

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5756027号
(P5756027)

(45) 発行日 平成27年7月29日(2015.7.29)

(24) 登録日 平成27年6月5日(2015.6.5)

(51) Int.Cl. F 1
C O 8 F 2/38 (2006.01) C O 8 F 2/38

請求項の数 11 (全 77 頁)

(21) 出願番号	特願2011-546530 (P2011-546530)	(73) 特許権者	590003283
(86) (22) 出願日	平成22年1月22日 (2010.1.22)		コモンウェルス サイエンティフィック アンド インダストリアル リサーチ オ ーガナイゼーション
(65) 公表番号	特表2012-515809 (P2012-515809A)		オーストラリア国 3169 クレイトン サウス ロックト バッグ 10
(43) 公表日	平成24年7月12日 (2012.7.12)	(74) 代理人	110001243
(86) 国際出願番号	PCT/AU2010/000065		特許業務法人 谷・阿部特許事務所
(87) 国際公開番号	W02010/083569	(72) 発明者	エツィオ リッツアルド
(87) 国際公開日	平成22年7月29日 (2010.7.29)		オーストラリア 3150 ビクトリア ホイーラーズ ヒル アレックス アベニ ュー 26
審査請求日	平成25年1月11日 (2013.1.11)		
(31) 優先権主張番号	2009900271		
(32) 優先日	平成21年1月23日 (2009.1.23)		
(33) 優先権主張国	オーストラリア (AU)		

最終頁に続く

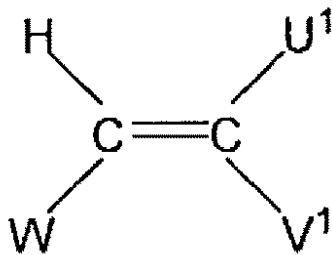
(54) 【発明の名称】 RAFT重合

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリマーの調製方法であって、式(IV)の1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマ

【化1】



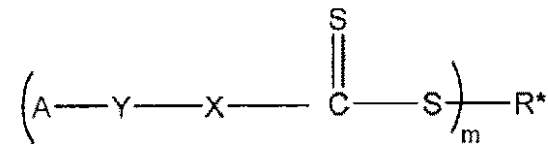
(IV)

[式中、Wは、Hであるか、またはV¹と一緒にラクトン、無水物もしくはイミド環を形成し、U¹は、H、C₁~C₄アルキル、CO₂R¹およびハロゲンから選択され、V¹は、Wと一緒にラクトン、無水物もしくはイミド環を形成するか、または任意選択により置換されているアリール、アルケニル、CO₂H、CO₂R¹、COR¹、CN、CONH₂、CONHR¹、CONR¹₂、PO(OR¹)₂、PO(R¹)₂、PO(OH)R¹、

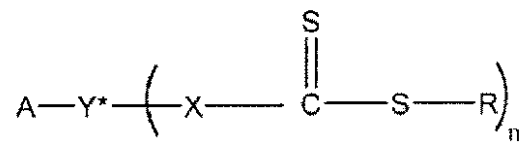
PO(OH)₂、SO(OR¹)、SO₂(OR¹)、SOR¹およびSO₂R¹から選択され、前記または各R¹は、独立に、任意選択により置換されているアルキル、任意選択により置換されているアルケニル、任意選択により置換されているアルキニル、任意選択により置換されているアリール、任意選択により置換されているヘテロアリール、任意選択により置換されているカルボシクリル、任意選択により置換されているヘテロシクリル、任意選択により置換されているアリールアルキル、任意選択により置換されているヘテロアリールアルキル、任意選択により置換されているアルキルアリール、任意選択により置換されているアルキルヘテロアリール、および任意選択により置換されているポリマー鎖から選択される]を、

式(V)または(VI)のRAFT剤であるルイス付加物

10



(V)



(VI)

[式中、Yはルイス塩基部分であり、Y^{*}は、(n+1)価のルイス塩基部分であり、XはOまたはNR¹であり、R¹は、前記Yおよび前記Nと一緒に非芳香族複素環を形成し、またはR¹は、独立に、任意選択により置換されているアルキル、任意選択により置換されているアルケニル、任意選択により置換されているアルキニル、任意選択により置換されているアリール、任意選択により置換されているヘテロアリール、任意選択により置換されているカルボシクリル、任意選択により置換されているヘテロシクリル、任意選択により置換されているアリールアルキル、任意選択により置換されているヘテロアリールアルキル、任意選択により置換されているアルキルアリール、任意選択により置換されているアルキルヘテロアリール、および任意選択により置換されているポリマー鎖から選択され、mは1以上の整数であり、nは2以上の整数であり、Aは、YまたはY^{*}と連結してそれぞれの付加物を形成するルイス酸部分であり、R^{*}は、m価のラジカル脱離基であり、これは式(IV)の1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーのフリーラジカル重合を開始するR^{*}・をもたらす、Rはフリーラジカル脱離基であり、これは式(IV)の1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーのフリーラジカル重合を開始するR・をもたらす]

20

30

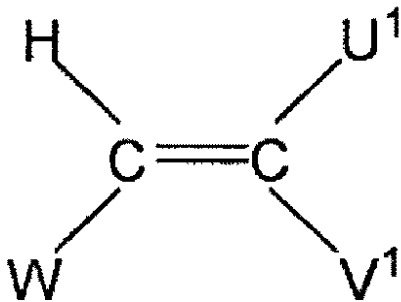
の制御下で重合するステップを含むことを特徴とする、ポリマーの調製方法。

【請求項2】

ポリマーの調製方法であって、

(i) 式(IV)の1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマー

【化3】

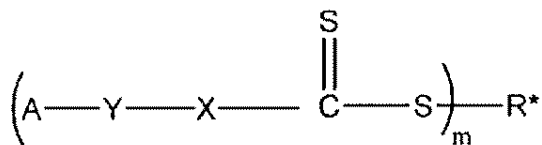


(IV)

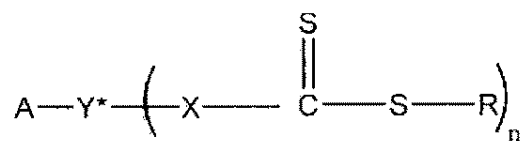
[式中、Wは、Hであるか、またはV¹と一緒にラクトン、無水物もしくはイミド環を形成し、U¹は、H、C₁~C₄アルキル、CO₂R¹およびハロゲンから選択され、V¹は、Wと一緒にラクトン、無水物もしくはイミド環を形成するか、または任意選択により置換されているアリール、アルケニル、CO₂H、CO₂R¹、COR¹、CN、CONH₂、CONHR¹、CONR¹₂、PO(OR¹)₂、PO(R¹)₂、PO(OH)R¹、PO(OH)₂、SO(OR¹)、SO₂(OR¹)、SOR¹およびSO₂R¹から選択され、前記または各R¹は、独立に、任意選択により置換されているアルキル、任意選択により置換されているアルケニル、任意選択により置換されているアルキニル、任意選択により置換されているアリール、任意選択により置換されているヘテロアリール、任意選択により置換されているカルボシクリル、任意選択により置換されているヘテロシクリル、任意選択により置換されているアリールアルキル、任意選択により置換されているヘテロアリールアルキル、任意選択により置換されているアルキルアリール、任意選択により置換されているアルキルヘテロアリール、および任意選択により置換されているポリマー鎖から選択される] を、

式(V)または(VI)のRAFT剤であるルイス付加物

【化4】



(V)



(VI)

[式中、Yはルイス塩基部分であり、Y*は、(n+1)価のルイス塩基部分であり、XはOまたはNR¹であり、R¹は、先に定義の通りであるか、または前記Yおよび前記Nと一緒に非芳香族複素環を形成し、mは1以上の整数であり、nは2以上の整数であり、Aは、YまたはY*と連結してそれぞれの付加物を形成するルイス酸部分であり、R*は、m価のラジカル脱離基であり、これは式(IV)の1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーのフリーラジカル重合を開始するR*・をもたらし、Rはフリーラジカル脱離基であり、これは式(IV)の1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーのフリーラジカル重合を開始するR・をもたらし]

の制御下で重合して、マクロRAFT剤であるルイス付加物を形成するステップと、

(ii) こうして形成されたマクロRAFT剤であるルイス付加物のYまたはY*からAを解離することによって、式(II)または(III)のマクロRAFT剤を形成するステップと、

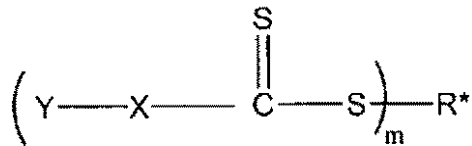
10

20

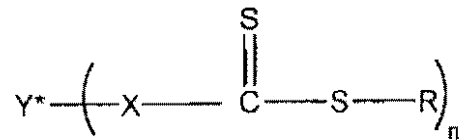
30

40

【化5】



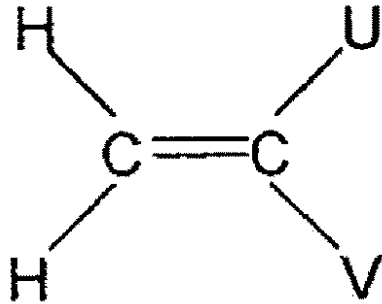
(II)



(III)

(iii) 式(I)の1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマー

【化6】



(I)

[式中、Uは、H、C₁~C₄アルキルまたはハロゲンから選択され、Vは、ハロゲンもしくはO-Gの形態であり、Gは、-C(O)R¹および-R¹から選択され、またはVは、NGG^aの形態であり、Gは先に定義の通りであり、G^aは、HおよびR¹から選択され、もしくはGおよびG^aは、Nと一緒になって複素環を形成し、またはVは、CH₂G^bの形態であり、G^bは、H、R¹、OH、OR¹、NR¹₂、PR¹₂、P(O)R¹₂、P(OR¹)₂、SR¹、SOR¹およびSO₂R¹から選択され、前記または各R¹は、独立に、任意選択により置換されているアルキル、任意選択により置換されているアルケニル、任意選択により置換されているアルキニル、任意選択により置換されているアリール、任意選択により置換されているヘテロアリール、任意選択により置換されているカルボシクリル、任意選択により置換されているヘテロシクリル、任意選択により置換されているアリールアルキル、任意選択により置換されているヘテロアリールアルキル、任意選択により置換されているアルキルアリール、任意選択により置換されているアルキルヘテロアリール、および任意選択により置換されているポリマー鎖から選択される] を、

ステップ(ii)で形成された式(II)または(III)のマクロRAFT剤の制御下

で重合するステップとを含むことを特徴とする、ポリマーの調製方法。

【請求項3】

式(V)および(VI)において、Rは、任意選択により置換されているアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、アシル、カルボシクリル、ヘテロシクリル、ヘテロアリール、アルキルチオ、アルケニルチオ、アルキニルチオ、アリールチオ、アシルチオ、カルボシクリルチオ、ヘテロシクリルチオ、ヘテロアリールチオ、アルキルアルケニル、アルキルアルキニル、アルキルアリール、アルキルアシル、アルキルカルボシクリル、アルキルヘテロシクリル、アルキルヘテロアリール、アルキルオキシアルキル、アルケニルオキシアルキル、アルキニルオキシアルキル、アリールオキシアルキル、アルキルアシル

