[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08F 4/00 (2006.01)
C07D 211/94 (2006.01)
C07D 241/08 (2006.01)
C07F 9/40 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580016626.0

[45] 授权公告日 2010 年 2 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 100586963C

[22] 申请日 2005.5.17
[21] 申请号 200580016626.0
[30] 优先权
[32] 2004.5.27 [33] EP [31] 04102337.5
[86] 国际申请 PCT/EP2005/052260 2005.5.17
[87] 国际公布 WO2005/118651 英 2005.12.15
[85] 进入国家阶段日期 2006.11.23
[73] 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司
地址 瑞士巴塞尔
[72] 发明人 P·内斯瓦德巴 A·克拉默
L·布格农
[56] 参考文献
JP2003268027A 2003.9.25
WO0102345A 2001.1.11
审查员 孙卓奇

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 关立新 范 赤

权利要求书 19 页 说明书 34 页

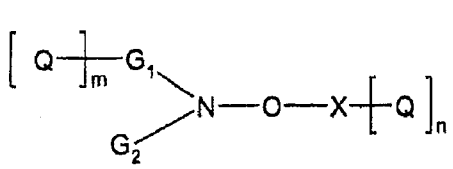
[54] 发明名称

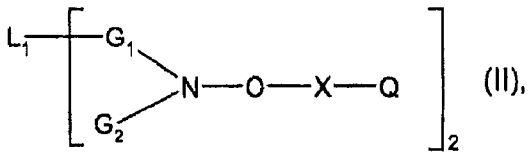
含有一个自由基聚合基团的烷氧基胺

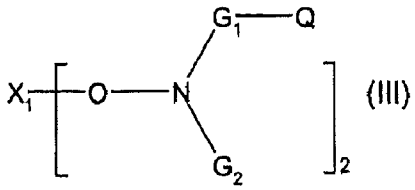
[57] 摘要

本发明涉及新颖的、含有一个可进行自由基聚合的烯键式不饱和基团的烷氧基胺引发剂/调节剂。该化合物可用于复杂聚合结构的制备。 本发明进一步涉及一种可聚合组合物以及包含该烷氧基胺引发剂/调节剂的聚合方法、由所述聚合方法获得的大分子引发剂以及用大分子引发剂进行聚合的方法。

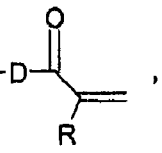
1. 一种化合物，具有式（I）、（II）或（III）

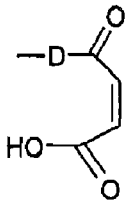

(I)，

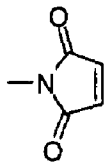

(II)，


(III)

其中 Q 是


，


或


其中

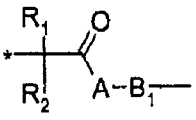
R 独立地是 H 或 C_1-C_4 烷基；

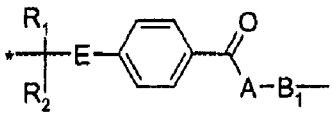
D 是 O 或 NR_3；

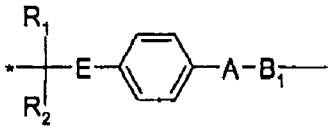
式（I）中的 m 和 n 独立地为数字 0 或 1，其中两者中至少有一个是 1；

如果式（I）中 m=0 和 n=1

则 X 是


，


或



其中

★ 表示基团在此处连接到氧原子上；

A 是 O 或 NR_3；

B_1 是链上插入或不插入 O 或 NR_3 基团的 C_1-C_{25} 亚烷基、环中含有或不含有 O 和或 NR_3 基团的 C_5-C_7 环亚烷基，两者均为未被取代的或被 C_1-C_8 烷氧基、卤素或一个-COO（C_1-C_{18} 烷基）基团取代的基团，或亚苯基；

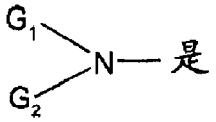
或者-A-B_1-直接是一个化学键；或

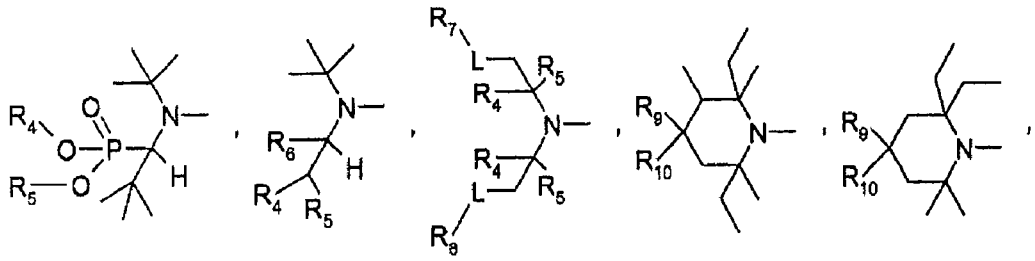
如果 A 是-O-且 D 是 NR_3，则 B_1 直接是一个化学键；或

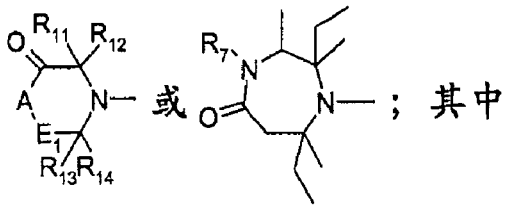
如果 A 是 NR_3 且 D 是 O 或 NR_3，则 B_1 直接是一个化学键；

E 直接是一个化学键或一个-C(O)-基团；

R_1、R_2 和 R_3 独立地是 H，未被取代的或被 C_1-C_8 烷氧基、卤素或一个-COO（C_1-C_{18} 烷基）基团取代的 C_1-C_{18} 烷基，未被取代的或被 C_1-C_8 烷氧基、卤素或一个-COO（C_1-C_{18} 烷基）基团取代的 C_5-C_7 环烷基，未被取代的或被 C_1-C_8 烷氧基、C_1-C_8 烷基、卤素或一个-COO（C_1-C_{18} 烷基）基团取代的苯基；

基团  是



 ；其中

A 如上面所定义；和

如果 A 是 O，则 E_1 是-CH_2-

如果 A 是 NR_3，则 E_1 是-C(O)-、-CH_2-或直接是一个化学键；

R_4、R_5、R_6 独立地是 C_1-C_{18} 烷基、C_5-C_7 环烷基，C_7-C_9 苯基烷基或苯基；

R_7、R_8 独立地是 H、C_1-C_{18} 烷基、C_5-C_7 环烷基，C_7-C_9 苯基烷基或 C_1-C_{18} 酰基；

L 直接是一个化学键、O 或 NR_7；

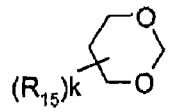
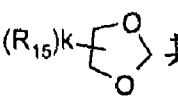
R_9、R_{10} 独立地是 H 或 C_1-C_{18} 烷氧基，或

如果 R_9 是 H，则 R_{10} 另外是 OH、-O-(C_1-C_{18})酰基、-NR_3-(C_1-C_{18})酰基

或 $N(R_3)_2$;

或

R_9 和 R_{10} 与同它们键合的 C 原子一起形成一个环状缩酮基团

 或  其中 k 是 0、1 或 2 且 R_{15} 是 C_1-C_{18} 烷基、

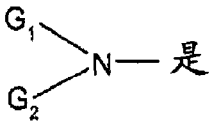
$-CH_2-OH$ 或 $-CH_2-O-(C_1-C_{18})$酰基; 或

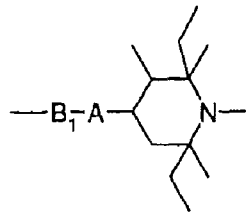
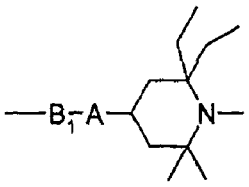
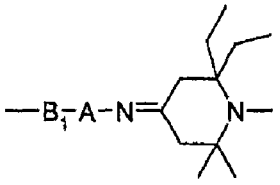
R_9 和 R_{10} 一起形成基团=O、或=N-A-R_7;

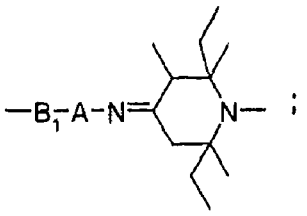
R_{11}、R_{12}、R_{13} 和 R_{14} 彼此独立地是 C_1-C_4 烷基;

如果式（I）中 m=1 和 n=1

则 X 如上面所定义;

基团  是

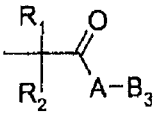
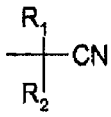
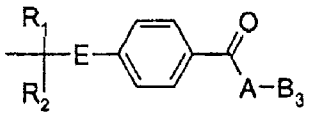
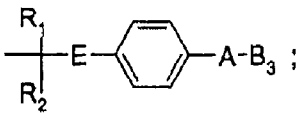
 ,  ,  或

 ;

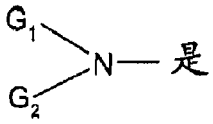
其中

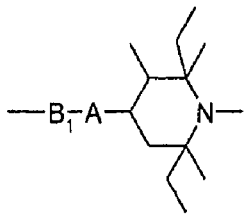
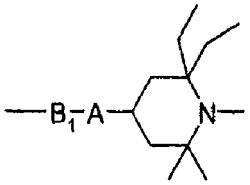
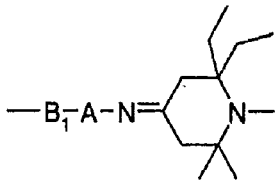
A 和 B_1 如上面所定义;

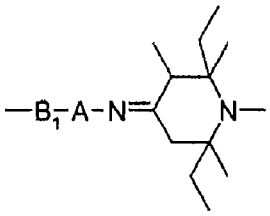
如果式（I）中 m=1 和 n=0

则 X 是 ，， 或 ；

其中 A 是 O、NR_3 或直接是一个化学键，且 E、R_1 和 R_2 如上面所定义；B_3 是 H、链上插入或不插入 O 或 NR_3 基团的 C_1-C_{25} 烷基、环中含有或不含有 O 和或 NR_3 基团的 C_5-C_7 环烷基，两者均为未被取代的或被 C_1-C_8 烷氧基、卤素或一个-COO（C_1-C_{18} 烷基）基团取代的基团，或 C_1-C_{18} 烷氧基或苯基；

基团  是

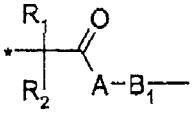
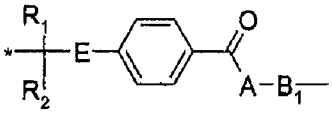
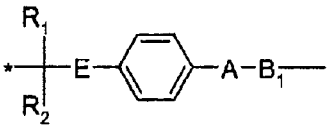
，， 或

；

其中

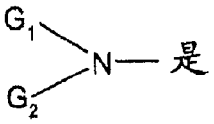
A 和 B_1 如上面所定义；

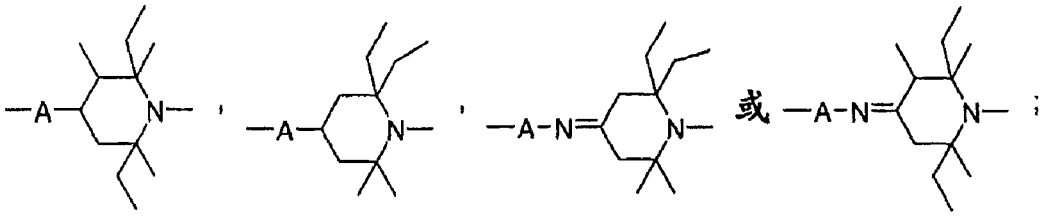
在式（II）中

X 是 ， 或 

其中

⋆ 表示 X 在此处连接到氧原子上，同时 A、B_1、E、R_1 和 R_2 如上面所定义；

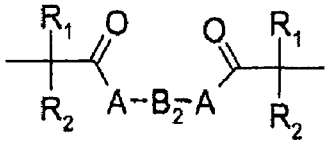
基团  是



其中 A 如上面所定义;

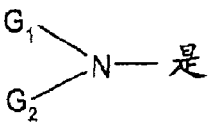
L_1 是由含有 2－18 个碳原子的脂肪族二元羧酸、芳族二元羧酸或脂肪族-芳族二元羧酸衍生得到的一个二价基团;

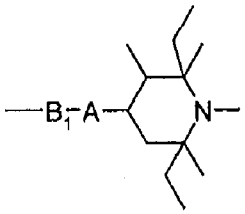
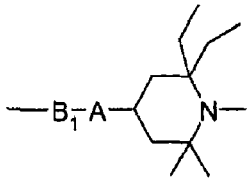
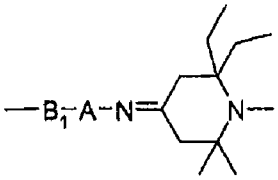
在式（III）中

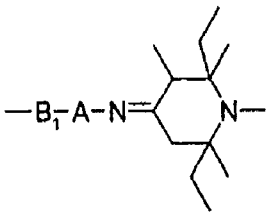
X_1 是基团 

其中 B_2 直接是一个化学键、链上插入或不插入 O 或 NR_3 基团的 C_1-C_{25} 亚烷基、环中含有或不含有 O 和或 NR_3 基团的 C_5-C_7 环亚烷基，两者均为未被取代的或被 C_1-C_8 烷氧基、卤素或一个-COO（C_1-C_{18} 烷基）基团取代的基团，或亚苯基，其中当 B_2 直接是一个化学键时，一个 A 是 O 且另一个 A 是 NR_3;

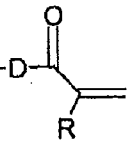
A、B_1、R_1 和 R_2 如上面所定义且

基团  是




或


。

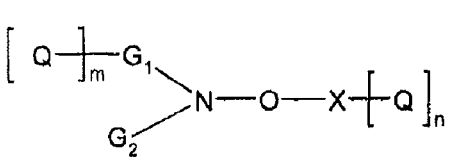
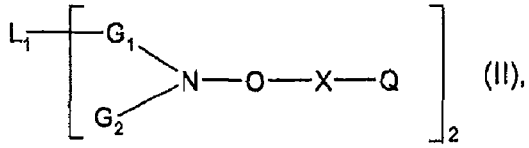
2. 根据权利要求 1 的化合物

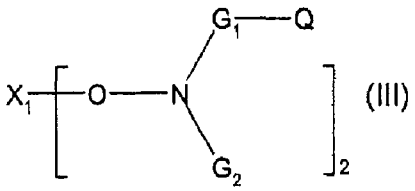
其中 Q 是 

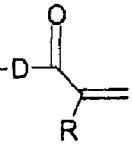
R 独立地是 H 或 C_1-C_4 烷基；和

D 是 O 或 NR_3。

3. 根据权利要求 1 的化合物


(I)，

(II)，


(III)

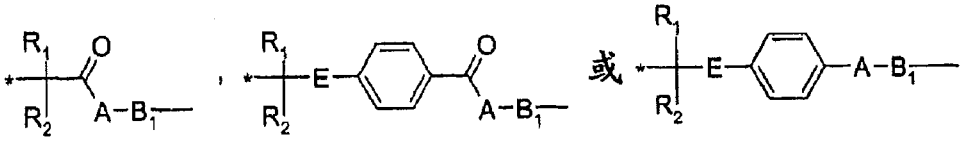
其中 Q 是 
其中

R 独立地是 H 或 C_1-C_4 烷基；

D 是 O 或 NR_3;

式（I）中的 m 和 n 独立地为数字 0 或 1，其中两者中至少有一个是 1;

