

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4490269号
(P4490269)

(45) 発行日 平成22年6月23日(2010.6.23)

(24) 登録日 平成22年4月9日(2010.4.9)

(51) Int. Cl.		F I
CO8F 283/06	(2006.01)	CO8F 283/06
CO8G 65/329	(2006.01)	CO8G 65/329
CO8G 65/22	(2006.01)	CO8G 65/22

請求項の数 4 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2004-533403 (P2004-533403)	(73) 特許権者	396023948
(86) (22) 出願日	平成15年8月26日 (2003.8.26)		チバ ホールディング インコーポレーテッド
(65) 公表番号	特表2005-537371 (P2005-537371A)		Ciba Holding Inc.
(43) 公表日	平成17年12月8日 (2005.12.8)		スイス国, 4057 バーゼル, クリベツクシュトラーセ 141
(86) 国際出願番号	PCT/EP2003/009410	(74) 代理人	100068618
(87) 国際公開番号	W02004/022617		弁理士 粁 経夫
(87) 国際公開日	平成16年3月18日 (2004.3.18)	(74) 代理人	100104145
審査請求日	平成18年8月14日 (2006.8.14)		弁理士 宮崎 嘉夫
(31) 優先権主張番号	02405763.0	(74) 代理人	100093193
(32) 優先日	平成14年9月4日 (2002.9.4)		弁理士 中村 壽夫
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100104385
			弁理士 加藤 勉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ官能化したニトロキシルエーテルを使用する櫛型または星型コポリマーの生成方法

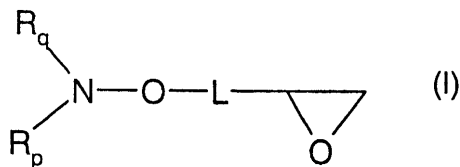
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

櫛型または星型コポリマーの生成方法であって、

a) 第1工程において、少なくとも1種のモノマーが次式 I

【化 1】



[式中、

Lは、炭素原子数1ないし18のアルキレン基、フェニレン基、フェニレン-炭素原子数1ないし18のアルキレン基、炭素原子数1ないし18のアルキレン-フェニレン基、炭素原子数1ないし18のアルキレン-フェニレン-オキシ基および炭素原子数5ないし12のシクロアルキレン基からなる群より選択される結合基を表し、

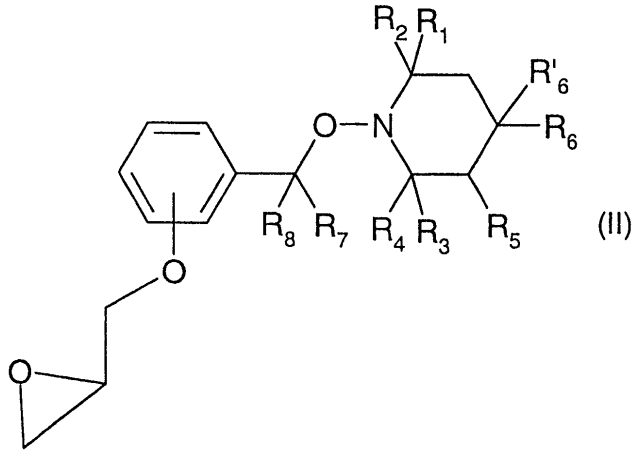
R_p および R_q は、一緒に、少なくとも4つの炭素原子数1ないし4のアルキル基により置換され、またさらに窒素原子または酸素原子により中断され得る5または6員ヘテロ環式環を形成する。]で表される、1種以上のエポキシ基含有モノマーを重合してポリエーテルを入手し、そして

b) 第2工程において、工程a)で得たポリマーに少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーを添加し、得られた混合物をニトロキシルエーテル結合の開裂が起こってラジカル重合が開始する温度まで加熱し、そして重合することからなる、方法。

【請求項2】

次式II

【化2】



10

[式中、

20

R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、互いに独立して、炭素原子数1ないし4のアルキル基を表し、

R_5 は、水素原子または炭素原子数1ないし4のアルキル基を表し、

R'_6 は水素原子を表し、そして R_6 は、 H 、 OR_{10} 、 $NR_{10}R_{11}$ 、 $-O-C(O)-R_{10}$ または $NR_{11}-C(O)-R_{10}$ を表し、

R_{10} および R_{11} は、独立して、水素原子、炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数2ないし18のアルケニル基、炭素原子数2ないし18のアルキニル基、または少なくとも1つのヒドロキシ基により置換された炭素原子数2ないし18のアルキル基を表すか、または

R_6 および R'_6 は、双方が水素原子を表すか、一緒に基 = O または基 = N - O - R_{20} を表し、ここで

30

R_{20} は、 H 、未置換のまたは1つ以上のOH、炭素原子数1ないし8のアルコキシ基、カルボキシ基、炭素原子数1ないし8のアルコシカルボニル基により置換され得る直鎖または分岐した炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数3ないし18のアルケニル基または炭素原子数3ないし18のアルキニル基を表すか、

炭素原子数5ないし12のシクロアルキル基または炭素原子数5ないし12のシクロアルケニル基を表すか、

未置換のまたは1つ以上の炭素原子数1ないし8のアルキル基、ハロゲン原子、OH、炭素原子数1ないし8のアルコキシ基、カルボキシ基、炭素原子数1ないし8のアルコシカルボニル基により置換され得るフェニル基、炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基またはナフチル基を表すか、

40

$-C(O)-$ 炭素原子数1ないし36のアルキル基、または3ないし5個の炭素原子を有する、 $-$ 不飽和カルボン酸のまたは7ないし15個の炭素原子を有する芳香族カルボン酸のアシル部分を表すか、

$-SO_3^-Q^+$ 、 $-PO(O^-Q^+)_2$ 、 $-P(O)(OR_2)_2$ 、 $-SO_2-R_2$ 、 $-CO-NH-R_2$ 、 $-CONH_2$ 、 $COOR_2$ または $Si(Me)_3$ を表し、ここで

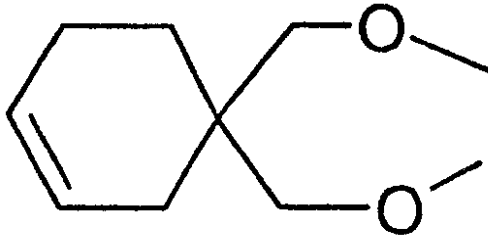
Q^+ は、 H^+ 、アンモニウムカチオンまたはアルカリ金属カチオンを表すか、または

R_6 および R'_6 は、独立して、 $-O-$ 炭素原子数1ないし12のアルキル基、 $-O-$ 炭素原子数3ないし12のアルケニル基、 $-O-$ 炭素原子数3ないし12のアルキニル基、

$-O-$ 炭素原子数5ないし8のシクロアルキル基、 $-O-$ フェニル基、 $-O-$ ナフチル基

50

、 - O - 炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基を表すか、または
 R_6 および R'_6 は、一緒に、2 価基 - O - C (R_{21}) (R_{22}) - CH (R_{23}) -
 O - 、 - O - CH (R_{21}) - CH₂ - C (R_{22}) (R_{23}) - O - 、 - O - CH (R_{22}) -
 CH₂ - C (R_{21}) (R_{23}) - O - 、 - O - CH₂ - C (R_{21}) (R_{22}) - CH (R_{23}) -
 O - 、 - O - o - フェニレン - O - 、 - O - 1, 2 - シクロヘキ
 シリデン - O - 、 - O - CH₂ - CH = CH - CH₂ - O - または
 【化 3】



10

のうちの何れか 1 つを形成し、ここで

R_{21} は、水素原子、炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基、COOH、COO - 炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基または CH₂OR₂₄ を表し、

20

R_{22} および R_{23} は、独立して、水素原子、メチル基、エチル基、COOH または COO - 炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基を表し、

R_{24} は、水素原子、炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基、ベンジル基、または 18 個までの炭素原子を有する脂肪族、環式脂肪族または芳香族のモノカルボン酸から誘導された 1 価アシル残基を表し、そして

R_7 および R_8 は、独立して、水素原子または炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基を表す。] で表される化合物と、式 II で表されるものとは異なる少なくとも 1 種のエポキシ官能性モノマーと、水または有機溶媒またはそれらの混合物とを含む組成物。

【請求項 3】

請求項 1 記載の方法の工程 a) に従って得られるポリエーテル。

30

【請求項 4】

請求項 1 記載の方法に従って得られる櫛型または星型コポリマー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

