

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4651137号
(P4651137)

(45) 発行日 平成23年3月16日 (2011.3.16)

(24) 登録日 平成22年12月24日 (2010.12.24)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 D 211/94 (2006.01)

C O 7 D 211/94

C O 8 F 2/38 (2006.01)

C O 8 F 2/38

C O 7 D 405/12 (2006.01)

C O 7 D 405/12

請求項の数 4 (全 50 頁)

(21) 出願番号 特願平11-60198
 (22) 出願日 平成11年3月8日 (1999.3.8)
 (65) 公開番号 特開平11-322714
 (43) 公開日 平成11年11月24日 (1999.11.24)
 審査請求日 平成18年3月7日 (2006.3.7)
 (31) 優先権主張番号 98810194.5
 (32) 優先日 平成10年3月9日 (1998.3.9)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)
 (31) 優先権主張番号 98810531.8
 (32) 優先日 平成10年6月11日 (1998.6.11)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

前置審査

(73) 特許権者 396023948
 チバ ホールディング インコーポレーテッド
 Ciba Holding Inc.
 スイス国, 4057 バーゼル, クリベツ
 クシュラーセ 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
 (72) 発明者 アンドレアス クラマー
 スイス国, ドディンゲン 3186, ブン
 ドテルス 3

最終頁に続く

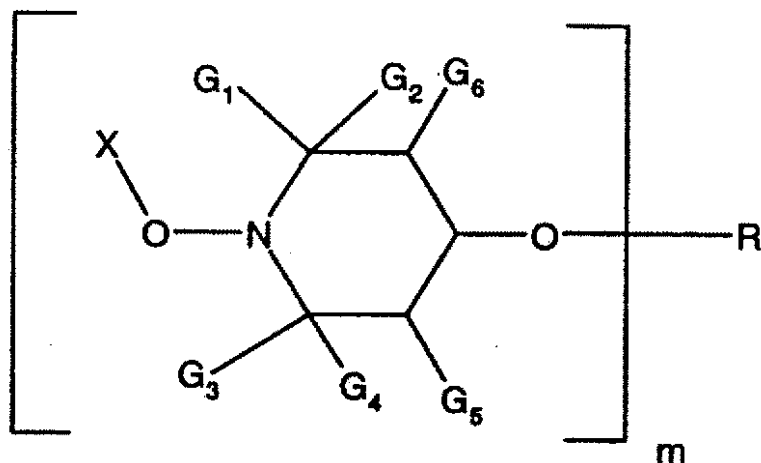
(54) 【発明の名称】 1-アルコキシ-ポリアルキル-ピペリジン誘導体および重合調節剤としてのその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

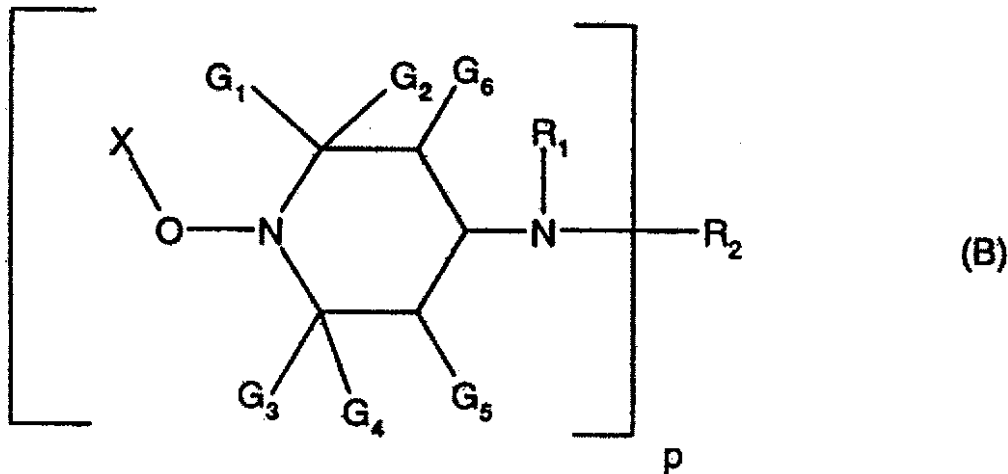
式 (A)、(B) または (C)

【化 1】



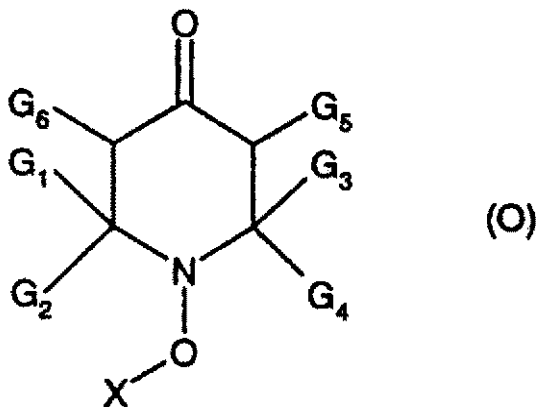
(A)

【化 2】



10

【化 3】



20

〔式中、

G_1 、 G_2 、 G_3 および G_4 は、独立して、1ないし4個の炭素原子からなるアルキル基を表す（但し少なくとも一つはメチル基を表さない）か、または G_1 と G_2 が一緒になってまたは G_3 と G_4 が一緒になって、または G_1 と G_2 が一緒になっておよび G_3 と G_4 が一緒になって、ペンタメチレン基を表し、

30

G_5 および G_6 は独立して、水素原子または炭素原子数1ないし4のアルキル基を表し、
 m は、1ないし4の数を表し、

R は、 m が1を表す場合、水素原子、中断されていない炭素原子数1ないし18のアルキル基または1個またはそれ以上の酸素原子によって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、2ないし18個の炭素原子を有する脂肪酸カルボン酸の一価基、7ないし15個の炭素原子を有する環式脂肪酸カルボン酸の一価基、または3ないし5個の炭素原子を有する、
 - 不飽和カルボン酸の一価基または7ないし15個の炭素原子を有する芳香族カルボン酸の一価基を表すか、

または R は、カルバミン酸またはリン原子含有酸の一価基または一価シリル基を表し、

40

R は、 m が2を表す場合、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、2ないし36個の炭素原子を有する脂肪酸ジカルボン酸の二価基、または8ないし14個の炭素原子を有する環式脂肪酸または芳香族ジカルボン酸の二価基、8ないし14個の炭素原子を有する脂肪酸、環式脂肪酸または芳香族ジカルバミン酸の二価基を表すか、

または R はリン原子含有酸の二価基または二価シリル基を表し、

R は、 m が3を表す場合、脂肪酸、環式脂肪酸または芳香族トリカルボン酸の三価基を表し、

R は、 m が4を表す場合、脂肪酸、環式脂肪酸または芳香族テトラカルボン酸の四価基を表し、

50

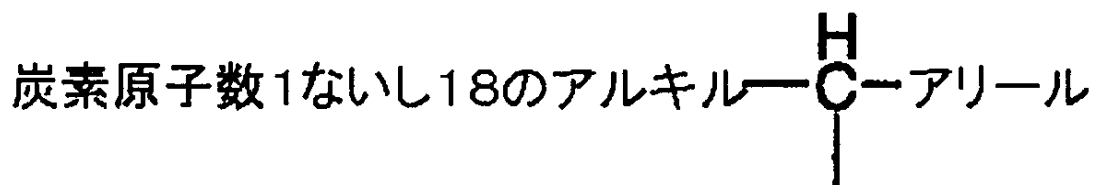
p は、1を表し、

R_1 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、またはベンゾイル基を表し、

R_2 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または式 $-CO-Z-$ [式中、Z は、水素原子、メチル基またはフェニル基を表す。] で表される基を表し、

X は、 $-CH_2-$ (アリール) 基、次式

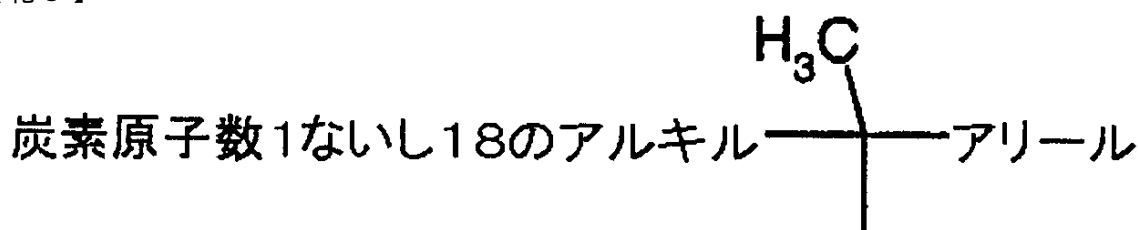
【化 4】



10

で表される基、 $-CH_2CH_2-$ (アリール) 基、次式

【化 5】

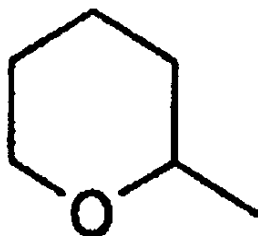


20

で表される基、(炭素原子数 5 ないし 6 のシクロアルキル) $_2CCN$ 基、(炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル) $_2CCN$ 基、 $-CH_2CH=CH_2$ 、(炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル) $-CR_{20}-C(O)-$ (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) $-CR_{20}-C(O)-$ (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) $-CR_{20}-C(O)-$ (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) $-CR_{20}-C(O)-$ (フェノキシ) 基、(炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル) $-CR_{20}-C(O)-N-$ 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) $-CR_{20}-C(O)-NH$ (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) $-CR_{20}-C(O)-NH_2$ 基、 $-CH_2CH=CHCH_3$ 、 $-CH_2C(CH_3)=CH_2$ 、 $-CH_2CH=CH-$ (フェニル) 基、 $-CH_2C(CH_3)CH$ 、次式

30

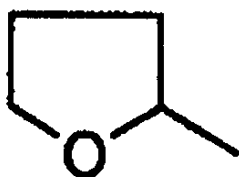
【化 6】



40

または

【化 7】



で表される基

[各式中、

R_{20} は、水素原子または炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基を表し、

50

前記アリール基は、未置換または炭素原子数 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、 $-OH$ 、 $-COOH$ もしくは $-COO$ （炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル）基で置換されているフェニル基またはナフチル基を表す。]を表す。]で表されるところの化合物。

【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またはオリゴマー、および
b) 請求項 1 記載の式 (A)、(B) または (O) で表される化合物
からなる重合性組成物。

【請求項 3】

少なくとも 1 種のエチレン性不飽和モノマーまたはオリゴマーの遊離ラジカル重合による、オリゴマー、コオリゴマー、ポリマーまたはコポリマー（ブロックまたはランダム）の製造方法であって、請求項 1 記載の式 (A)、(B) または (O) で表される開始剤化合物の存在下で、50 ないし 160 で、モノマーまたはモノマー/オリゴマーを（共）重合することからなる方法。

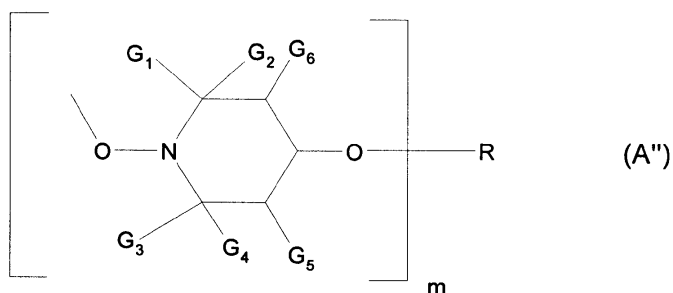
【請求項 4】

請求項 3 記載の少なくとも 1 種のエチレン性不飽和モノマーまたはオリゴマーの遊離ラジカル重合によって得られ、前記エチレン性不飽和モノマーは、スチレン、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、第三ブチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミドまたはジメチルアミノプロピル - メタクリルアミドであるところの、少なくとも 1 種の開始剤基 - X および少なくとも 1 種の次式 (A'')、(B'') または (O'')

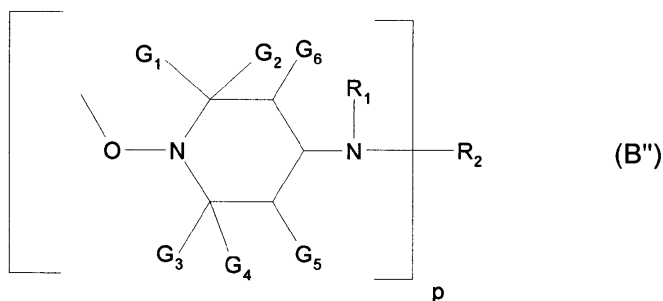
10

20

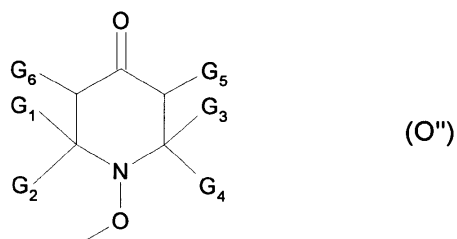
【化 9】



10



20



〔式中、 G_1 、 G_2 、 G_3 、 G_4 、 G_5 、 G_6 、 R 、 R_1 、 R_2 、 m 、 p 、 X および R_{20} は、請求項1において定義されるものを表す。〕で表されるオキシアミン基を結合して有するポリマーまたはオリゴマー。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、1-アルコキシ-ポリアルキル-ピペリジン誘導体、およびa)少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーおよびb)1-アルコキシ-ポリアルキル-ピペリジン誘導体からなる重合性組成物に関する。本発明のさらなる面は、エチレン性不飽和モノマーの重合方法、および1-アルコキシ-ポリアルキル-ピペリジン誘導体の制御された重合のための使用を提供する。中間体N-オキシル誘導体、N-オキシル誘導体とエチレン性不飽和モノマーとの組成物、および遊離ラジカル開始剤 $X\cdot$ 、並びに重合方法もまた本発明の目的である。

40

【0002】

本発明の化合物は、低い多分散性を有するポリマー性樹脂生成物を与える。重合方法は、モノマーからポリマーへの増大した転化効率を有して進行する。特に、本発明は、安定な遊離ラジカル-媒介された重合方法であって、ホモポリマー、ランダムコポリマー、ブロックコポリマー、マルチブロックコポリマー、グラフトコポリマー等を、増大した重合速度かつモノマーからポリマーへの増大した転化で与える方法に関する。

【0003】

【従来の技術】

遊離ラジカル重合方法によって製造されたポリマーまたはコポリマーは、広い分子量分布または一般に約4より大きい多分散性を元来に有する。これについての一つの理由は、遊

50

離ラジカル開始剤のほとんどが比較的長く、数分ないし数時間の範囲の半減期を有し、そしてそれ故ポリマー鎖が全て同時に開始されず、そして開始剤が重合過程の間にあらゆる時間で様々な長さの成長鎖を与えることである。他の理由は、遊離ラジカル方法における成長鎖が、結合および不均化として既知であり、双方が不可逆な連鎖停止反応過程である過程において互いに反応することである。そうすることにおいて、様々な長さの鎖が反応過程の間に異なる時間で停止され、非常に短い長さから非常に長い長さに広範囲に変化し、そしてそれ故広い多分散性を有するポリマー鎖からなる樹脂を生じる。遊離ラジカル重合方法が狭い分子量分布を生成するために使用される場合、全てのポリマー鎖はほぼ同時に開始されなければならない、そして結合過程または不均化過程による成長ポリマー鎖の停止は避けられなければならない。

10

【0004】

慣用のラジカル重合反応方法は、様々な顕著な問題、例えば、分子量を予測または制御することにおける困難さ、多分散性および生成したポリマーの様相について有する。これらの従来技術の重合方法は、広い多分散性、およびいくつかの例においては、遅い重合速度を有するポリマーを生成する。さらに、バルク中での従来技術の遊離ラジカル重合方法は、重合反応が強い発熱性を有し、また高粘性のポリマーにおける効率的な熱除去がほとんど不可能であることから、制御することが困難である。従来技術の遊離ラジカル重合方法の発熱性は、反応物の濃度またはスケールアップのための反応器の寸法をしばしば厳しく制限する。

【0005】

20

上記した制御できない重合反応のために、慣用の遊離ラジカル重合方法においてゲル形成がまた可能であり、そして広い分子量分布、および/または生成物樹脂をろ過、乾燥および操作する間の困難さを引き起こす。

【0006】

1986年4月8日に発行されたSolomon等のUS-A-4581429は、ポリマー鎖の成長を制御し、短鎖またはオリゴマー性ホモポリマー並びにブロックおよびグラフトポリマーを含むコポリマーを生成する遊離ラジカル重合方法を開示する。該方法は、(部分的に) 次式 $R' R'' N-O-X$ [式中、Xは不飽和モノマーを重合することができる遊離ラジカル種を表す。] を有する開始剤を用いる。該反応は、典型的に、低い転化効率を有する。特に述べられる $R' R'' N-O$ 基は、1, 1, 3, 3-テトラエチルイソインドリン、1, 1, 3, 3-テトラプロピルイソインドリン、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、2, 2, 5, 5-テトラメチルピロリドンまたはジ-t-ブチルアミンから誘導される。しかしながら、示唆された化合物は全ての要求を満たさない。特に、アクリレートの重合は十分に速く進行せず、および/またはモノマーからポリマーへの転化は要求されるほど高くない。

30

【0007】

近年、新規な重合調節剤を開発する他の試みが刊行された。WO98/4408およびWO98/30601は、制御された重合方法のために適したヘテロ環式化合物を開示する。WO98/13392は、NOガスまたはニトロソ化合物から誘導される開放鎖アルコキシアミンを開示する。

40

【0008】

EP-A-735052は、遊離ラジカル開始された重合であって、遊離ラジカル開始剤および適した遊離ラジカル剤をモノマー化合物に添加することからなる重合による狭い多分散性の熱可塑性ポリマーの製造方法を開示する。

【0009】

この方法は、開始剤ラジカルの制御されない再結合がそれらの形成の直後に発生することができ、それ故開始剤ラジカルと安定な遊離ラジカルとの間の様々な比率が生成することの欠点を有する。結果として、いくつかの場合において重合過程の良い制御は存在しない。

【0010】

50

【発明が解決しようとする課題】

従って、定義された分子量を有し、経済的な遊離ラジカル重合技術を使用する狭い多分散性のポリマー性樹脂の製造のための重合方法についての必要がまだに存在する。これらの重合方法はまた、ポリマーの物理特性、例えば、粘度、硬度、ゲル含有量、加工性、透明度、高光沢性、耐久性等も制御する。

本発明の重合方法および樹脂生成物は、例えば、ポリマーブレンドのための相溶剤もしくは塗料系のための分散剤として有用なブロックコポリマーの製造、または塗料技術および熱可塑性フィルムにおける使用のための、もしくはトナー樹脂および電子写真画像形成方法のために使用される液体浸漬現像インク樹脂もしくはインク添加剤としての狭い分子量分布を有する樹脂またはオリゴマーの製造を含む様々な特別な適用を含む多くの適用において有用である。