如果式（I）中 m=0 和 n=1

则 X 是

其中

★ 表示基团在此处连接到氧原子上；

A 是 O 或 NR_3；

B_1 是链上插入或不插入 O 或 NR_3 基团的 C_1-C_{25} 亚烷基、环中含有或不含有 O 和或 NR_3 基团的 C_5-C_7 环亚烷基，两者均为未被取代的或被 C_1-C_8 烷氧基、卤素或一个-COO（C_1-C_{18} 烷基）基团取代的基团，或亚苯基；

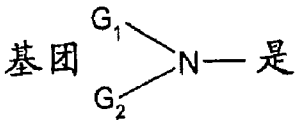
或者-A-B_1-直接是一个化学键；或

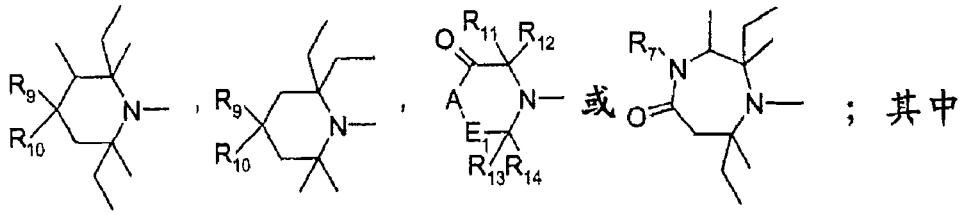
如果 A 是-O-且 D 是 NR_3，则 B_1 直接是一个化学键；或

如果 A 是 NR_3 且 D 是 O 或 NR_3，则 B_1 直接是一个化学键；

E 直接是一个化学键或一个-C(O)-基团；

R_1、R_2 和 R_3 独立地是 H，未被取代的或被 C_1-C_8 烷氧基、卤素或一个-COO（C_1-C_{18} 烷基）基团取代的 C_1-C_{18} 烷基，未被取代的或被 C_1-C_8 烷氧基、卤素或一个-COO（C_1-C_{18} 烷基）基团取代的 C_5-C_7 环烷基，未被取代的或被 C_1-C_8 烷氧基、C_1-C_8 烷基、卤素或一个-COO（C_1-C_{18} 烷基）基团取代的苯基；

基团是

；其中

A 如上面所定义；和

如果 A 是 O，则 E_1 是-CH_2-

如果 A 是 NR_3，则 E_1 是-C(O)-、-CH_2-或直接是一个化学键；

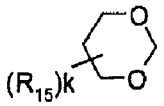
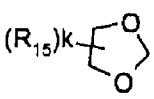
R_7是H、C_1-C_{18}烷基、C_5-C_7环烷基，C_7-C_9苯基烷基或C_1-C_{18}酰基；

R_9、R_{10}独立地是H或C_1-C_{18}烷氧基，或

如果R_9是H，则R_{10}另外是OH、-O-(C_1-C_{18})酰基、-NR_3-(C_1-C_{18})酰基或$N(R_3)_2$；

或

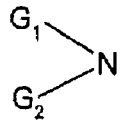
R_9和R_{10}与同它们键合的C原子一起形成一个环状缩酮基团

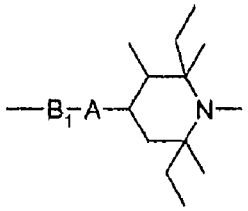
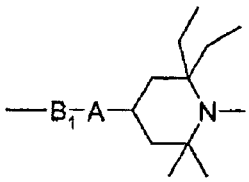
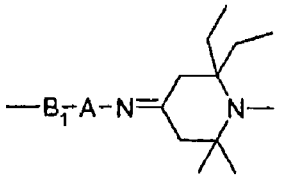
 或  其中k是0、1或2且R_{15}是C_1-C_{18}烷基、-CH_2-OH或-CH_2-O-(C_1-C_{18})酰基；或

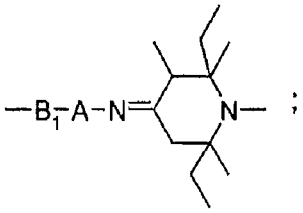
R_9和R_{10}一起形成基团=O、或=N-A-R_7；

如果式（I）中 m=1 和 n=1

则X如上面所定义；

基团  是

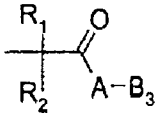
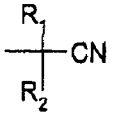
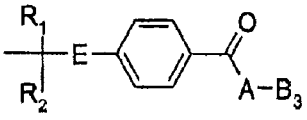
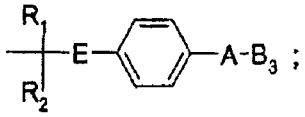
 ，  ，  或

 ；

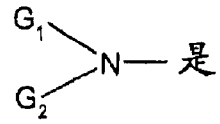
其中

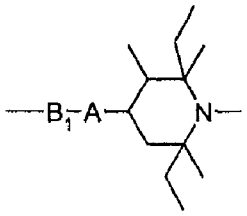
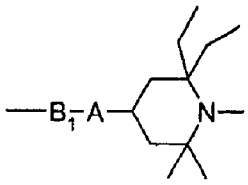
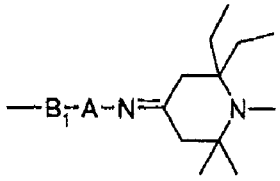
A和B_1如上面所定义；

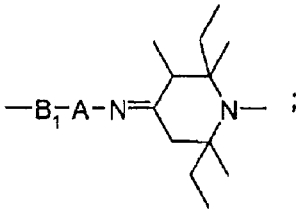
如果式（I）中 m=1 和 n=0

则X是  ，  ，  或  ；

其中 A 是 O、NR_3 或直接是一个化学键，且 E、R_1 和 R_2 如上面所定义；B_3 是 H、链上插入或不插入 O 或 NR_3 基团的 C_1-C_{25} 烷基、环中含有或不含有 O 和或 NR_3 基团的 C_5-C_7 环烷基，两者均为未被取代的或被 C_1-C_8 烷氧基、卤素或一个-COO（C_1-C_{18} 烷基）基团取代的基团，或 C_1-C_{18} 烷氧基或苯基；

基团  是

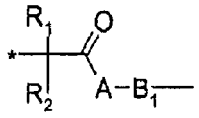
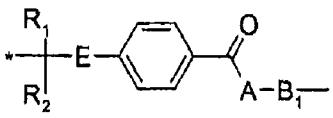
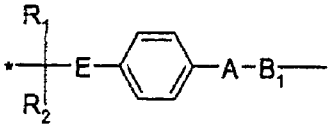

，

，

或


；

其中

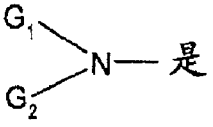
A 和 B_1 如上面所定义；

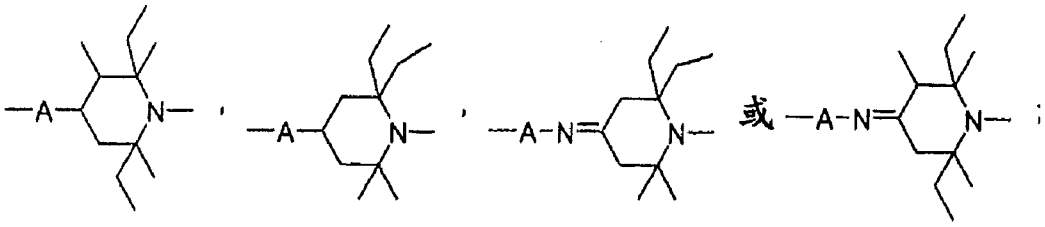
在式（II）中

X 是 
，

或


其中

★ 表示 X 在此处连接到氧原子上，同时 A、B_1、E、R_1 和 R_2 如上面所定义；

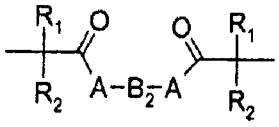
基团  是



其中 A 如上面所定义；

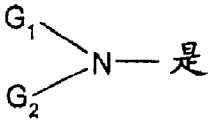
L_1 是由含有 2－18 个碳原子的脂肪族二元羧酸、芳族二元羧酸或脂肪族-芳族二元羧酸衍生得到的一个二价基团；

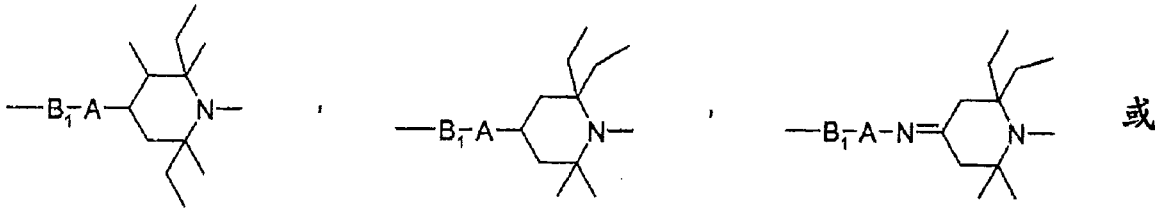
在式（III）中

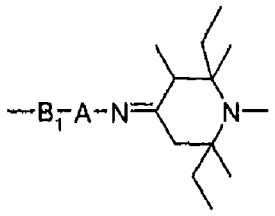
X_1 是基团 

其中 B_2 直接是一个化学键、链上插入或不插入 O 或 NR_3 基团的 C_1-C_{25} 亚烷基、环中含有或不含有 O 和或 NR_3 基团的 C_5-C_7 环亚烷基，两者均为未被取代的或被 C_1-C_8 烷氧基、卤素或一个-COO（C_1-C_{18} 烷基）基团取代的基团，或亚苯基，其中当 B_2 直接是一个化学键时，一个 A 是 O 且另一个 A 是 NR_3；

A、B_1、R_1 和 R_2 如上面所定义且

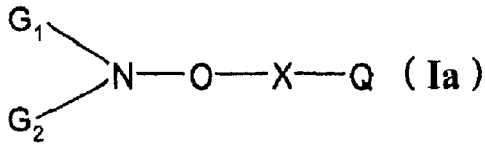
基团  是



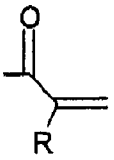
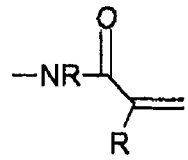


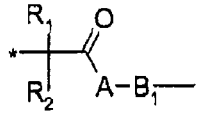
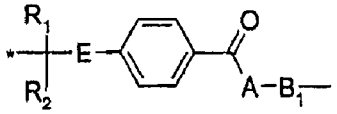
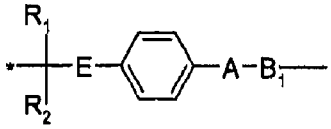
。

4. 根据权利要求 1 的化合物，具有式（Ia）



（Ia）其中

Q 是  ， 其中 R 独立地是 H 或 C_1-C_4 烷基；

X 是  ， 或 

其中

★ 表示 X 在此处连接到氧原子上；

A 是 O 或 NR_3；

B_1 是链上插入或不插入 O 或 NR_3 基团的 C_1-C_{25} 亚烷基、环中含有或不含有 O 和或 NR_3 基团的 C_5-C_7 环亚烷基，两者均为未被取代的或被 C_1-C_8 烷氧基、卤素或一个-COO（C_1-C_{18} 烷基）基团取代的基团，或亚苯基；

或者-A-B_1-直接是一个化学键；或

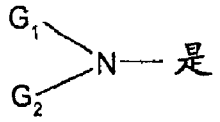
如果 A 是-O-且 D 是 NR_3，则 B_1 直接是一个化学键；或

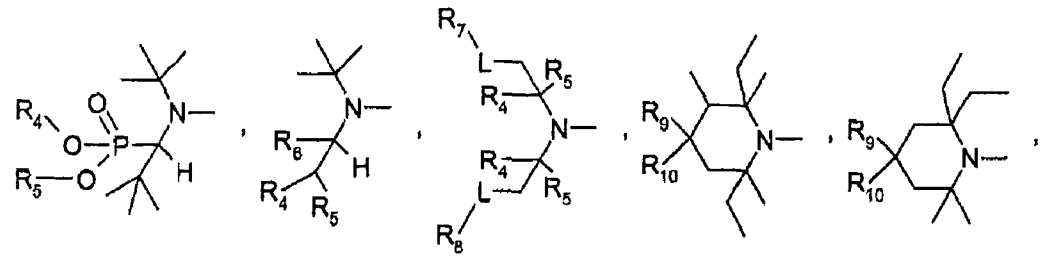
如果 A 是 NR_3 且 D 是 O 或 NR_3，则 B_1 直接是一个化学键；

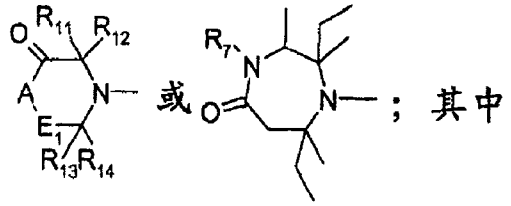
E 直接是一个化学键；

R_1、R_2 是 H 或 CH_3；

R_3 是 H、C_1-C_{18} 烷基、C_5-C_6 环烷基或苯基；

基团  是



 ；其中

A 如上面所定义；和

如果 A 是 O，则 E_1 是-CH_2-

如果 A 是 NR_3，则 E_1 是-C(O)-、-CH_2-或直接是一个化学键；

R_4、R_5 是甲基；

R_7、R_8 独立地是 H、C_1-C_{18} 烷基、C_5-C_7 环烷基、苄基或 C_1-C_{18} 酰基；

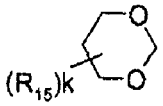
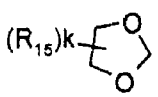
L 直接是一个化学键、O 或 NR_7；

R_9、R_{10} 独立地是 H 或 C_1-C_{18} 烷氧基，或

如果 R_9 是 H，则 R_{10} 另外是 OH、-O-(C_1-C_{18})酰基、-NR_3-(C_1-C_{18})酰基或 $N(R_3)_2$；

或

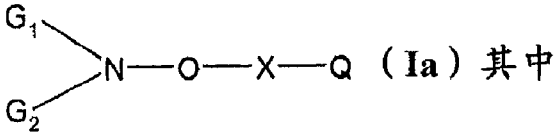
R_9 和 R_{10} 与同它们键合的 C 原子一起形成一个环状缩酮基团

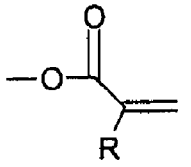
 或  其中 k 是 0、1 或 2 且 R_{15} 是 C_1-C_{18} 烷基、-CH_2-OH 或-CH_2-O-(C_1-C_{18})酰基；或

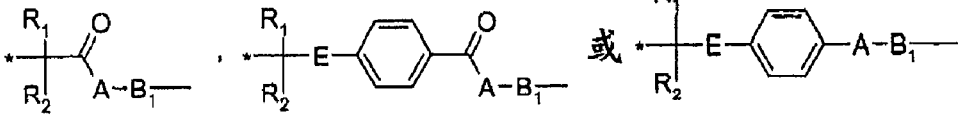
R_9 和 R_{10} 一起形成基团=O、或=N-A-R_7；

R_{11}、R_{12}、R_{13} 和 R_{14} 彼此独立地是 C_1-C_4 烷基。

5. 根据权利要求 4 的化合物，具有式（Ia）


（Ia）其中

Q 是  其中 R 是 H 或 C_1-C_4 烷基；

X 是 

其中

★ 表示 X 在此处连接到氧原子上；

A 是 O 或 NR_3；

B_1 是链上插入或不插入 O 或 NR_3 基团的 C_1-C_{25} 亚烷基、环中含有或不含有 O 和或 NR_3 基团的 C_5-C_7 环亚烷基，两者均为未被取代的或被 C_1-C_8 烷氧基、卤素或一个-COO（C_1-C_{18} 烷基）基团取代的基团，或亚苯基；