10

20

30

40

50

オキシ、アルキルカルボシクリルオキシ、アルキルヘテロシクリルオキシ、アルキルヘテロアリアルオキシ、アルキルチオアルキル、アルケニルチオアルキル、アルキニルチオアルキル、アリールチオアルキル、アルキルアシルチオ、アルキルカルボシクリルチオ、アルキルヘテロシクリルチオ、アルキルヘテロアリアルチオ、アルキルアルケニルアルキル、アルキルアルキニルアルキル、アルキルアリールアルキル、アルキルアシルアルキル、アリールアルキルアリール、アリールアルケニルアリール、アリールアルキニルアリール、アリールアシルアリール、アリールアシル、アリールカルボシクリル、アリールヘテロシクリル、アリールヘテロアリアル、アルケニルオキシアリール、アルキニルオキシアリール、アリールオキシアリール、アルキルチオアリール、アルケニルチオアリール、アルキニルチオアリール、アリールチオアリール、アリールアシルチオ、アリールカルボシクリルチオ、アリールヘテロシクリルチオ、アリールヘテロアリアルチオ、および任意選択により置換されているポリマー鎖から選択され、 R^* の場合には、 m 価の形態の任意選択により置換されているこれらのものから選択されることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の方法。

10

【請求項 4】

前記式 (I) の 1 つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーは、ビニルエーテル、ビニルアルカノエート、ハロゲン化ビニル、N - ビニルアミド、N - ビニルラクタム、N - ビニルヘテロ芳香族、リン酸ビニル、アリルまたはジアリルモノマー、ならびにその組合せから選択されることを特徴とする、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 5】

20

前記ルイス塩基部分 Y または Y^* は、任意選択により置換されているヘテロアリールおよび任意選択により置換されているアリール - Q から選択され、 $Q = NR^1R^1$ 、 SR^1 、 PR^1R^1 および SeR^1 であり、前記または各 R^1 は、独立に、任意選択により置換されているアルキル、任意選択により置換されているアルケニル、任意選択により置換されているアルキニル、任意選択により置換されているアリール、任意選択により置換されているヘテロアリール、任意選択により置換されているカルボシクリル、任意選択により置換されているヘテロシクリル、任意選択により置換されているアリールアルキル、任意選択により置換されているヘテロアリールアルキル、任意選択により置換されているアルキルアリール、任意選択により置換されているアルキルヘテロアリール、および任意選択により置換されているポリマー鎖から選択されることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の方法。

30

【請求項 6】

前記ルイス塩基部分 Y または Y^* は、ルイス塩基性 N 原子を含むことを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 7】

前記ルイス塩基性 N 原子は、X 基の O または N 原子から 4 原子以下離れていることを特徴とする、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記式 (IV) の 1 つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーは、アクリレート、メタクリレート、スチレン類、ビニル芳香族およびヘテロ芳香族、共役ジエン、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、無水マレイン酸およびマレイミド、ビニルスルホン、ビニルスルホキシド、ホスフィン酸ビニル、ホスホン酸ビニル、ならびにその組合せから選択されることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の方法。

40

【請求項 9】

前記 A は、H、金属塩および金属アルカノエートから選択されることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 10】

前記ステップ (ii) の A は、前記のようにして形成されたマクロRAFT 剤であるルイス付加物を、無機塩基およびアミン塩基から選択される置換性ルイス塩基と接触させる

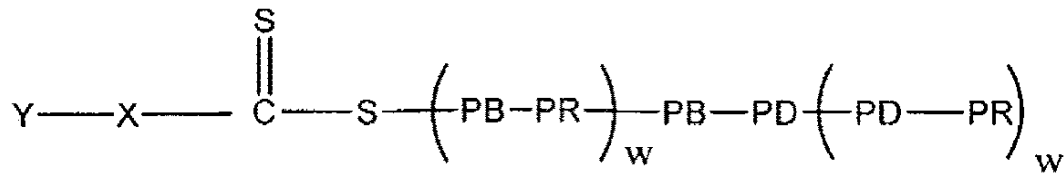
50

ことによって、YまたはY^{*}から解離されることを特徴とする、請求項2に記載の方法。

【請求項11】

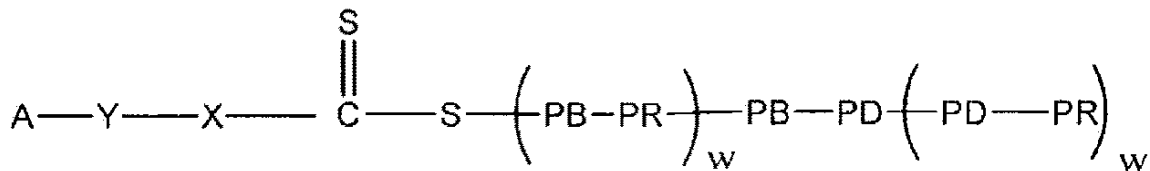
式(VIIa)または(VIIIa)の部分を含むポリマーであって、

【化7】



(VIIa)

10



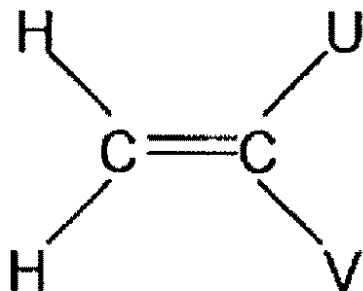
(VIIIa)

20

式中、Yは、ルイス塩基部分であり、XはOまたはNR¹であり、R¹は、前記Yおよび前記Nと一緒に非芳香族複素環を形成し、またはR¹は、独立に、任意選択により置換されているアルキル、任意選択により置換されているアルケニル、任意選択により置換されているアルキニル、任意選択により置換されているアリール、任意選択により置換されているヘテロアリール、任意選択により置換されているカルボシクリル、任意選択により置換されているヘテロシクリル、任意選択により置換されているアリールアルキル、任意選択により置換されているヘテロアリールアルキル、任意選択により置換されているアルキルアリール、任意選択により置換されているアルキルヘテロアリール、および任意選択により置換されているポリマー鎖から選択され、Aは、Yと連結してルイス付加物を形成するルイス酸部分であり、PBは、式(I)の1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーの重合した残基であり、PDは、式(IV)の1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーの重合した残基であり、PRは、式(I)の1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーおよび式(IV)の1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーから形成されたモノマー混合物の重合した残基であり、各wは、独立に0または1であり、

30

【化8】



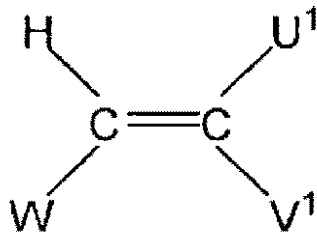
(I)

40

Uは、H、C₁~C₄アルキルまたはハロゲンから選択され、Vは、ハロゲンもしくはO-Gの形態であり、Gは、-C(O)R¹および-R¹から選択され、またはVは、NGG^aの形態であり、Gは先に定義の通りであり、G^aは、HおよびR¹から選択され、もしくは

50

GおよびG^aは、Nと一緒になって複素環を形成し、またはVは、CH₂G^bの形態であり、G^bは、H、R¹、OH、OR¹、NR¹₂、PR¹₂、P(O)R¹₂、P(OR¹)₂、SR¹、SOR¹およびSO₂R¹から選択され、前記または各R¹は、先に定義の通りであり、【化9】



(IV)

10

式中、Wは、Hであるか、またはV¹と一緒になってラクトン、無水物もしくはイミド環を形成し、U¹は、H、C₁~C₄アルキル、CO₂R¹およびハロゲンから選択され、V¹は、Wと一緒になってラクトン、無水物もしくはイミド環を形成するか、または任意選択により置換されているアリール、アルケニル、CO₂H、CO₂R¹、COR¹、CN、CONH₂、CONHR¹、CONR¹₂、PO(OR¹)₂、PO(R¹)₂、PO(OH)R¹、PO(OH)₂、SO(OR¹)、SO₂(OR¹)、SOR¹およびSO₂R¹から選択され、前記または各R¹は先に定義の通りであることを特徴とするポリマー。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般にRAFT重合に関する。より具体的には、本発明は、RAFT重合によってポリマーを調製する方法、該方法によって調製されたポリマー、ブロックコポリマー、ならびにRAFT剤およびその前駆体に関する。

【背景技術】

【0002】

可逆的付加開裂連鎖移動(RAFT)重合は、リビング重合に関連する特徴を示す重合技術である(例えば、特許文献1参照)。リビング重合は、一般に、当技術分野では不可逆的な連鎖の停止が実質的に存在しない連鎖重合の形態とみなされる。リビング重合の重要な特徴は、重合を支持するモノマーおよび反応条件が提供される間、ポリマー鎖が成長し続けることである。RAFT重合によって調製されたポリマーは、有利には、十分に定義された分子構造、所定の分子量、および狭い分子量分布または低い多分散性を示すことができる。

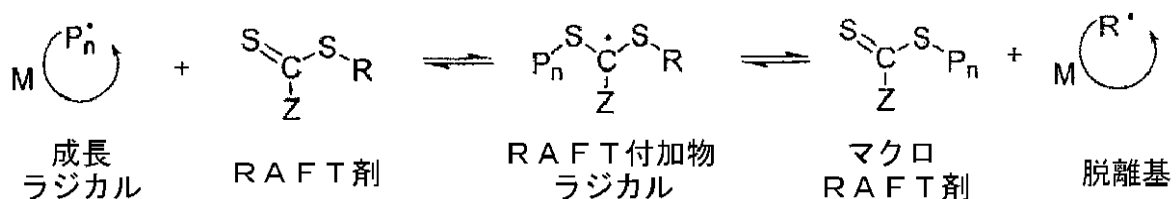
30

【0003】

RAFT重合は、以下のスキーム1に単純化して例示する機構に従って、RAFT剤の制御下で進行すると考えられる。

【0004】

【化1】



40

【0005】

スキーム1: RAFT重合に提案される機構(式中、Mはモノマーを表し、P_nは重合したモノマーを表し、ZおよびRは以下に定義の通りである)。

50

【 0 0 0 6 】

スキーム 1 に関して、R は、使用される重合条件下でフリーラジカル脱離基として機能し、さらにはフリーラジカル脱離基として重合を再開する能力を保持する基を表す。Z は、重合が過度に遅延する程度まで R A F T 付加物ラジカルの開裂速度を減速することなく、フリーラジカル付加に対する R A F T 剤の C = S 部分の適切な反応性を伝えるように機能する基を表す。所与の薬剤に対してこのように機能する R および Z の両方の能力は、重合するモノマーの性質および重合条件によって影響を受けることが知られている。