【 0 0 1 1 】

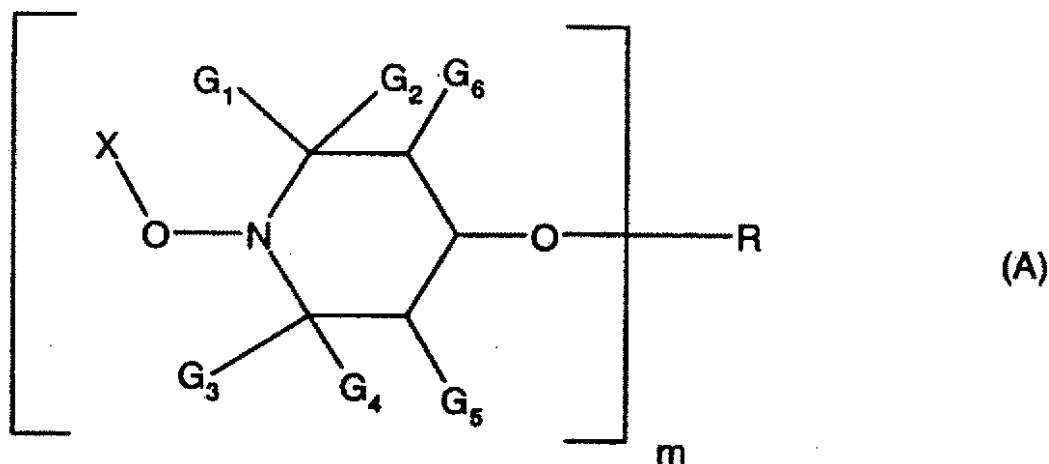
【課題を解決するための手段】

驚くべきことに、上記した従来技術の欠点を、特別な開始剤化合物を含む重合性組成物を提供することによって克服することが可能であることが今や見いだされた。組成物の重合は、比較的低い温度および短い反応時間でさえ、狭い多分散性およびモノマーからポリマーへの高い転化のポリマーまたはコポリマーを生じ、重合方法を工業的適用のために特に適せしめる。生じるコポリマーは高い純度でかつ、多くの場合、無色であり、従って、さらなる精製を全く必要としない。

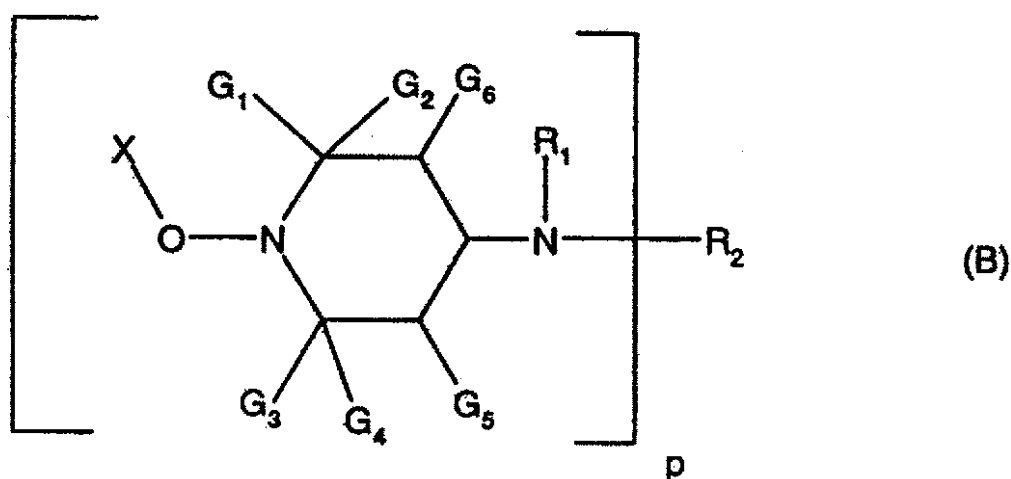
すなわち本発明は、下記において詳述される内容のものであるが、その特に好ましい態様は次の〔１〕ないし〔４〕に関する。

〔 1 〕 式 (A)、 (B) または (O)

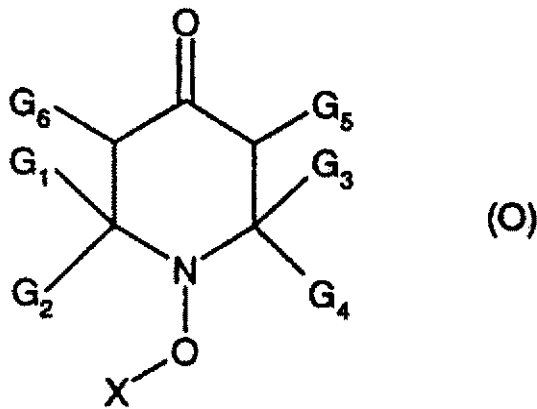
【化 1 0】



【化 1 1】



【化 1 2】



10

[式中、

G_1 、 G_2 、 G_3 および G_4 は、独立して、1ないし4個の炭素原子からなるアルキル基を表す(但し少なくとも一つはメチル基を表さない)か、または G_1 と G_2 が一緒になってまたは G_3 と G_4 が一緒になって、または G_1 と G_2 が一緒になっておよび G_3 と G_4 が一緒になって、ペンタメチレン基を表し、

G_5 および G_6 は独立して、水素原子または炭素原子数1ないし4のアルキル基を表し、

m は、1ないし4の数を表し、

R は、 m が1を表す場合、水素原子、中断されていない炭素原子数1ないし18のアルキル基または1個またはそれ以上の酸素原子によって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、2ないし18個の炭素原子を有する脂肪族カルボン酸の一価基、7ないし15個の炭素原子を有する環式脂肪族カルボン酸の一価基、または3ないし5個の炭素原子を有する、 —C(=O)— 不飽和カルボン酸の一価基または7ないし15個の炭素原子を有する芳香族カルボン酸の一価基を表すか、

20

または R は、カルバミン酸またはリン原子含有酸の一価基または一価シリル基を表し、

R は、 m が2を表す場合、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、2ないし36個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸の二価基、または8ないし14個の炭素原子を有する環式脂肪族または芳香族ジカルボン酸の二価基、8ないし14個の炭素原子を有する脂肪族、環式脂肪族または芳香族ジカルバミン酸の二価基を表すか、

30

または R はリン原子含有酸の二価基または二価シリル基を表し、

R は、 m が3を表す場合、脂肪族、環式脂肪族または芳香族トリカルボン酸の三価基を表し、

R は、 m が4を表す場合、脂肪族、環式脂肪族または芳香族テトラカルボン酸の四価基を表し、

p は、1を表し、

R_1 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、またはベンゾイル基を表し、

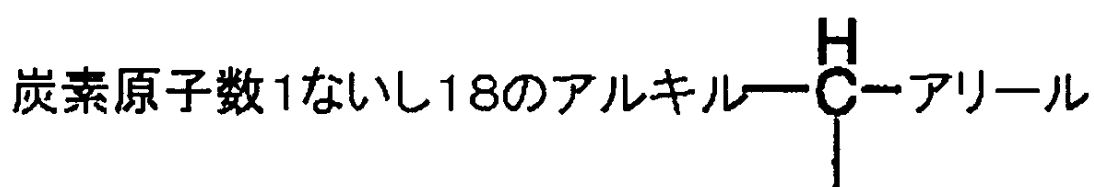
R_2 は、炭素原子数1ないし12のアルキル基、炭素原子数5ないし7のシクロアルキル基または式 —CO—Z— [式中、 Z は、水素原子、メチル基またはフェニル基を表す。]

40

で表される基を表し、

X は、 $\text{—CH}_2\text{—}$ (アリール) 基、次式

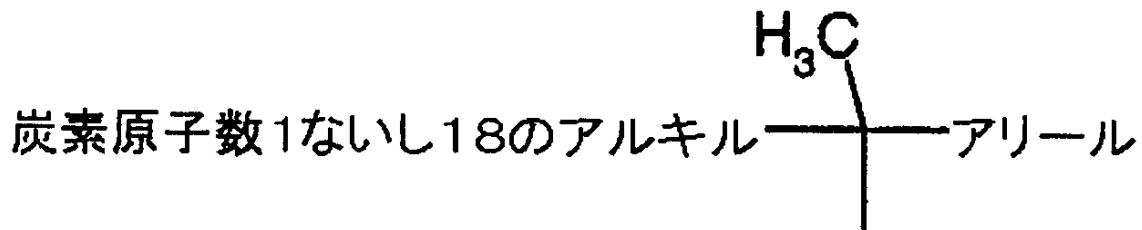
【化13】



で表される基、 $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{—}$ (アリール) 基、次式

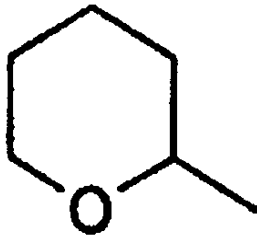
【化14】

50



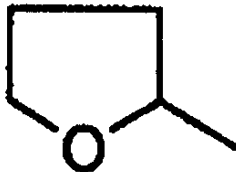
で表される基、(炭素原子数5ないし6のシクロアルキル)₂CCN基、(炭素原子数1ないし12のアルキル)₂CCN基、-CH₂CH=CH₂、(炭素原子数1ないし12のアルキル)-CR₂₀-C(O)-(炭素原子数1ないし12のアルキル)基、(炭素原子数1ないし12のアルキル)-CR₂₀-C(O)-(炭素原子数6ないし10のアリール)基、(炭素原子数1ないし12のアルキル)-CR₂₀-C(O)-(炭素原子数1ないし12のアルコキシ)基、(炭素原子数1ないし12のアルキル)-CR₂₀-C(O)-(フェノキシ)基、(炭素原子数1ないし12のアルキル)-CR₂₀-C(O)-N-ジ(炭素原子数1ないし12のアルキル)基、(炭素原子数1ないし12のアルキル)-CR₂₀-C(O)-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)-CR₂₀-C(O)-NH₂基、-CH₂CH=CHCH₃、-CH₂C(CH₃)=CH₂、-CH₂CH=CH-(フェニル)基、-CH₂C(CH₃)=CH、次式

【化15】



または

【化16】



で表される基

[各式中、

R₂₀は、水素原子または炭素原子数1ないし12のアルキル基を表し、前記アリール基は、未置換または炭素原子数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もしくは-COO(炭素原子数1ないし12のアルキル)基で置換されているフェニル基またはナフチル基を表す。]を表す。]で表されるところの化合物。

〔2〕a)少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーまたはオリゴマー、および

b)〔1〕記載の式(A)、(B)または(O)で表される化合物

〔3〕少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーまたはオリゴマーの遊離ラジカル重合による、オリゴマー、コオリゴマー、ポリマーまたはコポリマー(ブロックまたはランダム)の製造方法であって、〔1〕記載の式(A)、(B)または(O)で表される開始剤化合物の存在下で、50ないし160で、モノマーまたはモノマー/オリゴマーを(共)重合することからなる方法。

〔4〕〔3〕記載の少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーまたはオリゴマーの遊離ラジカル重合によって得られ、前記エチレン性不飽和モノマーは、スチレン、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、第三ブ

10

20

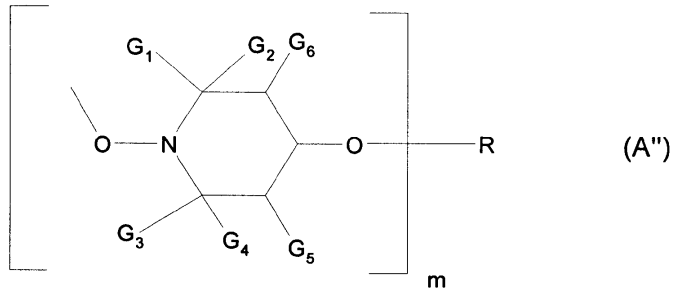
30

40

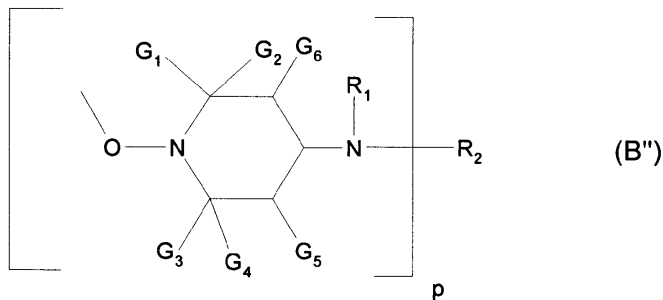
50

チルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミドまたはジメチルアミノプロピル - メタクリルアミドであるところの、少なくとも１種の開始剤基 - X および少なくとも１種の次式（A'）、（B'）または（O'）

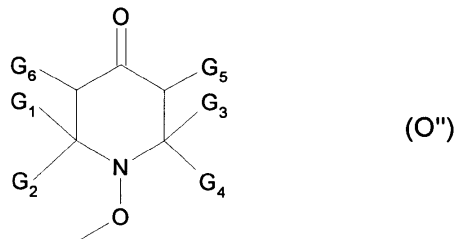
【化１８】



10



20



30

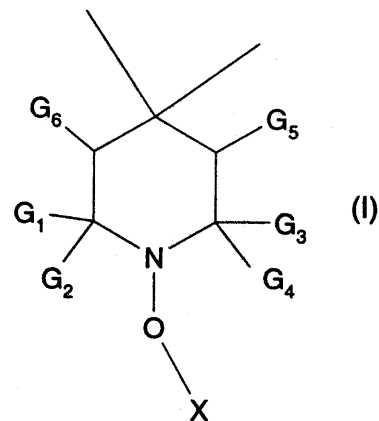
〔式中、 G_1 、 G_2 、 G_3 、 G_4 、 G_5 、 G_6 、 R 、 R_1 、 R_2 、 m 、 p 、 X および R_{20} は、〔１〕において定義されるものを表す。〕で表されるオキシアミン基を結合して有するポリマーまたはオリゴマー。

【００１２】

本発明の一つの目的は、次式（I）

40

【化３７】



10

[式中、

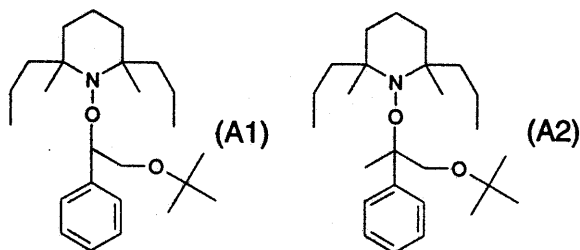
G_1 、 G_2 、 G_3 、 G_4 は、少なくとも一つはメチル基を表さないという条件で、独立して炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基を表すか、または G_1 と G_2 または G_3 と G_4 、または G_1 と G_2 および G_3 と G_4 は一緒になって、炭素原子数 5 ないし 12 のシクロアルキル基を形成し、

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、ナフチル基または $-COO$ (炭素原子 1 ないし 18 のアルキル) 基を表し、そして

20

X は、X から誘導される遊離ラジカル $X\cdot$ がエチレン性不飽和モノマーの重合を開始することができるような基を表す。] で表される構造要素を含む 1 - アルコキシ - ポリアルキル - ピペリジン誘導体 [但し、次式

【化 3 8】



30

で表される化合物 (A 1) および (A 2) を除く。] を提供することである。

【0013】

様々な置換基におけるアルキル基は、直鎖または分岐鎖であり得る。1 ないし 18 個の炭素原子を含むアルキル基の例は、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、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基およびオクタデシル基である。

40

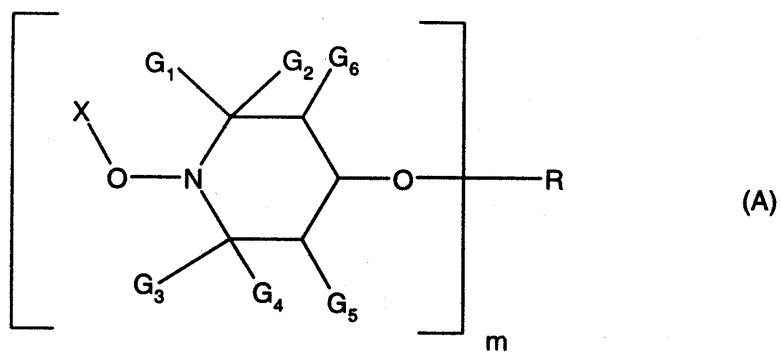
【0014】

炭素原子数 5 ないし 12 のシクロアルキル基は、典型的に、シクロペンチル基、メチルシクロペンチル基、ジメチルシクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基である。

【0015】

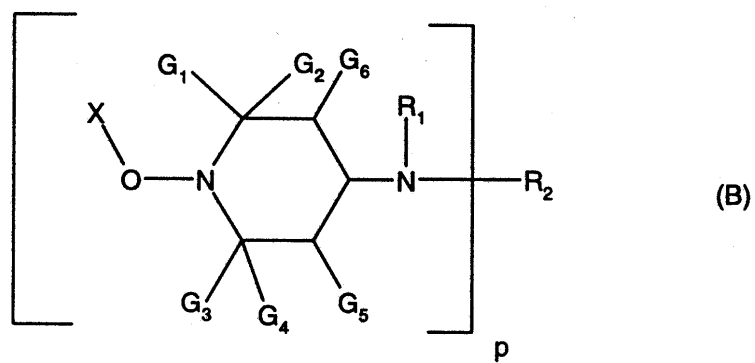
好ましい化合物または化合物の混合物は、次式 (A) ないし (S) のいずれかで表されるものである。