異なる化学特性の非極性および極性の鎖種の双方を含有する両親媒性のブロックコポリマーおよびグラフトコポリマーの合成は、幾つかの技術により試みられている。脂肪族ポリエーテル骨格の合成について見込みのある試みは、たとえばヘイツ等により、Macromol. Chem. 183, 1685(1982)において記載されている。

【背景技術】

40

【0002】

特にグラフトコポリマーの設計において、1 つの問題は、特にラジカルを用いる“グラフト化”プロセスを選択する場合のグラフト化効率の欠如である。グラフトモノマーの完全なグラフト化は滅多に達成されず、そしてそれ故、最終生成物は常にグラフト化工程で形成されるホモポリマーで汚染されている。このプロセスは、スチレンをポリブタジエンラテックスにラジカルを用いてグラフト化する高衝撃強度ポリスチレンの合成に最も利用されている。新規なポリマー鎖を出発分子に共役結合するために、ポリマー骨格内の活性部位を使用すると、より効率的なグラフト化が達成される。しかしながら、これは該骨格中の良く定義された“開始点”の存在を必要とする。

【非特許文献 1】Macromol. Chem. 183, 1685(1982)

50

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

エチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドをベースとする直線状ポリエーテルは、ポリウレタンにおけるそれらの広範な用途以外に、製薬用途および生物医学用途において多数の用途を見出している。産業上の用途は、特に、産業排水の処理における凝集剤、抵抗減少、および帯電防止剤としての使用のような表面特性の改質を包含する。エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドの直線状ブロックコポリマーはまた商業上の用途を有し、そして非イオン性界面活性剤、乳化剤および安定性改良剤（例えば、BASF社により製造される“プルロニクス（登録商標）”）として働く。また、この種のランダム

10

【0004】

エチレンオキシド、プロピレンオキシドおよびそれらから誘導されるモノマー以外に、エピクロロヒドリンが、特殊ゴムとして使用されるポリエーテルを形成する。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、極性および化学構造において異なるポリマー骨格にポリマー性側鎖を結合し、そして櫛型または星型ポリマー構造を形成する方法を提供する。これは、2つの別個の重合プロセスを組み合わせた櫛型または星型コポリマーの新規合成方法を示す。そしてポリエーテルの特性を、典型的な熱可塑性ポリマーの特性と組み合わせることができる。加えて、新たな種類の星型ポリマー合成用開始剤を提供する。

20

【0006】

特に前記プロセスは、第1工程においてエポキシ基含有モノマーからポリマー骨格を重合し、そして第2工程において制御したラジカル条件下で、この骨格上に櫛型または星型構造を重合する方法を提供する。

【0007】

前記プロセスは、櫛型または星型のポリマーを択一的に入手可能とする。星型コポリマーは、例えば、ポリマー鎖が例えば3ないし5単位の短い鎖長からなる場合に得られる。櫛型コポリマーは主に長い鎖長で、またはランダムコポリマーが合成される場合に得られる。グラフトの数はモノマーの濃度により調節できる。

30

【0008】

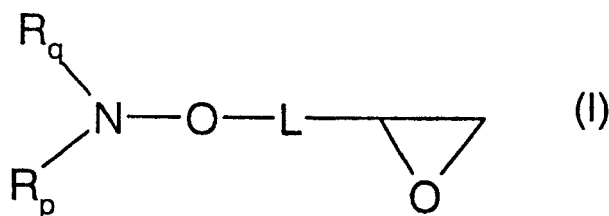
得られるコポリマー構造は熱可塑性材料の表面改質用途において興味深く、所望の樹脂のマトリクス中で極性部分をより極性の低いポリマー鎖により固着することにより永続的な極性表面を得ることを含む。同様に、これらのポリマーは非イオン性界面活性剤として使用できる。新規分子のエピクロロヒドリンを含有する骨格ポリマー中への導入は、ゴム-熱可塑性櫛型コポリマーを導くことができる。

【0009】

櫛型または星型コポリマーの生成方法であって、

a) 第1工程において、少なくとも1種のモノマーが次式I

【化1】



40

50

[式中、

Lは、炭素原子数1ないし18のアルキレン基、フェニレン基、フェニレン-炭素原子数1ないし18のアルキレン基、炭素原子数1ないし18のアルキレン-フェニレン基、炭素原子数1ないし18のアルキレン-フェニレン-オキシ基および炭素原子数5ないし12のシクロアルキレン基からなる群より選択される結合基を表し、

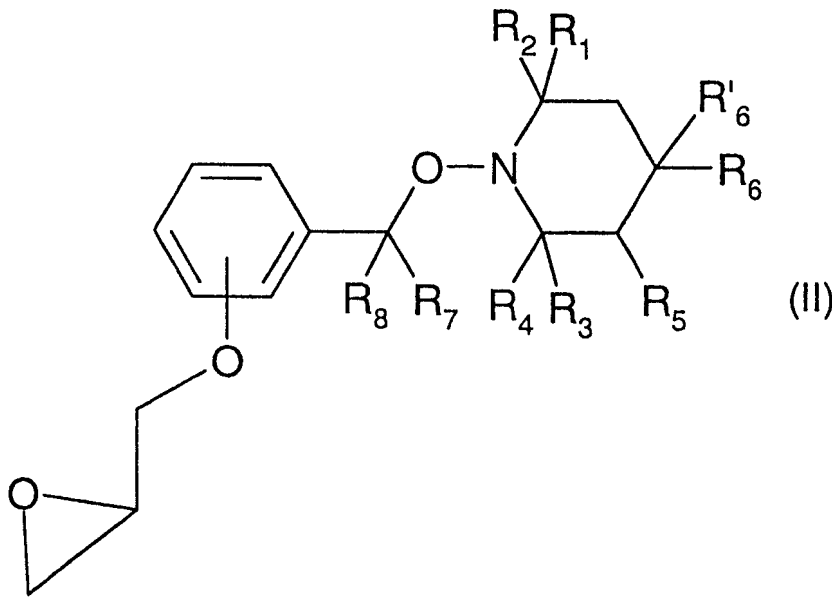
R_p および R_q は、一緒に、少なくとも4つの炭素原子数1ないし4のアルキル基により置換され、またさらに窒素原子または酸素原子により中断され得る5または6員ヘテロ環式環を形成する。]で表される、1種以上のエポキシ基含有モノマーを重合してポリエーテルを入手し、そして

b) 第2工程において、工程a)で得たポリマーに少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーを添加し、得られた混合物をニトロキシルエーテル結合の開裂が起こってラジカル重合が開始する温度まで加熱し、そして重合することからなる、方法。

【0010】

例えば、式Iに従うモノマーは、次式II

【化2】



[式中、

R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、互いに独立して、炭素原子数1ないし4のアルキル基を表し、

R_5 は、水素原子または炭素原子数1ないし4のアルキル基を表し、

R'_6 は水素原子を表し、そして R_6 は、H、 OR_{10} 、 $NR_{10}R_{11}$ 、 $-O-C(O)-R_{10}$ または $NR_{11}-C(O)-R_{10}$ を表し、

R_{10} および R_{11} は、独立して、水素原子、炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数2ないし18のアルケニル基、炭素原子数2ないし18のアルキニル基、または少なくとも1つのヒドロキシ基により置換された炭素原子数2ないし18のアルキル基を表すか、または

R_6 および R'_6 は、双方が水素原子を表すか、一緒に基 = O または基 = N - O - R_{20} を表し、ここで

R_{20} は、H、未置換のまたは1つ以上のOH、炭素原子数1ないし8のアルコキシ基、カルボキシ基、炭素原子数1ないし8のアルコシカルボニル基により置換され得る直鎖または分岐した炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数3ないし18のアルケニル基または炭素原子数3ないし18のアルキニル基を表すか、

炭素原子数5ないし12のシクロアルキル基または炭素原子数5ないし12のシクロアルケニル基を表すか、

10

20

30

40

50

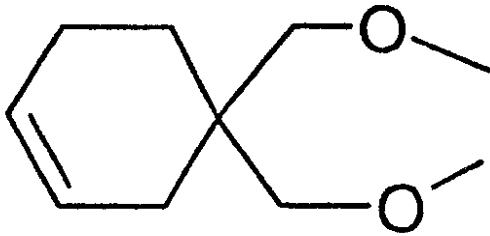
未置換のまたは1つ以上の炭素原子数1ないし8のアルキル基、ハロゲン原子、OH、炭素原子数1ないし8のアルコキシ基、カルボキシ基、炭素原子数1ないし8のアルコシカルボニル基により置換され得るフェニル基、炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基またはナフチル基を表すか、

- C(O) - 炭素原子数1ないし36のアルキル基、または3ないし5個の炭素原子を有する、- 不飽和カルボン酸のまたは7ないし15個の炭素原子を有する芳香族カルボン酸のアシル部分を表すか、

