

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4988145号
(P4988145)

(45) 発行日 平成24年8月1日 (2012.8.1)

(24) 登録日 平成24年5月11日 (2012.5.11)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 D 295/22 (2006.01)

C O 7 D 295/22 Z

C O 8 F 4/00 (2006.01)

C O 8 F 4/00

C O 8 F 10/00 (2006.01)

C O 8 F 10/00 5 1 0

C O 8 F 12/00 (2006.01)

C O 8 F 12/00 5 1 0

C O 8 F 118/00 (2006.01)

C O 8 F 118/00 5 1 0

請求項の数 4 (全 35 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-510639 (P2003-510639)
 (86) (22) 出願日 平成14年6月27日 (2002.6.27)
 (65) 公表番号 特表2005-502622 (P2005-502622A)
 (43) 公表日 平成17年1月27日 (2005.1.27)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2002/007131
 (87) 国際公開番号 W02003/004471
 (87) 国際公開日 平成15年1月16日 (2003.1.16)
 審査請求日 平成17年5月30日 (2005.5.30)
 審判番号 不服2009-16570 (P2009-16570/J1)
 審判請求日 平成21年9月8日 (2009.9.8)
 (31) 優先権主張番号 01810664.1
 (32) 優先日 平成13年7月5日 (2001.7.5)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (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
 C i b a H o l d i n g I n c .
 スイス国, 4057 バーゼル, クリベッ
 クシュトラーセ 141
 (74) 代理人 100068618
 弁理士 萼 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
 (74) 代理人 100156889
 弁理士 小山 京子

最終頁に続く

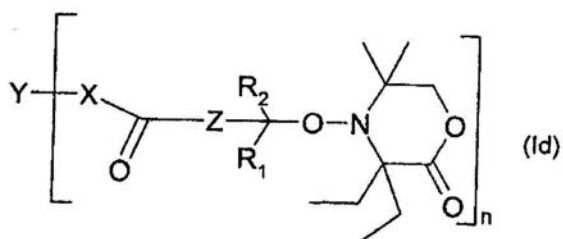
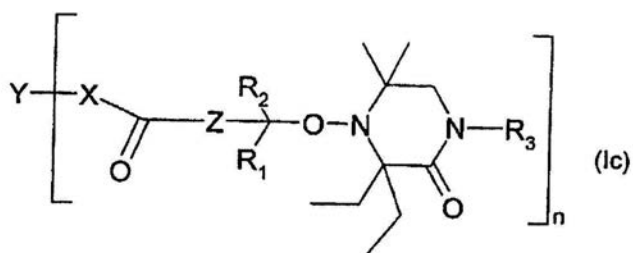
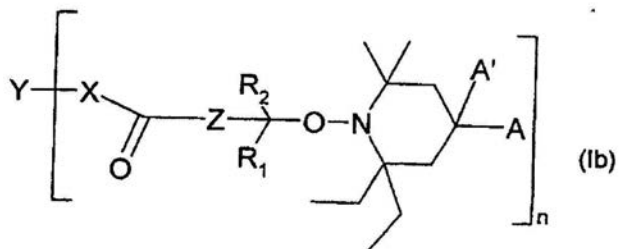
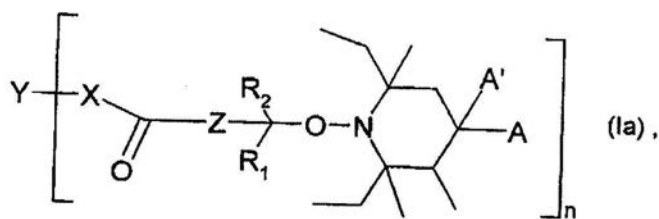
(54) 【発明の名称】 ポリアルキルピペリジン類、ポリアルキルピペラジノン類及びポリアルキルモルフォリノン類に
 基づく多官能価のアルコシアミン類、及び重合調節剤／開始剤としてのそれらの使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 I a、I b、I c 又は I d

【化 1】



{ 式中、

n は 2 ないし 6 の数を表し、

R_1 及び R_2 は互いに独立して水素原子又は炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基を表し；
 R_3 は水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、OH により置換された炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、又は未置換の又は OH、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ないし 8 のアルコキシ基又は炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基により置換されたフェニル基を表し；

X は O 又は N-R_4 (式中、 R_4 は水素原子又は炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基を表す。) を表し、；

Y は、ポリオール又はポリアミンから誘導される基を表し、

ここで前記ポリオールはエチレングリコール、1, 2 - 及び 1, 3 - プロピレングリコール、1, 2 - 、1, 3 - 、2, 3 - 若しくは 1, 4 - ブタンジオール、ペンチルグリコール、ネオペンチルグリコール、1, 6 - ヘキサンジオール、1, 12 - ドデカンジオールから選択される 2 ないし 12 個の炭素原子を分子の中に含む直鎖若しくは枝分れした脂肪族グリコールであるか、又はポリオールは 1, 4 - ジヒドロキシシクロヘキサンであるか

又はポリオールはグリセリン、トリメチロールプロパン又は式

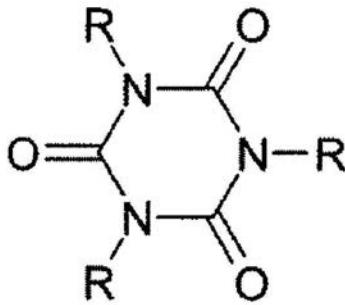
10

20

30

40

【化 2】



10

(式中、Rは $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ を表す。)であるか、
 又はポリオールはエリトリール、トレイトール又はペンタエリトリールであるか、
 又はポリオールはキシリトリール、アラビトリール、ソルビトリール、マニトリール、ズルシトリール、タリトリール、イジトリール、イノシトリールであり、
 及び前記ポリアミンは一つ以上のヒドロキシル基をアミノ基に置き換えることによって前記のポリアルコール類より導き出され得、

Zは直接結合を表し；

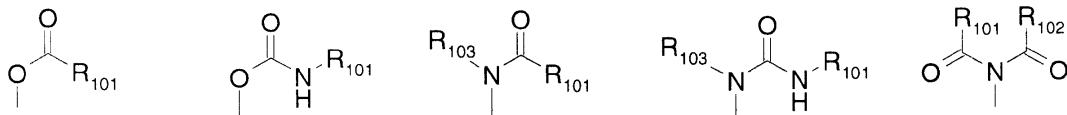
A及びA'は一緒になって $=\text{O}$ を表すか；又は

A'は水素原子を表し及び

Aは水素原子、 OH 、 OR_{100} 、 NHR_{100} 、 $\text{NR}_{100}\text{R}_{103}$ 又は基

20

【化 3】



(式中、 R_{100} 、 R_{101} 、 R_{102} 及び R_{103} は独立して水素原子又は炭素原子数1ないし18のアルキル基を表す。)を表すか；又は

30

Aは、 $\text{O} - \text{Y}_1$ を表し及びA'は、4位においてケタール構造を形成する $\text{O} - \text{Y}_2$ [式中、 Y_1 及び Y_2 は独立して炭素原子数1ないし12のアルキル基、フェニル基又はベンジル基を表すか；又は

Y_1 及び Y_2 は一緒になって二価基 $-\text{C}(\text{R}_{301})(\text{R}_{302}) - \text{CH}(\text{R}_{303}) -$ 、 $\text{CH}(\text{R}_{301}) - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{R}_{302})(\text{R}_{303}) -$ 、 $-\text{CH}(\text{R}_{302}) - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{R}_{301})(\text{R}_{303}) -$ 、 $-\text{CH}_2 - \text{C}(\text{R}_{301})(\text{R}_{302}) - \text{CH}(\text{R}_{303}) -$ 、又は $-\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 -$ (式中、 R_{301} は水素原子、炭素原子数1ないし12のアルキル基又は $\text{COO} -$ (炭素原子数1ないし12のアルキル)基を表し；及び

R_{302} 及び R_{303} は独立して水素原子、メチル基、エチル基又は $\text{COO} -$ (炭素原子数1ないし12のアルキル)基を表す。)のうちの一つを形成する。]を表す。}

40

で表される化合物。

【請求項 2】

a) 少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマー又はオリゴマー、該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、置換されたスチレン、共役ジエン、アクロレイン、ビニルアセテート、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)アクリル酸無水物類、(アルキル)アクリル酸塩類、(アルキル)アクリル酸エステル類、(メタ)アクリロニトリル類、(アルキル)アクリルアミド類、ビニルハライド類若しくはビニリデンハライド類からなる群より選択されるか、又は

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

50

、 - (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 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{Ra}) - (\text{C} = \text{Z}) - \text{Rb}$ (式中、Ra 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、Rb は 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 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 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_3)_2 \text{An}^-$ を表し；

10

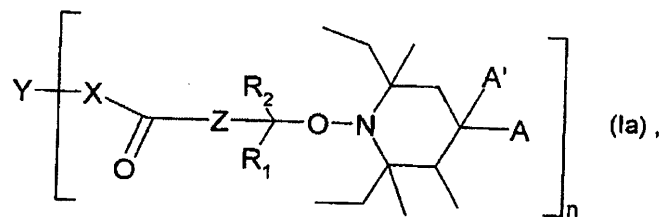
An⁻ は 1 価有機又は無機酸のアニオンを表し；

Me は 1 価金属原子又はアンモニウムイオンを表し；

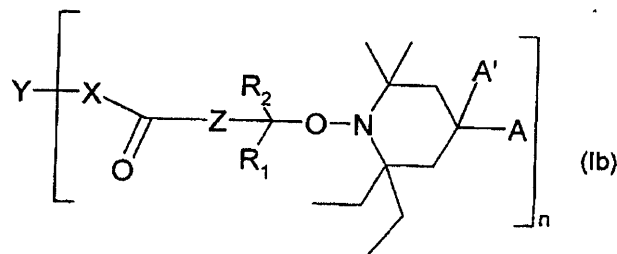
Z は酸素原子又は硫黄原子を表す。) から選択される、及び

b) 請求項 1 に記載の式 Ia、Ib、Ic 又は Id

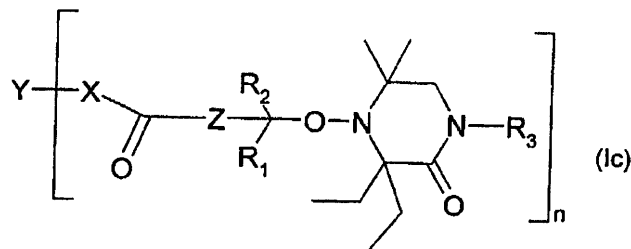
【化 4】



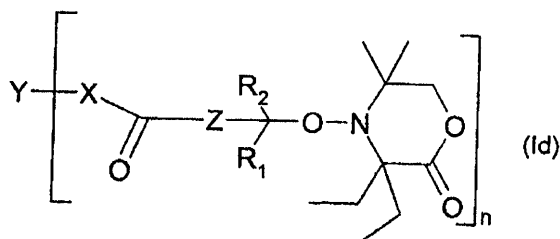
20



30



40



(式中、R₁、R₂、R₃、A、A'、X、Y、Z 及び n は請求項 1 において定義される通りである。) で表される化合物

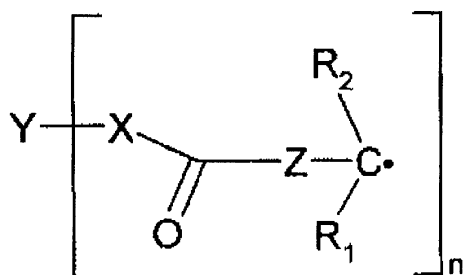
50

を含む重合性組成物。

【請求項 3】

少なくとも 1 種のエチレン性不飽和モノマー又はオリゴマーのラジカル重合によりオリゴマー、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）を調製する方法であって、該方法は、重合を開始し得るラジカル

【化 5】



10

である 2 種のフリーラジカルを形成する為に O - C 結合の切断を為し得る反応条件下、請求項 1 に記載の式 I a、I b、I c 又は I d で表される開始剤化合物の存在下において、前記モノマー又はモノマー／オリゴマーを（共）重合することを含む方法。