【化 3 9】



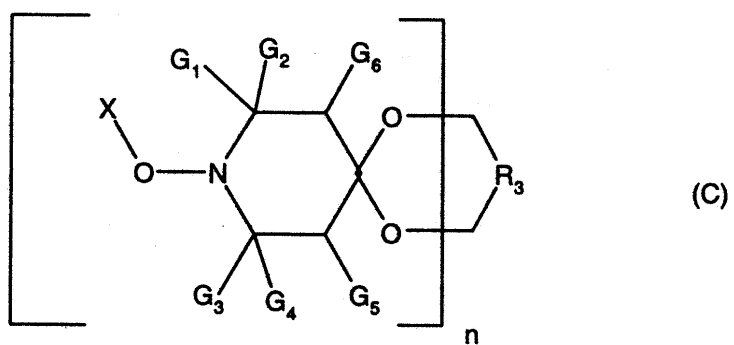
10

【化 4 0】



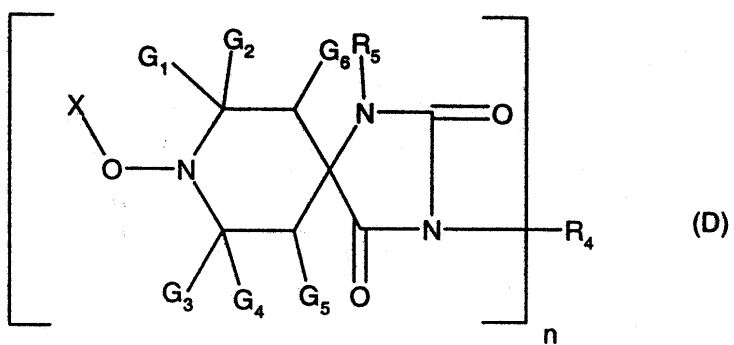
20

【化 4 1】



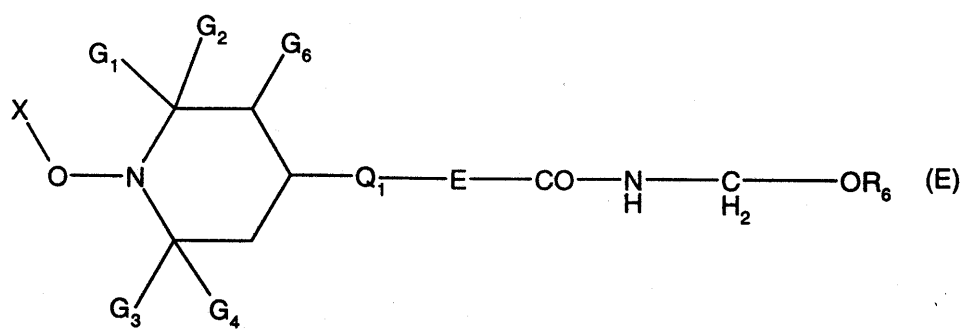
30

【化 4 2】



40

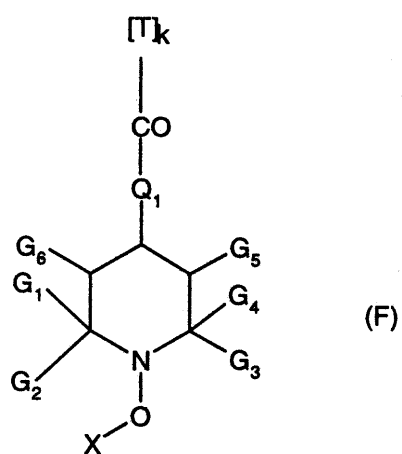
【化 4 3】



10

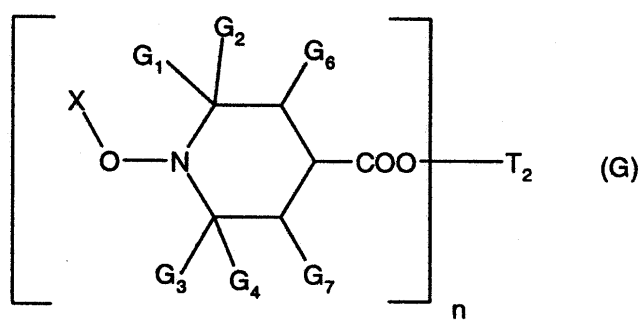
【 0 0 1 6 】

【 化 4 4 】



20

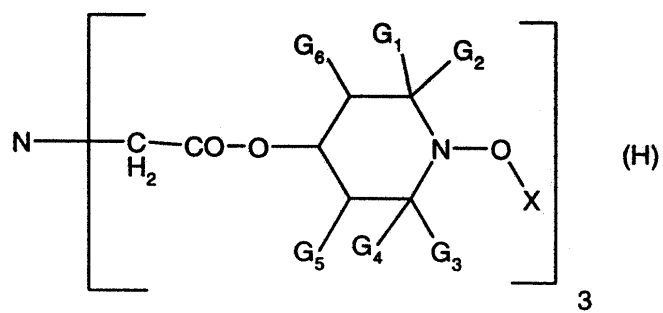
【 化 4 5 】



30

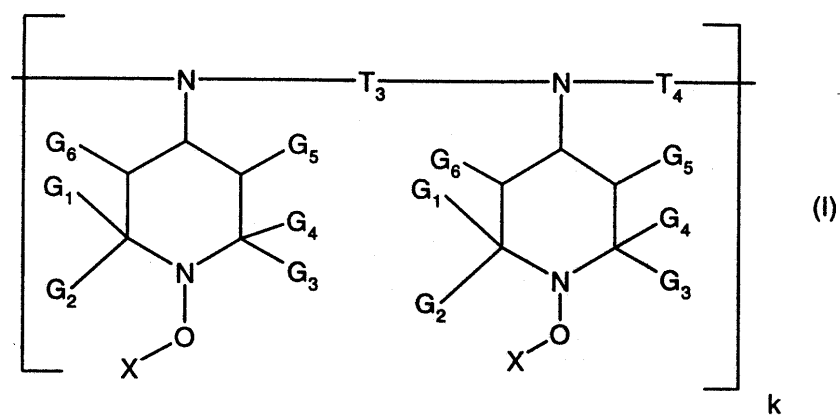
【 化 4 6 】

40



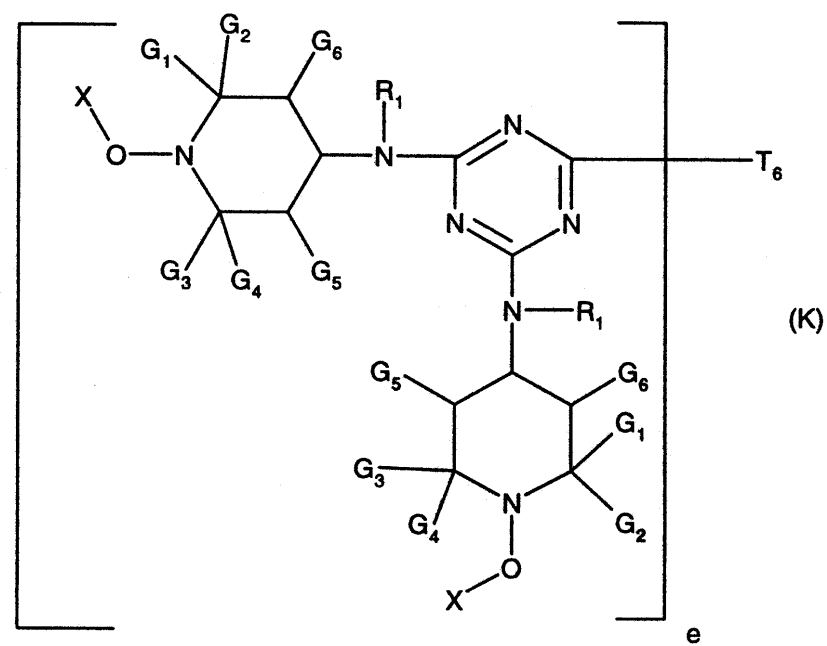
10

【化 4 7】



20

【化 4 8】

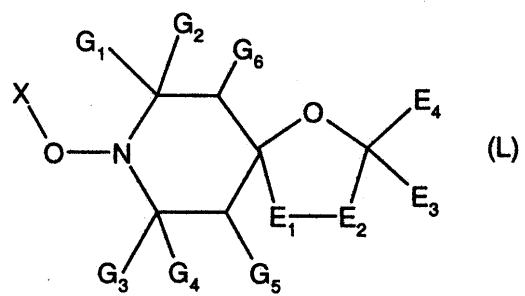


30

40

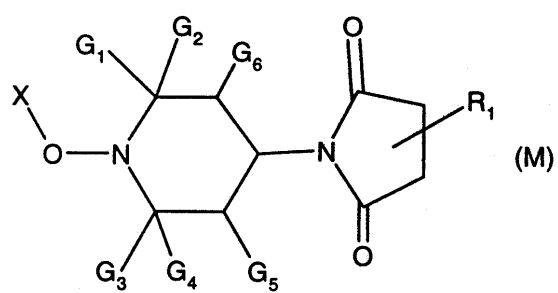
【 0 0 1 7】

【化 4 9】



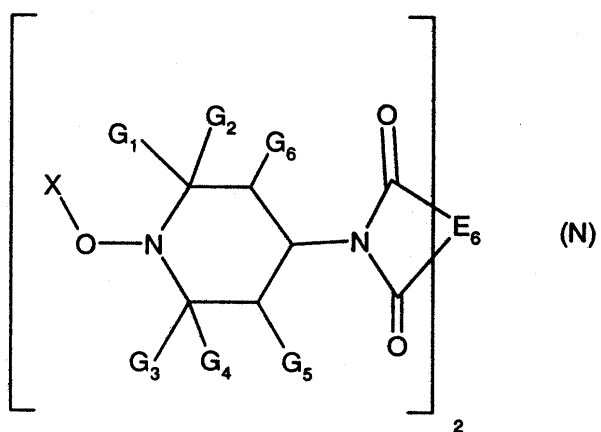
10

【化 5 0】



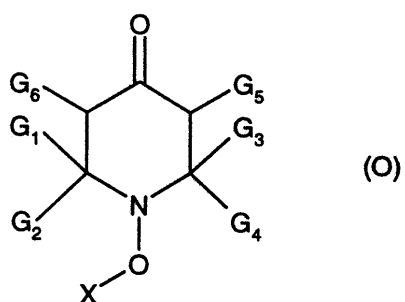
20

【化 5 1】



30

【化 5 2】

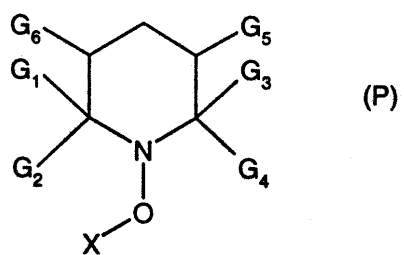


40

【 0 0 1 8】

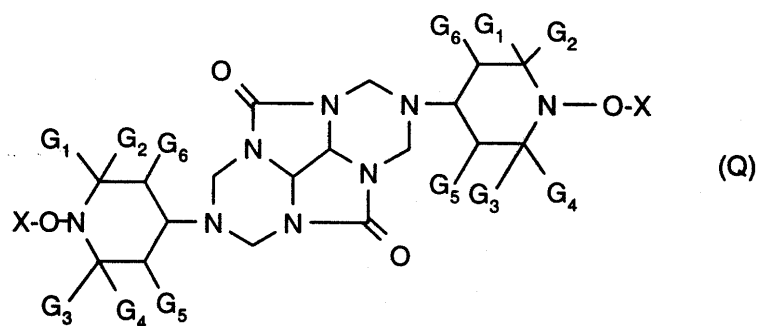
【化 5 3】

50



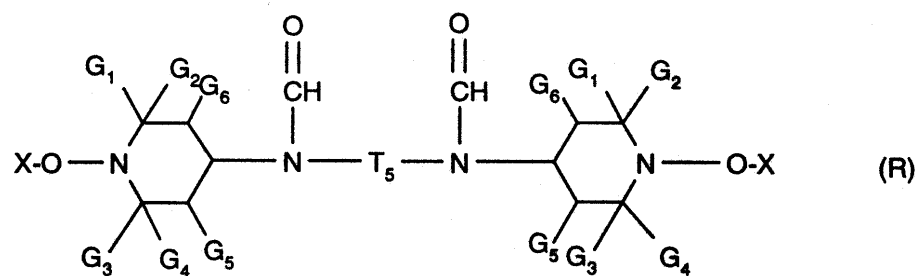
【化 5 4】

10



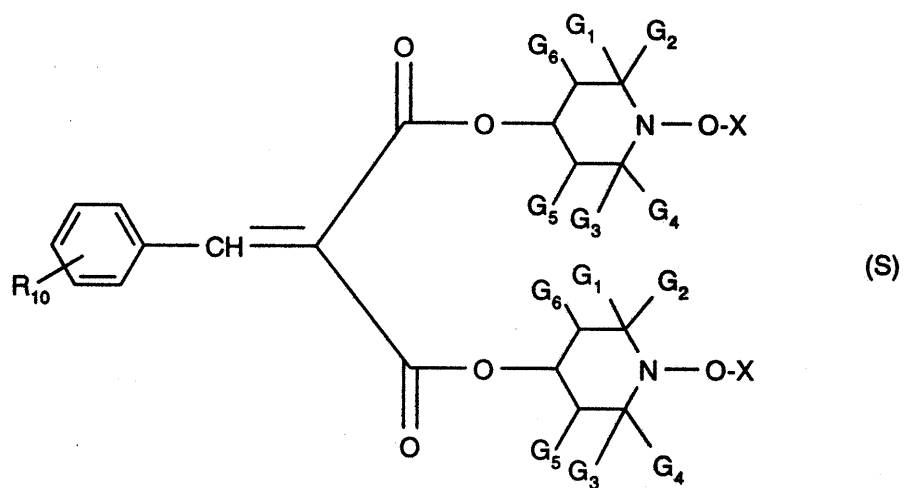
20

【化 5 5】



30

【化 5 6】



40

【 0 0 1 9 】

[式 中、

50

G_1 、 G_2 、 G_3 および G_4 は独立して、1 ないし 4 個の炭素原子からなるアルキル基を表すか、または G_1 と G_2 が一緒になっておよび G_3 と G_4 が一緒になって、または G_1 と G_2 が一緒になってまたは G_3 と G_4 が一緒になって、ペンタメチレン基を表し、 G_5 および G_6 は独立して、水素原子または炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基を表し、
【0020】

R は、m が 1 を表す場合、水素原子、中断されていない炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基または 1 個またはそれ以上の酸素原子によって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、2 ないし 18 個の炭素原子を有する脂肪族カルボン酸の一価基、7 ないし 15 個の炭素原子を有する環式脂肪族カルボン酸の一価基、または 3 ないし 5 個の炭素原子を有する、
- 不飽和カルボン酸の一価基または 7 ないし 15 個の炭素原子を有する芳香族カルボン酸の一価基を表し、それぞれのカルボン酸は、脂肪族部分、環式脂肪族部分または芳香族部分において、1 ないし 3 個の次式 - $COOZ_{12}$ [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、フェニル基またはベンジル基を表す。] で表される基によって置換されることができ、または R は、カルバミン酸またはリン原子含有酸の一価基または一価シリル基を表し、
【0021】

R は、m が 2 を表す場合、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、2 ないし 36 個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸の二価基、または 8 ないし 14 個の炭素原子を有する環式脂肪族または芳香族ジカルボン酸の二価基、8 ないし 14 個の炭素原子を有する脂肪族、環式脂肪族または芳香族ジカルバミン酸の二価基を表し、それぞれのジカルボン酸は、脂肪族部分、環式脂肪族部分または芳香族部分において、1 または 2 個の - $COOZ_{12}$ 基によって置換されることができ、または R はリン原子含有酸の二価基または二価シリル基を表し、
R は、m が 3 を表す場合、脂肪族、環式脂肪族または芳香族トリカルボン酸の三価基であって、脂肪族部分、環式脂肪族部分または芳香族部分において、- $COOZ_{12}$ 基によって置換され得る基、芳香族トリカルバミン酸の三価基またはリン原子含有酸の三価基、または三価シリル基を表し、
R は、m が 4 を表す場合、脂肪族、環式脂肪族または芳香族テトラカルボン酸の四価基を表し、
【0022】

p は、1、2 または 3 を表し、

R_1 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 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 のアルケノイル基またはベンゾイル基を表し、

p が 1 を表すとき、

R_2 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、未置換もしくはシアノ基、カルボニル基もしくはカルバミド基によって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、またはグリシジル基、次式 - $CH_2CH(OH) - Z$ 、- $CO - Z$ または - $CONH - Z$ [各式中、Z は、水素原子、メチル基またはフェニル基を表す。] で表される基を表し、または
【0023】

p が 2 を表すとき、

R_2 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 のアリーレン基、キシリレン基、次式 - $CH_2CH(OH)CH_2 - O - B - O - CH_2CH(OH)CH_2 -$ [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 のアリーレン基または炭素原子数 6 ないし 12 のシクロアルキレン基を表す。] で表される基を表し、但し、 R_1 はアルカノイル基、アルケノイル基またはベンゾイル基を表さないという条件で R_2 は脂肪族、環式脂肪族または芳香族ジカルボン酸またはジカルバミン酸の二価アシル基をも表すことができるか、または基 - $CO -$ を表すことができ、また

10

20

30

40

50

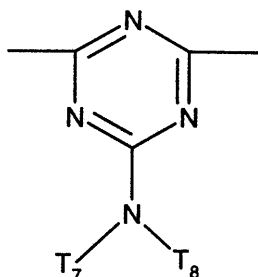
は

R_1 と R_2 は、 p が 1 を表すとき、一緒になって脂肪族または芳香族 1, 2 - または 1, 3 - ジカルボン酸の環式アシル基を表すことができ、または

【 0 0 2 4 】

R_2 は、次式

【 化 5 7 】



10

[式中、

T_7 および T_8 は独立して、水素原子、1 ないし 18 個の炭素原子からなるアルキル基を表すか、または T_7 と T_8 は一緒になって、4 ないし 6 個の炭素原子からなるアルキレン基または 3 - オキサペンタメチレン基を表す。]

20

p が 3 を表すとき、

R_2 は 2, 4, 6 - トリアジニル基を表し、

【 0 0 2 5 】

n が 1 を表すとき、

R_3 は、炭素原子数 2 ないし 8 のアルキレン基またはヒドロキシアリレン基または炭素原子数 4 ないし 22 のアシルオキシアリレン基を表し、または

n が 2 を表すとき、

R_3 は $(-CH_2)_2 C(CH_2-)_2$ を表し、

【 0 0 2 6 】

n が 1 を表すとき、

30

R_4 は、水素原子、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 5 のアルケニル基、炭素原子数 7 ないし 9 のアラルキル基、炭素原子数 5 ないし 7 のシクロアルキル基、炭素原子数 2 ないし 4 のヒドロキシアリル基、炭素原子数 2 ないし 6 のアルコキシアリル基、炭素原子数 6 ないし 10 のアリール基、グリシジル基、次式 - $(CH_2)_m - COO - Q$ または - $(CH_2)_m - O - CO - Q$ [式中、 m は 1 または 2 を表し、そして Q は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基またはフェニル基を表す。] で表される基を表し、または

【 0 0 2 7 】

n が 2 を表すとき、

R_4 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 のアリーレン基、次式 - $CH_2 CH(OH) CH_2 - O - D - O - CH_2 CH(OH) CH_2 -$ [式中、 D 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 のアリーレン基または炭素原子数 6 ないし 12 のシクロアルキレン基を表す。] で表される基、または次式 - $CH_2 CH(OZ_1) CH_2 - (OCH_2 CH(OZ_1) CH_2)_2 -$ [式中、 Z_1 は、水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、アリル基、ベンジル基、炭素原子数 2 ないし 12 のアルカノイル基またはベンゾイル基を表す。] で表される基を表し、 R_5 は、水素原子、炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基、アリル基、ベンジル基、グリシジル基または炭素原子数 2 ないし 6 のアルコキシアリル基を表し、

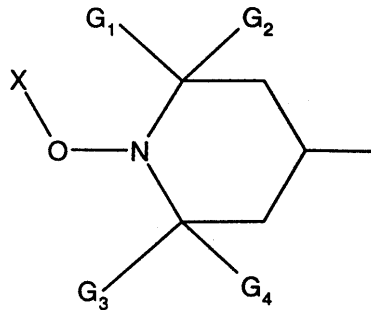
40

【 0 0 2 8 】

Q_1 は、- $N(R_7)$ - または - O - を表し、

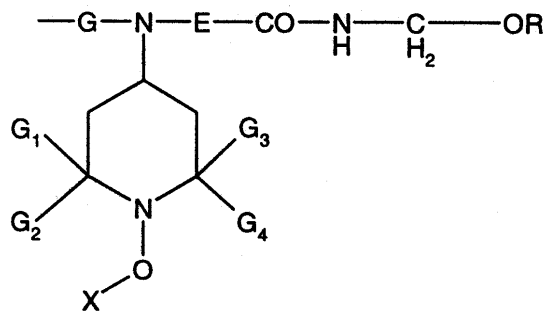
50

E は、炭素原子数 1 ないし 3 のアルキレン基、次式 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}_8)-\text{O}-$ [式中、 R_8 は、水素原子、メチル基またはフェニル基を表す。] で表される基、基 $-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-$ または直接結合を表し、
 R_7 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、炭素原子数 7 ないし 12 のアラルキル基、シアノエチル基、炭素原子数 6 ないし 10 のアリール基、基 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}_8)-\text{OH}$ 、または次式
 【化 5 8】



10

で表される基または次式
 【化 5 9】



20

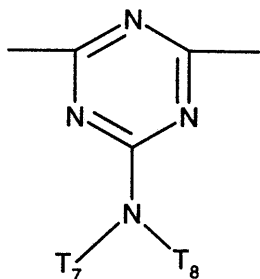
[式中、
 G は、炭素原子数 2 ないし 6 のアルキレン基または炭素原子数 6 ないし 12 のアリーレン基を表し、そして R は上記で定義されるものを表す。] で表される基を表すか、または R_7 は、基 $-\text{E}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{OR}_6$ を表し、
 R_6 は、水素原子または炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基を表し、
 式 (F) は、式中、 T がエチレン基または 1, 2 - プロピレン基を表すか、またはアルキルアクリレートまたはメタクリレートをもつ - オレフィンコポリマーから誘導された反復構造単位を表すオリゴマーの繰返し構造単位を表し、
 k は 2 ないし 100 を表し、

