

公 告 本

修正
補充 本 99 年 4 月 03 日

申請日期	88.1.18
案 號	88100735
類 別	68F>>6/00

A4
C4

495515

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 新型名稱	中 文	1-烷氧基-聚烷基-哌啉衍生物、包含其之可聚合組成物及聚合方法
	英 文	1-Alkoxy-Polyalkyl-Piperidine Derivatives, a polymerizable composition containing the same and a process for polymerization
二、發明 創作人	姓 名	(1)安德亞斯·克拉梅 (2)彼特·內斯瓦巴
	國 籍	瑞 士
三、申請人	住、居所	(1)瑞士 3186 杜汀根,邦特爾 3 號 (2)瑞士 1723 馬利,柏拉頁路 83A 號
	姓 名 (名稱)	汽巴特用化學品控股公司
	國 籍	瑞 士
	住、居所 (事務所)	瑞士 4057 巴賽爾城,克律貝街 141 號
	代 表 人 姓 名	(1)恩斯特-阿特黑爾 (2)漢斯-培特·威特林

裝
訂
線

五、發明說明 (/)

本發明係關於 1-烷氧基-聚烷基-吡啶衍生物類，一種包括 a)至少一種烯鍵式不飽和單體及 b)1-烷氧基-聚烷基-吡啶衍生物之可聚合組成物。本發明之另外方面為一種聚合烯鍵式不飽和單體之方法，及 1-烷氧基-聚烷基-吡啶衍生物類作為控制聚合作用之用途。該中間物 N-烴氧基衍生物類，一種具有烯鍵式不飽和單體及一自由基起始劑 X·之 N-烴氧基衍生物類的組成物，以及一種聚合方法亦為本發明之目的。

本發明之化合物類提供具有低多分散性之聚合樹脂產物。聚合方法以增進的單體至聚合物轉換效率進行。特別是，本發明關於穩定提供均聚物類，無規共聚物類，嵌段共聚物類，多嵌段共聚物類，接枝共聚物類及其類似物之自由基-中介聚合方法，以增進的聚合速率及增進的單體至聚合物轉換。

藉由自由基聚合方法製備之聚合物類或共聚物類本質上具有寬廣的分子量分佈或一般較高於約四之多分散性。其理由之一為大部分的自由基起始劑類具有相當長的半衰期，範圍自數分鐘至數年，且因此該聚合鏈並非在同一時間一起被起始且該起始劑類在聚合過程期間內之任何時間提供不同長度的生長鏈。另一個理由為在自由基方法中之增長鏈可與彼此在已知方法如混合及歧化中反應，該二者為不可逆鏈終止反應方法。在如此作用中，在反應過程期間，不同長度的鏈在不同時間被終止，產生由自非常小至非常大之廣泛不同長度之聚合鏈所組成之樹脂且其因此具

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(2)

有寬廣的多分散性。若一種自由基聚合方法被使用來生產窄的分子量分佈，那麼所有的聚合物鏈必須在約相同的時間被起始且藉由混合或歧化方法之增長聚合物鏈的終止則必須被避免。

傳統的自由基聚合反應方法提出種種重要的問題，例如，在預測或控制分子量之困難，生產的聚合物之多分散性及形態。這些先前技藝聚合方法產生具有寬廣多分散性且在一些事例中，低聚合速率之聚合物類。此外，大量先前技藝中之自由基聚合反應方法為很難控制，其因為聚合反應為強烈放熱且在高度黏性聚合物中去除有效熱為大半是不可能的。先前技藝自由基聚合方法之放熱本質常嚴格地限制反應物之濃度或達到按比例擴大之反應劑大小。

由於前述不可控制之聚合反應，在傳統自由基聚合方法中之凝膠形成亦為可能且在過濾，乾燥及處理產物樹脂期間，造成寬廣的分子量分佈及/或困難。

US-A-4 581 429，Solomon 等人，1986 年，4 月 8 日公告，揭示一種自由基聚合方法，其控制聚合物鏈之增長以產生短鏈或低聚均聚物類及共聚物類，包括嵌段及接枝共聚物類。該方法使用一種具有式(一部份) $R'R''N-O-X$ 之起始劑，其中 X 為一能聚合未飽和單體類之自由基類。該反應典型地具有低轉換率。特別提到的自由基 $R'R''N-O\cdot$ 基團為衍生自 1, 1, 3, 3 四乙基異吡啶啉，1, 1, 3, 3 四丙基異吡啶啉，2, 2, 6, 6 四甲基哌啶，2, 2, 5, 5 四甲基吡咯烷或二-第三丁基胺。然而，該所建議之化合物並不

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(7)

能滿足所有的需求。特別是丙烯酸酯類之聚合進行不夠快及/或單體至聚合物轉換並不如所欲的高。

最近，發展新的聚合調節劑之其他嘗試已被公告。WO 98/4408 及 WO 98/30601 揭示適合作為控制聚合方法之雜環化合物類。WO 98/13392 揭示衍生自一氧化氮氣體或來自亞硝基化合物類之開鏈烷氧基胺類。

EP-A-735 052 揭示一種藉由自由基-起始聚合反應之製備窄多分散性之熱塑性聚合物類之方法，其包括添加一自由基起始劑及一穩定自由基劑至單體化合物。

此方法具有於起始劑自由基形成後，其不能控制的再化合可能立即發生的缺點，因此在起始劑自由基及穩定自由基間產生不同的比例。因此在一些例子中，聚合方法並沒有良好控制。

其因此仍需要使用經濟自由基聚合技術之製備具有定義分子量之窄多分散性聚合樹脂的聚合方法。這些聚合方法亦將控制聚合物類之物理性質，例如，黏度，硬度，凝膠含量，加工性能，透明度，高光澤，耐久性，等等。

本發明之聚合方法及樹脂產物為有用於許多應用，包括種種特定應用，例如，嵌段共聚物類之製備，其有用於作為聚合物嵌段之相容劑，或塗層系統之分散劑或窄分子量樹脂類之製備或使用於塗層技術及熱塑性薄膜類之低聚物或作為調色劑樹脂類及使用於電子照相成像處理之液體浸漬顯色墨水樹脂或墨水添加劑。

令人驚訝地，目前已發現藉由提供包含特定起始劑化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

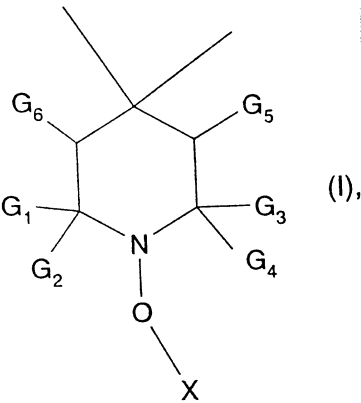
裝

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (4)

合物類之可聚合組成物可以克服前述先前技藝之缺點。即使在相當低的溫度及短的反應時間下，組合物之聚合可產生一窄多分散性及高度單體至聚合物轉換之聚合物或共聚物，使得聚合方法特別適合於工業應用。所產生之共聚物類為高純度及在許多例子中為無色，因此不需要任何另外之純化。

本發明之一個目的為提供一種包含式(I)之結構單體之1-烷氧基-聚烷基-哌啶衍生物



其中

G₁，G₂，G₃，G₄彼此獨立為 C₁-C₆ 烷基，其條件為至少一個不是甲基或 G₁ 及 G₂ 或 G₃ 及 G₄，或 G₁ 及 G₂ 及 G₃ 及 G₄ 一起形成 C₅-C₁₂ 環烷基基團；G₅，G₆彼此獨立為 H，C₁-C₁₈ 烷基，苯基，萘基或 COOC₁-C₁₈ 烷基基團及 X 表示一具有至少一個碳原子之基團且為如衍生自 X 之自由基 X·其可起始烯鍵式不飽和單體類之聚合，其條件為化合物 A1 及 A2 排除在外

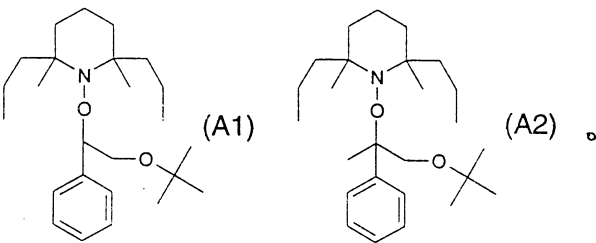
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (5)



在不同取代基中之烷基自由基可為線型或分枝。包含 1 至 18 個碳原子之烷基的實施例為甲基，乙基，丙基，異丙基，丁基，2-丁基，異丁基，第三丁基，戊基，2-戊基，己基，庚基，辛基，2-乙基己基，第三辛基，壬基，癸基，十一基，十二基，十三基，十四基，十六基及十八基。

C₅-C₁₂環烷基典型地為環戊基，甲基環戊基，二甲基環戊基，環己基，甲基環己基。

較佳的化合物類或化合物類之混合物為式 A 至 S 之任一式。

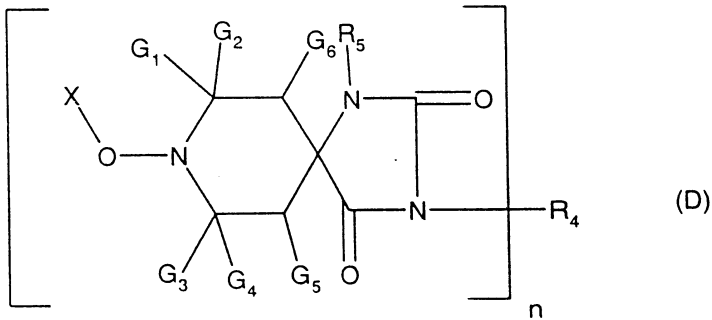
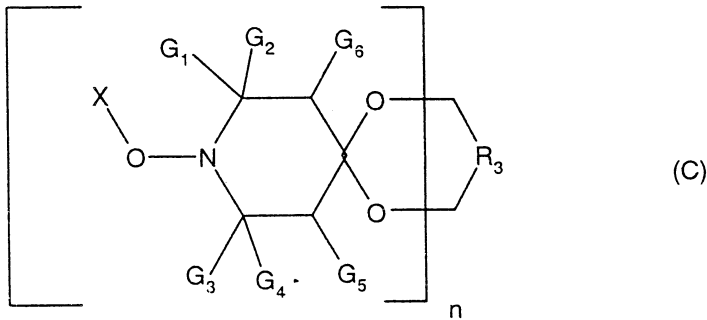
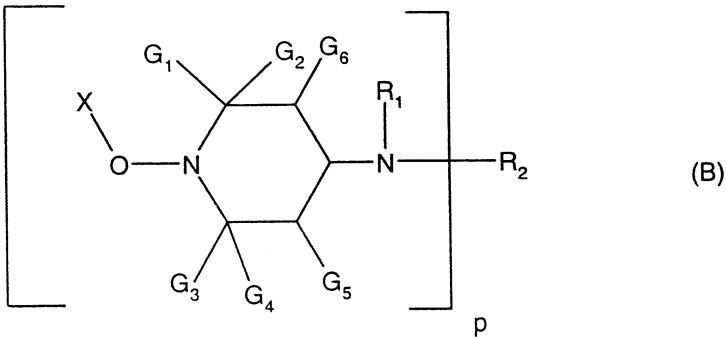
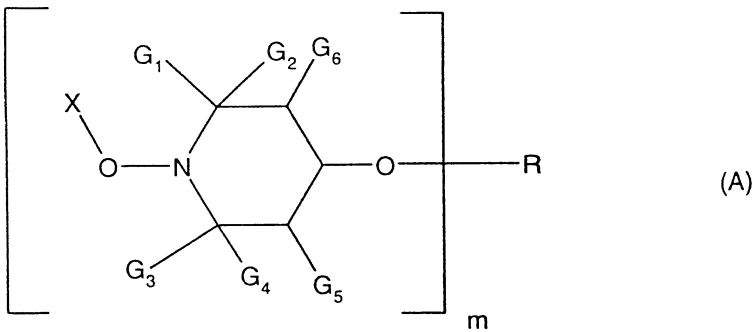
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

製

五、發明說明 (6)



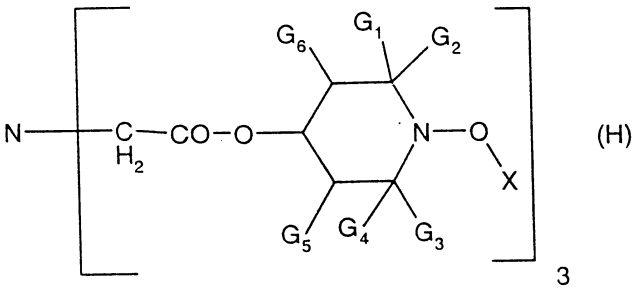
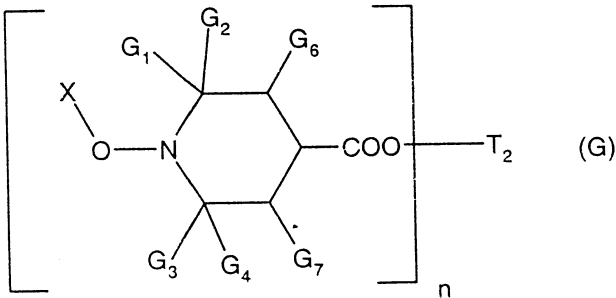
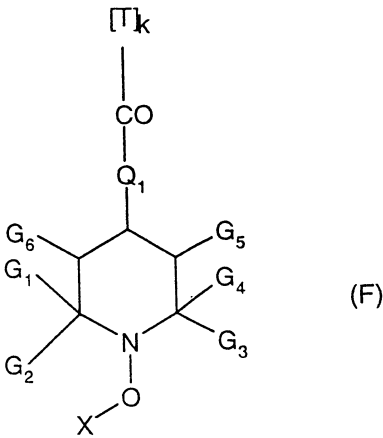
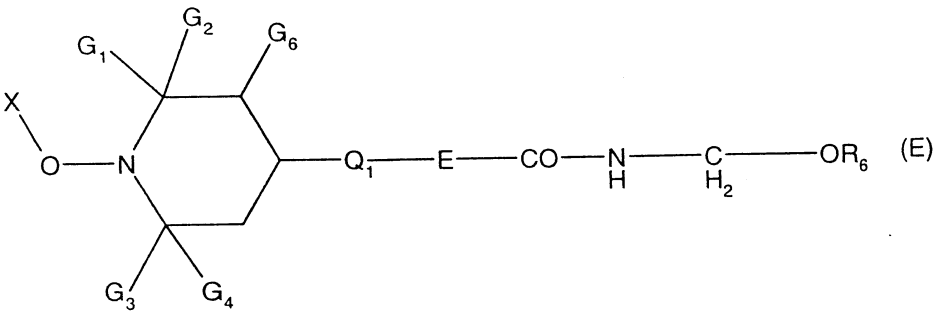
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (7)



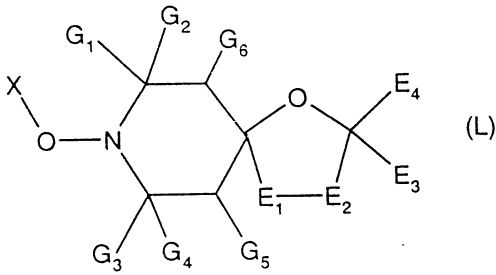
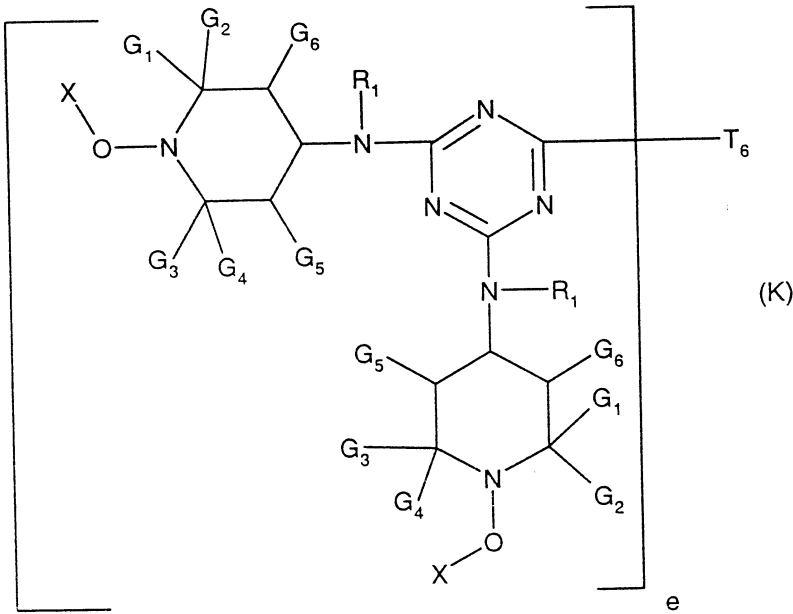
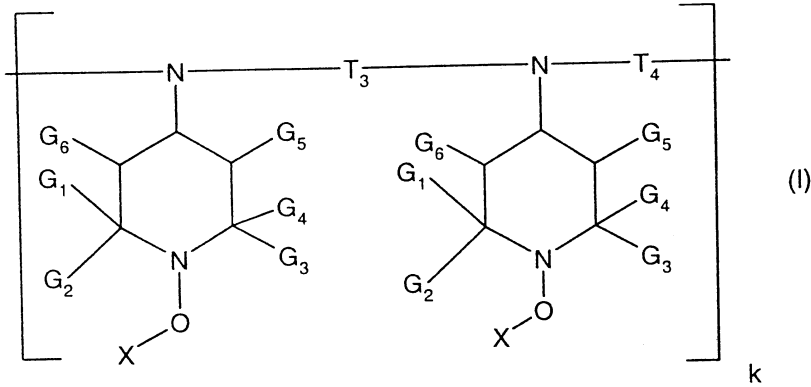
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

頁

五、發明說明 (8)



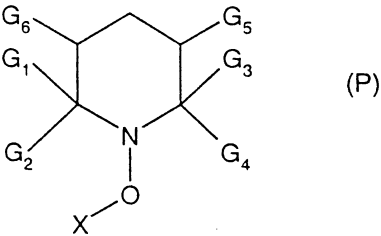
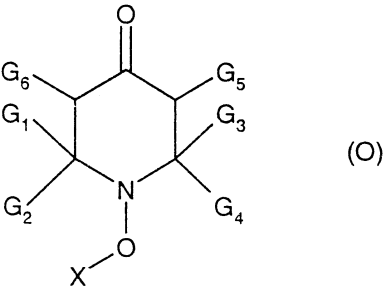
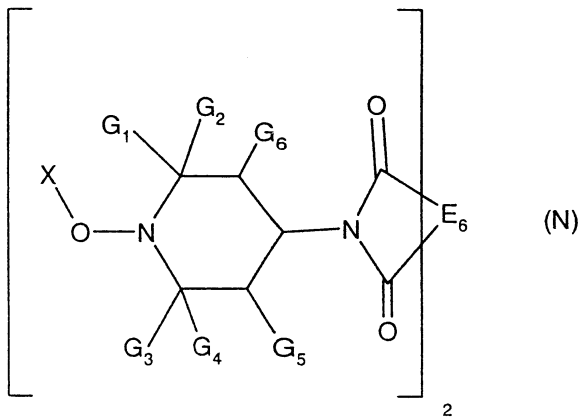
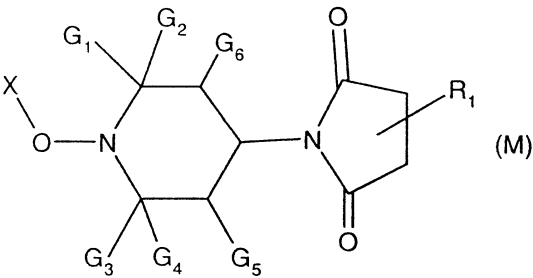
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (9)