- SO₃⁻Q⁺、- PO(O⁻Q⁺)₂、- P(O)(OR₂)₂、- SO₂-R₂、- CO-NH-R₂、- CONH₂、COOR₂またはSi(Me)₃を表し、ここで Q⁺は、H⁺、アンモニウムカチオンまたはアルカリ金属カチオンを表すか、または R₆およびR'₆は、独立して、- O - 炭素原子数1ないし12のアルキル基、- O - 炭素原子数3ないし12のアルケニル基、- O - 炭素原子数3ないし12のアルキニル基、- O - 炭素原子数5ないし8のシクロアルキル基、- O - フェニル基、- O - ナフチル基、- O - 炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基を表すか、または

R₆およびR'₆は、一緒に、2価基 - O - C(R₂₁)(R₂₂) - CH(R₂₃) - O -、- O - CH(R₂₁) - CH₂ - C(R₂₂)(R₂₃) - O -、- O - CH(R₂₂) - CH₂ - C(R₂₁)(R₂₃) - O -、- O - CH₂ - C(R₂₁)(R₂₂) - CH(R₂₃) - O -、- O - o - フェニレン - O -、- O - 1,2 - シクロヘキシリデン - O -、- O - CH₂ - CH = CH - CH₂ - O - または

【化3】



のうちの何れか1つを形成し、ここで

R₂₁は、水素原子、炭素原子数1ないし12のアルキル基、COOH、COO - 炭素原子数1ないし12のアルキル基またはCH₂OR₂₄を表し、

R₂₂およびR₂₃は、独立して、水素原子、メチル基、エチル基、COOHまたはCOO - 炭素原子数1ないし12のアルキル基を表し、

R₂₄は、水素原子、炭素原子数1ないし12のアルキル基、ベンジル基、または18個までの炭素原子を有する脂肪族、環式脂肪族または芳香族のモノカルボン酸から誘導された1価アシル残基を表し、そして

R₇およびR₈は、独立して、水素原子または炭素原子数1ないし18のアルキル基を表す。]で表される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

炭素原子数1ないし18のアルキル基は、直線状であるかまたは分岐できる。例は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、2 - ブチル基、イソブチル基、t - ブチル基、ペンチル基、2 - ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2 - エチルヘキシル基、t - オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基またはオクタデシル基である。炭素原子数36までのアルキル基が可能である場合、炭素原子数1ないし18のアルキル基が好ましい。

【0012】

基 - COOHにより置換されたアルキル基は、例えば、CH₂-COOH、CH₂-CH

10

20

30

40

50

$2 - \text{COOH}$ 、 $(\text{CH}_2)_3 - \text{COOH}$ または $\text{CH}_2 - \text{CHCOOH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ である。

【0013】

ヒドロキシル置換またはアルコキシカルボニル置換された炭素原子数1ないし18のアルキル基は、例えば、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、メトキシカルボニルメチル基または2-エトキシカルボニルエチル基であることができる。

【0014】

2ないし18個の炭素原子を有するアルケニル基は、分岐しているかまたは未分岐の基であって、例えば、プロペニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、イソブテニル基、 $n-2$ 、4-ペンタジエニル基、3-メチル-2-ブテニル基、 $n-2$ -オクテニル基、 $n-2$ -ドデセニル基、イソドデセニル基である。

10

【0015】

2ないし18個の炭素原子を有するアルキニル基は、分岐しているかまたは未分岐の基であって、例えば、プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、イソブチニル基、 $n-2$ 、4-ペンタジイニル基、3-メチル-2-ブチニル基、 $n-2$ -オクチニル基、 $n-2$ -ドデシニル基、イソドデシニル基である。

【0016】

アルコキシ基の例は、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、ペントキシ基、イソペントキシ基、ヘキソキシ基、ヘプトキシ基またはオクトキシ基である。

【0017】

炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基は、例えば、ベンジル基、 α -メチルベンジル基、 β -メチルベンジル基または2-フェニルエチル基であり、ベンジル基が好ましい。

20

【0018】

炭素原子数5ないし12のシクロアルキル基は、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、メチルシクロペンチル基またはシクロオクチル基である。

【0019】

炭素原子数5ないし12のシクロアルケニル基は、例えば、3-シクロペンテニル基、3-シクロヘキセニル基または3-シクロヘプテニル基である。

【0020】

18個までの炭素原子を有するモノカルボン酸の例は、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、吉草酸の異性体、メチルエチル酢酸、トリメチル酢酸、カプロン酸、ラウリン酸またはステアリン酸である。不飽和脂肪酸の例は、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、リノール酸およびオレイン酸である。

30

【0021】

環式脂肪族カルボン酸の典型例は、シクロヘキサカルボン酸またはシクロペンタンカルボン酸である。

【0022】

芳香族カルボン酸の例は、安息香酸、サリチル酸または桂皮酸である。

【0023】

ハロゲン原子は、F、Cl、BrまたはIである。

40

【0024】

炭素原子数1ないし18のアルキレン基は分岐しているかまたは未分岐の基であって、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基またはドデカメチレン基である。

【0025】

少なくとも1つのO原子により中断された炭素原子数2ないし12のアルキレン橋は、例えば、 $-\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$ 、 $-\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$ 、 $-\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$ 、 $-\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 -$ である。

50

【0026】

アルコキシカルボニル基は、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基である。

【0027】

好ましくは、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 はメチル基を表すか、または R_1 および R_3 はエチル基を表し、そして R_2 および R_4 はメチル基を表すか、または R_1 および R_2 はエチル基を表し、そして R_3 および R_4 はメチル基を表す。

【0028】

例えば、 R_5 は水素原子またはメチル基を表す。

【0029】

特に、 R'_6 は水素原子を表し、そして R_6 は、 H 、 OR_{10} 、 $NR_{10}R_{11}$ 、 $-O-C(O)-R_{10}$ または $NR_{11}-C(O)-R_{10}$ を表し、 R_{10} および R_{11} は、独立して、水素原子、炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数2ないし18のアルケニル基、炭素原子数2ないし18のアルキニル基、または少なくとも1つのヒドロキシ基により置換された炭素原子数2ないし18のアルキル基を表すか、または R_6 が $NR_{10}R_{11}$ を表す場合、一緒に、炭素原子数2ないし12のアルキレン橋、または少なくとも1つのO原子により中断された炭素原子数2ないし12のアルキレン橋を形成するか、または

R_6 および R'_6 は、双方水素原子を表すか、一緒に基 = Oまたは基 = N - O - R_{20} を表し、ここで

R_{20} は、Hまたは直鎖または分岐した炭素原子数1ないし18のアルキル基を表す。

【0030】

本発明の他の好ましい態様では、 R_6 および R'_6 は、一緒に、2価基 - O - C(R_{21})(R_{22}) - CH(R_{23}) - O - 、 - O - CH(R_{21}) - CH₂ - C(R_{22})(R_{23}) - O - 、 - O - CH(R_{22}) - CH₂ - C(R_{21})(R_{23}) - O - 、 - O - CH₂ - C(R_{21})(R_{22}) - CH(R_{23}) - O - のうちの何れか1つを形成し、そして、 R_{21} 、 R_{22} および R_{23} は、上記で定義した意味を有する。

【0031】

具体的な化合物を表Aに示す。

10

20

【表 A】

表A

化合物番号	構造
101	
102	
103	
104	
105	

10

20

30

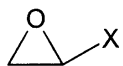
【0032】

式 I I で表される化合物および特に表 A に示される化合物は既知であり、そして国際公開第 99/46261 号パンフレット、国際公開第 02/48109 号パンフレットまたは米国特許第 5721320 号明細書に記載されるように生成し得る。

【0033】

モノマーとして使用できる他の適したエポキシ官能性モノマー

【化 4】



の例を表 B に示す。

40

【表 B】

表B

名称	CAS番号	X
エチレンオキシド	75-21-8	H
プロピレンオキシド	75-56-9	CH ₃
2,3-エポキシプロピル-フェニルエーテル	122-60-1	CH ₂ -O-C ₆ H ₅
2,3-エポキシプロピル-4-ノニル-フェニルエーテル	6178-32-1	CH ₂ -O-C ₆ H ₅ -C ₉ H ₁₉
エピクロロヒドリン	106-89-8	-CH ₂ -Cl
2,3-エポキシプロピル-2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチルエーテル	19932-27-5	CH ₂ -O-CH ₂ -(CF ₂) ₃ CHF ₂