30

【 0 0 2 9 】

R_{10} は、水素原子、炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基または炭素原子数 1 ないし 12 のアルコキシ基を表し、
 T_2 は R_4 と同じ意味を有し、
 T_3 および T_4 は独立して、2 ないし 12 個の炭素原子からなるアルキレン基を表すか、または T_4 は、次式
 【化 6 0】

40



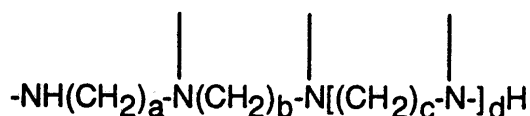
10

で表される基を表し、

T_5 は、炭素原子数 2 ないし 22 のアルキレン基、炭素原子数 5 ないし 7 のシクロアルキレン基、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキレンジ（炭素原子数 5 ないし 7 のシクロアルキレン）基、フェニレン基またはフェニレンジ（炭素原子数 1 ないし 4 のアルキレン）基を表し、

T_6 は、次式

【化 6 1】



20

[式中、

a 、 b および c は独立して、2 または 3 を表し、そして d は 0 または 1 を表し、 e は 3 または 4 を表す。] で表される基を表し、

【0 0 3 0】

T_7 および T_8 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、または T_7 と T_8 は一緒になって、炭素原子数 4 ないし 6 のアルキレン基または 3 - オキサペンタメチレン基を表し、

30

E_1 および E_2 は、異なって、それぞれ -CO- または次式 -N(E_5)- [式中、 E_5 は、水素原子、炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基または炭素原子数 4 ないし 22 のアルコキシカルボニルアルキル基を表す。] で表される基を表し、

【0 0 3 1】

E_3 は、水素原子、1 ないし 30 個の炭素原子からなるアルキル基、フェニル基、ナフチル基、塩素原子または 1 ないし 4 個の炭素原子からなるアルキル基によって置換された前記フェニル基または前記ナフチル基、7 ないし 12 個の炭素原子からなるフェニルアルキル基、または 1 ないし 4 個の炭素原子からなるアルキル基によって置換された前記フェニルアルキル基を表し、

E_4 は、水素原子、1 ないし 30 個の炭素原子からなるアルキル基、フェニル基、ナフチル基または 7 ないし 12 個の炭素原子からなるフェニルアルキル基を表すか、または

40

E_3 および E_4 は一緒になって、4 ないし 17 個の炭素原子からなるポリメチレン基、または 1 ないし 4 個の炭素原子からなる 4 個までのアルキル基によって置換された前記ポリメチレン基を表し、そして

E_6 は、脂肪族または芳香族四価基を表す。]

【0 0 3 2】

炭素原子数 3 ないし 12 のアルケニル基は、例えば、それらの異性体を含むプロベニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ドデセニル基である。

炭素原子数 7 ないし 9 のアラルキル基は、例えば、ベンジル基、フェニルプロピル基、

50

, -ジメチルベンジル基または -メチルベンジル基である。
 少なくとも1個のO原子によって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、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ または $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ である。プロピレングリコールから誘導されるものが好ましい。一般記述は、 $-(\text{CH}_2)_a-\text{O})_b-\text{H}/\text{CH}_3$ [式中、aは1ないし6の数を表し、そしてbは2ないし10の数を表す。]である。

【0033】

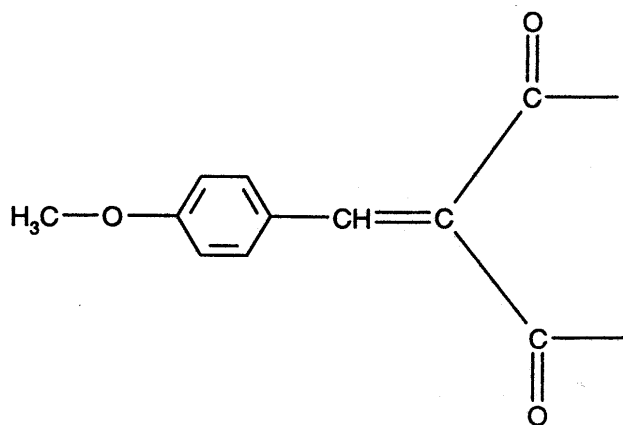
Rがカルボン酸の一価基を表す場合、例えば、アセチル基、カプロイル基、ステアロイル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、ベンゾイル基または $-(3, 5\text{-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル})$ プロピオニル基を表す。

Rが一価シリル基を表す場合、例えば、次式 $-(\text{C}_j\text{H}_{2j})-\text{Si}(\text{Z}')_2\text{Z}''$ [式中、jは2ないし5の範囲の整数を表し、そしてZ'およびZ''は互いに独立して、炭素原子数1ないし4のアルキル基または炭素原子数1ないし4のアルコキシ基を表す。]で表される基を表す。

【0034】

Rがジカルボン酸の二価基を表す場合、例えば、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、スベロイル基、セバコイル基、マレオイル基、イタコニル基、フタロイル基、ジブチルマロニル基、ジベンジルマロニル基、ブチル(3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)マロニル基またはビスクロヘプタンジカルボニル基または次式

【化62】



で表される基を表す。

Rがトリカルボン酸の三価基を表す場合、例えば、トリメリトイル基、シトリル基またはニトリロトリアセチル基を表す。

Rがテトラカルボン酸の四価基を表す場合、例えば、ブタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸またはピロメリト酸の四価基を表す。

Rがジカルバミン酸の二価基を表す場合、例えば、ヘキサメチレンジカルバモイル基または2, 4-トルイレンジカルバモイル基を表す。

【0035】

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、ドデカノイル基を表すが、好ましくはアセチル基を表し、また炭素原子数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。

いずれかの炭素原子数2ないし12のアルキレン基は、例えば、エチレン基、プロピレン基、2, 2-ジメチルプロピレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基またはドデカメチレン基である。

いずれかの炭素原子数6ないし15のアリーレン置換基は、例えば、o-、m-またはp-フェニレン基、1, 4-ナフチレン基または4, 4'-ジフェニレン基である。

【 0 0 3 6 】

炭素原子数 6 ないし 12 のシクロアルキレン基は、特に、シクロヘキシレン基である。
 ヒドロキシ - 、シアノ - 、アルコキシカルボニル - またはカルバミド - 置換された炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基は、例えば、2 - ヒドロキシエチル基、2 - ヒドロキシプロピル基、2 - シアノエチル基、メトキシカルボニルメチル基、2 - エトキシカルボニルエチル基、2 - アミノカルボニルプロピル基または 2 - (ジメチルアミノカルボニル)エチル基であることができる。

いずれかの炭素原子数 2 ないし 6 のアルコキシアルキル置換基は、例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、第三ブトキシメチル基、エトキシエチル基、エトキシプロピル基、n - ブトキシエチル基、第三ブトキシエチル基、イソプロポキシエチル基またはプロポキシプロピル基である。

10

【 0 0 3 7 】

好ましくは、 G_6 は水素原子を表し、また G_5 は水素原子または炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基を表す。

好ましくは、 G_1 、 G_2 、 G_3 および G_4 は、少なくとも一つはメチル基とは異なるという条件で、独立して炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基を表す。

より好ましくは、 G_1 および G_3 はメチル基を表し、そして G_2 および G_4 はエチル基またはプロピル基を表す。

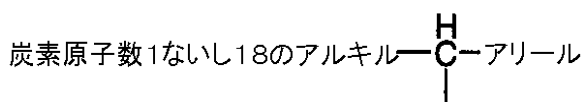
化合物の他の好ましい基において、 G_1 および G_2 はメチル基を表し、そして G_3 および G_4 はエチル基またはプロピル基を表す。

20

【 0 0 3 8 】

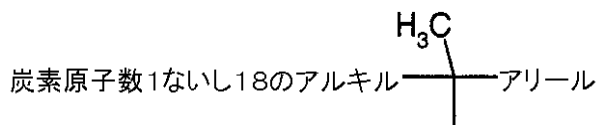
好ましくは、X は、 $-CH_2-$ (アリール) 基、次式

【化 6 3】



で表される基、 $-CH_2CH_2-$ (アリール) 基、次式

【化 6 4】

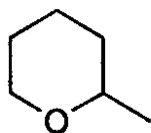


30

で表される基、(炭素原子数 5 ないし 6 のシクロアルキル)₂CCN 基、(炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル)₂CCN 基、 $-CH_2CH=CH_2$ 、(炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル) - CR_{20} - C(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) - CR_{20} - C(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) - CR_{20} - C(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) - CR_{20} - C(O) - (フェノキシ) 基、(炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル) - CR_{20} - C(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) - CR_{20} - C(O) - 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) - CR_{20} - C(O) - NH₂ 基、 $-CH_2CH=CHCH_3$ 、 $-CH_2C(CH_3)=CH_2$ 、 $-CH_2CH=CH-$ (フェニル) 基、 $-CH_2C\equiv CH$ 、次式

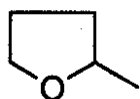
40

【化 6 5】



または

【化 6 6】



10

で表される基

【 0 0 3 9 】

[各式中、

R_{20} は、水素原子または炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基を表し、
前記アリール基は、未置換または炭素原子数 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、 $-OH$ 、 $-COOH$ もしくは $-COO$ (炭素原子数 1 ないし 1
2 のアルキル) 基で置換されている。] からなる群より選択される。

20

【 0 0 4 0 】

より好ましいのは、式中、 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 ないし 6 のシクロアルキル) $_2C$
 CN 基、 $(CH_3)_2CCN$ 、 $-CH_2CH=CH_2$ 、 $CH_3CH-CH=CH_2$ 、(炭
素原子数 1 ないし 8 のアルキル) $-CR_{20}-C(O)-$ (フェニル) 基、(炭素原子数 1
ないし 8 のアルキル) $-CR_{20}-C(O)-$ (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 8 のアルキル) $-CR_{20}-C(O)-$ (炭素原子数 1 ないし 8 のアル
キル) 基、(炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル) $-CR_{20}-C(O)-N-$ ジ (炭素原
子数 1 ないし 8 のアルキル) 基、(炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル) $-CR_{20}-C(O)$
 $-NH$ (炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル) 基、(炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル)
 $-CR_{20}-C(O)-NH_2$ 基

30

[各式中、

R_{20} は、水素原子または炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基を表す。] からなる群より選
択されるところの化合物である。

【 0 0 4 1 】

特に好ましいのは、式中、 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 ないし 6 のシクロアルキル) $_2C$
 CN 基、 $(CH_3)_2CCN$ 、 $-CH_2CH=CH_2$ 、 $CH_3CH-CH=CH_2$ 、(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) $-CR_{20}-C(O)-$ (炭素原子数 1 ないし 4 のアル
キル) 基、(炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル) $-CR_{20}-C(O)-N-$ ジ (炭素原
子数 1 ないし 4 のアルキル) 基、(炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル) $-CR_{20}-C(O)$
 $-NH$ (炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル) 基、(炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル)
 $-CR_{20}-C(O)-NH_2$ 基

40

[各式中、

R_{20} は、水素原子または炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基を表す。] からなる群より選
択されるところの化合物である。

【 0 0 4 2 】

化合物の好ましい基において、 X は開放鎖でないアルキルエーテル基を含む。

50

好ましい化合物は、式 (A)、(B)、(O) または (P)、特に好ましくは式 (A)、(B) または (O)、またより好ましくは式 (A) または (B) [各式中、置換基は上記で定義される意味を有する。] で表されるものである。

【 0 0 4 3 】

化合物の好ましい基は、

[式中、

m は 1 を表し、

R は、水素原子、中断されていないかもしくは 1 個またはそれ以上の酸素原子によって中断された炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、シアノエチル基、ベンゾイル基、グリシジル基、2 ないし 18 個の炭素原子を有する脂肪族カルボン酸の一価基、7 ないし 15 個の炭素原子を有する環式脂肪族カルボン酸の一価基、3 ないし 5 個の炭素原子を有する、
- 不飽和カルボン酸の一価基または 7 ないし 15 個の炭素原子を有する芳香族カルボン酸の一価基を表し、

p は 1 を表し、

R₁ 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 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 のアルケノイル基またはベンゾイル基を表し、

R₂ 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、未置換もしくはシアノ基、カルボニル基もしくはカルバミド基によって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、またはグリシジル基、次式 - CH₂CH(OH) - Z、- CO - Z または - CONH - Z [式中、Z は、水素原子、メチル基またはフェニル基を表す。] で表される式 (A)、(B) または (O) のものである。

【 0 0 4 4 】

式 (A)、(B) または (O) で表される化合物の群の中で、

[式中、

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

R₁ は、炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基、炭素原子数 7 ないし 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 のアルケノイル基またはベンゾイル基を表し、

R₂ は、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、グリシジル基、次式 - CH₂CH(OH) - Z または - CO - Z [式中、Z は、水素原子、メチル基またはフェニル基を表す。] で表される化合物がより好ましい。

【 0 0 4 5 】

このサブグループについてさらに好ましいのは、G₆ は水素原子を表し、そして G₅ は水素原子または炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基を表し、G₁ および G₃ はメチル基を表し、そして G₂ および G₄ はエチル基またはプロピル基を表すか、または G₁ および G₂ はメチル基を表し、そして G₃ および G₄ はエチル基またはプロピル基を表すものである。

さらに式 (A)、(B) または (O) で表される化合物について、好ましい基 X は、- CH₂ - (フェニル) 基、CH₃CH - (フェニル) 基、(CH₃)₂C - (フェニル) 基、(炭素原子数 5 ないし 6 のシクロアルキル)₂CCN 基、(CH₃)₂CCN、- CH₂CH = CH₂、CH₃CH - CH = CH₂、(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) - 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) - 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

[各式中、

10

20

30

40

50

R_{20} は、水素原子または炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基を表す。] からなる群より選択される。

【 0 0 4 6 】

最も好ましいのは、式 (A)

[式中、

G_5 および G_6 は水素原子またはメチル基を表し、

G_1 および G_3 はメチル基を表しそして G_2 および G_4 はエチル基を表すか、または G_1

および G_2 はメチル基を表しそして G_3 および G_4 はエチル基を表し、

m は 1 を表し、

R は水素原子、炭素原子数 1 ないし 1 8 のアルキル基または - C (O) - (炭素原子数 2 10
ないし 1 8 のアルキル) 基を表し、そして

X は、 - C H₂ - (フェニル) 基、C H₃ C H - (フェニル) 基、(C H₃)₂ C - (フェニル) 基、(炭素原子数 5 ないし 6 のシクロアルキル)₂ C C N 基、(C H₃)₂ C C N、 - C H₂ C H = C H₂、C H₃ C H - C H = C H₂、(炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル) - C R₂₀ - C (O) - (フェニル) 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) - N H (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 H 20
基

[各式中、

R_{20} は水素原子または炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基を表す。] で表される化合物である。

【 0 0 4 7 】

R が炭素原子数 1 ないし 1 8 のアルキル基を表す場合、プロピル基が特に好ましい。

R が - C (O) - (炭素原子数 2 ないし 1 8 のアルキル) 基を表す場合、 - C (O) - C₁₁H₂₃ および - C (O) - C₁₇H₃₅ が特に好ましい。

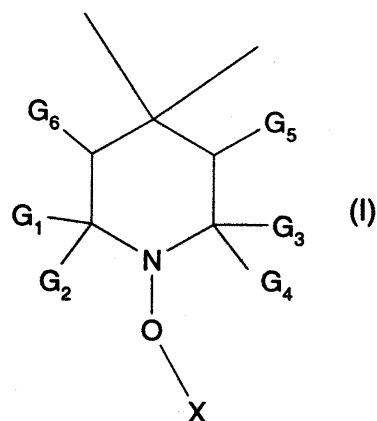
【 0 0 4 8 】

本発明のさらなる目的は、

a) 少なくとも 1 種のエチレン性不飽和モノマーまたはオリゴマー、および

b) 次式 (I)

【化 6 7 】



[式中、

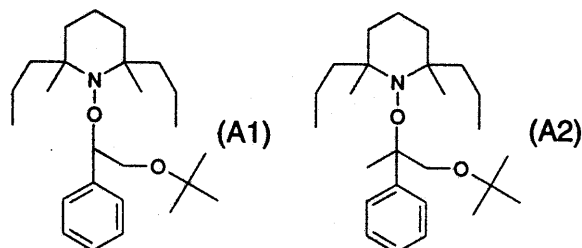
G_1 、 G_2 、 G_3 、 G_4 は、少なくとも一つはメチル基を表さないという条件で、独立して炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基を表すか、または G_1 と G_2 または G_3 と G_4 、または G_1 と G_2 および G_3 と G_4 は一緒になって、炭素原子数 5 ないし 1 2 のシクロアル 50

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、ナフチル基または $-COO$ (炭素原子 1 ないし 18 のアルキル) 基を表し、そして

X は、少なくとも 1 個の炭素原子を有し、かつ X から誘導される遊離ラジカル $X\cdot$ がエチレン性不飽和モノマーの重合を開始することができるような基を表す。] で表される構造要素を含む 1 - アルコキシ - ポリアルキル - ピペリジン誘導体 [但し、次式

【化 6 8】



10

で表される化合物 (A1) および (A2) を除く。]

からなる重合性組成物である。

置換基についての定義および好ましい式は既に与えられている。それらはまた好ましいものを含む組成物にも適用される。

20

【0049】

典型的に、エチレン性不飽和モノマーまたはオリゴマーは、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、酢酸ビニル、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、無水マレイン酸、無水(アルキル)アクリル酸、(アルキル)アクリル酸塩、(アルキル)アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリル、(アルキル)アクリルアミド、ハロゲン化ビニルまたはハロゲン化ビニリデンからなる群より選択される。

【0050】

好ましいエチレン性不飽和モノマーは、エチレン、プロピレン、 n -ブチレン、 i -ブチレン、イソブレン、1,3-ブタジエン、炭素原子数 5 ないし 18 の α -アルケン、スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレンまたは次式 $CH_2 = C(R_a) - (C = Z) - R_b$

30

[式中、

R_a は、水素原子または炭素原子数 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 原子および / または O 原子によって中断された炭素原子数 2 ないし 100 のアルコキシ基、またはヒドロキシ - 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またはヒドロキシ - 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、 $-O-CH_2CH_2-N(CH_3)_2$ または $-O-CH_2CH_2-N^+H(CH_3)_2An^-$ を表し、

40

An^- は、一価有機または無機酸のアニオンを表し、

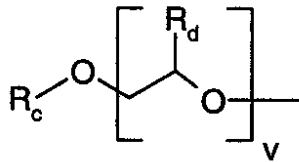
Me は、一価金属原子またはアンモニウムイオンを表し、

Z は酸素原子または硫黄原子を表す。] で表されるものである。

【0051】

少なくとも 1 個の O 原子によって中断された炭素原子数 2 ないし 100 のアルコキシ基としての R_a についての例は、次式

【化 6 9】



[式中、

R_c は、炭素原子数 1 ないし 25 のアルキル基、フェニル基または炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基によって置換されたフェニル基を表し、