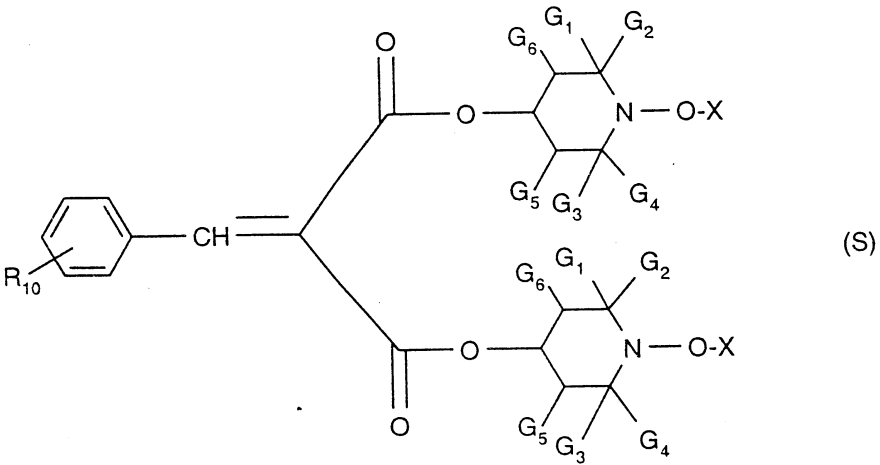
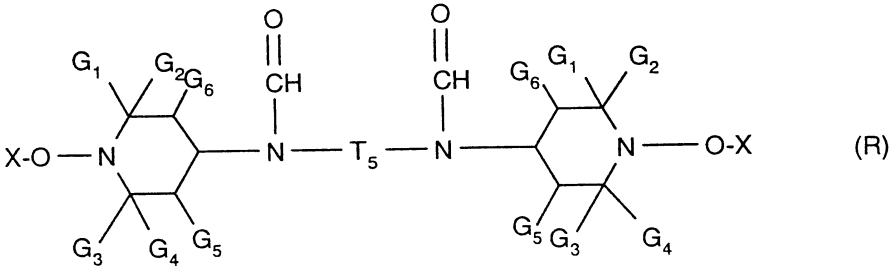
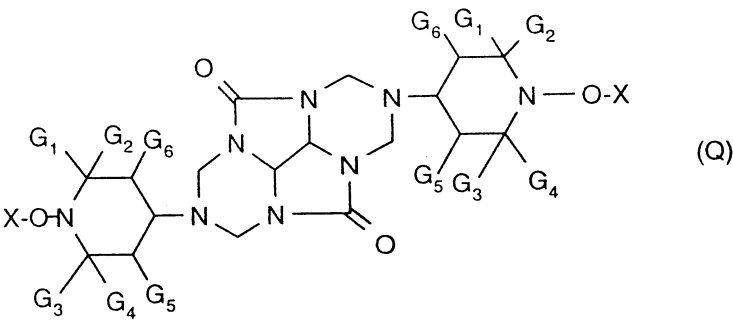
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (/ 〇)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (/)

其中

G_1 , G_2 , G_3 及 G_4 彼此獨立為 1 至 4 個碳原子之烷基 , 或 G_1 及 G_2 一起及 G_3 及 G_4 一起 , 或 G_1 及 G_2 一起或 G_3 及 G_4 一起為戊撐 ;

G_5 及 G_6 彼此獨立為氫或 C_1 - C_4 烷基 ;

R , 若 m 為 1 , 為氫 , 未被打斷之 C_1 - C_{18} 烷基或被一或多個氧原子打斷之 C_2 - C_{18} 烷基 , 氰基乙基 , 苯甲醯基 , 縮水甘油基 , 具有 2 至 18 個碳原子之脂肪羧酸之單價自由基 , 具有 7 至 15 個碳原子之環脂肪羧酸之單價自由基 , 或具有 3 至 5 個碳原子之 α , β -未飽和羧酸之單價自由基或具有 7 至 15 個碳原子之芳香羧酸之單價自由基 , 其中每一個羧酸可在脂肪 , 環脂肪或芳香部分被 1 至 3 個- $COOZ_{12}$ 基團取代 , 其中 Z_{12} 為 H , C_1 - C_{20} 烷基 , C_3 - C_{12} 烯基 , C_5 - C_7 環烷基 , 苯基或苄基 ; 或

R 為氨基甲酸或含磷酸之單價自由基或單價矽烷基自由基 ;

R , 若 m 為 2 , 為 C_2 - C_{12} 烷撐 , C_4 - C_{12} 烯撐 , 苯撐二甲基 , 具有 2 至 36 個碳原子之脂肪二羧酸 , 或具有 8-14 個碳原子之環脂肪或芳香二羧酸之二價自由基 , 或具有 8-14 個碳原子之脂肪 , 環脂肪或芳香二氨基甲酸之二價自由基 , 其中每一個二羧酸可在脂肪 , 環脂肪或芳香部分被 1 至 2 個- $COOZ_{12}$ 基團取代 ; 或

R 為含磷酸之二價自由基或二價矽烷基自由基 ;

R , 若 m 為 3 , 為脂肪 , 環脂肪或芳香三羧酸之三價

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (12)

自由基，其可在脂肪，環脂肪或芳香部分被- COOZ_{12} 基團取代，芳香三氨基甲酸或含磷酸之三價自由基，或為三價矽烷基自由基，

R，若 m 為 4，為脂肪，環脂肪或芳香四羧酸之四價自由基；

p 為 1，2 或 3，

R_1 為 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基， $\text{C}_5\text{-C}_7$ 環烷基， $\text{C}_7\text{-C}_8$ 芳烷基， $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烷醯基， $\text{C}_3\text{-C}_5$ 烯醯基或苯甲醯基；

當 p 為 1 時，

R_2 為 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基， $\text{C}_5\text{-C}_7$ 環烷基， $\text{C}_2\text{-C}_8$ 位取代之烯基或經氰基，羰基或碳醯二胺基團取代之烯基，或為縮水甘油基，式- $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{-Z}$ 之基團或式- CO-Z 或 CONH-Z 之基團，其中 Z 為氫，甲基或苯基；或

當 p 為 2 時，

R_2 為 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 烷撐， $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ 芳撐，苯撐二甲基，- $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{-O-B-OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{-}$ 基團，其中 B 為 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 烷撐， $\text{C}_6\text{-C}_{15}$ 芳撐或 $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ 環烷撐；或，假若 R_1 不是烷醯基，烯醯基或苯甲醯基， R_2 亦可為脂肪，環脂肪或芳香二羧酸或二氨基甲酸之二價醯基自由基，或可為- CO- 基團；或當 p 為 1 時， R_1 及 R_2 一起可為脂肪或芳香 1，2-或 1，3-二羧酸之環醯基自由基；或

R_2 為基團

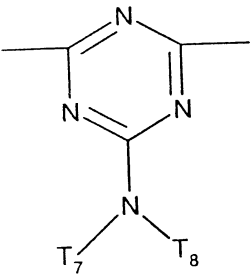
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 (13)



其中 T₇ 及 T₈ 個別獨立為氫，1 至 18 個碳原子之烷基，或 T₇ 及 T₈ 一起為 4 至 6 個碳原子之烷撐或 3-氧基戊撐；

當 p 為 3 時，

R₂ 為 2，4，6-三嗪基；

當 n 為 1 時，

R₃ 為 C₂-C₈ 烷撐或羥基烷撐或 C₄-C₂₂ 醯基氧基烷撐；或

當 n 為 2 時，

R₃ 為 (-CH₂)₂C(CH₂-)₂；

當 n 為 1 時，

R₄ 為氫，C₁-C₁₂ 烷基，C₃-C₅ 烯基，C₇-C₉ 芳烷基，C₅-C₇ 環烷基，C₂-C₄ 羥基烷基，C₂-C₆ 烷氧基烷基，C₆-C₁₀ 芳基，縮水甘油基，式-(CH₂)_m-COO-Q 或式-(CH₂)_m-O-CO-Q 之基團，其中 m 為 1 或 2 且 Q 為 C₁-C₄ 烷基或苯基；或

當 n 為 2 時，

R₄ 為 C₂-C₁₂ 烷撐，C₆-C₁₂ 芳撐，-CH₂CH(OH)CH₂-O-D-O-CH₂CH(OH)CH₂-基團，其中 D 為 C₂-C₁₀ 烷撐，C₆-C₁₅ 芳撐或 C₆-C₁₂ 環烷撐，或-CH₂CH(OZ₁)CH₂-(OCH₂CH(OZ₁)CH₂-基團，其中 Z₁ 為氫，C₁-C₁₈ 烷基，烯丙基，苄基，C₂-C₁₂ 烷醯基或苯甲醯基；

R₅ 為氫，C₁-C₁₂ 烷基，烯丙基，苄基，縮水甘油基或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

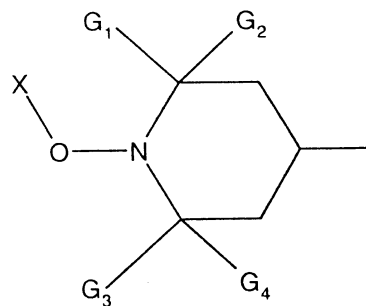
五、發明說明 (14)

C₂-C₆ 烷氧基烷基；

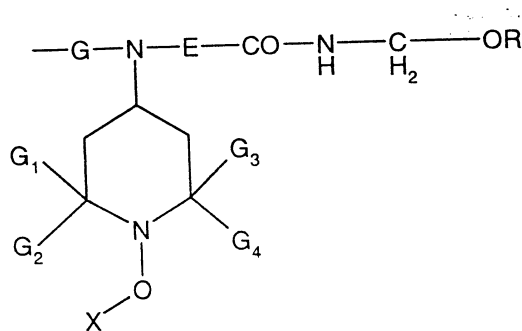
Q₁ 為 -N(R₇)-或-O-；

E 為 C₁-C₃ 烷撐，-CH₂CH(R₈)-O-基團，其中 R₈ 為氫，
甲基或苯基，-(CH₂)₃-NH-基團或一直接鍵；

R₇ 為 C₁-C₁₈ 烷基，C₅-C₇ 環烷基，C₇-C₁₂ 芳烷基，氰基乙
基，C₆-C₁₀ 芳基，-CH₂CH(R₈)-OH 基團；或下式之基團；



或下式之基團



其中 G 為 C₂-C₆ 烷撐或 C₆-C₁₂ 芳撐及 R 為如前述所定義
；或

R₇ 為 -E-CO-NH-CH₂-OR₆ 基團；

R₆ 為氫或 C₁-C₁₈ 烷基；

式(F)表示一低聚物之再熟化結構單元，其中 T 為乙撐

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 (15)

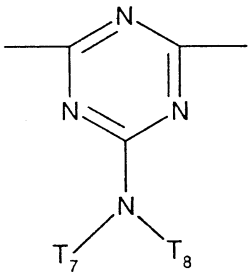
或 1，2-丙撐，或為衍生自 α -烯烴共聚物與烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯之重覆單元；

k 為 2 至 100；

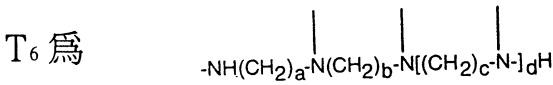
R₁₀ 為氫，C₁-C₁₂ 烷基或 C₁-C₁₂ 烷氧基；

T₂ 具有如 R₄ 之相同意義；

T₃ 及 T₄ 彼此獨立為 2 至 12 各碳原子之烷撐，或 T₄ 為



T₅ 為 C₂-C₂₂ 烷撐，C₅-C₇ 環烷撐，C₁-C₄ 烷撐二(C₅-C₇ 環烷撐)，苯撐或苯撐二(C₁-C₄ 烷撐)；



其中 a，b 及 c 彼此獨立為 2 或 3，且 d 為 0 或 1；

e 為 3 或 4；

T₇ 及 T₈ 彼此獨立為氫，C₁-C₁₈ 烷基，或 T₇ 及 T₈ 一起為 C₄-C₆ 烷撐或 3-氧基戊撐；

E₁ 及 E₂ 為不同，每一個為 -CO- 或 -N(E₅)-，其中 E₅ 為氫

五、發明說明 (16)

， C₁-C₁₂ 烷基或 C₄-C₂₂ 烷氧基羰基烷基；

E₃ 為氫， 1 至 30 個碳原子之烷基， 苯基， 萘基， 經氯或經 1 至 4 個碳原子之烷基取代之該苯基或該萘基， 或 7 至 12 個碳原子之苯基烷基， 或經 1 至 4 個碳原子之烷基取代之該苯基烷基；

E₄ 為氫， 1 至 30 個碳原子之烷基， 苯基， 萘基或 7 至 12 個碳原子之苯基烷基；或

E₃ 及 E₄ 一起為 4 至 17 個碳原子之聚甲撐， 或經達四個 1 至 4 個碳原子之烷基取代之該聚甲撐；及

E₆ 為脂肪或芳香四價自由基。

C₃-C₁₂ 烯基為例如， 丙烯基， 丁烯基， 戊烯基， 己烯基， 庚烯基， 壬烯基， 十二烯基， 包括它們的異構物類。

C₇-C₉ 芳烷基為例如苊基， 苯基丙基， α ， α -二甲基苊基或 α -甲基苊基。

被至少一個氧原子打斷之 C₂-C₁₈ 烷基為例如， -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₃， -CH₂-CH₂-O-CH₃ 或 -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂。其較佳為衍生自聚乙二醇。一般描述為-((CH₂)_a-O)_b-H/CH₃，其中 a 為自 1 至 6 之數字且 b 為自 2 至 10 之數字。

若 R 為一羧酸之單價自由基，其為例如，乙醯基，己醯基，硬脂醯基，丙烯醯基，甲基丙烯醯基，苯甲醯基或 β -(3，5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙醯基自由基。

若 R 為單價矽烷基自由基，其為例如，式-(C_jH_{2j})-Si(Z')₂Z"-之自由基，其中 j 為自 2 至 5 範圍內之整數，且

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

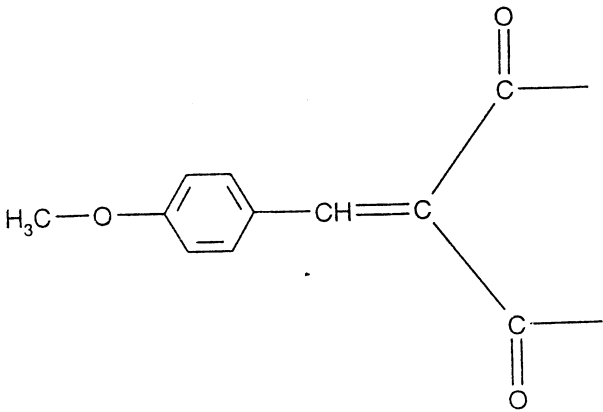
象

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (17)

Z'及 Z''彼此獨立為 C₁-C₄ 烷基或 C₁-C₄ 烷氧基。

若 R 為一羧酸之二價自由基，其為例如，丙二醯基，琥珀醯基，戊二醯基，己二醯基，皮脂醯基，癸二醯基，順丁烯二醯基，衣康基，酞醯基，二丁基丙二醯基，二苄基丙二醯基，丁基(3，5-二-第三丁基-4-羥基苄基)丙二醯基或雙環庚烯二羧基自由基或下式基團



若 R 為一三羧酸之三價自由基，其為例如，trimellitoyl，檸檬油或氮基三乙醯基自由基。

若 R 為一四羧酸之四價自由基，其為例如，丁烷-1，2，3，4-四羧酸或均苯四甲酸之四價自由基。

若 R 為一二氨基甲酸之二價自由基，其為例如，六亞甲基二胺甲醯基或 2，4-甲苯叉二胺甲醯基自由基。

C₁-C₁₈ 烷醯基為例如，甲醯基，丙醯基，丁醯基，辛醯基，十二醯基，但較佳為乙醯基及 C₃-C₅ 烯醯基，特別是丙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 (18)

烯醯。

任何 C₂-C₁₂ 烷撐自由基為，例如，乙撐，丙撐，2，2-二甲基丙撐，四甲撐，六甲撐，八甲撐，癸甲撐或十二甲撐。

任何 C₆-C₁₅ 芳撐取代基為，例如，鄰-，間-或對-苯撐，1，4-萘撐或 4，4'-二苯撐。

C₆-C₁₂ 環烷撐為，特別是，環己撐。

羥基-，氰基-，烷氧基羰基-或碳醯二胺取代之 C₁-C₄ 烷基可為，例如，2-羥基乙基，2-羥基丙基，2-氰基乙基，甲氧基羰基甲基，2-乙氧基羰基乙基，2-胺基羰基丙基或 2-(二甲基胺基羰基)乙基。

任何 C₂-C₆ 烷氧基烷基取代基為，例如，甲氧基甲基，乙氧基甲基，丙氧基甲基，第三丁氧基甲基，乙氧基乙基，乙氧基丙基，正丁氧基乙基，第三丁氧基乙基，異丙氧基乙基或丙氧基丙基。

較佳地 G₆ 為氫且 G₅ 為氫或 C₁-C₄ 烷基。

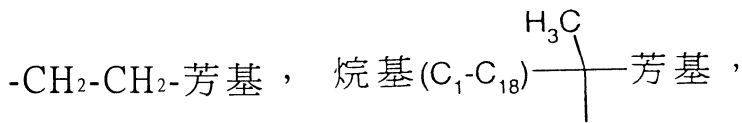
較佳地，G₁，G₂，G₃ 及 G₄ 彼此獨立為 C₁-C₄ 烷基，其條件為至少一個不是甲基。

更佳地，G₁ 及 G₃ 為甲基且 G₂ 及 G₄ 為乙基或丙基。

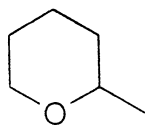
在另外較佳之化合物中，G₁ 及 G₂ 之基團為甲基且 G₃ 及 G₄ 為乙基或丙基。

較佳地，X 為選自由-CH₂-芳基，烷基(C₁-C₁₈)- $\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}$ -芳基，

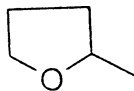
五、發明說明 (19)



(C₅-C₆ 環烷基)₂CCN， (C₁-C₁₂ 烷基)₂CCN， -CH₂CH=CH₂，
(C₁-C₁₂) 烷基 -CR₂₀-C(O)-(C₁-C₁₂) 烷基， (C₁-C₁₂) 烷基 -CR₂₀-
C(O)-(C₆-C₁₀) 芳基， (C₁-C₁₂) 烷基 -CR₂₀-C(O)-(C₁-C₁₂) 烷氧基，
(C₁-C₁₂) 烷基 -CR₂₀-C(O)-苯氧基， (C₁-C₁₂) 烷基 -CR₂₀-C(O)-N-二
(C₁-C₁₂) 烷基， (C₁-C₁₂) 烷基 -CR₂₀-CO-NH(C₁-C₁₂) 烷基， (C₁-C₁₂)
烷基 -CR₂₀-CO-NH₂， -CH₂CH=CH-CH₃， -CH₂-C(CH₃)=CH₂， -
CH₂-CH=CH-苯基， -CH₂-C，



或



所組成之族群中，其中

R₂₀ 為氫或 C₁-C₁₂ 烷基；

該芳基基團類為未取代或經 C₁-C₁₂ 烷基，鹵素，C₁-C₁₂ 烷氧基，C₁-C₁₂ 烷基羰基，縮水甘油基氧基，OH，-COOH 或-COOC₁-C₁₂ 烷基取代之苯基或萘基。

更佳為化合物，其中 X 為選自由-CH₂-苯基，CH₃CH-苯基，(CH₃)₂C-苯基，(C₅-C₆ 環烷基)₂CCN，(CH₃)₂CCN，-CH₂CH=CH₂，CH₃CH-CH=CH₂，(C₁-C₈ 烷基)CR₂₀-C(O)-苯基，

五、發明說明 (3)

(C₁-C₈) 烷基 -CR₂₀-C(O)-(C₁-C₈) 烷氧基，(C₁-C₈) 烷基 -CR₂₀-C(O)-(C₁-C₈) 烷基，(C₁-C₈) 烷基 -CR₂₀-C(O)-N-二(C₁-C₈) 烷基，(C₁-C₈) 烷基 -CR₂₀-C(O)-NH(C₁-C₈) 烷基，(C₁-C₈) 烷基 -CR₂₀-C(O)-NH₂ 所組成之族群中，其中

R₂₀ 為氫或(C₁-C₈) 烷基。

特佳地為化合物，其中 X 為選自由-CH₂-苯基，CH₃CH-苯基，(CH₃)₂C-苯基，(C₅-C₆ 環烷基)₂CCN，(CH₃)₂CCN，-CH₂CH=CH₂，CH₃CH-CH=CH₂，(C₁-C₄ 烷基)CR₂₀-C(O)-苯基，(C₁-C₄) 烷基 -CR₂₀-C(O)-(C₁-C₄) 烷氧基，(C₁-C₄) 烷基 -CR₂₀-C(O)-(C₁-C₄) 烷基，(C₁-C₄) 烷基 -CR₂₀-C(O)-N-二(C₁-C₄) 烷基，(C₁-C₄) 烷基 -CR₂₀-C(O)-NH(C₁-C₄) 烷基，(C₁-C₄) 烷基 -CR₂₀-C(O)-NH₂ 所組成之族群中，其中

R₂₀ 為氫或(C₁-C₄) 烷基。

在一化合物類之較佳基團中，X 包含不開鏈烷基醚基團。

較佳的化合物類為式 A，B，O 或 P，特別較佳為式 A，B 或 O 且更佳為式 A 或 B，其中該取代基具有如前所定義之意義。

較佳之化合物之基團為式 A，B 或 O，其中

m 為 1，

R 為氫，未被打斷的或經由一或多個氧原子打斷之 C₁-C₁₈ 烷基，氰基乙基，苯甲醯基，縮水甘油基，具有 2 至 18 個碳原子之脂肪羧酸之單價自由基，具有 7 至 15 個碳原子之環脂肪羧酸之單價自由基，或具有 3 至 5 個碳原子之 α

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 (2 |)

， β -未飽和羧酸之單價自由基或具有 7 至 15 個碳原子之芳香羧酸之單價自由基；

p 為 1；

R₁ 為 C₁-C₁₂ 烷基，C₅-C₇ 環烷基，C₇-C₈ 芳烷基，C₂-C₁₈ 烷醯基，C₃-C₅ 烯醯基或苯甲醯基；

R₂ 為 C₁-C₁₈ 烷基，C₅-C₇ 環烷基，未取代的或經氰基，羰基或碳醯二胺基團取代之 C₂-C₈ 烯基，或為縮水甘油基，式-CH₂CH(OH)-Z 或式-CO-Z 或-CONH-Z 之基團，其中 Z 為氫，甲基或苯基。

