

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4563814号
(P4563814)

(45) 発行日 平成22年10月13日 (2010. 10. 13)

(24) 登録日 平成22年8月6日 (2010. 8. 6)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 F 212/14 (2006. 01)

C O 8 F 212/14

C O 8 F 4/00 (2006. 01)

C O 8 F 4/00

請求項の数 1 (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2004-551039 (P2004-551039)
 (86) (22) 出願日 平成15年11月5日 (2003. 11. 5)
 (65) 公表番号 特表2006-506480 (P2006-506480A)
 (43) 公表日 平成18年2月23日 (2006. 2. 23)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2003/050793
 (87) 国際公開番号 W02004/044017
 (87) 国際公開日 平成16年5月27日 (2004. 5. 27)
 審査請求日 平成18年10月23日 (2006. 10. 23)
 (31) 優先権主張番号 02405980.0
 (32) 優先日 平成14年11月14日 (2002. 11. 14)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 396023948
 チバ ホールディング インコーポレーテ
 ッド
 C i b a H o l d i n g I n c .
 スイス国、4057 バーゼル、クリベツ
 クシュトラーセ 141
 (74) 代理人 100078662
 弁理士 津国 肇
 (74) 代理人 100075225
 弁理士 篠田 文雄
 (72) 発明者 国本 和彦
 兵庫県川西市けやき坂2-27-12
 (72) 発明者 ネスヴァドバ、ペーター
 スイス国、ツェーハー 1723 マルリ
 ー、ルート・デ・プラレット 83アー
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アニオン重合又は制御ラジカル重合によるヒドロキシ-ビニル芳香族ポリマー又はコポリマーの製造方法

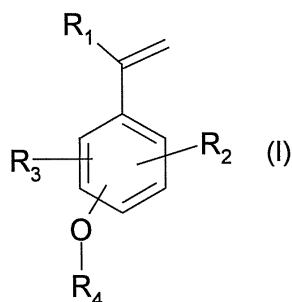
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 ~ 2 の間の分散度 M_w / M_n を有する、分子量分布の狭いヒドロキシ - ビニル芳香族オリゴマー、コオリゴマー、ポリマー又はコポリマーの製造方法であって、

少なくとも 1 種の、式 (I) :

【化 1】



10

[式中、

R_1 は、H 又は CH_3 であり ;

R_2 及び R_3 は、独立に、水素、 $C_1 - C_8$ アルキル、 $C_1 - C_8$ アルコキシ、 $C_1 - C_8$ アルコキシカルボニル、 $C_1 - C_8$ アルキルチオ、 $C_1 - C_8$ ジアルキルアミノ、トリハロメチルであり ;

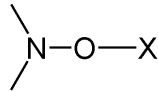
20

R_4 は、 $C_1 - C_{12}$ アルキル又はベンジル（非置換であるか、あるいは1個又は2個の $C_1 - C_8$ アルキル、 $C_1 - C_8$ アルコキシ、 $C_1 - C_8$ アルコシカルボニル、 $C_1 - C_8$ アルキルチオ、 $C_1 - C_8$ ジアルキルアミノ、トリハロメチル、ハロゲンで置換されている）であるか；あるいは R_4 は、基：フェニル（メチル） $CH -$ 、（フェニル） $_2CH -$ 、 $C_1 - C_{12}$ アルキル - $O - C(O) -$ 、フェニル - $CH_2 - O - C(O) -$ 又は（フェニル） $_2CH - O - C(O) -$ である]

で示されるモノマーの組成物を、

a 1) 下記式：

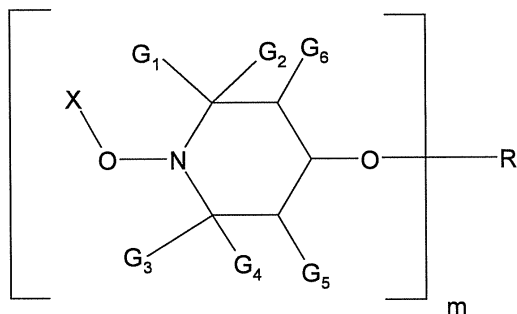
【化2】



10

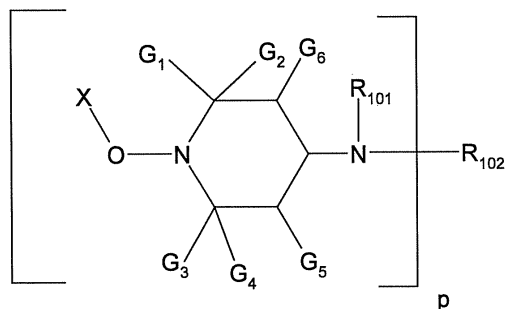
[式中、Xは、少なくとも1個の炭素原子を有する基を表し、かつXから誘導されるラジカル $X \cdot$ が、エチレン性不飽和モノマーの重合を開始させることのできるものである]で示される構造要素を有する、少なくとも1種のニトロキシルエーテルの存在下で反応させ[ここで、ニトロキシルエーテルは、式(A)、(B)及び(O)：

【化6】



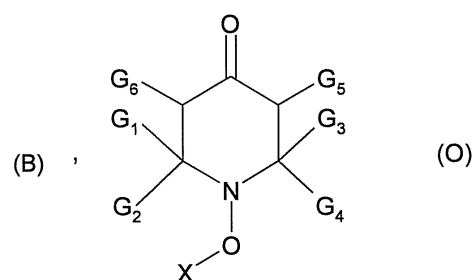
(A) ,

20



(B) ,

30



(O)

[式中、

m は、1であり；

R は、水素、 $C_1 - C_{18}$ アルキル（中断されていないか、又は1個以上の酸素原子により中断されている）、シアノエチル、ベンゾイル、グリシジル、2～18個の炭素原子を有する脂肪族カルボン酸の一価の基、7～15個の炭素原子を有する脂環式カルボン酸の一価の基、3～5個の炭素原子を有する、 α,β -不飽和カルボン酸の一価の基、又は7～15個の炭素原子を有する芳香族カルボン酸の一価の基であり；

p は、1であり；

R_{101} は、 $C_1 - C_{12}$ アルキル、 $C_5 - C_7$ シクロアルキル、 $C_7 - C_8$ アラルキル、 $C_2 - C_{18}$ アルカノイル、 $C_3 - C_5$ アルケノイル又はベンゾイルであり；

R_{102} は、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_5 - C_7$ シクロアルキル、 $C_2 - C_8$ アルケニル（非置換であるか、又はシアノ、カルボニル若しくはカルバミド基により置換されている）であるか、あるいはグリシジル、式： $-CH_2CH(OH)-Z$ の基、又は式： $-CO-Z$ の基

40

50

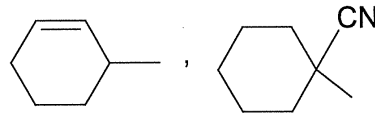
若しくは - CONH - Z の基（ここで、Z は、水素、メチル又はフェニルである）であり；

G_6 は、水素であり、かつ G_5 は、水素又は $C_1 - C_4$ アルキルであり、

G_1 及び G_3 は、メチルであり、かつ G_2 及び G_4 は、エチル又はプロピルであるか、あるいは G_1 及び G_2 は、メチルであり、かつ G_3 及び G_4 は、エチル又はプロピルであり；そして

X は、- CH₂ - フェニル、CH₃CH - フェニル、(CH₃)₂C - フェニル、(C₅ - C₆シクロアルキル)₂CCN、(CH₃)₂CCN、下記式：

【化 7】



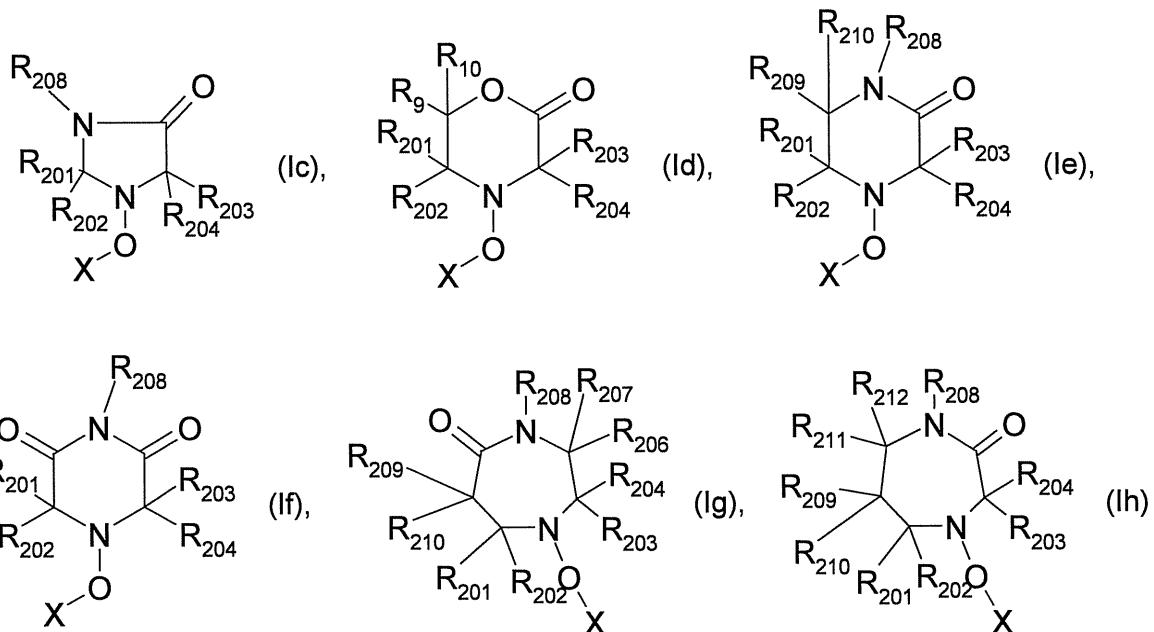
10

で示される基、- CH₂CH = CH₂、CH₃CH - CH = CH₂、(C₁ - C₄アルキル)C R₂₀ - C(O) - フェニル、(C₁ - C₄)アルキル - CR₂₀ - C(O) - (C₁ - C₄)アルコキシ、(C₁ - C₄)アルキル - CR₂₀ - C(O) - (C₁ - C₄)アルキル、(C₁ - C₄)アルキル - CR₂₀ - C(O) - N - ジ(C₁ - C₄)アルキル、(C₁ - C₄)アルキル - CR₂₀ - C(O) - NH(C₁ - C₄)アルキル、(C₁ - C₄)アルキル - CR₂₀ - C(O) - NH₂（ここで、R₂₀ は、水素又は (C₁ - C₄)アルキルである）よりなる群から選択される」、並びに

20

式 (Ic)、(Id)、(Ie)、(If)、(Ig) 及び (Ih)：

【化 8】



30

[式中、

40

R₂₀₁、R₂₀₂、R₂₀₃ 及び R₂₀₄ は、相互に独立に、C₁ - C₁₈アルキル、C₃ - C₁₈アルケニル、C₃ - C₁₈アルキニル；OH、ハロゲン若しくは - O - C(O) - R₂₀₅ 基により置換されている C₁ - C₁₈アルキル、C₃ - C₁₈アルケニル、C₃ - C₁₈アルキニル；少なくとも 1 個の O 原子及び / 若しくは NR₂₀₅ 基により中断されている C₂ - C₁₈アルキル；C₃ - C₁₂シクロアルキル又は C₆ - C₁₀アリールであるか；あるいは

R₂₀₁ と R₂₀₂ 及び / 又は R₂₀₃ と R₂₀₄ が、結合している炭素原子と一緒に C₃ - C₁₂シクロアルキル基を形成し；

R₂₀₅、R₂₀₆ 及び R₂₀₇ は、独立に、水素、C₁ - C₁₈アルキル又は C₆ - C₁₀アリールであり；

R₂₀₈ は、水素、OH、C₁ - C₁₈アルキル、C₃ - C₁₈アルケニル、C₃ - C₁₈アルキニ

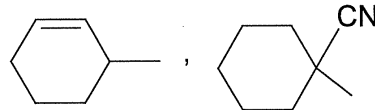
50

ル；1個以上のOH、ハロゲン若しくは $-O-C(O)-R_{205}$ 基により置換されている C_1-C_{18} アルキル、 C_3-C_{18} アルケニル、 C_3-C_{18} アルキニル；少なくとも1個のO原子及び/若しくは NR_{205} 基により中断されている C_2-C_{18} アルキル； C_3-C_{12} シクロアルキル若しくは C_6-C_{10} アリール、 C_7-C_9 フェニルアルキル、 C_5-C_{10} ヘテロアリール、 $-C(O)-C_1-C_{18}$ アルキル、 $-O-C_1-C_{18}$ アルキル又は $-COOC_1-C_{18}$ アルキルであり；

R_{209} 、 R_{210} 、 R_{211} 及び R_{212} は、独立に、水素、フェニル又は C_1-C_{18} アルキルであり；そして

Xは、 $-CH_2-$ フェニル、 CH_3CH- フェニル、 $(CH_3)_2C-$ フェニル、 $(C_5-C_6シクロアルキル)_2CCN$ 、 $(CH_3)_2CCN$ 、下記式：

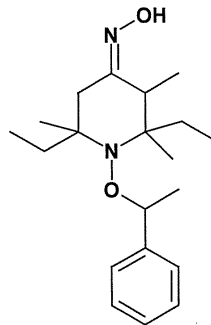
【化9】



で示される基、 $-CH_2CH=CH_2$ 、 $CH_3CH-CH=CH_2$ 、 $(C_1-C_4アルキル)CR_{20}-C(O)-$ フェニル、 $(C_1-C_4)アルキル-CR_{20}-C(O)-(C_1-C_4)アルコキシ$ 、 $(C_1-C_4)アルキル-CR_{20}-C(O)-(C_1-C_4)アルキル$ 、 $(C_1-C_4)アルキル-CR_{20}-C(O)-N-$ ジ $(C_1-C_4)アルキル$ 、 $(C_1-C_4)アルキル-CR_{20}-C(O)-NH(C_1-C_4)アルキル$ 、 $(C_1-C_4)アルキル-CR_{20}-C(O)-NH_2$ （ここで、 R_{20} は、水素又は $(C_1-C_4)アルキル$ である）よりなる群から選択される」、並びに、