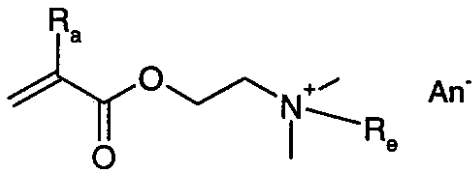
R_d は、水素原子またはメチル基を表し、そして

v は 1 ないし 50 の数を表す。] で表される。これらのモノマーは、例えば、非イオン性界面活性剤から、対応するアルコキシ化されたアルコールまたはフェノールのアクリル化によって誘導される。繰返し単位は、エチレンオキシド、プロピレンオキシドまたは双方の混合物から誘導され得る。

【 0 0 5 2 】

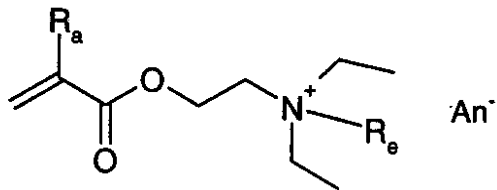
適したアクリレートまたはメタクリレートモノマーのさらなる例は、以下に与えられる。

【 化 7 0 】



または

【 化 7 1 】



[各式中、

An^- および R_g は、上記で定義される意味を有し、そして

R_g は、メチル基またはベンジル基を表す。]。 An^- は、好ましくは、 Cl^- 、 Br^- または $^-\text{O}_3\text{S}-\text{CH}_3$ を表す。

【 0 0 5 3 】

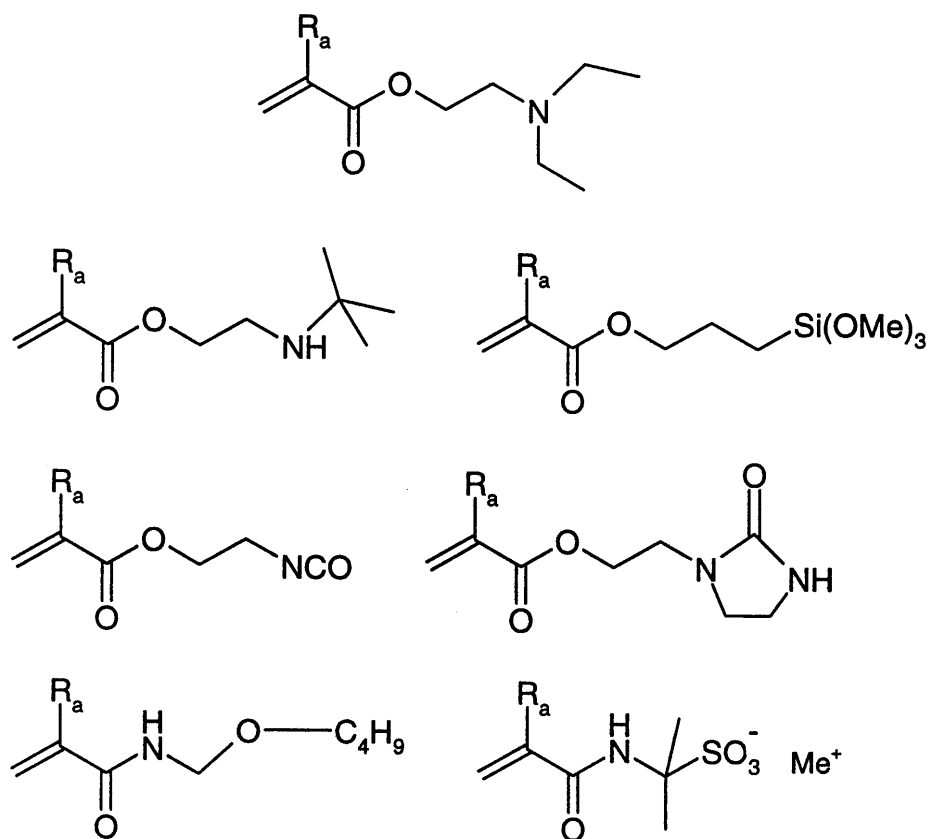
さらなるアクリレートモノマーは、次式

【 化 7 2 】

10

20

30

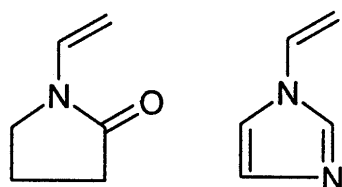


で表されるものである。

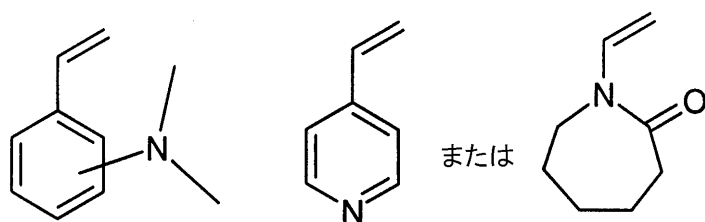
【 0 0 5 4 】

アクリレート以外の適したモノマーについての例は、次式

【 化 7 3 】



【 化 7 4 】



で表されるものである。

【 0 0 5 5 】

好ましくは、 R_a は、水素原子またはメチル基を表し、

R_b は、 NH_2 、グリシジル基、未置換またはヒドロキシ - 置換された炭素原子数 1 ないし 4 のアルコキシ基、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

ルキルアミノ基またはヒドロキシ - 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、そして

Z は酸素原子を表す。

【 0 0 5 6 】

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

【 0 0 5 7 】

好ましくは、前記開始剤化合物は、モノマーまたはモノマー混合物に基づいて、0.01 mol % ないし 30 mol % の量、より好ましくは 0.1 mol % ないし 20 mol % の量で、また最も好ましくは 0.5 mol % ないし 10 mol % の量で存在する。

モノマー混合物が使用されるとき、mol % は混合物の平均分子量について計算される。

【 0 0 5 8 】

本発明の他の目的は、少なくとも 1 種のエチレン性不飽和モノマーまたはオリゴマーの遊離ラジカル重合による、オリゴマー、コオリゴマー、ポリマーまたはコポリマー (ブロックまたはランダム) の製造方法であって、式 (I) で表される構造要素を含む開始剤化合物の存在下で、O - C 結合の切断を生じさせて、2 種の遊離ラジカルを形成することができ、ラジカル X · が重合を開始することができる反応条件下で、モノマーまたはモノマー / オリゴマーを (共) 重合することからなる方法である。

【 0 0 5 9 】

好ましくは、O - C 結合の切断は、超音波処理、加熱または 線ないしマイクロ波の範囲の電磁線への暴露によって為される。

より好ましくは、O - C 結合の切断は、加熱によって為され、50 ないし 160 の温度で生じる。

【 0 0 6 0 】

前記方法は、有機溶媒の存在下または水もしくは有機溶媒および水の混合物の存在下で行われ得る。さらなる補助溶媒または界面活性剤、例えば、グリコールまたは脂肪酸のアンモニウム塩が存在し得る。他の適した補助溶媒は以下に記載される。

好ましい方法は可能な限り少量の溶媒を使用するものである。反応混合物において、モノマーおよび開始剤 30 重量 % 以上を使用することが好ましく、特に好ましくは 50 重量 % 以上、また最も好ましくは 80 重量 % 以上である。

【 0 0 6 1 】

有機溶媒が使用される場合、適した溶媒または溶媒の混合物は、典型的に、純粋なアルカン (ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン)、炭化水素 (ベンゼン、トルエン、キシレン)、ハロゲン化された炭化水素 (クロロベンゼン)、アルカノール (メタノール、エタノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル)、エステル (酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチルまたは酢酸ヘキシル) およびエーテル (ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル)、またはそれらの混合物である。

【 0 0 6 2 】

水性重合反応は、水混和性または親水性補助溶媒を補足し、モノマー転化を通して反応混合物が均一な単相のままであることを確実にすることを助けることができる。あらゆる水溶性または水混和性補助溶媒は、全ての重合反応が完了する後まで水性溶媒媒体が反応物またはポリマー生成物の沈殿または相分離を防止する溶媒系を与えることにおいて有効である限り使用され得る。例えば、本発明において有用である補助溶媒は、脂肪族アルコー

10

20

30

40

50

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、カルボン酸およびその塩、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、ヒドロキシエーテル誘導体、例えば、ブチルカルビトールまたはセロソルブ、アミノアルコール、ケトン等、並びにその誘導体およびその混合物である。特別な例は、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、および他の水溶性または水混和性材料、およびその混合物である。水と水溶性または水混和性有機液体は水性反応液体の混合物が選択されるとき、水と補助溶媒との重量比は、典型的に、約 100 : 0 ないし約 10 : 90 の範囲である。

10

【0063】

前記方法は特にブロックコポリマーの製造のために有用である。

ブロックコポリマーは、例えば、ポリスチレンとポリアクリレートと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）またはポリ（スチレン - コ - アクリレート - コ - スチレン））である。それらは、接着剤として、ポリマーブレンドのための相溶剤として、また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またはポリ（メチルアクリレート - コ - アクリレート - コ - メタクリレート）トリブロックコポリマーは、塗料系のための分散剤として、塗料添加剤（例えば、流動剤、相溶剤、反応希釈剤）として、または塗料（例えば、ハイソリッド塗料）中の樹脂成分として有用である。スチレン、（メタ）アクリレートおよび / またはアクリロニトリルのブロックコポリマーは、プラスチック、エラストマーおよび接着剤のために有用である。

20

【0064】

さらに、ブロックが極性モノマーおよび非極性モノマーとの間で交互に存在するところの本発明のブロックコポリマーは、非常に均一なポリマーブレンドを製造するための両親媒性界面活性剤または分散剤として多くの適用において有用である。

本発明の（コ）ポリマーは、1000 ないし 40000 g/mol、好ましくは 2000 ないし 25000 g/mol、またより好ましくは 2000 ないし 20000 g/mol の数平均分子量を有し得る。バルク中で製造されたとき、数平均分子量は 50000 までであり得る（上記と同じ最小分子量を有する）。数平均分子量は、立体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ーザー脱離 / イオン化質量スペクトル（MALDI-MS）、または開始剤がモノマーから容易に区別されることが出来る基を有する場合、NMR 分光計または他の慣用の方法によって決定され得る。

30

【0065】

本発明のポリマーまたはコポリマーは、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、また最も好ましくは 1.2 ないし 1.8 の多分散性を有する。

それ故、本発明はまた、合成の新規ブロック、マルチブロック、星形、グラジエント、ランダム、高度に分岐したおよび樹状コポリマー、並びにグラフトポリマーまたはコポリマーを包含する。

40

【0066】

本発明によって製造されるポリマーは以下の適用のために有用である。

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、粘度改善剤、潤滑剤、流動変性剤、増粘剤、架橋剤、紙処理、水処理、電子材料、塗料、被覆物、写真、インク材料、画像形成材料、超吸収剤、化粧品、髪用生成物、防腐剤、殺生物剤材料、またはアスファルト、皮、織物、セラミックおよび木材のための変性剤。

【0067】

本発明の重合は“リビング”重合であるので、実際には任意に開始または中断されることができる。さらに、ポリマー生成物は、リビング方法における重合の継続を可能にする官能性アルコキシアミン基を保持する。従って、本発明の一つの態様において、一度、第一

50

のモノマーが最初の重合段階において消費され、第二のモノマーが、その後、第二重合段階において添加され、成長ポリマー鎖上に第二ブロックを形成することができる。従って、同一または異なるモノマーでさらなる重合を行い、マルチブロックコポリマーを製造することが可能となる。

さらに、これはラジカル重合であるので、ブロックは本質的にあらゆる順序で製造されることができる。イオン性重合の場合のように、連続した重合段階が最も小さい安定性を有するポリマー中間体から最も安定化されたポリマー中間体へ進行しなければならないような、ブロックコポリマーの製造に必然的に制限される必要はない。それ故、ポリアクリロニトリルまたはポリ(メタ)アクリレートブロックが最初に製造され、その後スチレンまたはブタジエンブロックがそれらに結合される等の、マルチブロックコポリマーを製造することが可能である。

10

【0068】

さらに、本発明のブロックコポリマーの異なるブロックの結合のために必要とされる結合基は存在しない。単に続のモノマーを添加し、続のブロックを形成することができる。

【0069】

特に設計されたポリマーおよびコポリマーの多くは、本発明により入手可能であり、その例は、なかんずく、C. J. Hawker によって *Angew. Chemie*, 1995, 107, 頁 1623 - 1627 において記載された星状およびグラフト(コ)ポリマー、K. Matyjaszewski 等によって *Macromolecules* 1996, Vol. 29, No. 12, 頁 4167 - 4171 において記載された樹状物、C. J. Hawker 等によって *Macromol. Chem. Phys.* 1998, 199, 155 - 166 (1997) において記載されたグラフト(コ)ポリマー、C. J. Hawker によって *Macromolecules* 1996, 29, 2686 - 2688 において記載されたランダムコポリマー、または N. A. Listigovs によって *Macromolecules* 1996, 29, 8992 - 8993 において記載されたジブロックおよびトリブロックコポリマーである。

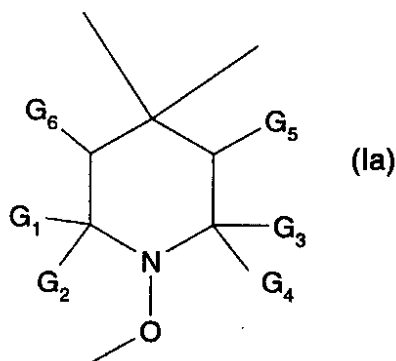
20

【0070】

本発明のさらなる目的は、上記の方法によって得られる、少なくとも1種の開始剤基-X および少なくとも1種の次式(Ia)

【化75】

30



40

[式中、

G_1 、 G_2 、 G_3 、 G_4 、 G_5 および G_6 は、請求項1において定義されるものを表す。

]で表されるオキシアミン基を結合して有する、ポリマーまたはオリゴマーである。

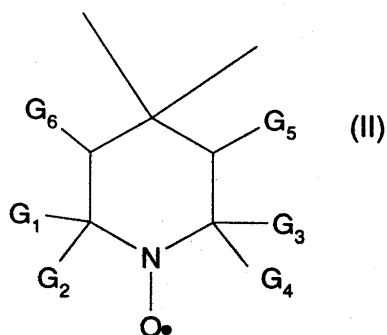
式(I)で表される化合物は、対応するニトロキシドから製造されることができ、それは従って式(I)で表される化合物についての中間体である。

【0071】

本発明のさらなる他の目的は、次式(II)

【化76】

50



10

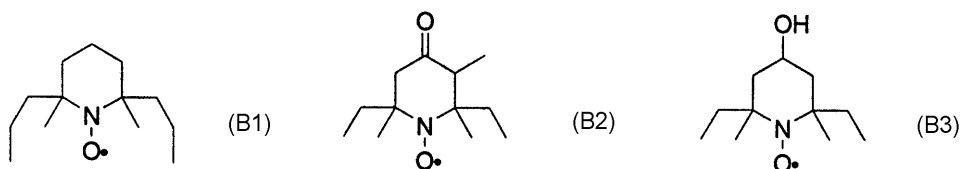
[式中、

G_1 、 G_2 、 G_3 、 G_4 は、少なくとも一つはメチル基を表さないという条件で、独立して炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基を表すか、または G_1 と G_2 または G_3 と G_4 、または G_1 と G_2 および G_3 と G_4 は一緒になって、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、ナフチル基または $-COO$ (炭素原子 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 1 - オキシ - ポリアルキル - ピペリジン誘導体 [但し、次式

【化 77】

20



で表される化合物 (B1)、(B2) および (B3) を除く。] である。

【0072】

30

置換基についての定義並びにそれらの好ましいものは既に与えられている。それらはまた式 (II) で表される化合物についても適用する。特に、式 (A) ないし (S) に対応するものおよびそれらの好ましい意味もまた、それぞれの N - オキシルについて好ましい。

【0073】

同様に本発明の目的は、

- a) 少なくとも 1 種のエチレン性不飽和モノマーまたはオリゴマー、および
- b) 式 (II) で表される化合物、および
- c) エチレン性不飽和モノマーの重合を開始することができるラジカル開始剤 $X\cdot$ からなる重合性組成物である。

【0074】

40

C - 中心ラジカル $X\cdot$ の製造は、なかんずく、Houben Weyl、Methoden der Organischen Chemie、Vol. E 19a、頁 60 - 147 において記載される。これらの方法は一般的な類似物に適用できる。

ラジカル $X\cdot$ の原料は、ビスアゾ化合物、過酸化物またはヒドロ過酸化物であり得る。

【0075】

好ましくは、ラジカル $X\cdot$ の原料は、

- 2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、
- 2, 2' - アゾビス (2 - メチルブチロニトリル)、
- 2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、
- 2, 2' - アゾビス (4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、

50

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) 二水化物、
 2 - フェニルアゾ - 2, 4 - ジメチル - 4 - メトキシバレロニトリル、
 ジメチル - 2, 2' - アゾビスイソブチレート、
 2 - (カルバモイルアゾ) イソブチロニトリル、
 2, 2' - アゾビス (2, 4, 4 - トリメチルペンタン)、
 2, 2' - アゾビス (2 - メチルプロパン)、
 2, 2' - アゾビス (N, N' - ジメチレンイソブチルアミジン)、
 遊離塩基または塩酸塩、
 2, 2' - アゾビス (2 - アミジノプロパン)、
 遊離塩基または塩酸塩、
 2, 2' - アゾビス { 2 - メチル - N - [1, 1 - ビス (ヒドロキシメチル) エチル] プロピオンアミド } または
 2, 2' - アゾビス { 2 - メチル - N - [1, 1 - ビス (ヒドロキシメチル) - 2 - ヒドロキシエチル] プロピオンアミド } である。

10

【 0 0 7 6 】

好ましい過酸化物およびヒドロ過酸化物は、
 アセチルシクロヘンサンスルホニルペロキシド、
 ジイソプロピルペロキシジカルボネート、
 t - アミルペルネオデカノエート、
 t - ブチルペルネオデカノエート、
 t - ブチルペルピバレート、
 t - アミルペルピバレート、
 ビス (2, 4 - ジクロロベンゾイル) ペロキシド、
 ジイソノナノイルペロキシド、
 ジデカノイルペロキシド、
 ジオクタノイルペロキシド、
 ジラウロイルペロキシド、
 ビス (2 - メチルベンゾイル) ペロキシド、
 ジコハク酸ペロキシド、
 ジアセチルペロキシド、
 ジベンゾイルペロキシド、
 t - ブチルペル - 2 - エチルヘキサノエート、
 ビス (4 - クロロベンゾイル) ペロキシド、
 t - ブチルペルイソブチレート、
 t - ブチルペルマレイネート、
 1, 1 - ビス (t - ブチルペロキシ) - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキサン、
 1, 1 - ビス (t - ブチルペロキシ) シクロヘキサン、
 t - ブチルペロキシイソプロピルカーボネート、
 t - ブチルペルイソノナオエート、
 2, 5 - ジメチルヘキサン - 2, 5 - ジベンゾエート、
 t - ブチルペルアセテート、
 t - アミルペルベンゾエート、
 t - ブチルペルベンゾエート、
 2, 2 - ビス (t - ブチルペロキシ) ブタン、
 2, 2 - ビス (t - ブチルペロキシ) プロパン、
 ジクミルペロキシド、
 2, 5 - ジメチルヘキサン - 2, 5 - ジ - t - ブチルペロキシド、
 3 - t - ブチルペロキシ - 3 - フェニルフタリド、
 ジ - t - アミルペロキシド、