或者-A-B_1-直接是一个化学键；或

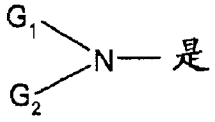
如果 A 是-O-且 D 是 NR_3，则 B_1 直接是一个化学键；或

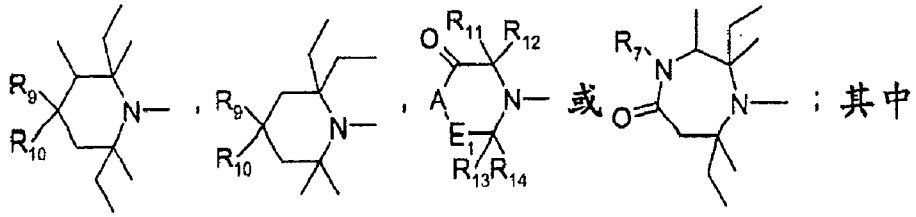
如果 A 是 NR_3 且 D 是 O 或 NR_3，则 B_1 直接是一个化学键；

E 直接是一个化学键；

R_1、R_2 是 H 或 CH_3；

R_3 是 H、C_1-C_{18} 烷基、C_5-C_6 环烷基或苯基；

基团  是

 ；其中

A 如上面所定义；和

如果 A 是 O，则 E_1 是-CH_2-

如果 A 是 NR_3，则 E_1 是-C(O)-、-CH_2-或直接是一个化学键；

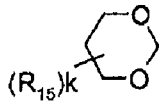
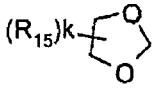
R_7 是 H、C_1-C_{18} 烷基、C_5-C_7 环烷基、苄基或 C_1-C_{18} 酰基；

R_9、R_{10} 独立地是 H 或 C_1-C_{18} 烷氧基，或

如果 R_9 是 H，则 R_{10} 另外是 OH、-O-(C_1-C_{18})酰基、-NR_3-(C_1-C_{18})酰基或 $N(R_3)_2$；

或

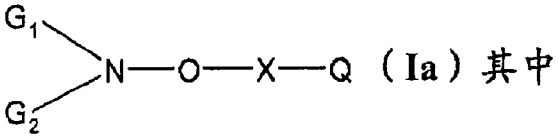
R_9 和 R_{10} 与同它们键合的 C 原子一起形成一个环状缩酮基团

 或  其中 k 是 0、1 或 2 且 R_{15} 是 C_1-C_{18} 烷基、-CH_2-OH 或-CH_2-O-(C_1-C_{18})酰基；或

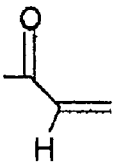
R_9 和 R_{10} 一起形成基团=O、或=N-O-R_7；

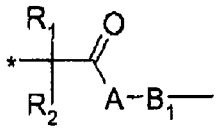
R_{11}、R_{12}、R_{13} 和 R_{14} 彼此独立地是 C_1-C_4 烷基。

6. 根据权利要求 5 的化合物，具有式（Ia）



（Ia）其中

Q 是 ；

X 是 

其中

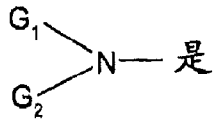
★ 表示 X 在此处连接到氧原子上；

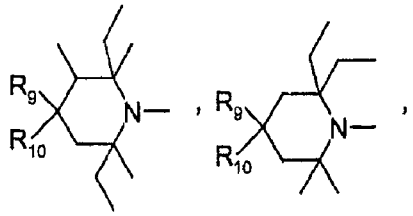
A 是 O 或 NR_3；

B_1 是 C_1-C_{18} 亚烷基、或亚苯基；

R_1、R_2 是 H 或 CH_3；

R_3是H、C_1-C_4烷基或苯基；

基团  是

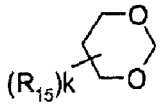
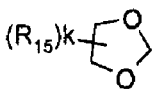


R_9、R_{10}独立地是H或C_1-C_{18}烷氧基，或

如果R_9是H，则R_{10}另外是OH、-O-(C_1-C_{18})酰基、-NR_3-(C_1-C_{18})酰基或$N(R_3)_2$；

或

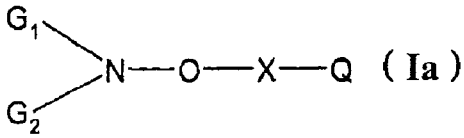
R_9和R_{10}与同它们键合的C原子一起形成一个环状缩酮基团

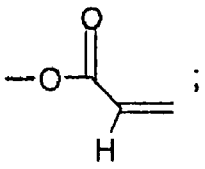
 或  其中k是0、1或2且R_{15}是C_1-C_{18}烷基、-CH_2-OH或-CH_2-O-(C_1-C_{18})酰基；或

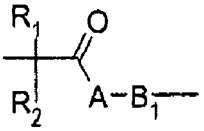
R_9和R_{10}一起形成基团=O、或=N-O-R_7；

R_{11}、R_{12}、R_{13}和R_{14}彼此独立地是C_1-C_4烷基。

7. 根据权利要求6的化合物，具有式（Ia）

 （Ia）其中

Q是  ；

X是 

其中

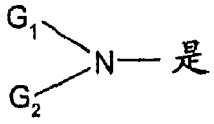
★ 表示 X 在此处连接到氧原子上；

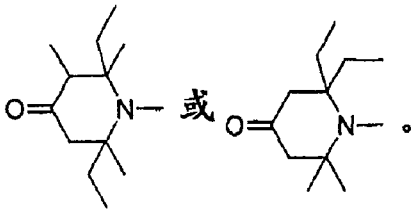
A 是 O 或 NR_3；

B_1 是 C_1-C_{18} 亚烷基、或亚苯基；

R_1、R_2 是 H 或 CH_3；

R_3 是 H、C_1-C_4 烷基或苯基；

基团  是

 。

8. 根据权利要求 1 的化合物，它是

a）丙烯酸 2-[2-（2,6-二乙基-4-羟基-2,3,6-三甲基-哌啶-1-基氧）-丙酰基氧]-乙酯

b）丙烯酸 2-[2-（2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-4-氧代-哌啶-1-基氧）-丙酰基氧]-乙酯

c）丙烯酸 2-[2-（2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-4-氧代-哌啶-1-基氧）-2-甲基-丙酰基氨基]-乙酯

d）丙烯酸 1-（1-{6-[2-（4-丙烯酰基氧-2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-哌啶-1-基氧）-丙酰基氨基]-己基氨基甲酰基}-乙氧基）-2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-哌啶-4-基酯

e）2-甲基-丙烯酸 2-[2-（2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-4-氧代-哌啶-1-基氧）-丙酰基氨基]-乙酯

f）丙烯酸 2-[2-（4-叔丁基-2,2-二乙基-6,6-二甲基-3-氧代-哌嗪-1-基氧）-丙酰基氨基]-乙酯

g）丙烯酸 2-（2-{N-叔丁基-N-[1-（二乙氧基-磷酰基）-2,2-二甲基-丙基]-氨基氧}-丙酰基氨基]-乙酯

h）丙烯酸 2-[2-（4-丙烯酰基氧-2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-哌啶-1-基氧）

-丙酰基氨基]-乙酯

i）对苯二酸二-{1-[1-（2-丙烯酰基氧-乙基氨基甲酰基）-乙氧基]-2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-哌啶-4-基}酯

j）2-甲基-丙烯酸 2-[2-（2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-4-氧代-哌啶-1-基氧）-丙酰基氧]-乙酯

k）2-甲基-丙烯酸-1-[1-（2-丙烯酰基氧-乙氧基羰基）-乙氧基]-2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-哌啶-4-基酯

l）丙烯酸 2-[2-（4-丙烯酰基氧-2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-哌啶-1-基氧）-丙酰基氧]-乙酯

m）丙烯酸 2-{（2-丙烯酰基氧-乙基）-[2-（2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-4-氧代-哌啶-1-基氧）-丙酰基]-氨基}乙酯。

9. 一种可聚合组合物，包括

a）至少一种烯键式不饱和单体；

b）一种自由基聚合引发剂；和

c）一种权利要求 1 的化合物，其具有式（I）、（II）或（III）。

10. 根据权利要求 9 的可聚合组合物，其中烯键式不饱和单体选自乙烯、丙烯、正丁烯、异丁烯、苯乙烯、共轭二烯、丙烯醛、醋酸乙烯酯、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基咪唑、马来酸酐、（烷基）丙烯酸酐、（烷基）丙烯酸盐、（烷基）丙烯酸酯、（烷基）丙烯腈、（烷基）丙烯酰胺、乙烯基卤化物或亚乙烯基卤化物。

11. 根据权利要求 10 的可聚合组合物，其中烯键式不饱和单体是通式为 $CH_2=C(R_a)-(C=Z)-R_b$ 的化合物，其中 Z 是 O 或 S；

R_a 是氢或 C_1-C_4 烷基；

R_b 是 NH_2、$O^-(Me^+)$、缩水甘油基、未被取代的 C_1-C_{18} 烷氧基、插入至少一个 N 和／或 O 原子的 C_2-C_{100} 烷氧基、或羟基取代的 C_1-C_{18} 烷氧基、未被取代的 C_1-C_{18} 烷基氨基、二（C_1-C_{18} 烷基）氨基、羟基取代的 C_1-C_{18} 烷基氨基或羟基取代的二（C_1-C_{18} 烷基）氨基、$-O-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$ 或 $-O-CH_2-CH_2-N^+H(CH_3)_2\ An^-$；

An^- 是一个单价有机或无机酸的阴离子；

Me 是一个单价金属原子或铵离子。

12. 根据权利要求 9 的可聚合组合物，其中自由基聚合引发剂是偶氮化合物、过氧化物、过酸酯或氢过氧化物。

13. 一种由至少一种烯键式不饱和单体或齐聚物，通过自由基聚合制备嵌段、无规或接枝聚合物的方法，包括在下列组分的存在下使单体或单体／齐聚物进行聚合反应：

a）一种自由基引发剂；和

b）权利要求 1 的一种化合物，其具有式（I）、（II）或（III）。

14. 根据权利要求 13 的方法，其中聚合反应用加热或从微波到γ-辐射的电磁辐照来实施。

15. 根据权利要求 13 的方法，其中聚合反应在加热下进行并在 0－160°C 下发生。

16. 根据权利要求 13 的方法，其中组分 b）的量按所有烯键式不饱和化合物的总重量计为 1－100 重量％。

17. 一种可根据权利要求 13 的方法获得的聚合物大分子引发剂。

18. 采用可控自由基聚合制备梳形、星形、锥形或树枝形聚合物的方法，包括在权利要求 13 方法可获得的聚合物大分子引发剂存在下，使至少一种烯键式不饱和单体发生聚合反应。

19. 根据权利要求 18 的方法，其中聚合反应在加热下进行并在 80－160°C 下发生。

20. 可根据权利要求 13 的方法获得的聚合物大分子引发剂作为烯键式不饱和单体自由基聚合引发剂的用途。

含有一个自由基聚合基团的烷氧基胺

本发明涉及新颖的、含有一个可进行自由基聚合的烯键式不饱和基团的烷氧基胺引发剂／调节剂。该化合物可用于复杂聚合结构的制备。本发明进一步涉及一种可聚合组合物以及包含该烷氧基胺引发剂／调节剂的聚合方法、由所述聚合方法获得的大分子引发剂以及用大分子引发剂进行聚合的方法。

过去几年中，学院和工业研究的目标一直集中于氮氧调控的自由基聚合（NMP）。例如 Hhawker 等人在 J. Am. Chem. Soc. 2003，125，3831-3838 中描述了氮氧调控自由基聚合在设计接枝聚合物的纳米级特性时的应用。JP2003 268027 描述了一种聚合烷氧基胺引发剂在制备嵌段或接枝聚合物时的应用。

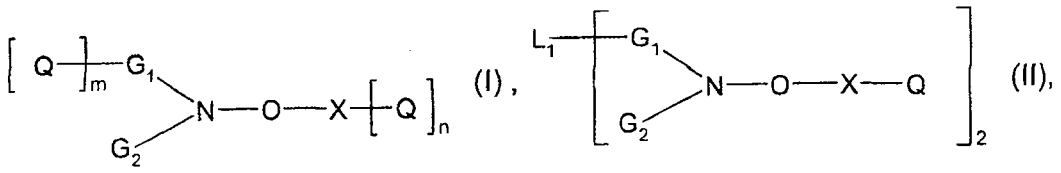
NMP 中的控制是由于氮氧化合物对增长自由基的可逆封端包覆形成了所谓的休眠物种。最近，Haxker CJ、Bosman AW，Harth E 在 Chem. Rev. 101：3661（2001）上对该领域情况进行了评述。最早被广泛应用且容易获得的 2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧化物（TEMPO）在苯乙烯和其衍生物中的应用相当好，但它在其它单体如丙烯酸酯的可控聚合中的应用却不能令人满意。最近开发出的环状氮氧化物或由高空间位阻的哌嗪酮、哌啶或 7 元、8 元二氮杂酮制得的相关烷氧基胺可以得到非常好的结果，如 Marque S、Sobek J、Fischer H、Kramer A、Nesvadba P、Wunderlich W 在 Macromolecules 36：3440（2003）中所描述的。其它类的氮氧化物有二氧硫代偶氮环烷烃（dioxathiazocane）或偶氮酮（azopanone）和偶氮环酮（azocanone）。另一方面，用开链 β-氢负离子（hydrido）氮氧化物如 N-叔丁基-1-二乙基二氧磷基-2,2-二甲基丙基氮氧化物、N-叔丁基-异丙基苯基甲基氮氧化物和相关的烷氧基胺可使宽范围的单体如苯乙烯、丙烯酸酯、丙烯酰胺、丙烯腈、1,3-二烯或马来酸酐成功地进行 NMP，同时，用二叔丁基氮氧化物（DTBN）可使较小范围的单体进行 NMP。

除了简单均聚物的制备以外，更复杂的聚合结构的合成引起人们更大的兴趣。大量实例已被描述。例如，WO 01／02345 和 WO 03／004471 公开了基于聚烷基哌啶、聚烷基哌嗪酮和聚烷基吗啉酮的多官

能烷氧基胺，以及它们在制备复杂聚合结构如星形聚合物方面的应用。

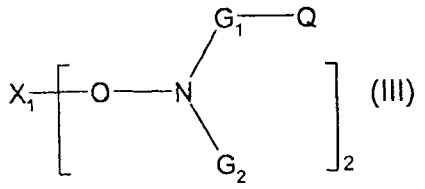
然而，仍然需要新的、容易获得的烷氧基引发剂用于由宽范围的单体如苯乙烯类、丙烯酸类、甲基丙烯酸类和二烯类单体制备复杂的聚合结构。本发明提供了带有例如丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团的烷氧基胺。利用这类基团的常规聚合或共聚合反应可制备出用于生产复杂聚合结构例如嵌段（共）聚合物、梳形（共）聚合物、星形（共）聚合物、树枝形（共）聚合物或超支链型（共）聚合物的大分子引发剂。

本发明另一方面涉及式（I）、（II）或（III）化合物



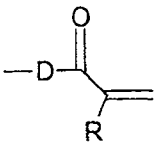
(I),

(II),

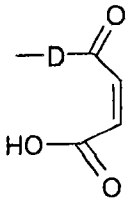


(III)