【 0 0 0 7 】

実際、所与の重合反応において使用するための R A F T 剤の R および Z 基は、一般に、重合するモノマーの種類を考慮して選択される。例えば当技術分野では、ジチオカルバミン酸エステルおよびキサントゲン酸エステル R A F T 剤をもたらす Z 基は、一般に、相対的に不安定な成長ラジカルを生成するモノマー（すなわち、酢酸ビニル、N - ビニルピロリドンおよび N - ビニルカルバゾールなどの低活性化モノマー）の重合を制御するのに使用することができ、ジチオエステルおよびトリチオカーボネート R A F T 剤を形成する Z 基は、一般に、相対的に安定な成長ラジカルを生成するモノマー（すなわち、メタクリレートエステルおよびスチレンなどの高活性化モノマー）の重合を制御するのに使用できることが知られている。換言すれば、所与の R A F T 剤は、一般に、低活性化および高活性化モノマーの両方（すなわち、著しく異なる反応性を有するモノマー、例えばスチレンおよび酢酸ビニル）の重合の制御に使用するには適していないことになる。

【 0 0 0 8 】

前述のことから、制限された環境下で、R A F T 剤は、低活性化および高活性化モノマーの混合物を重合するために使用されることになる。その場合、選択されたモノマーの反応性およびモル比が適切ならば、低活性化および高活性化モノマーの重合した残基を含む統計的（またはランダム）コポリマーを調製するために R A F T 剤が使用され得ることを当業者は理解されよう。現在までに、R A F T 重合による低活性化および高活性化モノマー由来のブロックコポリマー（例えば、酢酸ビニル - アクリレートブロックコポリマー）の調製が困難であると証明されていることは、このことの 1 つの実験的な結論であることも当業者は理解されよう。

【 0 0 0 9 】

Z = F である R A F T 剤が開示されていることにも留意されたい（例えば、特許文献 2 参照）。この種の R A F T 剤は、異なる反応性を有するモノマーを重合する潜在能力を有するとされている。しかし、かかる R A F T 剤は、一般に合成が困難であり、特定の重合条件下では不安定になるおそれがあり、それらの有効性はまだ証明されていない。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 0 】

【 特許文献 1 】 国際公開第 9 8 / 0 1 4 7 8 号パンフレット

【 特許文献 2 】 国際公開第 2 0 0 6 / 1 2 2 3 4 4 号パンフレット

【 非特許文献 】

【 0 0 1 1 】

【 非特許文献 1 】 Greenlee, R.Z., in Polymer Handbook 3rd Edition (Brandup, J., and Immergut, E.H. Eds) Wiley: New York, 1989 p 11/53

【 非特許文献 2 】 Moad et al, Polymer 49 (2008), 1079-1131

【 非特許文献 3 】 Moad and Solomon "the Chemistry of Free Radical Polymerisation", Pergamon, London, 1995, pp 53-95

【 非特許文献 4 】 Ang. Chem. Int. Ed. 16, 1977, 266-267

【 非特許文献 5 】 Aust. J. Chem. 58, 2005, 437-441

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 2 】

10

20

30

40

50

RAFT剤の制御下でモノマーを重合してポリマーを形成する従来の方法を使用することによって、数々の利点を得られるものの、現在公知のものと比較してさらなる実用性をもたらすRAFT重合法およびRAFT剤を提供することが望ましいと思われる。

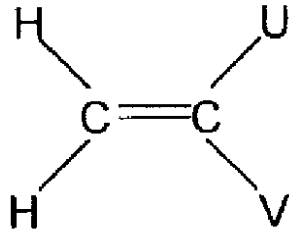
【課題を解決するための手段】

【0013】

したがって本発明は、式(I)の1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマー

【0014】

【化2】



(I)

10

【0015】

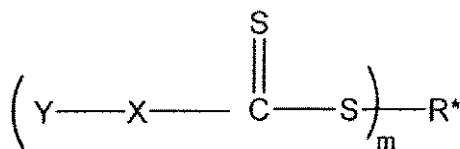
[式中、Uは、H、 $C_1 \sim C_4$ アルキルまたはハロゲンから選択され、Vは、ハロゲンもしくはO-Gの形態であり、Gは、 $-C(O)R^1$ および $-R^1$ から選択され、またはVは、 NGG^a の形態であり、Gは先に定義の通りであり、 G^a は、Hおよび R^1 から選択され、もしくはGおよび G^a は、Nと一緒になって複素環を形成し、またはVは、 CH_2G^b の形態であり、 G^b は、H、 R^1 、OH、 OR^1 、 NR^1_2 、 PR^1_2 、 $P(O)R^1_2$ 、 $P(OR^1)_2$ 、 SR^1 、 SOR^1 および SO_2R^1 から選択され、該または各 R^1 は、独立に、任意選択により置換されているアルキル、任意選択により置換されているアルケニル、任意選択により置換されているアルキニル、任意選択により置換されているアリール、任意選択により置換されているヘテロアリール、任意選択により置換されているカルボシクリル、任意選択により置換されているヘテロシクリル、任意選択により置換されているアリールアルキル、任意選択により置換されているヘテロアリールアルキル、任意選択により置換されているアルキルアリール、任意選択により置換されているアルキルヘテロアリール、および任意選択により置換されているポリマー鎖から選択される]を、
式(II)または(III)のRAFT剤

20

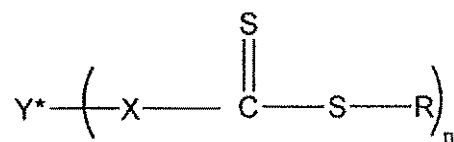
30

【0016】

【化3】



(II)



(III)

40

【0017】

[式中、Yはルイス塩基部分であり、 Y^* はn個のルイス塩基部分であり、XはOまたは NR^1 であり、 R^1 は、先に定義の通りであるか、またはYもしくは Y^* およびNと一緒になって複素環を形成し、mは1以上の整数であり、nは2以上の整数であり、 R^* はm個のラジカル脱離基であり、これは式(I)の1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーのフリーラジカル重合を開始する $R^* \cdot$ をもたらす、Rはフリーラジカル脱離基であり、これは式(I)の1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーのフリーラジカル重合を開

50

始するR・をもたらす]

の制御下で重合するステップを含む、ポリマーの調製方法を提供する。

【0018】

本発明のいくつかの実施形態では、ルイス塩基部分は、ルイス塩基性窒素原子(N)(すなわち、電子対を供与することができる窒素原子)を含む。

【0019】

式(II)および(III)のRAFT剤は、Xに共有結合したルイス塩基部分を有し、低活性化モノマー(すなわち、式(I)のモノマー)の重合に使用するのに適している。ここで、ルイス塩基部分がルイス付加物の形態である場合(すなわち、ルイス塩基部分がルイス酸部分に連結している場合)、該薬剤は、高活性化モノマーの重合の制御に使用

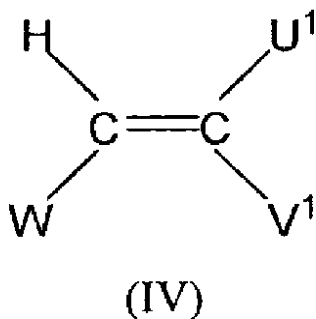
10

【0020】

したがって本発明の一実施形態では、式(II)および(III)のRAFT剤は、(i)式(IV)の1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマー

【0021】

【化4】



20

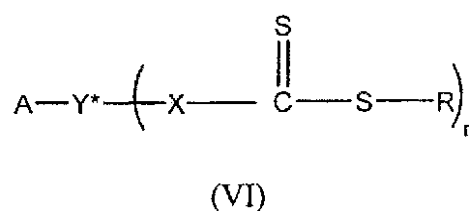
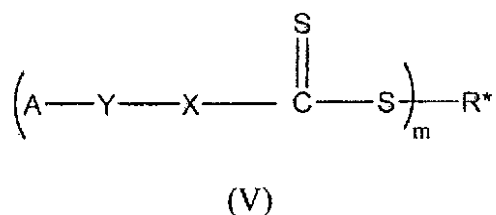
【0022】

[式中、Wは、Hであるか、またはV¹と一緒にラクトン、無水物もしくはイミド環を形成し、U¹は、H、C₁~C₄アルキル、CO₂R¹およびハロゲンから選択され、V¹は、Wと一緒にラクトン、無水物もしくはイミド環を形成するか、または任意選択により置換されているアリール、アルケニル、CO₂H、CO₂R¹、COR¹、CN、CONH₂、CONHR¹、CONR¹₂、PO(OR¹)₂、PO(R¹)₂、PO(OH)R¹、PO(OH)₂、SO(OR¹)、SO₂(OR¹)、SOR¹およびSO₂R¹から選択され、該または各R¹は先に定義の通りである]を、

それぞれ式(V)または(VI)のRAFT剤であるルイス付加物

【0023】

【化5】



30

40

【0024】

[式中、Y、X、mおよびnは、先に定義の通りであり、Y*は、(n+1)価のルイス

50

塩基部分であり、Aは、YまたはY^{*}と連結してそれぞれの付加物を形成するルイス酸部分であり、R^{*}は、m価のラジカル脱離基であり、これは式(IV)の1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーのフリーラジカル重合を開始するR^{*}・をもたらし、Rはフリーラジカル脱離基であり、これは式(IV)の1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーのフリーラジカル重合を開始するR・をもたらし]

の制御下で重合して、マクロRAFT剤であるルイス付加物を形成するステップと、
(ii) こうして形成されたマクロRAFT剤であるルイス付加物のYまたはY^{*}からAを解離することによって、マクロRAFT剤を形成するステップと
を含む方法によって調製されたマクロRAFT剤である。

【0025】

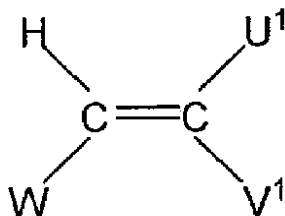
この方法によって、式(V)または(VI)のRAFT剤であるルイス付加物を、第1のRAFT重合において使用して、高活性化モノマー(すなわち、式(IV)のモノマー)のブロックを含むマクロRAFT剤であるルイス付加物を形成することができる。次いで、こうして形成されたマクロRAFT剤であるルイス付加物を使用して、YまたはY^{*}からAを解離してマクロRAFT剤を形成ことができ、次いでこれを第2のRAFT重合で使用して、その後の低活性化モノマー(すなわち、式(I)のモノマー)のブロックを形成することができる。

【0026】

したがって、多段階のRAFT重合法の形態において、本発明はまた、
(i) 式(IV)の1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマー

【0027】

【化6】



(IV)

【0028】

[式中、Wは、Hであるか、またはV¹と一緒にラクトン、無水物もしくはイミド環を形成し、U¹は、H、C₁~C₄アルキル、CO₂R¹およびハロゲンから選択され、V¹は、Wと一緒にラクトン、無水物もしくはイミド環を形成するか、または任意選択により置換されているアリール、アルケニル、CO₂H、CO₂R¹、COR¹、CN、CONH₂、CONHR¹、CONR¹₂、PO(OR¹)₂、PO(R¹)₂、PO(OH)R¹、PO(OH)₂、SO(OR¹)、SO₂(OR¹)、SOR¹およびSO₂R¹から選択され、該または各R¹は、独立に、任意選択により置換されているアルキル、任意選択により置換されているアルケニル、任意選択により置換されているアルキニル、任意選択により置換されているアリール、任意選択により置換されているヘテロアリール、任意選択により置換されているカルボシクリル、任意選択により置換されているヘテロシクリル、任意選択により置換されているアリールアルキル、任意選択により置換されているヘテロアリールアルキル、任意選択により置換されているアルキルアリール、任意選択により置換されているアルキルヘテロアリール、および任意選択により置換されているポリマー鎖から選択される]を、