下記式：

【化12】



で示されるニトロキシルエーテルからなる群より選択されるニトロキシルエーテルである」、

そして、コオリゴマー又はコポリマーの製造においては、同時か又はこれに続く工程において、式(I)のものと異なる1種以上のエチレン性不飽和モノマーと反応させる工程（ここで、エチレン性不飽和モノマーは、アクリル酸エステル、アクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリル酸エステル、メタクリルアミド、メタクリロニトリル及びスチレンよりなる群から選択され、式(I)のヒドロキシ官能基ビニル芳香族モノマー100部に基づいて、1～30部の量で使用される）、

；並びに

b) 生じたオリゴマー、コオリゴマー、ポリマー又はコポリマーを単離し、そしてこれをハロシランとの反応に付すことにより、式(II)：

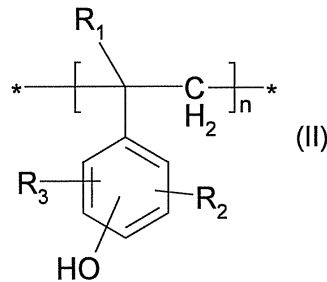
10

20

30

40

【化 5】



で示される反復単位を有し、かつ式 (I) の保護されたヒドロキシ - ビニル芳香族モノマーのモル量に基づいて 10 ~ 100 mol% の間の一定の OH 基を有する、オリゴマー、コオリゴマー、ポリマー又はコポリマーを得る工程

を特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、それぞれのモノマーのアニオン重合又は制御ラジカル重合による、ヒドロキシ - ビニル芳香族ポリマー、特に 4 - ヒドロキシスチレンポリマー又はコポリマーの製造方法に関し、ここでヒドロキシ官能基は、保護基でブロックされ、そしてこの保護基は、後にハロシラン試薬と反応させることにより脱離される。生じた (コ) ポリマーは、狭い分散度 (polydispersity) を有し、そしてフォトレジストの製造に有用である。

【0002】

ヒドロキシ - ビニル芳香族ポリマーは、ネガ及びポジ作用フォトレジストのための、非常に有用なバインダー成分である。解像度及び現像時間のようなフォトレジスト配合物の重要な性質は、ヒドロキシ - ビニル芳香族ポリマーの分子量及びその分子量分布に強く依存する。

【0003】

狭い分子量分布は、ポリマーのガラス転移温度に影響するため、非常に重要である。ポリマーがレジスト配合物に使用されるとき、130 を超えるガラス転移温度が望ましい。

【0004】

それゆえ、明確な分子量及び狭い分子量分布を有するポリ (4 - ヒドロキシスチレン) を製造するための、多くの試みが行われた。1つのアプローチは、ポリ (4 - ヒドロキシスチレン) の製造に、アニオン重合を利用することである。酸素又は水のような痕跡量の不純物が、ポリマーの性質に悪影響を及ぼすため、この重合方法は、取扱うのが容易ではない。

【0005】

最近、制御ラジカル重合によるポリ (4 - ヒドロキシスチレン) の製造方法が、US 6,107,425に開示されている。ここに記述されている方法は、ニトロキシルラジカル又はアルコキシアミンを調節 / 開始化合物として利用する。具体的には 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシルが、調節剤として使用される。

【0006】

アルコキシアミン又は安定なニトロキシルラジカルを、ラジカルの供給源 (ラジカル開始剤) と一緒に使用する制御重合は、知られている。1986年4月8日発行のSolomonらのUS 4,581,429は、短鎖又はオリゴマー性ホモポリマー及びコポリマー (ブロック及びグラフトコポリマーを包含する) を製造するために、ポリマー鎖の成長を制御する、ラジカル重合方法を開示している。このタイプの重合は、しばしば「リビング重合」と呼ばれる。本方法は、式 (部分) : $R' R'' N - O - X$ (ここで、Xは、不飽和モノマーを重合することができるフリーラジカル種である) を有する開始剤を利用する。この反応は、典型的には低い変換率である。具体的に言及されたラジカル : $R' R'' N - O \cdot$ 基は、1,

10

20

30

40

50

1, 3, 3 - テトラエチルイソインドリン、1, 1, 3, 3 - テトラプロピルイソインドリン、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、2, 2, 5, 5 - テトラメチルピロリジン又はジ - t - ブチルアミンから誘導される。

【0007】

1994年6月21日発行のGeorgesらのUS 5,322,912は、ホモポリマー及びブロックコポリマーの合成のために、ラジカル開始剤、重合性モノマー化合物及び基本構造： $R' - R'' - N - O \cdot$ の安定なラジカル剤を利用する、重合方法を開示している。

【0008】

4 - ヒドロキシスチレン自体は、熱的にあまり安定でないため、自然重合を受けることができるか、あるいは遊離OH基が、この制御ラジカル重合の工程において調節又は開始ラジカルと相互作用することができる。それゆえUS 6,107,425は、最初にOH基を保護基と反応させ、次に制御された条件下で重合させ、そして最後に酸性又は塩基性処理により保護基を脱離することにより、再度、遊離OH基を得ることを示唆している。

【0009】

US 6,107,425で示唆されている全ての保護基は、酸又は塩基処理により脱離することができる基である。例としては、アセチル、トリアルキルシリル又はスルホニル基がある。

【0010】

本発明は、例えば、ヨードトリメチルシラン（例えば、市販の入手容易なクロロトリメチルシランとヨウ化ナトリウムから、J. Org. Chem., 44(8), 1247(1979)に記載されているようにその場で調製することができる）のような、ハロシラン試薬との反応により脱離することができる保護基が使用されるため、この先行技術の方法とは異なる。

【0011】

驚くべきことに、ハロシランとの反応からは、適用される穏やかな反応条件のため、非常に純粋なヒドロキシ - ビニル芳香族ポリマー又はコポリマーが生じることが見出された。生じたポリマーは、何ら変色がなく、そして特に約248nmに高い光透過率を示すが、このことは、ポリマーがレジスト配合物に使用されるときには重要である。

【0012】

更に、制御ラジカル重合に由来するニトロキシル末端基もまた、このような条件下で脱離されるため、残りのポリマーは熱安定性である。このことはまた、例えば、JP 2000-26535、住友化学（Sumitomo Chemical Co., Ltd.）に記載されるように、レジスト配合物における使用のために重要な側面である。

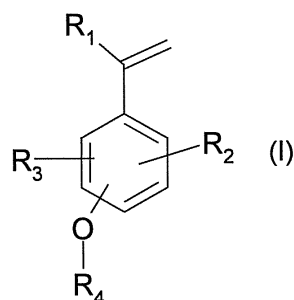
【0013】

本発明の1つの態様は、1～2の間の分散度 M_w / M_n を有する、分子量分布の狭いヒドロキシ - ビニル芳香族オリゴマー、コオリゴマー、ポリマー又はコポリマーの製造方法であって、

少なくとも1種の、式（I）：

【0014】

【化13】



【0015】

[式中、

R_1 は、H又は CH_3 であり；

10

20

30

40

50

R_2 及び R_3 は、独立に、水素、 $C_1 - C_8$ アルキル、 $C_1 - C_8$ アルコキシ、 $C_1 - C_8$ アルコキシカルボニル、 $C_1 - C_8$ アルキルチオ、 $C_1 - C_8$ ジアルキルアミノ、トリハロメチルであり；

R_4 は、 $C_1 - C_{12}$ アルキル又はベンジル（非置換であるか、あるいは 1 個又は 2 個の $C_1 - C_8$ アルキル、 $C_1 - C_8$ アルコキシ、 $C_1 - C_8$ アルコキシカルボニル、 $C_1 - C_8$ アルキルチオ、 $C_1 - C_8$ ジアルキルアミノ、トリハロメチル、ハロゲンで置換されている）であるか；あるいは R_4 は、基：フェニル（メチル） $CH -$ 、（フェニル） $_2CH -$ 、 $C_1 - C_{12}$ アルキル - $O - C(O) -$ 、フェニル - $CH_2 - O - C(O) -$ 又は（フェニル） $_2CH - O - C(O) -$ である]

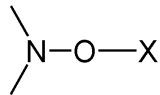
で示されるモノマーの組成物を、

10

a 1) 下記式：

【0016】

【化14】



【0017】

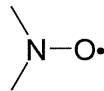
[式中、 X は、少なくとも 1 個の炭素原子を有する基を表し、かつ X から誘導されるラジカル $X \cdot$ が、エチレン性不飽和モノマーの重合を開始させることのできるものである] で示される構造要素を有する、少なくとも 1 種のニトロキシルエーテルの存在下で；あるいは

20

a 2) 下記式：

【0018】

【化15】



【0019】

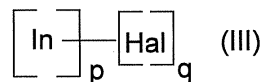
で示される、少なくとも 1 種の安定な遊離ニトロキシルラジカルとラジカル開始剤との存在下で；あるいは

30

a 3) 式 (III)：

【0020】

【化16】



【0021】

[式中、

40

p は、ゼロを超える数を表し、かつ開始剤フラグメントの数を規定し；

q は、ゼロを超える数を表し；

[In] は、重合を開始させることができるラジカル転移性原子又は基を表し；そして
- [Hal] は、脱離基を表す]

で示される化合物、及び触媒有効量の酸化可能な遷移金属錯体触媒の存在下で；あるいは

a 4) 金属又は有機金属触媒の存在下で、アニオン重合反応によって反応させ；そして

場合により、同時か又はこれに続く工程において、式 (I) のものとは異なる 1 種以上のエチレン性不飽和モノマーと反応させる工程；並びに

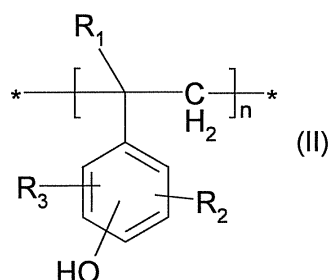
b) 生じたポリマーを単離し、そしてこれをハロシランとの反応に付すことにより、

50

式 (II) :

【 0 0 2 2 】

【 化 1 7 】



10

【 0 0 2 3 】

で示される反復単位を有し、かつ式 (I) の保護されたヒドロキシ - ビニル芳香族モノマーのモル量に基づいて 10 ~ 100 mol % の間の一定の OH 基を有する、ポリマーを得る工程

を特徴とする方法である。

【 0 0 2 4 】

ハロシランは、クロロ - 、ブromo - 又はヨードシランである。本発明の特定の実施態様において、ハロシランは、ヨードシランである。

【 0 0 2 5 】

本発明の好ましい実施態様において、重合は、工程 a 1) 又は a 2) により行われる。

【 0 0 2 6 】

工程 a 1) 、 a 2) 及び a 3) のラジカル重合反応は、好ましくは 50 ~ 180 の間の温度で行われる。

【 0 0 2 7 】

アニオン重合反応は、例えば、 - 100 ~ 150 の間の温度で行うことができる。

【 0 0 2 8 】

好ましいのは、式 (I) において、R₁ が、H であり ; R₂ 及び R₃ が、H であり ; OR₄ が、4 位にあり、そして R₄ が、C₁ - C₄ アルキル、ベンジル、C₁ - C₄ アルコキシカルボニル又はベンジロキシカルボニルである、方法である。

【 0 0 2 9 】

最も好ましくは、R₄ は、tert - ブチル又はベンジルである。

【 0 0 3 0 】

出発モノマーの 4 - tert - ブトキシスチレンは、北興化学工業 (Hokko Chemical Industry Co., Ltd.) から市販されている。別の出発モノマーの 4 - ベンジロキシスチレンは、例えば、4 - アセトキシスチレンから EP 589,621 により、又は 4 - ベンジロキシアセトフェノンから Tetrahedron 235(1975) により調製することができる。他の式 (I) の置換スチレン誘導体は、同様に調製することができる。

【 0 0 3 1 】

ニトロキシルエーテル及びニトロキシラジカルは、主として US-A-4,581,429 又は EP-A-621,878 から知られている。特に有用なものは、WO 98/13392、WO 99/03894 及び WO 00/07981 に記載されている開鎖化合物、WO 99/67298 及び GB 2335190 に記載されているピペリジン誘導体、又は GB 2342649 及び WO 96/24620 に記載されている複素環化合物である。更に別の適切なニトロキシルエーテル及びニトロキシラジカルは、WO 02/4805 及び WO 02/100831 に記載されている。

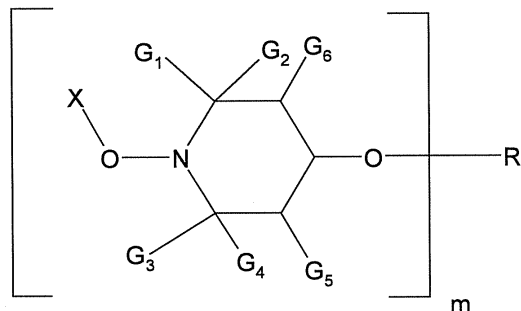
【 0 0 3 2 】

好ましくは、工程 a 1) のニトロキシルエーテルが、式 (A) 、 (B) 又は (O) :

【 0 0 3 3 】

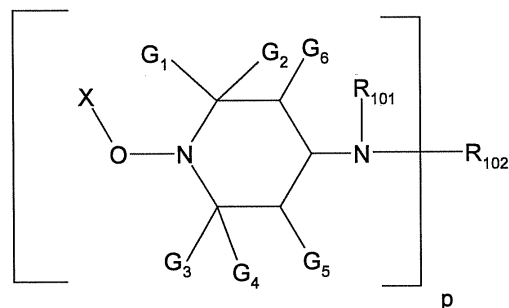
40

【化 18】



(A) ,

10



(B) ,

(O)