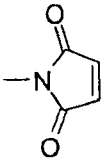
其中 Q 是



，



或



其中

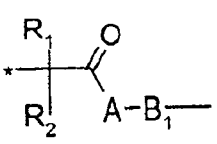
R 独立地是 H 或 C_1-C_4烷基；

D 是 O 或 NR_3；

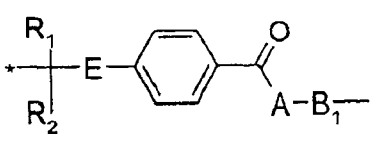
式（I）中的 m 和 n 独立地为数字 0 或 1，其中两者中至少有一个是 1；

如果式（I）中 m=0 和 n=1

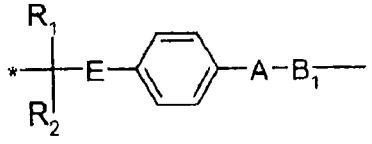
则 X 是



，



或



其中

★ 表示基团在此处连接到氧原子上；

A 是 O 或 NR_3；

B_1 是链上可插入 O 或 NR_3 基团的 C_1-C_{25} 亚烷基、环中可含有 O 和或 NR_3 基团的 C_5-C_7 环亚烷基，两者均为未被取代的或被 C_1-C_8 烷氧基、卤素或一个-COO（C_1-C_{18} 烷基）基团取代的基团，或亚苯基；

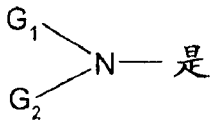
另外-A-B_1-可直接是一个化学键；或

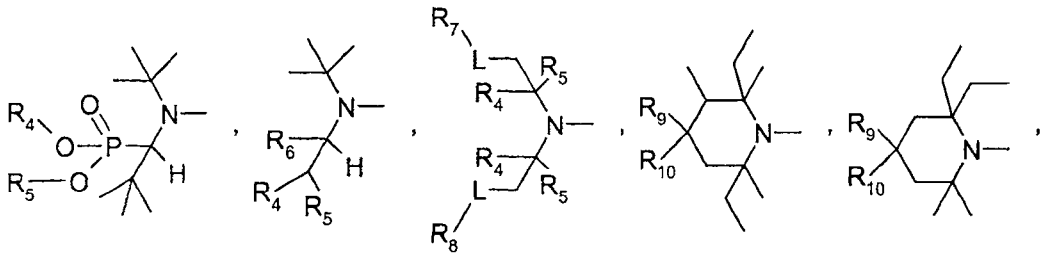
如果 A 是-O-且 D 是 NR_3，则 B_1 可直接是一个化学键；或

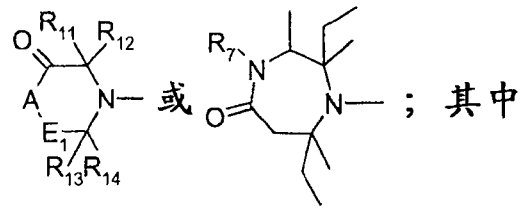
如果 A 是 NR_3 且 D 是 O 或 NR_3，则 B_1 可直接是一个化学键；

E 直接是一个化学键或一个-C(O)-基团；

R_1、R_2 和 R_3 独立地是 H，未被取代的或被 C_1-C_8 烷氧基、卤素或一个-COO（C_1-C_{18} 烷基）基团取代的 C_1-C_{18} 烷基，未被取代的或被 C_1-C_8 烷氧基、卤素或一个-COO（C_1-C_{18} 烷基）基团取代的 C_5-C_7 环烷基，未被取代的或被 C_1-C_8 烷氧基、C_1-C_8 烷基、卤素或一个-COO（C_1-C_{18} 烷基）基团取代的苯基；

基团  是



 ；其中

A 如上面所定义；和

如果 A 是 O，则 E_1 是-CH_2-

如果 A 是 NR_3，则 E_1 是-C(O)-、-CH_2-或直接是一个化学键；

R_4、R_5、R_6独立地是C_1-C_{18}烷基、C_5-C_7环烷基，C_7-C_9苯基烷基或苯基；

R_7、R_8独立地是H、C_1-C_{18}烷基、C_5-C_7环烷基，C_7-C_9苯基烷基或C_1-C_{18}酰基；

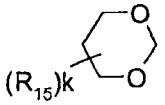
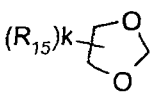
L直接是一个化学键、O或NR_7；

R_9、R_{10}独立地是H或C_1-C_{18}烷氧基，

如果R_9是H，则R_{10}另外是OH、-O-(C_1-C_{18})酰基、-NR_3-(C_1-C_{18})酰基或$N(R_3)_2$；

或

R_9和R_{10}与同它们键合的C原子一起形成一个环状缩酮基团

 或  其中k是0、1或2且R_{15}是C_1-C_{18}烷基、-CH_2-OH

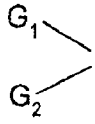
或-CH_2-O-(C_1-C_{18})酰基；或

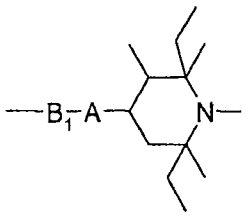
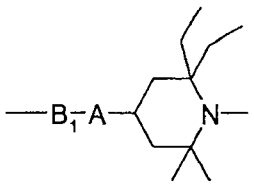
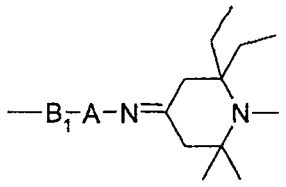
R_9和R_{10}一起形成基团=O、或=N-A-R_7；

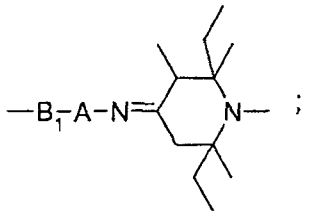
R_{11}、R_{12}、R_{13}和R_{14}彼此独立地是C_1-C_4烷基；

如果式（I）中m=1和n=1

则X如上面所定义；

基团  是

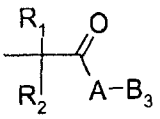
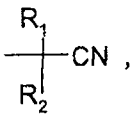
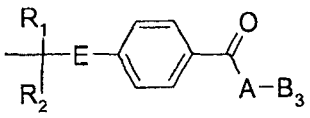
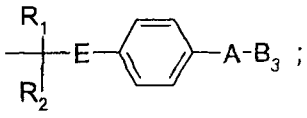
 ，  ，  或

 ；

其中

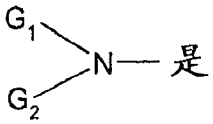
A 和 B_1 如上面所定义；

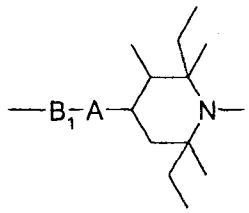
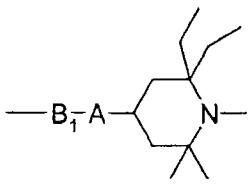
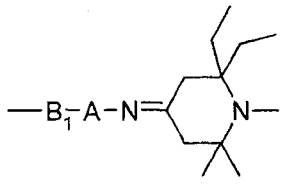
如果式（I）中 m=1 和 n=0

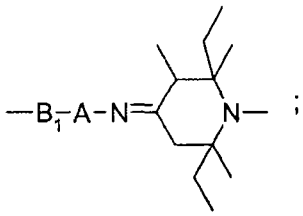
则 X 是 ，， 或 ；

其中 A 是 O、NR_3 或直接是一个化学键，且 E、R_1 和 R_2 如上面所定义；

B_3 是 H、链上可插入 O 或 NR_3 基团的 C_1-C_{25} 烷基、环中可含有 O 和或 NR_3 基团的 C_5-C_7 环烷基，两者均为未被取代的或被 C_1-C_8 烷氧基、卤素或一个-COO（C_1-C_{18} 烷基）基团取代的基团，或 C_1-C_{18} 烷氧基或苯基；

基团  是

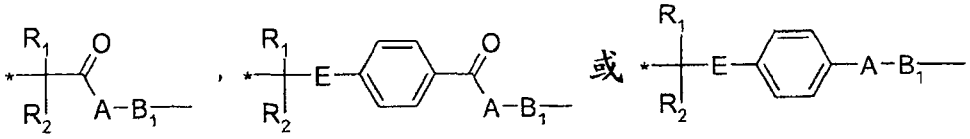
，， 或

；

其中

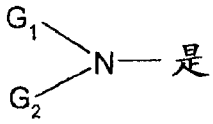
A 和 B_1 如上面所定义；

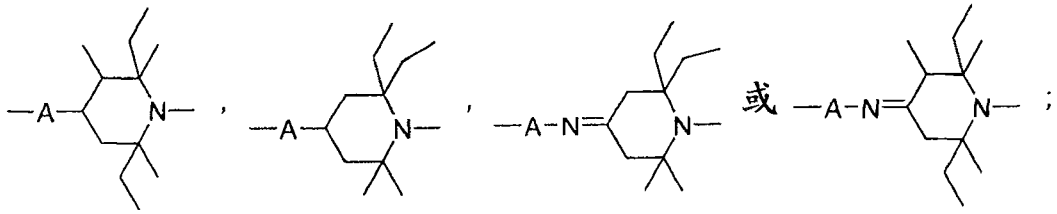
在式（II）中

X 是  ，

其中

★ 表示 X 在此处连接到氧原子上，同时 A、B_1、E、R_1 和 R_2 如上面所定义；

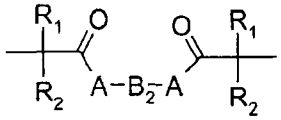
基团  是

 ；

其中 A 如上面所定义；

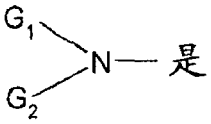
L_1 是由含有 2－18 个碳原子的脂肪族二元羧酸、芳族二元羧酸或脂肪族-芳族二元羧酸衍生得到的一个二价基团；

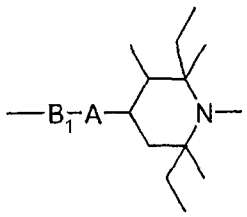
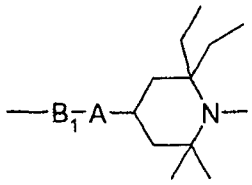
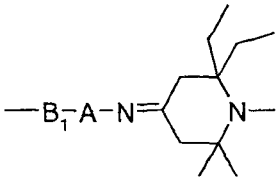
在式（III）中

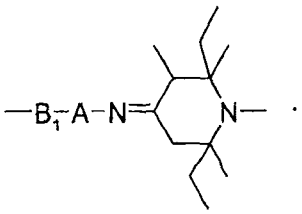
X_1 是基团 

其中 B_2 直接是一个化学键、链上可插入 O 或 NR_3 基团的 C_1-C_{25} 亚烷基、环中可含有 O 和或 NR_3 基团的 C_5-C_7 环亚烷基，两者均为未被取代的或被 C_1-C_8 烷氧基、卤素或一个-COO（C_1-C_{18} 烷基）基团取代的基团，或亚苯基，其中当 B_2 直接是一个化学键时，一个 A 是 O 且另一个 A 是 NR_3；

A、B_1、R_1 和 R_2 如上面所定义且

基团  是


，

，

或


。

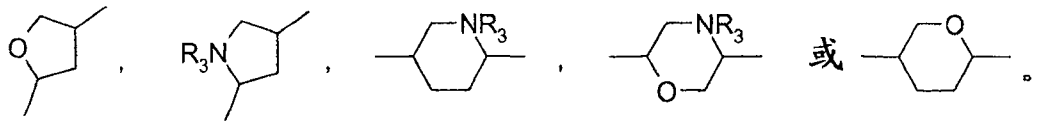
C_1-C_{18} 烷基是一个支化或非支化的自由基如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、2-乙基丁基、正戊基、异戊基、1-甲基戊基、1,3-二甲基丁基、正己基、1-甲基己基、正庚基、异庚基、1,1,3,3-四甲基丁基、1-甲基庚基、3-甲基庚基、正辛基、2-乙基己基、1,1,3-三甲基己基、1,1,3,3-四甲基戊基、壬基、癸基、十一烷基、1-甲基十一烷基、十二烷基、1,1,3,3,5,5-六甲基己基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基或十八烷基。

C_1-C_{25} 亚烷基是一个支化或非支化的自由基如亚甲基、亚乙基、亚丙基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基、七亚甲基、八亚甲基、十亚甲基、十二亚甲基、十八亚甲基或二十亚甲基。优选 C_1-C_{12} 亚烷基，特别优选 C_1-C_8 亚烷基。

链上可插入 O 或 NR_3 基团的 C_1-C_{25} 亚烷基例如有-CH_2-O-CH_2-、-CH_2-NH-CH_2-、-CH_2-N(CH_3)-CH_2-、-CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_2-、-CH_2-(O-CH_2CH_2-)$_2$O-CH_2-、-CH_2-(O-CH_2CH_2-)$_3$O-CH_2-或-CH_2-(O-CH_2CH_2-)$_4$O-CH_2-。

C_5-C_7 环亚烷基是一个含有 2 个自由化合价和至少一个环单元的饱和烃，典型的有环亚戊基、环亚己基或环亚庚基。优选环亚己基。

环中含有 O 和／或 NR_3 基团的 C_5-C_7 环亚烷基，例如有下述基团



碳原子数达 8 的烷氧基是一个支化或非支化的自由基如甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、戊氧基、异戊氧基、己氧基、庚氧基或辛氧基。

卤素主要是氯、溴或碘。优选氯。

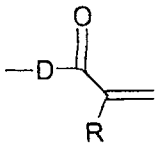
C_5-C_7环烷基有环戊基、环己基或环庚基。

C_7-C_9苯基烷基可以是未被取代的或苯基部分被 1－3 个 C_1-C_4烷基取代，主要有苄基、α-甲基苄基、α,α-二甲基苄基、2-苯基乙基、2-甲基苄基、3-甲基苄基、4-甲基苄基、2,4-甲基苄基、2,6-甲基苄基或4-叔丁基苄基。优选苄基。

C_1-C_{18}酰基例如有苯甲酰基或 C_1-C_{18}烷酰基。碳原子数达 18 的烷酰基是一个支化或非支化的自由基，主要有甲酰基、乙酰基、丙酰基、丁酰基、戊酰基、己酰基、庚酰基、辛酰基、壬酰基、癸酰基、十一烷酰基、十二烷酰基、十三烷酰基、十四烷酰基、十五烷酰基、十六烷酰基、十七烷酰基或十八烷酰基。优选碳原子数为 2－12，例如 2－6 的烷酰基。特别优选乙酰基。

由含有 2－18 个碳原子的脂肪族二元羧酸衍生得到的二价基团有，例如衍生自草酸、丙二酸、二甲基丙二酸、琥珀酸、庚二酸、己二酸、三甲基己二酸、癸二酸、壬二酸和二聚酸（不饱和脂肪族羧酸如十八烯酸的二聚产物）、烷基化丙二酸和琥珀酸如十八烷基琥珀酸。

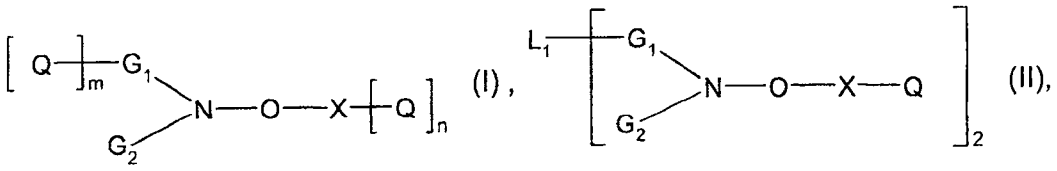
由含有 2－18 个碳原子的脂肪族二元羧酸衍生得到的二价基团有，例如衍生自对苯二酸、异酞酸、邻苯二甲酸、和 1,3-、1,4-、2,6-或 2,7-萘二羧酸、4,4'-二苯基二羧酸、4,4'-二苯基砜二羧酸、4,4'-二苯甲酮二羧酸、1,1,3-三甲基-5-羧基-3-（对羧基苯基）二氢化茚、4,4'-二苯基醚二羧酸、二-对-（羧基苯基）甲烷或二-对-（羧基苯基）乙烷。例如式（I）、（II）或（III）化合物中