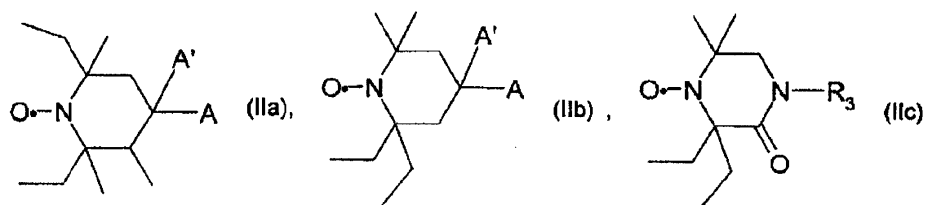
【請求項 4】

式 I a、I b、I c 又は I d で表される化合物の調製方法であって、該方法は、以下の段階；

20

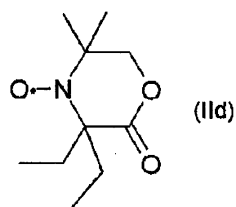
a) 酸素の不在下において、遷移金属又は遷移金属化合物を用いて、式 II a、II b、II c 又は II d

【化 6】



30

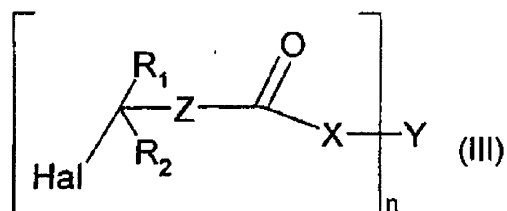
又は



で表される化合物を、ラジカル転移性基 Hal を有する式 III

40

【化 7】



で表される化合物と反応させる段階（式中、置換基は請求項 1 において定義されたとおり

50

である。) ;

b) 反応混合物に還元段階を受けさせる段階 ;

c) 生じた混合物を酸水溶液を用いて洗浄し及び生成物を単離する段階
からなる方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリアルキルピペラジン類、ポリアルキルピペリジノン類及びポリアルキルモルフォリノン類に基づく多官能価のアルコキシアミン類、及び重合調節剤/開始剤としてのそれらの使用に関する。本発明の更なる主題は、エチレン性飽和モノマー若しくはオリゴマー及びアルコキシアミン化合物からなる重合可能な組成物、並びに重合化の方法及び化合物の製造方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

本発明の開始剤/調節剤、重合化方法、及び樹脂生成物は、ポリマーブレンドのための相溶剤又は、コーティングシステムのための分散剤として有益なブロックポリマーの製造のため、若しくはコーティング技術に及び熱可塑性フィルムに使用するための分子量の小さい樹脂若しくはオリゴマー又は電子フォトグラフィックの画像作成プロセスのために使用されるトナー樹脂及び液体浸透現像インク樹脂若しくはインク添加剤としての製造のような様々な特別専門用途を含むたくさんの用途に有用である。

20

【0003】

多官能価のアルコキシアミン類を表有するという概念は、ラジカル重合の開始剤/調節剤として公知である。

WO 00 / 7 1 5 0 1 号公報は、例えば、窒素原子に対して 位置の炭素原子に付加したリン原子をもつ多官能価の開鎖アルコキシアミン類を開示する。該化合物は、有用な開始剤/調節剤であるが、しかしながら熱的にそれほど安定ではなく 120 程度の重合温度でのみ使用され得る。限定された保存安定性が、これらの化合物の更なる欠点となっている。

【0004】

米国特許 US 5 , 6 2 7 , 2 4 8 号公報と US 5 , 6 7 7 , 3 8 8 号公報は、テトラメチルピペリジンに基づく二官能価のアルコキシアミン類を開示する。これらの化合物はそれほど反応性が高くなく、スチレンの重合のみ、高温で合理的な効率で進む。アクリレート類の転換及び重合率はとても低い。

30

【特許文献1】WO 00 / 7 1 5 0 1 号公報

【特許文献2】US 5 , 6 2 7 , 2 4 8 号公報

【特許文献3】US 5 , 6 7 7 , 3 8 8 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

WO 00 / 1 8 8 0 7 は、ニトロキシルエーテル末端基によってハロゲン原子が置き換えられる ATRP 重合により製造された重合体のマクロ開始剤を開示する。

40

【0006】

WO 01 / 0 2 3 4 5 もまた、多官能性の開鎖アルコキシアミン類を公開する。これらの化合物はすべて、アルコキシアミン基の酸素原子に対して 位置の炭素原子に付加したフェニル基を有することで特徴付けられる。該芳香族基は重合体の最終的用途に欠点を持ち得る。芳香族の部分が存在するときには、典型的には光安定性が減少する。多くの場合これは変色を導くので、多くの最終的な使用において望ましくない。

【課題を解決するための手段】

【0007】

驚くべきことに、本化合物は、特にブロック、スター、コーム、(コ)ポリマー等の(

50

共)重合体を先行技術化合物の欠点を持つこと無しに製造するのにとても適していることがわかった。

【0008】

多様なアルコキシアミンの官能価によって、それらは、注文に応じた重合化プロセスのために理想的なツールを提供する。枝分かれの程度は、1、2、3、4若しくはそれ以上のアルコキシアミン官能価を選択することにより選ばれる。

【0009】

更に、本発明では、開始ラジカルから由来する官能性末端基を非常に効率的にマクロマーにもたらしことを可能にする開始剤/調節剤を供給する。本発明の化合物は、今まで簡単には可能でなかった様々な官能基を有するマクロマー若しくはポリマーを製造すること

10

【0010】

官能化されたマクロマー若しくはポリマーは、次に、ポリマーの特性をより調節するために、適する改質性をおこなう化合物と更に反応させてもよい。

【0011】

該モノマーの重合化は、比較的低温且つ短い反応時間でも、狭い多分散性、より大きな分子量、及びモノマーからポリマーへの高い転換率のポリマー又はコポリマーをもたらし、重合化方法を産業分野の応用に特に適するものとする。結果として得られる(コ)ポリマーは、高純度で多くの場合無色であり、それゆえそれ以上の精製を必要としない。本化合物で製造されるポリマーは、より高いアルコキシアミン含有量を有するゆえに高い光及び熱安定性を示し、紫外線及び熱への暴露においてわずかの失色しか示さない。

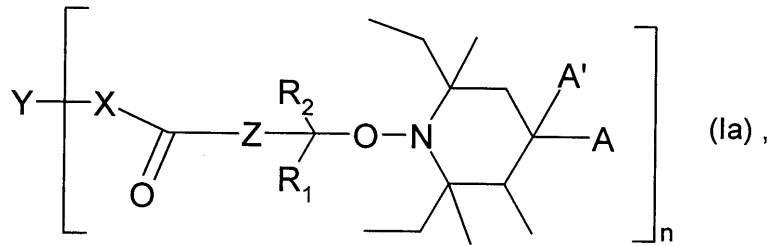
20

【発明を実施するための最良の形態】

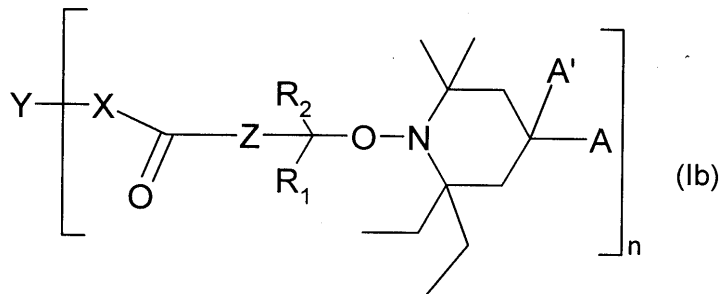
【0012】

本発明の主題の一つは式I a、I b、I c若しくはI dで表される化合物である。

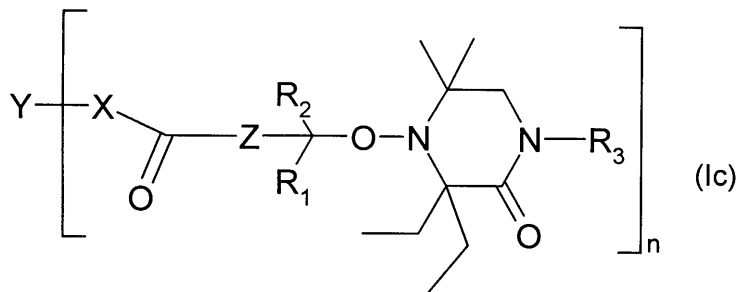
【化 1】



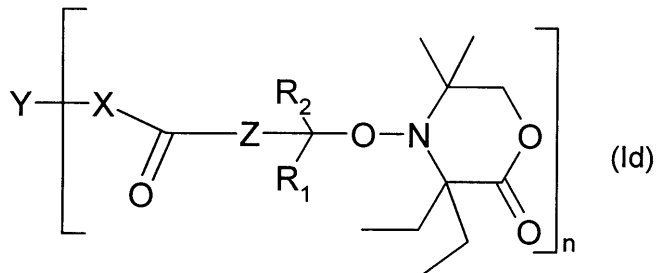
10



20



30



{ 式中、

40

R_1 及び R_2 は互いに独立して水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基又はフェニル基を表し；

R_3 は水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、OH により置換された炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、又は未置換の又は OH、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ないし 8 のアルコキシ基又は炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基により置換されたフェニル基を表し；

X が O、S、 NR_4 を表すか又は、Z が $-\text{O}-\text{CH}_2-$ である場合は、X は付加的に直接結合を表し；

R_4 は水素原子又は炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基を表し；

Z は直接結合を表し、並びに R_1 が水素原子を表し及び R_2 がフェニル基を表す場合は、

50

Z は付加的に $-O-CH_2-$ を表し；

Y は、2 ないし 20 個の $-OH$ 、 $-SH$ 及び / 又は $-NR_5H$ 基（式中、 R_5 は水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基又はフェニル基を表す。）を有するポリオール、ポリアミン、ポリアミノアルコール、ポリアミノチオール、ポリヒドロキシチオール、ポリアミノヒドロキシチオール又はポリチオールから誘導される基を表すか；

又は X が直接結合を表し及び Z が $-O-CH_2-$ である場合は、Y は 2 ないし 20 個のカルボキシル官能基を有するポリカルボン酸から誘導される基を表し、

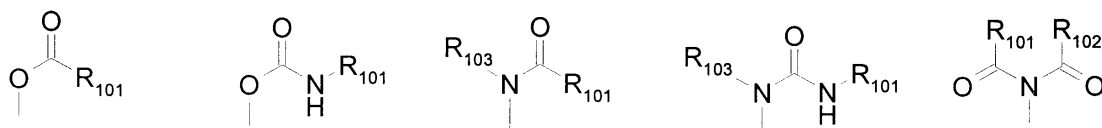
A 及び A' は一緒になって $=O$ を表すか；又は

A' は水素原子を表し；及び

A は水素原子、 $-O-R_{100}$ （式中、 R_{100} は水素原子、中断されていないか又は 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 1 ないし 18 のアルキル基を表す。）
、 NHR_{100} 、 $NR_{100}R_{103}$ 又はシアノエチル基を表すか；

又は基

【化 2】



を表し、

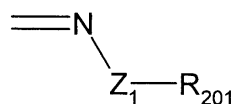
R_{101} は水素原子、 $-COOH$ 、 $-COO$ （炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル）基、 $-COO$ -フェニル基、 $-COO$ ベンジル基、炭素原子数 1 ないし 8 のアルコキシ基、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、炭素原子数 2 ないし 4 のアルケニル基、 OH 、 $-COOH$ 、 $-COO$ （炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル）基により置換された炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基又は炭素原子数 2 ないし 4 のアルケニル基、1 個又はそれ以上の酸素原子により中断されていてもよい炭素原子数 2 ないし 18 のアルキル基、未置換のシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、フェニル基又はナフチル基を表すか；又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基、 $-COOH$ 又は $-COO$ （炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル）基により置換されたシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、フェニル基又はナフチル基を表し、

R_{102} は水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基を表すか又は R_{101} 及び R_{102} は窒素原子と一緒にあって不飽和結合を有していてもよい又はベンゼン環に融合されてもよい 5 員環を形成し；

R_{103} は水素原子又は炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基を表すか；又は

A 及び A' は一緒になって基

【化 3】



（式中、 Z_1 は O 、 NR_{202} を表すか又は R_{201} がアルキル基もしくはアリール基を表す場合は、 Z_1 は付加的に直接結合を表し；

R_{202} は H 、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基又はフェニル基を表し；

R_{201} は H 、未置換の又は 1 個又はそれ以上の OH 、炭素原子数 1 ないし 8 のアルコキシ基、カルボキシ基、炭素原子数 1 ないし 8 のアルコキシカルボニル基、炭素原子数 5 ないし 12 のシクロアルキル基又は炭素原子数 5 ないし 12 のシクロアルケニル基により置換されていてもよい直鎖の又は枝分れした炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基又は炭素原子数 3 ないし 18 のアルケニル基；