20

【0034】

[式中、

m は、1 であり；

R は、水素、 $C_1 - C_8$ アルキル（中断されていないか、又は1個以上の酸素原子により中断されている）、シアノエチル、ベンゾイル、グリシジル、2～18個の炭素原子を有する脂肪族カルボン酸の一価の基、7～15個の炭素原子を有する脂環式カルボン酸の一価の基、3～5個の炭素原子を有する、 α -不飽和カルボン酸の一価の基、又は7～15個の炭素原子を有する芳香族カルボン酸の一価の基であり；

p は、1 であり；

R_{101} は、 $C_1 - C_{12}$ アルキル、 $C_5 - C_7$ シクロアルキル、 $C_7 - C_8$ アラルキル、 $C_2 - C_{18}$ アルカノイル、 $C_3 - C_5$ アルケノイル又はベンゾイルであり；

30

R_{102} は、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_5 - C_7$ シクロアルキル、 $C_2 - C_8$ アルケニル（非置換であるか、又はシアノ、カルボニル若しくはカルバミド基により置換されている）であるか、あるいはグリシジル、式： $-CH_2CH(OH)-Z$ の基、又は式： $-CO-Z$ の基若しくは $-CONH-Z$ の基（ここで、Zは、水素、メチル又はフェニルである）であり；

G_6 は、水素であり、かつ G_5 は、水素又は $C_1 - C_4$ アルキルであり、

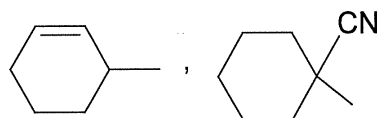
G_1 及び G_3 は、メチルであり、かつ G_2 及び G_4 は、エチル又はプロピルであるか、あるいは G_1 及び G_2 は、メチルであり、かつ G_3 及び G_4 は、エチル又はプロピルであり；そして

40

X は、 $-CH_2-$ フェニル、 CH_3CH- フェニル、 $(CH_3)_2C-$ フェニル、 $(C_5 - C_6$ シクロアルキル) $_2CCN$ 、 $(CH_3)_2CCN$ 、下記式：

【0035】

【化 19】



【0036】

で示される基、 $-CH_2CH=CH_2$ 、 $CH_3CH-CH=CH_2$ 、 $(C_1 - C_4$ アルキル) C

50

$R_{20} - C(O) -$ フェニル、 $(C_1 - C_4)$ アルキル - $C R_{20} - C(O) - (C_1 - C_4)$ アルコキシ、 $(C_1 - C_4)$ アルキル - $C R_{20} - C(O) - (C_1 - C_4)$ アルキル、 $(C_1 - C_4)$ アルキル - $C R_{20} - C(O) - N -$ ジ $(C_1 - C_4)$ アルキル、 $(C_1 - C_4)$ アルキル - $C R_{20} - C(O) - NH(C_1 - C_4)$ アルキル、 $(C_1 - C_4)$ アルキル - $C R_{20} - C(O) - NH_2$ (ここで、 R_{20} は、水素又は $(C_1 - C_4)$ アルキルである) よりなる群から選択される] で示される。

【0037】

更に好ましくは、式 (A)、(B) 及び (O) において、

R は、水素、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、シアノエチル、ベンゾイル、グリシジル、脂肪族カルボン酸の一価の基であり；

R_{101} は、 $C_1 - C_{12}$ アルキル、 $C_7 - C_8$ アラルキル、 $C_2 - C_{18}$ アルカノイル、 $C_3 - C_5$ アルケノイル又はベンゾイルであり；

R_{102} は、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、グリシジル、式： $-CH_2CH(OH)-Z$ の基又は式： $-CO-Z$ の基 (ここで、 Z は、水素、メチル又はフェニルである) であり；そして

X は、 $CH_3 - CH -$ フェニルである。

【0038】

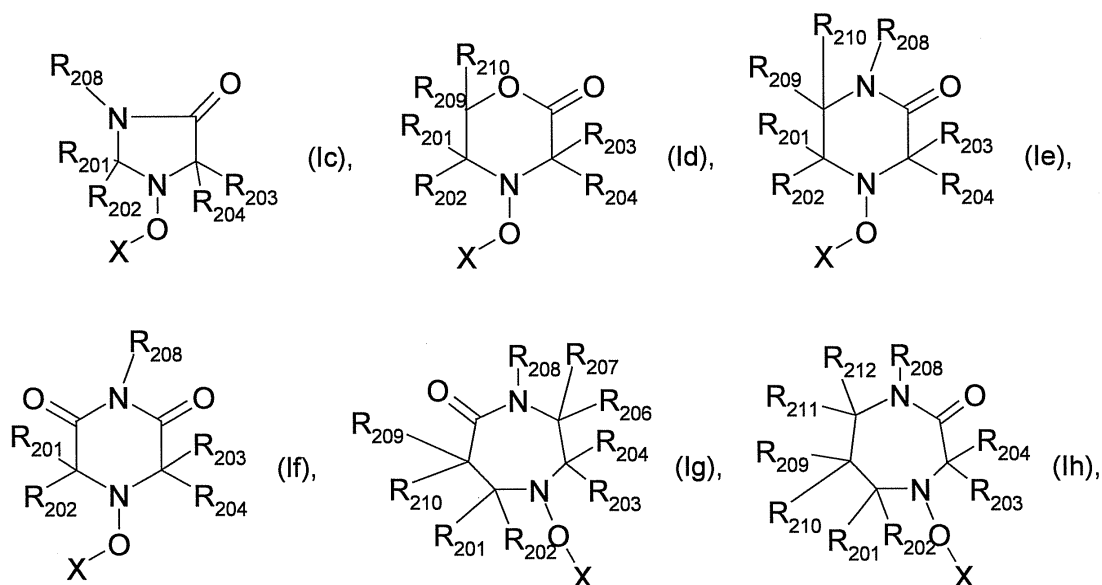
上記化合物及びその製造法は、GB 2335190 及び GB 2361235 に記載されている。

【0039】

工程 a 1) のニトロキシルエーテルの別の好ましい群は、式 (lc)、(ld)、(le)、(lf)、(lg) 又は (lh)：

【0040】

【化20】



【0041】

[式中、

R_{201} 、 R_{202} 、 R_{203} 及び R_{204} は、相互に独立に、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_3 - C_{18}$ アルケニル、 $C_3 - C_{18}$ アルキニル； OH 、ハロゲン若しくは $-O-C(O)-R_{205}$ 基により置換されている $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_3 - C_{18}$ アルケニル、 $C_3 - C_{18}$ アルキニル；少なくとも 1 個の O 原子及び / 若しくは $N R_{205}$ 基により中断されている $C_2 - C_{18}$ アルキル； $C_3 - C_{12}$ シクロアルキル又は $C_6 - C_{10}$ アリールであるか；あるいは

R_{201} と R_{202} 及び / 又は R_{203} と R_{204} が、結合している炭素原子と一緒に $C_3 - C_{12}$ シクロアルキル基を形成し；

R_{205} 、 R_{206} 及び R_{207} は、独立に、水素、 $C_1 - C_{18}$ アルキル又は $C_6 - C_{10}$ アリールであり；

R_{208} は、水素、 OH 、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_3 - C_{18}$ アルケニル、 $C_3 - C_{18}$ アルキニ

10

20

30

40

50

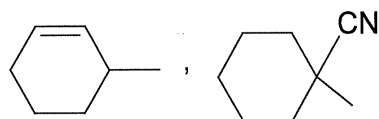
ル；1個以上のOH、ハロゲン若しくは $-O-C(O)-R_{205}$ 基により置換されている C_1-C_{18} アルキル、 C_3-C_{18} アルケニル、 C_3-C_{18} アルキニル；少なくとも1個のO原子及び/若しくは NR_{205} 基により中断されている C_2-C_{18} アルキル； C_3-C_{12} シクロアルキル又は C_6-C_{10} アリール、 C_7-C_9 フェニルアルキル、 C_5-C_{10} ヘテロアリール、 $-C(O)-C_1-C_{18}$ アルキル、 $-O-C_1-C_{18}$ アルキル又は $-COOC_1-C_{18}$ アルキルであり；

R_{209} 、 R_{210} 、 R_{211} 及び R_{212} は、独立に、水素、フェニル又は C_1-C_{18} アルキルであり；そして

Xは、 $-CH_2-$ フェニル、 CH_3CH- フェニル、 $(CH_3)_2C-$ フェニル、 $(C_5-C_6シクロアルキル)_2CCN$ 、 $(CH_3)_2CCN$ 、下記式：

【0042】

【化21】



【0043】

で示される基、 $-CH_2CH=CH_2$ 、 $CH_3CH-CH=CH_2$ 、 $(C_1-C_4アルキル)CR_{20}-C(O)-$ フェニル、 $(C_1-C_4)アルキル-CR_{20}-C(O)-(C_1-C_4)アルコキシ$ 、 $(C_1-C_4)アルキル-CR_{20}-C(O)-(C_1-C_4)アルキル$ 、 $(C_1-C_4)アルキル-CR_{20}-C(O)-N-$ ジ $(C_1-C_4)アルキル$ 、 $(C_1-C_4)アルキル-CR_{20}-C(O)-NH(C_1-C_4)アルキル$ 、 $(C_1-C_4)アルキル-CR_{20}-C(O)-NH_2$ （ここで、 R_{20} は、水素又は $(C_1-C_4)アルキル$ である）よりなる群から選択される]

で示されるものである。

【0044】

更に好ましくは、式(Ic)、(Id)、(Ie)、(If)、(Ig)及び(Ih)において、 R_{201} 、 R_{202} 、 R_{203} 及び R_{204} の少なくとも2個は、エチル、プロピル又はブチルであり、かつ残りはメチルであるか；あるいは R_{201} と R_{202} 又は R_{203} と R_{204} は、結合している炭素原子と一緒に $C_5-C_6シクロアルキル$ 基を形成し、かつ残りの置換基の1個は、エチル、プロピル又はブチルである。

【0045】

最も好ましくは、Xは、 CH_3CH- フェニルである。

【0046】

上記化合物及びその製造法は、GB 2342649に記載されている。

【0047】

ニトロキシラジカルが、ラジカル開始剤と一緒に使用されるとき、工程a2)のニトロキシラジカルは、好ましくは式(A')、(B')又は(O')：

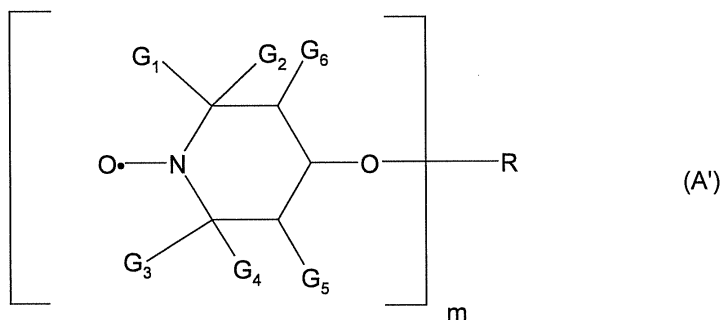
【0048】

10

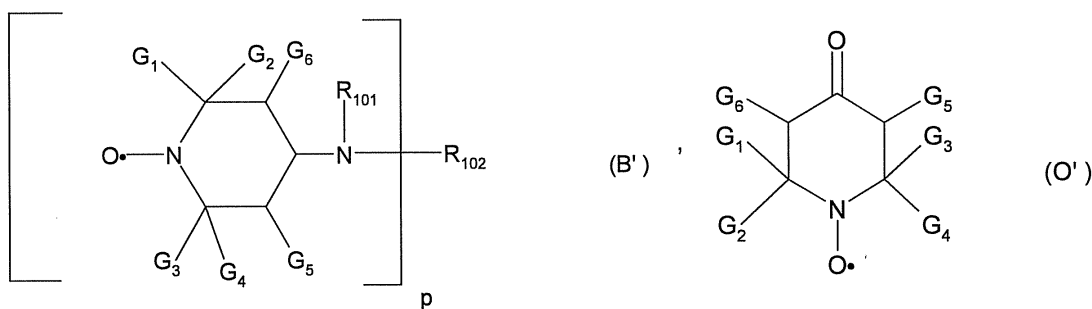
20

30

【化 2 2】



10



20

【 0 0 4 9 】

[式中、

m は、1 であり；

R は、水素、 $C_1 - C_{18}$ アルキル（中断されていないか、又は 1 個以上の酸素原子により中断されている）、シアノエチル、ベンゾイル、グリシジル、2 ～ 18 個の炭素原子を有する脂肪族カルボン酸の一価の基、7 ～ 15 個の炭素原子を有する脂環式カルボン酸の一価の基、3 ～ 5 個の炭素原子を有する、 - 不飽和カルボン酸の一価の基、又は 7 ～ 15 個の炭素原子を有する芳香族カルボン酸の一価の基であり；

30

p は、1 であり；

R_{101} は、 $C_1 - C_{12}$ アルキル、 $C_5 - C_7$ シクロアルキル、 $C_7 - C_8$ アラルキル、 $C_2 - C_{18}$ アルカノイル、 $C_3 - C_5$ アルケノイル又はベンゾイルであり；

R_{102} は、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_5 - C_7$ シクロアルキル、 $C_2 - C_8$ アルケニル（非置換であるか、又はシアノ、カルボニル若しくはカルバミド基により置換されている）であるか、あるいはグリシジル、式： $-CH_2CH(OH)-Z$ の基、又は式： $-CO-Z$ の基若しくは $-CONH-Z$ の基（ここで、Z は、水素、メチル又はフェニルである）であり；

G_6 は、水素であり、かつ G_5 は、水素又は $C_1 - C_4$ アルキルであり、そして

G_1 及び G_3 は、メチルであり、かつ G_2 及び G_4 は、エチル又はプロピルであるか、あるいは G_1 及び G_2 は、メチルであり、かつ G_3 及び G_4 は、エチル又はプロピルである]

40

【 0 0 5 0 】

更に好ましくは、式 (A')、(B') 及び (O') において、

R は、水素、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、シアノエチル、ベンゾイル、グリシジル、脂肪族カルボン酸の一価の基であり；