10

【0034】

例えば、式 I で表されるものと異なるエポキシ基含有モノマーは、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、2,3-エポキシプロピル-フェニルエーテル、2,3-エポキシプロピル-4-ノニル-フェニルエーテル、エピクロロヒドリンおよび2,3-エポキシプロピル-2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチルエーテルからなる群より選択される。

20

【0035】

これらの化合物は既知であり、そして市販で入手可能である。

【0036】

好ましくは、式 I または式 II で表されるモノマーの他のモノマーの合計に対する重量比は、99:1ないし1:99である、特に80:20ないし20:80、特別に75:25ないし25:75である。

【0037】

工程 a) の一般的な重合手順は既知であり、そして例えば、Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol 6, 1967, 103-209に記載されている。主に2種の異なるプロセスがある。第1は、触媒としてのルイス酸またはルイス塩基の存在下でのオキシアルキル化活性ハロゲン部位に対するオキシラン基の傾向に依存する。第2の種類の重合反応は、不均一反応系における触媒表面上での高分子量ポリマーへの該オキシラン基の急速重合を含む。他の開始系は、オディアン “Principles of polymerization”、ウィレイ-インターサイエンスニューヨーク、1991、536頁およびホーベン・ウエイルのMakromolekulare Stoffe, Bd. E20/2、ティーメシュツットガルト、1987、1367頁に記載されている。さらには、触媒としてアルミニウムポルフィリン化合物および特定の鉄錯体および亜鉛錯体をさらに含む。

30

【0038】

前記重合は、バルク中、または10から90% (体積) の溶媒を含有する溶液で行え、特に、気体モノマー (プロピレンオキシドまたはエチレンオキシド) を使用する場合、後者が行われる。適した溶媒は、テトラヒドロフラン (THF)、ベンゼン、トルエン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド (DMF)、塩素化溶媒およびそれらの混合物を包含する。前記骨格が多量のエチレンオキシド画分を含有する場合、また水または水と適した有機溶媒との混合物も使用できる。

40

【0039】

適したルイス塩基は、例えば、アルカリ金属アルコレートである。

【0040】

工程 a) のポリエーテルポリマーは、例えば、M_w 1000ないし10000、好ましくは2000ないし50000の重量平均分子量を有する。

50

【 0 0 4 1 】

前記ニトロキシルエーテル結合の開裂は化学構造に依存し、そして100以上の温度で起こり得るので、反応温度は好ましくは可能な限り低く保つべきである。従って、重合温度は100を超えてはならない。適した重合温度は、例えば、10ないし80、好ましくは30ないし70である。通常、重合は不活性ガス雰囲気下、通常大気圧で行う。

【 0 0 4 2 】

低い反応温度が適用されるので、普通、反応時間はより長くなり、典型的に1～72時間、特に1～48時間、好ましくは2～24時間である。

【 0 0 4 3 】

前記ポリエーテル骨格ポリマーの単離はその分子構造に依存する。残存モノマーは、液状の場合には減圧下、100を超えない温度で除去でき、固形の場合には適切な溶媒で抽出（例えばソックス抽出により）または洗浄できる。

【 0 0 4 4 】

好ましくは、工程b)において添加する前記エチレン性不飽和モノマーまたはオリゴマーは、スチレン、置換スチレン、共役ジエン、酢酸ビニル、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、無水マレイン酸、(アルキル)アクリル酸無水物、(アルキル)アクリル酸塩、(アルキル)アクリルエステル、(メタ)アクリロニトリル、(アルキル)アクリルアミド、ビニルハライドまたはビニリデンハライドからなる群より選択される。

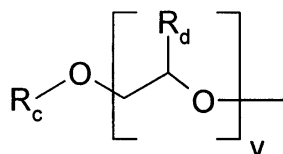
【 0 0 4 5 】

特に、前記エチレン性不飽和モノマーは、イソブレン、1,3-ブタジエン、炭素原子数5ないし18のアルケン、スチレン、メチルスチレン、p-メチルスチレンまたは式 $\text{C}_5\text{H}_2 = \text{C}(\text{R}_a) - (\text{C} = \text{Z}) - \text{R}_b$ [式中、 R_a は、水素原子または炭素原子数1ないし4のアルキル基を表し、 R_b は、 NH_2 、 $\text{O}^-(\text{Me}^+)$ 、グリシジル基、未置換の炭素原子数1ないし18のアルコキシ基、少なくとも1つのN原子および/またはO原子により中断された炭素原子数2ないし100のアルコキシ基、またはヒドロキシ置換された炭素原子数1ないし18のアルコキシ基、未置換の炭素原子数1ないし18のアルキルアミノ基、ジ(炭素原子数1ないし18のアルキル)アミノ基、ヒドロキシ置換された炭素原子数1ないし18のアルキルアミノ基またはヒドロキシ置換されたジ(炭素原子数1ないし18のアルキル)アミノ基、 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ または $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{An}^-$ を表し、 An^- は1価の有機酸または無機酸のアニオンを表し、 Me は、1価金属原子またはアンモニウムイオンを表す。Zは、酸素原子または硫黄原子を表す。]で表される化合物である。

【 0 0 4 6 】

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

【化5】

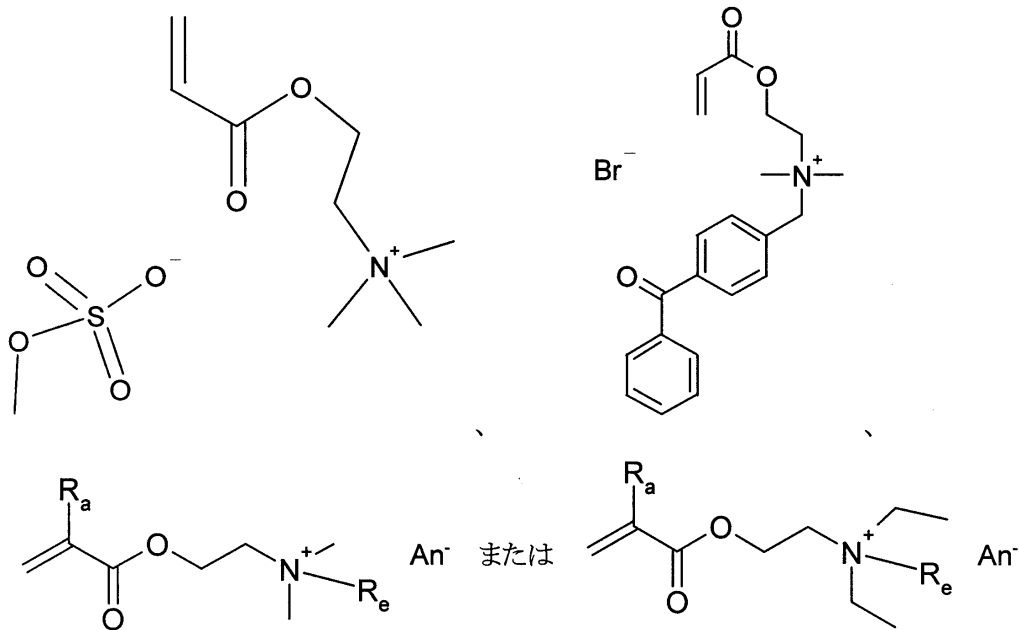


[式中、 R_c は、炭素原子数1ないし25のアルキル基、フェニル基、または炭素原子数1ないし18のアルキル基により置換されたフェニル基を表し、 R_d は、水素原子またはメチル基を表し、そして v は、1ないし50の数を表す。]で表される。これらのモノマーは、例えば、非イオン性界面活性剤から、対応するアルコキシ化されたアルコールまたはフェノールのアシル化により誘導される。繰返し単位は、エチレンオキシド、プロピレンオキシドまたは双方の混合物から誘導され得る。