在這些化合物之基團中，式 A，B 或 O 為更佳，其中 R 為氫，C₁-C₁₈ 烷基，氰基乙基，苯甲醯基，縮水甘油基，脂肪羧酸之單價自由基；

R₁ 為 C₁-C₁₂ 烷基，C₇-C₈ 芳烷基，C₂-C₁₈ 烷醯基，C₃-C₅ 烯醯基或苯甲醯基；

R₂ 為 C₁-C₁₈ 烷基，縮水甘油基，式-CH₂CH(OH)-Z 或式-CO-Z 之基團，其中 Z 為氫，甲基或苯基。

此亞群另外較佳為 G₆ 為氫且 G₅ 為氫或 C₁-C₄ 烷基，G₁ 及 G₃ 為甲基且 G₂ 及 G₄ 為乙基或丙基或 G₁ 及 G₂ 為甲基且 G₃ 及 G₄ 為乙基或丙基。

此外，對於式 A，B 或 O 之或化合物類，較佳之 X 基團為選自由-CH₂-苯基，CH₃CH-苯基，(CH₃)₂C-苯基，(C₅-C₆ 環烷基)₂CCN，(CH₃)₂CCN，-CH₂CH=CH₂，CH₃CH-CH=CH₂，(C₁-C₄ 烷基)CR₂₀-C(O)-苯基，(C₁-C₄)烷基-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₄)烷氧基，(C₁-C₄)烷基-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₄)烷基，(C₁-C₄)烷基-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 (2)

CR₂₀-C(O)-N-二(C₁-C₄)烷基，(C₁-C₄)烷基 CR₂₀-C(O)-NH(C₁-C₄)烷基，(C₁-C₄)烷基-CR₂₀-C(O)-NH₂所組成之族群中，其中 R₂₀ 為氫或(C₁-C₄)烷基。

最佳為式 A 之化合物類，其中 G₅ 及 G₆ 為氫或甲基，G₁ 及 G₃ 為甲基且 G₂ 及 G₄ 為乙基或 G₁ 及 G₂ 為甲基且 G₃ 及 G₄ 為乙基；

m 為 1；R 為氫，C₁-C₁₈ 烷基或-C(O)-(C₂-C₁₈)烷基基團；且

X 為-CH₂-苯基，CH₃CH-苯基，(CH₃)₂C-苯基，(C₅-C₆ 環烷基)₂CCN，(CH₃)₂CCN，-CH₂CH=CH₂，CH₃CH-CH=CH₂，(C₁-C₄ 烷基)CR₂₀-C(O)-苯基，(C₁-C₄)烷基-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₄)烷氧基，(C₁-C₄)烷基-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₄)烷基，(C₁-C₄)烷基-CR₂₀-C(O)-N-二(C₁-C₄)烷基，(C₁-C₄)烷基 CR₂₀-C(O)-NH(C₁-C₄)烷基，(C₁-C₄)烷基-CR₂₀-C(O)-NH₂，其中

R₂₀ 為氫或(C₁-C₄)烷基。

若 R 為 C₁-C₁₈ 烷基，則丙基為特佳。

若 R 為-C(O)-(C₂-C₁₈)烷基，-C(O)-C₁₁H₂₃ 且 -C(O)-C₁₇H₃₅ 為特佳。

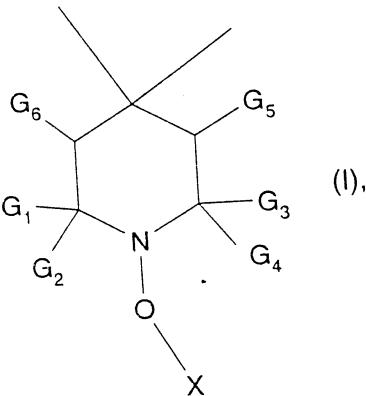
本發明之另一目的為可聚合組成物，其包括

- a)至少一種烯鍵式不飽和單體或低聚物，及
- b)包含式(I)之結構單體之 1-烷氧基-聚烷基-吡啶衍生物

物

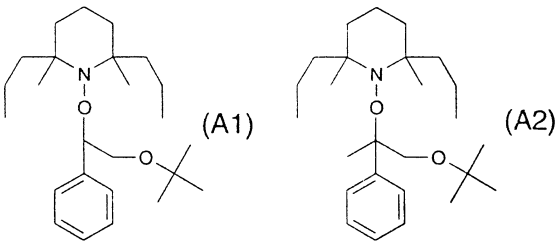
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (> })



其中

G₁ , G₂ , G₃ , G₄ 彼此獨立為 C₁-C₆ 烷基，其條件為至少一個不是甲基或 G₁ 及 G₂ 或 G₃ 及 G₄，或 G₁ 及 G₂ 及 G₃ 及 G₄ 一起形成 C₅-C₁₂ 環烷基基團；G₅ , G₆ 彼此獨立為 H , C₁-C₁₈ 烷基，苯基，萘基或 COOC₁-C₁₈ 烷基基團及 X 表示一具有至少一個碳原子之基團且為如衍生自 X 之自由基 X·其可起始烯鍵式不飽和單體類之聚合，其條件為化合物 A1 及 A2 排除在外



。

取代基之定義及較佳化學式已經被給予。它們亦應用於包括較佳例之化合物。

烯鍵式不飽和單體或低聚物典型地係選自由乙烯，丙烯，正丁烯，異丁烯，苯乙烯，經取代的苯乙烯，共軛二烯，丙烯醛，醋酸乙烯酯，乙烯基吡咯烷酮，乙烯基咪唑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (24)

，順丁烯二酸酐，(烷基)丙烯酸酐類，(烷基)丙烯酸鹽類，(烷基)丙烯酸酯類，甲基丙烯酸腈類，(烷基)丙烯酸醯胺類，乙烯基鹵化物類或亞乙烯基鹵化物類所組成之族群中。

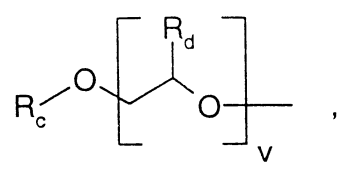
較佳烯鍵式不飽和單體類為乙烯，丙烯，正丁烯，異丁烯，異戊間二烯，1，3-丁二烯， α -C₅-C₁₈ 鏈烯，苯乙烯， α -甲基苯乙烯，對-甲基苯乙烯或式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_a)-(\text{C}=\text{Z})-\text{R}_b$ 之化合物，其中 R_a 為氫或 C₁-C₄ 烷基， R_b 為 NH_2 ， $\text{O}^-(\text{Me}^+)$ ，縮水甘油基，未取代之 C₁-C₁₈ 烷氧基，經由至少一個氮及/或氧原子打斷之 C₂-C₁₀₀ 烷氧基，或經基取代之 C₁-C₁₈ 烷氧基，未取代之 C₁-C₁₈ 烷基胺基，二(C₁-C₁₈ 烷基)胺基，經基取代之 C₁-C₁₈ 烷基胺基或經基取代之二(C₁-C₁₈ 烷基)胺基， $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 或 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{An}^-$ ；

An^- 為單價有機或無機酸之陰離子；

Me 為單價金屬原子或銨離子。

Z 為氧或硫。

作為經由至少一個氧原子打斷之 C₂-C₁₀₀ 烷氧基之 R_a 的實施例為下式



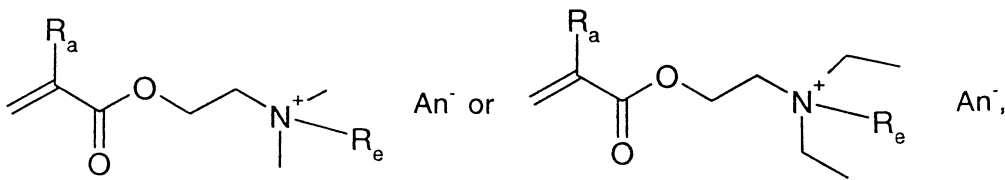
其中 R_c 為 C₁-C₂₅ 烷基，苯基或經 C₁-C₁₈ 烷基取代之苯

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (✓)

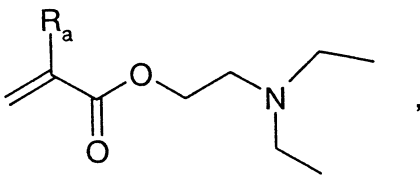
基， R_a 為氫或甲基且 v 為數字自 1 至 50。這些單體類為，例如，衍生自經由相關烷氧化醇類或酚類之丙烯酸化之非離子界面活性劑類。該重覆單元可衍生自環氧乙烷，氧化丙烯或二者之混合物類。

合適之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯單體類之另外實施例如下所列。



其中 An^- 及 R_a 具有如前述所定義之意義且 R_e 為甲基或苄基。 An^- 較佳地為 Cl^- ， Br^- 或 O_3S-CH_3 。

另外之丙烯酸酯單體類為



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

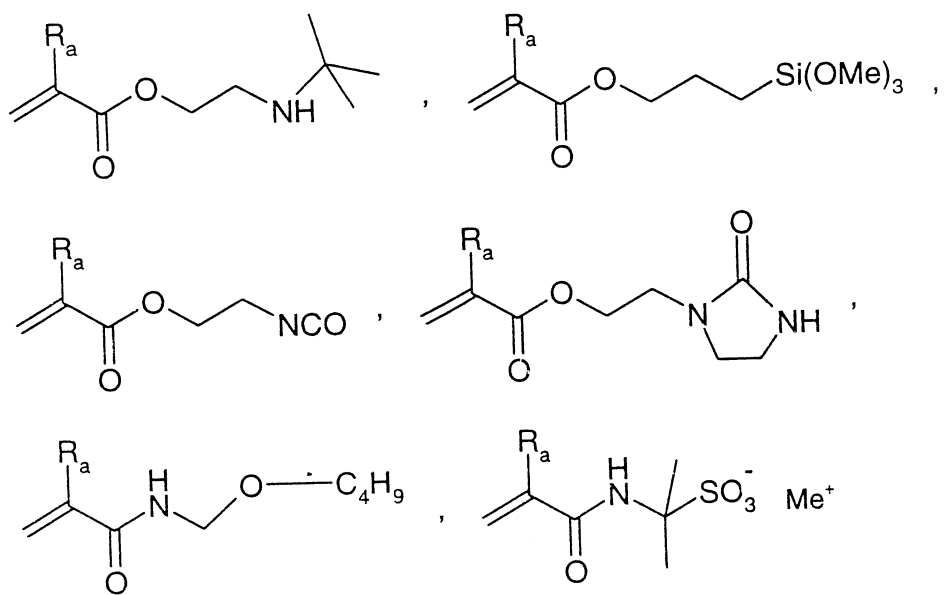
裝

訂

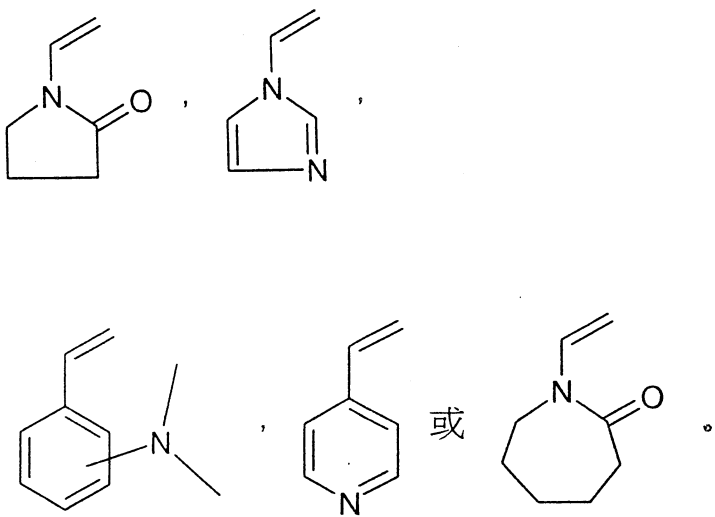
裝

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (>6)



除了丙烯酸酯外之適合的單體類之實施例為



較佳地，R_a 為氫或甲基，R_b 為 NH₂，縮水甘油基，未

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (27)

取代的或經羥基取代之 C₁-C₄ 烷氧基，未取代的 C₁-C₄ 烷基胺基，二(C₁-C₄ 烷基)胺基，羥基取代之 C₁-C₄ 烷基胺基或羥基取代之二(C₁-C₄ 烷基)胺基；且

Z 爲氧。

特別較佳地烯鍵式不飽和單體類爲苯乙烯，甲基丙烯酸酯，乙基丙烯酸酯，丁基丙烯酸酯，異丁基丙烯酸酯，第三丁基丙烯酸酯，羥基乙基丙烯酸酯，羥基丙基丙烯酸酯，二甲基胺基乙基丙烯酸酯，縮水甘油基丙烯酸酯，甲基甲基丙烯酸酯，乙基甲基丙烯酸酯，丁基甲基丙烯酸酯，羥基乙基甲基丙烯酸酯，羥基丙基甲基丙烯酸酯，二甲基胺基乙基甲基丙烯酸酯，縮水甘油基甲基丙烯酸酯類，丙烯腈，丙烯醯胺，甲基丙烯醯胺或二甲基胺基丙基-甲基丙烯醯胺。

該起始劑化合物較佳係以基於單體或單體混合物之自 0.01 莫耳%至 30 莫耳%之量，更佳以自 0.1 莫耳%至 20 莫耳%之量且最佳以自 0.5 莫耳%至 10 莫耳%之量存在。

當單體混合物類使用莫耳%時，係計算該混合物之平均分子量。

本發明之另一目的爲藉由至少一種烯鍵式不飽和單體或低聚物之自由基聚合反應製備低聚物，共低聚物，聚合物或共聚物(嵌段或無規)之方法，其包括在一包含式(I)之結構單體起始劑化合物存在下，於能作用 O-C 鍵之斷裂以形成兩個自由基之反應條件中(共)聚合單體或單體類/低聚物類，該自由基 X·能起始聚合反應。

五、發明說明 (28)

較佳地，O-C 鍵之斷裂係藉由超聲波處理，加熱或曝露於電磁輻射中，範圍自 γ 至微波所作用。

更佳地，O-C 鍵之斷裂係藉由加熱及發生在 50℃ 及 160℃ 間之溫度下所作用。

該方法可在有機溶劑之存在下或水或有機溶劑類及水的混合物之存在下進行。另外之共溶劑類或界面活性劑類，例如，乙二醇類或脂肪酸類之胺鹽，可存在。其他合適之共溶劑類如下文所描述。

較佳的方法儘可能使用少量溶劑類。在反應混合物中，茲較佳使用多於 30 重量%之單體及起始劑，特佳為多於 50% 且最佳為多於 80%。

若使用有機溶劑，合適的溶劑類或溶劑類之混合物類典型地為純烷類(己烷，庚烷，辛烷，異辛烷)，碳氫化合物類(苯，甲苯，二甲苯)，鹵化碳氫化合物類(氯苯)，鏈烷醇類(甲醇，乙醇，乙二醇，乙二醇單甲基酯)，酯類(醋酸乙酯，醋酸丙酯，醋酸丁酯或醋酸己酯)及醚類(二乙醚，二丁醚，乙二醇二甲醚)，或其混合物類。

水性聚合反應可供應水-可混合或親水性共溶劑以幫助確保反應混合物在整個單體轉換中保持均質單一相。任何水-可溶或水-可混合共溶劑可被使用，當水性溶劑介質有效於提供溶劑系統時，其防止反應物類或聚合物產物之沉澱或相分離直到所有聚合反應已經完成後。有用於本發明之代表性共溶劑類可選自由脂肪醇類，乙二醇類，醚類，乙二醇醚類，吡咯烷，N-烷基吡咯烷酮類(N-alkyl

五、發明說明 (29)

pyrrolidinones), N-烷基吡咯烷酮類(N-alkyl pyrrolidones), 聚乙二醇類, 聚丙二醇類, 醯胺類, 羧酸類及其鹽類, 酯類, 有機硫化物類, 亞砜類, 砜類, 醇衍生物類, 羥基醚衍生物類, 例如, 丁基卡必醇或乙二醇乙醚, 胺基醇類, 酮類, 及其類似物, 及其衍生物類及其混合物類所組成之族群中。特定之實施例包括甲醇, 乙醇, 丙醇, 二噁烷, 乙二醇, 丙二醇, 二乙二醇, 甘油, 二丙二醇, 四氫呋喃, 及其他水-可溶或水-可混合物質, 及其混合物類。當水及水-可溶或水-可混合有機液體之混合物被選擇作為水性反應介質時, 水對共溶劑之重量比例典型地為在約 100:0 至約 10:90 之範圍內。

該方法特別有用於製備嵌段共聚物類。

嵌段共聚物類為, 例如, 聚苯乙烯及聚丙烯酸酯之嵌段共聚物類(例如, 聚(苯乙烯-共-丙烯酸酯)或聚(苯乙烯-共-丙烯酸酯-共-苯乙烯))。它們有用於作為膠黏劑或作為聚合物混合物之相容劑或作為聚合物韌度劑。

聚(甲基甲基丙烯酸酯-共-丙烯酸酯)二嵌段共聚物類或聚(甲基丙烯酸酯-共-丙烯酸酯-共-甲基丙烯酸酯)三嵌段共聚物類)為有用於作為塗層系統之分散劑, 作為塗層添加劑(例如, 流變劑, 相容劑, 活性稀釋劑)或作為在塗層物上之樹脂成分(例如, 高含固量顏料)。苯乙烯, 甲基丙烯酸酯類及/或丙烯腈之嵌段共聚物類為有用於塑膠類, 彈性體及膠黏劑類。

此外, 本發明之嵌段共聚物, 其中該嵌段在極性單體

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (20)

類及非極性單體類間交替，為有用於許多應用如製備高度均勻聚合物混合物之兩親界面活性劑類或分散劑類。

本發明之(共)聚合物類可具有數均分子量自 1000 至 4000000 克/莫耳，較佳地自 2000 至 250000 克/莫耳且，更佳地，自 2000 至 200000 克/莫耳。當大量生產時，數均分子量可達 500000(具有如前述相同最小重量)。數均分子量可藉由大小排斥色譜法(SEC)，凝膠滲透層析(GPC)，matrix assisted laser desorption/ionization mass spectrometry(MALDI-MS)測定或，若起始劑攜帶一可容易與單體(類)區別之基團，可藉由 NMR 光譜或其他傳統方法測定。

本發明之聚合物類或共聚物類較佳具有自 1.0 至 2，更佳自 1.1 至 1.9 且最佳自 1.2 至 1.8 之多分散性。

因此，本發明亦包含合成新穎嵌段，多嵌段，星形，梯度，無規，高分枝及樹枝狀共聚物類，及接枝或共聚物類。

藉由本發明所製備之聚合物類為有用於下列應用；

膠黏劑類，洗滌劑類，分散劑類，乳化劑類，界面活性劑類，消泡劑類，增黏劑，腐蝕抑制劑，黏度改進劑類，潤滑劑類，流變變性劑類，增稠劑類，交聯劑類，紙處理，水處理，電子物質，顏料，塗層物，照相，墨水物質，成像物質，高吸收劑類，化妝品類，毛髮產品，防腐劑類，殺生物劑物質或作為瀝青，皮革，紡織品，陶瓷及木材之調節劑。

因為本聚合反應為一“活(living)”聚合反應，其可以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 (27)

被實際隨意地開始及終止。此外，該聚合產物保持官能烷氧基胺基基團，允許在一活體內之連續的聚合反應。因此，在本發明之一個具體實施例中，一但第一個單體在起始聚合步驟中被消耗，第二個單體可然後在第二聚合步驟中被加入以形成在生長聚合物鏈上之一第二嵌段。因此，茲可能與相同或不同單體(類)進行另外的聚合反應以製備多嵌段共聚物類。

此外，既然此為一自由基聚合反應，嵌段可以本質上任何順序而被製備。其不需要被限制為製備嵌段共聚物類，其中連續的聚合步驟必須源自最不穩定的聚合物中間物至最穩定的聚合物中間物，例如為在離子聚合反應中之例子。因此，茲可能製備一多嵌段共聚物，其中聚丙烯腈或聚甲基丙烯酸酯嵌段為首先被製備，然後苯乙烯或丁二烯嵌段被加入其中，等等。

此外，其不需要用來連接本發明嵌段共聚物之不同嵌段之連接基團。其可簡單地加入連續單體類以形成連續嵌段。

多數特別設計之聚合物類及共聚物類可被本發明所使用，例如，如描述於，尤其，C. J. Hawker 於 Angew. Chemie, 1995, 107, 1623-1627 頁之星形或接枝(共)聚合物類，如 K. Matyaszewski 等人描述於 Macromolecules 1996, Vol 29, No. 12, 4167-4171 頁之 dendrimers，如 C. J. Hawker 等人描述於 Macromol. Chem. Phys. 198, 155-166(1997)之接枝(共)聚合物類，如 C. J. Hawker 描述於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