R_{101} は、 $C_1 - C_{12}$ アルキル、 $C_7 - C_8$ アラルキル、 $C_2 - C_{18}$ アルカノイル、 $C_3 - C_5$ アルケノイル又はベンゾイルであり；

R_{102} は、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、グリシジル、式： $-CH_2CH(OH)-Z$ の基又は式： $-CO-Z$ の基（ここで、Z は、水素、メチル又はフェニルである）である。

50

【 0 0 5 1 】

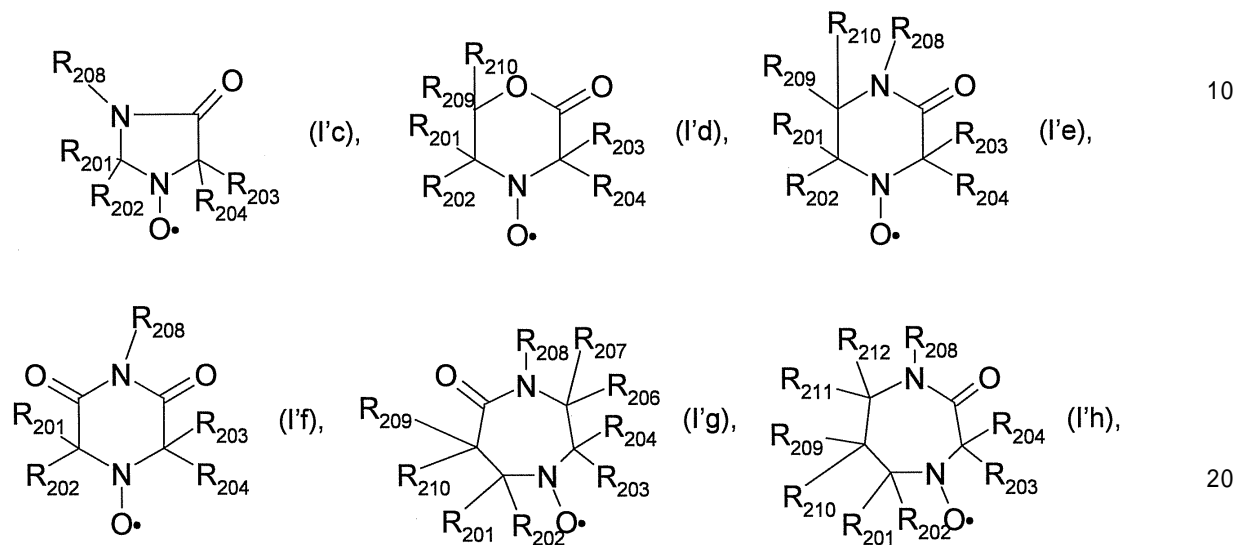
上記化合物及びその製造法は、GB 2335190及びGB 2361235に記載されている。

【 0 0 5 2 】

ニトロキシラジカル別の好ましい群は、式 (Ic')、(Id')、(Ie')、(If')、(Ig')又は(Ih')：

【 0 0 5 3 】

【 化 2 3 】



【 0 0 5 4 】

[式中、

R_{201} 、 R_{202} 、 R_{203} 及び R_{204} は、相互に独立に、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_3 - C_{18}$ アルケニル、 $C_3 - C_{18}$ アルキニル； OH 、ハロゲン若しくは $-O-C(O)-R_{205}$ 基により置換されている $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_3 - C_{18}$ アルケニル、 $C_3 - C_{18}$ アルキニル；少なくとも1個のO原子及び/若しくは NR_{205} 基により中断されている $C_2 - C_{18}$ アルキル； $C_3 - C_{12}$ シクロアルキル又は $C_6 - C_{10}$ アリールであるか；あるいは

R_{201} と R_{202} 及び/又は R_{203} と R_{204} は、結合している炭素原子と一緒に $C_3 - C_{12}$ シクロアルキル基を形成し；

R_{205} 、 R_{206} 及び R_{207} は、独立に、水素、 $C_1 - C_{18}$ アルキル又は $C_6 - C_{10}$ アリールであり；

R_{208} は、水素、 OH 、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_3 - C_{18}$ アルケニル、 $C_3 - C_{18}$ アルキニル；1個以上の OH 、ハロゲン若しくは $-O-C(O)-R_{205}$ 基により置換されている $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_3 - C_{18}$ アルケニル、 $C_3 - C_{18}$ アルキニル；少なくとも1個のO原子及び/若しくは NR_{205} 基により中断されている $C_2 - C_{18}$ アルキル； $C_3 - C_{12}$ シクロアルキル又は $C_6 - C_{10}$ アリール、 $C_7 - C_9$ フェニルアルキル、 $C_5 - C_{10}$ ヘテロアリール、 $-C(O)-C_1 - C_{18}$ アルキル、 $-O-C_1 - C_{18}$ アルキル又は $-COOC_1 - C_{18}$ アルキルであり；そして

R_{209} 、 R_{210} 、 R_{211} 及び R_{212} は、独立に、水素、フェニル又は $C_1 - C_{18}$ アルキルである]

で示されるものである。

【 0 0 5 5 】

更に好ましくは、式 (Ic')、(Id')、(Ie')、(If')、(Ig')及び(Ih')において、 R_{201} 、 R_{202} 、 R_{203} 及び R_{204} の少なくとも2個は、エチル、プロピル又はブチルであり、かつ残りは、メチルであるか；あるいは

R_{201} と R_{202} 又は R_{203} と R_{204} は、結合している炭素原子と一緒に $C_5 - C_6$ シクロアルキル基を形成し、かつ残りの置換基の1個は、エチル、プロピル又はブチルである。

【 0 0 5 6 】

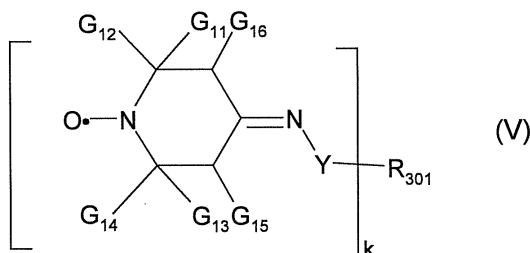
上記化合物及びその製造法は、GB 2342649に記載されている。

【0057】

他の適切な化合物は、式(V)：

【0058】

【化24】



10

【0059】

[式中、

G_{11} 、 G_{12} 、 G_{13} 及び G_{14} は、独立に $C_1 - C_4$ アルキルであるか、あるいは G_{11} と G_{12} が一緒に、かつ G_{13} と G_{14} が一緒に、又は G_{11} と G_{12} が一緒に、若しくは G_{13} と G_{14} が一緒に、ペンタメチレンであり；

G_{15} 及び G_{16} は、相互に独立に、水素又は $C_1 - C_4$ アルキルであり；

k は、1、2、3、又は4であり；

Y は、O、 NR_{302} であるか、あるいは n が1であり、かつ R_{301} が、アルキル又はアールを表すとき、 Y は、追加的に直接結合であり；

R_{302} は、H、 $C_1 - C_{18}$ アルキル又はフェニルであり；

k が、1であるならば、

R_{301} は、H、直鎖状若しくは分岐状の $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_3 - C_{18}$ アルケニル又は $C_3 - C_{18}$ アルキニル（非置換であっても、又は1個以上のOH、 $C_1 - C_8$ アルコキシ、カルボキシ、 $C_1 - C_8$ アルコキシカルボニルにより置換されていてもよい）； $C_5 - C_{12}$ シクロアルキル又は $C_5 - C_{12}$ シクロアルケニル；フェニル、 $C_7 - C_9$ フェニルアルキル又はナフチル（非置換であっても、又は1個以上の $C_1 - C_8$ アルキル、ハロゲン、OH、 $C_1 - C_8$ アルコキシ、カルボキシ、 $C_1 - C_8$ アルコキシカルボニルにより置換されていてもよい）； $-C(O)-C_1 - C_{36}$ アルキル、又は3～5個の炭素原子を有する、 $-$ 不飽和カルボン酸のアシル残基、若しくは7～15個の炭素原子を有する芳香族カルボン酸のアシル残基； $-SO_3^-Q^+$ 、 $-PO(O^-Q^+)_2$ 、 $-P(O)(OR_2)_2$ 、 $-SO_2-R_2$ 、 $-CO-NH-R_2$ 、 $-CONH_2$ 、 $COOR_2$ 、又は $Si(Me)_3$ （ここで、 Q^+ は、 H^+ 、アンモニウム又はアルカリ金属カチオンである）であり；

k が、2であるならば、

R_{301} は、 $C_1 - C_{18}$ アルキレン、 $C_3 - C_{18}$ アルケニレン又は $C_3 - C_{18}$ アルキニレン（非置換であっても、又は1個以上のOH、 $C_1 - C_8$ アルコキシ、カルボキシ、 $C_1 - C_8$ アルコキシカルボニルにより置換されていてもよい）；又はキシレンであるか；あるいは

R_{301} は、2～36個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸のビスアシル基、又は8～14個の炭素原子を有する脂環式若しくは芳香族ジカルボン酸のビスアシル基であり；

k が、3であるならば、

R_{301} は、脂肪族、脂環式又は芳香族トリカルボン酸の三価の基であり；そして

k が、4であるならば、

R_{301} は、脂肪族、脂環式又は芳香族テトラカルボン酸の四価の基である]

で示される4-イミノピペリジン誘導体である。

【0060】

好ましくは、 G_{16} は、水素であり、かつ G_{15} は、水素又は $C_1 - C_4$ アルキル（特にメチル）であり、そして G_{11} 及び G_{13} は、メチルであり、かつ G_{12} 及び G_{14} は、エチル又はプロピルであるか、あるいは G_{11} 及び G_{12} は、メチルであり、かつ G_{13} 及び G_{14} は、エチル

50

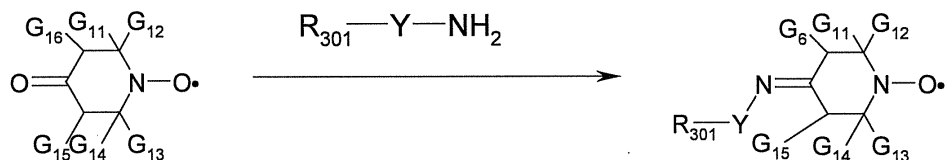
又はプロピルである。

【 0 0 6 1 】

式 (V) の 4 - イミノ化合物は、例えば、E.G. Rozantsev, A.V. Chudinov, V.D. Shol le: Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. (9), 2114 (1980)により、対応する 4 - オキシニトロキシドから出発して、ヒドロキシルアミンとの縮合反応と、これに続く O H 基の反応で、調製することができる。

【 0 0 6 2 】

【 化 2 5 】



10

【 0 0 6 3 】

別の可能な反応スキームは、例えば、FR 1503149に記載されるように、最初に 4 - オキシニトロキシドをアミン又はヒドラジンと反応させることにより、対応するイミンを得ることである。しかしまた、最初に 4 - オキソピペリジンをヒドロキシルアミン、ヒドラジン又はセミカルバジドと反応させることによって対応するイミノ化合物にし、そしてこのイミノピペリジンを酸化することにより、対応するニトロキシドにすることも可能である。

20

【 0 0 6 4 】

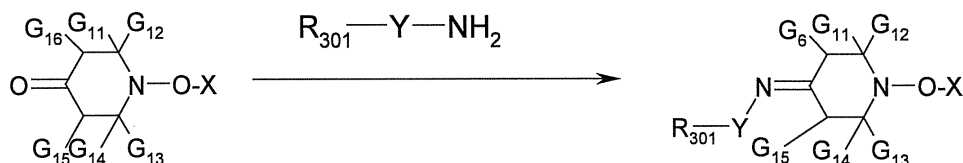
式 (I) のアルコキシアミンは、対応するニトロキシドから、例えば、GB 2335190に記載されるように調製することができる。

【 0 0 6 5 】

式 (V) の化合物の特に適切な製造方法は、4 - オキソ - アルコキシアミンから出発するが、この製造法もまた、GB 2335190に記載されている：

【 0 0 6 6 】

【 化 2 6 】



30

【 0 0 6 7 】

4 - オキソ - アルコキシアミンには、既にいくつかの不斉炭素原子があってもよい、通常、種々の立体異性体が、異なる割合の個々の異性体の混合物として得られる。しかし、個々の異性体を純粋な形で分離することが可能である。立体異性体の混合物並びに純粋な個々の異性体は、本発明の範囲に含まれる。

【 0 0 6 8 】

イミノ化合物及びその製造法は、WO 02/100831に記載されている。

40

【 0 0 6 9 】

種々の置換基中のアルキル基は、直鎖状であっても、又は分岐状であってもよい。1 ~ 18 個の炭素原子を含むアルキルの例は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、2 - ブチル、イソブチル、t - ブチル、ペンチル、2 - ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、2 - エチルヘキシル、t - オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ヘキサデシル及びオクタデシルである。

【 0 0 7 0 】

3 ~ 18 個の炭素原子を有するアルケニルは、例えば、プロベニル、2 - ブテニル、3 - ブテニル、イソブテニル、n - 2 , 4 - ペンタジエニル、3 - メチル - 2 - ブテニル、

50

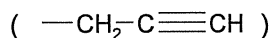
n - 2 - オクテニル、n - 2 - ドデセニル、イソドデセニル、オレイル、n - 2 - オクタデセニル又はn - 4 - オクタデセニルのような、直鎖状又は分岐状の基である。好ましいのは、3 ~ 12個、特に好ましくは3 ~ 6個の炭素原子を有するアルケニルである。

【0071】

3 ~ 18個の炭素原子を有するアルキニルは、例えば、プロピニル（下記式：

【0072】

【化27】



【0073】

で示される)、2 - ブチニル、3 - ブチニル、n - 2 - オクチニル、又はn - 2 - オクタデシニルのような、直鎖状又は分岐状の基である。好ましいのは、3 ~ 12個、特に好ましくは3 ~ 6個の炭素原子を有するアルキニルである。