【 0 0 4 7 】

適したアクリレートまたはメタクリレートモノマーのさらなる例を以下に示す：

【化6】



10

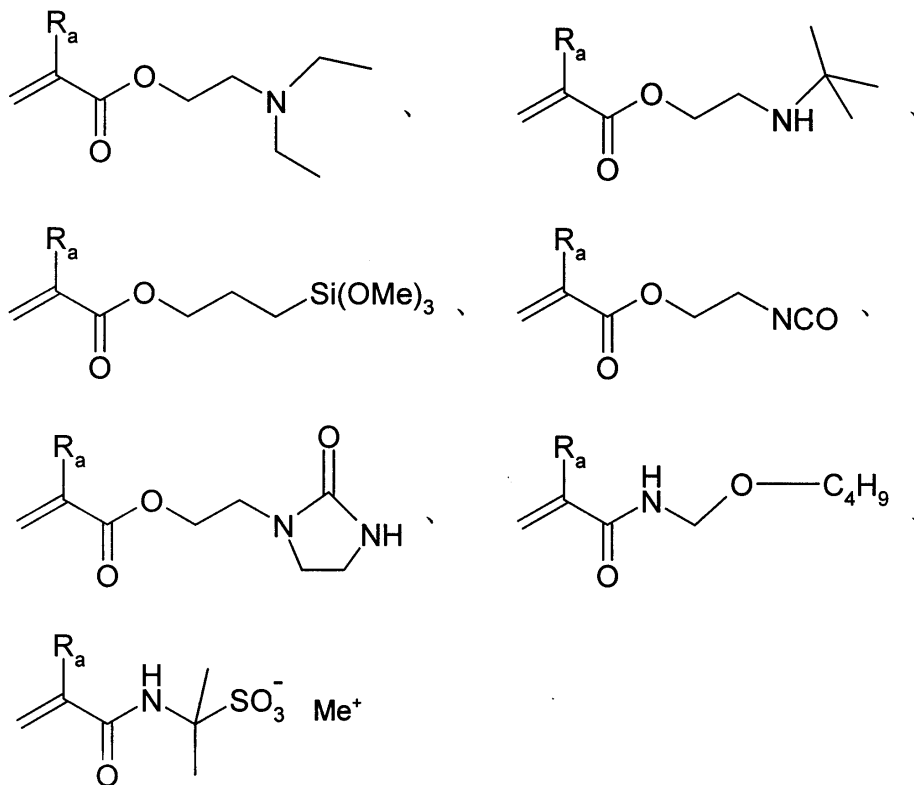
20

[式中、 An^- および R_a は、上記で定義される意味を有し、そして R_e は、メチル基、ベンジル基またはベンゾイルベンジル基を表す。]。好ましくは An^- は、 Cl^- 、 Br^- または $^-O_3S-O-CH_3$ を表す。

【0048】

さらなるアクリレートモノマーは、

【化7】



30

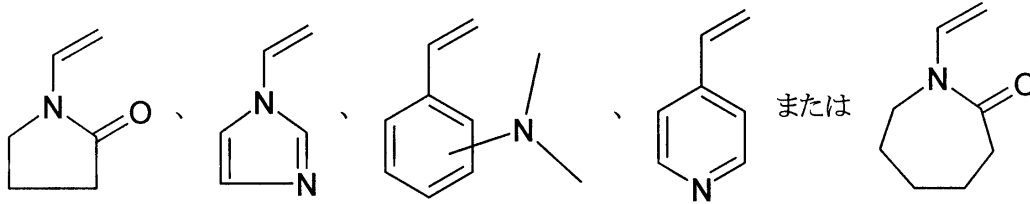
40

であり、 Me^+ は、アルカリ金属カチオンまたはアンモニウムカチオンを表す。

【0049】

50

アクリレート以外の適したモノマーの例は、
【化 8】



である。

10

【0050】

好ましくは R_a は、水素原子またはメチル基を表し、 R_b は、 NH_2 、グリシジル基、未置換のまたはヒドロキシ置換された炭素原子数 1 ないし 4 のアルコキシ基、未置換の炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアミノ基、ジ（炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル）アミノ基、ヒドロキシ置換された炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアミノ基またはヒドロキシ置換されたジ（炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル）アミノ基を表し、そして Z は酸素原子を表す。

【0051】

特に好ましいエチレン性不飽和モノマーは、スチレン、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、第 3 ブチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタアクリルアミドまたはジメチルアミノプロピル - メタアクリルアミドである。

20

【0052】

例えば、工程 a) において生成した前記ポリエーテルと工程 b) において添加する前記エチレン性不飽和モノマーとの間の重量比は 90 : 10 ないし 10 : 90 である。

【0053】

既に述べたように、前記ニトロキシル結合は高温で開裂し、そしてラジカル重合が開始する。好ましくは、工程 b) において、重合温度は 80 ないし 160、特に 100 ないし 140 である。

30

【0054】

典型的には、重量平均分子量 M_w は 2000 ないし 300000、好ましくは 3000 ないし 100000 である。

【0055】

典型的には、得られる櫛型または星型コポリマーの多分散性指数は 1.1 と 3.0 との間である。

【0056】

40

本発明のさらなる観点、上記で定義される式 I I で表される化合物と、式 I I で表されるものとは異なる少なくとも 1 種のエポキシ官能性モノマーと、所望による水または有機溶媒またはそれらの混合物とを含む組成物である。

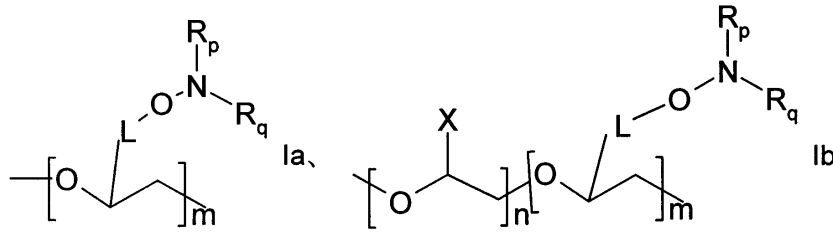
【0057】

本発明のさらなる他の観点は、上記した方法の工程 a) に従って得られるポリエーテルである。

【0058】

このポリエーテルは、次式 I a または I b

【化9】



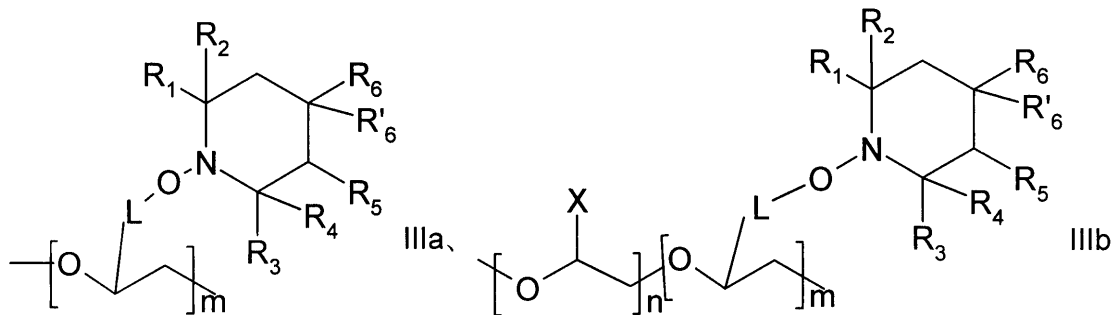
[式中、 R_p 、 R_q 、 X および L は上記で定義されたものを表し、そして n および m は、独立して、10ないし1000の数を表す。]で表される理想的な繰返し構造要素を有する。

10

【0059】

特に、前記ポリエーテルは、次式III aまたはIII b

【化10】



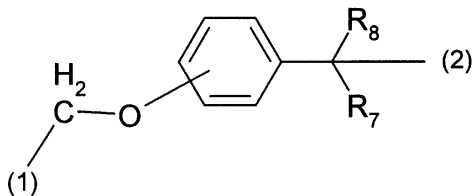
20

[式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R'_6 および L は上記で定義されたものを表し、 m および n は、10ないし1000の数を表し、そして X は、 H 、 CH_3 、 $CH_2-O-C_6H_5$ 、 $CH_2-O-C_6H_5-C_9H_{19}$ 、 CH_2Cl または $CH_2-O-CH_2-(CF_2)_3CHF_2$ を表す。]で表される理想的な繰返し構造要素を有する。

【0060】

最も好ましくは、 L は、次式

【化11】



[式中、(1)はポリマー骨格への結合を示し、そして(2)は、ニトロキシラジカルの酸素原子への結合を示し、 R_7 および R_8 は、上記で定義されたものを表す。]で表される2価結合基を表す。

40

【0061】

本発明のさらなる目的は、上記した方法に従って得られる櫛型または星型コポリマー、並びに、櫛型または星型コポリマーの生成のための、ペンダント型ニトロキシラジカル基を持つポリエーテルの使用である。

【0062】

例えば、櫛型または星型を形成する前記エチレン性不飽和モノマーは、スチレン、置換スチレン、(アルキル)アクリル酸無水物、(アルキル)アクリル酸塩、(アルキル)アクリルエステル、(メタ)アクリロニトリルおよび(アルキル)アクリルアミドからなる