20

30

40

50

, ' - ビス (t - ブチルペロキシイソプロピル) ベンゼン、
 3 , 5 - ビス (t - ブチルペロキシ) - 3 , 5 - ジメチル - 1 , 2 - ジオキソラン、
 ジ - t - ブチルペロキシド、
 2 , 5 - ジメチルヘキシレン - 2 , 5 - ジ - t - ブチルペロキシド、
 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 - メタンヒドロペロキシド、
 ピナンヒドロペロキシド、
 ジイソプロピルベンゼンモノ - - ヒドロペロキシド、
 クメンヒドロペロキシドまたは
 t - ブチルヒドロキシペロキシドである。

10

【 0 0 7 7 】

これらの化合物は市販で入手可能である。

1 種以上のラジカル原料が使用される場合、置換形式の混合物が得られる。

ラジカル原料は、モノマーまたはモノマー混合物に基づいて、好ましくは 0 . 0 1 m o l % ないし 3 0 m o l % の量、より好ましくは 0 . 1 m o l % ないし 2 0 m o l % の量、また最も好ましくは 0 . 5 m o l % ないし 1 0 m o l % の量で存在する。

ラジカル原料と式 (I I) で表される化合物とのモル比は、1 : 1 0 ないし 1 0 : 1、好ましくは 1 : 5 ないし 5 : 1、またより好ましくは 1 : 2 ないし 2 : 1 であり得る。

【 0 0 7 8 】

本発明のさらなる他の目的は、少なくとも 1 種のエチレン性不飽和モノマー / オリゴマーの遊離ラジカル重合による、オリゴマー、コオリゴマー、ポリマーまたはコポリマー (ブロックまたはランダム) の製造方法であって、上記の組成物を熱または化学線を受けさせることからなる方法である。

20

様々な置換基についての定義並びに好ましいものは、開始剤化合物に関して既に上記されている。それらはまた、好ましいものを含む本発明の他の目的にも適用される。

【 0 0 7 9 】

式 I で表される構造要素を含む開始剤は、既知の方法によって製造され得る。

例えば、DE 2 8 2 1 8 4 1、US 4 1 3 1 5 9 9 および DE 2 6 3 0 7 9 8 は、2 , 6 - ジエチル - 2 , 3 , 6 - トリメチル - 4 - オキシピペリジンおよび 2 , 6 - ジプロピル - 3 - エチル - 2 , 6 - ジメチル - 4 - オキシピペリジンであって、対応する 1 - オキシ化合物のための中間体の製造を記載する。

30

2 , 2 - ジメチル - 6 , 6 - ジアルキル - 4 - オキシピペリジンの他の製造方法は、F . A s i n g e r、M . T h i e l、H . B a l t z、Monatshefte f u r C h e m i e 8 8 , 4 6 4 (1 9 5 7) によって、または J . B o b b i t t 等による J . O r g . C h e m . 5 8 , 4 8 3 7 (1 9 9 3) において記載される。

【 0 0 8 0 】

ピペリジン化合物から 1 - オキシピペリジン誘導体への酸化は、従来技術に良く知られており、また例えば、L . B . V o l o d a r s k y、V . A . R e z n i k o v、V . I . O v c h a r e n k o による Synthetic Chemistry o f S t a b l e N i t r o x i d e s、CRC P r e s s、B o c a R a t o n 1 9 9 4 において記載される。

40

【 0 0 8 1 】

ニトロキシドは、その後、式 (I) またはそれぞれ式 (A) ないし (S) で表される NO R 化合物に、標準の方法に従って転換される。適した反応の例は、T . J . C o n n o l l y、M . V . B a l d o v i、N . M o h t a t、J . C . S c a i a n o : T e t . L e t t . 3 7、4 9 1 9 (1 9 9 6)、I . L i、B . A . H o w e l l 等 Polym . P r e p r . 3 6、4 6 9 (1 9 9 6)、K . M a t y j a s z e w s k i : M a c r o m o l . S y m p . 1 1 1、4 7 - 6 1 (1 9 9 6) : P . S t i p a、L . G r e c i、P . C a r l o n i、E . D a m i a

50

ni: Polym. Deg. Stab. 55、323 (1997)、Said Oulad Hammouch、J. M. Catala: Macromol. Rapid Commun. 17、149-154 (1996)、Walchuk等: Polymer Preprints 39、296 (1998) または Tan Ren、You-Cheng Liu、Qing-Xiang Guo: Bull. Chem. Soc. Jpn. 69、2935 (1996) において記載される。

【0082】

式(I)で表される構造要素を含む化合物は、オリゴマー、コオリゴマー、ポリマーまたはコポリマーの製造のための有用な化合物である。従って、本発明のさらなる目的は、エチレン性不飽和モノマーの重合のための開始剤としての使用である。

10

【0083】

【発明の実施の形態】

以下の実施例は本発明を説明する。

A) 化合物の製造

2, 6 - ジエチル - 2, 3, 6 - トリメチル - 4 - オキシピペリジンおよび 2, 6 - ジプロピル - 3 - エチル - 2, 6 - ジメチル - 4 - オキシピペリジンを、DE 2 6 2 1 8 4 1 の実施例 1 および 2 に従って製造した。

【0084】

実施例 1: 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
エタノール 1000 ml 中の 2, 6 - ジエチル - 2, 3, 6 - トリメチル - 4 - オキシピペリジン 118.2 g (0.6 mol) の溶液に、水素化ホウ素ナトリウム 18.2 g (0.4 mol) を少しずつ添加し、そして温度を 30 以下に維持した。引き続き、溶液を 2 時間 50 で攪拌した。エタノールを蒸留除去し、水 500 ml を残渣に添加し、引き続き CH_2Cl_2 で数回抽出した。抽出物を Na_2SO_4 上で乾燥し、そして溶液をろ過した。溶媒の除去後、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 116 g (97%) を黄色液体として得た。

20

$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NO}$ についての元素分析、計算値: C 72.31%、H 12.64%、N 7.03%、実測値: C 71.44%、H 12.71%、N 6.87%。

【0085】

実施例 2: 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

30

テトラヒドロフラン 120 ml 中の実施例 1 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 25.7 g (0.13 mol) の溶液に、テトラヒドロフラン 230 ml 中の m - クロロ - ペル安息香酸 54.5 g (0.22 mol) の溶液を、攪拌下 2 時間以内に 0 で滴下添加した。赤色ないし褐色溶液を一晩室温で攪拌し、そしてヘキサン 500 ml を添加した。溶液を 1N NaHCO_3 で数回および最後に水で振盪することによって中和した。溶媒を蒸発させ、そして 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 27.0 g (97%) を赤色液体として得た。

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{NO}_2$ についての元素分析、計算値: C 67.25%、H 11.29%、N 6.54%、実測値: C 67.10%、H 11.42%、N 6.68%。

40

【0086】

実施例 3: 2, 6 - ジエチル - 2, 3, 6 - トリメチル - 4 - オキシピペリジン - 1 - オキシル

実施例 2 に類似して、2, 6 - ジエチル - 2, 3, 6 - トリメチル - 4 - オキシピペリジン 16 g (0.08 mol) を m - クロロ - ペル安息香酸で酸化することによって、2, 6 - ジエチル - 2, 3, 6 - トリメチル - 4 - オキシピペリジン - 1 - オキシルを製造した。2, 6 - ジエチル - 2, 3, 6 - トリメチル - 4 - オキシピペリジン - 1 - オキシル 10 g を赤色液体として得た。

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{NO}_2$ についての元素分析、計算値: C 67.89%、H 10.44%、N 6.

50

60%、実測値：C 68.00%、H 10.42%、N 6.61%。

【0087】

実施例4：2,6-ジエチル-2,3,6-トリメチル-4-プロピルオキシピペリジン-1-オキシル

200ml三首ボトル中に、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25.6g(0.12mol)、水酸化ナトリウム16g(0.4mol)、臭化テトラブチル-アンモニウム3.86g(0.012mol)、水16gおよびトルエン30mlを添加した。透明乳液を60℃に加熱し、1時間以内に臭化プロピル22.1g(0.18mol)を攪拌下で滴下添加した。温度を12時間攪拌下で維持した。反応混合物を室温に冷却し、水相を分離し、そして有機相を水で中性に洗

10

浄し、そしてNa₂SO₄上で乾燥した。有機溶媒を蒸発させ、そして残渣を短いカラムで蒸留した。2,6-ジエチル-2,3,6-トリメチル-4-プロピルオキシピペリジン-1-オキシル21g(68%)を赤色液体として得た。

C₁₅H₃₀NO₂ についての元素分析、計算値：C 70.27%、H 11.79%、N 5.46%、実測値：C 70.26%、H 11.90%、N 5.34%。

【0088】

実施例5：2,6-ジプロピル-2-エチル-2,6-ジメチル-4-オキシピペリジン-1-オキシル

実施例2に類似して、2,6-ジプロピル-2-エチル-2,6-ジメチル-4-オキシピペリジン2.5g(0.021mol)をm-クロロ-ペル安息香酸で酸化し、表題化合物を製造した。2,6-ジプロピル-2-エチル-2,6-ジメチル-4-オキシピペリジン-1-オキシル5.5gを赤色液体として得た。

20

C₁₅H₃₀NO₂ についての元素分析、計算値：C 70.27%、H 11.79%、N 5.46%、実測値：C 72.31%、H 11.02%、N 5.07%。

【0089】

実施例6：1-ベンジルオキシ-2,6-ジエチル-2,3,6-トリメチル-4-オキシピペリジン(No.101)

光反応を行うために適した反応器中に、トルエン150ml、2,6-ジエチル-2,3,6-トリメチル-4-オキシピペリジン-1-オキシル4.4g(0.02mol)およびt-ブチルペロキシド12.7g(0.087mol)を添加した。赤色液体を窒素でパージし、そして引き続いて水銀浸漬ランプで窒素下20ないし25℃で照射した。8時間後、溶液は無色になった。反応混合物を濃縮し、そして残渣をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、ヘキサン-酢酸エチル9:1)に供した。1-ベンジルオキシ-2,6-ジエチル-2,3,6-トリメチル-4-オキシピペリジン4.8g(77%)を黄色液体として分離した。

30

C₁₉H₂₉NO₂ についての元素分析、計算値：C 75.20%、H 9.63%、N 4.61%、実測値：C 75.53%、H 9.60%、N 4.59%。

【0090】

実施例7：1-(1-フェニルエトキシ)-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(No.102)

40

実施例6に類似して、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8.5g(0.04mol)をt-ブチルペロキシドとエチルベンゼン中で反応させ、表題化合物を製造した。1-(1-フェニルエトキシ)-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10.5g(82%)を黄色液体として得た。

C₂₀H₃₃NO₂ についての元素分析、計算値：C 75.43%、H 10.30%、N 4.35%、実測値：C 75.54%、H 10.36%、N 4.40%。

【0091】

実施例8：1-(1-フェニルエトキシ)-2,6-ジエチル-2,3,6-トリメチル-4-プロピルオキシピペリジン(No.103)

50

実施例 6 に類似して、2, 6 - ジエチル - 2, 3, 6 - トリメチル - 4 - オキシプロピル
 ピペリジン - 1 - オキシル 5.63 g (0.022 mol) を t - ブチルペロキシドとエ
 チルベンゼン中で反応させ、表題化合物を製造した。1 - (1 - フェニルエトキシ) - 2
 , 6 - ジエチル - 2, 3, 6 - トリメチル - 4 - プロピルオキシピペリジン 6.1 g (7
 7%) を黄色液体として得た。

【0092】

実施例 9 : 1 - t - ブチルオキシ - 2, 6 - ジエチル - 2, 3, 6 - トリメチル - 4 - オ
 キソピペリジン (No. 104)

実施例 6 に類似して、2, 6 - ジエチル - 2, 3, 6 - トリメチル - 4 - オキシプロピル
 ピペリジン - 1 - オキシル 4.77 g (0.022 mol) および 2, 2' - アゾビス (10
 2 - メチルプロパン) 2.13 g (0.015 mol) をエチルベンゼン中で反応させ、
 表題化合物を製造した。1 - t - ブチルオキシ - 2, 6 - ジエチル - 2, 3, 6 - トリメ
 チル - 4 - オキシピペリジン 1.15 g を黄色液体として得た。

$C_{16}H_{31}NO_2$ についての元素分析、計算値 : C 71.33%、H 11.60%、N 5.
 20%、実測値 : C 71.28%、H 11.67%、N 5.45%。

【0093】

実施例 10 : 1 - (1 - フェニルエトキシ) - 2, 6 - ジプロピル - 2 - エチル - 2, 6
 - ジメチル - 4 - オキシピペリジン (No. 105)

実施例 6 に類似して、2, 6 - ジプロピル - 2 - エチル - 2, 6 - ジメチル - 4 - オキシ
 ピペリジン - 1 - オキシル 5.0 g (0.021 mol) および t - ブチルペロキシドを 20
 エチルベンゼン中で反応させ、表題化合物を製造した。1 - (1 - フェニルエトキシ) -
 2, 6 - ジプロピル - 2 - エチル - 2, 6 - ジメチル - 4 - オキシピペリジン 3.4 g (4
 9%) を黄色液体として得た。

$C_{23}H_{37}NO_2$ についての元素分析、計算値 : C 76.83%、H 10.37%、N 3.
 90%、実測値 : C 77.51%、H 10.49%、N 3.10%。

【0094】

実施例 11 : 1 - (1 - フェニルエトキシ) - 2, 6 - ジプロピル - 2 - エチル - 2, 6
 - ジメチル - 4 - ヒドロキシピペリジン (No. 106)

実施例 1 に類似して、1 - (1 - フェニルエトキシ) - 2, 6 - ジプロピル - 2 - エチル
 - 2, 6 - ジメチル - 4 - オキシピペリジン 3.1 g (0.009 mol) を水素化ホウ 30
 素ナトリウムでエタノール中で還元し、表題化合物を製造した。1 - (1 - フェニルエト
 キシ) - 2, 6 - ジプロピル - 2 - エチル - 2, 6 - ジメチル - 4 - ヒドロキシピペリジ
 ン 2.9 g (93%) を黄色液体として得た。

$C_{23}H_{39}NO_2$ についての元素分析、計算値 : C 76.40%、H 10.87%、N 3.
 87%、実測値 : C 75.89%、H 11.14%、N 3.18%。

【0095】

実施例 12 : 2, 2, 6 - トリメチル - 6 - エチルピペリジン

ジエチレングリコール 80 ml 中の 2, 2, 6 - トリメチル - 6 - エチル - 4 - オキシピ
 ペリジン 33.8 g (0.2 mol)、ヒドラジンヒドレート 14 g (0.28 mol)
 および KOH 13 g を 4 時間 160 で攪拌した。引き続いて、水 30 ml 中に溶解させ 40
 KOH 30 g をさらに添加した。30 ml を蒸留除去した。残渣に、2 回水 40 ml を添
 加し、そして蒸留除去した。集めた留出物を固形 K_2CO_3 で飽和させ、そしてメチル -
 第三ブチルエーテルで抽出した。抽出物から、2, 2, 6 - トリメチル - 6 - エチルピペ
 リジン 6 g (19%) を分別蒸留で分離した。沸点 78 ないし 88 / 15 mbar を有
 する無色液体を得た。

1H - NMR ($CDCl_3$)、ppm : 1.8 - 1.2 m ($4 \times CH_2$)、1.14
 s (CH_3)、1.1 s (CH_3)、1.05 s (CH_3)、0.86 t (CH
 3)。

【0096】

実施例 13 : 2, 2, 6 - トリメチル - 6 - エチルピペリジン - 1 - オキシル

10

20

30

40

50

メタノール 20 ml 中の 2, 2, 6 - トリメチル - 6 - エチルピペリジン 5.7 g (0.037 mol) の溶液に、タングステン酸ナトリウム 0.07 g および 30 % 過酸化水素 10 ml を添加した。混合物を 23 時間室温で攪拌し、飽和 NaCl 溶液で希釈し、そしてメチル - 第三ブチルエーテルで抽出した。集めた抽出物を $MgSO_4$ 上で乾燥し、そして真空下で濃縮した。残渣をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、ヘキサン - 酢酸エチル 9 : 1) に供した。純粋な 2, 2, 6 - トリメチル - 6 - エチルピペリジン - 1 - オキシル 4.6 g (73 %) を赤色油状物として分離した。

$C_{10}H_{20}NO$ についての元素分析、計算値 : C 70.54 %、H 11.84 %、N 8.23 %、実測値 : C 70.18 %、H 12.02 %、N 8.20 %。

【0097】

実施例 14 : 1 - (ジメチルシアノメチルオキシ) - 2, 2, 6 - トリメチル - 6 - エチルピペリジン (No. 107)

ベンゼン 7 ml 中の 2, 2, 6 - トリメチル - 6 - エチルピペリジン - 1 - オキシル 2.8 g (0.016 mol) およびアゾイソブチロニトリル (AIBN) 2.05 g (0.012 mol) の溶液を、アルゴン雰囲気下で 4 時間還流した。引き続いて、さらなる AIBN 1.5 g (0.009 mol) を添加し、そして混合物を 1 時間アルゴン下で加熱した。無色溶液を真空下で濃縮し、そしてカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、ヘキサン - 酢酸エチル 19 : 1) に供した。1 - (ジメチルシアノメチルオキシ) - 2, 2, 6 - トリメチル - 6 - エチルピペリジン 1.63 g (42 %) を無色油状物として分離し、融点 41 ないし 52 を有する固体へ徐々に結晶化した。

$C_{14}H_{26}N_2O$ についての元素分析、計算値 : C 70.54 %、H 10.99 %、N 11.75 %、実測値 : C 70.49 %、H 10.71 %、N 11.60 %。

【0098】

実施例 15 : 2, 2, 6 - トリメチル - 6 - エチル - 4 - ヒドロキシピペリジン - 1 - オキシル

メタノール 100 ml 中の 2, 2, 6 - トリメチル - 6 - エチル - 4 - オキソピペリジン 27.2 g (0.16 mol) の溶液に、水素化ホウ素ナトリウム 3 g (0.08 mol) を少しづつ添加した。温度を 30 以下に維持した。一晩攪拌した後、35 % 過酸化水素 55 ml (0.64 mol)、タングステン酸ナトリウム 0.5 g、20 % 炭酸ナトリウム 40 ml およびさらなるメタノール 60 ml を添加した。さらに 20 時間室温で攪拌した後、反応混合物をろ過し、飽和 NaCl 溶液 100 ml で希釈し、そして引き続いてヘキサン - メチル - 第三ブチルエステル (1 : 1) で 3 回抽出した。集めた抽出物を $MgSO_4$ 上で乾燥し、そして真空下で濃縮した。残渣をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、ヘキサン - 酢酸エチル 1 : 1) に供した。純粋な 2, 2, 6 - トリメチル - 6 - エチル - 4 - ヒドロキシピペリジン - 1 - オキシル 12.5 g (42 %) を赤色油状物として分離した。

$C_{10}H_{20}NO_2$ についての元素分析、計算値 : C 64.48 %、H 10.82 %、N 7.52 %、実測値 : C 63.73 %、H 10.87 %、N 7.24 %。

【0099】

実施例 16 : 1 - (ジメチルシアノメチルオキシ) - 2, 2, 6 - トリメチル - 6 - エチル - 4 - ヒドロキシピペリジン (No. 108)