【0074】

ヒドロキシ置換アルキルの例は、ヒドロキシプロピル、ヒドロキシブチル又はヒドロキシヘキシルである。

【0075】

ハロゲン置換アルキルの例は、ジクロロプロピル、モノブロモブチル又はトリクロロヘキシルである。

【0076】

少なくとも1個のO原子により中断されたC₂ - C₁₈アルキルは、例えば、-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₃、-CH₂-CH₂-O-CH₃又は-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₃である。これは、好ましくはポリエチレングリコールから誘導される。一般的な記述は、-(CH₂)_a-O-(CH₂)_b-H/CH₃（ここで、aは、1 ~ 6の数であり、そしてbは、2 ~ 10の数である）である。

【0077】

少なくとも1個のNR₅基により中断されたC₂ - C₁₈アルキルは、-(CH₂)_a-NR₅-(CH₂)_b-H/CH₃（ここで、a、b及びR₅は、上記と同義である）として一般に記述することができる。

【0078】

C₃ - C₁₂シクロアルキルは、典型的には、シクロプロピル、シクロペンチル、メチルシクロペンチル、ジメチルシクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル又はトリメチルシクロヘキシルである。

【0079】

C₆ - C₁₀アリールは、例えば、フェニル又はナフチルであるが、またC₁ - C₄アルキル置換フェニル、C₁ - C₄アルコキシ置換フェニル；ヒドロキシ、ハロゲン又はニトロ置換フェニルも含まれる。アルキル置換フェニルの例は、エチルベンゼン、トルエン、キシレン及びその異性体、メシチレン又はイソプロピルベンゼンである。ハロゲン置換フェニルは、例えば、ジクロロベンゼン又はブロモトルエンである。

【0080】

アルコキシ置換基は、典型的には、メトキシ、エトキシ、プロポキシ又はブトキシ及び対応するそれらの異性体である。

【0081】

C₇ - C₉フェニルアルキルは、ベンジル、フェニルエチル又はフェニルプロピルである。

【0082】

C₅ - C₁₀ヘテロアリールは、例えば、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、2,4 - ジメチルピロール、1 - メチルピロール、チオフェン、フラン、フルフラール、インドール、クマロン、オキサゾール、チアゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、トリアゾール、ピリジン、-ピコリン、ピリダジン、ピラジン又はピリミジンである。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 3 】

R がカルボン酸の一価の基であるならば、それは、例えば、アセチル、プロピオニル、ブチリル、バレロイル、カプロイル、ステアロイル、ラウロイル、アクリロイル、メタクリロイル、ベンゾイル、シンナモイル又は - (3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオニルラジカルである。

【 0 0 8 4 】

C₁ - C₁₈アルカノイルは、例えば、ホルミル、プロピオニル、ブチリル、オクタノイル、ドデカノイルであるが、好ましくはアセチルであり、そしてC₃ - C₅アルケノイルは、特にアクリロイルである。

【 0 0 8 5 】

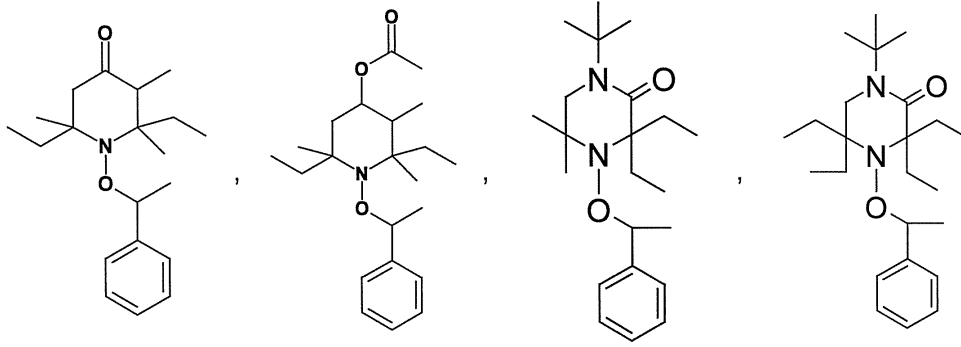
一般に、ニトロキシルエーテル a 1) 又はラジカル開始剤と一緒にニトロキシルラジカル a 2) を使用する重合方法が、好ましい。特に重合方法 a 1) は、非常に適している。

【 0 0 8 6 】

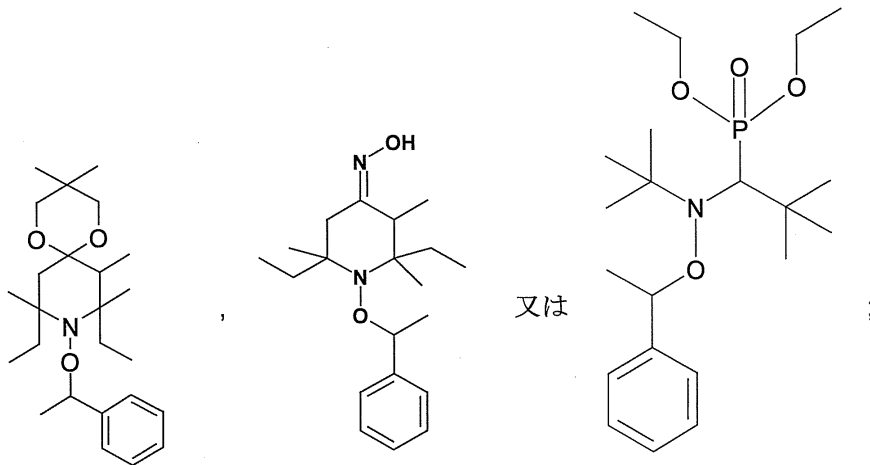
特に適切なニトロキシルエーテル及びニトロキシルラジカルは、下記式：

【 0 0 8 7 】

【化 28】



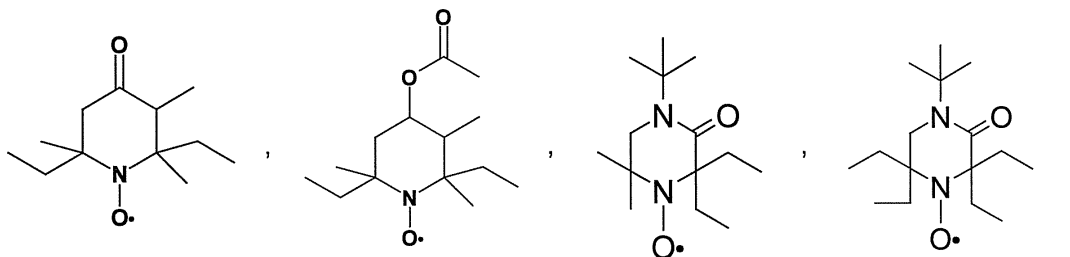
10



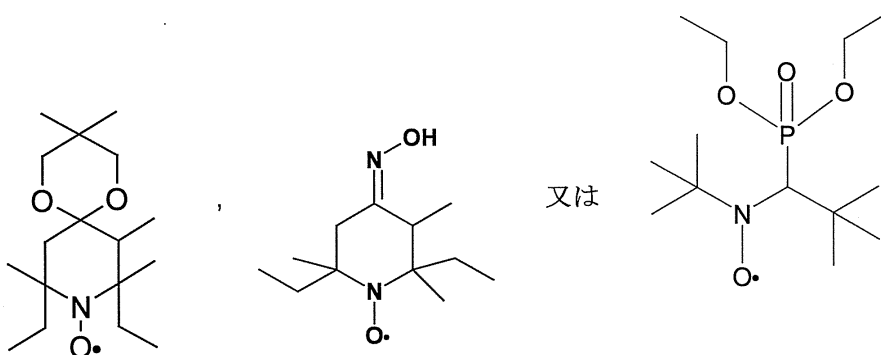
又は

;

20



30



又は

40

【0088】

で示されるものである。

【0089】

要素b2)のラジカル開始剤は、好ましくはビスアゾ化合物、過酸化物、過酸エステル又はヒドロペルオキシドである。

【0090】

具体的な好ましいラジカル供給源は、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2

50

' - アゾビス (2 - メチルブチロニトリル)、2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、2, 2' - アゾビス (4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、1, 1' - アゾビス (1 - シクロヘキサンカルボニトリル)、2, 2' - アゾビス (イソブチルアミド) ニ水和物、2 - フェニルアゾ - 2, 4 - ジメチル - 4 - メトキシバレロニトリル、ジメチル - 2, 2' - アゾビスイソブチラート、2 - (カルバモイルアゾ) イソブチロニトリル、2, 2' - アゾビス (2, 4, 4 - トリメチルペンタン)、2, 2' - アゾビス (2 - メチルプロパン)、2, 2' - アゾビス (N, N' - ジメチレンイソブチルアミジン)、遊離塩基若しくは塩酸塩の 2, 2' - アゾビス (2 - アミジノプロパン)、遊離塩基若しくは塩酸塩の 2, 2' - アゾビス { 2 - メチル - N - [1, 1 - ビス (ヒドロキシメチル) エチル] プロピオンアミド } 又は 2, 2' - アゾビス { 2 - メチル - N - [1, 1 - ビス (ヒドロキシメチル) - 2 - ヒドロキシアチル] プロピオンアミド ; アセチルシクロヘキサンスルホニルペルオキシド、ペルオキシニ炭酸ジイソプロピル、過ネオデカン酸 t - アミル、過ネオデカン酸 t - ブチル、過ピバル酸 t - ブチル、過ピバル酸 t - アミル、過酸化ビス (2, 4 - ジクロロベンゾイル)、過酸化ジイソノナノイル、過酸化ジデカノイル、過酸化ジオクタノイル、過酸化ジラウロイル、過酸化ビス (2 - メチルベンゾイル)、ジコハク酸過酸化物、過酸化ジアセチル、過酸化ジベンゾイル、過 2 - エチルヘキサン酸 t - ブチル、過酸化ビス (4 - クロロベンゾイル)、過イソ酪酸 t - ブチル、過マレイン酸 t - ブチル、1, 1 - ビス (t - ブチルペルオキシ) 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキサン、1, 1 - ビス (t - ブチルペルオキシ) シクロヘキサン、ペルオキシイソプロピル炭酸 t - ブチル、過イソノナン酸 t - ブチル、2, 5 - ジ安息香酸 2, 5 - ジメチルヘキサン、過酢酸 t - ブチル、過安息香酸 t - アミル、過安息香酸 t - ブチル、2, 2 - ビス (t - ブチルペルオキシ) ブタン、2, 2 - ビス (t - ブチルペルオキシ) プロパン、過酸化ジクミル、2, 5 - ジメチルヘキサン - 2, 5 - ジ - t - ブチルペルオキシド、3 - t - ブチルペルオキシ 3 - フェニルフタリド、過酸化ジ - t - アミル、 , ' - ビス (t - ブチルペルオキシイソプロピル) ベンゼン、3, 5 - ビス (t - ブチルペルオキシ) 3, 5 - ジメチル 1, 2 - ジオキソラン、過酸化ジ - t - ブチル、2, 5 - ジメチルヘキシン - 2, 5 - ジ - t - ブチルペルオキシド、3, 3, 6, 6, 9, 9 - ヘキサメチル 1, 2, 4, 5 - テトラオキサシクロノナン、p - メンタンヒドロペルオキシド、ピナンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンモノ - - ヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド又は t - ブチルヒドロペルオキシドである。

10

20

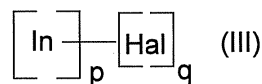
30

【 0 0 9 1 】

適切な要素 a 3) は、WO 96/30421 及び WO 98/01480 に記載されているように、ラジカル転移性原子又はラジカル・H a 1 を含む、式 (III) :

【 0 0 9 2 】

【 化 2 9 】



【 0 0 9 3 】

で示される化合物を含有する。好ましいラジカル転移性原子又はラジカル・H a 1 は、・C l 又は・B r であり、これは開始剤分子からラジカルとして開裂される。

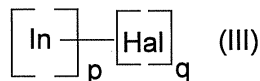
【 0 0 9 4 】

好ましくは [I n] は、モノマー又はオリゴマーの重合を開始させることができる、式 (III) :

【 0 0 9 5 】

40

【化 30】



【0096】

で示される重合開始剤の重合開始剤フラグメントを表し、この重合開始剤は、 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ -アルキルハロゲン化物、 $\text{C}_6 - \text{C}_{15}$ -アラルキルハロゲン化物、 $\text{C}_2 - \text{C}_8$ -ハロアルキルエステル、アレーンスルホニルクロリド、ハロアルカンニトリル、ハロアクリラート及びハロラクトンよりなる群から選択され、

p 及び q は、1 を表し、そして

他の要素は、上記と同義である。

【0097】

式 (III) の化合物の存在下での重合プロセスは、A T R P (原子移動ラジカル重合 (Atom Transfer Radical Polymerization)) として知られており、WO 96/30421 は、A T R P 法を利用することによる、スチレン又は (メタ) アクリラートのようなエチレン性不飽和ポリマーの、制御された、又は「リビング」重合法を開示している。この方法では、異なる酸化状態の遷移金属 (例えば、 $\text{Cu}(\text{I})$ 及び $\text{Cu}(\text{II})$) のレドックス系の存在下で、 $\cdot \text{Cl}$ のようなラジカル原子を生成する開始剤を利用することにより、「リビング」又は制御ラジカル重合を提供する。

【0098】

具体的な開始剤は、ジクロロ-又はジブromoキシレン、p-トルエンスルホニルクロリド (P T S)、ヘキサキス(-クロロ-又は-ブromoメチル)ベンゼン、2-クロロ-又は2-ブromoプロピオン酸、2-クロロ-又は2-ブromoイソ酪酸、塩化又は臭化1-フェネチル、2-クロロ-又は2-ブromoプロピオン酸メチル又はエチル、エチル-2-ブromo-又はエチル-2-クロロイソブチラート、クロロ-又はブromoアセトニトリル、2-クロロ-又は2-ブromoプロピオニトリル、-ブromoベンズアセトニトリル及び-ブromo-ブチロラクトン (= 2-ブromoジヒドロ-2 (3H)-フラノン) よりなる群から選択される。