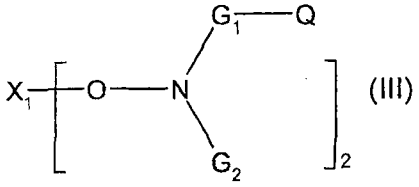
Q 是  其中

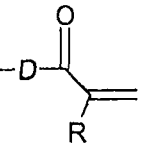
R 独立地是 H 或 C_1-C_4 烷基；

D 是 O 或 NR_3。

在一个特定的实施方案中，化合物为下式的（I）、（II）或（III）





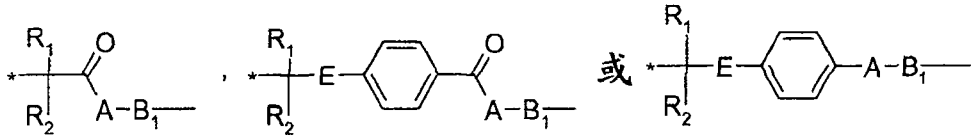
其中 Q 是  其中

R 独立地是 H 或 C_1-C_4 烷基；

D 是 O 或 NR_3；

式（I）中的 m 和 n 独立地为数字 0 或 1，其中两者中至少有一个是 1；

如果式（I）中 m=0 和 n=1

则 X 是 

其中

★ 表示基团在此处连接到氧原子上；

A 是 O 或 NR_3；

B_1 是链上可插入 O 或 NR_3 基团的 C_1-C_{25} 亚烷基、环中可含有 O 和或

NR_3基团的C_5-C_7环亚烷基，两者均为未被取代的或被C_1-C_8烷氧基、卤素或一个-COO（C_1-C_{18}烷基）基团取代的基团，或亚苯基；

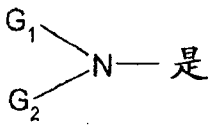
另外-A-B_1-可以直接是一个化学键；或

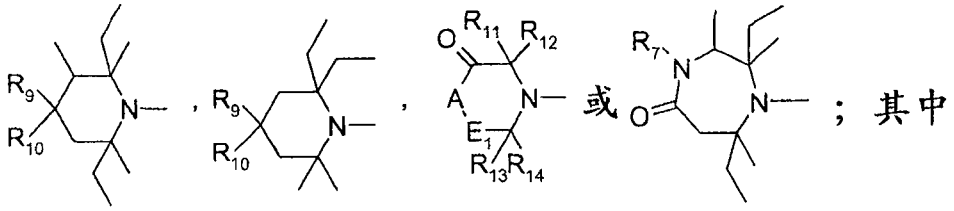
如果A是-O-且D是NR_3，则B_1可以直接是一个化学键；或

如果A是NR_3且D是O或NR_3，则B_1可以直接是一个化学键；

E直接是一个化学键或一个-C(O)-基团；

R_1、R_2和R_3独立地是H，未被取代的或被C_1-C_8烷氧基、卤素或一个-COO（C_1-C_{18}烷基）基团取代的C_1-C_{18}烷基，未被取代的或被C_1-C_8烷氧基、卤素或一个-COO（C_1-C_{18}烷基）基团取代的C_5-C_7环烷基，未被取代的或被C_1-C_8烷氧基、C_1-C_8烷基、卤素或一个-COO（C_1-C_{18}烷基）基团取代的苯基；

基团  是



A如上面所定义；和

如果A是O，则E_1是-CH_2-

如果A是NR_3，则E_1是-C(O)-、-CH_2-或直接是一个化学键；

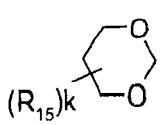
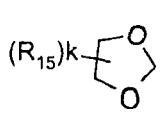
R_7是H、C_1-C_{18}烷基、C_5-C_7环烷基、C_7-C_9苯基烷基或C_1-C_{18}酰基；

R_9、R_{10}独立地是H或C_1-C_{18}烷氧基，

如果R_9是H，则R_{10}另外是OH、-O-(C_1-C_{18})酰基、-NR_3-(C_1-C_{18})酰基或$N(R_3)_2$；

或

R_9和R_{10}与同它们键合的C原子一起形成一个环状缩酮基团

 或  其中k是0、1或2且R_{15}是C_1-C_{18}烷基、-CH_2-OH

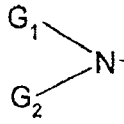
或-CH_2-O-(C_1-C_{18})酰基；或

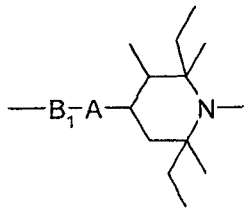
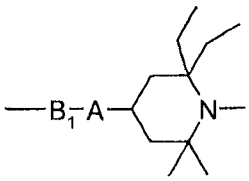
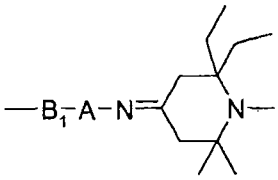
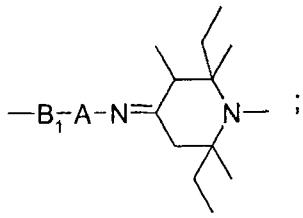
R_9和 R_{10}一起形成基团=O、或=N-A-R_7;

R_{11}、R_{12}、R_{13}和 R_{14}彼此独立地是 C_1-C_4烷基;

如果式（I）中 m=1 和 n=1

则 X 如上面所定义;

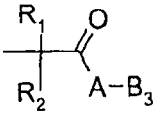
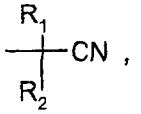
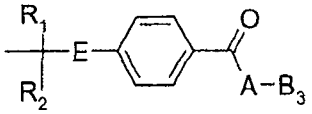
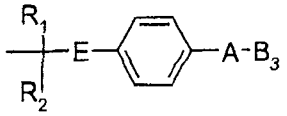
基团  是


，

，

或

；

其中

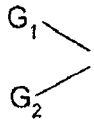
A 和 B_1如上面所定义;

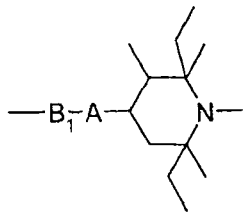
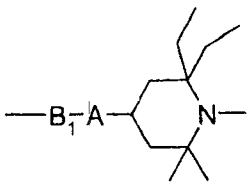
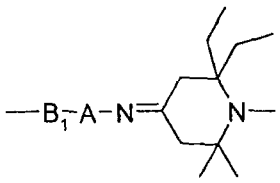
如果式（I）中 m=1 和 n=0

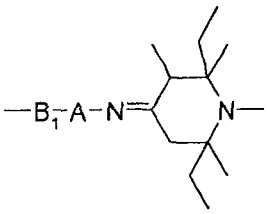
则 X 是 
，

，

或

；

其中 A 是 O、NR_3或直接是一个化学键，且 E、R_1和 R_2如上面所定义;

B_3是 H、链上可插入 O 或 NR_3基团的 C_1-C_{25}烷基、环中可含有 O 和或 NR_3基团的 C_5-C_7环烷基，两者均为未被取代的或被 C_1-C_8烷氧基、卤素或一个-COO（C_1-C_{18}烷基）基团取代的基团，或 C_1-C_{18}烷氧基或苯基;

基团  是

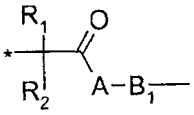
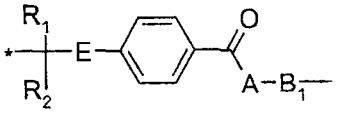
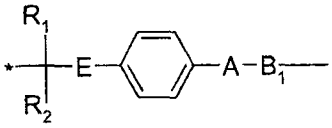
，， 或

；

其中

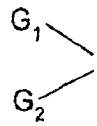
A 和 B_1 如上面所定义；

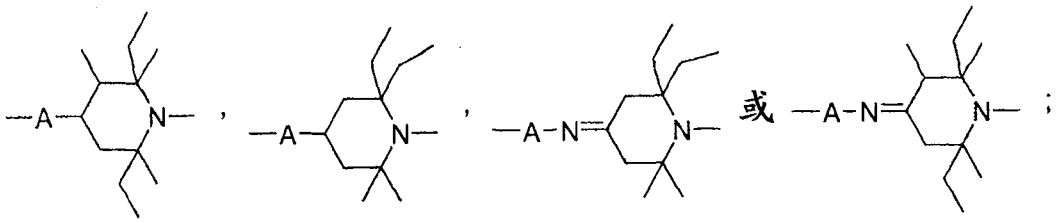
在式（**II**）中

X 是 ， 或 

其中

★ 表示 **X** 在此处连接到氧原子上，同时 **A**、B_1、**E**、R_1 和 R_2 如上面所定义；

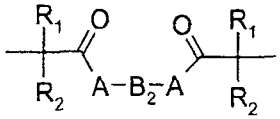
基团  是



其中 A 如上面所定义；

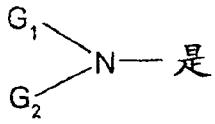
L_1 是由含有 2－18 个碳原子的脂肪族二元羧酸、芳族二元羧酸或脂肪族-芳族二元羧酸衍生得到的一个二价基团；

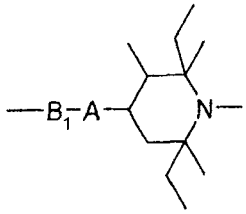
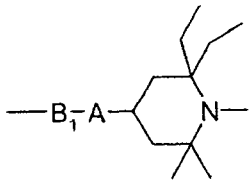
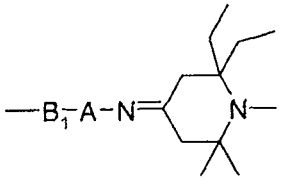
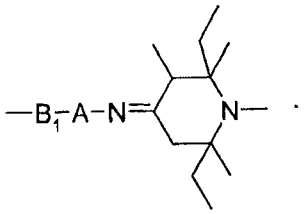
在式（III）中

X_1 是基团 

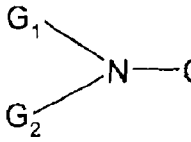
其中 B_2 直接是一个化学键、链上可插入 O 或 NR_3 基团的 C_1-C_{25} 亚烷基、环中可含有 O 和或 NR_3 基团的 C_5-C_7 环亚烷基，两者均为未被取代的或被 C_1-C_8 烷氧基、卤素或一个-COO（C_1-C_{18} 烷基）基团取代的基团，或亚苯基，其中当 B_2 直接是一个化学键时，一个 A 是 O 且另一个 A 是 NR_3；

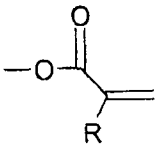
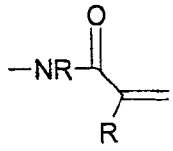
A、B_1、R_1 和 R_2 如上面所定义且

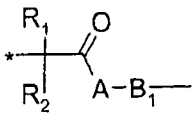
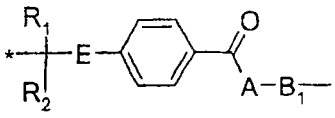
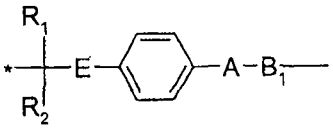
基团  是


，

，

或

。

优选为式（Ia）化合物


（Ia）其中

Q 是，其中 R 独立地是 H 或 C_1-C_4 烷基；

X 是，或

其中

⋆ 表示 X 在此处连接到氧原子上；

A 是 O 或 NR_3；

B_1 是链上可插入 O 或 NR_3 基团的 C_1-C_{25} 亚烷基、环中可含有 O 和或 NR_3 基团的 C_5-C_7 环亚烷基，两者均为未被取代的或被 C_1-C_8 烷氧基、卤素或一个-COO（C_1-C_{18} 烷基）基团取代的基团，或亚苯基；

另外-A-B_1-可以直接是一个化学键；或

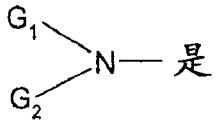
如果 A 是-O-且 D 是 NR_3，则 B_1 可以直接是一个化学键；或

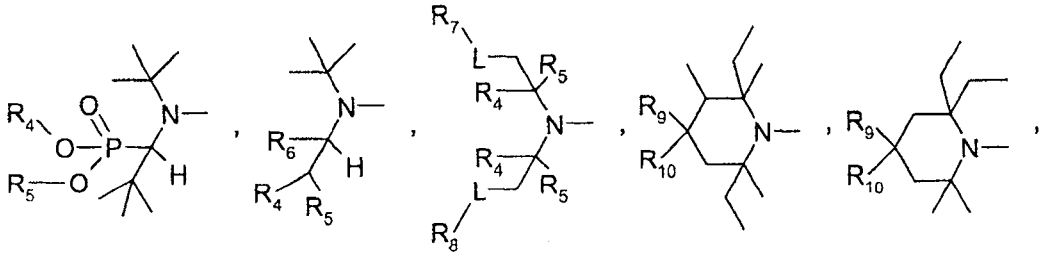
如果 A 是 NR_3 且 D 是 O 或 NR_3，则 B_1 可以直接是一个化学键；

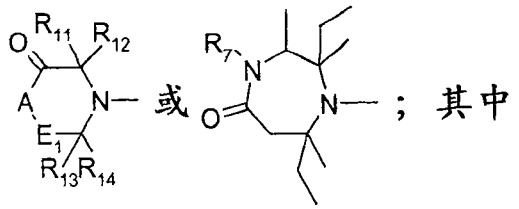
E 直接是一个化学键；

R_1、R_2是 H 或 CH_3;

R_3是 H、C_1-C_{18}烷基、C_5-C_6环烷基或苯基;

基团  是



 或 ；其中

A 如上面所定义；和

如果 A 是 O，则 E_1是-CH_2-

如果 A 是 NR_3，则 E_1是-C(O)-、-CH_2-或直接是一个化学键;

R_4、R_5是甲基;

R_7、R_8独立地是 H、C_1-C_{18}烷基、C_5-C_7环烷基、苄基或 C_1-C_{18}酰基;

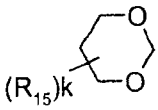
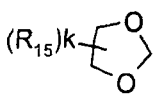
L 直接是一个化学键、O 或 NR_7;

R_9、R_{10}独立地是 H 或 C_1-C_{18}烷氧基，

如果 R_9是 H，则 R_{10}另外是 OH、-O-(C_1-C_{18})酰基、-NR_3-(C_1-C_{18})酰基或 $N(R_3)_2$;

或

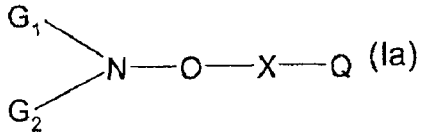
R_9和 R_{10}与同它们键合的 C 原子一起形成一个环状缩酮基团

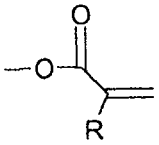
 或  其中 k 是 0、1 或 2 且 R_{15}是 C_1-C_{18}烷基、-CH_2-OH

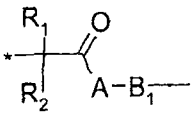
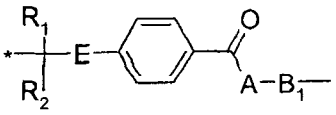
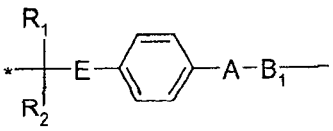
或-CH_2-O-(C_1-C_{18})酰基；或