未置換の又は 1 個又はそれ以上の炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基、ハロゲン原子、 O

H、炭素原子数 1 ないし 8 のアルコキシ基、カルボキシ基、炭素原子数 1 ないし 8 のアルコキシカルボニル基により置換されていてもよいフェニル基、炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基又はナフチル基；又は

- C (O) - 炭素原子数 1 ないし 1 8 のアルキル基、又は炭素原子数 3 ないし 9 の
- 不飽和カルボン酸の若しくは炭素原子数 7 ないし 1 5 の芳香族カルボン酸のアシル部分

；
式中の Me^+ が $= \text{H}^+$ 、アンモニウム又はアルカリ金属カチオンを表すところの $-\text{SO}_3^-\text{Me}^+$ 、 $-\text{PO}(\text{O}^-\text{Me}^+)_2$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}_2)_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_2$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}_2$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 COOR_2 、又は $\text{Si}(\text{Me})_3$ を表す) を表すか；又は

A は、 $\text{O}-\text{Y}_1$ を表し及び A' は 4 位においてケタール構造を形成する $\text{O}-\text{Y}_2$ ；

[式中、 Y_1 及び Y_2 は独立して炭素原子数 1 ないし 1 2 のアルキル基、炭素原子数 3 ないし 1 2 のアルケニル基、炭素原子数 3 ないし 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_1 及び Y_2 は一緒になって二価基 $-\text{C}(\text{R}_{301})(\text{R}_{302})-\text{CH}(\text{R}_{303})-$ 、 $-\text{CH}(\text{R}_{301})-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}_{302})(\text{R}_{303})-$ 、 $-\text{CH}(\text{R}_{302})-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}_{301})(\text{R}_{303})-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}_{301})(\text{R}_{302})-\text{CH}(\text{R}_{303})-$ 、 $\text{o}-$ フェニレン、1, 2 - シクロヘキシリデン、 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ 又は

【化 4】



；
(式中、 R_{301} は水素原子、炭素原子数 1 ないし 1 2 のアルキル基、 COOH 、 $\text{COO}-$ (炭素原子数 1 ないし 1 2 のアルキル) 基又は $\text{CH}_2\text{OR}_{304}$ を表し；

R_{302} 及び R_{303} は独立して水素原子、メチル基、エチル基、 COOH 又は $\text{COO}-$ (炭素原子数 1 ないし 1 2 のアルキル) 基を表し；

R_{304} は水素原子、炭素原子数 1 ないし 1 2 のアルキル基、ベンジル基、又は炭素原子数 1 8 までの脂肪族、脂環式又は芳香族モノカルボン酸から誘導された 1 価アシル残基を表す。) のうちの一つを形成する。] を表す。}

で表される化合物である。

【0013】

ハロゲン原子はフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であって、好ましくは、塩素原子若しくは臭素原子である。

【0014】

炭素原子数 1 ないし 1 8 のアルキル基は直鎖若しくは分岐したものが有り得る。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。

【0015】

少なくとも一つの酸素原子で分断された炭素原子数 2 ないし 1 8 のアルキル基は、例えば $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ 若しくは $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ である。好ましくはポリエチレングリコールから誘導される。一般的な記載は、 $-(\text{CH}_2)_a-\text{O})_b-\text{H}/\text{CH}_3$ 、であり、式中、a は 1 ないし 6 の数及び b は 2 ないし 1 0 の数である。酸素原子で分断された炭素原子数 2 ないし 1 8 のアルキル基の更なる例は例えば、3 - オキサペンタン、4 - オキサヘプタン、3, 6 - ジオキサオクタン、4, 7 - ジオキサデカン、4, 9 - ジオキサドデカン、3, 6, 9 - トリオキサウンデカン及び 4, 7, 10 - トリオキサトリデカンであ

10

20

30

40

50

る

【 0 0 1 6 】

- C O O H 基によって置換されたアルキル基は例えば $\text{C H}_2 - \text{C O O H}$ 、 $\text{C H}_2 - \text{C H}_2 - \text{C O O H}$ 、 $(\text{C H}_2)_3 - \text{C O O H}$ 若しくは $\text{C H}_2 - \text{C H C O O H} - \text{C H}_2 - \text{C H}_3$ である。ヒドロキシル基またはアルコキシカルボニル基で置換されたアルキル基は、例えば 2 - ヒドロキシエチル基、2 - ヒドロキシプロピル基、メトキシカルボニルメチル基若しくは 2 - エトキシカルボニルエチル基でありえ、2 - ヒドロキシエチル基が好ましい。

【 0 0 1 7 】

3 ないし 1 8 個の炭素原子を有するアルケニル基は直鎖若しくは分岐した基で、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る。

10

【 0 0 1 8 】

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、ヘクソキシ基、ヘプトキシ基またはオクトキシ基である。

【 0 0 1 9 】

アリール基はフェニル基若しくはナフチル基である。

【 0 0 2 0 】

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、- メチルベンジル基若しくは 2 - フェニルエチル基であり、ベンジル基が好ましい。

20

【 0 0 2 1 】

炭素原子数 5 ないし 1 2 のシクロアルキル基は、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、メチルシクロペンチル基若しくはシクロオクチル基である。

【 0 0 2 2 】

炭素原子数 5 ないし 1 2 のシクロアルケニル基は、例えば 3 - シクロペンテニル基、3 - シクロヘキセニル基若しくは 3 - シクロヘブテニル基である。

【 0 0 2 3 】

R_1 は、- 不飽和若しくは芳香族カルボン酸の 1 価の基であり、例えばアクリロイル基、メタクリロイル基、ベンゾイル基若しくは - (3 , 5 - ジ - 第三 - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオニル基である。

30

【 0 0 2 4 】

脂肪族カルボン酸の一価の基は例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、カプロイル基、ステアロイル基、若しくはオレイル基である。

【 0 0 2 5 】

好ましいのは、式中、X は O 又は N R_4 (式中、 R_4 は水素原子又は炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基を表す。) を表し ;

Z は直接結合を表し ;

R_1 は水素原子又は炭素原子数 1 ないし 1 8 のアルキル基を表し ; 及び

40

R_2 は炭素原子数 1 ないし 1 8 のアルキル基を表し、 R_2 は炭素原子数 1 ないし 1 8 のアルキル基を表し、他の置換基は前記で定義されているとおりの式 I a、I b、I c 若しくは I d で表される化合物である。

【 0 0 2 6 】

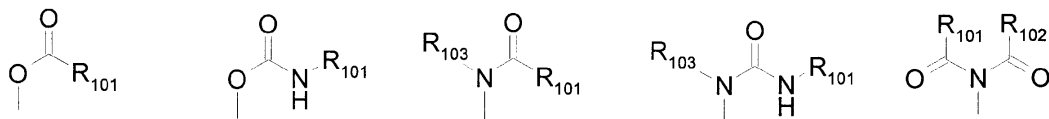
より好ましいのは、

式中、A 及び A ' は一緒になって = O を表すか ; 又は

A ' は水素原子を表し及び

A は水素原子、O H、O R_{100} 、N H R_{100} 、N R_{100} R_{103} 又は

【化 5】



を表し、

(式中、 R_{100} 、 R_{101} 、 R_{102} 及び R_{103} は独立して水素原子又は炭素原子数1ないし18のアルキル基を表す)を表すか；又は

Aは、 $O - Y_1$ を表し及びA'は4位においてケタール構造を形成する $O - Y_2$ ；

[式中、 Y_1 及び Y_2 は独立して炭素原子数1ないし12のアルキル基、フェニル基又はベンジル基を表すか；又は

Y_1 及び Y_2 は一緒になって二価基 - $C(R_{301})(R_{302}) - CH(R_{303}) -$ 、 $CH(R_{301}) - CH_2 - C(R_{302})(R_{303}) -$ 、 $-CH(R_{302}) - CH_2 - C(R_{301})(R_{303}) -$ 、 $-CH_2 - C(R_{301})(R_{302}) - CH(R_{303}) -$ 、又は $-CH_2 - CH = CH - CH_2 -$ (式中、 R_{301} は水素原子、炭素原子数1ないし12のアルキル基又は $COO -$ (炭素原子数1ないし12のアルキル)基を表し；及び

R_{302} 及び R_{303} は独立して水素原子、メチル基、エチル基又は $COO -$ (炭素原子数1ないし12のアルキル)基を表す。)のうちの一つを形成する。]を表す、

式I a、I b、I c若しくはI dで表される化合物である。

【0027】

Yは多官能価アルコール、多官能価アミノアルコール、多官能価アミン、多官能価メルカプタン、多官能価フェノール若しくは多官能価チオフェノールから誘導される有機基である。

多官能価アルコールは脂肪族の多官能価アルコール、環状脂肪族ポリオール若しくは芳香族ポリオールであり得る。

多官能価の脂肪族アルコールは2ないし20個の炭素原子を、環状ポリオールは炭素原子数5ないし12個の炭素原子を、及び芳香族ポリオールは6ないし18個の炭素原子を含み得る。

【0028】

分子量150ないし4000を有するポリオキシアルキレングリコール類もまた用いられ得る。

【0029】

芳香族ポリオールは、少なくとも二つのヒドロキシル基が一つの若しくは異なる芳香族ハイドロカルボキシル基に結合しているものである。

【0030】

適する脂肪族ポリオールは、例えば、直鎖若しくは脂肪族グリコールであるジオール類であり、特に2ないし12個、好ましくは2ないし6個、の炭素原子を分子の中を含むもの；例えばエチレングリコールグリコール、1,2-及び1,3-プロピレングリコール、1,2-、1,3-、2,3-若しくは1,4-ブタンジオール、ペンチルグリコール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、1,12-ドデカンジオールである。適する環状脂肪族ジオールは、例えば、1,4-ジヒドロキシシクロヘキサンである。他の適する脂肪族ジオール類は例えば、1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、芳香族脂肪族ジオール類、例えばp-キシリレングリコール若しくは2,5-ジクロロ-p-キシリレングリコール、2,2-(ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン及び、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール若しくはポリプロピレングリコールのようなポリオキシアルキレングリコール類である。アルキレングリコール類は好ましくは直鎖であり、且つ好ましくは2ないし4個の炭素原子を含む。

【0031】

10

20

30

40

50

他の適するジオール類は、2, 2 - ビス [4' - (- ヒドロキシエトキシ) フェニル] プロパンのような - ヒドロキシアルキル化した、特に、 - ヒドロキシエチル化ビスフェノール類である。

適する脂肪族ジオール類のもう一つの群は、独国公開特許明細書 1 8 1 2 0 0 3、2 3 4 2 4 3 2、2 3 4 2 3 7 2 及び 2 4 5 3 3 2 6 ; に記載されている複素環式ジオール類である。例としては、N, N' - ビス (- ヒドロキシエチル) - 5, 5 - ジメチルヒダントイン、N, N' - ビス (- ヒドロキシプロピル) - 5, 5 - ジメチルヒダントイン、メチレンビス - [N - (- ヒドロキシエチル) - 5 - メチル - 5 - エチルヒダントイン]、メチレンビス - [N - (- ヒドロキシエチル) - 5, 5 - ジメチルヒダントイン]、N, N' - ビス (- ヒドロキシエチル) ベンジイミダゾロン、N, N' - ビス (- ヒドロキシエチル) - (テトラクロロ) ベンジイミダゾロン、又は N, N' - ビス (- ヒドロキシエチル) - (テトラブromo) ベンジイミダゾロン。

【 0 0 3 2 】

適する芳香族ジオール類は単核のジフェノール類、及び特にそれぞれの芳香族環に一つのヒドロキシル基を有する二核のジフェノールである。芳香族という言葉は、好ましくはフェニレン基又はナフチレン基のような炭化水素芳香族基類を意味して用いられる。更に、例えばヒドロキノン、レゾルシノール又は 1, 5 -、2, 6 - 及び 2, 7 - ジヒドロキシナフタレン、9, 10 - ジヒドロキシアントラセン、4, 4' - ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノール類は特筆するメリットを有する。