式(V)または(VI)のRAFT剤であるルイス付加物

【0029】

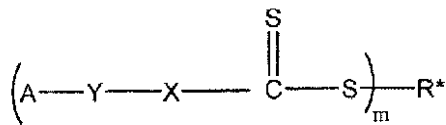
10

20

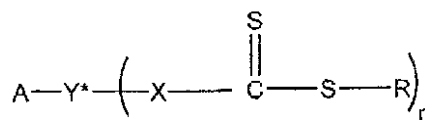
30

40

【化7】



(V)



(VI)

【0030】

[式中、Yはルイス塩基部分であり、Y^{*}は、(n+1)価のルイス塩基部分であり、XはOまたはNR¹であり、R¹は、先に定義の通りであるか、またはYおよびNと一緒になって複素環を形成し、mは1以上の整数であり、nは2以上の整数であり、Aは、YまたはY^{*}と連結してそれぞれの付加物を形成するルイス酸部分であり、R^{*}は、m価のラジカル脱離基であり、これは式(IV)の1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーのフリーラジカル重合を開始するR^{*}・をもたらし、Rはフリーラジカル脱離基であり、これは式(IV)の1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーのフリーラジカル重合を開始するR・をもたらし]

10

の制御下で重合して、マクロRAFT剤であるルイス付加物を形成するステップと、

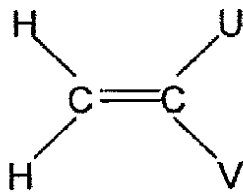
(ii) こうして形成されたマクロRAFT剤であるルイス付加物のYまたはY^{*}からAを解離することによって、マクロRAFT剤を形成するステップと、

(iii) 式(I)の1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマー

20

【0031】

【化8】



(I)

30

【0032】

[式中、Uは、H、C₁~C₄アルキルまたはハロゲンから選択され、Vは、ハロゲンもしくはO-Gの形態であり、Gは、-C(O)R¹および-R¹から選択され、またはVは、NGG^aの形態であり、Gは先に定義の通りであり、G^aは、HおよびR¹から選択され、もしくはGおよびG^aは、Nと一緒になって複素環を形成し、またはVは、CH₂G^bの形態であり、G^bは、H、R¹、OH、OR¹、NR¹₂、PR¹₂、P(O)R¹₂、P(OR¹)₂、SR¹、SOR¹およびSO₂R¹から選択され、該または各R¹は、独立に、任意選択により置換されているアルキル、任意選択により置換されているアルケニル、任意選択により置換されているアルキニル、任意選択により置換されているアリール、任意選択により置換されているヘテロアリール、任意選択により置換されているカルボシクリル、任意選択により置換されているヘテロシクリル、任意選択により置換されているアリールアルキル、任意選択により置換されているヘテロアリールアルキル、任意選択により置換されているアルキルアリール、任意選択により置換されているアルキルヘテロアリール、および任意選択により置換されているポリマー鎖から選択される]を、

ステップ(ii)で形成されたマクロRAFTの制御下で重合するステップとを含むポリマーの調製方法を提供する。

40

【0033】

式(V)または(VI)のRAFT剤は、当然のことながら、式(IV)のモノマーの

50

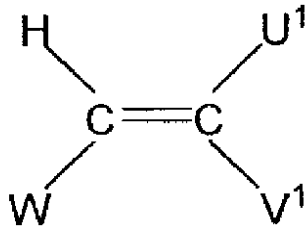
重合の制御においてのみ使用してもよい。

【 0 0 3 4 】

したがってさらなる一態様では、本発明はまた、式 (I V) の 1 つまたは複数のエチレン性不飽和モノマー

【 0 0 3 5 】

【 化 9 】



(IV)

10

【 0 0 3 6 】

[式中、Wは、Hであるか、またはV¹と一緒にラクトン、無水物もしくはイミド環を形成し、U¹は、H、C₁~C₄アルキル、CO₂R¹およびハロゲンから選択され、V¹は、Wと一緒にラクトン、無水物もしくはイミド環を形成するか、または任意選択により置換されているアリール、アルケニル、CO₂H、CO₂R¹、COR¹、CN、CONH₂、CONHR¹、CONR¹₂、PO(OR¹)₂、PO(R¹)₂、PO(OH)R¹、PO(OH)₂、SO(OR¹)、SO₂(OR¹)、SOR¹およびSO₂R¹から選択され、該または各R¹は、独立に、任意選択により置換されているアルキル、任意選択により置換されているアルケニル、任意選択により置換されているアルキニル、任意選択により置換されているアリール、任意選択により置換されているヘテロアリール、任意選択により置換されているカルボシクリル、任意選択により置換されているヘテロシクリル、任意選択により置換されているアリールアルキル、任意選択により置換されているヘテロアリールアルキル、任意選択により置換されているアルキルアリール、任意選択により置換されているアルキルヘテロアリール、および任意選択により置換されているポリマー鎖から選択される] を、

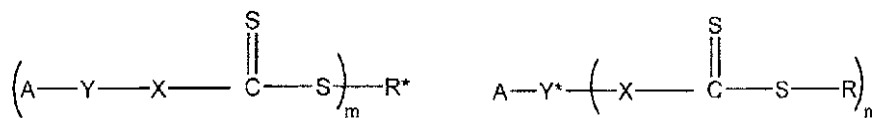
20

30

式 (V) または (V I) の R A F T 剤であるルイス付加物

【 0 0 3 7 】

【 化 1 0 】



(V)

(VI)

40

【 0 0 3 8 】

[式中、Yはルイス塩基部分であり、Y^{*}は、(n+1)価のルイス塩基部分であり、XはOまたはNR¹であり、R¹は、YおよびNと一緒に複素環を形成し、またはR¹は、独立に、任意選択により置換されているアルキル、任意選択により置換されているアルケニル、任意選択により置換されているアルキニル、任意選択により置換されているアリール、任意選択により置換されているヘテロアリール、任意選択により置換されているカルボシクリル、任意選択により置換されているヘテロシクリル、任意選択により置換されているアリールアルキル、任意選択により置換されているヘテロアリールアルキル、任意選択により置換されているアルキルアリール、任意選択により置換されているアルキルヘテロアリール、および任意選択により置換されているポリマー鎖から選択され、mは1

50

以上の整数であり、 n は 2 以上の整数であり、 A は、 Y または Y^* と連結してそれぞれの付加物を形成するルイス酸部分であり、 R^* は、 m 価のラジカル脱離基であり、これは式 (I V) の 1 つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーのフリーラジカル重合を開始する $R^* \cdot$ をもたらし、 R はフリーラジカル脱離基であり、これは式 (I V) の 1 つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーのフリーラジカル重合を開始する $R \cdot$ をもたらす] の制御下で重合するステップを含む、ポリマーの調製方法を提供する。

【 0 0 3 9 】

本発明の方法によれば、式 (I) の 2 つ以上の異なるモノマーまたは式 (I V) の 2 つ以上の異なるモノマーは、混合物として、または逐次的に R A F T 剤の制御下で重合することができる。換言すれば、式 (I) の 2 つ以上の異なるモノマーは、このステップで形成されるポリマー鎖セグメントがブロックコポリマーもしくはマルチブロックコポリマーとなるように、逐次的に重合することができ、またはこれらのモノマーは、形成されるポリマー鎖が統計的コポリマーとなるように、モノマー混合物として一緒に重合することができ、またはこれらのモノマーは、かかる可能性の組合せとして重合することができる。同様に、式 (I V) の 2 つ以上の異なるモノマーは、このステップで形成されるポリマー鎖セグメントがブロックコポリマーもしくはマルチブロックコポリマーとなるように、逐次的に重合することができ、またはこれらのモノマーは、形成されるポリマー鎖が統計的コポリマーとなるように、モノマー混合物として一緒に重合することができ、またはこれらのモノマーは、かかる可能性の組合せとして重合することができる。

【 0 0 4 0 】

式 (I) の 1 つまたは複数のモノマーおよび式 (I V) の 1 つまたは複数のモノマーから形成されたモノマー混合物を、R A F T 剤の制御下で重合することもできる。換言すれば、式 (I) の 1 つまたは複数のモノマーおよび式 (I V) の 1 つまたは複数のモノマーから形成されたモノマー混合物は、形成されるポリマー鎖が統計的コポリマーとなるように重合することができる。このモノマー重合法は、当然のことながら、先に直接概説した方法と組み合わせて実施することができる。

【 0 0 4 1 】

当業者は、先の方法の逐次的な R A F T 重合ステップ (i) および (i i i) によって、式 (I V) および (I) のモノマーの重合した残基に由来する新規のコポリマーが得られることを理解されよう。この重合法は、特にブロックコポリマーの調製に適している。

【 0 0 4 2 】

本発明はさらに、本発明の方法に従って調製されたポリマー、ならびに本発明の方法に従って使用するのに適した、以下に定義の新規の R A F T 剤およびその前駆体を提供する。

【 0 0 4 3 】

本発明はまた、式 (V I I) または (V I I I) の部分を含むポリマーを提供する

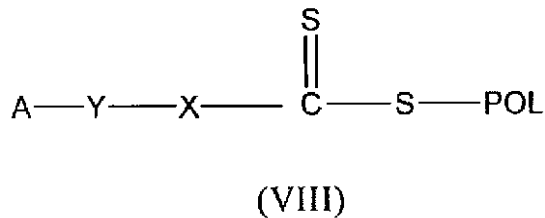
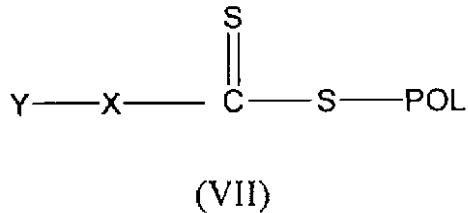
【 0 0 4 4 】

10

20

30

【化11】



10

【0045】

[式中、Yは、ルイス塩基部分であり、XはOまたはNR¹であり、R¹は、YおよびNと一緒になって複素環を形成し、またはR¹は、独立に、任意選択により置換されているアルキル、任意選択により置換されているアルケニル、任意選択により置換されているアルキニル、任意選択により置換されているアリール、任意選択により置換されているヘテロアリール、任意選択により置換されているカルボシクリル、任意選択により置換されているヘテロシクリル、任意選択により置換されているアリールアルキル、任意選択により置換されているヘテロアリールアルキル、任意選択により置換されているアルキルアリール、任意選択により置換されているアルキルヘテロアリール、および任意選択により置換されているポリマー鎖から選択され、Aは、Yと連結してルイス付加物を形成するルイス酸部分であり、POLは、1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーの重合した残基である]。