R_9和 R_{10}一起形成基团=O、或=N-A-R_7;

R_{11}、R_{12}、R_{13}和R_{14}彼此独立地是C_1-C_4烷基；

例如在式（Ia）化合物中  (Ia)

Q是  其中R独立地是H或C_1-C_4烷基；

X是  ，  或 

其中

★ 表示X在此处连接到氧原子上；

A是O或NR_3；

B_1是链上可插入O或NR_3基团的C_1-C_{25}亚烷基、环中可含有O和或NR_3基团的C_5-C_7环亚烷基，两者均为未被取代的或被C_1-C_8烷氧基、卤素或一个-COO（C_1-C_{18}烷基）基团取代的基团，或亚苯基；

另外-A-B_1-可以直接是一个化学键；或

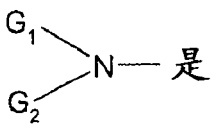
如果A是-O-且D是NR_3，则B_1可以直接是一个化学键；或

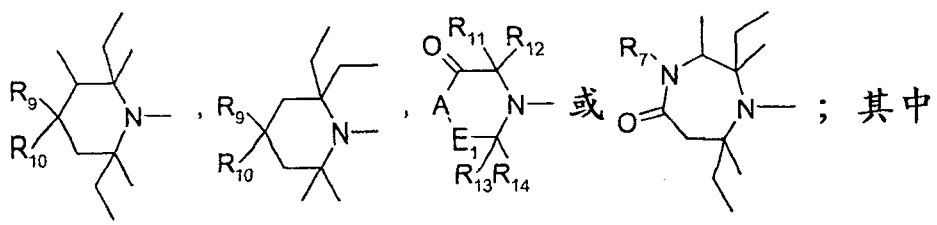
如果A是NR_3且D是O或NR_3，则B_1可以直接是一个化学键；

E直接是一个化学键；

R_1、R_2是H或CH_3；

R_3是H、C_1-C_{18}烷基、C_5-C_6环烷基或苯基；

基团  是

 ；其中

A 如上面所定义；和

如果 A 是 O，则 E_1 是-CH_2-

如果 A 是 NR_3，则 E_1 是-C(O)-、-CH_2-或直接是一个化学键；

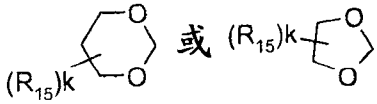
R_7 是 H、C_1-C_{18} 烷基、C_5-C_7 环烷基、苄基或 C_1-C_{18} 酰基；

R_9、R_{10} 独立地是 H 或 C_1-C_{18} 烷氧基，

如果 R_9 是 H，则 R_{10} 另外是 OH、-O-(C_1-C_{18})酰基、-NR_3-(C_1-C_{18})酰基或 $N(R_3)_2$；

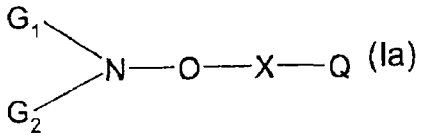
或

R_9 和 R_{10} 与同它们键合的 C 原子一起形成一个环状缩酮基团

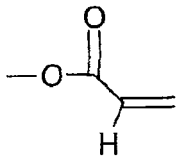
 或 其中 k 是 0、1 或 2 且 R_{15} 是 C_1-C_{18} 烷基、-CH_2-OH 或-CH_2-O-(C_1-C_{18})酰基；或

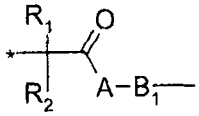
R_9 和 R_{10} 一起形成基团=O、或=N-O-R_7；

R_{11}、R_{12}、R_{13} 和 R_{14} 彼此独立地是 C_1-C_4 烷基；

特别优先选择的是式（Ia）化合物 

其中

Q 是 ；

X 是 

其中

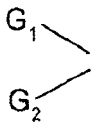
★ 表示 X 在此处连接到氧原子上；

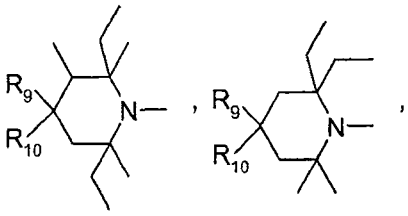
A 是 O 或 NR_3；

B_1 是 C_1-C_{18} 亚烷基、或亚苯基；

R_1、R_2 是 H 或 CH_3；

R_3是 H、C_1-C_4烷基或苯基;

基团  是

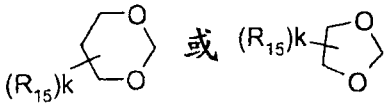


R_9、R_{10}独立地是 H 或 C_1-C_{18}烷氧基，或

如果 R_9是 H，则 R_{10}另外是 OH、-O-(C_1-C_{18})酰基、-NR_3-(C_1-C_{18})酰基或 $N(R_3)_2$;

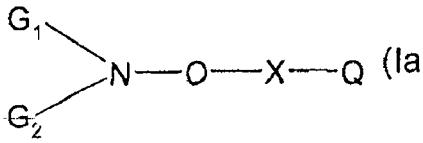
或

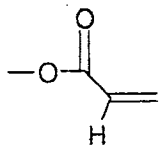
R_9和 R_{10}与同它们键合的 C 原子一起形成一个环状缩酮基团

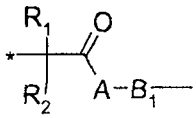
 或 其中 k是0、1或2且R_{15}是C_1-C_{18}烷基、-CH_2-OH

或-CH_2-O-(C_1-C_{18})酰基; 或

R_9和 R_{10}一起形成基团=O、或=N-O-R_7;

特别优选的是式（Ia）化合物  (Ia) 其中

Q 是  ;

X 是 

其中

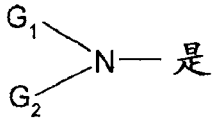
★ 表示 X 在此处连接到氧原子上;

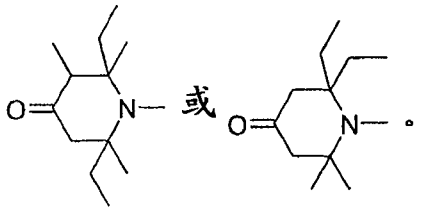
A 是 O 或 NR_3;

B_1 是 C_1-C_{18} 亚烷基、或亚苯基;

R_1、R_2 是 H 或 CH_3;

R_3 是 H、C_1-C_4 烷基或苯基;

基团  是



特定的单个化合物有:

a） 丙烯酸 2-[2-（2,6-二乙基-4-羟基-2,3,6-三甲基-哌啶-1-基氧）-丙酰基氧]-乙酯

b） 丙烯酸 2-[2-（2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-4-氧代-哌啶-1-基氧）-丙酰基氧]-乙酯

c） 丙烯酸 2-[2-（2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-4-氧代-哌啶-1-基氧）-2-甲基-丙酰基氨基]-乙酯

d） 丙烯酸 1-（1-{6-[2-（4-丙烯酰基氧-2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-哌啶-1-基氧）-丙酰基氨基]-己基氨基甲酰基}-乙氧基）-2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-哌啶-4-基酯

e） 2-甲基-丙烯酸 2-[2-（2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-4-氧代-哌啶-1-基氧）-丙酰基氨基]-乙酯

f） 丙烯酸 2-[2-（4-叔丁基-2,2-二乙基-6,6-二甲基-3-氧代-哌嗪-1-基氧）-丙酰基氨基]-乙酯

g） 丙烯酸 2-（2-{N-叔丁基-N-[1-（二乙氧基-磷酰基）-2,2-二甲基-丙基]-氨基氧}-丙酰基氨基]-乙酯

h） 丙烯酸 2-[2-（4-丙烯酰基氧-2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-哌啶-1-基氧）-丙酰基氨基]-乙酯

i） 对苯二酸二-{1-[1-（2-丙烯酰基氧-乙基氨基甲酰基）-乙氧基]-2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-哌啶-4-基}酯

j） 2-甲基-丙烯酸 2-[2-（2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-4-氧代-哌啶-1-基氧）-丙酰基氧]-乙酯

k） 2-甲基-丙烯酸-1-[1-（2-丙烯酰基氧-乙氧基羰基）-乙氧基]-2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-哌啶-4-基酯

l） 丙烯酸 2-[2-（4-丙烯酰基氧-2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-哌啶-1-基氧）-丙酰基氧]-乙酯

m） 丙烯酸 2-{（2-丙烯酰基氧-乙基）-[2-（2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-4-氧代-哌啶-1-基氧）-丙酰基]-氨基}乙酯。

本发明化合物均含有一个烯键式不饱和键和一个-O-N<基团。因此它们能在常规自由基聚合工艺中用作单体，优选与其它烯键式不饱和单体一起使用，以及在可控自由基聚合工艺中用作引发剂／调节剂。

两种工艺可以相互独立地实施，或以连续的方式实施。

当本发明化合物在可控聚合工艺中使用时，所得聚合物或共聚物的多分散指数一般为 1.0－2.0，优选 1.1－1.7，特别优选为 1.1－1.5。

本发明另一方面涉及一种可聚合组合物，包括

a） 至少一种烯键式不饱和单体；

b） 一种自由基聚合引发剂；和

c） 一种上述式（I）、（II）或（III）化合物。

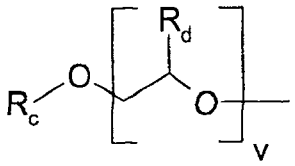
组分 a）的烯键式不饱和单体可选自多种单体。如异戊二烯、1,3-丁二烯、α- C_5-C_{18} 烯烃、苯乙烯、α-甲基苯乙烯、对-甲基苯乙烯、对-叔丁基苯乙烯或通式为 $CH_2=C(R_a)-(C=Z)-R_b$ 的化合物，其中 R_a 是 H 或 C_1-C_4 烷基，R_b 是 NH_2、$O^-(Me^+)$、不饱和 C_1-C_{18} 烷氧基、插入至少一个 N 和／或 O 原子的 C_2-C_{100} 烷氧基、或羟基取代的 C_1-C_{18} 烷氧基、未被取代的 C_1-C_{18} 烷基氨基、二（C_1-C_{18} 烷基）氨基、羟基取代的 C_1-C_{18} 烷基氨基或羟基取代的二（C_1-C_{18} 烷基）氨基、$-O-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$ 或 $-O-CH_2-CH_2-N^+H(CH_3)_2$ An^-；

An^- 是一个单价有机或无机酸的阴离子；

Me 是一个单价金属原子或铵离子。

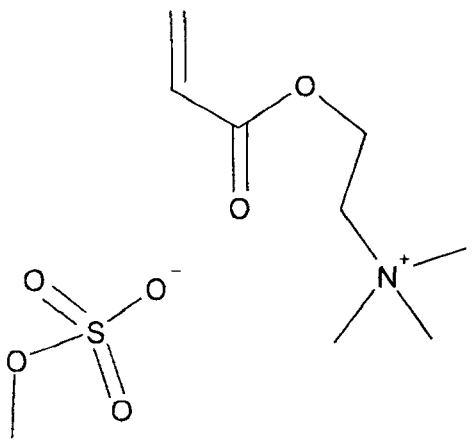
Z 是氧或硫。

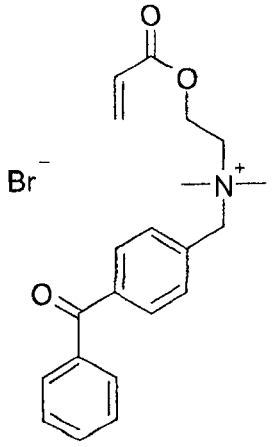
R_a 为插入至少一个 O 原子的 C_2-C_{100} 烷氧基的实例是

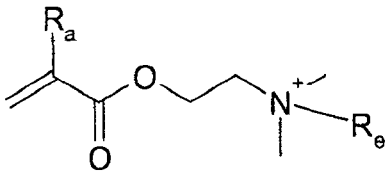


，其中 R_c 为 C_1-C_{25} 烷基、苯基或被 C_1-C_{18} 烷基取代的苯基，R_d 为氢或甲基和 v 是 1－50 的数字。举例来说，这些单体来自于非离子表面活性剂，通过其相应的烷氧基醇或苯酚的丙烯酸化反应而得到。重复单元衍生自于环氧乙烷、环氧丙烷或两者的混合物。

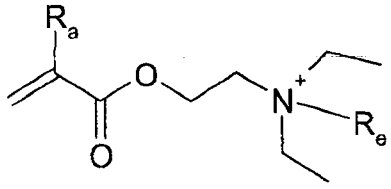
下面给出了其它合适的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体的实例。





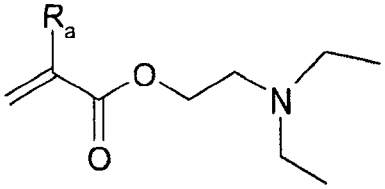


An^- 或

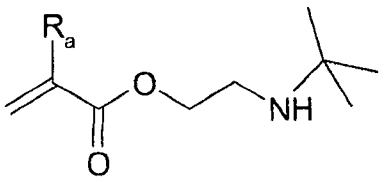
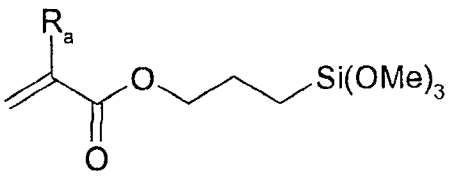
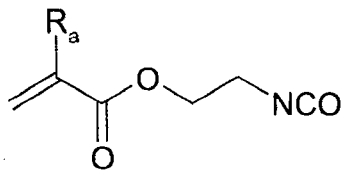
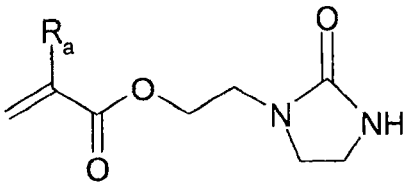
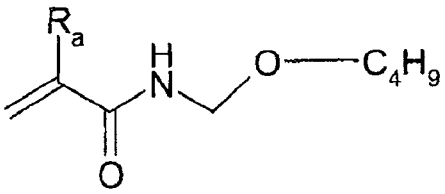
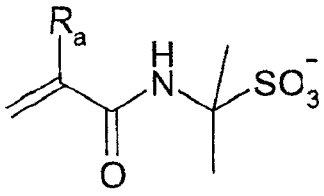


An^-，其中 An^- 和 R_a 的含义如上所述，R_e 是甲基、苄基或苯甲酰基苄基。优选 An^- 为 Cl^-、Br^- 或 ^-O_3S-O-CH_3。

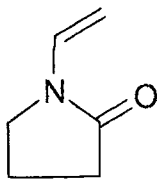
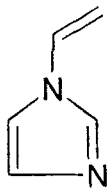
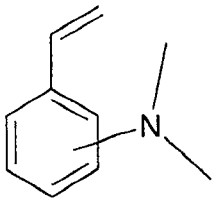
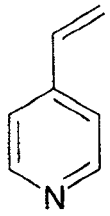
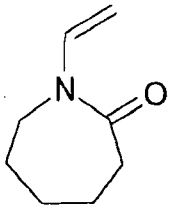
其它的丙烯酸盐酯单体有



，

碱金属阳离子或铵离子。

除丙烯酸脂外，其它合适单体的实例有、、、或。

优选 R_a 是氢或甲基，R_b 是 NH_2、缩水甘油基、未被取代的或羟基取代的 C_1-C_4 烷氧基、未被取代的 C_1-C_4 烷基氨基、二（C_1-C_4 烷基）氨基、羟基取代的 C_1-C_4 烷基氨基或羟基取代的二（C_1-C_4 烷基）氨基；和