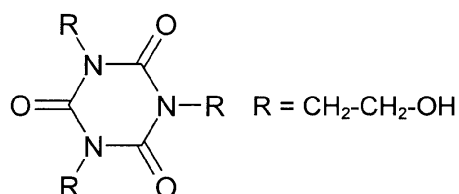
【 0 0 3 3 】

ビスフェノール類の例は、ビス (p - ヒドロキシフェニル) エーテル若しくはビス (p - ヒドロキシフェニル) チオエーテル、ビス (p - ヒドロキシフェニル) スルフォン、ビス (p - ヒドロキシフェニル) メタン、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 2, 2' - ビフェニル、フェニルヒドロキノン、1, 2 - ビス (p - ヒドロキシフェニル) エタン、1 - フェニル - ビス (p - ヒドロキシフェニル) - メタン、ジフェニル - ビス (p - ヒドロキシフェニル) メタン、ジフェニル - ビス (p - ヒドロキシフェニル) エタン、ビス (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) スルフォン、ビス (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - p - ジイソプロピルベンゼン、ビス (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - m - ジイソプロピルベンゼン、2, 2 - ビス (3', 5' - ジメチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1 - 若しくは 2, 2 - ビス (p - ヒドロキシフェニル) ブタン、2, 2 - ビス (p - ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、1, 1 - ジクロロ - 若しくは 1, 1, 1 - トリクロロ - 2, 2 - ビス (p - ヒドロキシフェニル) エタン、1, 1 - ビス (p - ヒドロキシフェニル) シクロペンタン及び特に、2, 2 - ビス (p - ヒドロキシフェニル) プロパン (ビスフェノール - A) 並びに 1, 1 - ビス (p - ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン (ビスフェノール - C) である。

【 0 0 3 4 】

適するトリオールは、例えば

【 化 6 】



(式中、R は CH₂ - CH₂ - OH を表す。) である。

他の適する脂肪族トリオールは、例えばグリセリン若しくはトリメチルプロパンである。

【 0 0 3 5 】

4 価のアルコールの例はエリトリトール、トレイトール若しくはペンタエリトリトール

である。

【 0 0 3 6 】

高級アルコール類は例えば、ペンタヒドロール類、例えばキシリトール若しくはアラビトール、及びヘキサヒドロール類、例えばソルビトール、マニトール、ズルシトール、タリトール、イジトール、イノシトールである。

原則的に全てのヒドロキシル化脂肪族炭化水素化合物が多官能価アルコール類として適する。

【 0 0 3 7 】

ポリアミノアルコール類若しくはポリアミン類は、一つ以上のヒドロキシル基をアミノ基に置き換えることによって前記のポリアルコール類より導き出され得る。

10

【 0 0 3 8 】

第一アミノ基が好ましく、該基は前記のアルコール類について述べたように、芳香族環又はアルキル基が付加しても良い。

【 0 0 3 9 】

適するメルカプタン類若しくはチオフェノール類は、前記の例の中で、酸素原子を硫黄原子によって置換することにより誘導されるものである。

Xが直接結合でありZが $-O-CH_2-$ である場合、Yは2ないし20個のカルボキシル基を有するポリカルボン酸から誘導される基である。

【 0 0 4 0 】

適するポリカルボン酸は、例えばシュウ酸、マロン酸、琥珀酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸、1, 12 - ドデカンジオン酸、フタル酸若しくはイソフタル酸若しくはテレフタル酸、異性体のナフタレンジカルボン酸類のようなジカルボン酸；

20

クエン酸、ニトリロトリ酢酸又は1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸のようなトリカルボン酸類；

エチレンジアミンテトラ酢酸若しくはピロメリット酸のようなテトラカルボン酸；

例えばジエチレントリアミンペンタ酢酸のようなペンタカルボン酸；

例えばメリット酸若しくはトリエチレントトラミンヘキサ酢酸のようなヘキサカルボン酸である。

【 0 0 4 1 】

好ましくは、Yは、2ないし20個の $-OH$ 基又は式中の R_5 が水素原子、炭素原子数1ないし18のアルキル基又はフェニル基を表すところの $-NR_5H$ 基を有するポリオール若しくはポリアミンから誘導される基である。

30

より好ましくは、Yは脂肪族ポリオールであり、例はすでに記載した。

【 0 0 4 2 】

好ましくは、nは2ないし20、より好ましくは2ないし10及び最も好ましくは2ないし6の数である。

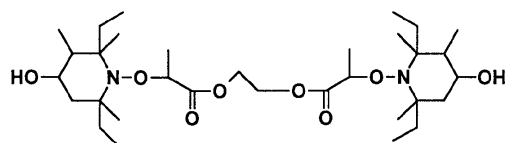
【 0 0 4 3 】

最も好ましいのは、前記の好ましい事例が当てはまり得るところの式I a又はI bで表される化合物である。

特に適する化合物は、表1の化合物101である

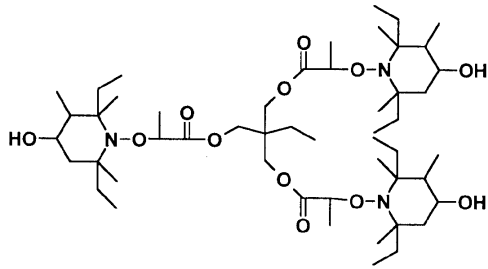
40

【 化 7 】



、表1の化合物107である

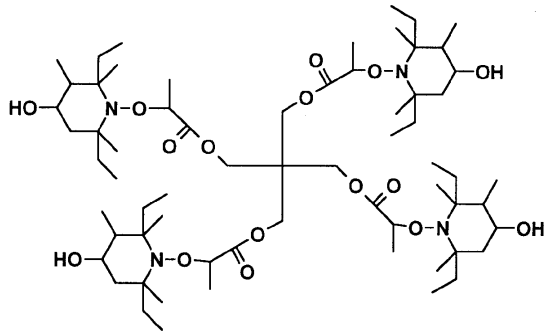
【化 8】



、表 1 の化合物 1 0 9 である

10

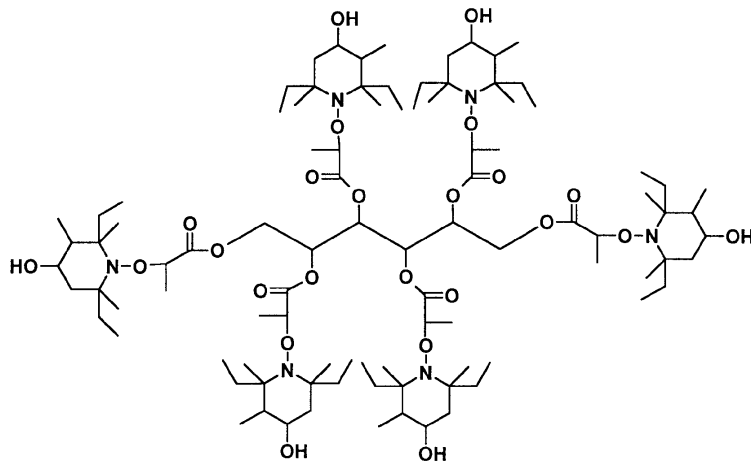
【化 9】



20

、表 1 の化合物 1 1 0 である

【化 1 0】



30

である。

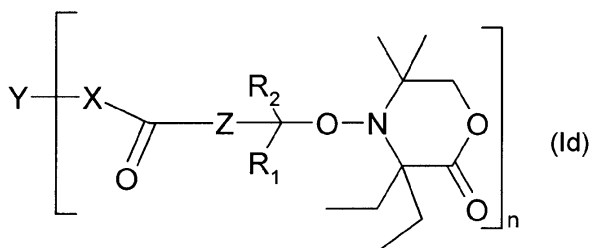
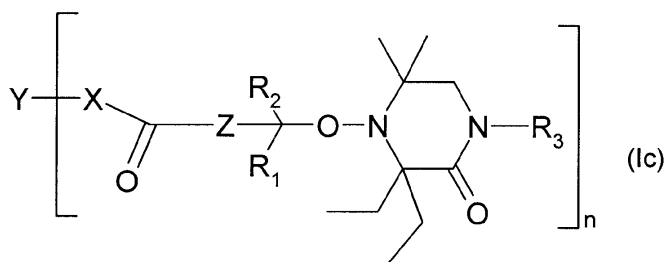
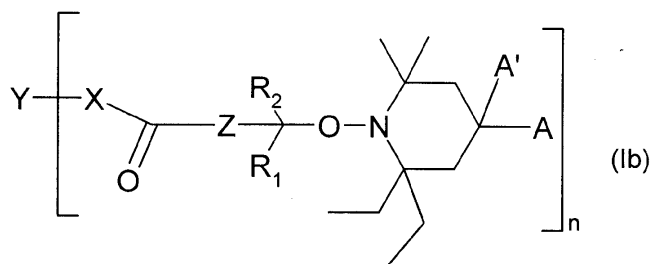
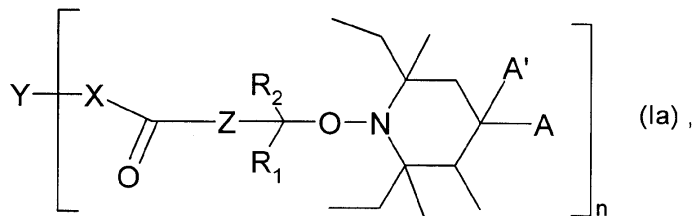
【 0 0 4 4 】

本発明の更なる主題は、

- a) 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、及び
- b) 式 I a、I b、I c 又は I d

40

【化 1 1】



[式中、 R_1 及び R_2 は互いに独立して水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基又はフェニル基を表し；

R_3 は水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、 OH により置換された炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、又は未置換の又は OH 、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ないし 8 のアルコキシ基又は炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基により置換されたフェニル基を表し；

X は酸素原子、硫黄原子、 NR_4 を表すか又は、 Z が $-\text{O}-\text{CH}_2-$ である場合は、 X は付加的に直接結合を表し；

R_4 は水素原子又は炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基を表し；

Z は直接結合を表し並びに R_1 が水素原子を表し及び R_2 がフェニル基を表す場合は、 Z は付加的に $-\text{O}-\text{CH}_2-$ を表し；

Y は、2 ないし 20 個の $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ 及び / 又は $-\text{NR}_5\text{H}$ 基（式中、 R_5 が水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基又はフェニル基を表す。）を有するポリオール、ポリアミン、ポリアミノアルコール、ポリアミノチオール、ポリヒドロキシチオール、ポリアミノヒドロキシチオール又はポリチオールから誘導される基を表すか；

又は X が直接結合を表し及び Z が $-\text{O}-\text{CH}_2-$ である場合は、 Y は 2 ないし 20 個の

10

20

30

40

50

カルボキシル官能基を有するポリカルボン酸から誘導される基を表し；

A 及び A' は一緒になって = O を表すか；又は

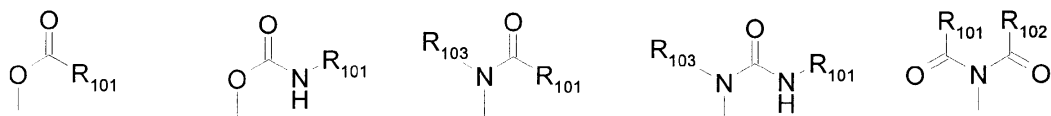
A' は水素原子を表し；及び

A は水素原子、- O - R₁₀₀（式中、R₁₀₀ は水素原子、中断されていないか又は 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 1 ないし 18 のアルキル基を表す。）

、NHR₁₀₀、NR₁₀₀R₁₀₃ 又はシアノエチル基を表すか；

又は基

【化 1 2】



10

R₁₀₁ は水素原子、- COOH、- COO（炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル）基、- COO - フェニル基、- COO ベンジル基、炭素原子数 1 ないし 8 のアルコキシ基、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、炭素原子数 2 ないし 4 のアルケニル基、OH、- COOH、- COO（炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル）基により置換された炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基又は炭素原子数 2 ないし 4 のアルケニル基、1 個又はそれ以上の酸素原子により中断されていてもよい炭素原子数 2 ないし 18 のアルキル基、未置換のシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、フェニル基又はナフチル基を表すか；又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基、- COOH 又は - COO（炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル）基により置換されたシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、フェニル基又はナフチル基を表し、