【0099】

本発明の方法において使用される酸化可能な遷移金属錯塩触媒中の遷移金属は、レドックス系の低酸化状態の酸化可能な錯イオンとして存在する。このようなレドックス系の好ましい例は、 $\text{Cu}^+ / \text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^0 / \text{Cu}^+$ 、 $\text{Fe}^0 / \text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ru}^{2+} / \text{Ru}^{3+}$ 、 $\text{Ru}^{3+} / \text{Ru}^{4+}$ 、 $\text{Os}^{2+} / \text{Os}^{3+}$ 、 $\text{V}^{n+} / \text{V}^{(n+1)+}$ 、 $\text{Cr}^{2+} / \text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Co}^+ / \text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+} / \text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^0 / \text{Ni}^+$ 、 $\text{Ni}^+ / \text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^0 / \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{4+}$ 又は $\text{Zn}^+ / \text{Zn}^{2+}$ のような、V (B)、VI (B)、VII (B)、VIII、I B 及び I I B 族の元素よりなる群から選択される。

【0100】

イオン電荷は、ヒドリドイオン (H^-) あるいは無機若しくは有機酸から誘導されるアニオン (例としては、ハロゲン化物、例えば、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 又は I^- ; BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 又は AsF_6^- 型のフルオロ錯体)、酸素酸、アルコラート若しくはアセチリドのアニオン、又はシクロペンタジエンのアニオンのような、遷移金属の錯体化学において一般に知られているアニオンリガンドと釣り合っている。

【0101】

酸素酸のアニオンは、例えば、硫酸、リン酸、過塩素酸、過臭素酸、過ヨウ素酸、アンチモン酸、ヒ酸、硝酸、炭酸イオン; ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、安息香酸、フェニル酢酸、モノ-、ジ-又はトリクロロ-又は-フルオロ酢酸のような $\text{C}_1 - \text{C}_8$ カルボン酸のアニオン; スルホン酸イオン、例えば、メチルスルホン酸、エチルスルホン酸、プロピルスルホン酸、ブチルスルホン酸、トリフルオロメチルスルホン酸イオン (トリフラー) 、非置換又は $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキル-、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルコキシ-若しくはハロ- (特に、フ

10

20

30

40

50

ルオロ -、クロロ - 又はブromo -) 置換フェニルスルホン酸イオン、又はベンジルスルホン酸イオン、例えば、トシラート、メシラート、ブロシラート (brosylate)、p - メトキシ - 又は p - エトキシフェニルスルホン酸、ペンタフルオロフェニルスルホン酸又は 2, 4, 6 - トリイソプロピルスルホン酸イオン；ホスホン酸イオン、例えば、メチルホスホン酸、エチルホスホン酸、プロピルホスホン酸、ブチルホスホン酸、フェニルホスホン酸、p - メチルフェニルホスホン酸又はベンジルホスホン酸イオン； $C_1 - C_8$ カルボン酸から誘導されるカルボン酸イオン、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、安息香酸、フェニル酢酸、モノ -、ジ - 又はトリクロロ - 又は - フルオロ酢酸イオン；更にはまた、直鎖状又は分岐状の $C_1 - C_{12}$ - アルコラート、例えば、メタノラート又はエタノラートのような $C_1 - C_{12}$ - アルコラートである。

10

【0102】

アニオン性リガンド及び中性リガンドはまた、錯カチオンの好ましい配位数以下、特に 4、5 又は 6 個存在することができる。追加の負電荷は、カチオン、特に Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 又は $(C_1 - C_4 \text{アルキル})_4N^+$ のような、一価のカチオンと釣り合っている。

【0103】

適切な中性リガンドは、遷移金属の錯体化学において一般に知られている無機又は有機の中性リガンドである。これらは、 σ -、 π -、 μ -、 δ - 型結合又はその任意の組合せにより、錯カチオンの好ましい配位数以下で金属イオンに配位する。適切な無機リガンドは、アコ (H_2O)、アミノ、窒素、一酸化炭素及びニトロシルよりなる群から選択される。適切な有機リガンドは、ホスフィン類 (例えば、 $(C_6H_5)_3P$ 、 $(i-C_3H_7)_3P$ 、 $(C_5H_9)_3P$ 又は $(C_6H_{11})_3P$)、ジ -、トリ -、テトラ - 及びヒドロキシアミン類 (エチレンジアミン、エチレンジアミンテトラアセタート (EDTA)、N, N - ジメチル - N', N' - ビス (2 - ジメチルアミノエチル) エチレンジアミン (Me_6TREN)、カテコール、N, N' - ジメチル - 1, 2 - ベンゼンジアミン、2 - (メチルアミノ) フェノール、3 - (メチルアミノ) - 2 - ブタノール又は N, N' - ビス (1, 1 - ジメチルエチル) - 1, 2 - エタンジアミンなど)、N, N, N', N'', N''' - ペンタメチルジエチルトリアミン (PMD-ETA)、 $C_1 - C_8$ - グリコール又はグリセリド (例えば、エチレン若しくはプロピレングリコール又はそれらの誘導体、例えば、ジ -、トリ - 若しくはテトラグリム)、及び単座又は二座の複素環 e^- 供与体リガンドよりなる群から選択される。

20

30

【0104】

複素環 e^- 供与体リガンドは、例えば、フラン、チオフェン、ピロール、ピリジン、ビスピリジン、ピコリルイミン、g - ピラン、g - チオピラン、フェナントリン、ピリミジン、ビスピリミジン、ピラジン、インドール、クマロン、チオナフテン、カルバゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、オキサゾール、チアゾール、ビスチアゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、キノリン、ビスキノリン、イソキノリン、ビスイソキノリン、アクリジン、クロメン、フェナジン、フェノキサジン、フェノチアジン、トリアジン、チアントレン、プリン、ビスイミダゾール及びビスオキサゾールよりなる群からの非置換又は置換ヘテロアレーンから誘導される。

40

【0105】

酸化可能な遷移金属錯体触媒は、そのリガンドから別々の予備反応工程において生成することができるか、あるいは好ましくはその遷移金属塩、例えば、 $Cu(I)Cl$ から、次に錯体触媒中に存在するリガンドに対応する化合物の添加により、例えば、エチレンジアミン、EDTA、 Me_6TREN 又は $PMD-ETA$ の添加により、錯化合物に変換して、その場で生成する。

【0106】

好ましいのは、工程 a 3) において、遷移金属錯塩中の酸化可能な遷移金属が、レドックス系の低酸化状態にある遷移金属錯イオンとして存在する組成物である。

【0107】

50

更に好ましいのは、遷移金属錯イオンが、 $\text{Cu(I)}/\text{Cu(II)}$ 系における Cu(I) 錯イオンである、組成物である。

【0108】

典型的には、遷移金属イオンの触媒有効量とは、モノマーの量に基づいて、 $0.001 \sim 20 \text{ mol\%}$ 、特に $0.001 \sim 2.0 \text{ mol\%}$ 、そしてとりわけ $0.01 \sim 1.0 \text{ mol\%}$ の量と規定される。

【0109】

開始剤成分は、使用されるモノマー、オリゴマー又はモノマー/オリゴマー混合物に基づいて、好ましくは $0.01 \sim 30 \text{ mol\%}$ の量で、更に好ましくは $0.1 \sim 10 \text{ mol\%}$ の量で、そして最も好ましくは $0.1 \sim 5 \text{ mol\%}$ の量で存在する。

10

【0110】

また、第1工程をアニオン重合(反応a4)として実施することができる。アニオン重合は知られており、そして例えば、Encyclopedia of Polymer Science and Technology, vol.2, 1964, 95-137に記載されている。

【0111】

アニオン重合は、例えば、適切な有機溶媒中で、重合開始剤として有機アルカリ金属化合物及び/又はアルカリ金属の存在下で、 $-100 \sim 150$ の温度で、窒素又はアルゴンのような不活性ガスの雰囲気下で行われる。

【0112】

重合開始剤の例は、リチウム、ナトリウム及びカリウムのようなアルカリ金属；及び/又はエチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、ブタジエニルリチウム、ブタジエニルナトリウム、リチウムピフェニリド、ナトリウムピフェニリド、リチウムジ-*tert*-ブチルピフェニリド、ナトリウムジ-*tert*-ブチルピフェニリド、リチウムナフタレニド、ナトリウムナフタレニド、リチウムトリフェニリド、ナトリウムトリフェニリド、 β -メチルスチレンナトリウムアニオンラジカル、 $1,1$ -ジフェニルヘキシルリチウム及び $1,1$ -ジフェニル- 3 -メチルペンチルリチウムのような有機アルカリ金属化合物を含む。

20

【0113】

重合は、典型的には溶媒中で行われる。溶媒は、例えば、*n*-ヘキサン及び*n*-ヘプタンのような脂肪族炭化水素；シクロヘキサン及びシクロペンタンのような脂環式炭化水素；ベンゼン及びトルエンのような芳香族炭化水素；ジエチルエーテルのような脂肪族エーテル；テトラヒドロフラン及びジオキサンのような環状エーテルなどである。

30

【0114】

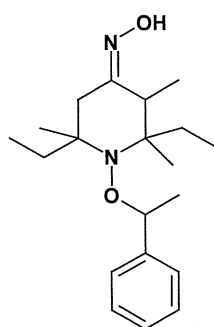
工程a1)の重合プロセスが一般に好ましい。

【0115】

非常に適切なプロセスは、重合工程a1)に、下記式：

【0116】

【化31】



40

【0117】

で示されるニトロキシルエーテルが使用されるものである。

【0118】

50

好ましくは、場合により使用される追加のエチレン性不飽和モノマーは、アクリル酸エステル、アクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリル酸エステル、メタクリルアミド、メタクリロニトリル及びスチレンよりなる群から選択される。

【0119】

アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルは、典型的には $C_1 - C_{18}$ アルキルエステルである。

【0120】

このような追加のモノマーは、好ましくは、ヒドロキシ官能基ビニル芳香族モノマー100部に基づいて、1～30部の量で使用される。

【0121】

最も好ましいのは、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヒドロキシエチル及びスチレンである。

【0122】

好ましくは、工程a1)のニトロキシルエーテル又は工程a2)のニトロキシラジカルは、モノマー又はモノマー混合物に基づいて、0.001～20mol%、更に好ましくは0.002～10mol%、そして最も好ましくは0.005～5mol%の量で存在する。

【0123】

好ましくは、ラジカル開始剤は、モノマー又はモノマー混合物に基づいて、0.001～20mol%の量で存在する。

【0124】

安定な遊離ニトロキシラジカルに対するフリーラジカル開始剤のモル比は、好ましくは20:1～1:2、更に好ましくは10:1～1:2である。

【0125】

ニトロキシルエーテルのO-X結合の切断は、超音波処理、化学線での照射又は加熱によって生じる。

【0126】

O-X結合の切断は、好ましくは加熱によって生じ、そして50～180の間、更に好ましくは90～150の温度で起こる。

【0127】

結果として、工程a1)、a2)又はa3)の重合温度は、90～150の間である。

【0128】

本重合反応は、好ましくは大気圧下で行われる。

【0129】

好ましくは、ヒドロキシ-ビニル芳香族オリゴマー、コオリゴマー、ポリマー又はコポリマーは、2000～30,000ダルトンの重量平均分子量を有する。

【0130】

好ましくは、ヒドロキシ-ビニル芳香族オリゴマー、コオリゴマー、ポリマー又はコポリマーは、1.1～1.8の間、特に1.1～1.6の間の分散度 M_w/M_n を有する。

【0131】

重合工程の終了後、反応混合物は、60未満の温度に、好ましくは室温に冷却することができる。このポリマーは、更に反応が起こることなく、この温度で貯蔵することができる。

【0132】

ラジカル重合プロセスは、バルクで、有機溶媒の存在下で、又は水の存在下で、あるいは有機溶媒と水との混合物中で行うことができる。追加の共溶媒又は界面活性剤(脂肪酸のグリコール類又はアンモニウム塩など)が存在してもよい。他の適切な共溶媒は、本明細書に後述される。

【0133】

10

20

30

40

50

有機溶媒が使用されるならば、適切な溶媒又は溶媒の混合物は、典型的には純粋なアルカン類（ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン）、芳香族炭化水素類（ベンゼン、トルエン、キシレン）、ハロゲン化炭化水素類（クロロベンゼン）、アルカノール類（メタノール、エタノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル）、エステル類（酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル又は酢酸ヘキシル）及びエーテル類（ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル）、アニソール、又はこれらの混合物である。

【 0 1 3 4 】

水溶液重合反応には、反応混合物が、モノマーの変換の間を通して、均質な単一相のままであることを確保する助けになるように、水混和性又は親水性の共溶媒を補足することができる。全ての重合反応が終了するまで、反応体又はポリマー生成物の沈降又は相分離を妨げる溶媒系を提供するのに、その水性溶媒が有効である限り、任意の水溶性又は水混和性の共溶媒を使用することができる。本発明において有用な例示的な共溶媒は、脂肪族アルコール類、グリコール類、エーテル類、グリコールエーテル類、ピロリジン類、N - アルキルピロリジノン類、N - アルキルピロリドン類、ポリエチレングリコール類、ポリプロピレングリコール類、アミド類、カルボン酸類及びそれらの塩類、エステル類、有機スルフィド類、スルホキシド類、スルホン類、アルコール誘導体、ヒドロキシエーテル誘導体（ブチルカルビトール又はセロソルブなど）、アミノアルコール類、ケトン類など、並びにこれらの誘導体及びこれらの混合物よりなる群から選択することができる。具体例は、メタノール、エタノール、プロパノール、ジオキサン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、ジプロピレングリコール、テトラヒドロフラン、及び他の水溶性又は水混和性物質、並びにこれらの混合物を含む。水と水溶性又は水混和性有機液体との混合物が、水性反応媒体として選択されるとき、共溶媒に対する水の重量比は、典型的には約 1 0 0 : 0 ~ 約 1 0 : 9 0 の範囲にある。