Z 是氧。

例如烯键式不饱和单体选自乙烯、丙烯、正丁烯、异丁烯、苯乙烯、取代的苯乙烯、共轭二烯、丙烯醛、醋酸乙烯酯、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基咪唑、马来酸酐、（烷基）丙烯酸酐、（烷基）丙烯酸盐、（烷基）丙烯酸酯、（烷基）丙烯腈、（烷基）丙烯酰胺、乙烯基卤化

物或亚乙烯基卤化物。

烯键式不饱和单体的例子有苯乙烯、取代的苯乙烯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺或二甲基氨基丙基-甲基丙烯酰胺。

非常适合的单体例如有苯乙烯、丙烯酸或甲基丙烯酸的 C_1-C_8 烷基酯，例如丙烯酸或甲基丙烯酸正丁酯、丙烯腈或甲基丙烯腈，特别适合的是苯乙烯、丙烯腈和丙烯酸正丁酯。

也可使用前述单体的混合物，特别是苯乙烯／丙烯腈、苯乙烯／丙烯酸丁酯、苯乙烯／甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯／甲基丙烯酸丁酯。

优选的可聚合组合物为其中的烯键式不饱和单体是通式为 $CH_2=C(R_a)-(C=Z)-R_b$ 的化合物，其中 Z 是 O 或 S;

R_a 是氢或 C_1-C_4 烷基;

R_b 是 NH_2、$O^-(Me^+)$、缩水甘油基、未被取代的 C_1-C_{18} 烷氧基、插入至少一个 N 和／或 O 原子的 C_2-C_{100} 烷氧基、或羟基取代的 C_1-C_{18} 烷氧基、未被取代的 C_1-C_{18} 烷基氨基、二（C_1-C_{18} 烷基）氨基、羟基取代的 C_1-C_{18} 烷基氨基或羟基取代的二（C_1-C_{18} 烷基）氨基、$-O-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$ 或 $-O-CH_2-CH_2-N^+H(CH_3)_2\ An^-$;

An^- 是一个单价有机或无机酸的阴离子;

Me 是一个单价金属原子或铵离子。

组分 b）中的自由基聚合引发剂的实例有偶氮化合物、过氧化物、过酸酯或氢过氧化物。

特别优选的自由基引发剂有 2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二（2-甲基-丁腈）、2,2'-偶氮二（2,4-二甲基戊内腈）、2,2'-偶氮二（4-甲氧基-2,4-二甲基戊内腈）、1,1'-偶氮二（1-环己腈）、2,2'-偶氮二（异丁酰胺）二水合物、2-苯基偶氮-2,4-二甲基-4-甲氧基戊内腈、二甲酯-2,2'-偶氮二异丁酸酯、2-（氨基甲酰偶氮）异丁腈、2,2'-偶氮二（2,4,4-三甲基戊烷）、2,2'-偶氮二（2-甲基丙烷）、不含碱或氯化氢的 2,2'-偶氮二（N,N'-二亚甲基异丁酰胺）、不含碱或氯化氢的 2,2'-偶氮二（2-氨基丙烷）、2,2'-偶氮二{2-甲基-N-[1,1-二（羟甲基）乙基]丙酰胺}或 2,2'-

偶氮二{2-甲基-N-[1,1-二（羟甲基）-2-羟乙基]丙酰胺}；乙酰基环己烷磺酰基磺酰基过氧化物、过二碳酸二异丙酯、过新癸酸叔戊酯、过新癸酸叔丁酯、过三甲基乙酸叔丁酯、过三甲基乙酸叔戊酯、二（2,4-二氯代苯甲酰基）过氧化物、二异壬酰基过氧化物、二癸酰基过氧化物、二辛酰基过氧化物、二月桂酰基过氧化物、二（2-甲基苯甲酰基）过氧化物、二琥珀酸过氧化物、二乙酰基过氧化物、二苯甲酰基过氧化物、过 2-乙基己酸叔丁酯、二-（4-氯代苯甲酰基）-过氧化物、过异丁酸叔丁酯、过马来酸叔丁酯、1,1'-二（叔丁基过氧）3,5,5-三甲基环己烷、1,1'-二（叔丁基过氧）环己烷、过氧异丙基碳酸叔丁酯、过异壬酸叔丁酯、2,5-二苯甲酸-2,5-二甲基己酯、过乙酸叔丁酯、过苯甲酸叔戊酯、过苯甲酸叔丁酯、2,2-二（叔丁基过氧）丁烷、2,2-二（叔丁基过氧）丙烷、二枯基过氧化物、2,5-二甲基己烷-2,5-二叔丁基过氧化物、3-叔丁基过氧 3-苯基苯酞、二叔戊基过氧化物、α,α'-二（叔丁基过氧异丙基）苯、3,5-二（叔丁基过氧）3,5-甲基 1,2-二氧戊环、二叔丁基过氧化物、2,5-二甲基己炔-2,5-二叔丁基过氧化物、3,3,6,6,9,9-六甲基 1,2,4,5-四氧代环壬烷、对孟烷过氧化氢、蒎烷过氧化氢、二异丙基苯单-α-过氧化氢、枯烯过氧化氢或叔丁基过氧化氢。

本发明进一步涉及由至少一种烯键式不饱和单体或齐聚物，通过自由基聚合制备齐聚物、共齐聚物、聚合物或共聚物（嵌段、无规或接枝）的方法，包括在下列组分的存在下使单体或单体／齐聚物进行聚合反应：

a） 一种自由基引发剂；和

b） 如上所述的一种式（I）、（II）或（III）化合物。

用加热或从微波到γ-辐射的电磁辐照来实施聚合反应。

聚合反应通常在大气压下进行例如 10 分钟到 16 小时，优选 1－8 小时。

通常聚合反应在加热下进行，并在 0－160°C 下发生，例如 20－160°C，又如 50－140°C。

组分 b）的量可以在一个很宽的范围内变化，例如按所有烯键式不饱和化合物的总重量计从 1％到 100 重量％。在很多情况下，优选 10－70％。

可采用已知的自由基聚合方法，在有机溶剂或水或有机溶剂和水

的混合物的存在下进行批量聚合。也可以有其它共溶剂或表面活性剂存在，如乙二醇或脂肪酸的铵盐。下文将描述其它的共溶剂。

如果使用有机溶剂，则适合的溶剂或溶剂混合物有纯烷烃（己烷、庚烷、辛烷、异辛烷）、芳族烃（苯、甲苯、二甲苯）、卤代烃（氯苯）、烷醇（甲醇、乙醇、乙二醇、乙二醇单甲基醚）、酯（醋酸乙酯、醋酸丙酯、醋酸丁酯或醋酸己酯）和醚（二乙醚、二丁基醚、乙二醇二甲基醚）、苯甲醚、叔丁基苯或它们的混合物。

当上述聚合反应进行后便可得到聚合物或齐聚物，在这些聚合物的骨架上接有数个-O-N <基团。这些基团可用于实施源自聚合物骨架上各种引发自由基的可控自由基聚合，从而得到复杂的聚合物结构。

因此本发明进一步涉及由上述方法得到的聚合物或齐聚物大分子引发剂。

本发明还涉及通过可控自由基聚合（CFRP）制备梳形、星形、锥形或树枝形聚合物或共聚物的方法，包括在上述方法获得的聚合物大分子引发剂存在下，使至少一种烯键式不饱和单体发生聚合反应。

聚合反应通常在加热条件下进行，并在 80－160°C 下发生。

本发明进一步涉及上述方法获得的聚合物大分子引发剂作为烯键式不饱和单体自由基聚合引发剂的用途。

关于式（I）、（II）或（III）化合物的定义和优选也适用于本发明的其它方面。

用本发明方法制备的聚合物适用于下列应用：

粘合剂、除垢剂、分散剂、乳化剂、表面活性剂、消泡剂、粘接促进剂、缓蚀剂、粘度改进剂、润滑剂、流变改性剂、增粘剂、交联剂、纸张处理剂、水处理剂、电子材料、油漆、涂料、摄影材料、墨水材料、成像材料、超吸附材料、化妆品、毛发制品、防腐剂、杀菌材料或沥青、皮革、织物、陶瓷和木头改性剂。

由于本发明的聚合反应是一种“活性”聚合，因此基本上可以随意开始和终止。另外，聚合物产品中保留有烷氧基胺官能团，在活性条件下仍能继续进行聚合反应。因此，在本发明的一个实施方案中，一旦聚合引发步骤中第一单体用完，便可加入第二单体，从而在第二聚合步骤中的聚合物增长链上形成第二嵌段。因此通过与相同或不同的单体进行另外的聚合反应可以以制备出多嵌段共聚物。

下列实施例说明了本发明。

制备实施例 A1 - A13

实施例 A1：丙烯酸 2-[2-（2,6-二乙基-4-羟基-2,3,6-三甲基-哌啶-1-基氧）-丙酰基氧]-乙酯（化合物 1，表 1）

A）丙烯酸 2-（2-溴代-丙酰基氧）-乙酯

按照 Macromolecules，1197，30，5192-94 报道的方法来合成丙烯酸 2-（2-溴代-丙酰基氧）-乙酯。

B）表 1 中的化合物 1

将 99.6g（0.46mol）2,6-二乙基-1-羟基-2,3,6-三甲基-哌啶-4-酮（按 US 6,353,107B1 中实施例 2 制备）、66.3g（0.46mol）CuBr 和 29.4g（0.46 mol）铜溶解在 1000ml 甲苯中形成溶液，然后在搅拌下加入 160g（0.92mol）的 N,N,N',N'',N''-五甲基-二亚乙基三胺（PMDTA）。然后将棕色悬浮液冷却到 10°C，并将溶于 250ml 甲苯中的 116g（0.46mol）丙烯酸 2-（2-溴代-丙酰基氧）-乙酯逐滴加入其中，同时保持温度低于 15°C。反应混合物在室温下再搅拌 12 小时并过滤。滤液先用水（3 × 500ml）洗涤，然后再用 10％的 EDTA 溶液（3 × 500ml）洗涤，用 $NaSO_4$ 干燥并蒸发。剩余物用己烷-乙醚（7:3）通过硅胶进行层析，得到 165g 浅黄色油状标题化合物。

$C_{20}H_{35}NO_6$ 的元素分析计算值为：C 62.31%；H 9.15%；N 3.63%。实际值为：C 62.31%；H 9.28%；N 3.58%。

实施例 A2：丙烯酸 2-[2-（2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-4-氧代-哌啶-1-基氧）-丙酰基氧]-乙酯（化合物 2，表 1）

类似于实施例 1 B），使 42.46g（0.20mol）2,6-二乙基-1-氧-2,3,6-三甲基-哌啶-4-酮、50.22g（0.20mol）丙烯酸 2-（2-溴代-丙酰基氧）-乙酯、28.7g（0.20mol）CuBr 、12.7g（0.20mol）铜和 63.9g（0.40mol）PMDTA 反应得到 54.8g 无色油状的标题化合物。

$C_{20}H_{33}NO_6$ 的元素分析计算值为：C 62.64%；H 8.67%；N 3.65%。实际值为：C 62.32%；H 8.79%；N 3.66%。

实施例 A3：丙烯酸 2-[2-（2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-4-氧代-哌啶-1-基

氧）-2-甲基-丙酰基氨基]-乙酯（化合物 3，表 1）

B）2-溴代-N-（2-羟基-乙基）-2-甲基-丙酰胺

在 0°C 和搅拌下，向溶于 50ml 四氢呋喃（THF）的 12.2g（0.20mol）乙醇胺溶液中加入 23.0g（0.10mol）α-异丁酰溴化物。混合物在室温下搅拌 12 小时，然后蒸发掉 THF。在残留物中加入 20ml 水和 7 gNaCl。混合物用叔丁基甲基醚和醋酸乙酯各 25ml 萃取，萃取物用盐水洗涤，用 $MgSO_4$ 干燥并蒸发，得到 19.9g 无色油状的标题化合物。

^{1}H-NMR（300 MHz，$CDCl_3$，δppm）：7.17（bs，1H），3.76（t，2H），3.46（m，2H），2.79（bs，1H），1.96（s，6H）。

C）2-（2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-4-氧代-哌啶-1-基氧）-N-（2-羟基-乙基）-2-甲基-丙酰胺

在搅拌和氩气保护下，向 13.85g（0.066mol）2-溴代-N-（2-羟基-乙基）-2-甲基-丙酰胺和 12.74g（0.06mol）2,6-二乙基-1-氧-2,3,6-三甲基-哌啶-4-酮（按 US 6,353,107B1 中实施例 3 制备）的醋酸乙酯（50ml）溶液中加入 11.8g（0.12mol）CuCl。向搅拌着的悬浮液中逐滴加入 20.8g（0.12mol）N,N,N′,N″,N‴ -五甲基-二亚乙基三胺（PMDTA），同时保持温度低于 35°C。混合物在室温下再搅拌 4 小时后过滤。滤液先用水（3 × 50ml）洗涤，然后再用 1% 的 EDTA 溶液洗涤，用 $MgSO_4$ 干燥并蒸发。剩余物用己烷-醋酸乙酯（1:1 至 1:3）通过硅胶进行层析，得到 17.5g 无色油状的标题化合物。

^{1}H-NMR（300 MHz，$CDCl_3$，δppm）：6.87-6.86（bs，1H），3.73（m，2H），3.47-3.41（m，2H），2.85-0.80（m，29H）。

D）表 1 中的化合物 3

在低于 40°C 的温度下，将丙烯酰氯（1.67g，0.0185mol）逐滴加入由 6.22g（0.018mol）步骤 B）中制备的中间体和溶于 30ml 甲苯的 2.6ml（0.01852mol）三乙胺组成的溶液中。2.5 小时后另外加入 1.2ml 三乙胺和 0.6ml 丙烯酰氯。混合物搅拌 1 小时，然后用 4 × 10ml 水洗涤，用 $MgSO_4$ 干燥并蒸发。剩余物用己烷-醋酸乙酯（2:1）通过硅胶进行层析，得到 6.45g 粘性无色油状的标题化合物。

MS（APCI）：计算值为 $C_{21}H_{36}N_2O_5$（396.53），实际值为 M^+=396。

实施例 A4：丙烯酸 1-（1-{6-[2-（4-丙烯酰基氧-2,6-二乙基-2,3,6-三甲

基-哌啶-1-基氧）-丙酰基氨基]-己基氨基甲酰基}-乙氧基）-2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-哌啶-4-基酯（化合物 4，表 1）

在低于 20°C 的温度下，向由 0.98g（1.5mmol）2-（2,6-二乙基-4-羟基-2,3,6-三甲基-哌啶-1-基氧）-N-{6-[2-（2,6-二乙基-4-羟基-2,3,6-三甲基-哌啶-1-基氧）-丙酰基氨基]-己基}-丙酰胺（按 WO 03/004471A1 中实施例 A3 制备）和溶于 30ml 醋酸乙酯的 0.3g（3.0mmol）三乙胺组成的溶液中，逐滴加入丙烯酰氯（0.27g，3.0mmol）。混合物在室温下搅拌 12 小时，然后用水 3×10ml 洗涤，用 Na_2SO_4 干燥并蒸发。剩余物用己烷-醋酸乙酯（3:2）通过硅胶进行层析，得到 0.33g 粘性浅黄色油状标题化合物。

MS（APCI）：计算值为 $C_{42}H_{74}N_4O_6$（763.08），实际值为 M^+=762.55。

实施例 A5：2-甲基-丙烯酸 2-[2-（2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-4-氧代-哌啶-1-基氧）-丙酰基氨基]-乙酯（化合物 5，表 1）