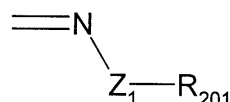
20

R₁₀₂ は水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基を表すか又は R₁₀₁ 及び R₁₀₂ は窒素原子と一緒に不飽和結合を有していてもよい又はベンゼン環に融合されてもよい 5 員環を形成し；

R₁₀₃ は水素原子又は炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基を表すか；又は

A 及び A' は一緒になって基

【化 1 3】



30

（式中、Z₁ は酸素原子、NR₂₀₂ を表すか又は R₂₀₁ がアルキル基若しくはアリアル基を表す場合は、Z₁ は付加的に直接結合を表し；

R₂₀₂ は水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基又はフェニル基を表し；

R₂₀₁ は水素原子、未置換の又は 1 個又はそれ以上の OH、炭素原子数 1 ないし 8 のアルコキシ基、カルボキシ基、炭素原子数 1 ないし 8 のアルコシカルボニル基、炭素原子数 5 ないし 12 のシクロアルキル基又は炭素原子数 5 ないし 12 のシクロアルケニル基により置換されていてもよい直鎖の又は枝分れした炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基又は炭素原子数 3 ないし 18 のアルケニル基；

40

未置換の又は 1 個又はそれ以上の炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基、ハロゲン原子、OH、炭素原子数 1 ないし 8 のアルコキシ基、カルボキシ基、炭素原子数 1 ないし 8 のアルコシカルボニル基により置換されていてもよいフェニル基、炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基又はナフチル基；又は

- C(O) -（炭素原子数 1 ないし 18 の）アルキル基、又は 3 ないし 9 個の炭素原子を有する、- 不飽和カルボン酸の若しくは 7 ないし 15 個の炭素原子を有する芳香族カルボン酸のアシル部分；

50

式中の Me^+ が $=\text{H}^+$ 、アンモニウム又はアルカリ金属カチオンを表すところの $-\text{SO}_3^-\text{Me}^+$ 、 $-\text{PO}(\text{O}^-\text{Me}^+)_2$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}_2)_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_2$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}_2$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 COOR_2 、又は $\text{Si}(\text{Me})_3$ を表す } を表すか；又は

A は、 $\text{O}-\text{Y}_1$ を表し及び A' は 4 位においてケタール構造を形成する $\text{O}-\text{Y}_2$ ；

[式中、 Y_1 及び Y_2 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_1 及び Y_2 は一緒になって二価基 $-\text{C}(\text{R}_{301})(\text{R}_{302})-\text{CH}(\text{R}_{303})-$ 、 $-\text{CH}(\text{R}_{301})-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}_{302})(\text{R}_{303})-$ 、 $-\text{CH}(\text{R}_{302})-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}_{301})(\text{R}_{303})-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}_{301})(\text{R}_{302})-\text{CH}(\text{R}_{303})-$ 、 $\text{o}-$ フェニレン、1, 2-シクロヘキシリデン、 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ を形成するか又は

【化 14】



；

{ 式中、 R_{301} は水素原子、炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基、 COOH 、 $\text{COO}-$ (炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル) 基又は $\text{CH}_2\text{OR}_{304}$ を表し；

R_{302} 及び R_{303} は独立して水素原子、メチル基、エチル基、 COOH 又は $\text{COO}-$ (炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル) 基を表し；

R_{304} 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、脂環式又は芳香族モノカルボン酸から誘導された 1 価アシル残基を表す。} のうちの一つを表す。] で表される化合物又はその混合物を含む重合性組成物である。

【0045】

個々の置換基についての定義と優先性はすでに記載した。

【0046】

好ましくは、式 (Ia)、(Ib)、(Ic) 若しくは (Id) の開始剤 / 調節剤化合物は、モノマー若しくはモノマーの混合物に基づき 0.01 モル% ないし 20 モル%、より好ましくは 0.01 モル% ないし 10 モル%、及び最も好ましくは 0.05 モル% ないし 10 モル% の量で存在する。

異なる開始剤 / 調節剤の混合物を用いることも可能である。

モノマーの混合物が用いられるときは、モル% は混合物の平均分子量で計算される。

【0047】

好ましくはエチレン性不飽和の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、イソブチレン、スチレン、置換されたスチレン、共役ジエン、アクロレイン、ビニルアセテート、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)アクリル酸無水物類、(アルキル)アクリル酸塩類、(アルキル)アクリル酸エステル類、(メタ)アクリロニトリル類、(アルキル)アクリルアミド類、ビニルハライド類若しくはビニリデンハライド類からなる群より選択される。

【0048】

特にエチレン性不飽和のモノマーは、エチレン、プロピレン、n-ブチレン、イソブチレン、イソプレン、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 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Ra})-\text{C}(\text{Z})-\text{Rb}$ (式中、Ra 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、Rb は 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 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

10

20

30

40

50

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、 $-O-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$ 又は $-O-CH_2-CH_2-N^+H(CH_3)_2 An^-$ を表し；

An^- は 1 価有機又は無機酸のアニオンを表し；

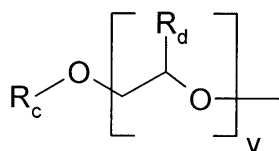
Me は 1 価金属原子又はアンモニウムイオンを表し；

Z は酸素原子又は硫黄原子を表す) である。

【0049】

少なくとも一つの酸素原子で分断された炭素原子数 2 ないし 100 のアルコキシ基として R_a の例は以下の式で表される。

【化 15】

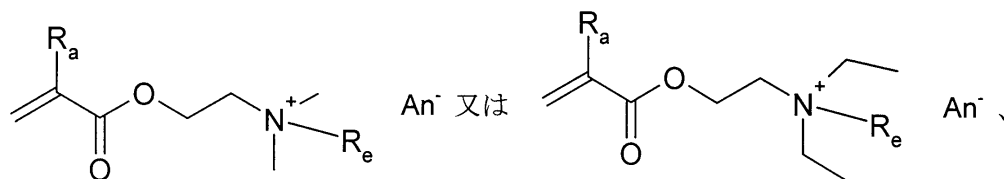


(式中、 R_c は炭素原子数 1 ないし 25 のアルキル基、フェニル基、若しくは炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基で置換されたフェニル基を表し、 R_d は水素原子又はメチル基を表し、及び v は 1 ないし 50 の数を表す。)。これらのモノマーは、例えば対応するアルコキシ化されたアルコール類若しくはフェノール類のアクリル化により非イオン性の界面活性剤から誘導される。繰り返し単位は、エチレンオキシド、プロピレンオキシド若しくは両方の混合物から誘導されて良い。

【0050】

適するアクリレート又はメタクリレートモノマー類の更なる例は、以下に与えられるものである。

【化 16】



式中、 An^- 及び R_a は前記で定義される意味を有し、且つ R_e はメチル基又はベンジル基を表す。 An^- は好ましくは Cl^- 、 Br^- 又は O_3S-CH_3 である。

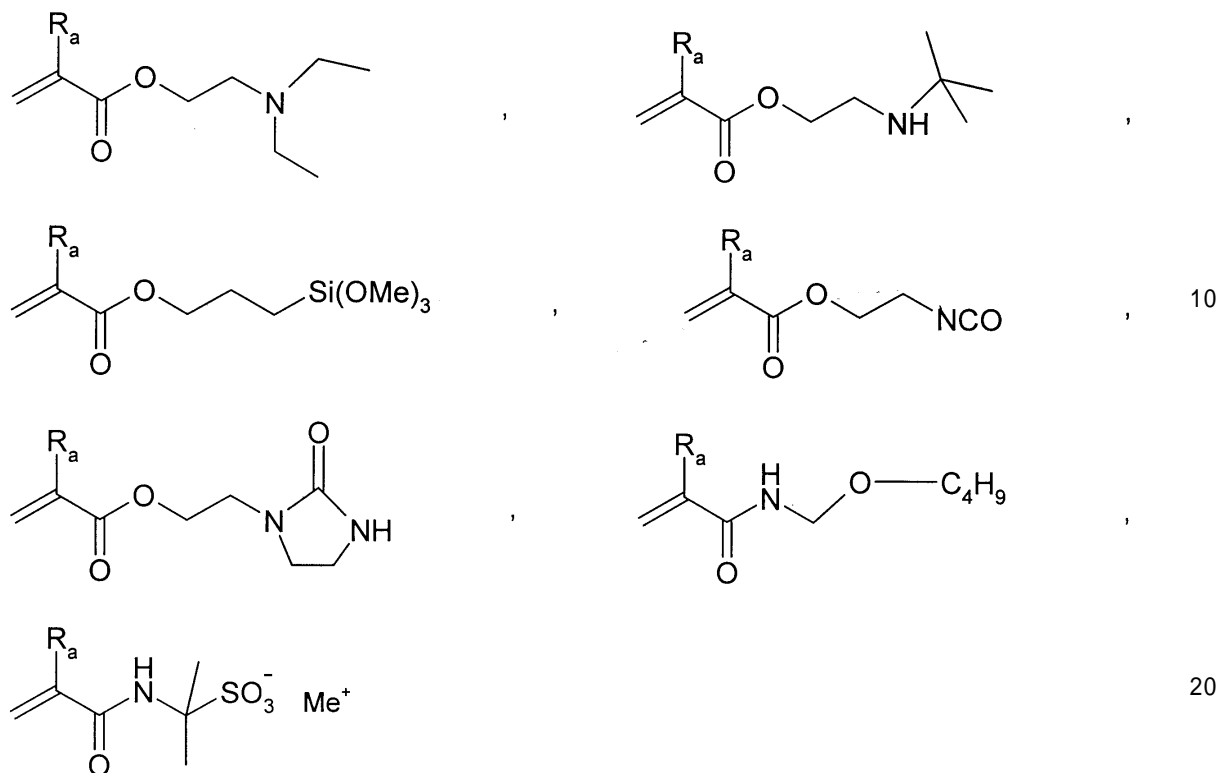
更なるアクリレートモノマーは、

10

20

30

【化 17】

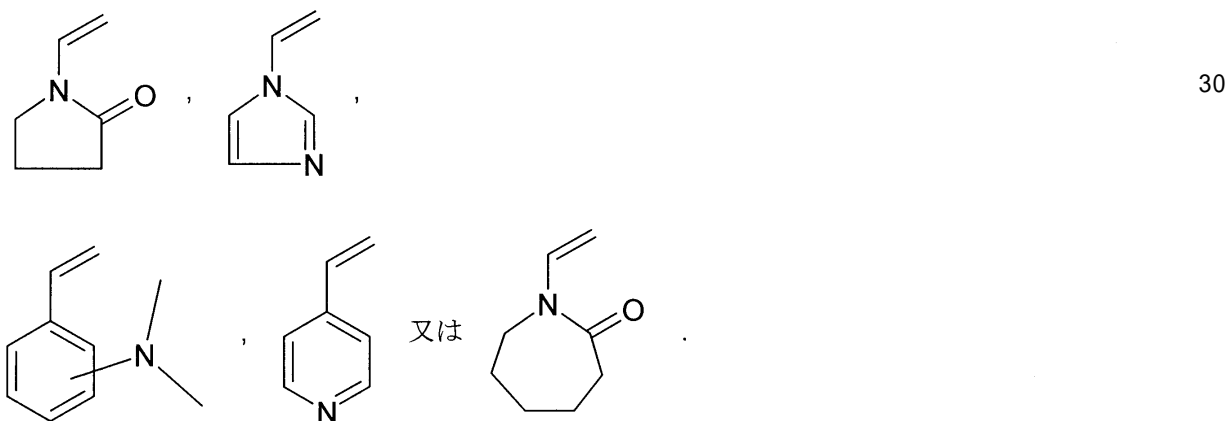


である。

【0051】

アクリレート類以外の適するモノマー類の例は

【化 18】



である。

好ましくは R_a は水素原子又はメチル基を表し、 R_b は NH_2 、グリシジル基、未置換若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 のアルキル）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若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 のアルキル）アミノ基を表し、且つ Z は酸素原子を表す。

【0052】

特に好ましいエチレン性飽和モノマー類は、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、

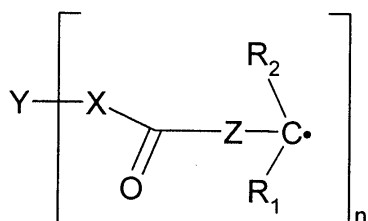
ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、グリシジルアクリレート類、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート類、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタアクリルアミド又はジメチルアミノプロピル - メタアクリルアミドである。