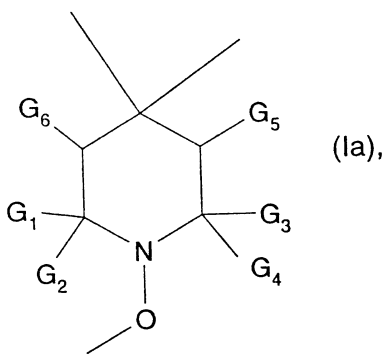
訂

裝

五、發明說明 (32)

Macromolecules 1996, 29, 2686-2688 之無規共聚物類，或如 N. A. Listigovers 描述於 Macromolecules 1996, 29, 8992-8993 之二嵌段及三嵌段共聚物類。

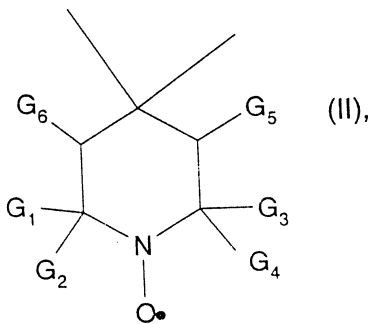
本發明之另一目的為一種聚合物或低聚物，其具有至少一個起始劑基團-X 及至少一個具有式(Ia)之氧基胺基團



其中 G₁，G₂，G₃，G₄，G₅ 及 G₆ 為如前述所定義，可由前述方法所獲得。

式(I)化合物類可被製備自相等的氮氧化物，其因此為式(I)化合物類之中間物。

因此，仍為本發明之另一目的為一種包含式(II)之結構單體之 1-氧基-聚烷基-哌啶衍生物

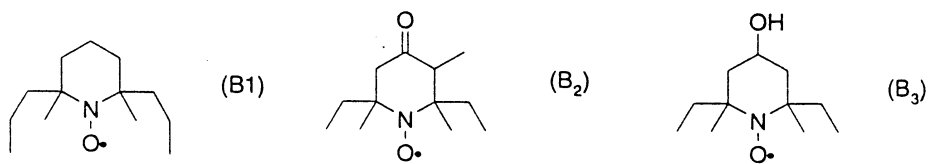


其中

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (33)

G_1, G_2, G_3, G_4 彼此獨立為 C_1-C_6 烷基，其條件為至少一個不是甲基或 G_1 及 G_2 或 G_3 及 G_4 ，或 G_1 及 G_2 及 G_3 及 G_4 一起形成 C_5-C_{12} 環烷基基團； G_5, G_6 彼此獨立為 H， C_1-C_{18} 烷基，苯基，萘基或 $COOC_1-C_{18}$ 烷基基團，其條件為化合物 B1，B2 及 B3 排除在外



該取代基之定義及其偏好已被給定。它們亦應用於式 (II) 之化合物類。特別是相當於式 (A) 至 (S) 及他們的較佳意義對個別的 N-烴氧基亦為較佳。

亦為本發明之目的為一種可聚合的組成物，其包括

- a) 至少一種烯鍵式不飽和單體或低聚物，及
- b) 式 (II) 之化合物及 c) 可起始烯鍵式不飽和單體類之聚合反應之自由基 $X\cdot$ 。

C-中央自由基 $X\cdot$ 之生產被描述於，尤其，於 Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. E 19a, 60-147 頁。這些方法可被使用於一般類似法。

自由基 $X\cdot$ 之來源可為雙偶氮化合物，過氧化物或氫過氧化物。

較佳地，自由基 $X\cdot$ 之來源為 2, 2'-偶氮雙異丁腈，2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (34)

， 2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)， 2， 2'-偶氮雙(2， 4-二甲基戊腈)
， 2， 2'-偶氮雙(4-甲氧基-2， 4-二甲基戊腈)， 1， 1'-偶氮雙
(1-環己烷腈)， 2， 2'-偶氮雙(異丁醯胺)二水合物， 2-苯基
偶氮-2， 4-二甲基-4-甲氧基戊腈， 二甲基-2， 2'-偶氮雙異
丁酸酯， 2-(胺甲醯基偶氮)異丁腈， 2， 2'-偶氮雙(2， 4， 4-
三甲基戊烷)， 2， 2'-偶氮雙(2-甲基丙烷)， 2， 2'-偶氮雙(N
， N'-二亞甲基異丁醯胺炔)(2， 2'-azobis(N， N'-
dimethyleneisobutyramidine))， 游離鹼或氫氧化物， 2， 2'-偶
氮雙(2-甲脒基丙烷)， 游離鹼或氫氧化物， 2， 2'-偶氮雙{2-
甲基-N-[1， 1-雙(羥基甲基)乙基]丙醯胺}}或 2， 2'-偶氮
雙{2-甲基-N-[1， 1-雙(羥基甲基)-2-羥基乙基]丙醯胺}。

較佳之過氧化物類及氫過氧化物類為乙醯基環己烷磺
醯基過氧化物， 二異丙基過氧二碳酸鹽， 第三戊基過新癸
酸鹽， 第三丁基過新癸酸鹽， 第三丁基過三甲基醋酸鹽，
第三戊基過三甲基醋酸鹽， 雙(2， 4-二氯苯甲醯基)過氧化
物， 二異壬醯基過氧化物， 二癸醯基過氧化物， 二辛醯基
過氧化物， 二月桂醯基過氧化物， 雙(2-甲基苯甲醯基)過氧
化物， 二琥珀酸過氧化物， 二乙醯基過氧化物， 二苯甲醯
基過氧化物， 第三丁基過 2-乙基己酸鹽， 雙(4-氯苯甲醯基)
過氧化物， 第三丁基過 2-乙基己酸鹽， 雙(4-氯苯甲醯基)
過氧化物， 第三丁基過異丁酸鹽， 第三丁基過順丁烯二酸
鹽， 1， 1-雙(第三丁基過氧基)3， 5， 5-三甲基環己烷， 1，
1-雙(第三丁基過氧基)環己烷， 第三丁基過氧基異丙基碳酸
鹽， 第三丁基過異壬酸鹽， 2， 5-二甲基己烷 2， 5-二苯甲
酸鹽， 第三丁基過醋酸鹽， 第三戊基過苯甲酸鹽， 第三丁

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (35)

基過苯甲酸鹽，2，2-雙(第三丁基過氧基)丁烷，2，2-雙(第三丁基過氧基)丙烷，二茴香基過氧化物，2，5-二甲基己烷-2，5-二-第三丁基過氧化物，3-第三丁基過氧基 3-苯基肼內酯，二-第三戊基過氧化物， α ， α' -雙(第三丁基過氧基異丙基)苯，3，5-雙(第三丁基過氧基)3，5-二甲基 1，2-二噁烷，二-第三丁基過氧化物，2，5-二甲基己炔-2，5-二-第三丁基過氧化物，3，3，6，6，9-六甲基 1，2，4，5-四氧環壬烷，對-孟烷氫過氧化物，松結烷氫過氧化物，二異丙基苯單- α -氫過氧化物，枯烯氫過氧化物或第三丁基氫過氧化物。

這些化合物類為商業上可獲得。

若多於一個自由基源被使用，可獲得一取代式樣之混合物。

該自由基源較佳係以基於單體或單體混合物之自 0.01 莫耳%至 30 莫耳%之量，更佳以自 0.1 莫耳%至 20 莫耳%之量且最佳以自 0.5 莫耳%至 10 莫耳%之量存在。

該自由基源對式 II 之化合物之莫耳比例可為自 1：10 至 10：1，較佳為自 1：5 至 5：1 且更佳為自 1：2 至 2：1。

仍然為本發明之另一目的為藉由至少一種烯鍵式不飽和單體/低聚物之自由基聚合反應製備低聚物，共低聚物，聚合物或共聚物(嵌段或無規)之方法，其包括將前述組成物進行加熱或光化輻射。

關於起始劑化合物類之不同的取代基之定義及偏好已

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (36)

被描述。它們亦應用於本發明之其他目的包括偏好中。

包含式 I 之結構單體之起始劑類可由已知方法製備。

例如，DE 26 21 841，US 4'131'599 及 DE 26 30 798 描述 2，6-二乙基-2，3，6-三甲基-4-氧基哌啶及 2，6-二丙基-3-乙基-2，6-二甲基-4-氧基-哌啶之製備，其為相當於 1-氧基化合物類之中間物。

製備 2，2-二甲基-6，6-二烷基-4-氧基哌啶之另外方法被描述於 F. Asinger，M. Thiel，H. Baltz，Monatshefte für Chemie 88，464(1957)或被描述於 J. Bobbitt 等人，J. Org. Chem. 58，4837(1993)。

哌啶化合物氧化成 1-氧基-哌啶衍生物類為先前技藝所熟知且例如由 L.B. Volodarsky，V. A. Reznikov，V.I. Ovcharenko 描述於 Synthetic Chemistry of Stable Nitroxides，CRC Press，Boca Raton 1994。

根據標準方法，氮氧化物類然後被個別轉化成式(I)或式(A)至(S)之 NOR 化合物類。適合反應之實施例被描述於 T.J. Connolly，M.V. Baldovi，N. Mohtat，J.C. Scaiano.：Tet. Lett. 37，4919(1996)，I. Li，B.A. Howell 等人：Polym.Prepr.36，469(1996)，K. Matyjaszewski.：Macromol. Symp.111，47-61(1996)，P. Stipa，L. Greci，P. Carloni，E. Damiani.：Polym. Deg. Stab.55，323(1997)，Said Oulad Hammouch，J. M. Catala.：Macromol. Rapid Commun. 17，149-154(1996)，Walchuk 等人：Polymer Preprints 39，296(1998)或 Tan Ren，You-Cheng Liu，Qing-Xiang Guo.：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (37)

Bull. Chem. Soc. Jpn. 69, 2935(1996)。

包含式(I)之結構單體之化合物類為有用於製備低聚物類，共低聚物類，聚合物類或共聚物類之化合物類。因此，本發明之另一目的為其使用作為烯鍵式不飽和單體類之聚合反應之起始劑類。

下列實施例列舉說明本發明。

A)化合物之製備

2，6-二乙基-2，3，6-三甲基-4-氧基哌啶及 2，6-二丙基-3-乙基-2，6-二甲基-4-氧基-哌啶係根據 DE 26 21 841 之實施例 1 及 2 所製備。

實施例 1：2，6-二乙基-2，3，6-三甲基-4-羥基哌啶

對在 1000 毫升乙醇中之 118.2 克(0.6 莫耳)2，6-二乙基-2，3，6-三甲基-4-氧基哌啶之溶液，以數份加入 18.2 克(0.4 莫耳)硼氫化鈉且溫度保持在 30℃以下。隨後該溶液在 50℃攪拌 2 小時。蒸餾出乙醇，加入 500 毫升水至殘餘物中，其隨後以 CH₂Cl₂ 萃取數次。該萃取物以 Na₂SO₄乾燥且過濾該溶液。在去除溶劑後，可獲得 116 克(97%)黃色液體之 2，6-二乙基-2，3，6-三甲基-4-羥基哌啶。

對 C₁₂H₂₅NO 之元素分析計算值：C 72.31%；H 12.64%；N 7.03%。發現值：C 71.44%；H 12.71%；N 6.87%。

實施例 2：2，6-二乙基-2，3，6-三甲基-4-羥基哌啶-1-羥氧基

對在 120 毫升四氫呋喃中之實施例 1 之 25.7 克(0.13 莫耳)2，6-二乙基-2，3，6-三甲基-4-羥基哌啶之溶液，在 0℃

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (38)

攪拌 2 小時內逐滴加入於 230 毫升四氫呋喃中之 54.5 克 (0.22 莫耳)之間-氯-過苯甲酸(70%)之溶液。該紅至褐溶液在室溫下攪拌過夜且加入 500 毫升己烷。該溶液藉由以 1N NaHCO_3 且最後以水震盪數次而被中和。蒸發該溶劑且可獲得 27.0 克(97%)紅色液體之 2, 6-二乙基-2, 3, 6-三甲基-4-羥基哌啶-1-烴氧基。

對 $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{NO}_2$ 之元素分析計算值：C 67.25%；H 11.29%；N 6.54%。發現值：C 67.10%；H 11.42%；N 6.68%。

實施例 3：2, 6-二乙基-2, 3, 6-三甲基-4-氧基哌啶-1-烴氧基

2, 6-二乙基-2, 3, 6-三甲基-4-氧基哌啶以類似於實施例 2 之方法藉由氧化 16 克(0.08 莫耳)2, 6-二乙基-2, 3, 6-三甲基-4-氧基哌啶與間-氯-過苯甲酸製備。可獲得 10 克紅色液體之 2, 6-二乙基-2, 3, 6-三甲基-4-氧基哌啶-1-烴氧基。

對 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{NO}_2$ 之元素分析計算值：C 67.89%；H 10.44%；N 6.60%。發現值：C 68.00%；H 10.42%；N 6.61%。

實施例 4：2, 6-二乙基-2, 3, 6-三甲基-4-丙基氧基哌啶-1-烴氧基

在一 200 毫升三頸瓶中，加入 25.6 克(0.12 莫耳)2, 6-二乙基-2, 3, 6-三甲基-4-羥基-哌啶-1-烴氧基，16 克(0.4 莫耳)氫氧化鈉，3.86 克(0.012 莫耳)四丁基-銨溴化物，16 克水及 30 毫升甲苯。該澄清乳液被加熱達 60°C 且在 1 小時內於攪拌下逐滴加入 22.1 克(0.18 莫耳)溴代丙烷。溫度在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(39)

在攪拌下保持 12 小時。該反應混合物被冷卻至室溫，分離該水相且該有機相以水洗滌中和及以 Na_2SO_4 乾燥。蒸發該有機溶劑及在一短管柱中蒸餾該殘餘物。可獲得 21 克 (68%) 紅色液體之 2, 6-二乙基-2, 3, 6-三甲基-4-丙基氧基-哌啶-1-烴氧基。

對 $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{NO}_2$ 之元素分析計算值：C 70.27%；H 11.79%；N 5.46%。發現值：C 70.26%；H 11.90%；N 5.34%。

實施例 5：2, 6-二丙基-3-乙基-2, 6-二甲基-4-氧基哌啶-1-烴氧基

以類似實施例 2 之方法製備標題化合物。2.5 克 (0.021 莫耳) 2, 6-二丙基-3-乙基-2, 6-二甲基-4-氧基哌啶與間-氯-過苯甲酸氧化。可獲得 5.5 克紅色液體之 2, 6-二丙基-3-乙基-2, 6-二甲基-4-氧基哌啶-1-烴氧基。

對 $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{NO}_2$ 之元素分析計算值：C 70.27%；H 11.79%；N 5.46%。發現值：C 72.31%；H 11.02%；N 5.07%。

實施例 6：1-苄基氧基-2, 6-二乙基-2, 3, 6-三甲基-4-氧基哌啶 (No.101)

在一適合處理光反應之反應器中，加入 150 毫升甲苯，4.4 克 (0.02 莫耳) 2, 6-二乙基-2, 3, 6-三甲基-4-氧基哌啶-1-烴氧基及 12.7 克 (0.087 莫耳) 第三丁基過氧化物。該紅色溶液以氮氣洗滌及隨後在 20-25°C 氮氣下以 mercury immersion lamp 照射。在 8 小時後，該溶液為無色。濃縮該反應混合物且該殘餘物進行管柱層析 (矽膠，己烷-醋酸乙酯 (9:1))。可分離出 4.8 克 (77%) 黃色液體之 1-苄基氧基-2

五、發明說明 (46)

， 6-二乙基-2， 3， 6-三甲基-4-氧基哌啶。

對 $C_{19}H_{29}NO_2$ 之元素分析計算值：C 75.20%；H 9.63%；
N 4.61%。發現值：C 75.53%；H 9.60%；N 4.59%。

實施例 7：1-(1-苯基乙氧基)-2， 6-二乙基-2， 3， 6-三
甲基-4-羥基哌啶(No.102)

以類似實施例 6 之方法製備標題化合物。8.5 克(0.04
莫耳)2， 6-二乙基-2， 3， 6-三甲基-4-羥基哌啶-1-羥氧基與
第三丁基過氧化物於乙苯中反應。可獲得 10.5 克(82%)黃
色液體之 1-(1-苯基乙氧基)-2， 6-二乙基-2， 3， 6-三甲基-4-
羥基哌啶。

對 $C_{20}H_{33}NO_2$ 之元素分析計算值：C 75.43%；H 10.30%
；N 4.35%。發現值：C 75.54%；H 10.36%；N 4.40%。

實施例 8：1-(1-苯基乙氧基)-2， 6-二乙基-2， 3， 6-三
甲基-4-丙基氧基哌啶(No.103)

以類似實施例 6 之方法製備標題化合物。5.63 克(0.022
莫耳)2， 6-二乙基-2， 3， 6-三甲基-4-氧基丙基哌啶-1-羥氧
基與第三丁基過氧化物於乙苯中反應。可獲得 6.1 克(77%)
黃色液體之 1-(1-苯基乙氧基)-2， 6-二乙基-2， 3， 6-三甲基
-4-丙基氧基哌啶。

實施例 9：1-第三丁基氧基-2， 6-二乙基-2， 3， 6-三甲
基-4-氧基哌啶(No.104)

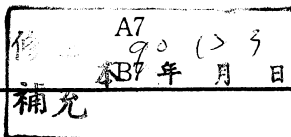
以類似實施例 6 之方法製備標題化合物。4.77 克(0.022
莫耳)2， 6-二乙基-2， 3， 6-三甲基-4-氧基丙基-哌啶-1-羥氧
基及 2.13 克(0.015 莫耳)2， 2'-偶氮雙(2-甲基-丙烷)於乙苯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象



五、發明說明(41)

中反應。可獲得 1.15 克黃色液體之 1-第三丁基氧基-2, 6-二乙基-2, 3, 6-三甲基-4-氧基哌啶。

對 $C_{16}H_{31}NO_2$ 之元素分析計算值：C 71.33%；H 11.60%；N 5.20%。發現值：C 71.28%；H 11.67%；N 5.45%。

實施例 10：1-(1-苯基乙氧基)-2, 6-二丙基-3-乙基-2, 6-二甲基-4-氧基哌啶(No.105)

以類似實施例 6 之方法製備標題化合物。5.0 克(0.021 莫耳)2, 6-二丙基-3-乙基-2, 6-二甲基-4-氧基哌啶-1-烴氧基與第三丁基過氧化物於乙苯中反應。可獲得 3.4 克(49%)黃色液體之 1-(1-苯基乙氧基)-2, 6-二丙基-3-乙基-2, 6-二甲基-4-氧基哌啶。

對 $C_{23}H_{37}NO_2$ 之元素分析計算值：C 76.83%；H 10.37%；N 3.90%。發現值：C 77.51%；H 10.49%；N 3.10%。

實施例 11：1-(1-苯基乙氧基)-2, 6-二丙基-3-乙基-2, 6-二甲基-4-烴基哌啶(No.106)

以類似實施例 1 之方法製備標題化合物。3.1 克(0.009 莫耳)1-(1-苯基乙氧基)-2, 6-二丙基-3-乙基-2, 6-二甲基-4-氧基哌啶與氫硼化鈉於乙醇中反應。可獲得 2.9 克(93%)黃色液體之 1-(1-苯基乙氧基)-2, 6-二丙基-3-乙基-2, 6-二甲基-4-烴基哌啶。

對 $C_{23}H_{39}NO_2$ 之元素分析計算值：C 76.40%；H 10.87%；N 3.87%。發現值：C 75.89%；H 11.14%；N 3.18%。

實施例 12：2, 2, 6-三甲基-6-乙基-哌啶

33.8 克(0.2 莫耳)2, 2, 6-三甲基-6-乙基-氧基哌啶，14

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (42)

克(0.28 莫耳)水合肼及於 80 毫升雙甘醇中之 13 克 KOH 在 160℃攪拌 4 小時。隨後加入溶於 30 毫升水之 30 克添加量之 KOH。蒸發出 30 毫升。對該殘餘物加入兩次 40 毫升水且藉由蒸餾去除。該組合之蒸餾物以固態 K_2CO_3 飽和及以甲基-第三丁基醚萃取。藉由分餾自萃取物中可分離出 6 克 (19%) 2, 2, 6-三甲基-6-乙基-哌啶。可獲得具有沸點 78-88 °C/15 毫巴之無色液體。

$^1NMR(CDCl_3)$, δ ppm : 1.8-1.2m($4 \times CH_2$), 1.14s(CH_3), 1.1s(CH_3), 1.05s(CH_3), 0.86t(CH_3)。

實施例 13 : 2, 2, 6-三甲基-6-乙基-哌啶-1-煙氧基

對於 20 毫升甲醇中之 5.7 克(0.037 莫耳)2, 2, 6-三甲基-6-乙基-哌啶之溶液, 加入 0.07 克鎢酸鈉及 10 毫升 30% 過氧化氫。該混合物在室溫下攪拌 23 小時, 以飽和 NaCl 溶液稀釋及以甲基-第三丁基醚萃取。該組合萃取物以 $MgSO_4$ 乾燥及在真空下濃縮。該殘餘物進行管柱層析(矽膠, 己烷-醋酸乙酯 9 : 1)。可分離出 4.6 克(73%)紅色油之純 2, 2, 6-三甲基-6-乙基-哌啶-1-煙氧基。