ベンゼン 8 ml 中の 2, 2, 6 - トリメチル - 6 - エチル - 4 - ヒドロキシピペリジン - 1 - オキシル 2.0 g (0.0107 mol) およびアゾイソブチロニトリル (AIBN) 2.65 g (0.016 mol) の溶液を、アルゴン下で 30 分間還流した。無色溶液を真空下で濃縮し、そしてカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、ヘキサン - 酢酸エチル 2 : 1) に供した。集めた画分をヘキサンから再結晶化した。融点 48 ないし 60 を有する 1 - (ジメチルシアノメチルオキシ) - 2, 2, 6 - トリメチル - 6 - エチル - 4 - ヒドロキシピペリジン 2.0 g (73 %) を分離した。

$C_{14}H_{26}N_2O_2$ についての元素分析、計算値 : C 66.11 %、H 10.30 %、N 11.01 %、実測値 : C 65.77 %、H 10.49 %、N 11.04 %。

10

20

30

40

50

【0100】

実施例17：1-(1-フェニルエトキシ)-2,2,6-トリメチル-6-エチル-4-ヒドロキシピペリジン(No.109)

2,2,6-トリメチル-6-エチル-4-ヒドロキシピペリジン-1-オキシル3.1g(0.0166mol)、臭化銅(I)2.2g(0.0153mol)および4,4'-ジ-第三ブチル-[2,2']-ビピリジニル4.1g(0.0153mol)を、ベンゼン20mlに添加した。溶液をアルゴンでパージし、そして数回真空排気し、溶液から酸素を除去した。シリンジで臭化1-フェニルエチル2.79g(0.0151mol)を添加した。混合物を21時間室温で攪拌した。緑色懸濁液をセライト上でろ過し、そしてろ液をベンゼンから真空下で除去した。残渣をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、ヘキサン-酢酸エチル4:1)に供した。1-(1-フェニルエトキシ)-2,2,6-トリメチル-6-エチル-4-ヒドロキシピペリジン2.18g(45%)を無色油状物として得た。ヘキサンからの再結晶化は、融点58ないし69の結晶を生じた。¹H-NMR(CDCl₃)、ppm:7.3 m 5H(ArH)、4.75 m 1H(OCH(CH₃)Ph)、3.88 m 1H(CHOH)、2.1-0.5 m 21H(4×CH₃、1×C₂H₅、CH₂COCH₂)。

10

【0101】

実施例18：2,2,6-トリメチル-6-イソプロピル-4-オキソピペリジン

F. Asinger、M. Thiel、H. Baltz: Monatshefte für Chemie 88, 464(1957)に類似して、メシチルオキシド、メチルイソプロピルケトンおよびアンモニアから、表題化合物を製造した。無色液体を得た。

20

¹H-NMR(CDCl₃)、ppm:2.25 m 4H(CH₂COCH₂)、1.64 m 1H(CH(CH₃)₂)、1.24 s (CH₃)、1.21 s (CH₃)、1.07 s (CH₃)、0.91 dd 6H(CH(CH₃)₂)。

【0102】

実施例19：2,2,6-トリメチル-6-イソプロピル-4-オキソピペリジン-1-オキシル

2,2,6-トリメチル-6-イソプロピル-4-オキソピペリジン2.75g(0.015mol)、タングステン酸ナトリウム0.08g、炭酸ナトリウム0.2g、30%過酸化水素10mlおよびメタノール10mlを、22時間室温で攪拌した。飽和NaCl溶液20mlを添加し、そして混合物を3回ヘキサン-メチル-第三ブチルエーテル(1:1)で抽出した。集めた抽出物をMgSO₄上で乾燥し、そして真空下で濃縮した。残渣をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、ヘキサン-酢酸エチル4:1)に供した。純粋な2,2,6-トリメチル-6-イソプロピル-4-オキソピペリジン-1-オキシル1.8g(60%)を赤色油状物として分離した。ペンタンからの再結晶化は、融点47ないし53の固形分を生じた。

30

C₁₁H₂₀NO₂についての元素分析、計算値:C66.63%、H10.17%、N7.06%、実測値:C66.42%、H10.19%、N7.10%。

【0103】

40

実施例20：1-(ジメチルシアノメチルオキシ)-2,2,6-トリメチル-6-イソプロピル-4-オキソピペリジン(No.111)

ベンゼン5ml中の2,2,6-トリメチル-6-イソプロピル-4-オキソピペリジン-1-オキシル1.0g(0.005mol)およびアゾイソブチロニトリル(AIBN)1.6g(0.01mol)の溶液を、アルゴン下で30分間還流した。無色溶液を真空下で濃縮し、そしてカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、ヘキサン-酢酸エチル9:1)に供した。集めた画分をヘキサンから再結晶化した。融点32ないし44を有する1-(ジメチルシアノメチルオキシ)-2,2,6-トリメチル-6-イソプロピル-4-オキソピペリジン0.55g(41%)を得た。

¹H-NMR(CDCl₃)、ppm:2.5 m 4H(CH₂COCH₂)、2.

50

1.5 m 1 H (CH (CH₃)₂)、1.69 s 6 H ((CH₃)₂CCN)、1.37 s (CH₃)、1.33 s (CH₃)、1.26 s (CH₃)、0.91 dd 6 H (CH (CH₃)₂)。

【0104】

実施例 21: 2, 2 - ジメチル - 6, 6 - ジエチル - 4 - ヒドロキシピペリジン
メタノール 50 ml 中の 2, 2 - ジメチル - 6, 6 - ジエチル - 4 - オキシピペリジン 15.8 g (0.086 mol) の溶液に、水素化ホウ素ナトリウム 2.2 g (0.06 mol) を少しずつ添加した。温度を 30 以下に維持した。一晚攪拌した後、メタノールを真空下で除去し、そして残渣を 2 N - NaOH 20 ml で希釈した。溶液を酢酸エチルで抽出した。集めた抽出物を飽和 NaCl 溶液で洗浄し、MgSO₄ 上で乾燥し、そして真空下 60 / 500 mbar で一定な重量が達成されるまで乾燥した。2, 2 - ジメチル - 6, 6 - ジエチル - 4 - ヒドロキシピペリジン 15.8 g (99%) を黄色油状物として得た。

10

【0105】

実施例 22: 2, 2 - ジメチル - 6, 6 - ジエチル - 4 - ヒドロキシピペリジン - 1 - オキシル

2, 2 - ジメチル - 6, 6 - ジエチル - 4 - ヒドロキシピペリジン 15.85 g (0.085 mol)、タングステン酸ナトリウム 0.25 g、炭酸ナトリウム 1 g、35% 過酸化水素 26 ml およびメタノール 45 ml を、28 時間室温で攪拌した。飽和 NaCl 溶液 100 ml を添加し、そして混合物を 3 回ヘキサン - メチル - 第三ブチルエーテル (1:1) で抽出した。集めた抽出物を MgSO₄ 上で乾燥し、そして真空下で濃縮した。残渣をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、ヘキサン - 酢酸エチル 2:1) に供した。純粋な 2, 2 - ジメチル - 6, 6 - ジエチル - 4 - ヒドロキシピペリジン - 1 - オキシル 8.55 g (50%) を赤色油状物として分離した。

20

【0106】

実施例 23: 1 - (1 - フェニルエトキシ) - 2, 2 - ジメチル - 6, 6 - ジエチル - 4 - ヒドロキシピペリジン (No. 110)

2, 2 - ジメチル - 6, 6 - ジエチル - 4 - ヒドロキシピペリジン - 1 - オキシル 2.0 g (0.01 mol)、臭化銅 (I) 1.43 g (0.01 mol) および 4, 4' - ジ - 第三ブチル - [2, 2'] - ビピリジニル 1.56 (0.01 mol) を、ベンゼン 20 ml 中に添加した。溶液をアルゴンでパージし、そして数回真空排気し、溶液から酸素を除去した。シリンジで臭化 1 - フェニルエチル 1.85 g (0.01 mol) を添加した。混合物を 16 時間室温で攪拌した。さらなる臭化銅 (I) 0.3 g (0.002 mol) をアルゴン下で添加し、そして溶液をさらに 23 時間攪拌した。緑色懸濁液をセライト上で過し、そしてろ液をベンゼンから真空下で除去した。残渣をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、ヘキサン - 酢酸エチル 3:1) に供した。ヘキサンからの再結晶後、融点 84 ないし 86 を有する 1 - (1 - フェニルエトキシ) - 2, 2 - ジメチル - 6, 6 - ジエチル - 4 - ヒドロキシピペリジン 0.8 g を得た。

30

C₁₉H₃₁N O₂ についての元素分析、計算値: C 74.71%、H 10.23%、N 4.59%、実測値: C 74.77%、H 10.39%、N 4.55%。

40

【0107】

実施例 24: 1 - (1 - フェニルエトキシ) - 2, 3, 6 - トリメチル - 2, 6 - ジエチル - 4 - オキシピペリジン (No. 112)

実施例 6 に類似して、2, 6 - ジエチル - 2, 3, 6 - トリメチル - 4 - オキシピペリジン - 1 - オキシル 4.7 g (0.022 mol) を t - ブチルペロキシドとエチルベンゼン中で反応させ、表題化合物を製造した。1 - (1 - フェニルエトキシ) - 2, 3, 6 - トリメチル - 2, 6 - ジエチル - 4 - オキシピペリジン 5.0 g (71%) を黄色液体として得た。

C₂₀H₃₁N O₂ についての元素分析、計算値: C 75.67%、H 9.84%、N 4.41%、実測値: C 75.60%、H 9.77%、N 4.34%。

50

【0108】

実施例25：1 - (1 - フェニルエトキシ) - 2, 2 - ジメチル - 6, 6 - ジエチル - 4 - ベンゾイルオキシピペリジン (No. 113)

A) 2, 2 - ジメチル - 6, 6 - ジエチル - 4 - ベンゾイルオキシピペリジン - 1 - オキシル

ピリジン 20 ml 中の 2, 2 - ジメチル - 6, 6 - ジエチル - 4 - ヒドロキシピペリジン - 1 - オキシル 6.05 g (0.03 mol) の低速かつ氷での冷却下で攪拌する溶液に、塩化ベンゾイル 3.8 ml (0.032 mol) を添加した。その後、混合物を 3.5 時間室温で攪拌し、その後水 200 ml で希釈し、そしてヘキサン 50 ml で 2 回抽出した。集めた抽出物を水で洗浄し、MgSO₄ 上で乾燥し、そして真空中で蒸発させ、2, 2 - ジメチル - 6, 6 - ジエチル - 4 - ベンゾイルオキシピペリジン - 1 - オキシル 9.1 g を濃厚な赤色油状物として得た。

C₁₈H₂₆N₂O₃ についての元素分析、計算値：C 71.02%、H 8.61%、N 4.60%、実測値：C 70.96%、H 8.76%、N 4.53%。

B) エチルベンゼン 200 ml 中の 2, 2 - ジメチル - 6, 6 - ジエチル - 4 - ベンゾイルオキシピペリジン - 1 - オキシル 3.04 g (0.01 mol) および t - ブチルペロキシド 7.37 ml を、実施例 6 に記載されるように光反応させ、1 - (1 - フェニルエトキシ) - 2, 2 - ジメチル - 6, 6 - ジエチル - 4 - ベンゾイルオキシピペリジン 5.5 g を濃厚な無色油状物として得た。

¹H - NMR (CDCl₃)、ppm: 0.5 - 2.0 m (23 H)、4.74 m (1 H)、5.2 m (1 H)、7.2 - 7.6 m (8 H)、8.00 - 8.03 d (2 H)。

【0109】

実施例26：2, 6 - ジエチル - 2, 3, 6 - トリメチル - 4 - ラウロイルオキシピペリジン - 1 - オキシル

トリエチルアミン 15 ml およびトルエン 70 ml 中の 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 21.4 g (0.1 mol) の低速かつ氷での冷却下で攪拌する溶液に、塩化ラウロイル 19.9 g (0.091 mol) を添加した。その後、混合物を 6 時間室温で攪拌し、その後水 200 ml で希釈し、そしてトルエン 100 ml で 2 回抽出した。集めた抽出物を水で洗浄し、MgSO₄ 上で乾燥し、そして真空中で蒸発させ、そして残渣をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、ヘキサン - 酢酸エチル 5 : 1) に供した。2, 6 - ジエチル - 2, 3, 6 - トリメチル - 4 - ラウロイルオキシピペリジン - 1 - オキシル 25.2 g (64%) を赤色油状物として分離した。

C₂₄H₄₆N₂O₃ についての元素分析、計算値：C 72.67%、H 11.69%、N 3.53%、実測値：C 72.39%、H 11.60%、N 3.30%。

【0110】

実施例27：2, 6 - ジエチル - 2, 3, 6 - トリメチル - 4 - ステアロイルオキシピペリジン - 1 - オキシル

トリエチルアミン 5 ml およびトルエン 40 ml 中の 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 5 g (0.023 mol) の低速かつ氷での冷却下で攪拌する溶液に、塩化ステアリル 7.1 g (0.021 mol) を添加した。その後、混合物を 6 時間室温で攪拌し、その後水 100 ml で希釈し、そしてトルエン 50 ml で 2 回抽出した。集めた抽出物を水で洗浄し、MgSO₄ 上で乾燥し、そして真空中で蒸発させ、そして残渣をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、ヘキサン - 酢酸エチル 5 : 1) に供した。2, 6 - ジエチル - 2, 3, 6 - トリメチル - 4 - ステアロイルオキシピペリジン - 1 - オキシル 5.8 g (52%) を赤色油状物として分離した。

C₃₀H₅₈N₂O₃ についての元素分析、計算値：C 74.94%、H 12.16%、N 2.91%、実測値：C 74.96%、H 12.00%、N 2.69%。

【0111】

実施例28：2,2-ジメチル-6,6-ジエチル-4-ラウロイルオキシピペリジン-1-オキシル

トリエチルアミン2mlおよびトルエン25ml中の2,2-ジメチル-6,6-ジエチル-4-ヒドロキシピペリジン-1-オキシル2.0g(0.01mol)の低速かつ氷での冷却下で攪拌する溶液に、塩化ラウロイル2.0g(0.0091mol)を添加した。その後、混合物を6時間室温で攪拌し、その後水50mlで希釈し、そしてトルエン25mlで2回抽出した。集めた抽出物を水で洗浄し、MgSO₄上で乾燥し、そして真空中で蒸発させ、そして残渣をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、ヘキサン-酢酸エチル5:1)に供した。2,2-ジメチル-6,6-ジエチル-4-ラウロイルオキシピペリジン-1-オキシル1.8g(48%)を赤色油状物として分離した。

C₂₃H₄₄NO₃ についての元素分析、計算値：C72.20%、H11.60%、N3.66%、実測値：C72.01%、H11.61%、N3.48%。

【0112】

実施例29：2,2-ジメチル-6,6-ジエチル-4-ステアロイルオキシピペリジン-1-オキシル

トリエチルアミン5mlおよびトルエン40ml中の2,2-ジメチル-6,6-ジエチル-4-ヒドロキシピペリジン-1-オキシル5.0g(0.025mol)の低速かつ氷での冷却下で攪拌する溶液に、塩化ステアロイル7.9g(0.023mol)を添加した。その後、混合物を6時間室温で攪拌し、その後水100mlで希釈し、そしてトルエン50mlで2回抽出した。集めた抽出物を水で洗浄し、MgSO₄上で乾燥し、そして真空中で蒸発させ、そして残渣をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、ヘキサン-酢酸エチル5:1)に供した。2,2-ジメチル-6,6-ジエチル-4-ステアロイルオキシピペリジン-1-オキシル6.15g(52%)を赤色油状物として分離した。

C₂₉H₅₆NO₃ についての元素分析、計算値：C74.62%、H12.09%、N3.00%、実測値：C74.47%、H12.03%、N2.99%。

【0113】

実施例30：2,6-ジエチル-2,3,6-トリメチル-4-プロポキシピペリジン-1-オキシル

2,6-ジエチル-2,3,6-トリメチル-4-ヒドロキシピペリジン-1-オキシル128g(0.6mol)、NaOH80g、水80g、テトラブチルアンモニウムブロミド19.3gおよびトルエン240mlの攪拌する溶液に、50℃でプロピルブロミド111g(0.9mol)を徐々に添加した。その後、混合物を10時間50℃で攪拌し、その後水200mlで希釈し、そして有機相を分離した。有機相を水で洗浄し、MgSO₄上で乾燥し、そして真空中で蒸発させた。粗生成物を蒸留によって精製した。2,6-ジエチル-2,3,6-トリメチル-4-プロポキシピペリジン-1-オキシル81g(54%)を赤色油状物として分離した。

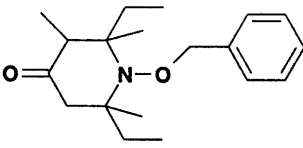
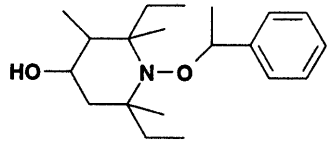
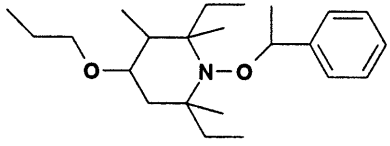
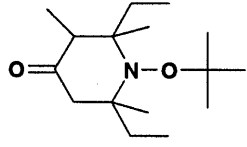
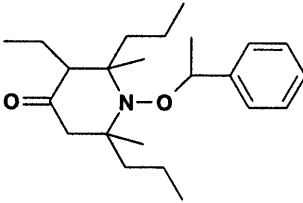
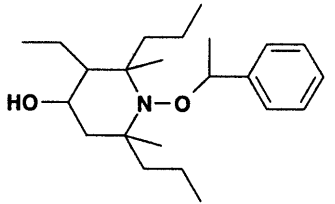
C₁₅H₃₀NO₂ についての元素分析、計算値：C70.27%、H11.79%、N5.46%、実測値：C70.26%、H11.88%、N5.40%。

【0114】

製造されたN-O-X化合物を表1において列挙する。

【表1】

表 1

| No. | 化合物 |
|-----|---|
| 101 |  |
| 102 |  |
| 103 |  |
| 104 |  |
| 105 |  |
| 106 |  |

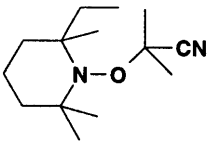
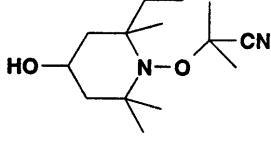
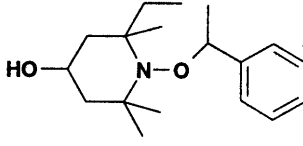
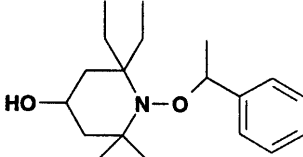
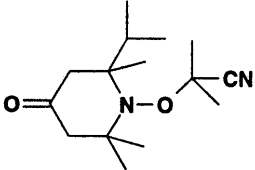
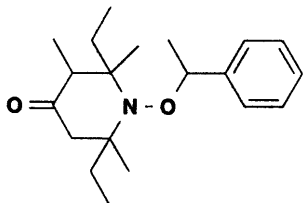
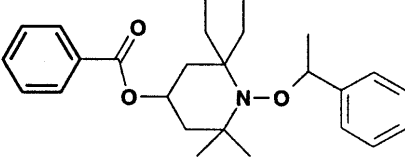
10

20

30

40

【表 2】

| | |
|-----|---|
| 107 |  |
| 108 |  |
| 109 |  |
| 110 |  |
| 111 |  |
| 112 |  |
| 113 |  |