【 0 0 5 3 】

本発明の更なる主題は、少なくとも 1 種のエチレン性不飽和モノマー又はオリゴマーのラジカル重合によりオリゴマー、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）を調製する方法であって、該方法は、重合を開始し得るラジカル

10

【 化 1 9 】



である 2 種のフリーラジカルを形成する為に O - C 結合の切断を為し得る反応条件下、式 I a、I b、I c 又は I d で表される開始剤化合物の存在下において、前記モノマー又はモノマー / オリゴマーを（共）重合することを含む方法である。

20

好ましい方法は、O - C の分断が、超音波処理、加熱又は ないしマイクロ波領域の電磁波に対する暴露によって生じるものである。

より好ましくは、O - C の分断が、加熱によって生じ、5 0 ° C ないし 1 6 0 ° C で起こるものである。

【 0 0 5 4 】

該方法は、有機性溶媒の存在下、又は水の存在下、又は有機性溶媒及び水の混合物の存在下で行われて良い。グリコール類若しくは脂肪酸アンモニウム塩類のような追加的な共溶媒又は界面活性剤が存在しても良い。他の適する共溶媒を以下に記載する。

30

【 0 0 5 5 】

好ましい方法は、できるだけ少ない溶媒類を用いるものである。反応混合物中においては、3 0 重量 % 以上のモノマー及び開始剤で用いられるのが好ましく、より好ましくは 5 0 重量 %、最も好ましくは 8 0 重量 % である。

【 0 0 5 6 】

有機性溶媒が用いられる場合、適する溶媒若しくは溶媒の混合物は典型的には純粋なアルカン類（ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン）、炭化水素類（ベンゼン、トルエン、キシレン）、ハロゲン化炭化水素類（クロロベンゼン）、アルカノール類（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）、エステル類（エチルアセテート、プロピル、ブチル若しくはヘキシルアセテート）及びエーテル類（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）、若しくはそれらの混合物である。

40

【 0 0 5 7 】

水性重合反応は、反応混合物がモノマーの転換の間中、均一の単相に残ることを確実にするため水混和性若しくは親水性の共溶媒で補完され得る。水性溶媒が、すべての重合が完了するまで沈殿又は反応体又は重合生成物の相分離を防止する溶媒系を供給するのに効果的である限り、いかなる水溶性若しくは水混和性の共溶媒でも用いられ得る。本発明において有益となる例示的な共溶媒は以下よりなる群から選択しても良い。脂肪族アルコール類、グリコール類、エーテル類、グリコールエーテル類、ピロリジン類、N - アルキルピロリジノン類、N - アルキルピロリドン類、ポリエチレングリコール類、ポリプロピレン

50

グリコール類、アミド類、カルボン酸類及びそれらの塩、エステル類、有機スルフィド類、スルホキシド類、スルホン類、アルコール誘導体類、ブチルカルビトール若しくはセロソルブのようなヒドロキシエーテル誘導体類、アミノアルコール類、ケトン類等、並びにそれらの誘導体及びそれらの混合物。詳細な例は、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、及び他の水溶性若しくは水混合性物質、及びそれらの混合物を含む。水及び水溶性若しくは水混合性有機液体類が水性反応媒体として選択される時、水の共溶媒に対する重量比は典型的には約 100 : 0 ないし約 10 : 90 の範囲内にある。

【0058】

本方法はブロックコポリマーの製造に特に有用である。

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（例えば、ポリ（スチレン-コ-アクリレート）若しくはポリ（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である。それらはポリマーブレンドのための接着剤若しくは相溶剤として、若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類若しくはポリ（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類はコーティングシステムの分散剤として、コーティングの添加剤として（例；流動剤類、相溶剤類、反応性希釈剤類）又はコーティングの樹脂成分（例：ハイソリッドペイント類）として有用である。

スチレン、（メタ）アクリレート類及び／又はアクリロニトリルのブロックポリマーはプラスチック類、弾性物質類、接着剤類に有用である。

【0059】

更に、ブロックが極性モノマーと非極性モノマー間で交互になっているところの本発明におけるブロックコポリマーは、均質度の高いポリマーブレンドを製造するための両親媒性界面活性剤若しくは分散剤としてたくさんの用途に有用である。

【0060】

本発明の（コ）ポリマー類は数平均分子量 1,000 ないし 400,000 g/mol、好ましくは 2,000 ないし 250,000 g/mol 及び、より好ましくは 2,000 ないし 200,000 g/mol を有し得る。バルクで製造されるとき、数平均分子量は 500,000（上記と同様の最小重量で）まで有り得る。数平均分子量は、サイズ排除クロマトグラフィー（SEC）、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）、マトリックス補助レザ-脱離/イオン化質量分析（MALDI-MS）又は、もし開始剤がモノマー（類）と簡単に区別できる基を有する場合には、NMR 分光分析又は他の慣用の方法によって決定され得る。

【0061】

本発明のポリマー若しくはコポリマーは、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、最も好ましくは 1.1 ないし 1.8 の多分散性を有する。

【0062】

したがって本発明は、合成においてグラフト又はコポリマー類と同様に、新規のブロック、マルチブロック、スター、グラディエント、ランダム、多分岐及び樹枝状のコポリマー類も含む。

【0063】

本発明によって製造されるポリマー類は以下の用途に有用である。
接着剤、洗浄剤、分散剤、乳化剤、界面活性剤、消泡剤、接着促進剤、腐食抑制剤、粘度改良剤、潤滑剤、流動性改質剤、増粘剤、架橋剤、紙処理、水処理、電子材料、ペイント、コ-ティング剤、写真、インク材料、画像材料、超吸収剤、化粧品、洗髪・調髪製品、防腐剤、殺生剤材料またはアスファルト、皮製品、織物、セラミックス及び木、のための改質剤。

【0064】

本発明の重合は、“リビング”重合なので、それは実際思うままに始め、終わることが

10

20

30

40

50

できる。更に、ポリマ - 生成物は官能性アルコキシアミン類を保持し、リビング物質における重合の継続をさせる。このように本発明の一つの実施態様においては、一旦、第一のモノマーが最初の重合段階で消費されると、第2の重合段階で第2のモノマーが加えられて、成長中のポリマー上に第2のブロックを形成することができる。それゆえ、マルチブロックコポリマーを製造するために同一かまたは異なるモノマーを用いて、追加的な重合を行うことが可能である。

更に、これはラジカル重合であるため、ブロックは本質的にどの順序でも製造可能である。あるものは、必ずしもイオン重合の場合のように、一連の重合段階が最も安定度の低い中間生成物から最も安定度の高い中間生成物へと流れねばならないところのブロックコポリマーの製造だけに制限されない。このように、ポリアクリロニトリルまたはポリ(メ
10
タ)アクリレ - トのブロックが最初に製造され、次に該ブロックにスチレンまたはブタジエンブロックがそれに付加される等のマルチブロックコポリマーを製造することが可能である。

更に、本発明のブロックコポリマーの異なるブロックを結びつけるのに何の結合基も必要としない。単純に連続的なモノマーを加えて、連続的なブロックを形成することができる。

【0065】

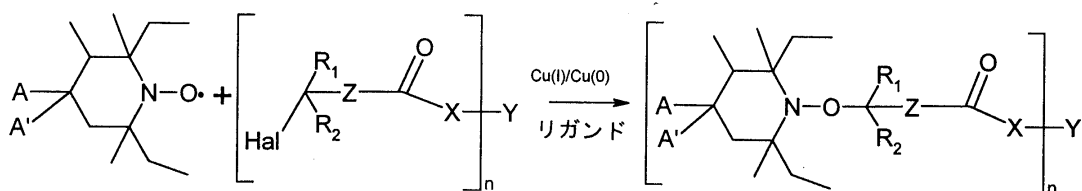
多数の特殊にデザインされたポリマーおよびコポリマーが、本発明により入手可能であり、それらは例えば、とりわけ、C. J. ホーカー (Hawker) による、Angew. Chemie, 1995, 107巻, 1623ないし1627頁、に記載された星型お
20
よびグラフト(コ)ポリマー、K. マチャチェウスキー (Matyjaszewski) らによる、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1996, 29巻, No. 12, 4167ないし4171頁に記載されたデンドリマ -, C. J. ホーカー (Hawker) らによる、Macromol. Chem. Phys. 198巻, 155ないし166頁(1997)に記載されたグラフト(コ)ポリマー、C. J. Hawker による、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1996, 29巻, 2686ないし2688頁に記載されたランダムコポリマー及び、N. A. リスティゴバーズ (Listigovers) による、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1996, 29巻, 8992ないし8993頁に記載されたジブロック及びトリブロックコポリマーである。
30

【0066】

本発明の更なる主題は、エチレン性飽和モノマーの制御されたラジカル(共)重合のための式Ia、Ib、Ic又はIdで表される化合物の使用である。

式Ia、Ib、Ic及びIdで表される化合物は、式Iaで表される化合物を例にした以下の反応スキームに従い製造される。

【化20】



ニトロキシル化合物は公知であり且つ公知の方法で製造され得る。それらの製造方法は例えば英国特許GB 2 335 190、GB 2 342 649、及びGB 2 361 235に記載されている。

【0067】

Halはハロゲン原子、好ましくはBr若しくはClを表す。

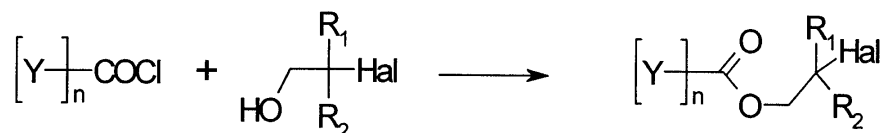
多官能価のハロゲン化合物は、例えば - ハロゲン化酸塩化物若しくは臭化物を多官能価アルコール、多官能価アミノアルコール、多官能価アミン、多官能価メルカプタン若し
50

くは多官能価フェノールと反応させることによって製造され得る。多官能価アルコール類及び - ハロゲン化酸塩化物からの多官能価のハロゲン化化合物の製造は国際特許 W O 0 0 / 4 3 3 4 4 に記載されている。

【 0 0 6 8 】

もし X が直接結合で Z が - O - C H ₂ - ならば、その場合多官能価の化合物は例えばポリカルボン酸の適する誘導体、例えば酸塩化物を、式にしたがって相当するアルコールとを反応させることにより製造され得る。

【 化 2 1 】



10

【 0 0 6 9 】

上記の遊離体は、例えばマチャチェウスキー (M a t y j a s z e w s k i) によって米国特許 U S 5 , 9 1 0 , 5 4 9 に記載されている方法に従って、環状エーテル類のような慣用の溶媒の中で式 I a、I b、I c 及び I d による化合物へと反応される。

【 0 0 7 0 】

米国特許 U S 5 , 9 1 0 , 5 4 9 に記載されている方法の欠点は過剰のニトロキシル化合物が用いられ、該化合物が最終生成物の中に残る点である。分離及び精製がほとんどの場合クロマトグラフィーによってのみ可能である。

20

残存ニトロキシル基は重合反応の速度に対し悪影響をもたらすので、これらの基は工業的に実行可能な方法で取り除くのが非常に望ましい。この問題は、本発明により、反応の最後に還元段階を適用することで解決された。過剰のニトロキシル基は、両方ともニトロキシより塩基性である対応するヒドロキシルアミン又はアミンへと還元され、それゆえ酸による洗浄段階で洗い流され得る。