對 $C_{10}H_{20}NO$ 之元素分析計算值 : C 70.54% ; H 11.84% ; N 8.23%。發現值 : C 70.18% ; H 12.02% ; N 8.20%。

實施例 14 : 1-(二甲基氰基甲基氧基)-2, 2, 6-三甲基-6-乙基-哌啶(No.107)

2.8 克(0.016 莫耳)2, 2, 6-三甲基-6-乙基-哌啶-1-煙氧基及於 7 毫升苯中之 2.05 克(0.012 莫耳)偶氮異丁腈(AIBN)之溶液在氬氣下回流 4 小時。隨後加入另外 1.5 克(0.009 莫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (43)

耳)AIBN 且該混合物在氬氣下加熱一小時。在真空下濃縮該無色溶液及進行管柱層析(矽膠，己烷-醋酸乙酯 19：1)。可分離出 1.63 克(42%)無色油之 1-(二甲基氰基甲基氧基)-2，2，6-三甲基-6-乙基-哌啶，其緩慢結晶成具有熔點 41-52°C 之固體。

對 $C_{14}H_{26}N_2O$ 之元素分析計算值：C 70.54%；H 10.99%；N 11.75%。發現值：C 70.49%；H 10.71%；N 11.60%。

實施例 15：2，2，6-三甲基-6-乙基-4-羥基哌啶-1-羥氧基

對於 100 毫升甲醇中之 27.2 克(0.16 莫耳)2，2，6-三甲基-6-乙基-4-氧基哌啶之溶液以數份加入 3 克(0.08 莫耳)氫硼化鈉。溫度保持在 30°C 以下。在攪拌過夜後，加入 55 毫升(0.64 莫耳)之 35%過氧化氫，0.5 克錳酸鈉，40 毫升之 20%碳酸鈉及另外 60 毫升甲醇。在室溫下攪拌另 20 小時後，過濾該反應混合物，以 100 毫升飽和 NaCl 溶液稀釋及隨後以己烷-甲基第三丁基醚(1：1)萃取三次。該組合萃取物以 $MgSO_4$ 乾燥且在真空下濃縮。該殘餘物進行管柱層析(矽膠，己烷-醋酸乙酯 1：1)。可分離出 12.5 克(42%)紅色油之純 2，2，6-三甲基-6-乙基-4-羥基哌啶-1-羥氧基。

對 $C_{10}H_{20}NO_2$ 之元素分析計算值：C 64.48%；H 10.82%；N 7.52%。發現值：C 63.73%；H 10.87%；N 7.24%。

實施例 16：1-(二甲基氰基甲基氧基)-2，2，6-三甲基-6-乙基-4-羥基哌啶(No.108)

2.0 克(0.0107 莫耳)2，2，6-三甲基-6-乙基-4-羥基哌啶-

五、發明說明 (44)

1-煙氧基及於 8 毫升苯中之 2.65 克(0.016 莫耳)偶氮異丁腈(AIBN)之溶液在氬氣下回流 30 分鐘。在真空下濃縮該無色溶液及進行管柱層析(矽膠，己烷-醋酸乙酯 2：1)。該組合部分自己烷中再結晶。可分離出 2.0 克(73%)具有熔點 48-60℃之 1-(二甲基氰基甲基氧基)-2，2，6-三甲基-6-乙基-4-羥基哌啶。

對 C₁₄H₂₆N₂O₂ 之元素分析計算值：C 66.11%；H 10.30%；N 11.01%。發現值：C 65.77%；H 10.49%；N 11.04%。

實施例 17：1-(1-苯基乙氧基)-2，2，6-三甲基-6-乙基-4-羥基哌啶(No.109)

3.1 克(0.0166 莫耳)2，2，6-三甲基-6-乙基-4-羥基哌啶-1-煙氧基，2.2 克(0.0153 莫耳)溴化亞銅及 4.1 克(0.0153 莫耳)4，4'-二-第三丁基-[2，2']二吡啶基被加入 20 毫升苯中。該溶液以氬氣洗滌且抽空數次以自溶液中去除氧氣。以注射器加入 2.79 克(0.0151 莫耳)1-苯基乙基溴化物。該混合物在室溫下攪拌 21 小時。以 Cellit 過濾該綠色懸浮液及該濾出物在真空下自苯中去除。該殘餘物進行管柱層析(矽膠，己烷-醋酸乙酯 4：1)。可獲得 2.18 克(45%)無色油之 1-(1-苯基乙氧基)-2，2，6-三甲基-6-乙基-4-羥基哌啶。自己烷中再結晶可產生熔點 58-69℃之結晶。

¹NMR(CDCl₃)，δ ppm：7.3m 5H(ArH)，4.75m 1H(OCH(CH₃)Ph)，3.88m 1H(CHOH)，2.1-0.5m 21H(4×CH₃，1×C₂H₅，CH₂COCH₂)。

實施例 18：2，2，6-三甲基-6-異丙基-4-氧基哌啶

五、發明說明 (45)

以類似於 F. Asinger, M. Thiel, H. Baltz.: Monatshefte für Chemie 88, 464(1957)之方法自 4-甲基戊烯-[3]-酮-[2], 甲基以丙基酮及氨製備標題化合物。可獲得無色液體。

$^1\text{NMR}(\text{CDCl}_3)$, δ ppm: 2.25m 4H(CH_2COCH_2), 1.64m 1H($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.24s (CH_3), 1.21s (CH_3), 1.07s (CH_3), 0.91 dd 6H($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)。

實施例 19: 2, 2, 6-三甲基-異丙基-4-氧基哌啶-1-烴氧基

2.75 克(0.015 莫耳)2, 2, 6-三甲基-異丙基-4-氧基哌啶, 0.08 克錳酸鈉, 0.2 克碳酸鈉, 10 毫升之 30%過氧化氫及 10 毫升甲醇在室溫下攪拌 22 小時。加入 20 毫升飽和 NaCl 溶液且該混合物以己烷-甲基第三丁基醚(1:1)萃取三次。該組合萃取物以 MgSO_4 乾燥及在真空下濃縮。該殘餘物進行管柱層析(矽膠, 己烷-醋酸乙酯 4:1)。可分離出 1.8 克(60%)紅色油之純 2, 2, 6-三甲基-異丙基-4-氧基哌啶。自戊烷中再結晶可產生熔點 47-53°C 之固體。

對 $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{NO}_2$ 之元素分析計算值: C 66.63%; H 10.17%; N 7.06%。發現值: C 66.42%; H 10.19%; N 7.10%。

實施例 20: 1-(二甲基氰基甲基)-2, 2, 6-三甲基-6-異丙基-4-氧基哌啶(No.111)

1.0 克(0.005 莫耳)2, 2, 6-三甲基-6-異丙基-4-氧基哌啶-1-烴氧基及於 5 毫升苯中之 1.6 克(0.01 莫耳)偶氮異丁腈(AIBN)在氬氣下回流 30 分鐘。在真空下濃縮該無色液體且

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 (46)

進行管柱層析(矽膠，己烷-醋酸乙酯 9：1)。該組合部分自己烷中再結晶。可獲得 0.55 克(41%)具有熔點 32-44℃之 1-(二甲基氰基甲基氧基)-2，2，6-三甲基-6-異丙基-4-氧基哌啶。

¹NMR(CDCl₃)，δ ppm：2.5m 4H(CH₂COCH₂)，2.15m 1H(CH(CH₃)₂)，1.69s 6H((CH₃)₂CCN)，1.37s (CH₃)，1.33s (CH₃)，1.26s (CH₃)，91 dd 6H(CH(CH₃)₂)。

實施例 21：2，2-二甲基-6，6-二乙基-4-羥基哌啶

對於 50 毫升甲醇中之 15.8 克(0.086 莫耳)2，2-二甲基-6，6-二乙基-4-氧基哌啶之溶液以數份加入 2.2 克(0.06M)氫硼化鈉。溫度保持在 30℃以下。在攪拌過夜後，在真空下去除甲醇且該殘餘物以 20 毫升 2N-NaOH 稀釋。該溶液以醋酸乙酯萃取。該組合萃取物以飽和 NaCl 溶液洗滌，以 MgSO₄ 乾燥及在真空下 60℃/50 毫巴乾燥直到達到恆重。可獲得 15.8 克(99%)黃色油之 2，2-二甲基-6，6-二乙基-4-羥基哌啶。

實施例 22：2，2-二甲基-6，6-二乙基-4-羥基哌啶-1-羥氧基

15.85 克(0.085 莫耳)2，2-二甲基-6，6-二乙基-4-羥基哌啶，0.25 克鎢酸鈉，1 克碳酸鈉，26 毫升之 35%過氧化氫及 45 毫升甲醇在室溫下攪拌 28 小時。加入 100 毫升飽和 NaCl 溶液且該混合物以己烷-甲基第三丁基醚(1：1)萃取三次。該組合萃取物以 MgSO₄ 乾燥及在真空下濃縮。該殘餘物進行管柱層析(矽膠，己烷-醋酸乙酯 2：1)。可分離出

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 (47)

8.55 克(50%)紅色油之純 2，2-二甲基-6，6-二乙基-4-羥基哌啶-1-羥氧基。

實施例 23：1-(1-苯基乙氧基)-2，2-二甲基-6，6-二乙基-4-羥基哌啶(No.110)

2.0 克(0.01 莫耳)2，2-二甲基-6，6-二乙基-4-羥基哌啶-1-羥氧基，1.43 克(0.01 莫耳)溴化亞銅及 1.56 克(0.01 莫耳)4，4'-二-第三丁基-[2，2']二吡啶基被加入至 20 毫升苯中。該溶液以氬氣洗滌及抽空數次以自溶液中去除氧氣。以注射器加入 1.85 克(0.01 莫耳)1-苯基乙基溴化物。該混合物在室溫下攪拌 16 小時。在氬氣下加入額外 0.3 克(0.002 莫耳)銅(I)且乖溶液攪拌另 23 小時。以 Cellit 過濾出綠色懸浮液且該濾出物在真空下自苯中去除。該殘餘物進行管柱層析(矽膠，己烷-醋酸乙酯 3：1)。在己烷中再結晶後，可獲得 0.8 克具有熔點 84-86℃之 1-(1-苯基乙氧基)-2，2-二甲基-6，6-二乙基-4-羥基哌啶。

對 C₁₉H₃₁NO₂ 之元素分析計算值：C 74.71%；H 10.23%；N 4.59%。發現值：C 74.77%；H 10.39%；N 4.55%。

實施例 24：1-(1-苯基乙氧基)-2，3，6-三甲基 2，6-二乙基-4-氧基哌啶(No.112)

以類似於實施例 6 之方法製備標題化合物。4.7 克(0.022 莫耳)2，6-二乙基-2，3，6-三甲基-4-氧基哌啶-1-羥氧基與第三丁基過氧化物於乙苯中反應。可獲得 5.0 克(71%)黃色液體之 1-(1-苯基乙氧基)-2，3，6-三甲基 2，6-二乙基-4-氧基哌啶。

五、發明說明 (48)

對 $C_{20}H_{31}NO_2$ 之元素分析計算值：C 75.67%；H 9.84%；N 4.41%。發現值：C 75.60%；H 9.77%；N 4.34%。

實施例 25：1-(1-苯基乙氧基)-2，2-二甲基-6，6-二乙基-4-苯甲醯基氧基哌啶(No.113)

A)2，2-二甲基-6，6-二乙基-4-苯甲醯基氧基哌啶-1-烴氧基

對在 20 毫升吡啶內之 6.05 克(0.03 莫耳)2，2-二甲基-6，6-二乙基-4-烴基哌啶-1-烴氧基之溶液，緩慢地且在以冰冷卻下加入 3.8 毫升(0.032 莫耳)苯甲醯基氯。之後，該混合物在室溫下攪拌 3.5 小時，然後乙 200 毫升水稀釋及以 50 毫升己烷萃取兩次。該組合萃取物以水洗滌，以 $MgSO_4$ 乾燥及在真空下蒸發以產生 9.1 克稠、紅色油之 2，2-二甲基-6，6-二乙基-4-烴基哌啶-1-烴氧基。

對 $C_{18}H_{26}NO_3$ 之元素分析計算值：C 71.02%；H 8.61%；N 4.60%。發現值：C 70.96%；H 8.76%；N 4.53%。

B)3.04 克(0.01 莫耳)2，2-二甲基-6，6-二乙基-4-苯甲醯基氧基哌啶-1-烴氧基及於 200 毫升乙苯中之 7.37 毫升第三丁基過氧化物如實施例 6 中所描述而被光解以產生 5.5 克稠，無色油之 1-(1-苯基乙氧基)-2，2-二甲基-6，6-二乙基-4-苯甲醯基氧基哌啶。

$^1NMR(CDCl_3)$ ，d ppm：0.5-2.0m(23H)，4.74m(1H)，5.2m(1H)，7.2-7.6m(8H)，8.00-8.03 d(2H)。

實施例 26：2，6-二乙基-2，3，6-三甲基-4-月桂醯基氧基哌啶-1-烴氧基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 (49)

對於 15 毫升三乙胺及 70 毫升甲苯中之 21.4 克(0.1 莫耳)2，6-二乙基-2，3，6-三甲基-4-羥基哌啶-1-烴氧基之攪拌溶液緩慢地且在以冰冷卻下加入 19.9 克(0.091 莫耳)月桂醯氯。之後，該混合物在室溫下攪拌 6 小時，然後以 200 毫升水稀釋及以 100 毫升甲苯萃取兩次。該組合萃取物以水洗滌，以 $MgSO_4$ 乾燥及在真空下蒸發且該殘餘物進行管柱層析(矽膠，己烷-醋酸乙酯(5：1))。可分離出 25.2 克(64%)紅色油之 2，6-二乙基-2，3，6-三甲基-4-月桂醯基氧基哌啶-1-烴氧基。

對 $C_{24}H_{46}NO_3$ 之元素分析計算值：C 72.67%；H 11.69%；N 3.53%。發現值：C 72.39%；H 11.60%；N 3.30%。

實施例 27：2，6-二乙基-2，3，6-三甲基-4-硬脂醯基氧基哌啶-1-烴氧基

對於 5 毫升三乙胺及 70 毫升甲苯中之 5 克(0.023 莫耳)2，6-二乙基-2，3，6-三甲基-4-羥基哌啶-1-烴氧基之攪拌溶液緩慢地且在以冰冷卻下加入 7.1 克(0.021 莫耳)硬脂醯氯。之後，該混合物在室溫下攪拌 6 小時，然後以 100 毫升水稀釋及以 50 毫升甲苯萃取兩次。該組合萃取物以水洗滌，以 $MgSO_4$ 乾燥及在真空下蒸發且該殘餘物進行管柱層析(矽膠，己烷-醋酸乙酯(5：1))。可分離出 5.8 克(52%)紅色油之 2，6-二乙基-2，3，6-三甲基-4-硬脂醯基氧基哌啶-1-烴氧基。

對 $C_{30}H_{58}NO_3$ 之元素分析計算值：C 74.94%；H 12.16%；N 2.91%。發現值：C 74.96%；H 12.00%；N 2.69%。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (52)

實施例 28：2，2-二甲基-6，6-二乙基-4-月桂醯基氧基哌啶-1-烴氧基

對於 2 毫升三乙胺及 25 毫升甲苯中之 2.0 克(0.01 莫耳)2，2-二甲基-6，6-三乙基-4-烴基哌啶-1-烴氧基之攪拌溶液緩慢地且在以冰冷卻下加入 2.0 克(0.0091 莫耳)月桂醯氯。之後，該混合物在室溫下攪拌 6 小時，然後以 50 毫升水稀釋及以 25 毫升甲苯萃取兩次。該組合萃取物以水洗滌，以 $MgSO_4$ 乾燥及在真空下蒸發且該殘餘物進行管柱層析(矽膠，己烷-醋酸乙酯(5：1))。可分離出 1.8 克(48%)紅色油之 2，6-二甲基-6，6-一二乙基-4-月桂醯基氧基哌啶-1-烴氧基。

對 $C_{23}H_{44}NO_3$ 之元素分析計算值：C 72.20%；H 11.60%；N 3.66%。發現值：C 72.01%；H 11.61%；N 3.48%。

實施例 29：2，2-二甲基-6，6-二乙基-4-硬脂醯基氧基哌啶-1-烴氧基

對於 5 毫升三乙胺及 40 毫升甲苯中之 5.0 克(0.025 莫耳)2，2-二甲基-6，6-二乙基-4-烴基哌啶-1-烴氧基之攪拌溶液緩慢地且在以冰冷卻下加入 7.9 克(0.023 莫耳)硬脂醯氯。之後，該混合物在室溫下攪拌 6 小時，然後以 100 毫升水稀釋及以 50 毫升甲苯萃取兩次。該組合萃取物以水洗滌，以 $MgSO_4$ 乾燥及在真空下蒸發且該殘餘物進行管柱層析(矽膠，己烷-醋酸乙酯(5：1))。可分離出 6.15 克(52%)紅色油之 2，6-二甲基-6，6-一二乙基-4-硬脂醯基氧基哌啶-1-烴氧基。

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (5)

對 $C_{29}H_{56}NO_3$ 之元素分析計算值：C 74.62%；H 12.09%
；N 3.00%。發現值：C 74.47%；H 12.03%；N 2.99%。

實施例 30：2，6-二乙基-2，3，6-三甲基-4-丙氧基哌
啉-1-烴氧基

對 128 克(0.6 莫耳)2，6-二乙基-2，3，6-三甲基-4-烴
基哌啉-1-烴氧基，80 克 NaOH，80 克水，19.3 克四丁基銨
溴化物及 20 毫升甲苯之攪拌溶液在 50℃緩慢加入 111 克
(0.9 莫耳)溴代丙烷。之後，該混合物在 50℃攪拌 10 小時
，然後以 200 毫升水稀釋及分離該有機相。該有機相以水
洗滌，以 $MgSO_4$ 乾燥及在真空下蒸發。該原始產物藉由蒸
餾純化。可分離出 81 克(54%)紅色油之 2，6-二乙基-2，3
，6-三甲基-4-丙氧基哌啉-1-烴氧基。

對 $C_{15}H_{30}NO_2$ 之元素分析計算值：C 70.27%；H 11.79%
；N 5.46%。發現值：C 70.26%；H 11.88%；N 5.40%。

所製備之 N-O-X 化合物類列於表 1。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

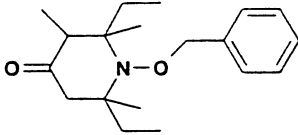
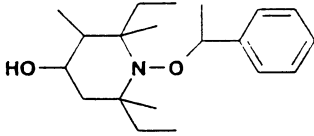
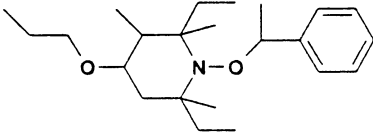
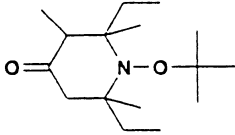
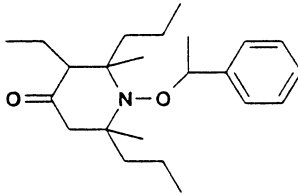
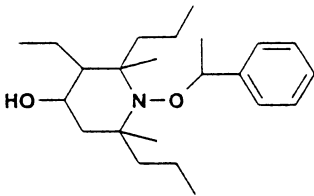
裝

訂

象

五、發明說明 (52)

表 1

No.	化合物
101	
102	
103	
104	
105	
106	

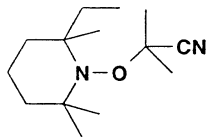
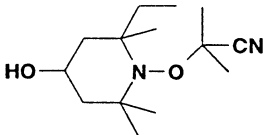
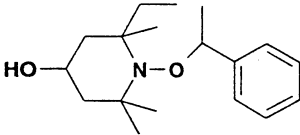
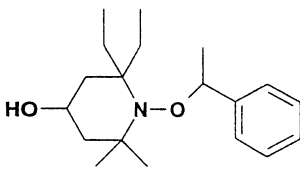
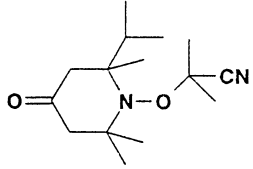
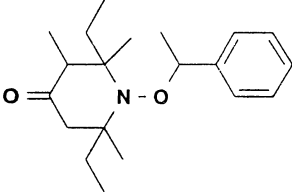
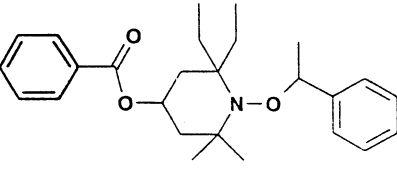
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 (53)

107	
108	
109	
110	
111	
112	
113	

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 (54)

