が達成されるまで真空下で 70 にて乾燥した。

分子量及び分子量分布を、溶離剤として THF を用い、及び厳密なポリスチレン標準品 (Polymer Laboratories 社) により校正されたカラム組合せを用いた、 HPLC 液体クロマトグラフ (カラム PSS 1 、 60 cm の長さ、 1 ml / 分の速度、 1 ml THF 中に 10 mg のポリマーの濃度 ; ソフトウエア ; winGPC / Polymer Standard Service (PSS) 社, マインツ, ドイツ国) 上のサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) により決定した。多分散性を、 PD = Mw / Mn として Mn (g / mol) 及び Mw (g / mol) から計算した。結果を表 6 に示す。

【表 6】

表 6: SBSへのNO-末端化-SANのグラフト化

例	NO-末端化-SAN	イルガノックス 1520	Mw [g/mol]	Mw [%]の 増加	PD	MFR
参考例	なし		94000	0	1.2	0.87
1	10% 高分子開始剤 10		100000	6.4	1.3	0.48
2	10% 高分子開始剤 10	0,2	100000	6.4	1.2	0.62

10

参考例: 押出したSBS, 200°C, 50 rpm

MFR (メルトフローレート): 190°C, 1.2 kg (ISO 1133にしたがう。)

すべての押出し物に対する温度: 200°C (50 rpm)

イルガノックス（登録商標：I r g a n o x）1520のような抗酸化剤の添加は、エラストマーの架橋を回避する。

フロントページの続き

(74)代理人 100109690
弁理士 小野塚 薫
(74)代理人 100131266
弁理士 高 昌宏
(74)代理人 100093414
弁理士 村越 祐輔
(74)代理人 100131141
弁理士 小宮 知明
(72)発明者 フィンク,ヨーハ
ドイツ国 6 9 2 2 6 ヌスロッヒ クルト - シュマッハ - シュトラッセ 1 6
(72)発明者 ロート,ミハエル
ドイツ国 6 4 6 8 6 ラウターハル フアルトルヴェグ 5
(72)発明者 フェンドナー,ルドルフ
ドイツ国 6 4 6 6 8 リムバッハ サックガッセ 3

審査官 船岡 嘉彦

(56)参考文献 欧州特許出願公開第0 0 1 3 6 2 8 0 (E P , A 1)
西獨国特許出願公開第0 4 3 2 8 0 0 4 (D E , A)
特開昭6 0 - 0 8 1 1 6 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.CI. , D B 名)

C08F 8/00
C08F 4/00