驚くべきことに、アルコキシアミンは影響を受けずに残り、収率は高いまま残る。本改良は特にこのような化合物の工業生産の視点で有用である。

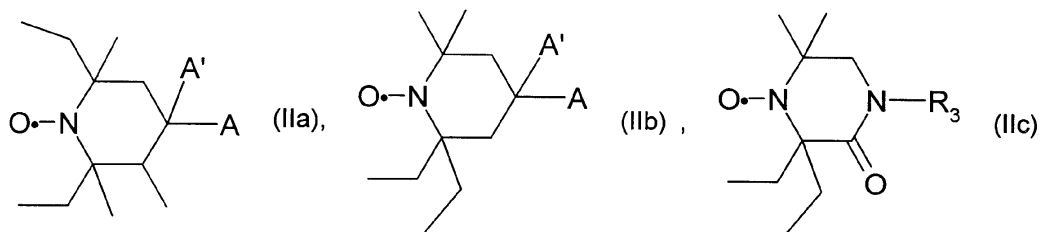
【 0 0 7 1 】

それゆえ、本発明の更なる主題は、式 I a、I b、I c 又は I d で表される化合物の調製方法であって、該方法は、以下の段階；

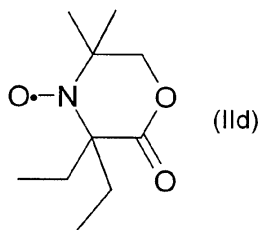
30

a) 酸素の不在下において、遷移金属錯体を用いて、式 I I a、I I b、I I c 又は I I d

【化 2 2】



又は

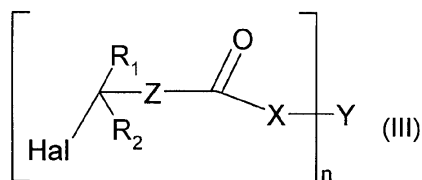


10

で表される化合物を、ラジカル転移性基 Hal を有する式 I I I

【化 2 3】

20



で表される化合物と反応させる段階（式中、置換基は請求項 1 において定義されたとおりである。）；

b) 反応混合物に還元段階を受けさせる段階；

30

c) 生じた混合物を酸水溶液を用いて洗浄し及び生成物を単離する段階からなる方法である。

【0072】

式 I a、I b、I c 及び I d の化合物の定義と優先性はすでに与えられており、本発明の他の主題にも当てはまる。

【0073】

錯生成剤は公知であり、例えば米国特許 US 5, 910, 549 に記載されている。

【0074】

還元段階は、例えば触媒を用いた水素化のようなヒドラジン又はジチオナイトを用い、様々な方法でおこなわれ得る。好ましいのは Na - ジチオナイトでの還元である。

40

Na - ジチオナイトは水溶液又はパウダーで用いられるのが好ましい。水溶液の濃度は 0.1 ないし 40 重量%に変化して良く、好ましくは 5 ないし 20 重量%である。

【0075】

洗浄段階で用いられる酸は、好ましくは HCl のような無機酸であるが、有機スルホン酸又は H_2PF_6 若しくは HClO_4 のような複雑な酸類も適する。

【0076】

反応温度は好ましくは 0 °C ないし 80 °C であり、より好ましくは 10 °C ないし 50 °C である。

【0077】

反応時間は遊離体に依存して 30 分ないし 24 時間の幅広い範囲で変化し得る。ほとん

50

どのケースで2時間ないし16時間が反応を完結するのに十分である。

【0078】

反応は普通、通常の条件下で行われる。しかしながらいくつかのケースにおいて1 barまでのわずかな圧力または200 mbarまでのわずかな排気が有利であり得る。

【0079】

カップリング反応自体は公知であり、反応体の濃度は米国特許US 5,910,549に記載されているように広い範囲で変化しても良い。

【0080】

以下に本発明の実施例を挙げる。

【実施例】

【0081】

A) 調製例

実施例 A 1 (化合物 101)

100 ml 三口フラスコ中に、7.75 g (36.1 mmol) の2,6-ジエチル-2,3,6-トリメチル-4-ヒドロキシ-ピペリジン-1-オキシル (DE 19909767 A1 号公報の実施例 2 にしたがって調製した。)、5.19 g (36.1 mmol) のCu(I)Br及び2.29 g (36.1 mmol) のCu(0)粉体を添加する。真空を適用することにより反応混合物から酸素を除去し及び窒素にてフラッシュする。50 ml のジオキサン及び6.0 g (18.1 mmol) の1,2-エタンジオールビス(2-プロモプロピオネート)を攪拌均質化の下に(溶解した遊離体中のCuBr及びCuの懸濁液)添加する。シリンジを用いて、12.53 g (72.3 mmol) のN,N,N',N'',N''-ペンタメチルジエチレントリアミン(PMDETA)をゆっくりと添加しそして発熱反応を開始する。氷浴を用いて温度を20℃に保持する。反応の間、懸濁液の色は赤から緑に変化する。12時間後、20℃にて攪拌する。20℃での12時間の攪拌後、反応を停止しそして反応混合物をトンシル サプレメ(Tonsil Supreme) 110 FF (Sud Chemie社)を用いて濾過する。濾液を真空下に濃縮しそして50 ml の酢酸アセチルを添加する: 30 ml の10% EDTA-溶液(エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩)を用いて2回、その後20 ml の新しく調製した10% 亜ジチオン酸ナトリウム溶液を用いて2回及び最終的に20 ml の0.1 N HClを用いて1回洗浄する。有機相をNa₂SO₄を用いて乾燥し、濾過しそして濾液を濃縮し及び真空下で60℃において乾燥する。6.7 g (62%) の化合物101が微黄色の樹脂状生成物として得られる。

元素分析:

計算値 C₃₂H₆₀N₂O₈: C 63.97%、H 10.07%、N 4.66%;

実測値: C 63.07%、H 10.05%、N 4.38%

【0082】

実施例 A 2 (化合物 102)

実施例 A 1 と類似の方法で、4.28 g (20 mmol) の2,6-ジエチル-2,3,6-トリメチル-4-ヒドロキシ-ピペリジン-1-オキシル、2.87 g (20 mmol) のCu(I)Br、1.27 g (20 mmol) のCu(0)粉体及び6.93 g (40 mmol) のPMDETAを、4.14 g (10 mmol) の1,4-シクロヘキサジオールビス(2-プロモプロピオネート)と40 ml ジオキサン中で反応させる。6.4 g (97%) の化合物102が微黄色の固体樹脂として得られる。

元素分析:

計算値 C₃₆H₆₆N₂O₈: C 66.02%、H 10.16%、N 4.28%;

実測値: C 65.63%、H 10.04%、N 4.11%

【0083】

実施例 A 3 (化合物 103)

実施例 1 と類似の方法で、4.28 g (20 mmol) の 2, 6 - ジエチル - 2, 3, 6 - トリメチル - 4 - ヒドロキシ - ピペリジン - 1 - オキシル、2.87 g (20 mmol) の Cu (I) Br、1.27 g (20 mmol) の Cu (0) 粉体及び 6.93 g (40 mmol) の PMDETA を、3.86 g (10 mmol) の N, N' - ビス - (2 - プロモプロピオニル) - 1, 6 - ジアミノヘキサンと 40 ml ジオキサン中で反応させる。5.5 g (84%) の化合物 103 が白色の固体樹脂として得られる。

元素分析：

計算値 C₃₆H₇₀N₄O₆：C 66.02%、H 10.77%、N 8.55%；

実測値：C 65.33%、H 10.70%、N 8.12%

10

【0084】

実施例 A 4 (化合物 104)

実施例 1 と類似の方法で、4.25 g (20 mmol) の 2, 6 - ジエチル - 2, 3, 6 - トリメチル - 4 - オキソ - ピペリジン - 1 - オキシル、2.87 g (20 mmol) の Cu (I) Br、1.27 g (20 mmol) の Cu (0) 粉体及び 6.93 g (40 mmol) の PMDETA を、3.86 g (10 mmol) の N, N' - ビス - (2 - プロモプロピオニル) - 1, 6 - ジアミノヘキサンと 40 ml ジオキサン中で反応させる。5.6 g (85%) の化合物 104 が淡青白色の固体樹脂として得られる。

元素分析：

20

計算値 C₃₆H₇₀N₄O₆：C 66.43%、H 10.22%、N 8.61%；

実測値：C 66.01%、H 9.90%、N 8.22%

【0085】

実施例 A 5 (化合物 105)

実施例 1 と類似の方法で、4.28 g (20 mmol) の 2, 6 - ジエチル - 2, 3, 6 - トリメチル - 4 - ヒドロキシ - ピペリジン - 1 - オキシル、2.87 g (20 mmol) の Cu (I) Br、1.27 g (20 mmol) の Cu (0) 粉体及び 6.93 g (40 mmol) の PMDETA を、6.24 g (10 mmol) のポリ(エチレン グリコール - 400) - ビス(2 - プロモプロピオネート)と 40 ml ジオキサン中で反応させる。5.7 g (67%) の化合物 105 が淡青白色の固体樹脂として得られる。

30

【0086】

実施例 A 6 (化合物 106)

実施例 1 と類似の方法で、4.28 g (20 mmol) の 2, 6 - ジエチル - 2, 3, 6 - トリメチル - 4 - ヒドロキシ - ピペリジン - 1 - オキシル、2.87 g (20 mmol) の Cu (I) Br、1.27 g (20 mmol) の Cu (0) 粉体及び 6.93 g (40 mmol) の PMDETA を、6.24 g (10 mmol) のポリ(テトラヒドロフラン - 250) - ビス(2 - プロモプロピオネート)と 40 ml ジオキサン中で反応させる。6.1 g (77%) の化合物 106 が淡青白色の固体樹脂として得られる。

【0087】

実施例 A 7 (化合物 107)

40

実施例 A 1 と類似の方法で、3.21 g (15 mmol) の 2, 6 - ジエチル - 2, 3, 6 - トリメチル - 4 - ヒドロキシ - ピペリジン - 1 - オキシル、2.15 g (15 mmol) の Cu (I) Br、191 mg (3 mmol) の Cu (0) 粉体及び 2.60 g (15 mmol) の PMDETA を、2.69 g (5 mmol) のトリス - (2' - プロモプロピオニル) - 1, 1, 1 - トリメチロールプロパン(WO00/43344号公報にしたがって調製した。)と、室温にて20時間15 ml の酢酸エチル中で反応させる。2.42 g (51%) の化合物 107 が白色の粉体として得られる。

元素分析：

計算値 C₅₁H₉₅N₃O₁₂：C 65.01%、H 10.16%、N 4.46%；

50

実測値：C 63.69%、H 9.86%、N 4.40%

マルジ (Maldi) - TOF - MS : M^+ : 942 (計算値として)

【0088】

実施例 A 8 (化合物 108)

実施例 1 と類似の方法で、15 ml の酢酸エチル中の 3.21 g (15 mmol) の 2,6-ジエチル-2,3,6-トリメチル-4-ヒドロキシ-ピペリジン-1-オキシル、2.15 g (15 mmol) の Cu(I)Br、191 mg (3 mmol) の Cu(0) 粉体及び 2.60 g (15 mmol) の PMDETA を、2.86 g (5 mmol) の トリス-(2'-プロモプロピオニル)-フロログルシン (WO00/43344 号公報 にしたがって調製した。) と、室温にて 18 時間反応させる。4.05 g (83%) の化合物 108 が白橙色の粉体として得られる。

10

【0089】

実施例 A 9 (化合物 109)

実施例 1 と類似の方法で、15 ml の酢酸エチル中の、4.28 g (20 mmol) の 2,6-ジエチル-2,3,6-トリメチル-4-ヒドロキシ-ピペリジン-1-オキシル、2.87 g (20 mmol) の Cu(I)Br、318 mg (5 mmol) の Cu(0) 粉体及び 3.46 g (20 mmol) の PMDETA を、3.38 g (5 mmol) の テトラキス-(2'-プロモプロピオニル)-ペンタエリトリット (WO00/43344 号公報 にしたがって調製した。) と、室温にて 20 時間反応させる。4.75 g (78%) の化合物 109 が白色の粉体として得られる。

20

元素分析：

計算値 $C_{65}H_{120}N_4O_{16}$: C 64.38%、H 9.97%、N 4.62% ;

実測値：C 63.75%、H 9.76%、N 4.49%

マルジ (Maldi) - TOF - MS : M^+ : 1213 (計算値として)

【0090】

実施例 A 10 (化合物 110)

実施例 1 と類似の方法で、15 ml の酢酸エチル中の、2.57 g (12 mmol) の 2,6-ジエチル-2,3,6-トリメチル-4-ヒドロキシ-ピペリジン-1-オキシル、1.18 g (12 mmol) の Cu(I)Cl、152 mg (2.4 mmol) の Cu(0) 粉体及び 2.08 g (12 mmol) の PMDETA を、1.45 g (2 mmol) の ヘキサキス-(2'-クロロプロピオニル)-ソルビトール (WO00/43344 号公報 にしたがって調製した。) と、室温にて 15 時間反応させる。3.0 g (84%) の化合物 110 がオフホワイトの粉体として得られる。

30

元素分析：

計算値 $C_{96}H_{176}N_6O_{24}$: C 64.11%、H 9.86%、N 4.67% ;