20

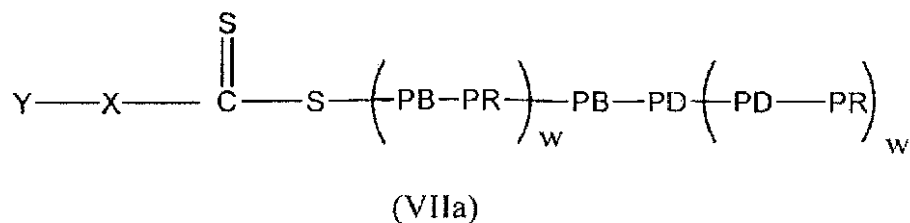
【0046】

本発明はまた、式(VIIa)または(VIIIa)の部分を含むポリマーを提供する

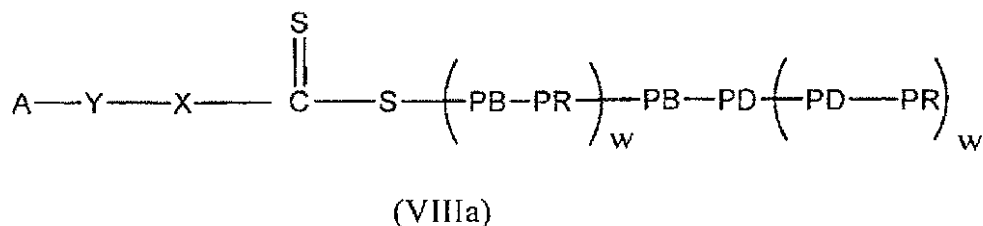
30

【0047】

【化12】



40



【0048】

[式中、Yは、ルイス塩基部分であり、XはOまたはNR¹であり、R¹は、YおよびNと一緒になって複素環を形成し、またはR¹は、独立に、任意選択により置換されているアルキル、任意選択により置換されているアルケニル、任意選択により置換されているアル

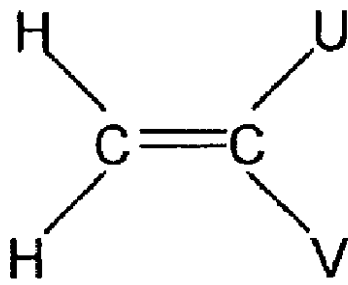
50

キニル、任意選択により置換されているアリール、任意選択により置換されているヘテロアリール、任意選択により置換されているカルボシクリル、任意選択により置換されているヘテロシクリル、任意選択により置換されているアリールアルキル、任意選択により置換されているヘテロアリールアルキル、任意選択により置換されているアルキルアリール、および任意選択により置換されているポリマー鎖から選択され、Aは、Yと連結してルイス付加物を形成するルイス酸部分であり、PBは、式(I)の1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーの重合した残基であり、PDは、式(IV)の1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーの重合した残基であり、PRは、式(I)の1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーおよび式(IV)の1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーから形成されたモノマー混合物の重合した残基であり、各wは、独立に0または1であり、

10

【0049】

【化13】



20

(I)

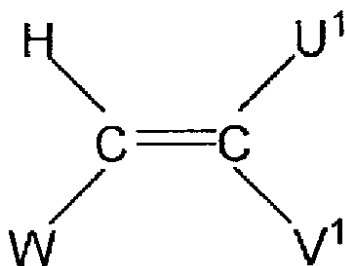
【0050】

Uは、H、 $C_1 \sim C_4$ アルキルまたはハロゲンから選択され、Vは、ハロゲンもしくはO-Gの形態であり、Gは、 $-C(O)R^1$ および $-R^1$ から選択され、またはVは、 NGG^a の形態であり、Gは先に定義の通りであり、 G^a は、Hおよび R^1 から選択され、もしくはGおよび G^a は、Nと一緒になって複素環を形成し、またはVは、 CH_2G^b の形態であり、 G^b は、H、 R^1 、OH、 OR^1 、 NR^1_2 、 PR^1_2 、 $P(O)R^1_2$ 、 $P(OR^1)_2$ 、 SR^1 、 SOR^1 および SO_2R^1 から選択され、該または各 R^1 は、先に定義の通りであり、

30

【0051】

【化14】



40

(IV)

【0052】

式中、Wは、Hであるか、または V^1 と一緒にラクトン、無水物もしくはイミド環を形成し、 U^1 は、H、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 CO_2R^1 およびハロゲンから選択され、 V^1 は、Wと一緒にラクトン、無水物もしくはイミド環を形成するか、または任意選択により置換されているアリール、アルケニル、 CO_2H 、 CO_2R^1 、 COR^1 、CN、CON

50

H_2 、 $CONHR^1$ 、 $CONR^1_2$ 、 $PO(OR^1)_2$ 、 $PO(R^1)_2$ 、 $PO(OH)R^1$ 、 $PO(OH)_2$ 、 $SO(OR^1)$ 、 $SO_2(OR^1)$ 、 SOR^1 および SO_2R^1 から選択され、該または各 R^1 は先に定義の通りである]。

【0053】

先の部分(VII)、(VIII)、(VIIa)および(VIIIIa)は、本発明に従って調製できるポリマーの構造因子を含む。該部分は、当然のことながらより複雑なポリマー構造の一部を形成することができる。例えば、該部分は、星型ポリマーの分岐アームを表すことができる。該部分のポリマー鎖は、該部分を調製するために使用されるRAFT剤に由来するような先に定義のRまたはR^{*}基で終端していてもよい。

【0054】

当業者は、本発明の方法が、それらのそれぞれのOおよびN原子に共有結合したルイス塩基部分(上式のXで表される)を用いることによって、キサントゲン酸エステルおよびジチオカルバミン酸エステルRAFT剤の有用性を拡大することを理解されよう。理論に拘泥するものではないが、ルイス塩基部分とルイス酸部分によるルイス付加物の形成は、薬剤がその「遊離塩基」形態である場合と比較して、フリーラジカル付加に対する該薬剤のC=S部分の反応性を変化させると思われる。有利には、フリーラジカル付加に対する薬剤の反応性を変化させるまたは切り替える能力によって、所与の薬剤を、著しく異なる反応性を有するモノマーの重合に使用することができる。したがってかかる薬剤は、高活性化または低活性化モノマーを重合するために使用できるだけでなく、今まで従来のRAFT重合法/薬剤を使用して調製することが困難であったかかるモノマーのブロックポリマーを調製するために使用することもできる。

【発明を実施するための形態】

【0055】

本発明のこれらおよび他の態様を、以下により詳細に記載する。

【0056】

本発明の方法によれば、1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーを、特定のRAFT剤の制御下で重合する。RAFT剤の「制御下」で重合するとは、可逆的付加開裂連鎖移動(RAFT)機構を介してモノマーの重合を進行させてポリマーを形成することを意味する。

【0057】

RAFT重合によって調製されたポリマーは、有利には、十分に定義された分子構造、所定の分子量、および狭い分子量分布または低い多分散性を示すことができる。RAFT重合によって調製されたポリマーは、一般に、RAFT剤なしで実施される重合と比較して低い多分散性を有することになる。RAFT剤の制御下で重合することによって、得られるポリマーは、約2.0未満、例えば約1.5未満、または約1.2未満の多分散性を有することができる。かかる多分散性の値は、少なくとも30%、例えば少なくとも40%、または少なくとも50%、または少なくとも60%、または少なくとも70%のモノマー変換率(%)で達成可能である。

【0058】

RAFT剤の制御下で「重合した」エチレン性不飽和モノマーとは、少なくとも単一のモノマー残基が、RAFT機構に従って、薬剤の-S-原子に隣接して挿入されることを意味する。一般に2つ以上のモノマー残基が、RAFT機構に従って、薬剤の-S-原子に隣接して挿入されることになる。

【0059】

1つまたは複数の「エチレン性不飽和モノマー」とは、式(I)の1つもしくは複数のエチレン性不飽和モノマーおよび/または式(IV)の1つもしくは複数のエチレン性不飽和モノマーを意味する。

【0060】

本発明に従って使用されるモノマーは、一般式(I)または(IV)を有し、

【0061】

10

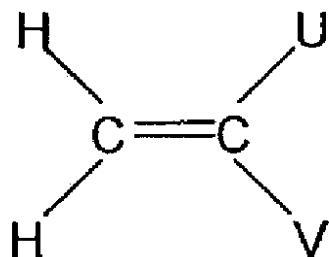
20

30

40

50

【化15】



(I)

10

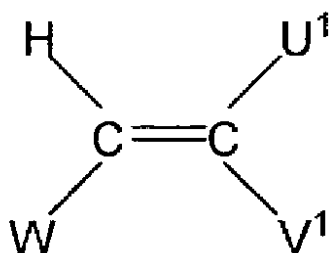
【0062】

式中、Uは、H、 $C_1 \sim C_4$ アルキルまたはハロゲンから選択され、Vは、ハロゲンもしくはO-Gの形態であり、Gは、 $-C(O)R^1$ および $-R^1$ から選択され、またはVは、 NGG^a の形態であり、Gは先に定義の通りであり、 G^a は、Hおよび R^1 から選択され、Gおよび G^a は、Nと一緒になって複素環を形成し、またはVは、 CH_2G^b の形態であり、 G^b は、H、 R^1 、OH、 OR^1 、 NR^1_2 、 PR^1_2 、 $P(O)R^1_2$ 、 $P(OR^1)_2$ 、 SR^1 、 SOR^1 および SO_2R^1 から選択され、該または各 R^1 は、独立に、任意選択により置換されているアルキル、任意選択により置換されているアルケニル、任意選択により置換されているアルキニル、任意選択により置換されているアリール、任意選択により置換されているヘテロアリール、任意選択により置換されているカルボシクリル、任意選択により置換されているヘテロシクリル、任意選択により置換されているアリールアルキル、任意選択により置換されているヘテロアリールアルキル、任意選択により置換されているアルキルアリール、任意選択により置換されているアルキルヘテロアリール、および任意選択により置換されているポリマー鎖から選択され、

20

【0063】

【化16】



(IV)

30

【0064】

式中、Wは、Hであるか、または V^1 と一緒にラクトン、無水物もしくはイミド環を形成し、 U^1 は、H、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 CO_2R^1 およびハロゲンから選択され、 V^1 は、Wと一緒にラクトン、無水物もしくはイミド環を形成するか、または任意選択により置換されているアリール、アルケニル、 CO_2H 、 CO_2R^1 、 COR^1 、CN、 $CONH_2$ 、 $CONHR^1$ 、 $CONR^1_2$ 、 $PO(OR^1)_2$ 、 $PO(R^1)_2$ 、 $PO(OH)R^1$ 、 $PO(OH)_2$ 、 $SO(OR^1)$ 、 $SO_2(OR^1)$ 、 SOR^1 および SO_2R^1 から選択され、該または各 R^1 は、独立に、任意選択により置換されているアルキル、任意選択により置換されているアルケニル、任意選択により置換されているアルキニル、任意選択により置換されているアリール、任意選択により置換されているヘテロアリール、任意選択により置換されているカルボシクリル、任意選択により置換されているヘテロシクリル、任意選択により置換されているアリールアルキル、任意選択により置換されているヘテロアリー

40

50

ルアルキル、任意選択により置換されているアルキルアリーール、任意選択により置換されているアルキルヘテロアリーール、および任意選択により置換されているポリマー鎖から選択される。