【 0 1 3 5 】

重合工程の終りに、反応混合物は、場合により、5 0 ~ 1 8 0 の間の温度で、フェノール、ヒドロキノン、カテコール、チオール及びヒドロキシルアミンのような水素供与体で、又は過酸で処理することにより、Macromol. Chem. Phys. 199, 583(1998)又はJP 200 0-026535に記載されているように末端ニトロキシル基を脱離することができる。

【 0 1 3 6 】

保護基 R_4 は、ハロシラン試薬との反応において工程 b) で脱離される。この型の反応は、概ね知られている。

【 0 1 3 7 】

本発明の具体的な実施態様において、工程 b) のハロシラン試薬は、 $R_{13}R_{14}R_{15}SiX$ （ここで、 R_{13} 、 R_{14} 及び R_{15} は、独立に、 $C_1 - C_8$ アルキル、クロロメチル、ビニル又はフェニルであり、そしてXは、Cl、Br又はIである）である。

【 0 1 3 8 】

1 つの好ましい実施態様において、XはIである。

【 0 1 3 9 】

この反応は通常、大気圧下で、1 0 ~ 1 5 0 、好ましくは3 0 ~ 1 0 0 の温度で行われる。

【 0 1 4 0 】

本発明の具体的な実施態様において、工程 b) のプロセスである、ハロシラン試薬との反応は、 $R_{13}R_{14}R_{15}SiCl$ （ここで、 R_{13} 、 R_{14} 及び R_{15} は、独立に、 $C_1 - C_8$ アルキル、クロロメチル、ビニル又はフェニルである）からのクロロシラン試薬を用いて、ハロゲン化物塩及び/又はチオールの存在下で行われる（ここで、ハロゲン化物塩は、アルカリ金属ハロゲン化物、アルカリ土類金属ハロゲン化物、ハロゲン化アンモニウム又はハロゲン化ホスホニウムよりなる群から選択される）。

【 0 1 4 1 】

例えば、ハロゲン化物塩は、臭化物又はヨウ化物塩である。

【 0 1 4 2 】

例えば、クロロシランに対するハロゲン化物塩のモル比は、1 : 50 ~ 2 : 1である。

【 0 1 4 3 】

本発明の1つの実施態様において、ヨードシラン試薬との反応は、J. Org. Chem., 44(8), 1247(1979)に記載されているように、クロロトリメチルシラン及びヨウ化ナトリウムを用いるヨードトリメチルシランのその場での (in situ) 生成により行われる。

【 0 1 4 4 】

本発明の別の具体的な実施態様において、モノマーは、4 - tert - ブトキシスチレン又は4 - ベンジルオキシスチレンであり、重合工程は、2, 6 - ジエチル - 2, 3, 6 - トリメチル - 1 - (1 - フェニルエトキシ) ピペリジン - 4 - オンオキシムを用いて、工程 a 1 により行われ、場合によりこのポリマーは、次にチオグリコール酸、チオグリコール酸 2 - エチルヘキシル又はチオサリチル酸で130 ~ 145 °Cの間の温度で処理される。脱保護工程 b) において、ハロシランは、クロロトリメチルシランであり、そしてハロゲン化物塩は、NaI、KI又はNaBrである。チオールは、チオグリコール酸又はチオグリコール酸 2 - エチルヘキシルである。脱保護は、好ましくは、2 - ブタノン、アセトニトリル又は酢酸エチルのような溶媒中で、20 ~ 80 °Cの温度で行われる。

【 0 1 4 5 】

本発明により調製される、低い分散度を有するヒドロキシ - ビニル芳香族ポリマーは、ネガ又はポジに作用するフォトレジストのためのバインダー物質として、特に有用である。しかしその主要な使用は、ポジ型フォトレジストにおいてである。このようなレジストの配合は、当業者には知られており、そして例えば、EP 813,113又はEP 488,748に記載されている。

【 0 1 4 6 】

結果として、本発明の更に別の態様は、上述されたプロセスにより入手可能なポリマーから調製される、配合フォトレジストである。

【 0 1 4 7 】

以下の実施例により、本発明を説明する。

【 0 1 4 8 】

2, 6 - ジエチル - 2, 3, 6 - トリメチル - 1 - (1 - フェニルエトキシ) ピペリジン - 4 - オンオキシムの調製 (WO 02/100831による化合物 (1))

DE 199 09 767 A1により調製された2, 6 - ジエチル - 2, 3, 6 - トリメチル - 1 - (1 - フェニルエトキシ) - 4 - オキソピペリジンを、10重量%のKOHを含むメタノールに溶解して、室温で5時間攪拌した。メタノールを留去して、残渣を水で洗浄し、真空中で乾燥させた。メタノール150ml中の2, 6 - ジエチル - 2, 3, 6 - トリメチル - 1 - (1 - フェニルエトキシ) - 4 - オキソピペリジン95.24g (0.3mol) 及び50%ヒドロキシルアミン水溶液29.7g (0.45mol) の溶液を、還流下で5時間攪拌した。この懸濁液を、次に - 8 °Cに冷却して濾過した。固体を冷 (-20 °C) メタノール100mlで洗浄して、乾燥させることにより、標題化合物64g (64.1%) を、白色微結晶粉末 (融点130 ~ 145 °C) として得た。C₂₀H₃₂N₂O₂ (332.49) 計算値 C 72.25%、H 9.70%、N 8.43% ; 実測値 72.19% C、9.54% H、8.43% N。

【 0 1 4 9 】

A) ポリマーの調製

実施例 A 1

4 - ベンジルオキシスチレン (10.5g、50.0mmol) 及び化合物 (1) (0.223g、0.667mmol) を、100mLシュレンク管に入れて脱気し、続いてArでパージした。この混合物を130 °Cに加熱して、Ar下で6時間攪拌した。この反応混合物を室温まで冷却して、CH₂Cl₂ (15mL) に溶解した。このポリマーを、MeOH (300mL) に沈殿させて、MeOHで洗浄した。沈殿を2回繰り返して、真空中で一晩乾燥した後、白色固体7.17gを得た。移動相としてテトラヒドロフラン (THF) を使用し、

ポリスチレン標準により校正したGPC分析によると、 $M_n=7723$, $M_w/M_n=1.19$. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 0.7-2.4 (br m), 4.9 (br s), 6.0-6.9 (br m), 6.9-7.6 (br m) を示した。

【0150】

実施例 A 2

4 - t - ブトキシスチレン (17.6 g、100 mmol) 及び化合物 (1) (0.555 g、1.67 mmol) を、100 mL シュレンク管に入れて脱気し、続いて Ar でパージした。この混合物を 130 に加熱して、Ar 下で 8 時間撹拌した。この反応混合物を室温まで冷却して、EtOAc (15 mL) に溶解した。このポリマーを、MeOH (150 mL) からの反復沈殿により精製した。真空で一晩乾燥した後に、白色固体 14.1 g を得た。移動相として THF を使用し、ポリスチレン標準により校正した GPC 分析によると、 $M_n=7970$, $M_w/M_n=1.10$. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 0.8-2.4 (br m), 6.1-7.2 (br m) を示した。

【0151】

実施例 A 3

4 - t - ブトキシスチレン (17.6 g、100 mmol)、化合物 (1) (0.55 g、1.67 mmol) 及び p - キシレン (2.48 g) を、50 mL 試験管に入れて脱気し、続いて N_2 でパージした。この混合物を 130 に加熱して、 N_2 下で 15 時間撹拌した。実施例 A 2 に記載されたのと同じ処理の後に、白色固体 12.6 g を得た。 $M_n = 8070$ 、 $M_w / M_n = 1.13$ 。

【0152】

実施例 A 4

4 - t - ブトキシスチレン (584 g、3.31 mol)、化合物 (1) (12.3 g、37.0 mmol) 及び酢酸ブチル (64.9 g) を、1 L フラスコに入れて、内部ガスを N_2 で置換した。この混合物を 125 ~ 135 に加熱して、 N_2 下で 24 時間撹拌した。MeOH からの沈殿の後に、白色固体 527 g を得た。 $M_n = 13140$ 、 $M_w / M_n = 1.11$ 。

【0153】

実施例 A 5

4 - t - ブトキシスチレン (17.7 g、101 mmol)、化合物 (1) (0.348 g、1.05 mmol) 及び酢酸ブチル (2.13 g) を、50 mL 試験管に入れて、内部ガスを N_2 で置換した。この混合物を 125 に加熱して、 N_2 下で 25 時間撹拌した。実施例 A 2 に記載されたのと同じ処理の後に、白色固体 15.4 g を得た。 $M_n = 14530$ 、 $M_w / M_n = 1.08$ 。

【0154】

実施例 A 6

4 - t - ブトキシスチレン (441 g、2.50 mol)、化合物 (1) (4.75 g、14.3 mmol) 及び酢酸ブチル (49 g) を、1 L の三つ口フラスコに入れて、内部ガスを N_2 で置換した。この混合物を 125 ~ 135 に加熱して、 N_2 下で 24 時間撹拌した。MeOH からの反復沈殿の後に、白色固体 493 g を得た。 $M_n = 21920$ 、 $M_w / M_n = 1.14$ 。

【0155】

実施例 A 7

4 - t - ブトキシスチレン (17.7 g、101 mmol)、化合物 (1) (0.475 g、1.43 mmol) 及び酢酸ブチル (1.98 g) を 50 mL 試験管に入れて、内部ガスを N_2 で置換した。この混合物を 130 に加熱して、 N_2 下で 24 時間撹拌した。室温に冷却後、4,4' - チオビス (6 - tert - ブチル - m - クレゾール) (2.05 g、5.71 mmol) を加えて、内部ガスを N_2 で置換した後に、反応混合物を 130 で 4 時間加熱した。実施例 A 2 に記載されたのと同じ処理の後に、白色固体 14.3 g を得た。 $M_n = 9120$ 、 $M_w / M_n = 1.09$ 。

【0156】

実施例 A 8

4 - t - ブトキシシチレン (17.7 g、101 mmol)、化合物 (1) (0.444 g、1.34 mmol) 及び酢酸ブチル (2.00 g) を、50 mL試験管に入れて、内部ガスを N_2 で置換した。この混合物を 130 に加熱して、 N_2 下で 29 時間撹拌した。室温に冷却した後、4, 4' - チオビス (6 - tert - ブチル - m - クレゾール) (0.96 g、2.68 mmol) 及び酢酸ブチル (2 mL) を加えて、内部ガスを N_2 で置換した後に、反応混合物を 130 で 4 時間加熱した。実施例 A 2 に記載されたのと同じ処理の後に、白色固体 15.8 g を得た。Mn = 10070、Mw / Mn = 1.10。

【 0157 】

実施例 A 9

4 - t - ブトキシシチレン (1.06 kg、6.00 mol)、化合物 (1) (25.0 g、75.2 mmol) 及び酢酸ブチル (118 g) を、2 L の三口フラスコに入れて、内部ガスを N_2 で置換した。この混合物を、125 ~ 135 に加熱して、 N_2 下で 24 時間撹拌した。室温に冷却した後、チオグリコール酸 (55.3 g、600 mmol) 及び酢酸ブチル (250 mL) を加えて、内部ガスを N_2 で置換した後に、反応混合物を 140 で 16 時間加熱した。MeOH からの反復沈殿の後に、白色固体 888 g を得た。Mn = 11140、Mw / Mn = 1.06。

【 0158 】

実施例 A 10

4 - t - ブトキシシチレン (17.6 g、100 mmol)、化合物 (1) (0.372 g、1.12 mmol) 及び酢酸ブチル (2.19 g) を、50 mL試験管に入れて、内部ガスを N_2 で置換した。この混合物を 130 に加熱して、 N_2 下で 24 時間撹拌した。この反応混合物 2.05 g 及びチオサリチル酸 (0.184 g、1.19 mmol) を、酢酸ブチル 2.0 mL に溶解した。この混合物を 130 で 15 時間加熱した。このポリマーを酢酸エチルに溶解して、 K_2CO_3 水溶液で洗浄した。濃縮後、このポリマーを 5 % MeOH 水溶液 (50 mL) から沈殿させた。淡黄色固体 1.39 g を回収した。Mn = 11440、Mw / Mn = 1.08。

【 0159 】

実施例 A 11

4 - t - ブトキシシチレン (17.7 g、101 mmol)、化合物 (1) (0.224 g、0.674 mmol) 及び酢酸ブチル (2.01 g) を、50 mL試験管に入れて、内部ガスを N_2 で置換した。この混合物を 130 に加熱して、 N_2 下で 29 時間撹拌した。室温に冷却した後、4, 4' - チオビス (6 - tert - ブチル - m - クレゾール) (0.49 g、1.37 mmol) 及び酢酸ブチル (2 mL) を加えて、内部ガスを N_2 で置換した後に、反応混合物を 130 で 4 時間加熱した。実施例 A 2 に記載されたのと同じ処理の後に、白色固体 15.5 g を得た。Mn = 17950、Mw / Mn = 1.13。

【 0160 】

実施例 A 12

4 - t - ブトキシシチレン (17.6 g、100 mmol)、化合物 (1) (0.172 g、0.517 mmol) 及び酢酸ブチル (1.97 g) を、50 mL試験管に入れて、内部ガスを N_2 で置換した。この混合物を 130 に加熱して、 N_2 下で 24 時間撹拌した。室温に冷却後、4, 4' - チオビス (6 - tert - ブチル - m - クレゾール) (0.74 g、2.06 mmol) を加えて、内部ガスを N_2 で置換した後に、反応混合物を 130 で 4 時間加熱した。実施例 A 2 に記載されたのと同じ処理の後に、白色固体 14.4 g を得た。Mn = 23080、Mw / Mn = 1.12。

【 0161 】

実施例 A 13

実施例 A 6 で調製したポリマー (142.9 g) 及びチオグリコール酸 2 - エチルヘキシル (14.6 g、71.3 mmol) を、500 mL フラスコに入れて、内部ガスを N_2 で置換した。この混合物を N_2 下で 130 で 20 時間加熱した。実施例 A 2 に記載されたのと同じ処理の後に、白色固体 138.9 g を得た。Mn = 23080、Mw / Mn = 1.