A）2-氯代-N-（2-羟基-乙基）-丙酰胺

将乙醇胺（13.45g，0.22mol）加入到 21.5ml（0.2mol）的 2-氯代丙酸甲酯中。混合物在室温下静置 60 小时后凝固。固体与醋酸乙酯一起磨碎，过滤掉晶体并干燥，得到 27.75g 白色晶体状标题化合物，熔点为 64°C。

^{1}H-NMR（300 MHz，$CDCl_3$，δppm）：7.09（bs，1H），4.44（q，1H），3.76（t，2H），3.48（m，2H），2.79（bs，1H），1.75（d，3H）。

B）2-（2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-4-氧代-哌啶-1-基氧）-N-（2-羟基-乙基）-丙酰胺

类似于实施例 3B），使 30.35g（0.143mol）2,6-二乙基-1-氧-2,3,6-三甲基-哌啶-4-酮、24.35g（0.157mol）2-氯代-N-（2-羟基-乙基）-丙酰胺、28.3g（0.286mol）CuCl 和 49.55g（0.286mol）PMDTA 反应得到 44.8g 无色树脂状标题化合物。

^{1}H-NMR（300 MHz，$CDCl_3$，δppm）：6.80（bs，1H），4.40（m，1H），3.76-0.90（m，30H）

C）表 1 中的化合物 5

类似于实施例 3 C），使 15.76g（0.024mol）2-（2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-4-氧代-哌啶-1-基氧）-N-（2-羟基-乙基）-丙酰胺、3.0g

（0.028mol）甲基丙烯酰氯和 4.2ml 三乙胺反应得到 6.08g 无色树脂状标题化合物。

MS（APCI）：计算值为 $C_{21}H_{36}N_2O_5$（396.53），实际值为 M^+=396。

实施例 A6：丙烯酸 2-[2-（4-叔丁基-2,2-二乙基-6,6-二甲基-3-氧代-哌嗪-1-基氧）-丙酰基氨基]-乙酯（化合物 6，表 1）

A）2-（4-叔丁基-2,2-二乙基-6,6-二甲基-3-氧代-哌嗪-1-基氧）-N-（2-羟基-乙基）-丙酰胺

类似于实施例 3B），使 5.0g（0.033mol）2-氯代-N-（2-羟基-乙基）-丙酰胺、10.4g（0.033mol）PMDTA 、5.94g（0.06mol）CuCl 和 7.66g（0.03mol）1-叔丁基-3,3-二乙基-4-氧-5,5-二甲基-哌嗪-2-酮（按 US 6,479,608 B1 中描述的方法制备）反应，得到 9.18g 无色树脂状标题化合物。

^{1}H-NMR（300MHz，$CDCl_3$，δppm）：7.28（bs，1H），4.30（q，1H），3.77（m，2H），3.47（m，2H），3.08（bs，1H），2.0-0.93（m，30H）。

B）表 1 中的化合物 6

类似于实施例 3C），使 7.68g（0.0207mol）2-（4-叔丁基-2,2-二乙基-6,6-二甲基-3-氧代-哌嗪-1-基氧）-N-（2-羟基-乙基）-丙酰胺、2.1g（0.023mol）丙烯酰氯和 3.4 ml（0.023mol）三乙胺反应得到 6.75g 无色树脂状标题化合物。

MS（APCI）：计算值为 $C_{22}H_{39}N_3O_5$（425.57），实际值为 M^+=425。

实施例 A7：丙烯酸 2-（2-{N-叔丁基-N-[1-（二乙氧基-磷酰基）-2,2-二甲基-丙基]-氨基氧}-丙酰基氨基]-乙酯（化合物 7，表 1）

A）（1-{叔丁基-[1-（2-羟基-乙基氨基甲酰基）-乙氧基]-氨基}-2,2-二甲基-丙基）-磷酸二乙酯

类似于实施例 3B），使 9.7g（0.056mol）PMDTA、5.54g（0.056mol）CuCl、4.7g（0.031mol）2-氯代-N-（2-羟基-乙基）-丙酰胺和 8.3g（0.028mol）[1-（叔丁基-氨基-N-氧基）-2,2-二甲基-丙基]-磷酸二乙酯（按 P. Tordo 等在 Macromolecules 33.1141（2000）中描述的方法制备）反应，得到 9.9g 无色油状标题化合物。

^{1}H-NMR（300 MHz，$CDCl_3$，δppm）：8.56（bs，1H），4.70-3.20（m，

11H），2.10-1.0（m，27H）。

C）表 1 中的化合物 7

类似于实施例 3C），使 8.43g（0.0205mol）（1-{叔丁基-[1-（2-羟基-乙基氨基甲酰基）-乙氧基]-氨基}-2,2-二甲基-丙基）-磷酸二乙酯、2.08g（0.025mol）丙烯酰氯和 3.2 ml（0.025mol）三乙胺反应，得到含有两种非对映异构体的标题化合物：4.79g 的无色油和 3.5g 的白色固体，熔点为 95-98°C。

每种异构体的 MS（APCI）：M^+=464，$C_{21}H_{41}N_2O_7$ 的计算值为 M=464.54。

实施例 A8：丙烯酸 2-[2-（4-丙烯酰基氧-2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-哌啶-1-基氧）-丙酰基氨基]-乙酯（化合物 8，表 1）

A）2-（2,6-二乙基-4-羟基-2,3,6-三甲基-哌啶-1-基氧）-N-（2-羟基-乙基）-丙酰胺

类似于实施例 3B），使 11.1g（0.064mol）PMDTA、6.33g（0.064mol）CuCl 、5.33g（0.07mol）2-氯代-N-（2-羟基-乙基）-丙酰胺和 7.72g（0.032mol）2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-哌啶-1-基氧（按 US 6,353,107B1 中实施例 2 制备）反应，得到 11.57 g 无色油状标题化合物。

B）表 1 中的化合物 8

类似于实施例 3C），使 8.25g（0.025mol）2-（2,6-二乙基-4-羟基-2,3,6-三甲基-哌啶-1-基氧）-N-（2-羟基-乙基）-丙酰胺、7.8 ml（0.056mol）三乙胺和 5.0g（0.055mol）丙烯酰氯反应，得到 7.5g 无色树脂状标题化合物。

MS（APCI）：计算值为 $C_{23}H_{38}N_2O_6$（438.57），实际值为 M^+=438。

实施例 A9：对苯二酸二-{1-[1-（2-丙烯酰基氧-乙基氨基甲酰基）-乙氧基]-2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-哌啶-4-基}酯（化合物 9，表 1）

A）对苯二酸二-（2,6-二乙基-1-氧基-2,3,6-三甲基-哌啶-4-基）酯

向溶于 30ml 哌啶的 25.72g（0.12mol）2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-哌啶-1-氧基 和 80ml 二氯甲烷组成的溶液中，加入 12.2g（0.06）对苯二酰氯和 0.3g 4-甲基氨基哌啶。混合物在室温下搅拌 72 小时后用 100 ml 二氯甲烷稀释，并用水（3×50ml）洗涤。有机相用 $MgSO_4$ 干燥、

蒸发并用己烷-醋酸乙酯（4:1）通过硅胶进行层析，得到 31.85g 红色树脂状标题化合物。

B）对苯二酸二-{2,6-二乙基-1-[1-（2-羟基-乙基氨基甲酰基）-乙氧基]-2,3,6-三甲基-哌啶-4-基}酯

类似于实施例 3B），使 10.4g（0.06mol）PMDTA、5.94g（0.06mol）CuCl、5.0g（0.033mol）2-氯代-N-（2-羟基-乙基）-丙酰胺和 8.38g（0.015mol）对苯二酸二-（2,6-二乙基-1-氧基-2,3,6-三甲基-哌啶-4-基）酯反应，得到 6.25g 无色树脂状标题化合物。

^{1}H-NMR（300 MHz，$CDCl_3$，δppm）：8.1（bs，4ArH），6.8-6.6（m，2H），5.6-3.3（m，14H），2.6-0.7（m，50H）。

C）表 1 中的化合物 9

类似于实施例 3C），使 6.0g（0.0076mol）对苯二酸二-{2,6-二乙基-1-[1-（2-羟基-乙基氨基甲酰基）-乙氧基]-2,3,6-三甲基-哌啶-4-基}酯、2.65ml（0.0091mol）三乙胺和 1.65g（0.0091mol）丙烯酰氯反应，得到 4.5g 无色树脂状标题化合物。

^{1}H-NMR（300 MHz，$CDCl_3$，δppm）：8.1（bs，4ArH），6.8-3.3（m，20H），2.4-0.7（m，50H）。

实施例 A10：2-甲基-丙烯酸 2-[2-（2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-4-氧代-哌啶-1-基氧）-丙酰基氧]-乙酯（化合物 10，表 1）

类似于实施例 1B），使 10.61g（0.05mol）2,6-二乙基-1-氧-2,3,6-三甲基-哌啶-4-酮、13.25g（0.05mol）2-甲基-丙烯酸 2-（2-溴代-丙酰基氧）-乙酯、 9.89g（0.1mol）CuCl 和 17.33g（0.1mol）PDMTA 反应，得到 16.0g 浅黄色油状标题化合物。

MS（APCI）：计算为 $C_{21}H_{35}NO_6$（397.52），实际为 M^+=397。

实施例 A11：2-甲基-丙烯酸-1-[1-（2-丙烯酰基氧-乙氧基羰基）-乙氧基]-2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-哌啶-4-基}酯（化合物 11，表 1）

类似于实施例 4），使 2.5g（6.5mmol）化合物 1（来自实施例 1B）、0.73g（7.2mmol）三乙胺和 0.75g（7.2mmol）甲基丙烯酰氯反应，得到 1.4g 无色油状标题化合物。

MS（APCI）：计算值为 $C_{24}H_{39}NO_7$（453.58），实际值为 M^+=453。

实施例 A12：丙烯酸 2-[2-（4-丙烯酰基氧-2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-哌啶-1-基氧）-丙酰基氧]-乙酯（化合物 12，表 1）

类似于实施例 4），使 2.5g（6.5mmol）化合物 1（来自实施例 1B）、0.73g（7.2mmol）三乙胺和 0.65g（7.2mmol）丙烯酰氯反应，得到 1.6g 无色油状标题化合物。

MS（APCI）：计算值为 $C_{23}H_{37}NO_7$（439.55），实际值为 M^+=439。

实施例 A13：丙烯酸 2-{（2-丙烯酰基氧-乙基）-[2-（2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-4-氧代-哌啶-1-基氧）-丙酰基]-氨基}乙酯（化合物 13，表 1）

A）2-氯代-N,N-二-（2-羟基-乙基）-丙酰胺

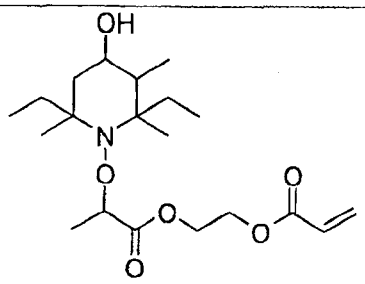
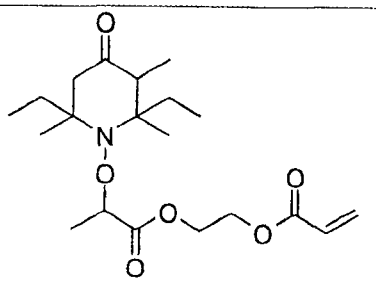
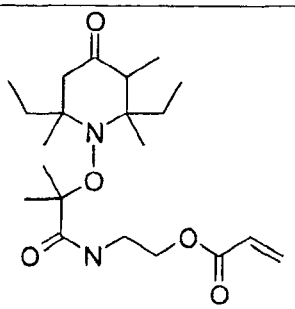
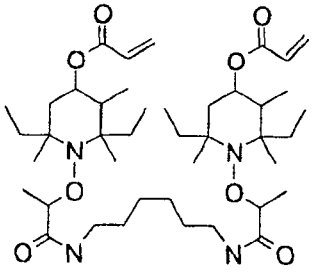
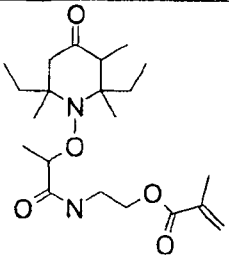
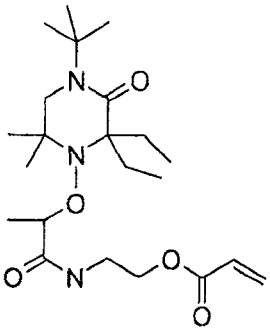
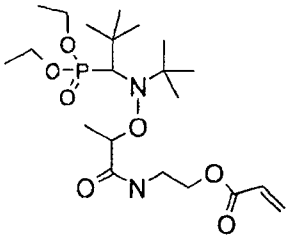
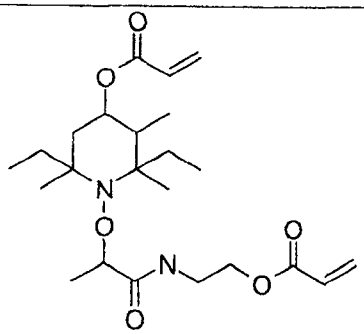
将二乙醇胺（10.51g，0.1mol）加入到 12.25g（0.1mol）的 2-氯丙酸甲酯中。该混合物在室温下搅拌 24 小时。蒸发掉所形成的甲醇可得到 18.8g 浅黄色油状标题化合物。

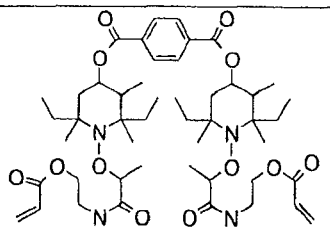
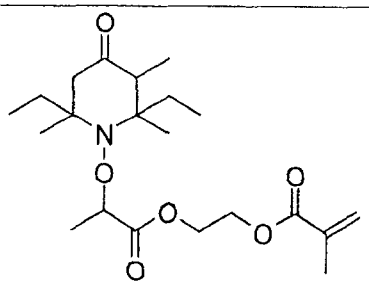
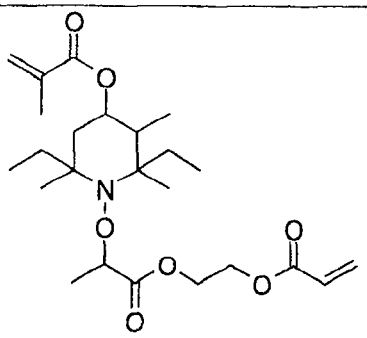
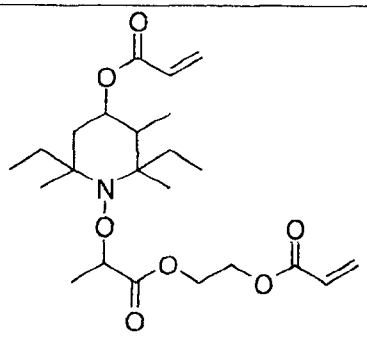
^{1}H-NMR（300 MHz，$CDCl_3$，δppm）：4.84（q，1H），4.0-3.3（m，10H），1.68（d，3H）。

B）丙烯酸 2-[（2-丙烯酰基氧-乙基）-（2-氯代-丙酰基）-氨基]-乙酯

类似于实施例 4），使 17.0g（0.087mol）2-氯代-N,N-二-（2-羟基-乙基）-丙酰胺、19.4g（0.19mol）三乙胺和 17.32g（0.19mol）丙烯酰氯反应，得到 8.2g 浅黄色油状标题化合物。

表 1

编号	结构	编号	结构
1		2	
3		4	
5		6	
7		8	

9		10	
11		12	
13	