B)使用表 1 之化合物類或其 N-O·作為起始劑類之先質之聚合反應

一般說明

溶劑及單體類在被使用前在氬氣或真空下以 Vigreux 管柱短暫地蒸餾。

為去除氧氣，所有聚合反應混合物在聚合前以氬氣沖洗及在真空下使用凍融循環蒸發。該反應混合物然後在氬氣下聚合。

在聚合反應之開始，所有起始物質被均質地溶解。

轉換係藉由在 80°C 及 0.002 托 30 分鐘自聚合物去除未反應之單體，稱重保留之聚合物及減去起始劑之重量而測定。

該聚合物之特徵係藉由 MALDI-MS(Matrix Assisted Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry)及/或 GPC(凝膠滲透層析)進行。

MALDI-MS：測量係進行於線性 TOF(飛行時間)MALDI-MS LDI-1700 Linear Scientific Inc.，雷諾，美國。該基值為 2，5-二羥基苯甲酸及該雷射波長為 337nm。

GPC：係使用 FLUX INSTRUMENTS 之 RHEOS 4000 進行。四氫呋喃(THF)被使用作為溶劑及以 1 毫升/分鐘注入。兩個層析管柱被連續置放：形式 POLYMER INSTRUMENTS 之 Plgel 5 μ m mixed-C，什羅浦郡，英國。測量係在 40°C 下進行。該管柱以具有數均分子量自 200 至 2000 000 道爾頓之低多分散性聚苯乙烯校正。偵測係使用

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (5)

ERCATECH AG 之 RI-Detector ERC-7515A 在 30℃ 下進行。

B) 具有丙烯酸酯類之聚合反應

b1-b10 均聚物類

實施例 B1：使用化合物 101 之正丁基丙烯酸酯之聚合反應

在一 50 毫升裝置著溫度計，冷卻器及磁性攪拌器之三頸燒瓶中，710 毫克(2.34 毫莫耳)之化合物 101 及 20 克(156 毫莫耳)正丁基丙烯酸酯被混合及排氣。該獲得之澄清溶液在氬氣下加熱至 145℃ 及在 5 小時內進行聚合反應。該反應混合物然後被冷卻至 80℃。在高度真空下藉由蒸發去除剩餘單體。19.3 克(93%)之起始單體已反應。可獲得澄清無色粘滯流體。

GPC：數均分子量=12000，重均分子量=21300，多分散性(PD)=1.77。

實施例 B2：使用化合物 102 之正丁基丙烯酸酯之聚合反應

在一 50 毫升裝置著溫度計，冷卻器及磁性攪拌器之三頸燒瓶中，743 毫克(2.34 毫莫耳)之化合物 102 及 20 克(156 毫莫耳)正丁基丙烯酸酯被混合及排氣。該獲得之澄清溶液在氬氣下加熱至 145℃ 及在 5 小時內進行聚合反應。該反應混合物然後被冷卻至 80℃。在高度真空下藉由蒸發去除剩餘單體。16.8 克(80%)之起始單體已反應。可獲得澄清無色粘滯流體。

GPC：數均分子量=7500，重均分子量=8700，多分散

五、發明說明 (56)

性(PD)=1.16。

實施例 B3：使用化合物 103 之正丁基丙烯酸酯之聚合反應

在一 50 毫升裝置著溫度計，冷卻器及磁性攪拌器之三頸燒瓶中，4.51 克(12.5 毫莫耳)之化合物 103 及 16 克(125 毫莫耳)正丁基丙烯酸酯被混合及排氣。該獲得之澄清溶液在氬氣下加熱至 145℃及在 5 小時內進行聚合反應。該反應混合物然後被冷卻至 80℃。在高度真空下藉由蒸發去除剩餘單體。14.9 克(65%)之起始單體已反應。可獲得澄清無色粘滯流體。該原始產物進行管柱層析(矽膠，己烷-醋酸乙酯 1：4)及可獲得 10.克無色粘滯流體。

GPC：數均分子量=1550，重均分子量=1900，多分散性(PD)=1.22。

實施例 B4：使用化合物 104 之正丁基丙烯酸酯之聚合反應

在一 50 毫升裝置著溫度計，冷卻器及磁性攪拌器之三頸燒瓶中，473 毫克(1.76 毫莫耳)之 Nr104 及 15 克(117 毫莫耳)正丁基丙烯酸酯被混合及排氣。該獲得之澄清溶液在氬氣下加熱至 145℃及在 5 小時內進行聚合反應。該反應混合物然後被冷卻至 80℃。在高度真空下藉由蒸發去除剩餘單體。1.65 克(11%)之起始單體已反應。可獲得澄清淡橙色粘滯流體。

實施例 B5：使用化合物 106 之正丁基丙烯酸酯之聚合反應

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (57)

在一 50 毫升裝置著溫度計，冷卻器及磁性攪拌器之三頸燒瓶中，844 毫克(2.34 毫莫耳)之化合物 106 及 20 克(156 毫莫耳)正丁基丙烯酸酯被混合及排氣。該獲得之澄清溶液在氬氣下加熱至 145℃及在 2 小時內進行聚合反應。該反應混合物然後被冷卻至 80℃。在高度真空下藉由蒸發去除剩餘單體。16.8 克(80%)之起始單體已反應。可獲得澄清無色粘滯流體。

在 2 小時後，15.2 克(76%)之起始單體已反應。可獲得澄清無色粘滯流體。

GPC：數均分子量=6550，重均分子量=8100，多分散性(PD)=1.24。

實施例 B6：使用化合物 110 之正丁基丙烯酸酯之聚合反應

在一 50 毫升裝置著溫度計，冷卻器及磁性攪拌器之三頸燒瓶中，357 毫克(1.2 毫莫耳)之化合物 110 及 10 克(78 毫莫耳)正丁基丙烯酸酯被混合及排氣。該獲得之澄清溶液在氬氣下加熱至 145℃及在 5 小時內進行聚合反應。該反應混合物然後被冷卻至 80℃。在高度真空下藉由蒸發去除剩餘單體。7.6 克(76%)之起始單體已反應。可獲得澄清淡橙色粘滯流體。

GPC：數均分子量=6100，重均分子量=7500，多分散性(PD)=1.2。

實施例 B7：使用化合物 112 之正丁基丙烯酸酯之聚合反應

五、發明說明 (58)

在一 50 毫升裝置著溫度計，冷卻器及磁性攪拌器之三頸燒瓶中，743 毫克(2.34 毫莫耳)之化合物 112 及 20 克(156 毫莫耳)正丁基丙烯酸酯被混合及排氣。該獲得之澄清溶液在氬氣下加熱至 145℃及在 5 小時內進行聚合反應。該反應混合物然後被冷卻至 60℃。在高度真空下藉由蒸發去除剩餘單體。16 克(80%)之起始單體已反應。可獲得澄清淡橙色粘滯流體。

GPC：數均分子量=7500，重均分子量=8700，多分散性(PD)=1.2。

MALDI-TOF：數均分子量=6400，重均分子量=7700，多分散性(PD)=1.2。

實施例 B8：使用化合物 102 之二甲基胺基乙基丙烯酸酯之聚合反應

一 50 毫升裝置著溫度計，冷凝器及磁性攪拌器之圓底三頸燒瓶被裝有 0.268 克(0.8 毫莫耳)之化合物 102 及 8 克(56 毫莫耳)二甲基胺基乙基丙烯酸酯及排氣。該澄清黃色溶液然後在氬氣下被加熱至 145℃。該混合物在 145℃下攪拌 1 小時及然後冷卻至 60℃且在高度真空下蒸發剩餘單體。可獲得 5.6 克(70%)褐色粘滯聚合物。

GPC：數均分子量=2300，重均分子量=3700，多分散性=1.6。

實施例 B9：使用化合物 110 之二甲基胺基乙基丙烯酸酯之聚合反應

一 50 毫升裝置著溫度計，冷凝器及磁性攪拌器之圓底

五、發明說明 (59)

三頸燒瓶被裝有 0.256 克(0.8 毫莫耳)之化合物 110 及 8 克 (56 毫莫耳)二甲基胺基乙基丙烯酸酯及排氣。該澄清黃色溶液然後在氬氣下被加熱至 145℃。該混合物在 145℃下攪拌 1 小時及然後冷卻至 60℃且在高度真空下蒸發剩餘單體。可獲得 5.7 克(72%)褐色粘滯聚合物。

GPC：數均分子量=2100，重均分子量=3300，多分散性=1.6。

實施例 B10：使用化合物 110 之第三丁基丙烯酸酯之聚合反應

一裝置著溫度計，冷凝器及磁性攪拌器之圓底三頸燒瓶被裝有 0.178 克(0.6 毫莫耳)之化合物 110 及 5 克(39 毫莫耳)第三丁基丙烯酸酯及排氣。該澄清溶液然後在氬氣下被加熱至 145℃。該混合物在 145℃下攪拌 3 小時及然後冷卻至 60℃且在高度真空下蒸發剩餘單體。可獲得 1 克(20%)褐色粘滯聚合物。

GPC：數均分子量=1800，重均分子量=2900，多分散性=1.6。

B11-B15 嵌段共聚物類

實施例 B11：由化合物 102 與正丁基丙烯酸酯製成之聚正丁基丙烯酸酯之共聚合反應

一裝置著溫度計，冷凝器及磁性攪拌器之圓底三頸燒瓶被裝有 12 克(93 毫莫耳)之正丁基丙烯酸酯及 12.5 克聚正丁基丙烯酸酯(由化合物 102 製造，數均分子量=7500，多分散性=1.2)及排氣。該溶液然後在氬氣下被加熱至 145℃

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (66)

。該混合物在 145℃下攪拌 5 小時及然後冷卻至 60℃且在高度真空下蒸發剩餘單體。20%之額外單體被反應且可獲得橙色粘滯液體。

GPC：數均分子量=8500，重均分子量=11400，多分散性=1.4。

實施例 B12：由化合物 102 與二甲基胺基乙基甲基丙烯酸酯製成之聚正丁基丙烯酸酯之共聚合反應

一裝置著溫度計，冷凝器及磁性攪拌器之圓底三頸燒瓶被裝有 14.5 克(93 毫莫耳)之二甲基胺基乙基甲基丙烯酸酯及 12.5 克聚正丁基丙烯酸酯(由化合物 102 製造，數均分子量=7500，多分散性=1.2)及排氣。該溶液然後在氬氣下被加熱至 145℃。該混合物在 145℃下攪拌 5 小時及然後冷卻至 60℃且在高度真空下蒸發剩餘單體。10%之額外單體被反應且可獲得橙色粘滯液體。

GPC：數均分子量=8200，重均分子量=13200，多分散性=1.6。

實施例 B13：由化合物 110 與正丁基丙烯酸酯製成之聚正丁基丙烯酸酯之共聚合反應

一裝置著溫度計，冷凝器及磁性攪拌器之圓底三頸燒瓶被裝有 11 克(86 毫莫耳)之正丁基丙烯酸酯及 11.5 克聚正丁基丙烯酸酯(由化合物 110 製造，數均分子量=5600，多分散性=1.3)及排氣。該溶液然後在氬氣下被加熱至 145℃。該混合物在 145℃下攪拌 5 小時及然後冷卻至 60℃且在高度真空下蒸發剩餘單體。10%之額外單體被反應且可獲

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (6 |)

得橙色粘滯液體。

GPC：數均分子量=6500，重均分子量=8500，多分散性=1.3。

實施例 B14：由化合物 110 與二甲基胺基乙基甲基丙烯酸酯(50/50)製成之聚正丁基丙烯酸酯之共聚合反應

一裝置著溫度計，冷凝器及磁性攪拌器之圓底三頸燒瓶被裝有 5 克(37 毫莫耳)之二甲基胺基乙基甲基丙烯酸酯及 5 克聚正丁基丙烯酸酯(由化合物 110 製造，數均分子量=5600，多分散性=1.3)及排氣。該溶液然後在氬氣下被加熱至 145℃。該混合物在 145℃下攪拌 3 小時及然後冷卻至 60℃且在高度真空下蒸發剩餘單體。20%之額外單體被反應且可獲得橙色粘滯液體。

GPC：數均分子量=5500，重均分子量=7400，多分散性=1.3。

實施例 B15：由化合物 110 與二甲基胺基乙基甲基丙烯酸酯(20/80)製成之聚正丁基丙烯酸酯之共聚合反應

一裝置著溫度計，冷凝器及磁性攪拌器之圓底三頸燒瓶被裝有 18 克(115 毫莫耳)之二甲基胺基乙基甲基丙烯酸酯及 4 克聚正丁基丙烯酸酯(由化合物 110 製造，數均分子量=5600，多分散性=1.3)及排氣。該溶液然後在氬氣下被加熱至 145℃。該混合物在 145℃下攪拌 3 小時及然後冷卻至 60℃且在高度真空下蒸發剩餘單體。30%之額外單體被反應且可獲得橙色粘滯液體。

GPC：數均分子量=10000，重均分子量=17700，多分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (62)

散性=1.8。

C)具有苯乙烯之聚合反應

與 NOR 均聚合反應

實施例 C1：使用化合物 102 之苯乙烯之聚合反應

50 毫升苯乙烯及 0.087 莫耳/升之化合物 102 在氬氣下 6 小時被加熱至 130℃。該反應混合物然後被冷卻至 80℃且藉由在高度真空下蒸發以去除該剩餘單體。可獲得 33 克 (66%)無色聚合物。

GPC：數均分子量=8000，重均分子量=9100，多分散性=1.14。

實施例 C2：使用化合物 102 之苯乙烯之聚合反應

50 毫升苯乙烯及 0.0087 莫耳/升之化合物 102 在氬氣下 6 小時被加熱至 130℃。該反應混合物然後被冷卻至 80℃且藉由在高度真空下蒸發以去除該剩餘單體。可獲得 37.5 克(75%)無色聚合物。

GPC：數均分子量=48400，重均分子量=67200，多分散性=1.39。

以氮氧化物+苯甲醯基過氧化物(BPO)之均聚合反應

實施例 C3：使用來自實施例 A2 之氮氧化物+(BPO)之
苯乙烯之聚合反應

50 毫升苯乙烯，0.0087 莫耳/升氮氧化物(來自實施例 2)及 0.0069 莫耳/BPO 在氬氣下 6 小時被加熱至 120℃。該反應混合物然後被冷卻至 80℃且藉由在高度真空下蒸發以去除該剩餘單體。可獲得 27.5 克(55%)無色聚合物。

五、發明說明 (63)

GPC：數均分子量=48100，重均分子量=61500，多分散性=1.28。

實施例 C4：使用來自實施例 A2 之氮氧化物+BPO 之
苯乙烯之聚合反應

100 毫升苯乙烯，0.087 莫耳/升氮氧化物(來自實施例 2)及 0.069 莫耳/BPO 在氬氣下 6 小時被加熱至 120℃。該反應混合物然後被冷卻至 80℃且藉由在高度真空下蒸發以去除該剩餘單體。可獲得 35 克(35%)無色聚合物。

GPC：數均分子量=6200，重均分子量=7000，多分散性=1.13。

實施例 C5：使用來自實施例 A26 之氮氧化物+BPO 之
苯乙烯之聚合反應

50 毫升苯乙烯，0.087 莫耳/升氮氧化物(來自實施例 26)及 0.069 莫耳/BPO 在氬氣下 6 小時被加熱至 130℃。該反應混合物然後被冷卻至 80℃且藉由在高度真空下蒸發以去除該剩餘單體。可獲得 39 克(78%)無色聚合物。

GPC：數均分子量=9000，重均分子量=10600，多分散性=1.18。

實施例 C6：使用來自實施例 A26 之氮氧化物+BPO 之
苯乙烯之聚合反應

50 毫升苯乙烯，0.0087 莫耳/升氮氧化物(來自實施例 26)及 0.0069 莫耳/BPO 在氬氣下 6 小時被加熱至 130℃。該反應混合物然後被冷卻至 80℃且藉由在高度真空下蒸發以去除該剩餘單體。可獲得 40 克(80%)無色聚合物。

五、發明說明 (64)

GPC：數均分子量=50600，重均分子量=72000，多分散性=1.43。

實施例 C7 苯乙烯/苯乙烯之共聚合反應

5 毫升來自實施例 4 之聚苯乙烯及 5 克苯乙烯在氬氣下 6 小時被加熱至 130℃。該反應混合物然後被冷卻至 80℃且藉由在高度真空下蒸發以去除該剩餘單體。可獲得無色聚合物。

GPC：數均分子量=9500，重均分子量=12000，多分散性=1.27。

實施例 C8 苯乙烯/正丁基丙烯酸酯之共聚合反應

5 毫升來自實施例 C4 之聚苯乙烯及 5 克正丁基丙烯酸酯在氬氣下 6 小時被加熱至 130℃。該反應混合物然後被冷卻至 80℃且藉由在高度真空下蒸發以去除該剩餘單體。可獲得無色聚合物。

GPC：數均分子量=8200，重均分子量=9700，多分散性=1.18。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

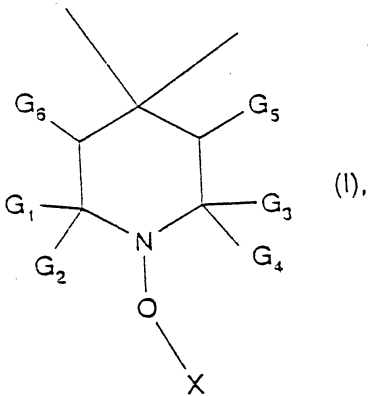
象

修正 90.4.9
本 年 月 日
補充

四、中文發明摘要（發明之名稱：

1-烷氧基-聚烷基-哌啉衍生物、包含其之可聚合組成物及聚合方法

本發明係關於一種包含式(I)之結構單體之 1-烷氧基-聚
烷基-哌啉衍生物類



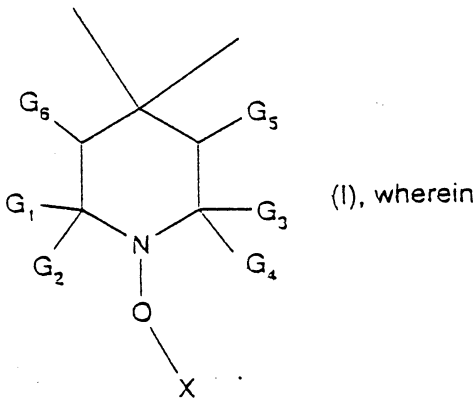
其中

G₁，G₂，G₃，G₄彼此獨立為 C₁-C₆ 烷基，其條件為至

英文發明摘要（發明之名稱：

1-Alkoxy-Polyalkyl-Piperidine Derivatives, a polymerizable composition
containing the same and a process for polymerization

The present invention relates to 1-alkoxy-polyalkyl-piperidine derivatives containing a
structural element of formula (I)



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

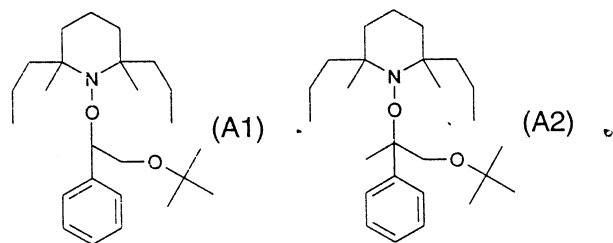
裝

訂

錄

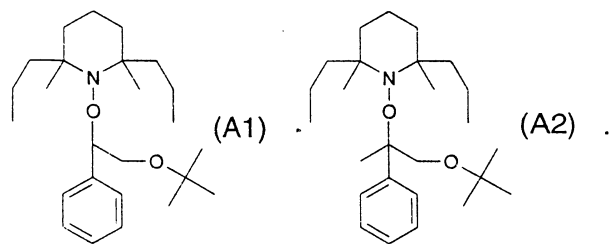
四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

少一個不是甲基或 G_1 及 G_2 或 G_3 及 G_4 ，或 G_1 及 G_2 及 G_3 及 G_4 一起形成 C_5 - C_{12} 環烷基基團； G_5 ， G_6 彼此獨立為 H， C_1 - C_{18} 烷基，苯基，萘基或 $COOC_1$ - C_{18} 烷基基團及 X 表示一基團如衍生自 X 之自由基 $X\cdot$ 其可起始烯鍵式不飽和單體類之聚合，其條件為化合物 A1 及 A2 排除在外



英文發明摘要 (發明之名稱：)

G_1 , G_2 , G_3 , G_4 are independently C_1 - C_6 alkyl with the proviso that at least one is not methyl or G_1 and G_2 or G_3 and G_4 , or G_1 and G_2 and G_3 and G_4 together form a C_5 - C_{12} cycloalkyl group; G_5 , G_6 independently are H, C_1 - C_{18} alkyl, phenyl, naphthyl or a group $COOC_1$ - C_{18} alkyl and X represents a group such that the free radical $X\cdot$ derived from X is capable of initiating polymerization of ethylenically unsaturated monomers, with the proviso that compounds A1 and A2 are excluded



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

本發明之另一目的為一種包括 a)至少一種烯鍵式不飽和單體及 b)1-烷氧基-聚烷基-哌啶衍生物之可聚合組成物，一種聚合烯鍵式不飽和單體之方法，及 1-烷氧基-聚烷基-哌啶衍生物類作為控制聚合作用之用途。該中間物 N-烴氧基衍生物類，一種具有烯鍵式不飽和單體及一自由基起始劑 X·之 N-烴氧基衍生物類的組成物，以及一種聚合方法亦為本發明之目的。