12。

【0162】

実施例 A 14

4 - t - ブトキシスチレン (17.6 g、100 mmol)、スチレン (1.85 g、17.8 mmol) 及び化合物 (1) (0.392 g、1.18 mmol) を、50 mL 試験管に入れて、内部ガスを N_2 で置換した。混合物を 130 に加熱して、 N_2 下で 8 時間撹拌した。実施例 A 2 に記載されたのと同じ処理の後に、白色固体 15.0 g を得た。Mn = 11300、Mw / Mn = 1.06。 1H NMR ($CDCl_3$): 0.8 - 2.4 (br m)、6.1 - 7.2 (br m)。このポリマーは、 1H - NMR により 4 - t - ブトキシスチレンとスチレンとのコポリマーとして同定され、そしてそのモル比は、90 : 10 であると推定された。

10

【0163】

実施例 A 15

実施例 A 14 で調製したポリマー (5.01 g)、チオグリコール酸 (0.240 g、2.61 mmol) 及び酢酸ブチル (3.0 mL) を、30 mL フラスコに入れて、内部ガスを N_2 で置換した。この混合物を N_2 下で 130 で 18.5 時間加熱した。MeOH (100 mL) 及び H_2O (10 mL) からの沈殿により、白色固体 4.53 g を得た。Mn = 11240、Mw / Mn = 1.07。

【0164】

B) 脱保護

20

実施例 B 1

実施例 A 1 で調製したポリ (4 - ベンジルオキシスチレン) 1.02 g、ヨウ化ナトリウム 1.52 g、クロロトリメチルシラン 1.3 mL 及びアセトニトリル 5.0 mL を、30 mL 丸底フラスコに入れた。80 で 3 時間加熱した後、チオ硫酸ナトリウム水溶液及び酢酸エチルを加えた。有機層を水と、次にブラインで洗浄し、続いて無水 $MgSO_4$ で乾燥させた。濃縮した後、生じた固体を MeOH 10 mL に溶解させて、 CH_2Cl_2 / ヘキサン (1 : 1、200 mL) 中で沈殿させ、続いてこの溶媒混合物で洗浄した。一晚真空で乾燥した後に、白色固体 0.58 g を得た。移動相として LiBr を含む DMF を使用し、ポリスチレン標準により校正した GPC 分析によると、Mn = 22744、Mw / Mn = 1.25 を示した。 1H NMR は、ベンジルのプロトンの消失を示した。ポリマーの 248 nm の透過率は、0.1 g/L 濃度で EtOH 中で 70 % であった (セル長 : 1 cm)。 1H NMR ($DMSO-d_6$): 0.6-2.0 (br m, 3H), 5.9-6.8 (br m, 4H), 9.0 (br s, 1H)。

30

【0165】

実施例 B 2

実施例 A 3 で調製したポリ (4 - t - ブトキシスチレン) 1.00 g 及びアセトニトリル 10.0 mL を、30 mL の三つ口フラスコに入れた。この溶液に、NaI (0.79 g、5.3 mmol) 及びクロロトリメチルシラン (0.54 g、5.0 mmol) を室温に加えた。混合物を還流下で 3 時間撹拌した。10 % チオ硫酸ナトリウム水溶液 (15 mL) を添加した後、ポリマーを酢酸エチル (25 mL) で抽出した。この酢酸エチル層を水及びブラインで洗浄し、続いて無水 Na_2SO_4 で乾燥させた。濃縮の後に、白色固体 0.72 g を得た。Mn = 7240、Mw / Mn = 1.20。

40

【0166】

実施例 B 3

実施例 A 7 で調製したポリ (4 - t - ブトキシスチレン) 1.00 g を、アセトニトリル 3.0 mL 及び酢酸エチル 3.0 mL に溶解した。この溶液に、NaI (1.04 g、7.0 mmol) 及びクロロトリメチルシラン (0.79 g、7.4 mmol) を室温に加えた。混合物を室温で 18 時間撹拌した。実施例 B 2 に記載されたのと同じ処理の後に、白色固体 0.67 g を得た。Mn = 8440、Mw / Mn = 1.15。

【0167】

実施例 B 4

50

実施例 A 8 で調製したポリ (4 - t - ブトキシスチレン) 1 . 0 0 g を、アセトニトリル 1 0 . 0 mL に溶解した。この溶液に、NaI (1 . 0 6 g、7 . 1 mmol) 及びクロロトリメチルシラン (0 . 7 6 g、7 . 0 mmol) を室温で加えた。混合物を室温で 1 8 時間撹拌した。実施例 B 2 に記載されたのと同じ処理の後に、白色固体 0 . 7 4 g を得た。Mn = 9 7 2 0、Mw / Mn = 1 . 1 1。

【 0 1 6 8 】

実施例 B 5

実施例 A 9 で調製したポリ (4 - t - ブトキシスチレン) 7 3 7 g、並びに NaI 7 7 4 g (5 . 1 6 mol) 及び酢酸エチル 5 . 2 L を、2 0 L のセパラブルフラスコに入れた。この溶液に、クロロトリメチルシラン (5 6 1 g、5 . 1 6 mol) を、室温で滴下して加えた。混合物を室温で 2 . 5 時間撹拌した。1 0 % アスコルビン酸水溶液を加えて、有機層を 1 0 % アスコルビン酸水溶液、水及びブラインで繰り返し洗浄し、続いて無水 Na₂SO₄ で乾燥させた。濃縮後、残渣を MeOH に溶解して、水からの沈殿により、白色固体 5 1 7 g を得た。Mn = 9 9 5 0、Mw / Mn = 1 . 0 6。このポリマーは、2 4 8 nm で 7 5 % の透過率を示した (EtOH 中 0 . 1 g/L、1 cm セル)。

【 0 1 6 9 】

実施例 B 6

実施例 A 4 で調製したポリ (4 - t - ブトキシスチレン) 4 5 0 g、並びに NaI 4 5 0 g (3 . 0 0 mol) 及び酢酸エチル 1 . 4 L を、5 L のセパラブルフラスコに入れた。この溶液に、クロロトリメチルシラン (3 3 3 g、3 . 0 7 mol) を、室温で滴下して加えた。混合物を室温で 2 . 5 時間撹拌した。実施例 B 5 に記載されたのと同じ処理の後に、白色固体 3 6 3 g を得た。Mn = 1 1 7 0 0、Mw / Mn = 1 . 1 6。

【 0 1 7 0 】

実施例 B 7

実施例 A 1 0 で調製したポリ (4 - t - ブトキシスチレン) 1 . 0 0 g を、アセトニトリル 3 . 0 mL 及び酢酸エチル 3 . 0 mL に溶解した。この溶液に、NaI (1 . 0 5 g、7 . 0 mmol) 及びクロロトリメチルシラン (0 . 9 0 mL、7 . 1 mmol) を室温で加えた。混合物を室温で 1 5 時間撹拌した。実施例 B 2 に記載されたのと同じ処理の後に、白色固体 0 . 7 1 g を得た。Mn = 9 9 6 0、Mw / Mn = 1 . 0 9。

【 0 1 7 1 】

実施例 B 8

実施例 A 1 1 で調製したポリ (4 - t - ブトキシスチレン) 1 . 0 0 g を、アセトニトリル 1 0 . 0 mL に溶解した。この溶液に、NaI (1 . 0 6 g、7 . 1 mmol) 及びクロロトリメチルシラン (0 . 8 2 g、7 . 5 mmol) を室温で加えた。混合物を室温で 1 9 . 5 時間撹拌した。実施例 B 2 に記載されたのと同じ処理の後に、白色固体 0 . 7 3 g を得た。Mn = 1 5 8 9 0、Mw / Mn = 1 . 1 5。

【 0 1 7 2 】

実施例 B 9

実施例 A 1 2 で調製したポリ (4 - t - ブトキシスチレン) 1 . 0 0 g を、アセトニトリル 3 . 0 mL 及び酢酸エチル 3 . 0 mL に溶解した。この溶液に、NaI (1 . 0 5 g、7 . 0 mmol) 及びクロロトリメチルシラン (0 . 7 9 g、7 . 3 mmol) を室温で加えた。混合物を室温で 1 8 時間撹拌した。実施例 B 2 に記載されたのと同じ処理の後に、白色固体 0 . 6 8 g を得た。Mn = 2 1 6 6 0、Mw / Mn = 1 . 2 0。

【 0 1 7 3 】

実施例 B 1 0

実施例 A 6 で調製したポリ (4 - t - ブトキシスチレン) 1 . 0 0 g を、2 - ブタノン 6 . 0 mL に溶解した。この溶液に、NaI (0 . 0 9 0 g、0 . 6 0 mmol) 及びクロロトリメチルシラン (0 . 6 5 g、6 . 0 mmol) を室温で加えた。混合物を 5 0 °C で 1 8 時間撹拌し、次に MeOH を加えた。H₂O からの沈殿により、白色固体 0 . 5 9 g を得た。Mn = 2 0 2 2 0、Mw / Mn = 1 . 1 6。

【 0 1 7 4 】

実施例 B 1 1

実施例 A 6 で調製したポリ (4 - t - ブトキシスチレン) 1 . 0 2 g を、 2 - ブタノン 3 . 0 mL に溶解した。この溶液に、 Na I (0 . 0 9 8 g、 0 . 6 5 mmol)、チオグリコール酸 2 - エチルヘキシル (0 . 1 5 mL、 0 . 7 2 mmol) 及び次にクロロトリメチルシラン (0 . 8 0 mL、 6 . 3 mmol) を、室温で加えた。混合物を 8 0 で 3 . 5 時間撹拌した。実施例 B 1 0 に記載されたのと同じ処理の後に、白色固体 0 . 6 2 g を得た。M n = 1 9 3 5 0、M w / M n = 1 . 1 4。

【 0 1 7 5 】

実施例 B 1 2

実施例 A 6 で調製したポリ (4 - t - ブトキシスチレン) 1 . 0 0 g を、 2 - ブタノン 6 . 0 mL に溶解した。この溶液に、 K B r (0 . 7 3 g、 6 . 1 mmol)、チオグリコール酸 2 - エチルヘキシル (1 . 3 0 mL、 6 . 2 0 mmol) 及び次にクロロトリメチルシラン (0 . 6 8 mL、 6 . 2 mmol) を、室温で加えた。混合物を 5 0 で 3 . 5 時間撹拌した。実施例 B 1 0 に記載されたのと同じ処理の後に、白色固体 0 . 6 5 g を得た。M n = 1 9 3 0 0、M w / M n = 1 . 1 3。

【 0 1 7 6 】

実施例 B 1 3

実施例 A 6 で調製したポリ (4 - t - ブトキシスチレン) 1 . 0 3 g を、 2 - ブタノン 6 . 0 mL に溶解した。この溶液に、 Na C l (0 . 3 6 g、 6 . 1 mmol) 及びクロロトリメチルシラン (0 . 8 0 mL、 6 . 3 mmol) を室温で加えた。混合物を 8 0 で 2 0 時間撹拌した。実施例 B 1 0 に記載されたのと同じ処理の後に、白色固体 0 . 6 1 g を得た。M n = 1 9 2 9 0、M w / M n = 1 . 1 7。

【 0 1 7 7 】

実施例 B 1 4

実施例 A 6 で調製したポリ (4 - t - ブトキシスチレン) 1 . 0 3 g を、 2 - ブタノン 6 . 0 mL に溶解した。この溶液に、チオグリコール酸 2 - エチルヘキシル (1 . 3 0 mL、 6 . 2 0 mmol) 及びクロロトリメチルシラン (0 . 6 7 g、 6 . 2 mmol) を室温で加えた。混合物を 5 0 で 6 . 5 時間撹拌し、次に Me O H を加えた。ヘキサンからの沈殿の後に、白色固体 0 . 3 4 g を得た。M n = 1 9 4 6 0、M w / M n = 1 . 1 3。

【 0 1 7 8 】

実施例 B 1 5

実施例 A 1 3 で調製したポリ (4 - t - ブトキシスチレン) 1 0 . 0 g を、 2 - ブタノン 3 0 . 0 mL に溶解した。この溶液に、 Na I (0 . 9 0 g、 6 . 0 0 mmol) 及びクロロトリメチルシラン (7 . 6 0 mL、 5 9 . 9 mmol) を室温で加えた。混合物を 8 0 で 3 . 5 時間撹拌し、次に Me O H を加えた。H₂O からの沈殿の後に、白色固体 6 . 4 1 g を得た。M n = 1 9 0 7 0、M w / M n = 1 . 1 3。

【 0 1 7 9 】

実施例 B 1 6

実施例 A 1 5 で調製したポリマー (1 . 0 8 g) を、酢酸エチル (7 . 0 mL) に溶解した。この溶液に、 Na I (1 . 0 6 g、 6 . 9 8 mmol) 及びクロロトリメチルシラン (1 . 0 1 g、 9 . 2 9 mmol) を室温で加えた。混合物を 4 時間撹拌した。1 0 % アスコルビン酸水溶液を添加した後、ポリマーを酢酸エチルで抽出した。この酢酸エチル層を水及びブラインで洗浄し、続いて無水 Na₂ S O₄ で乾燥させた。濃縮の後に、黄色固体 0 . 8 6 g を得た。M n = 1 0 3 6 0、M w / M n = 1 . 0 7。¹H NMR (DMSO-d₆): 0.7-2.2 (br m), 5.9-6.8 (br m), 6.8-7.3 (br m), 8.7-9.1 (br s)。

フロントページの続き

(72)発明者 クラマー, アンドレアス

スイス国、ツェーハー - 3 2 8 0 マイリース、リュ・オスカル - パテ 4 5

審査官 川上 智昭

(56)参考文献 特開 2 0 0 2 - 2 3 4 9 1 0 (J P , A)

特開平 0 6 - 0 6 5 3 2 5 (J P , A)

特開 2 0 0 0 - 0 2 6 5 3 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08F12/00, C08F112/00, C08F212/00,

G03F7/039