10

20

30

40

【 0 1 1 5 】

B) 開始剤として表1で表される化合物またはそれらのN-O・前駆体を使用する重合

50

一般的な注意

溶媒およびモノマーは、使用する少し前にV i g r e u xカラム上でアルゴン雰囲気または真空下で蒸留した。

酸素を除去するために、全ての重合反応混合物を、重合の前にアルゴンでフラッシュし、そして凍結融解サイクルを適用する真空下で脱気した。反応混合物を、その後、アルゴン雰囲気下で重合した。

重合反応の開始の際、全ての開始剤量は均一に溶解させた。

転換を、未反応モノマーをポリマーから80 および0.002 torrで30分間除去し、残存したポリマーを重量測定し、そして開始剤の重量を差し引くことによって決定した。

ポリマーの評価を、MALDI-MS (マトリックス補助レーザー脱離イオン化重量スペクトル) および/またはGPC (ゲル浸透クロマトグラフィー) によって行った。

【0116】

MALDI-MS: 測定を、線形TOF (飛行時間型) MALDI-MS LDI-1700、Linear Scientific Inc.、Reno、USAで行った。マトリックスは2,5-ジヒドロキシ安息香酸であり、またレーザー波長は337nmであった。

GPC: GPCを、FLUX INSTRUMENTSのRHEOS 4000を使用して行った。テトラヒドロフラン (THF) を溶媒として使用し、そして1ml/分でポンプ送りした。二つのクロマトグラフィーカラムを、一列に配置した、POLYMER INSTRUMENTS、Shropshire、UKのPlgel 5μl mixed-C型。測定を40で行った。カラムを、200ないし2000000ダルトンのMnを有する低重合密度ポリスチレンで検定した。検出をERCATECH AGのRI検出器ERC-7515Aを使用して30で行った。

【0117】

B) アクリレートでの重合

B1ないしB10 ホモポリマー

実施例B1: 化合物101を使用するn-ブチルアクリレートの重合

温度計、冷却器およびマグネティックスターラーを備えた50ml三首フラスコ中で、化合物101 710mg (2.34mmol) およびn-ブチルアクリレート20g (156mmol) を混合し、そして脱気した。得られた透明溶液をアルゴン下で145に加熱し、そして重合を5時間行った。反応混合物を、その後、80に冷却した。残存したモノマーを高真空下での蒸発によって除去した。開始モノマー19.3g (93%) が反応した。透明無色粘稠液状物を得た。

GPC: Mn = 12000、Mw = 21300、多分散性 (PD) = 1.77

【0118】

実施例B2: 化合物102を使用するn-ブチルアクリレートの重合

温度計、冷却器およびマグネティックスターラーを備えた50ml三首フラスコ中で、化合物102 743mg (2.34mmol) およびn-ブチルアクリレート20g (156mmol) を混合し、そして脱気した。得られた透明溶液をアルゴン下で145に加熱し、そして重合を5時間行った。反応混合物を、その後、80に冷却した。残存したモノマーを高真空下での蒸発によって除去した。開始モノマー16.8g (80%) が反応した。透明無色粘稠液状物を得た。

GPC: Mn = 7500、Mw = 8700、多分散性 (PD) = 1.16

【0119】

実施例B3: 化合物103を使用するn-ブチルアクリレートの重合

温度計、冷却器およびマグネティックスターラーを備えた50ml三首フラスコ中で、化合物103 4.51g (12.5mmol) およびn-ブチルアクリレート16g (125mmol) を混合し、そして脱気した。得られた透明溶液をアルゴン下で145に加熱し、そして重合を5時間行った。反応混合物を、その後、80に冷却した。残存し

10

20

30

40

50

たモノマーを高真空下での蒸発によって除去した。開始モノマー 14.9 g (65%) が反応した。透明オレンジ色粘稠液状物を得た。粗生成物をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、ヘキサン-酢酸エチル 1:4)に供し、そして無色粘稠液体 10.4 g を得た。

GPC: Mn = 1550、Mw = 1900、多分散性(PD) = 1.22

【0120】

実施例 B4: 化合物 104 を使用する n-ブチルアクリレートの重合

温度計、冷却器およびマグネティックスターラーを備えた 50 ml 三首フラスコ中で、化合物 104 473 mg (1.76 mmol) および n-ブチルアクリレート 15 g (117 mmol) を混合し、そして脱気した。得られた透明溶液をアルゴン下で 145 °C に加熱し、そして重合を 5 時間行った。反応混合物を、その後、80 °C に冷却した。残存したモノマーを高真空下での蒸発によって除去した。開始モノマー 1.65 g (11%) が反応した。透明淡オレンジ色粘稠液状物を得た。

【0121】

実施例 B5: 化合物 106 を使用する n-ブチルアクリレートの重合

温度計、冷却器およびマグネティックスターラーを備えた 50 ml 三首フラスコ中で、化合物 106 844 mg (2.34 mmol) および n-ブチルアクリレート 20 g (156 mmol) を混合し、そして脱気した。得られた透明溶液をアルゴン下で 145 °C に加熱し、そして重合を 2 時間行った。反応混合物を、その後、80 °C に冷却した。残存したモノマーを高真空下での蒸発によって除去した。開始モノマー 16.8 g (80%) が反応した。透明無色粘稠液状物を得た。

GPC: Mn = 6550、Mw = 8100、多分散性(PD) = 1.24

【0122】

実施例 B6: 化合物 110 を使用する n-ブチルアクリレートの重合

温度計、冷却器およびマグネティックスターラーを備えた 50 ml 三首フラスコ中で、化合物 110 357 mg (1.2 mmol) および n-ブチルアクリレート 10 g (78 mmol) を混合し、そして脱気した。得られた透明溶液をアルゴン下で 145 °C に加熱し、そして重合を 5 時間行った。反応混合物を、その後、80 °C に冷却した。残存したモノマーを高真空下での蒸発によって除去した。開始モノマー 7.6 g (76%) が反応した。透明淡オレンジ色粘稠液状物を得た。

GPC: Mn = 6100、Mw = 7500、多分散性(PD) = 1.2

【0123】

実施例 B7: 化合物 112 を使用する n-ブチルアクリレートの重合

温度計、冷却器およびマグネティックスターラーを備えた 50 ml 三首フラスコ中で、化合物 112 743 mg (2.34 mmol) および n-ブチルアクリレート 20 g (156 mmol) を混合し、そして脱気した。得られた透明溶液をアルゴン下で 145 °C に加熱し、そして重合を 5 時間行った。反応混合物を、その後、60 °C に冷却した。残存したモノマーを高真空下での蒸発によって除去した。開始モノマー 16 g (80%) が反応した。透明淡オレンジ色粘稠液状物を得た。

GPC: Mn = 7500、Mw = 8700、多分散性(PD) = 1.2

MALDI-TOF: Mn = 6400、Mw = 7700、多分散性(PD) = 1.2

【0124】

実施例 B8: 化合物 102 を使用するジメチルアミノエチルアクリレートの重合

温度計、冷却器およびマグネティックスターラーを備えた 50 ml 丸底三首フラスコを、化合物 102 0.268 g (0.8 mmol) およびジメチルアミノエチルアクリレート 8 g (56 mmol) で満たし、そして脱気した。透明黄色溶液を、その後、145 °C にアルゴン下で加熱した。混合物を 1 時間 145 °C で攪拌し、そしてその後 60 °C に冷却し、そして残存したモノマーを高真空下で蒸発させた。褐色粘稠ポリマー 5.6 g (70%) を得た。

GPC: Mn = 2300、Mw = 3700、多分散性 = 1.6

【 0 1 2 5 】

実施例 B 9 : 化合物 1 1 0 を使用するジメチルアミノエチルアクリレートの重合

温度計、冷却器およびマグネティックスターラーを備えた 5 0 m l 丸底三首フラスコを、化合物 1 1 0 0 . 2 5 6 g (0 . 8 m m o l) およびジメチルアミノエチルアクリレート 8 g (5 6 m m o l) で満たし、そして脱気した。透明黄色溶液を、その後、1 4 5 にアルゴン下で加熱した。混合物を 1 時間 1 4 5 で攪拌し、そしてその後 6 0 に冷却し、そして残存したモノマーを高真空下で蒸発させた。褐色粘稠ポリマー 5 . 7 g (7 2 %) を得た。

G P C : M n = 2 1 0 0 、 M w = 3 3 0 0 、多分散性 = 1 . 6

【 0 1 2 6 】

実施例 B 1 0 : 化合物 1 1 0 を使用する t - ブチルアクリレートの重合

温度計、冷却器およびマグネティックスターラーを備えた丸底三首フラスコを、化合物 1 1 0 0 . 1 7 8 g (0 . 6 m m o l) および t - ブチルアクリレート 5 g (3 9 m m o l) で満たし、そして脱気した。透明溶液を、その後、1 4 5 にアルゴン下で加熱した。混合物を 3 時間 1 4 5 で攪拌し、そしてその後 6 0 に冷却し、そして残存したモノマーを高真空下で蒸発させた。褐色粘稠ポリマー 1 g (2 0 %) を得た。

G P C : M n = 1 8 0 0 、 M w = 2 9 0 0 、多分散性 = 1 . 6

【 0 1 2 7 】

実施例 B 1 1 ないし B 1 5 ブロックコポリマー

実施例 B 1 1 : 化合物 1 0 2 でなされるポリ - n - ブチルアクリレートと n - ブチルアクリレートとの共重合

温度計、冷却器およびマグネティックスターラーを備えた丸底三首フラスコを、n - ブチルアクリレート 1 2 g (9 3 m m o l) およびポリ - n - ブチルアクリレート (化合物 1 0 2 で製造した。M n = 7 5 0 0 、 P D = 1 . 2) 1 2 . 5 g で満たし、そして脱気した。溶液を、その後、1 4 5 にアルゴン下で加熱した。混合物を 5 時間 1 4 5 で攪拌し、そしてその後 6 0 に冷却し、そして残存したモノマーを高真空下で蒸発させた。さらなるモノマーの 2 0 % が反応し、オレンジ色粘稠液体を得た。

G P C : M n = 8 5 0 0 、 M w = 1 1 4 0 0 、多分散性 = 1 . 4

【 0 1 2 8 】

実施例 B 1 2 : 化合物 1 0 2 でなされるポリ - n - ブチルアクリレートとジメチルアミノエチルメタクリレートとの共重合

温度計、冷却器およびマグネティックスターラーを備えた丸底三首フラスコを、ジメチルアミノエチルメタクリレート 1 4 . 5 g (9 3 m m o l) およびポリ - n - ブチルアクリレート (化合物 1 0 2 で製造した。M n = 7 5 0 0 、 P D = 1 . 2) 1 2 . 5 g で満たし、そして脱気した。溶液を、その後、1 4 5 にアルゴン下で加熱した。混合物を 5 時間 1 4 5 で攪拌し、そしてその後 6 0 に冷却し、そして残存したモノマーを高真空下で蒸発させた。さらなるモノマーの 1 0 % が反応し、オレンジ色粘稠液体を得た。

G P C : M n = 8 2 0 0 、 M w = 1 3 2 0 0 、多分散性 = 1 . 6

【 0 1 2 9 】

実施例 B 1 3 : 化合物 1 1 0 でなされるポリ - n - ブチルアクリレートと n - ブチルアクリレートとの共重合

温度計、冷却器およびマグネティックスターラーを備えた丸底三首フラスコを、n - ブチルアクリレート 1 1 g (8 6 m m o l) およびポリ - n - ブチルアクリレート (化合物 1 1 0 で製造した。M n = 5 6 0 0 、 P D = 1 . 3) 1 1 . 5 g で満たし、そして脱気した。溶液を、その後、1 4 5 にアルゴン下で加熱した。混合物を 5 時間 1 4 5 で攪拌し、そしてその後 6 0 に冷却し、そして残存したモノマーを高真空下で蒸発させた。さらなるモノマーの 1 0 % が反応し、オレンジ色粘稠液体を得た。

G P C : M n = 6 5 0 0 、 M w = 8 5 0 0 、多分散性 = 1 . 3

【 0 1 3 0 】

実施例 B 1 4 : 化合物 1 1 0 でなされるポリ - n - ブチルアクリレートとジメチルアミノ

10

20

30

40

50

エチルメタクリレート (5 0 / 5 0) との共重合

温度計、冷却器およびマグネティックスターラーを備えた丸底三首フラスコを、ジメチルアミノエチルメタクリレート 5 g (3 7 m m o l) およびポリ - n - ブチルアクリレート (化合物 1 1 0 で製造した。Mn = 5 6 0 0、PD = 1 . 3) 5 g で満たし、そして脱気した。溶液を、その後、1 4 5 にアルゴン下で加熱した。混合物を 3 時間 1 4 5 で攪拌し、そしてその後 6 0 に冷却し、そして残存したモノマーを高真空下で蒸発させた。さらなるモノマーの 2 0 % が反応し、オレンジ色粘稠液体を得た。

G P C : Mn = 5 5 0 0、Mw = 7 4 0 0、多分散性 = 1 . 3

【 0 1 3 1 】

実施例 B 1 5 : 化合物 1 1 0 でなされるポリ - n - ブチルアクリレートとジメチルアミノエチルメタクリレート (2 0 / 8 0) との共重合

10

温度計、冷却器およびマグネティックスターラーを備えた丸底三首フラスコを、ジメチルアミノエチルメタクリレート 1 8 g (1 1 5 m m o l) およびポリ - n - ブチルアクリレート (化合物 1 1 0 で製造した。Mn = 5 6 0 0、PD = 1 . 3) 4 g で満たし、そして脱気した。溶液を、その後、1 4 5 にアルゴン下で加熱した。混合物を 3 時間 1 4 5 で攪拌し、そしてその後 6 0 に冷却し、そして残存したモノマーを高真空下で蒸発させた。さらなるモノマーの 3 0 % が反応し、オレンジ色粘稠液体を得た。

G P C : Mn = 1 0 0 0 0、Mw = 1 7 7 0 0、多分散性 = 1 . 8

【 0 1 3 2 】

C) スチレンでの重合

20

N O R でのホモ重合

実施例 C 1 : 化合物 1 0 2 を使用するスチレンの重合

スチレン 5 0 m l および化合物 1 0 2 0 . 0 8 7 m o l / L を、アルゴン下で 6 時間 1 3 0 に加熱した。反応混合物を、その後、8 0 に冷却し、そして残存したモノマーを高真空下で蒸発させることによって除去した。無色ポリマー 3 3 g (6 6 %) を得た。

G P C : Mn = 8 0 0 0、Mw = 9 1 0 0、多分散性 = 1 . 1 4

【 0 1 3 3 】

実施例 C 2 : 化合物 1 0 2 を使用するスチレンの重合

スチレン 5 0 m l および化合物 1 0 2 0 . 0 0 8 7 m o l / L を、アルゴン下で 6 時間 1 3 0 に加熱した。反応混合物を、その後、8 0 に冷却し、そして残存したモノマーを高真空下で蒸発させることによって除去した。無色ポリマー 3 7 . 5 g (7 5 %) を得た。

30

G P C : Mn = 4 8 4 0 0、Mw = 6 7 2 0 0、多分散性 = 1 . 3 9

【 0 1 3 4 】

ニトロキシド + ベンゾイルペロキシド (B P O) でのホモ重合

実施例 C 3 : ニトロキシドを使用する実施例 A 2 + B P O からのスチレンの重合

スチレン 5 0 m l、ニトロキシド (実施例 2 から) 0 . 0 0 8 7 m o l / L および B P O 0 . 0 0 6 9 m o l / L を、アルゴン下で 6 時間 1 2 0 に加熱した。反応混合物を、その後、8 0 に冷却し、そして残存したモノマーを高真空下で蒸発させることによって除去した。無色ポリマー 2 7 . 5 g (5 5 %) を得た。

40

G P C : Mn = 4 8 1 0 0、Mw = 6 1 5 0 0、多分散性 = 1 . 2 8

【 0 1 3 5 】

実施例 C 4 : ニトロキシドを使用する実施例 A 2 + B P O からのスチレンの重合

スチレン 1 0 0 m l、ニトロキシド (実施例 2 から) 0 . 0 8 7 m o l / L および B P O 0 . 0 6 9 m o l / L を、アルゴン下で 6 時間 1 2 0 に加熱した。反応混合物を、その後、8 0 に冷却し、そして残存したモノマーを高真空下で蒸発させることによって除去した。無色ポリマー 3 5 g (3 5 %) を得た。

G P C : Mn = 6 2 0 0、Mw = 7 0 0 0、多分散性 = 1 . 1 3

【 0 1 3 6 】

実施例 C 5 : ニトロキシドを使用する実施例 A 2 6 + B P O からのスチレンの重合

50

スチレン 50 ml、ニトロキシド（実施例 26 から）0.087 mol/L および BPO 0.069 mol/L を、アルゴン下で 6 時間 130 に加熱した。反応混合物を、その後、80 に冷却し、そして残存したモノマーを高真空下で蒸発させることによって除去した。無色ポリマー 39 g（78%）を得た。

GPC: Mn = 9000、Mw = 10600、多分散性 = 1.18

【0137】

実施例 C6: ニトロキシドを使用する実施例 A26 + BPO からのスチレンの重合

スチレン 50 ml、ニトロキシド（実施例 26 から）0.0087 mol/L および BPO 0.0069 mol/L を、アルゴン下で 6 時間 130 に加熱した。反応混合物を、その後、80 に冷却し、そして残存したモノマーを高真空下で蒸発させることによって除去した。無色ポリマー 40 g（80%）を得た。

GPC: Mn = 50600、Mw = 72000、多分散性 = 1.43

【0138】

実施例 C7: スチレン/スチレン共重合

実施例 4 からのポリスチレン 5 ml およびスチレン 5 g を、アルゴン下で 6 時間 130 に加熱した。反応混合物を、その後、80 に冷却し、そして残存したモノマーを高真空下での蒸発によって除去した。無色ポリマーを得た。

GPC: Mn = 9500、Mw = 12000、多分散性 = 1.27

【0139】

実施例 C8: スチレン/n-ブチルアクリレート共重合

実施例 C4 からのポリスチレン 5 ml および n-ブチルアクリレート 5 g を、アルゴン下で 6 時間 130 に加熱した。反応混合物を、その後、80 に冷却し、そして残存したモノマーを高真空下での蒸発によって除去した。無色ポリマーを得た。

GPC: Mn = 8200、Mw = 9700、多分散性 = 1.18

10

20

フロントページの続き

(72)発明者 ペーター ネスパドバ
スイス国, マルリー 1723, ルート デス プラレテス エー 83

審査官 新留 素子

- (56)参考文献 特開昭60-089452(JP, A)
特公昭49-040557(JP, B1)
特開昭59-182826(JP, A)
特開昭51-143674(JP, A)
特開昭51-139841(JP, A)
特開昭52-005776(JP, A)
特公昭44-026182(JP, B1)
特開昭51-143673(JP, A)
仏国特許出願公開第01503149(FR, A1)
特公昭44-013945(JP, B1)
特公昭45-025294(JP, B1)
特公昭44-012142(JP, B1)
Macromolecules, 1995年, Vol.28, pp.8722-8728
Macromolecules, 1995年, Vol.28, 1841-1846
Zhurnal Strukturnoi Khimii, 1987年, Vol.28, No.5, pp.36-40
Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1972年, Vol.45, pp.636-638
Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya, 1973年, No.10, pp.2401-2402
Zhurnal Strukturnoi Khimii, 1970年, Vol.11, No.5, pp.854-858
Hwahak Konghak, 1973年, Vol.11, No.1, pp.15-22

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D

C08F

CAPLUS(STN)

REGISTRY(STN)