実測値：C 63.20%、H 9.57%、N 4.25%

40

【0091】

実施例 A 11 (化合物 111)

実施例 A 1 と類似の方法で、3.06 g (12 mmol) の 1-t-ブチル-3,3-ジエチル-5,5-ジメチルピペラジノ-2-オン-4-オキシル (DE19949352 A1 号公報の実施例 B38 にしたがって調製した。)、1.72 g (12 mmol) の Cu(I)Br、0.76 g (12 mmol) の Cu(0) 粉体及び 4.24 g (24 mmol) の PMDETA を、1.99 g (6 mmol) の 1,2-エタンジオールビス(2-プロモプロピオネート) と、25 ml の トルエン中で反応させる。1.96 g (48%) の化合物 111 が無色の樹脂状生成物として得られる。

50

元素分析：

計算値 $C_{36}H_{66}N_4O_8$ ：C 63.31%、H 9.74%、N 8.20%；

実測値：C 63.09%、H 9.58%、N 7.77%

【0092】

実施例 A 1 2 (化合物 1 1 2)

実施例 A 1 と類似の方法で、5.0 g (25 mmol) の 3, 3 - ジエチル - 5, 5 - ジメチルモルホリノ - 2 - オン - 4 - オキシル (DE 1 9 9 4 9 3 5 2 A 1 号公報の実施例 B 8 にしたがって調製した。)、3.70 g (25 mmol) の $Cu(I)Br$ 、1.60 g (25 mmol) の $Cu(0)$ 粉体及び 8.84 g (50 mmol) の PMDET A を、4.15 g (12.5 mmol) の 1, 2 - エタンジオールビス (2 - プロモプロピオネート) と、50 ml のトルエン中で反応させる。6.57 g (92%) の化合物 1 1 2 が無色の樹脂状生成物として得られる。

10

元素分析：

計算値 $C_{28}H_{48}N_2O_{10}$ ：C 58.72%、H 8.45%、N 4.89%；

実測値：C 58.98%、H 8.46%、N 4.78%

【0093】

化合物を表 1 に要約する。

【表 1】

表 1 : 調製された化合物

| 化合物番号 | 構造 |
|-------|----|
| 101 | |
| 102 | |
| 103 | |
| 104 | |
| 105 | |
| 106 | |

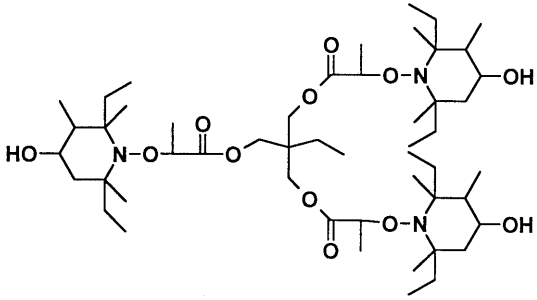
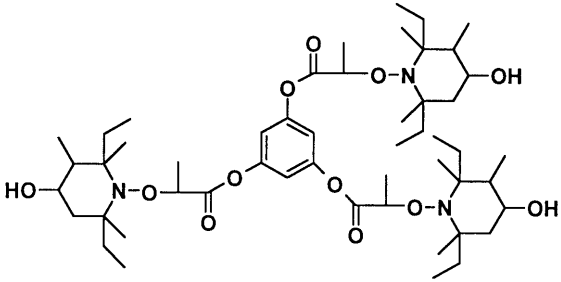
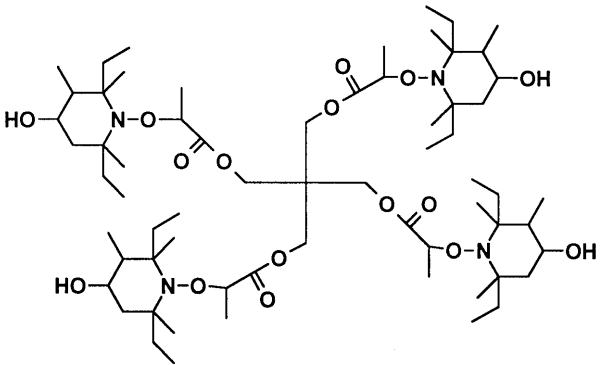
10

20

30

40

【表 2】

| 化合物番号 | 構造 |
|-------|--|
| 107 |  |
| 108 |  |
| 109 |  |

10

20

30

【表 3】

| 化合物番号 | 構造 |
|-------|----|
| 110 | |
| 111 | |
| 112 | |

【 0 0 9 4 】

B 重合例

スチレンにおける重合例

共通の留意点：

スチレン及び他のモノマーは、使用する直前に、真空下においてビグレウクス（V i g r e u x）カラムを用いて蒸留する。

酸素を除去する為に、重合の前に全ての重合反応混合物をアルゴンを用いてフラッシュし、そして真空下において凍結融解サイクルを適用して排気する。反応混合物をその後アルゴン大気下において重合する。

重合反応の開始時点において、全ての出発物質を均質に溶解する。

転換率は、70 及び0.01トル（t o r r）にて少なくとも24時間真空オープン中でポリマーから未反応のモノマーを除去し、残ったポリマーの重量を測定しそして開始剤の重量を差し引くことにより決定する。

ポリマーの特性決定は、GPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）により実施する。

GPC：は、フラックス インストルメンツ（F L U X I N S T R U M E N T S）社のレオス（R H E O S）4000を使用して実施する。テトラヒドロフラン（T H F）を溶媒として使用しそして1ml / 分にて送出する。2つのクロマトグラフィーカラムを連続して置く：イギリス国、シュロップシア州、ポリマー インストルメンツ（P O L Y M E R I N S T R U M E N T S）社のP1ゲル5µm混合-C型。測定は40 にて実施

する。カラムを、200ないし2000000ダルトン(Dalton)のMnを有する低い多分散性のポリスチレンを用いて校正する。検出は、RI検出器又はUV検出器を用いて30にて実施する。

【0095】

実施例B1：0.5モル%の化合物102(表1)を用いた130でのスチレンの重合

電磁攪拌機付きの100ml三つ口フラスコ中に、0.972g(1.48mmol)の化合物102及び30.9g(297mmol)のスチレンを混合しそしてガス抜きする。得られた清澄な液体を130にてアルゴン下で攪拌し、そして重合を6時間の間実施する。反応混合物をその後室温まで冷却する。残ったモノマーを、70にて高真空下で蒸発させることにより除去する。当初のモノマーの21.8g(70.6%)が反応した。微黄色の固体が得られる。

10

Mn = 13780、Mw = 17360、PD = 1.26

【0096】

実施例B2：0.5モル%の化合物103(表1)を用いた130でのスチレンの重合

電磁攪拌機付きの100ml三つ口フラスコ中に、0.974g(1.49mmol)の化合物103及び31.0g(297mmol)のスチレンを混合しそしてガス抜きする。得られた清澄な液体を130にてアルゴン下で攪拌し、そして重合を6時間の間実施する。反応混合物をその後室温まで冷却する。残ったモノマーを、70にて高真空下で蒸発させることにより除去する。当初のモノマーの22.7g(73.4%)が反応した。白色の固体が得られる。

20

Mn = 1520、Mw = 23980、PD = 1.58

【0097】

実施例B3：0.5モル%の化合物104(表1)のを用いた130でのスチレンの重合

電磁攪拌機付きの100ml三つ口フラスコ中に、0.525g(0.81mmol)の化合物104及び16.8g(161mmol)のスチレンを混合しそしてガス抜きする。得られた清澄な液体を130にてアルゴン下で攪拌し、そして重合を6時間の間実施する。反応混合物をその後室温まで冷却する。残ったモノマーを、70にて高真空下で蒸発させることにより除去する。当初のモノマーの13.1g(78.1%)が反応した。白色の固体が得られる。

30

Mn = 17420、Mw = 25550、PD = 1.47

【0098】

アクリレートにおける実施例

実施例B4：化合物102(表1)を用いたn-BuAの重合

温度計、冷却器及び電磁攪拌機付きの丸底三つ口フラスコを、0.383g(0.59mmol)の化合物102及び10g(78mmol)のn-ブチルアクリレートにて充填しそしてガス抜きする。清澄な溶液をその後アルゴン下で145まで加熱する。混合物を145にて5時間攪拌し及びその後60まで冷却し、そして残ったモノマーを高真空下で蒸発させる。モノマーの7.9g(79%)が反応し、そして黄色の濁った粘性の液体が得られる。

40

GPC：Mn = 11000、Mw = 15070、多分散指数 = 1.37

【0099】

実施例B5：化合物103(表1)を用いたn-BuAの重合

温度計、冷却器及び電磁攪拌機付きの丸底三つ口フラスコを、0.383g(0.59

50

mmol) の化合物 103 及び 10 g (78 mmol) の n - ブチルアクリレートにて充填しそしてガス抜きする。清澄な溶液をその後アルゴン下で 145 まで加熱する。混合物を 145 にて 5 時間攪拌し及びその後 60 まで冷却し、そして残ったモノマーを高真空下で蒸発させる。モノマーの 7.9 g (79%) が反応し、そして黄色の粘性の液体が得られる。

GPC : Mn = 11650、Mw = 17475、多分散指数 = 1.5

【0100】

実施例 B 6 : 化合物 111 を用いた n - BuA の重合

温度計、冷却器及び電磁攪拌機付きの丸底三つ口フラスコを、0.403 g (0.59 mmol) の化合物 111 及び 10 g (78 mmol) の n - ブチルアクリレートにて充填しそしてガス抜きする。清澄な溶液をその後アルゴン下で 145 まで加熱する。混合物を 145 にて 5 時間攪拌し及びその後 60 まで冷却し、そして残ったモノマーを高真空下で蒸発させる。モノマーの 7.2 g (72%) が反応し、そして黄色の粘性の液体が得られる。

10

GPC : Mn = 9710、Mw = 12050、多分散指数 PD = 1.24

【0101】

実施例 B 7 : 化合物 112 を用いた n - BuA の重合

温度計、冷却器及び電磁攪拌機付きの丸底三つ口フラスコを、0.338 g (0.59 mmol) の化合物 112 及び 10 g (78 mmol) の n - ブチルアクリレートにて充填しそしてガス抜きする。清澄な溶液をその後アルゴン下で 145 まで加熱する。混合物を 145 にて 5 時間攪拌し及びその後 60 まで冷却し、そして残ったモノマーを高真空下で蒸発させる。モノマーの 7.8 g (78%) が反応し、そして黄色の粘性の液体が得られる。

20

GPC : Mn = 9890、Mw = 12960、多分散指数 PD = 1.31

フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
C 0 8 F 122/00 (2006.01) C 0 8 F 122/00 5 1 0
C 0 8 F 136/00 (2006.01) C 0 8 F 136/00 5 1 0
- (72)発明者 クレイマー, アンドレアス
 スイス国 シーエイチ - 3 2 8 0 メイリエーズ ルー オスカー - パッセイ 4 5
- (72)発明者 ミュレバツハ, アンドレアス
 スイス国 シーエイチ - 5 0 7 0 フリック キルヒマツトヴェグ 3 1
- (72)発明者 ネスバドバ, ペーター
 スイス国 シーエイチ - 1 7 2 3 マーリー ルート デ プラレッテ 8 3 エイ
- (72)発明者 ジンク, マリー - オディ - ル
 フランス国 6 8 1 0 0 ムルホウセ ルー ド ラ シンネ 5 3
- (72)発明者 ヒンテルマン, トビアス
 スイス国 シーエイチ - 4 0 5 1 バーゼル シュタイネンフォルシュタット 6 7

合議体

審判長 井上 雅博

審判官 東 裕子

審判官 木村 敏康

- (56)参考文献 国際公開第 0 1 / 0 2 3 4 5 (WO, A 2)
 米国特許第 5 6 7 7 3 8 8 (US, A)
 HAWKER, C. J. , Angew. Chem. Int. Ed. Engl. , 1995, v 3
 4 n 1 3 / 1 4 , pp 1 4 5 6 - 1 4 5 9
 CHAUMONT, P. , Polym. Prepr. , Am. Chem. Soc. Div. Po
 lym. Chem. , 1999, v 4 0 n 2 , pp 3 6 6 - 3 6 7

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C09D295/22

C08F4/00, 10/00, 12/00, 118/00, 122/00, 136/00

CAPLUS(STN), REGISTRY(STN)