【0065】

該または各 R^1 は、独立に、任意選択により置換されている $C_1 \sim C_{22}$ アルキル、任意選択により置換されている $C_2 \sim C_{22}$ アルケニル、任意選択により置換されている $C_2 \sim C_{22}$ アルキニル、任意選択により置換されている $C_6 \sim C_{18}$ アリーール、任意選択により置換されている $C_3 \sim C_{18}$ ヘテロアリーール、任意選択により置換されている $C_3 \sim C_{18}$ カルボシクリル、任意選択により置換されている $C_2 \sim C_{18}$ ヘテロシクリル、任意選択により置換されている $C_7 \sim C_{24}$ アリーールアルキル、任意選択により置換されている $C_4 \sim C_{18}$ ヘテロアリーールアルキル、任意選択により置換されている $C_7 \sim C_{24}$ アルキルアリーール、任意選択により置換されている $C_4 \sim C_{18}$ アルキルヘテロアリーール、および任意選択により置換されているポリマー鎖から選択することもできる。

10

【0066】

該または各 R^1 は、独立に、任意選択により置換されている $C_1 \sim C_{22}$ アルキル、任意選択により置換されている $C_2 \sim C_{22}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{22}$ の任意選択により置換されているアルキニル、任意選択により置換されているアリーール、任意選択により置換されているヘテロアリーール、任意選択により置換されているカルボシクリル、任意選択により置換されているヘテロシクリル、任意選択により置換されているアリーールアルキル、任意選択により置換されているヘテロアリーールアルキル、任意選択により置換されているアルキルアリーール、任意選択により置換されているアルキルヘテロアリーール、および任意選択により置換されているポリマー鎖から選択することもできる。

20

【0067】

一実施形態では、 R^1 は、独立に、任意選択により置換されている $C_1 \sim C_4$ アルキルから選択することができる。

【0068】

R^1 の任意選択の置換基の例には、その塩および誘導体を含む、アルキレンオキシジル (alkyleneoxydyl) (エポキシ)、ヒドロキシ、アルコキシ、アシル、アシルオキシ、ホルミル、アルキルカルボニル、カルボキシ、スルホン酸、アルコキシ - またはアリーールオキシ - カルボニル、イソシアネート、シアノ、シリル、ハロ、アミノから選択されるものが含まれる。ポリマー鎖の例には、ポリアルキレンオキシド、ポリアリーレンエーテルおよびポリアルキレンエーテルから選択されるものが含まれる。

30

【0069】

R A F T 重合の状況下では、式 (I) および (IV) のモノマーは、異なる反応性を有するとみなされることを当業者は理解されよう。特に式 (I) のモノマーは、一般に、重合中に不対電子を担持している炭素原子が sp^3 混成炭素、酸素、窒素またはハロゲン原子に結合し、したがって相対的に不安定な成長ラジカルを提供するという点で、R A F T 重合に対する活性が低いとみなされる。式 (IV) のモノマーは、一般に、重合中に不対電子を担持している炭素原子が、二重もしくは三重結合の一部を形成する sp もしくは sp^2 混成炭素原子に結合し、またはリンもしくは硫黄原子に結合し、したがって相対的に安定な成長ラジカルを提供するという点で、R A F T 重合に対する活性が高いとみなされる。

40

【0070】

本明細書では、「異なる反応性」を有し、本発明に従って使用できるエチレン性不飽和モノマーへの言及は、R A F T 重合の状況下でのモノマーの相対的な反応性に関することを企図する。

【0071】

「低活性化」モノマー (すなわち、式 (I) のモノマー) の例には、ビニルエーテル、ビニルアルカノエート、ハロゲン化ビニル、N - ビニルアミド、N - ビニルラクタム、N - ビニルヘテロ芳香族、ビニルシラン、リン酸ビニルおよびアリルまたはジアリルモノマ

50

ーが含まれる。

【0072】

「低活性化」モノマー（すなわち、式（I）のモノマー）の具体例には、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル；酪酸ビニル、デカン酸ビニル、ネオデカン酸ビニル、ステアリン酸ビニル；トリフルオロ酢酸ビニル；安息香酸ビニル、ビニルエステル系グリコモノマー（glycomonomer）、エチルビニルエーテル、塩化ビニル、フッ化ビニル、臭化ビニル、N-ビニルホルムアミド、N-ビニル-N-メチルアセトアミド、N-ビニルフタルイミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルカルバゾール、ビニルトリメチルシラン、ビニルトリフェニルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、および塩化ジアリルジメチルアンモニウムが含まれる。

10

【0073】

「高活性化」モノマー（すなわち、式（IV）のモノマー）の例には、アクリレート、メタクリレート、スチレン類（styrenics）、ビニル芳香族およびヘテロ芳香族、共役ジエン、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、無水マレイン酸およびマレイミド、ビニルスルホン、ビニルスルホキシド、ホスフィン酸ビニル、ホスホン酸ビニル、ならびにその組合せが含まれる。

【0074】

「高活性化」モノマー（すなわち、式（IV）のモノマー）の具体例には、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート（すべての異性体）、ブチルメタクリレート（すべての異性体）、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、メタクリル酸、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレート、メタクリロニトリル、 α -メチルスチレン、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート（すべての異性体）、ブチルアクリレート（すべての異性体）、2-エチルヘキシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、アクリル酸、ベンジルアクリレート、フェニルアクリレート、アクリロニトリル、スチレン、グリシジルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート（すべての異性体）、ヒドロキシブチルメタクリレート（すべての異性体）、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、トリエチレングリコールメタクリレート、イタコン酸無水物、イタコン酸、グリシジルアクリレート、2-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（すべての異性体）、ヒドロキシブチルアクリレート（すべての異性体）、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルアクリレート、トリエチレングリコールアクリレート、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-tert-ブチルメタクリルアミド、N-n-ブチルメタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-エチロールメタクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-n-ブチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチロールアクリルアミド、ビニル安息香酸（すべての異性体）、ジエチルアミノスチレン（すべての異性体）、 α -メチルビニル安息香酸（すべての異性体）、ジエチルアミノ α -メチルスチレン（すべての異性体）、p-ビニルベンゼンスルホン酸、p-ビニルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、トリメトキシシリルプロピルメタクリレート、トリエトキシシリルプロピルメタクリレート、トリブトキシシリルプロピルメタクリレート、ジメトキシメチルシリルプロピルメタクリレート、ジエトキシメチルシリルプロピルメタクリレート、ジブトキシメチルシリルプロピルメタクリレート、ジイソプロポキシメチルシリルプロピルメタクリレート、ジメトキシシリルプロピルメタクリレート、ジエトキシシリルプロピルメタクリレート、ジブトキシシリルプロピルメタクリレート、ジイソプロポキシシリルプロピルメタクリレート、トリメトキシシリルプロピルアクリレート、トリエトキシシリルプロピルアクリレート、トリブトキシシリルプロピルアクリレート、ジメトキシメチルシリルプロピルアクリレート、ジエトキシメチルシリルプロピルアクリレート、ジブトキシメチルシリルプロピルアクリレート、ジイソプロポキシメチルシリルプロピルアクリレート、ジメトキシシリルプロピルアクリレート、ジエトキシシリルプロピ

20

30

40

50

ルアクリレート、ジブトキシシリルプロピルアクリレート、ジイソプロポキシシリルプロピルアクリレート、無水マレイン酸、N-フェニルマレイミド、N-ブチルマレイミド、ブタジエン、クロロプレン、アセナフタレン (acenaphthalene)、ビニルナフタレン、ビニルピフェニル、ビニルアズラクトン；1-ビニルイミダゾール；2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、-メチレン- -ブチロラクトン、2-メタクリルオキシエチルグルコシド(任意のアノマー)、およびビニルフェロセンから選択される官能性メタクリレート、アクリレートおよびスチレンが含まれる。

【0075】

式(I)のモノマーを本発明に従って重合する場合、使用するモノマーを同一にして、ホモポリマーを提供することができ、または2つ以上の異なるかかるモノマーを使用して、コポリマーを提供することもできる。

10

【0076】

式(IV)のモノマーを本発明に従って重合する場合、使用するモノマーを同一にして、ホモポリマーを提供することができ、または2つ以上の異なるかかるモノマーを使用して、コポリマーを提供することもできる。

【0077】

式(I)および(IV)のモノマーの混合物を、本発明に従って重合することもできる。

【0078】

様々なモノマーの共重合性を決定する因子は、当技術分野で十分に立証されている(例えば、非特許文献1参照)。

20

【0079】

RAFT重合に適したモノマーは、ヒドロキシル官能基を有する化合物を、(メタ)アクリレートまたはビニルベンジルエーテルに変換することによって形成することができる。同様に、アミノ官能基を有する化合物は、メタクリルアミドに変換することができ、アルデヒド官能基を有する化合物は、ビニルエステルに変換することができる。この例には、グルコースなどの糖類を(メタ)アクリレート系および(メタ)アクリルアミド系グリコモノマーに変換すること、ならびにアミノ酸または-アミノ-オリゴペプチドを対応する(メタ)アクリルアミド誘導体に変換することが含まれる。

【0080】

RAFT重合に適したモノマーのさらなる概要は、最近の報告に見ることができる(例えば、非特許文献2参照)。

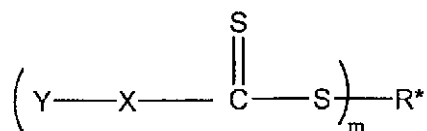
30

【0081】

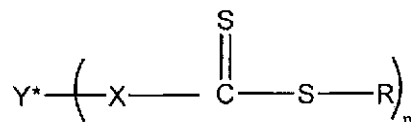
本発明の一態様では、式(I)の1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーを、式(II)または(III)のRAFT剤の制御下で重合する。

【0082】

【化17】



(II)



(III)

40

【0083】

式中、Yはルイス塩基部分であり、Y^{*}はn個のルイス塩基部分であり、XはOまたはN R¹であり、R¹は、先に定義の通りであるか、またはYもしくはY^{*}およびNと一緒になって複素環を形成し、mは1以上の整数であり、nは2以上の整数であり、R^{*}はm個のラジカル脱離基であり、これは式(I)の1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーのフリーラジカル重合を開始するR^{*}・をもたらし、Rはフリーラジカル脱離基であり、これは式(I)の1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーのフリーラジカル重合を開始

50

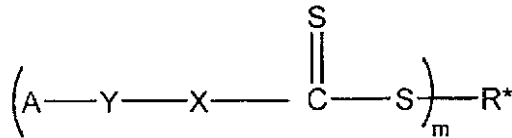
する R・ をもたらす。

【 0 0 8 4 】

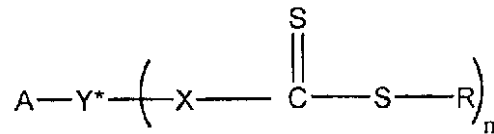
本発明のさらなる一態様では、式 (I V) の 1 つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーを、式 (V) または (V I) の R A F T 剤の制御下で重合する。

【 0 0 8 5 】

【 化 1 8 】



(V)



(VI)

10

【 0 0 8 6 】

式中、Y はルイス塩基部分であり、Y* は (n + 1) 価のルイス塩基部分であり、X は O または N R¹ であり、R¹ は、先に定義の通りであるか、または Y もしくは Y* および N と一緒になって複素環を形成し、m および n は、先に定義の通りであり、A は、Y または Y* と連結してそれぞれの付加物を形成するルイス酸部分であり、R* は m 価のラジカル脱離基であり、これは式 (I V) の 1 つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーのフリーラジカル重合を開始する R*・ をもたらし、R はフリーラジカル脱離基であり、これは式 (I V) の 1 つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーのフリーラジカル重合を開始する R・ をもたらす。