英文發明摘要 (發明之名稱：)

Further subjects of the invention are a polymerizable composition comprising a) at least one ethylenically unsaturated monomer and b) a 1-alkoxy-polyalkyl-piperidine derivative, a process for polymerizing ethylenically unsaturated monomers, and the use of 1-alkoxy-polyalkyl-piperidine derivatives for controlled polymerization. The intermediate N-oxyl derivatives, a composition of the N-oxyl derivatives with ethylenically unsaturated monomers and a free radical initiator X•, as well as a process for polymerization are also subjects of the present invention.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

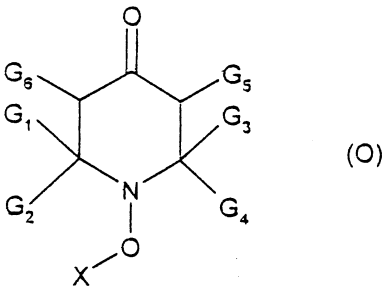
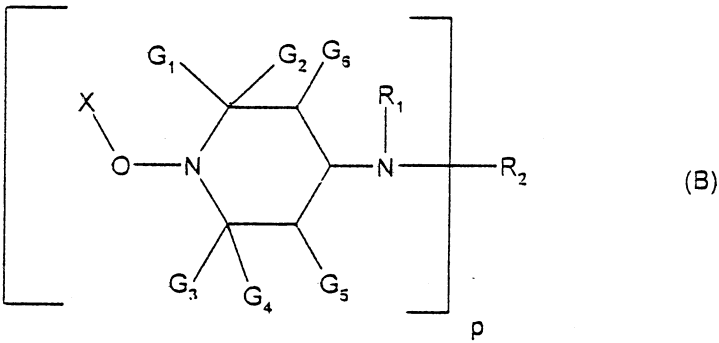
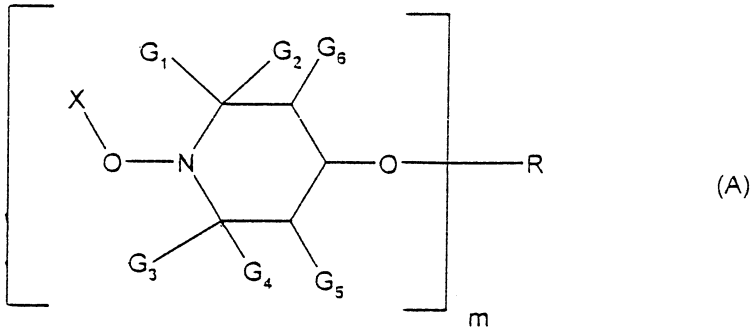
裝

訂

線

六、申請專利範圍

1.一種式 A、B 或 O 之化合物，



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

其中

G_1 ， G_2 ， G_3 及 G_4 彼此獨立為 1 至 4 個碳原子之烷基，其條件為至少一個不為甲基或 G_1 及 G_2 或 G_3 及 G_4 ，或 G_1 及 G_2 及 G_3 及 G_4 一起為戊撐；

G_5 及 G_6 彼此獨立為氫或 C_1 - C_4 烷基；

R ，若 m 為 1，為氫，未被打斷之 C_1 - C_{18} 烷基或被一或多個氧原子打斷之 C_2 - C_{18} 烷基，氰基乙基，苯甲醯基，縮水甘油基，具有 2 至 18 個碳原子之脂肪羧酸之單價自由基，具有 7 至 15 個碳原子之環脂肪羧酸之單價自由基，或具有 3 至 5 個碳原子之 α ， β -未飽和羧酸之單價自由基或具有 7 至 15 個碳原子之芳香羧酸之單價自由基；或 R 為氨基甲酸或含磷之酸之單價自由基或單價矽烷基自由基；

R ，若 m 為 2，為 C_2 - C_{12} 烷撐， C_4 - C_{12} 烯撐，苯撐二甲基，具有 2 至 36 個碳原子之脂肪二羧酸、或具有 8-14 個碳原子之環脂肪或芳香二羧酸之二價自由基，或具有 8-14 個碳原子之脂肪、環脂肪或芳香二氨基甲酸之二價自由基；或

R 為含磷之酸之二價自由基或二價矽烷基自由基；

R ，若 m 為 3，為脂肪、環脂肪或芳香三羧酸之三價自由基；

R ，若 m 為 4，為脂肪、環脂肪或芳香四羧酸之四價自由基；

p 為 1；

R_1 為 C_1 - C_{12} 烷基， C_5 - C_7 環烷基或苯甲醯基；

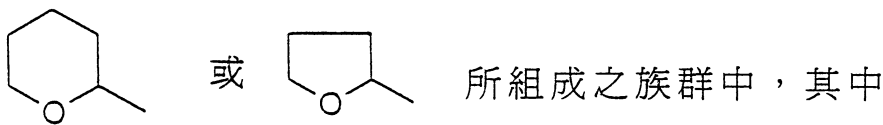
六、申請專利範圍

R₂ 為 C₁-C₁₂ 烷基，C₅-C₇ 環烷基或式-CO-Z-之基團，其中 Z 為氫，甲基或苯基且

X 係選自由 -CH₂-芳基，烷基(C₁-C₁₈)-C^H-芳基，

-CH₂-CH₂-芳基， 烷基(C₁-C₁₈)-C^{H₃C}-芳基，

(C₅-C₆ 環烷基)₂CCN，(C₁-C₁₂ 烷基)₂CCN，-CH₂CH=CH₂，
(C₁-C₁₂) 烷基 -CR₂₀-C(O)-(C₁-C₁₂) 烷基，(C₁-C₁₂) 烷基 -CR₂₀-C(O)-(C₆-C₁₀) 芳基，(C₁-C₁₂) 烷基 -CR₂₀-C(O)-(C₁-C₁₂) 烷氧基，
(C₁-C₁₂) 烷基 -CR₂₀-C(O)-苯氧基，(C₁-C₁₂) 烷基 -CR₂₀-C(O)-N-二(C₁-C₁₂) 烷基，(C₁-C₁₂) 烷基 -CR₂₀-CO-NH(C₁-C₁₂) 烷基，(C₁-C₁₂) 烷基 -CR₂₀-CO-NH₂，-CH₂CH=CH-CH₃，-CH₂-C(CH₃)=CH₂，-CH₂-CH=CH-苯基，-CH₂-C^{CH}≡CH，



R₂₀ 為氫或 C₁-C₁₂ 烷基；
該芳基基團為未取代或經 C₁-C₁₂ 烷基，鹵素，C₁-C₁₂ 烷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

氧基，C₁-C₁₂ 烷基羰基，縮水甘油基氧基，OH，-COOH 或-COOC₁-C₁₂ 烷基取代之苯基或萘基。

2、根據申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 G₆ 為氫及 G₅ 為氫或 C₁-C₄ 烷基。

3、根據申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 G₁ 及 G₃ 為甲基且 G₂ 及 G₄ 為乙基或丙基。

4、根據申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 G₁ 及 G₂ 為甲基且 G₃ 及 G₄ 為乙基或丙基。

5、根據申請專利範圍第 1 項之式 A、B 或 O 之化合物，其中

m 為 1，

R 為氫，未被打斷的 C₁-C₁₈ 烷基或經由一或多個氧原子打斷之 C₂-C₁₈ 烷基，氰基乙基，苯甲醯基，縮水甘油基，具有 2 至 18 個碳原子之脂肪酸之單價自由基，具有 7 至 15 個碳原子之環脂肪酸之單價自由基，或具有 3 至 5 個碳原子之 α ， β -未飽和羧酸之單價自由基或具有 7 至 15 個碳原子之芳香羧酸之單價自由基；

p 為 1；

R₁ 為 C₁-C₁₂ 烷基，C₅-C₇ 環烷基或苯甲醯基；

R₂ 為 C₁-C₁₈ 烷基，C₅-C₇ 環烷基或式-CO-Z 之基團，其中 Z 為氫，甲基或苯基。

6、根據申請專利範圍第 5 項之化合物，其中

R 為氫，C₁-C₁₈ 烷基，氰基乙基，苯甲醯基，縮水甘油基，具有 2 至 18 個碳原子之脂肪酸之單價自由基；

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

R₁ 為 C₁-C₁₂ 烷基，C₅-C₇ 環烷基或苯甲醯基；

R₂ 為 C₁-C₁₂ 烷基，C₅-C₇ 環烷基或式-CO-Z 之基團，其中 Z 為氫，甲基或苯基。

7、根據申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 X 係選自由-CH₂-苯基，CH₃CH-苯基，(CH₃)₂C-苯基，(C₅-C₆ 環烷基)₂CCN，(CH₃)₂CCN，-CH₂CH=CH₂，CH₃CH-CH=CH₂，(C₁-C₈ 烷基)CR₂₀-C(O)-苯基，(C₁-C₈)烷基-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₈)烷氧基，(C₁-C₈)烷基-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₈)烷基，(C₁-C₈)烷基-CR₂₀-C(O)-N-二(C₁-C₈)烷基，(C₁-C₈)烷基-CR₂₀-C(O)-NH(C₁-C₈)烷基，(C₁-C₈)烷基-CR₂₀-C(O)-NH₂所組成之族群中，其中

R₂₀ 為氫或(C₁-C₈)烷基。

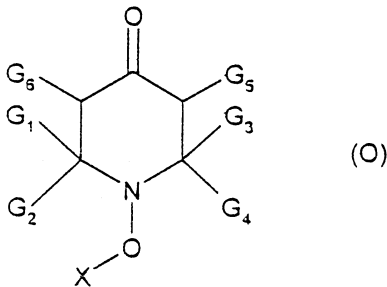
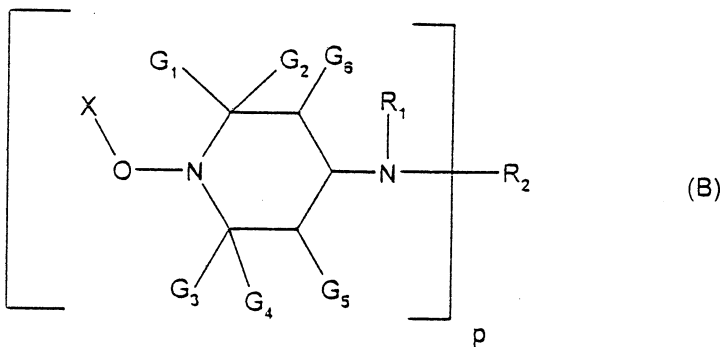
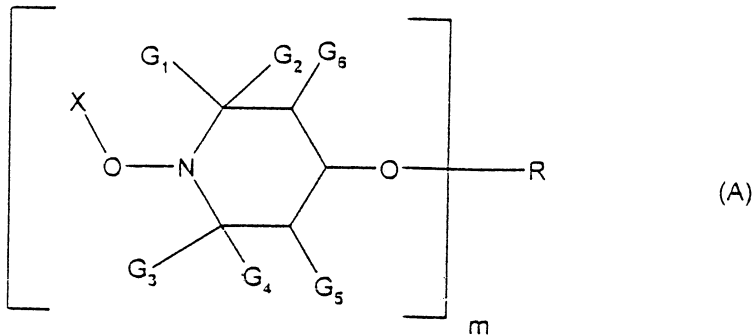
8、根據申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 X 係選自由-CH₂-苯基，CH₃CH-苯基，(CH₃)₂C-苯基，(C₅-C₆ 環烷基)₂CCN，(CH₃)₂CCN，-CH₂CH=CH₂，CH₃CH-CH=CH₂，(C₁-C₄ 烷基)CR₂₀-C(O)-苯基，(C₁-C₄)烷基-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₄)烷氧基，(C₁-C₄)烷基-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₄)烷基，(C₁-C₄)烷基-CR₂₀-C(O)-N-二(C₁-C₄)烷基，(C₁-C₄)烷基-CR₂₀-C(O)-NH(C₁-C₄)烷基，(C₁-C₄)烷基-CR₂₀-C(O)-NH₂所組成之族群中，其中

R₂₀ 為氫或(C₁-C₄)烷基。

9、一種可聚合組成物，其包括

- a)至少一種烯鍵式不飽和單體或低聚物，及
- b)自 0.01 莫耳%至 30 莫耳%，基於式 A、B 或 O 之 1-烷氧基-聚烷基-吡啶衍生物之單體或單體混合物

六、申請專利範圍



其中

G_1 ， G_2 ， G_3 及 G_4 彼此獨立為1至4個碳原子之烷基，其條件為至少一個不為甲基或 G_1 及 G_2 或 G_3 及 G_4 ，或 G_1 及 G_2 及 G_3 及 G_4 一起為戊撐；

G_5 及 G_6 彼此獨立為氫或 C_1 - C_4 烷基；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

R，若 m 為 1，為氫，未被打斷之 C₁-C₁₈ 烷基或被一或多個氧原子打斷之 C₂-C₁₈ 烷基，氰基乙基，苯甲醯基，縮水甘油基，具有 2 至 18 個碳原子之脂肪羧酸之單價自由基，具有 7 至 15 個碳原子之環脂肪羧酸之單價自由基，或具有 3 至 5 個碳原子之 α ， β -未飽和羧酸之單價自由基或具有 7 至 15 個碳原子之芳香羧酸之單價自由基；或 R 為氨基甲酸或含磷之酸之單價自由基或單價矽烷基自由基；

R，若 m 為 2，為 C₂-C₁₂ 烷撐，C₄-C₁₂ 烯撐，苯撐二甲基，具有 2 至 36 個碳原子之脂肪二羧酸、或具有 8-14 個碳原子之環脂肪或芳香二羧酸之二價自由基，或具有 8-14 個碳原子之脂肪、環脂肪或芳香二氨基甲酸之二價自由基；或

R 為含磷之酸之二價自由基或二價矽烷基自由基；

R，若 m 為 3，為脂肪、環脂肪或芳香三羧酸之三價自由基；

R，若 m 為 4，為脂肪、環脂肪或芳香四羧酸之四價自由基；

p 為 1；

R₁ 為 C₁-C₁₂ 烷基，C₅-C₇ 環烷基或苯甲醯基；

R₂ 為 C₁-C₁₂ 烷基，C₅-C₇ 環烷基或式-CO-Z-之基團，其中 Z 為氫，甲基或苯基且

X 係選自由-CH₂-芳基，烷基(C₁-C₁₈)-C^H-芳基，

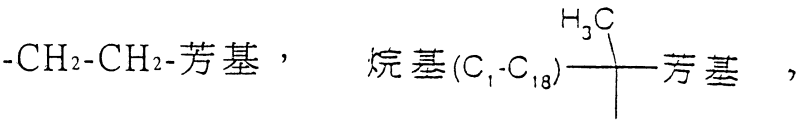
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

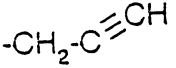
裝

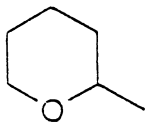
訂

線

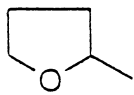
六、申請專利範圍



(C₅-C₆ 環烷基)₂CCN， (C₁-C₁₂ 烷基)₂CCN， -CH₂CH=CH₂，
(C₁-C₁₂) 烷基 -CR₂₀-C(O)-(C₁-C₁₂) 烷基， (C₁-C₁₂) 烷基 -CR₂₀-
C(O)-(C₆-C₁₀) 芳基， (C₁-C₁₂) 烷基 -CR₂₀-C(O)-(C₁-C₁₂) 烷氧基，
(C₁-C₁₂) 烷基 -CR₂₀-C(O)-苯氧基， (C₁-C₁₂) 烷基 -CR₂₀-C(O)-N-二
(C₁-C₁₂) 烷基， (C₁-C₁₂) 烷基 -CR₂₀-CO-NH(C₁-C₁₂) 烷基， (C₁-C₁₂)
烷基 -CR₂₀-CO-NH₂， -CH₂CH=CH-CH₃， -CH₂-C(CH₃)=CH₂， -
CH₂-CH=CH-苯基， ，



或



所組成之族群中，其中

R₂₀ 為氫或 C₁-C₁₂ 烷基；
該芳基基團為未取代或經 C₁-C₁₂ 烷基，鹵素，C₁-C₁₂ 烷氧基，
C₁-C₁₂ 烷基羰基，縮水甘油基氧基，OH，-COOH 或 -
COOC₁-C₁₂ 烷基取代之苯基或萘基。

10、根據申請專利範圍第 9 項之組成物，其中該烯鍵式不飽和單體或低聚物係選自由乙烯，丙烯，正丁烯，異丁烯，苯乙烯，經取代的苯乙烯，共軛二烯，丙烯醛，醋

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

酸乙酯，乙基吡咯烷酮，乙基咪唑，順丁烯二酸酐，(烷基)丙烯酸酐類，(烷基)丙烯酸鹽類，(烷基)丙烯酸酯類，甲基丙烯酸腈類，(烷基)丙烯酸醯胺類，乙基鹵化物類或亞乙基鹵化物類所組成之族群中。

11、根據申請專利範圍第 9 項之組成物，其中該烯鍵式不飽和單體為乙烯，丙烯，正丁烯，異丁烯，異戊間二烯，1，3-丁二烯， α -C₅-C₁₈ 鏈烯，苯乙烯， α -甲基苯乙烯，對-甲基苯乙烯或式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_a)-(\text{C}=\text{Z})-\text{R}_b$ 之化合物，其中 R_a 為氫或 C₁-C₄ 烷基， R_b 為 NH_2 ， $\text{O}^-(\text{Me}^+)$ ，縮水甘油基，未取代之 C₁-C₁₈ 烷氧基，經由至少一個氮及/或氧原子打斷之 C₂-C₁₀₀ 烷氧基，或羥基取代之 C₁-C₁₈ 烷氧基，未取代之 C₁-C₁₈ 烷基胺基，二(C₁-C₁₈ 烷基)胺基，羥基取代之 C₁-C₁₈ 烷基胺基或羥基取代之二(C₁-C₁₈ 烷基)胺基， $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 或 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{An}^-$ ；

An^- 為單價有機或無機酸之陰離子；

Me 為單價金屬原子或銨離子；

Z 為氧或硫。

12、根據申請專利範圍第 11 項之組成物，其中 R_a 為氫或甲基， R_b 為 NH_2 ，縮水甘油基，未取代的或經羥基取代之 C₁-C₄ 烷氧基，未取代的 C₁-C₄ 烷基胺基，二(C₁-C₄ 烷基)胺基，羥基取代之 C₁-C₄ 烷基胺基或羥基取代之二(C₁-C₄ 烷基)胺基；且

Z 為氧。

13、根據申請專利範圍第 9 項之組成物，其中該烯鍵

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

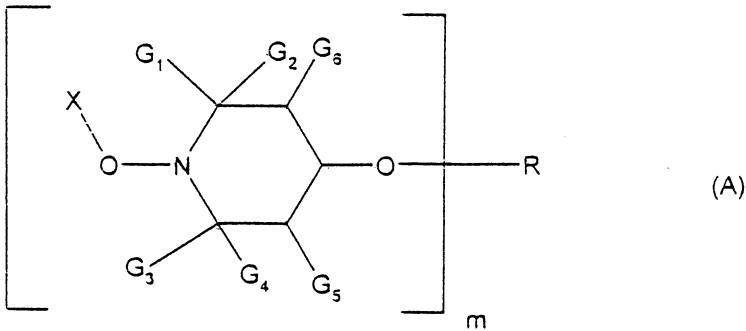
線

六、申請專利範圍

式不飽和單體為苯乙烯，甲基丙烯酸酯，乙基丙烯酸酯，丁基丙烯酸酯，異丁基丙烯酸酯，第三丁基丙烯酸酯，羥基乙基丙烯酸酯，羥基丙基丙烯酸酯，二甲基胺基乙基丙烯酸酯，縮水甘油基丙烯酸酯，甲基甲基丙烯酸酯，乙基甲基丙烯酸酯，丁基甲基丙烯酸酯，羥基乙基甲基丙烯酸酯，羥基丙基甲基丙烯酸酯，二甲基胺基乙基甲基丙烯酸酯，縮水甘油基甲基丙烯酸酯類，丙烯腈，丙烯醯胺，甲基丙烯醯胺或二甲基胺基丙基-甲基丙烯醯胺。

14、一種藉由至少一種烯鍵式不飽和單體／低聚物之自由基聚合反應製備低聚物、共低聚物、聚合物或共聚物(嵌段或無規)之方法，其包括於能作用 O-C 鍵之斷裂以形成兩個自由基之反應條件中反應由下列組成之組成物

- a)至少一種烯鍵式不飽和單體或低聚物，及
- b)自 0.01 莫耳%至 30 莫耳%，基於式 A、B 或 C 之 1-烷氧基-聚烷基-吡啶衍生物之單體或單體混合物