50

群より選択される。

【 0 0 6 3 】

個々の置換基の定義は、櫛型または星型コポリマーの生成方法について既に与えられており、それらは本発明の他の観点にも適用される。

【 0 0 6 4 】

本発明により生成されたポリマーは、以下の用途に有用である：部品形成、押出成形または射出成形、例えば改良された加工性および/または遮断性を持つ部品を形成するためのプラスチック材料、接着剤、洗浄剤、分散剤、乳化剤、界面活性剤、消泡剤、接着促進剤、腐食防止剤、粘度改良剤、潤滑剤、流動調節剤、増粘剤、架橋剤、紙処理、水処理、電子材料、塗料、コーティング、フォトグラフィー、インク材料、画像形成材料、超吸収体、化粧品、頭髮用品、防腐剤、殺生材料、またはアスファルト用、革用、布用、セラミック用および木材用の改質剤。

10

【 0 0 6 5 】

工程 b) の重合は“擬似リビング”重合なので、実際上任意に開始および停止できる。さらに、ポリマー生成物は官能性アルコキシアミン基を保持するので、リビング様式での重合の継続ができる。それ故、本発明の1つの態様では、第1のモノマーが初期ラジカル重合工程で消費されると、第2の重合工程において、第2のモノマーを添加して、成長したポリマー鎖上に第2のブロックを形成できる。それ故、マルチ-ブロックコポリマーを生成するために、同一または異なるモノマーでさらなる重合を行うことが可能である。

【 0 0 6 6 】

20

さらに、これは“擬似リビング”ラジカル重合であるので、本質的にブロックはあらゆる順序で生成できる。イオン性重合の場合のように、連続した重合工程が最も不安定なポリマー中間体から最も安定なポリマー中間体へと進まねばならないブロックコポリマーの生成に限定される必要はない。それ故、ポリアクリロニトリルまたはポリ(メタ)アクリレートブロックを最初に生成し、その後、スチレンまたはブタジエンのブロックをそれに結合する等のマルチ-ブロックコポリマーを生成することが可能である。

【 0 0 6 7 】

ランダムコポリマーおよびテーパードコポリマーの構造は、モノマーの混合物を使用するか、または第1のものが完全に消費される前に第2のモノマーを添加することにより合成できる。

30

【 0 0 6 8 】

本発明のさらなる他の観点は、熱可塑性ポリマー、弾性ポリマーまたは熱硬化性ポリマーにおける接着剤、表面改質剤、界面活性剤、または相溶剤としての、または部品を形成するための押出成形用または射出成形用プラスチック材料としての、上記の方法に従って得られる櫛型または星型コポリマーの使用である。

【 0 0 6 9 】

以下の例は本発明を説明する。

【 0 0 7 0 】

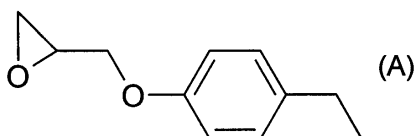
エポキシ基の重合可能性を証明する実施例 (V 1 および V 2)

化合物 A は、エポキシ基含有ニトロキシルエーテルの合成における前駆体分子である。

40

化合物 A は既知であり、標準的な方法に従って生成した。

【 化 1 2 】



ルイス塩基触媒下での主な重合能力を試験するために、化合物 A をカリウム - 第 3 ブチレートを使用してアニオン重合した。

ゴム隔壁、磁気攪拌棒およびアルゴン吸気口を備え、乾燥しアルゴンで掃気したシュレ

50

ンク管中で、3.56 g (0.02 mol) の化合物 A (液状) を 5 mL の乾燥トルエン (メルク社製) 中に溶解した。210 mg (1.82 mmol) のカリウム - 第3ブチレート を添加し、そして均質な溶液を 6 時間、110 で加熱した。室温に冷却後、メタノール 2 mL をシリンジにより添加し、そして次いで溶媒を減圧下で除去した。生成物を無色ワックス状物として得た (V1)。

NMR 分析は、特徴的なシグナル - O - CH₂ - CH - の存在により、ポリエーテルの形成を確認した。さらにモノマーが存在しないことも確認された。

分子量を、テトラヒドロフラン (THF) 中、RI 検出器および UV 検出器を備えた HPLC 装置での GPC により、1 mL / 分の溶媒流を使用して決定した。カラムはポリスチレン標準を使用して校正した。

同じ実験を、開始剤 (V2) としての 1 mmol のカリウム - 第3ブチレートを用いて首尾良く繰り返した。表 1 はポリマー収率および分子量のデータを列挙する。この種の重合の“リビング的性質”は、異なる量の開始剤を使用したときに得られる異なる分子量により確認された。

【表 1】

表 1

実施例	化合物A転換率 (%)	M _n (計算値)	M _n (GPC)	M _w	M _w /M _n
V1	92	1840	2500	3900	1.58
V2	82	3280	3500	6600	1.88

【0071】

実施例 E1 ~ E14 : ペンダント型ニトロキシルエーテル基を持つポリエーテル骨格ポリマーの生成

実施例 E1

ゴム隔壁、磁気攪拌棒およびアルゴン吸気口を備え、乾燥しアルゴンで掃気したシュレンク管中で、40 g (0.1 mol) の化合物 101 (薄褐色油状物)、30 g (0.18 mol) の化合物 A、および 4 g (0.036 mol) のカリウム - 第3ブチレート を、100 mL の乾燥トルエン中に溶解した。薄黄色溶液を 60 で 18 時間加熱した。2 mL のメタノールの添加後、溶媒を減圧下で除去し、そして生成物を一晩、減圧下、室温で乾燥した。生成物を非常に粘稠な褐色油状物として得た。

【0072】

実施例 E2

ゴム隔壁、磁気攪拌棒およびアルゴン吸気口を備え、乾燥しアルゴンで掃気したシュレンク管中で、20 g (0.05 mol) の化合物 101 (薄褐色油状物)、30 g (0.18 mol) の化合物 A、および 4 g (0.036 mol) のカリウム - 第3ブチレート を、100 mL の乾燥トルエン中に溶解した。薄黄色溶液を 60 で 18 時間加熱した。1 mL のメタノールの添加後、溶媒を減圧下で除去し、そして生成物を一晩、減圧下、室温で乾燥した。生成物を粘稠な黄色油状物として得た。

【0073】

実施例 E3

ゴム隔壁、磁気攪拌棒およびアルゴン吸気口を備え、乾燥しアルゴンで掃気したシュレンク管中で、3.35 g (0.01 mol) の化合物 102 (無色油状物)、7.12 g (0.04 mol) の化合物 A、および 0.41 g (0.0036 mol) のカリウム - 第3ブチレート を、10 mL の乾燥トルエン中に溶解した。該溶液を 80 で 6 時間加熱した。1 mL のメタノールの添加後、溶媒を減圧下で除去し、そして生成物を一晩、減圧下、室温で乾燥した。生成物を非常に粘稠な黄色油状物として得た。

【0074】

実施例 E4

ゴム隔壁、磁気攪拌棒およびアルゴン吸気口を備え、乾燥しアルゴンで掃気したシュレ

ンク管中で、3.35 g (0.01 mol) の化合物 102 (無色油状物)、3.56 g (0.02 mol) の化合物 A、および 0.41 g (0.0036 mol) のカリウム - 第3ブチレート、10 mL の乾燥トルエン中に溶解した。該溶液を 80 で6時間加熱した。1 mL のメタノールの添加後、溶媒を減圧下で除去し、そして生成物を一晩、減圧下、室温で乾燥した。生成物を薄黄色油状物として得た。

【0075】

実施例 E 5

ゴム隔壁、磁気攪拌棒およびアルゴン吸気口を備え、乾燥しアルゴンで掃気したシュレンク管中で、1.7 g (0.051 mol) の化合物 102 (無色油状物)、1.4 g (0.051 mol) の 2,3-エポキシプロピル-4-ノニルフェニルエーテル (工業用、シグマ-アルドリッチ社製、CAS # 6178-32-1)、および 1 g (0.009 mol) のカリウム - 第3ブチレートを、60 mL の乾燥トルエン中に溶解した。該溶液を 60 で6時間加熱した。1 mL のメタノールの添加後、溶媒を減圧下で除去し、そして生成物を一晩、減圧下、室温で乾燥した。生成物を薄褐色油状物として得た。

10

【0076】

実施例 E 6

ゴム隔壁、磁気攪拌棒およびアルゴン吸気口を備え、乾燥しアルゴンで掃気したシュレンク管中で、1.7 g (0.051 mol) の化合物 102 (無色油状物)、7 g (0.025 mol) の 2,3-エポキシプロピル-4-ノニルフェニルエーテル、および 1 g (0.009 mol) のカリウム - 第3ブチレートを、60 mL の乾燥トルエン中に溶解した。該溶液を 60 で6時間加熱した。1 mL のメタノールの添加後、溶媒を減圧下で除去し、そして生成物を一晩、減圧下、室温で乾燥した。生成物を薄褐色油状物として得た。