20

【 0 0 8 7 】

当業者は、本発明に従って使用される R A F T 剤が、キサントゲン酸エステルおよびチオカルバミン酸エステル R A F T 剤であることを理解されよう。これらの R A F T 剤は、O または N 原子に共有結合しているルイス塩基部分 Y または Y* を含む。「ルイス塩基部分」とは、電子対供与体として機能することができる部分を意味する。以下により詳細に論じる通り、ルイス塩基部分は、ルイス酸部分と可逆的に連結してルイス付加物を形成することができる。「ルイス酸部分」とは、電子対を受け入れることができる部分を意味する。「ルイス付加物」とは、ルイス酸部分に電子対を供与してそれらの間に結合を形成するルイス塩基部分を介して形成される生成物を意味する (すなわち、ルイス酸部分はルイス塩基部分と連結している)。

30

【 0 0 8 8 】

付加物形成の際、式 (V) および (V I) の A は、それ自体ルイス酸特性を保持することができず、式 (V) および (V I) の Y および Y* は、それ自体ルイス塩基特性を保持することができないことを当業者は理解されよう。換言すれば、A が Y または Y* と連結して付加物を形成することによって、実際、それらのそれぞれのルイス酸およびルイス塩基特性を「中和」することができる。しかし便宜上、本発明の R A F T 剤の A を本明細書ではルイス酸部分と呼び、本発明の R A F T 剤の Y または Y* を本明細書ではルイス塩基部分と呼ぶことにする。

40

【 0 0 8 9 】

式 (I I I) では、ルイス塩基部分 Y* は n 価のルイス塩基部分であり、n は 2 以上の整数である。当業者は、この種類のルイス塩基部分が少なくとも二価になることを理解されよう。したがって Y* は、二価、三価またはそれを超える価数であってよい。例えば Y* は、任意選択により置換されているポリマー鎖であってよく、式 (I I I) に示した R A F T 剤の残りは、ポリマーから懸垂している複数の基として表される。その場合、n は、20、50、100、200、500 またはさらには 1000 といった大きな整数であり得る。いくつかの実施形態では、n は、2 から 10、例えば 2 から 4 の範囲の整数になる。

【 0 0 9 0 】

50

式(V)および(VI)では、YおよびY^{*}は、それぞれ本明細書で定義されるルイス塩基部分であるが、ルイス酸部分(A)と連結してルイス付加物も形成する。Aとの連結により、当然のことながら式(V)のYは、二価のルイス塩基部分と示され、当然のことながら式(VI)のY^{*}は、(n+1)価のルイス塩基部分と示される。

【0091】

式(IV)の状況下では、nは、式(III)に関して定義される通りである。

【0092】

本発明に従って使用できるルイス塩基部分の種類は、それがルイス酸とルイス付加物を形成することができ、こうして形成されたルイス付加物によって該薬剤が式(IV)のモノマーの重合の制御における使用に適するようになるならば、特に制限されない。

10

【0093】

適切なRAFT剤であるルイス付加物が形成され得るならば、本発明に従って使用できるルイス酸部分Aの種類は特に制限されない。例えば、付加物の形態では、ルイス酸部分Aは-Hであってよい。その場合、以下により詳細に論じる通り、-Hは、ルイス塩基部分と、それ自体プロトン酸に由来し得るH⁺との連結を介して形成されることを当業者は理解されよう。

【0094】

他の適切なルイス酸部分には、金属トリフラート(例えば、アルミニウムトリフラートおよびイッテルビウムトリフラート)、および金属アルカノエート(例えば、オクチル酸スズ)などの金属塩が含まれる。

20

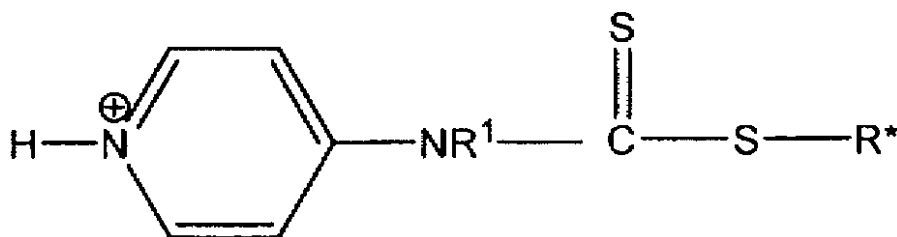
【0095】

したがって「RAFT剤であるルイス付加物」は、本発明の文脈では、キサントゲン酸エステル酸素原子またはジチオカルバミン酸エステルの窒素原子と共有結合したルイス塩基部分を有するキサントゲン酸エステルまたはジチオカルバミン酸エステルRAFT剤を意味することを企図し、このルイス塩基部分はルイス酸部分と連結して、RAFT剤であるルイス付加物を形成する。このことは、先の式(V)の範囲に含まれる式(Va)に関してさらに例示することができ、式中、R^{*}は先に定義の通りであり、式(V)に関してA=Hの付加物形成ではm=1、X=NR¹、Y=ピリジルである。

【0096】

【化19】

30



(Va)

40

【0097】

理論に拘泥するものではないが、ルイス付加物(例えば、式(V)および(VI))の形成は、遊離塩基形態の薬剤(例えば、式(II)および(III))のC=S部分と比較して、フリーラジカル付加に対するC=S部分の反応性を変化させると思われる。特に、式(V)および(VI)のA-Y-およびA-Y^{*}-部分は、X基のOまたはN原子と誘起および/または磁場(「軌道間」とも呼ばれる)によって共役連絡している電子求引基として機能することによって、それぞれこの効果を促進すると思われる。したがってこれは、遊離塩基形態の薬剤と比較してC=S部分の電子を少なくすることによって、フリーラジカル付加に対するC=S部分の反応性を変化させると思われる。

【0098】

50

したがって、本発明に従って使用するのに適したルイス塩基には、ルイス酸との反応時に、X基のOまたはN原子と誘起および/または磁場によって共役連絡しているルイス付加物部分を形成するものが含まれるであろう。

【0099】

X基のNまたはO原子と「連絡」するルイス付加物部分とは、ルイス付加物部分によって提供される電子求引性作用が、X基のNまたはO原子を介して伝えられ、それによって遊離塩基形態の該薬剤と比較して、該薬剤のC=S部分の電子が少なくなることを意味する。

【0100】

ルイス塩基部分は、該部分のルイス塩基特性を生じ、かつ付加物形成に関与する電子対を提供するルイス塩基性ヘテロ原子を含むことになる。適切なヘテロ原子には、N、S、PおよびSeが含まれる。したがって、ルイス付加物とX基のNまたはO原子との間の「連絡」は、ルイス塩基性ヘテロ原子とX基のNまたはO原子との間の連絡という用語で説明することもできる。

【0101】

一実施形態では、ルイス塩基部分はN原子を含む。さらなる一実施形態では、ルイス塩基部分は、そのルイス塩基特性をN原子のみから得る。

【0102】

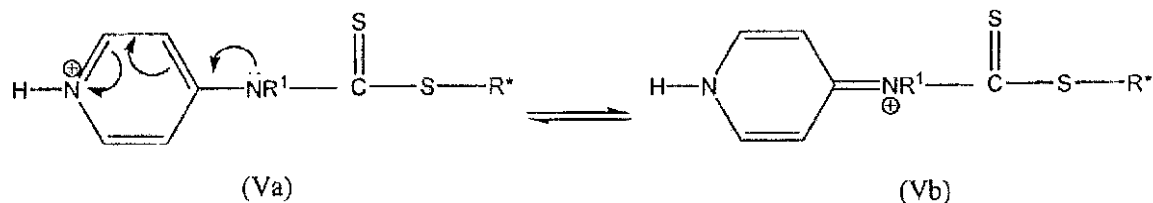
連絡が誘起効果だけによって生じる場合、ルイス塩基性ヘテロ原子は一般に、X基のOまたはN原子から5原子以下、好ましくは4原子以下、より好ましくは3原子以下離れているように、ルイス塩基部分の一部を形成することになる。誘起効果をもたらすルイス塩基性ヘテロ原子は、そのヘテロ原子がX基のOまたはN原子から離れている原子1つまたは2個と共役しているならば、X基のOまたはN原子から3、4または5原子を超えて離れて位置することができる。当業者は、誘起効果がC=S部分の反応性を変化させるのに十分な強さを維持できるようにするために、これに近い考察を適用できることを理解されよう。

【0103】

電子求引性作用は、ルイス塩基部分Y⁻またはY^{*}が、X基のOまたはN原子と共役連絡しているルイス付加物部分を形成できる種類のものである場合に最も顕著であると思われる。換言すれば、ルイス塩基部分は、X基のOまたはN原子と共役連絡しているルイス塩基性ヘテロ原子を含む種類のものである。当業者には「共役」が意味するところが理解されるが、これを以下のスキーム2を参照してさらに説明することができる。このスキーム2は、RAFT剤であるルイス付加物(Va)のルイス付加物部分の電子求引性作用を、共鳴構造(Vb)を介してX基に伝えることができる方法を例示している。

【0104】

【化20】



【0105】

スキーム2：式(Va)のマクロRAFT剤であるルイス付加物の提案される共鳴構造。

【0106】

したがって適切なルイス塩基部分の例には、X基のOもしくはN原子から5原子以下、好ましくは4原子以下、より好ましくは3原子以下離れているルイス塩基性ヘテロ原子、X基のOもしくはN原子から3、4もしくは5原子を超えて離れているルイス塩基性ヘテロ原子(但し、該ヘテロ原子は、X基のOまたはN原子に対して または原子(例えば、炭素原子)と共役している)、および/またはX基のOもしくはN原子と

10

20

30

40

50

共役しているルイス塩基性ヘテロ原子を包含するものが含まれる。

【0107】

適切なルイス塩基部分は、好ましくはX基のOまたはN原子と共役しているルイス塩基性ヘテロ原子を包含するものである。

【0108】

ルイス塩基部分の具体例には、任意選択により置換されているヘテロアリールおよび任意選択により置換されているアリール-Qが含まれ、 $Q = NR^1R^1$ 、 SR^1 、 PR^1R^1 および SeR^1 であり、該または各 R^1 は、独立に、任意選択により置換されているアルキル、任意選択により置換されているアルケニル、任意選択により置換されているアルキニル、任意選択により置換されているアリール、任意選択により置換されているヘテロアリール、任意選択により置換されているカルボシクリル、任意選択により置換されているヘテロシクリル、任意選択により置換されているアリールアルキル、任意選択により置換されているヘテロアリールアルキル、任意選択により置換されているアルキルアリール、任意選択により置換されているアルキルヘテロアリール、および任意選択により置換されているポリマー鎖から選択される。いくつかの実施形態では、 $Q = NR^1R^1$ である。