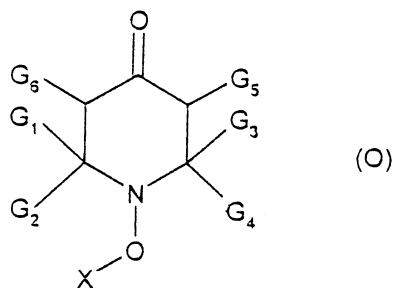
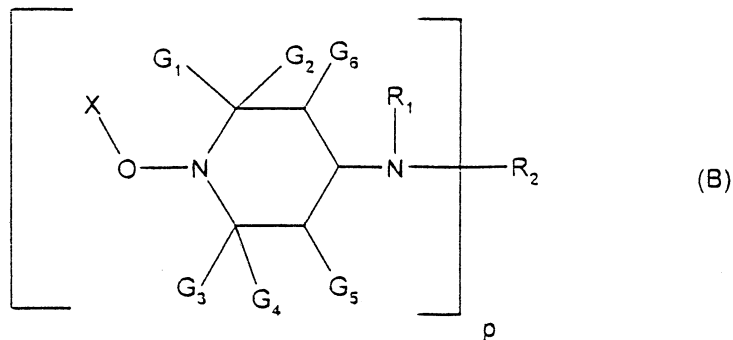
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍



其中

G₁, G₂, G₃ 及 G₄ 彼此獨立為 1 至 4 個碳原子之烷基，其條件為至少一個不為甲基或 G₁ 及 G₂ 或 G₃ 及 G₄，或 G₁ 及 G₂ 及 G₃ 及 G₄ 一起為戊撐；

G₅ 及 G₆ 彼此獨立為氫或 C₁-C₄ 烷基；

R，若 m 為 1，為氫，未被打斷之 C₁-C₁₈ 烷基或被一或多個氧原子打斷之 C₂-C₁₈ 烷基，氰基乙基，苯甲醯基，縮水甘油基，具有 2 至 18 個碳原子之脂肪羧酸之單價自由基，具有 7 至 15 個碳原子之環脂肪羧酸之單價自由基，或具有 3 至 5 個碳原子之 α，β-未飽和羧酸之單價自由基或具有 7 至 15 個碳原子之芳香羧酸之單價自由基；或 R 為氨基甲酸或含磷之酸之單價自由基或單價矽烷基自由基；

R，若 m 為 2，為 C₂-C₁₂ 烷撐，C₄-C₁₂ 烯撐，苯撐二甲

六、申請專利範圍

基，具有 2 至 36 個碳原子之脂肪二羧酸、或具有 8-14 個碳原子之環脂肪或芳香二羧酸之二價自由基，或具有 8-14 個碳原子之脂肪、環脂肪或芳香二氨基甲酸之二價自由基；或

R 為含磷之酸之二價自由基或二價矽烷基自由基；

R，若 m 為 3，為脂肪、環脂肪或芳香三羧酸之三價自由基；

R，若 m 為 4，為脂肪、環脂肪或芳香四羧酸之四價自由基；

p 為 1；

R₁ 為 C₁-C₁₂ 烷基，C₅-C₇ 環烷基或苯甲醯基；

R₂ 為 C₁-C₁₂ 烷基，C₅-C₇ 環烷基或式-CO-Z-之基團，其中 Z 為氫，甲基或苯基且

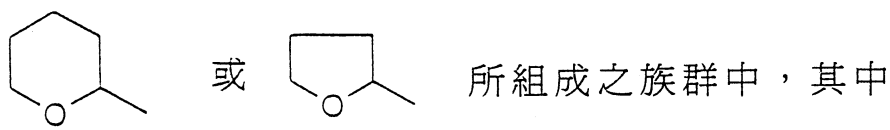
X 係選自由-CH₂-芳基，烷基(C₁-C₁₈)-C^H-芳基，

-CH₂-CH₂-芳基， 烷基(C₁-C₁₈)- $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ | \\ \text{---} \end{array}$ -芳基，

(C₅-C₆ 環烷基)₂CCN，(C₁-C₁₂ 烷基)₂CCN，-CH₂CH=CH₂，(C₁-C₁₂) 烷基 -CR₂₀-C(O)-(C₁-C₁₂) 烷基，(C₁-C₁₂) 烷基 -CR₂₀-C(O)-(C₆-C₁₀) 芳基，(C₁-C₁₂) 烷基 -CR₂₀-C(O)-(C₁-C₁₂) 烷氧基，(C₁-C₁₂) 烷基 -CR₂₀-C(O)-苯氧基，(C₁-C₁₂) 烷基 -CR₂₀-C(O)-N-二(C₁-C₁₂) 烷基，(C₁-C₁₂) 烷基 -CR₂₀-CO-NH(C₁-C₁₂) 烷基，(C₁-C₁₂)

六、申請專利範圍

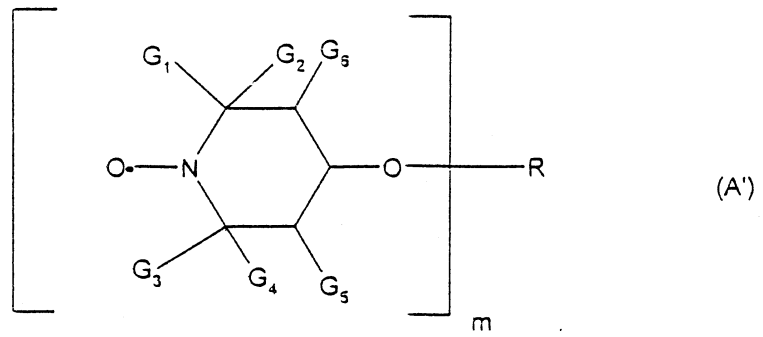
烷基- $\text{CR}_{20}\text{-CO-NH}_2$ ， $\text{-CH}_2\text{CH=CH-CH}_3$ ， $\text{-CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)=CH}_2$ ， $\text{-CH}_2\text{-CH=CH-}$ 苯基， $\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$ ，



R_{20} 為氫或 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基；
該芳基基團為未取代或經 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基，鹵素， $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷氧基， $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基羰基，縮水甘油基氧基， OH ， -COOH 或 $\text{-COOC}_1\text{-C}_{12}$ 烷基取代之苯基或萘基；

該自由基·X 能起始聚合反應，其中該 O-C 鍵之斷裂係藉由加熱及發生在 50°C 及 160°C 間之溫度下進行。

15.一種式 A'、B'或 O'之 1-氧基-聚烷基-哌啶衍生物，



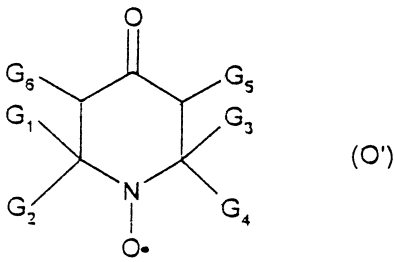
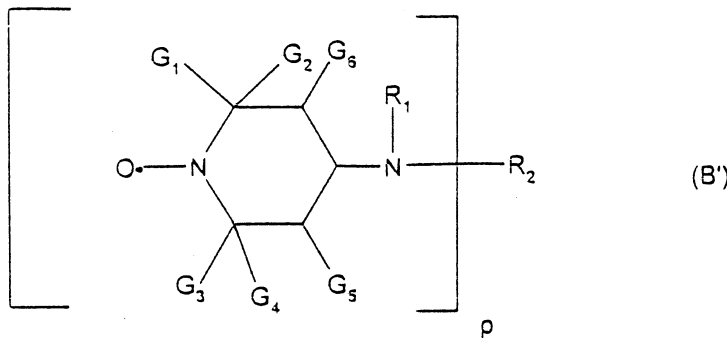
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍



其中

G_1 ， G_2 ， G_3 及 G_4 彼此獨立為 1 至 4 個碳原子之烷基，其條件為至少一個不為甲基或 G_1 及 G_2 或 G_3 及 G_4 ，或 G_1 及 G_2 及 G_3 及 G_4 一起為戊撐；

G_5 及 G_6 彼此獨立為氫或 C_1 - C_4 烷基；

R ，若 m 為 1，為氫，未被打斷之 C_1 - C_{18} 烷基或被一或多個氧原子打斷之 C_2 - C_{18} 烷基，氰基乙基，苯甲醯基，縮水甘油基，具有 2 至 18 個碳原子之脂肪羧酸之單價自由基，具有 7 至 15 個碳原子之環脂肪羧酸之單價自由基，或具有 3 至 5 個碳原子之 α ， β -未飽和羧酸之單價自由基或具有 7 至 15 個碳原子之芳香羧酸之單價自由基；或 R 為氨基甲酸或含磷之酸之單價自由基或單價矽烷基自由基；

R ，若 m 為 2，為 C_2 - C_{12} 烷撐， C_4 - C_{12} 烯撐，苯撐二甲基，具有 2 至 36 個碳原子之脂肪二羧酸、或具有 8-14 個碳原子之環脂肪或芳香二羧酸之二價自由基，或具有 8-14

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

個碳原子之脂肪、環脂肪或芳香二氨基甲酸之二價自由基；或

R 為含磷之酸之二價自由基或二價矽烷基自由基；

R，若 m 為 3，為脂肪、環脂肪或芳香三羧酸之三價自由基；

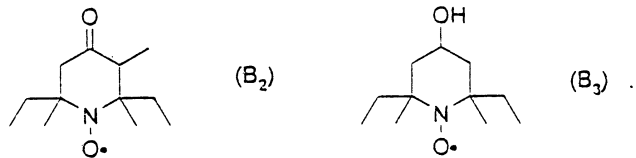
R，若 m 為 4，為脂肪、環脂肪或芳香四羧酸之四價自由基；

p 為 1；

R₁ 為 C₁-C₁₂ 烷基，C₅-C₇ 環烷基或苯甲醯基；

R₂ 為 C₁-C₁₂ 烷基，C₅-C₇ 環烷基或式-CO-Z-之基團，其中 Z 為氫，甲基或苯基；

，其條件為化合物 B2 及 B3 排除在外



。

16、一種可聚合的組成物，其包括

a)至少一種烯鍵式不飽和單體或低聚物，及

b)自 0.01 莫耳%至 30 莫耳%，基於式 A'、B'或 O'之化合物之單體或單體混合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

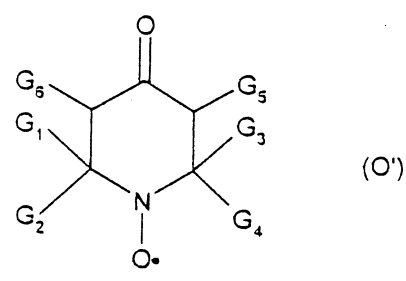
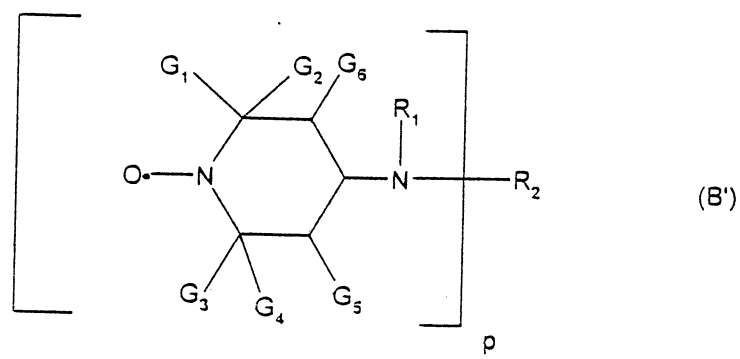
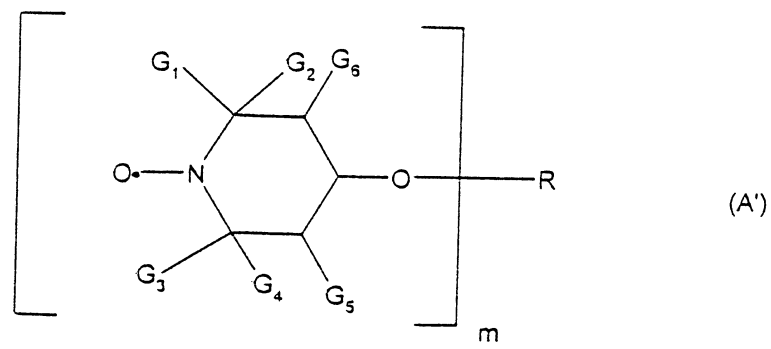
裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍



其中

G₁, G₂, G₃及 G₄彼此獨立為 1 至 4 個碳原子之烷基，其條件為至少一個不為甲基或 G₁及 G₂或 G₃及 G₄，或 G₁及 G₂及 G₃及 G₄一起為戊撐；

G₅及 G₆彼此獨立為氫或 C₁-C₄ 烷基；

R，若 m 為 1，為氫，未被打斷之 C₁-C₁₈ 烷基或被一或多個氧原子打斷之 C₂-C₁₈ 烷基，氰基乙基，苯甲醯基，縮

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

六、申請專利範圍

水甘油基，具有 2 至 18 個碳原子之脂肪羧酸之單價自由基，具有 7 至 15 個碳原子之環脂肪羧酸之單價自由基，或具有 3 至 5 個碳原子之 α ， β -未飽和羧酸之單價自由基或具有 7 至 15 個碳原子之芳香羧酸之單價自由基；或 R 為氨基甲酸或含磷之酸之單價自由基或單價矽烷基自由基；

R，若 m 為 2，為 C₂-C₁₂ 烷撐，C₄-C₁₂ 烯撐，苯撐二甲基，具有 2 至 36 個碳原子之脂肪二羧酸、或具有 8-14 個碳原子之環脂肪或芳香二羧酸之二價自由基，或具有 8-14 個碳原子之脂肪，環脂肪或芳香二氨基甲酸之二價自由基；或

R 為含磷之酸之二價自由基或二價矽烷基自由基；

R，若 m 為 3，為脂肪、環脂肪或芳香三羧酸之三價自由基；

R，若 m 為 4，為脂肪、環脂肪或芳香四羧酸之四價自由基；

p 為 1；

R₁ 為 C₁-C₁₂ 烷基，C₅-C₇ 環烷基或苯甲醯基；

R₂ 為 C₁-C₁₂ 烷基，C₅-C₇ 環烷基或式-CO-Z-之基團，其中 Z 為氫，甲基或苯基；及

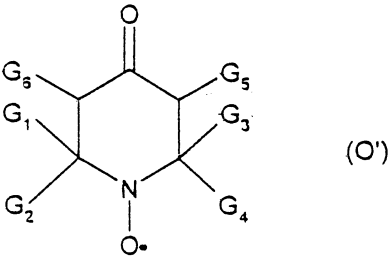
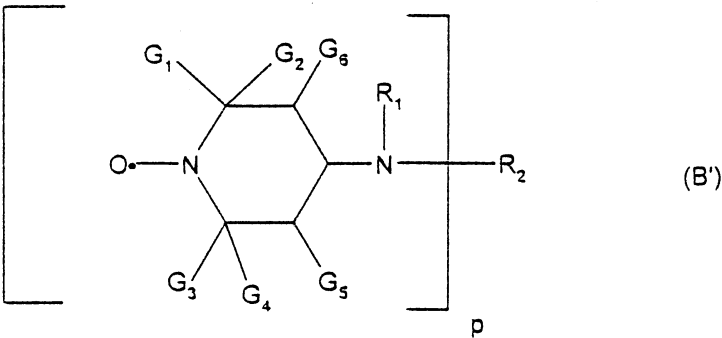
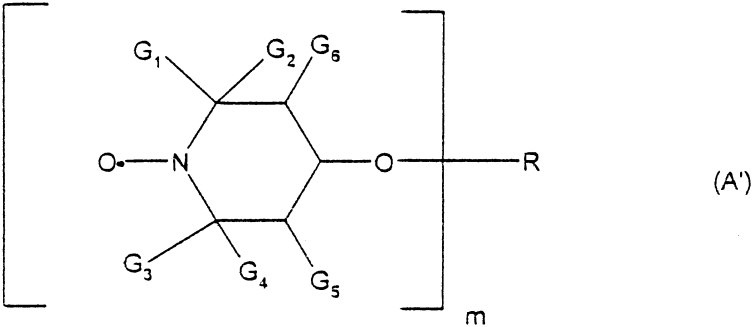
c)自 0.01 莫耳%至 30 莫耳%，基於可起始烯鍵式不飽和單體之聚合反應之自由基起始劑 X·之單體或單體混合物；

該自由基起始劑對化合物 A'、B'、或 O'-之比例為 1：10 至 10：1。

六、申請專利範圍

17、一種藉由至少一種烯鍵式不飽和單體／低聚物之
自由基聚合反應製備低聚物、共低聚物、聚合物或共聚物(嵌段或無規)之方法，其包括在 50℃ 及 60℃ 間之溫度下反應由下列組成之組成物

- a)至少一種烯鍵式不飽和單體或低聚物，及
- b)自 0.01 莫耳%至 30 莫耳%，基於式 A'、B'或 O'之化合物之單體或單體混合物



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

六、申請專利範圍

其中

G₁，G₂，G₃及G₄彼此獨立為1至4個碳原子之烷基，其條件為至少一個不為甲基或G₁及G₂或G₃及G₄，或G₁及G₂及G₃及G₄一起為戊撐；

G₅及G₆彼此獨立為氫或C₁-C₄烷基；

R，若m為1，為氫，未被打斷之C₁-C₁₈烷基或被一或多個氧原子打斷之C₂-C₁₈烷基，氰基乙基，苯甲醯基，縮水甘油基，具有2至18個碳原子之脂肪酸之單價自由基，具有7至15個碳原子之環脂肪酸之單價自由基，或具有3至5個碳原子之 α ， β -未飽和羧酸之單價自由基或具有7至15個碳原子之芳香羧酸之單價自由基；或R為氨基甲酸或含磷之酸之單價自由基或單價矽烷基自由基；

R，若m為2，為C₂-C₁₂烷撐，C₄-C₁₂烯撐，苯撐二甲基，具有2至36個碳原子之脂肪二羧酸、或具有8-14個碳原子之環脂肪或芳香二羧酸之二價自由基，或具有8-14個碳原子之脂肪、環脂肪或芳香二氨基甲酸之二價自由基；或

R為含磷之酸之二價自由基或二價矽烷基自由基；

R，若m為3，為脂肪、環脂肪或芳香三羧酸之三價自由基；

R，若m為4，為脂肪、環脂肪或芳香四羧酸之四價

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

自由基；

p 為 1；

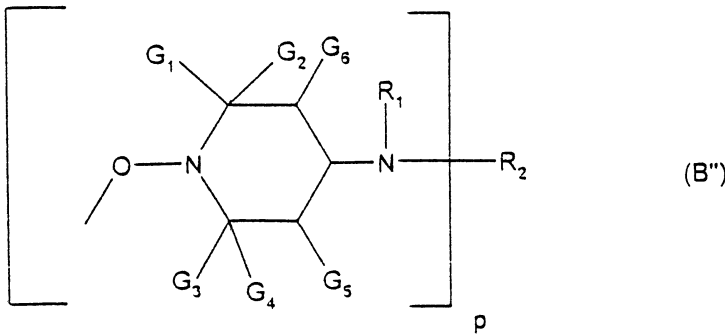
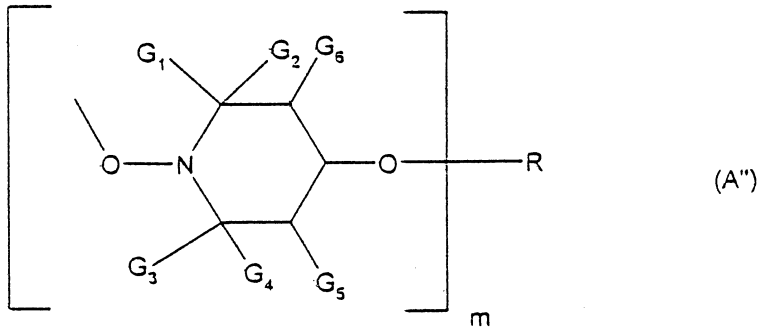
R₁ 為 C₁-C₁₂ 烷基，C₅-C₇ 環烷基或苯甲醯基；

R₂ 為 C₁-C₁₂ 烷基，C₅-C₇ 環烷基或式 -CO-Z- 之基團，其中 Z 為氫，甲基或苯基；及

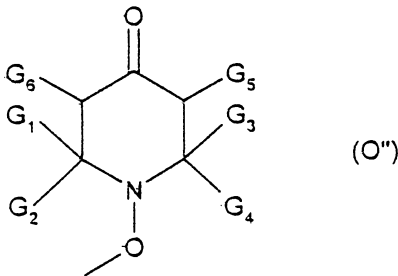
c) 自 0.01 莫耳至 30 莫耳%，基於可起始烯鍵式不飽和單體之聚合反應之自由基起始劑 X· 之單體或單體混合物；

該自由基起始劑對化合物 A'、B' 或 O' 之比例為 1：10 至 10：1。

18. 一種聚合物或低聚物，其具有至少一個起始劑基團 -X 及至少一個式 A''、B'' 或 O'' 之氧基胺基團



六、申請專利範圍



其中 R，R₁，R₂，G₁，G₂，G₃，G₄，G₅ 及 G₆ 為如申請專利範圍第 1 項所定義，其藉由根據申請專利範圍第 14 或 17 項之方法所獲得。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線