20

【0077】

実施例 E 7

ゴム隔壁、磁気攪拌棒およびアルゴン吸気口を備え、乾燥しアルゴンで掃気したシュレンク管中で、1.7 g (0.051 mol) の化合物 102 (無色油状物)、2.8 g (0.0101 mol) のエポキシプロピル-4-ノニルフェニルエーテル、および 1 g (0.009 mol) のカリウム - 第3ブチレートを、60 mL の乾燥トルエン中に溶解した。該溶液を 60 で6時間加熱した。1 mL のメタノールの添加後、溶媒を減圧下で除去し、そして生成物を一晩、減圧下、室温で乾燥した。生成物を褐色油状物として得た。

30

【0078】

実施例 E 8

ゴム隔壁、磁気攪拌棒およびアルゴン吸気口を備え、乾燥しアルゴンで掃気したシュレンク管中で、8.67 g (0.02 mol) の化合物 103 (白色固形物)、および 0.55 g (0.0045 mol) のカリウム - 第3ブチレートを、30 mL の乾燥トルエン中に溶解した。該溶液を 60 で6時間加熱した。1 mL のメタノールの添加後、溶媒を減圧下で除去した。その後、生成物をメタノール中で沈殿させ、そして一晩、減圧下、室温で乾燥した。生成物を淡黄色固形物として得た。

【0079】

40

実施例 E 9

ゴム隔壁、磁気攪拌棒およびアルゴン吸気口を備え、乾燥しアルゴンで掃気したシュレンク管中で、8.67 g (0.02 mol) の化合物 103 (白色固形物)、1.78 g (0.01 mol) の化合物 A、および 0.55 g (0.0045 mol) のカリウム - 第3ブチレートを、40 mL の乾燥トルエン中に溶解した。該溶液を 80 で6時間加熱した。1 mL のメタノールの添加後、溶媒を減圧下で除去した。その後、生成物をメタノール中で沈殿させ、そして一晩、減圧下、室温で乾燥した。生成物を淡黄色固形物として得た。

【0080】

実施例 E 10

50

ゴム隔壁、磁気攪拌棒およびアルゴン吸気口を備え、乾燥しアルゴンで掃気したシュレンク管中で、8.67 g (0.02 mol) の化合物 103 (白色固形物)、3.57 g (0.02 mol) の化合物 A、および 0.55 g (0.0045 mol) のカリウム - 第3ブチレート、40 mL の乾燥トルエン中に溶解した。該溶液を 80 で6時間加熱した。1 mL のメタノールの添加後、溶媒を減圧下で除去した。その後、生成物をメタノール中で沈殿させ、そして一晩、減圧下、室温で乾燥した。生成物を淡黄色固形物として得た。

【0081】

実施例 E 1 1

ゴム隔壁、磁気攪拌棒およびアルゴン吸気口を備え、乾燥しアルゴンで掃気したシュレンク管中で、8.67 g (0.02 mol) の化合物 103 (白色固形物)、7.14 g (0.04 mol) の化合物 A、および 0.55 g (0.0045 mol) のカリウム - 第3ブチレートを、40 mL の乾燥トルエン中に溶解した。該溶液を 80 で6時間加熱した。1 mL のメタノールの添加後、溶媒を減圧下で除去した。その後、生成物をメタノール中で沈殿させ、そして一晩、減圧下、室温で乾燥した。生成物を淡黄色固形物として得た。

10

【0082】

実施例 E 1 2

ゴム隔壁、磁気攪拌棒およびアルゴン吸気口を備え、乾燥しアルゴンで掃気したシュレンク管中で、8.67 g (0.02 mol) の化合物 103 (白色固形物)、2.76 g (0.01 mol) の 2,3-エポキシプロピル-4-ニルフェニルエーテル、および 0.55 g (0.0045 mol) のカリウム - 第3ブチレートを、50 mL の乾燥トルエン中に溶解した。該溶液を 60 で6時間加熱した。1 mL のメタノールの添加後、溶媒を減圧下で除去した。その後、生成物をメタノール中で沈殿させ、そして一晩、減圧下、室温で乾燥した。生成物を淡黄色固形物として得た。

20

【0083】

実施例 E 1 3

ゴム隔壁、磁気攪拌棒およびアルゴン吸気口を備え、乾燥しアルゴンで掃気したシュレンク管中で、8.67 g (0.02 mol) の化合物 103 (白色固形物)、5.52 g (0.02 mol) の 2,3-エポキシプロピル-4-ニルフェニルエーテル、および 0.55 g (0.0045 mol) のカリウム - 第3ブチレートを、50 mL の乾燥トルエン中に溶解した。該溶液を 60 で6時間加熱した。1 mL のメタノールの添加後、溶媒を減圧下で除去した。その後、生成物をメタノール中で沈殿させ、そして一晩、減圧下、室温で乾燥した。生成物を淡黄色の高粘稠油状物として得た。

30

【0084】

実施例 E 1 4

ゴム隔壁、磁気攪拌棒およびアルゴン吸気口を備え、乾燥しアルゴンで掃気したシュレンク管中で、8.67 g (0.02 mol) の化合物 103 (白色固形物)、11.06 g (0.02 mol) の 2,3-エポキシプロピル-4-ニルフェニルエーテル、および 0.55 g (0.0045 mol) のカリウム - 第3ブチレートを、50 mL の乾燥トルエン中に溶解した。該溶液を 60 で6時間加熱した。1 mL のメタノールの添加後、溶媒を減圧下で除去した。その後、生成物をメタノール中で沈殿させ、そして一晩、減圧下、室温で乾燥した。生成物を淡黄色の高粘稠油状物として得た。

40

【0085】

表 2 は、得られた生成物の収率および分子量のデータを要約する。ポリマー収率は、生成物の乾燥または沈殿後、重量により決定した。

【表 2】

表2:分子量および転換率のデータ

実施例	ポリマー収率 (%)	M _n (GPC)	M _w	M _w /M _n
E1	97	3500	7500	2.08
E2	97	2500	5000	2.00
E3	98	4500	12400	2.70
E4	99	2900	7600	2.63
E5	未決定	2500	3700	1.46
E6	未決定	2300	3000	1.33
E7	未決定	2500	3300	1.31
E8	99	2700	3300	1.22
E9	99	3400	4100	1.21
E10	99	3500	4200	1.20
E11	99	4300	5200	1.21
E12	99	3100	3700	1.19
E13	99	2700	3300	1.22
E14	99	1800	2300	1.28

【0086】

再開始反応による櫛型コポリマーの生成

実施例 E 1 5

活栓、磁気攪拌棒およびアルゴン吸気口を備え、乾燥したシュレンク管中で、実施例 E 5 のポリマー 5 g を、新たに蒸留したスチレン（メルク社製）50 g（0.48 mol）中に溶解した。該溶液を 3 回の連続した凍結融解サイクルにより脱気し、そしてアルゴンで掃気した。その後、該シュレンク管を油浴中に浸漬し、そして 130 で 6 時間加熱した。室温まで冷却した後、揮発成分を減圧下で除去し、そして粗反応生成物を GPC により分析した。グラフトコポリマー収率を重量により決定した。

【0087】

実施例 E 1 6

活栓、磁気攪拌棒およびアルゴン吸気口を備え、乾燥したシュレンク管中で、実施例 E 6 のポリマー 5 g を、新たに蒸留したスチレン（メルク社製）50 g（0.48 mol）中に溶解した。該溶液を 3 回の連続した凍結融解サイクルにより脱気し、そしてアルゴンで掃気した。その後、該シュレンク管を油浴中に浸漬し、そして 130 で 6 時間加熱した。室温まで冷却した後、揮発成分を減圧下で除去し、そして粗反応生成物を GPC により分析した。グラフトコポリマー収率を重量により決定した。

【0088】

実施例 E 1 7

活栓、磁気攪拌棒およびアルゴン吸気口を備え、乾燥したシュレンク管中で、実施例 E 7 のポリマー 5 g を、新たに蒸留したスチレン（メルク社製）50 g（0.48 mol）中に溶解した。該溶液を 3 回の連続した凍結融解サイクルにより脱気し、そしてアルゴンで掃気した。その後、該シュレンク管を油浴中に浸漬し、そして 130 で 6 時間加熱した。室温まで冷却した後、揮発成分を減圧下で除去し、そして粗反応生成物を GPC により分析した。グラフトコポリマー収率を重量により決定した。

【0089】

実施例 E 1 8

攪拌子およびアルゴン吸気口を備え、乾燥した 200 mL オートクレーブ（ビュッヒ社製）中で、実施例 E 8 のポリマー 2.5 g を、45 g（0.43 mol）のスチレン（メルク社製）と 15 g（0.28 mol）のアクリロニトリルとの混合物中に溶解した。該溶液を脱気し、そしてアルゴンで掃気した。その後、該オートクレーブを油浴中に浸漬し、そして 110 で 6 時間加熱した。室温まで冷却した後、揮発成分を減圧下で除去し、

10

20

30

40

50

そして粗反応生成物をメタノール中で沈殿させた。一晚、減圧下、室温で乾燥した後、グラフトコポリマーを白色固形物として得た。該グラフトコポリマーをGPCにより分析し、そして収率を重量により決定した。

【0090】

実施例 E 1 9

攪拌子およびアルゴン吸気口を備え、乾燥した200 mLオートクレーブ(ビュッヒ社製)中で、実施例 E 9 のポリマー 2.5 g を、45 g (0.43 mol) のスチレン(メルク社製)と15 g (0.28 mol) のアクリロニトリルとの混合物中に溶解した。該溶液を脱気し、そしてアルゴンで掃気した。その後、該オートクレーブを油浴中に浸漬し、そして110 °C で6時間加熱した。室温まで冷却した後、揮発成分を減圧下で除去し、そして粗反応生成物をメタノール中で沈殿させた。一晚、減圧下、室温で乾燥した後、グラフトコポリマーを淡黄色固形物として得た。該グラフトコポリマーをGPCにより分析し、そして収率を重量により決定した。

10

【0091】

実施例 E 2 0

攪拌子およびアルゴン吸気口を備え、乾燥した200 mLオートクレーブ(ビュッヒ社製)中で、実施例 E 1 0 のポリマー 2.5 g を、45 g (0.43 mol) のスチレン(メルク社製)と15 g (0.28 mol) のアクリロニトリルとの混合物中に溶解した。該溶液を脱気し、そしてアルゴンで掃気した。その後、該オートクレーブを油浴中に浸漬し、そして110 °C で6時間加熱した。室温まで冷却した後、揮発成分を減圧下で除去し、そして粗反応生成物をメタノール中で沈殿させた。一晚、減圧下、室温で乾燥した後、グラフトコポリマーを淡黄色固形物として得た。該グラフトコポリマーをGPCにより分析し、そして収率を重量により決定した。

20

【0092】

実施例 E 2 1

攪拌子およびアルゴン吸気口を備え、乾燥した200 mLオートクレーブ(ビュッヒ社製)中で、実施例 E 1 1 のポリマー 2.5 g を、45 g (0.43 mol) のスチレン(メルク社製)と15 g (0.28 mol) のアクリロニトリルとの混合物中に溶解した。該溶液を脱気し、そしてアルゴンで掃気した。その後、該オートクレーブを油浴中に浸漬し、そして110 °C で6時間加熱した。室温まで冷却した後、揮発成分を減圧下で除去し、そして粗反応生成物をメタノール中で沈殿させた。一晚、減圧下、室温で乾燥した後、グラフトコポリマーを淡黄色固形物として得た。該グラフトコポリマーをGPCにより分析し、そして収率を重量により決定した。

30

【0093】

実施例 E 2 2

攪拌子およびアルゴン吸気口を備え、乾燥した200 mLオートクレーブ(ビュッヒ社製)中で、実施例 E 1 2 のポリマー 2.5 g を、45 g (0.43 mol) のスチレン(メルク社製)と15 g (0.28 mol) のアクリロニトリルとの混合物中に溶解した。該溶液を脱気し、そしてアルゴンで掃気した。その後、該オートクレーブを油浴中に浸漬し、そして110 °C で6時間加熱した。室温まで冷却した後、揮発成分を減圧下で除去し、そして粗反応生成物をメタノール中で沈殿させた。一晚、減圧下、室温で乾燥した後、グラフトコポリマーを淡黄色固形物として得た。該グラフトコポリマーをGPCにより分析し、そして収率を重量により決定した。

40

【0094】

実施例 E 2 3

攪拌子およびアルゴン吸気口を備え、乾燥した200 mLオートクレーブ(ビュッヒ社製)中で、実施例 E 1 3 のポリマー 2.5 g を、45 g (0.43 mol) のスチレン(メルク社製)と15 g (0.28 mol) のアクリロニトリルとの混合物中に溶解した。該溶液を脱気し、そしてアルゴンで掃気した。その後、該オートクレーブを油浴中に浸漬し、そして110 °C で6時間加熱した。室温まで冷却した後、揮発成分を減圧下で除去し

50

、そして粗反応生成物をメタノール中で沈殿させた。一晚、減圧下、室温で乾燥した後、グラフトコポリマーを淡黄色固形物として得た。該グラフトコポリマーをGPCにより分析し、そして収率を重量により決定した。

【0095】

実施例 E 2 4

攪拌子およびアルゴン吸気口を備え、乾燥した200 mLオートクレーブ（ビュッヒ社製）中で、実施例 E 1 4 のポリマー 2.5 g を、45 g (0.43 mol) のスチレン（メルク社製）と15 g (0.28 mol) のアクリロニトリルとの混合物中に溶解した。該溶液を脱気し、そしてアルゴンで掃気した。その後、該オートクレーブを油浴中に浸漬し、そして110 で6時間加熱した。室温まで冷却した後、揮発成分を減圧下で除去し、そして粗反応生成物をメタノール中で沈殿させた。一晚、減圧下、室温で乾燥した後、グラフトコポリマーを淡黄色固形物として得た。該グラフトコポリマーをGPCにより分析し、そして収率を重量により決定した。

【0096】

表3は、得られたグラフトコポリマーの収率および分子量のデータを要約する。分子量は上記したように決定した。

【表3】

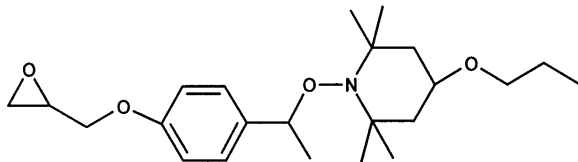
表3:分子量およびスチレンまたはスチレン／アクリロニトリルの転換率

実施例	骨格上にグラフト化したスチレンまたはスチレン／アクリロニトリルの%	M _n (GPC)	M _w	M _w /M _n
E 15	22	4600	6500	1.42
E 16	7	4100	5600	1.38
E 17	15	3700	8700	2.33
E 18	55	42500	53000	1.25
E 19	61	50500	63200	1.25
E 20	53	44900	58800	1.31
E 21	63	61500	87200	1.41
E 22	47	43100	52900	1.23
E 23	52	40000	54600	1.37
E 24	41	35300	48300	1.37

【0097】

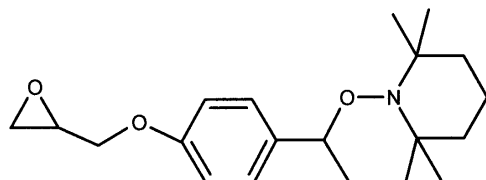
化合物 1 0 1

【化13】



化合物 1 0 2

【化14】



10

20

30

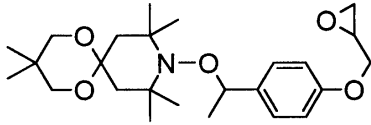
40

50

双方の化合物は、国際公開第99/46261号パンフレットの実施例A1およびA5に従って生成した。

化合物103

【化15】



化合物103は、国際公開第02/48109号パンフレットに記載されるように生成した。 10

フロントページの続き

- (74)代理人 100109690
弁理士 小野塚 薫
- (74)代理人 100131266
弁理士 高 昌宏
- (74)代理人 100093414
弁理士 村越 祐輔
- (74)代理人 100131141
弁理士 小宮 知明
- (72)発明者 ウンダーリッヒ - ウィッパート ウィブケ
ドイツ国 7 9 5 4 1 ローラッハ リッターシュトラーセ 2
- (72)発明者 フェンドネル ルドルフ
ドイツ国 6 4 6 6 8 リンバッハ サックガッセ 3
- (72)発明者 フソ フランチェスコ
スイス国 シーエッチ - 4 1 0 6 テルウィル ビエネンウエグ 8
- (72)発明者 フィンク ヨヘン
ドイツ国 6 9 2 2 6 ヌスロッホ カート - シューマッハシュトラーセ 1 6

審査官 和田 勇生

- (56)参考文献 特表2004 - 515540 (JP, A)
特開2000 - 128869 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 283/06
C08G 65/22
C08G 65/329