10

【0109】

ルイス塩基部分のより具体的な例には、任意選択により置換されているピリジル(すべての異性体、すなわち環の一部を形成しているN原子に対してオルト、メタおよびパラ)、および任意選択により置換されているN、N-ジアルキルアミノフェニル(すべての異性体、すなわち、環に結合しているN原子に対してオルト、メタおよびパラ)が含まれる。

20

【0110】

本発明の方法に従って使用されるRAFT剤のRおよび R^* は、使用される重合条件下でフリーラジカル脱離基として機能し、さらにはフリーラジカル脱離基として選択されたモノマーの重合を再開する能力を保持するように選択されることになる。当業者は、所与の重合に適したRまたは R^* 基を容易に選択することができよう(例えば、非特許文献2参照)。

【0111】

Y^* に関して前述したのと同様に、 R^* はm価のラジカル脱離基であり、mは1以上の整数である。したがって R^* は、一価、二価、三価またはそれを超える価数であってよい。例えば R^* は、任意選択により置換されているポリマー鎖であってよく、式(II)に示したRAFT剤の残りは、ポリマーから懸垂している複数の基として表される。その場合、mは、20、50、100、200、500またはさらには1000といった大きな整数であり得る。いくつかの実施形態では、mは、1から10、例えば1から5の範囲の整数になる。

30

【0112】

本発明に従って使用されるRAFT剤のRの例には、任意選択により置換されているアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、アシル、カルボシクリル、ヘテロシクリル、ヘテロアリール、アルキルチオ、アルケニルチオ、アルキニルチオ、アリールチオ、アシルチオ、カルボシクリルチオ、ヘテロシクリルチオ、ヘテロアリールチオ、アルキルアルケニル、アルキルアルキニル、アルキルアリール、アルキルアシル、アルキルカルボシクリル、アルキルヘテロシクリル、アルキルヘテロアリール、アルキルオキシアルキル、アルケニルオキシアルキル、アルキニルオキシアルキル、アリールオキシアルキル、アルキルアシルオキシ、アルキルカルボシクリルオキシ、アルキルヘテロシクリルオキシ、アルキルヘテロアリールオキシ、アルキルチオアルキル、アルケニルチオアルキル、アルキニルチオアルキル、アリールチオアルキル、アルキルアシルチオ、アルキルカルボシクリルチオ、アルキルヘテロシクリルチオ、アルキルヘテロアリールチオ、アルキルアルケニルアルキル、アルキルアルキニルアルキル、アルキルアリールアルキル、アルキルアシルアルキル、アリールアルキルアリール、アリールアルケニルアリール、アリールアルキニルアリール、アリールアシルアリール、アリールアシル、アリールカルボシクリル、アリ

40

50

ールヘテロシクリル、アリールヘテロアリール、アルケニルオキシアリール、アルキニルオキシアリール、アリールオキシアリール、アルキルチオアリール、アルケニルチオアリール、アルキニルチオアリール、アリールチオアリール、アリールアシルチオ、アリールカルボシクリルチオ、アリールヘテロシクリルチオ、アリールヘテロアリールチオ、および任意の機構によって形成された任意選択により置換されているポリマー鎖が含まれ、本発明に従って使用されるRAFT剤のR^{*}の場合には、m個の形態の任意選択により置換されているこれらのものが含まれる。

【0113】

本発明に従って使用されるRAFT剤のRの例には、任意選択により置換されているアルキル；任意選択により置換されている飽和、不飽和または芳香族炭素環式または複素環；任意選択により置換されているアルキルチオ；任意選択により置換されているジアルキルアミノ；有機金属種；および任意の重合機構によって形成された任意選択により置換されているポリマー鎖も含まれ、本発明に従って使用されるRAFT剤のR^{*}の場合には、m個の形態のこれらのものも含まれる。

【0114】

本発明に従って使用されるRAFT剤のRのより具体的な例には、任意選択により置換されているC₁~C₁₈アルキル、C₂~C₁₈アルケニル、C₂~C₁₈アルキニル、C₆~C₁₈アリール、C₁~C₁₈アシル、C₃~C₁₈カルボシクリル、C₂~C₁₈ヘテロシクリル、C₃~C₁₈ヘテロアリール、C₁~C₁₈アルキルチオ、C₂~C₁₈アルケニルチオ、C₂~C₁₈アルキニルチオ、C₆~C₁₈アリールチオ、C₁~C₁₈アシルチオ、C₃~C₁₈カルボシクリルチオ、C₂~C₁₈ヘテロシクリルチオ、C₃~C₁₈ヘテロアリールチオ、C₃~C₁₈アルキルアルケニル、C₃~C₁₈アルキルアルキニル、C₇~C₂₄アルキルアリール、C₂~C₁₈アルキルアシル、C₄~C₁₈アルキルカルボシクリル、C₃~C₁₈アルキルヘテロシクリル、C₄~C₁₈アルキルヘテロアリール、C₂~C₁₈アルキルオキシアルキル、C₃~C₁₈アルケニルオキシアルキル、C₃~C₁₈アルキニルオキシアルキル、C₇~C₂₄アリールオキシアルキル、C₂~C₁₈アルキルアシルオキシ、C₂~C₁₈アルキルチオアルキル、C₃~C₁₈アルケニルチオアルキル、C₃~C₁₈アルキニルチオアルキル、C₇~C₂₄アリールチオアルキル、C₂~C₁₈アルキルアシルチオ、C₄~C₁₈アルキルカルボシクリルチオ、C₃~C₁₈アルキルヘテロシクリルチオ、C₄~C₁₈アルキルヘテロアリールチオ、C₄~C₁₈アルキルアルケニルアルキル、C₄~C₁₈アルキルアルキニルアルキル、C₈~C₂₄アルキルアリールアルキル、C₃~C₁₈アルキルアシルアルキル、C₁₃~C₂₄アリールアルキルアリール、C₁₄~C₂₄アリールアルケニルアリール、C₁₄~C₂₄アリールアルキニルアリール、C₁₃~C₂₄アリールアシルアリール、C₇~C₁₈アリールアシル、C₉~C₁₈アリールカルボシクリル、C₈~C₁₈アリールヘテロシクリル、C₉~C₁₈アリールヘテロアリール、C₈~C₁₈アルケニルオキシアリール、C₈~C₁₈アルキニルオキシアリール、C₁₂~C₂₄アリールオキシアリール、アルキルチオアリール、C₈~C₁₈アルケニルチオアリール、C₈~C₁₈アルキニルチオアリール、C₁₂~C₂₄アリールチオアリール、C₇~C₁₈アリールアシルチオ、C₉~C₁₈アリールカルボシクリルチオ、C₈~C₁₈アリールヘテロシクリルチオ、C₉~C₁₈アリールヘテロアリールチオ、および任意の機構によって形成され、2から5000、例えば5から2000、または5から1000の範囲の数平均重合度を有する、任意選択により置換されているポリマー鎖が含まれ、本発明に従って使用されるRAFT剤のR^{*}の場合には、m個の形態の任意選択により置換されているこれらのものが含まれる。

【0115】

本発明に従って使用されるRAFT剤のRが、任意の機構によって形成された任意選択により置換されているポリマー鎖を含み、本発明に従って使用されるRAFT剤のR^{*}が、m個の形態の任意の機構によって形成された任意選択により置換されているポリマー鎖を含む場合、それらのポリマー鎖は、ラジカル重合、アニオン重合、配位重合などの連鎖重合法によって、または段階成長重合もしくは縮重合法によって形成することができる。ポリマー鎖は、ホモポリマー、ブロックポリマー、マルチブロックポリマー、グラジエン

10

20

30

40

50

トコポリマー、またはランダムもしくは統計的 (s t a t i s t c a l) コポリマー鎖を含むことができ、線状、星型、分岐、グラフトまたはブラシ (b r u s h) などの様々な構造を有することができる。

【 0 1 1 6 】

ポリマー鎖の例には、ポリエステル、ポリエーテル、ポリアリーレン、ポリアリーレンビニレン、ポリフラーレン、ポリチオフエン、ポリアミド、ペプチド、タンパク質、オリゴヌクレオチド、ポリシロキサン、ポリシラン、多糖、およびポリオレフィンが含まれる。

【 0 1 1 7 】

R または R^{*} を選択することができるさらにより具体的な基には、シアノメチル、1 - シアノエチル、2 - シアノプロパン - 2 - イルなどの第 1 級および第 2 級シアノアルキル、エトキシカルボニルメチル、1 - エトキシカルボニルエチルなどの第 1 級および第 2 級アルコキシカルボニルアルキル、ならびに第 1 級および第 2 級カルボキシアルキル、2 - シアノブタン - 2 - イル、1 - シアノシクロヘキシル、2 - シアノ - 4 - メチルペンタン - 2 - イル、2 - シアノ - 4 - メトキシ - 4 - メチルペンタン - 2 - イル、2 - シアノ - 4 - カルボキシブタン - 2 - イル、2 - シアノ - 5 - ヒドロキシペンタン - 2 - イルなどの第 3 級シアノアルキル、シアノ (フェニル) メチルなどの第 2 級シアノ (アリール) アルキル、2 - アルコキシカルボニルプロパン - 2 - イル、1 - (ブチルアミノ) - 2 - メチル - 1 - オキソプロパン - 2 - イルなどの第 3 級アルコキシカルボニルアルキル、第 3 級カルボキシアルキル、フェニル (エトキシカルボニル) メチルなどの第 2 級アリー 20
ル (アルコキシカルボニル) アルキル、ならびに 1 - (シクロヘキシルアミノ) - 2 - メチル - 1 - オキソプロパン - 2 - イル、1 - (2 - ヒドロキシエチルアミノ) - 2 - メチル - 1 - オキソプロパン - 2 - イル、1 - (1 , 3 - ジヒドロキシ - 2 - (ヒドロキシメチル) プロパン - 2 - イルアミノ) - 2 - メチル - 1 - オキソプロパン - 2 - イル、2 - (4 , 5 - ジヒドロ - 1 H - イミダゾール - 2 - イル) プロパン - 2 - イル、および 2 - (1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 4 , 5 - ジヒドロ - 1 H - イミダゾール - 2 - イル) プロパン - 2 - イルなどの他の第 3 級ラジカルが含まれる。

【 0 1 1 8 】

R および R^{*} を選択することができる基を定義付ける先の一覧において、各アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、アシル、カルボシクリル、ヘテロシクリルおよびヘテロアリール部分は、任意選択により置換されていてもよい。誤解を避けるために、所与の R または R^{*} 基が、かかる部分の 2 つ以上 (例えばアルキルアリール) を含有する場合、各部分はそこで、本明細書に定義の 1、2、3 個またはそれを超える数の任意選択の置換基で任意選択により置換されていてもよい。

【 0 1 1 9 】

R および R^{*} を選択することができる二価の基を定義付ける先の一覧において、所与の R または R^{*} 基が、2 つ以上のサブグループ (例えば、[基 A] [基 B]) を含有する場合、そのサブグループの順序は、それらが提示される順に限定されないものとする。したがって、[基 A] [基 B] (例えばアルキルアリール) と定義される 2 つのサブグループを有する R または R^{*} 基は、[基 B] [基 A] (例えばアリールアルキル) と定義される 2 つのサブグループを有する R または R^{*} 基を参照することも企図する。

【 0 1 2 0 】

R または R^{*} 基が、任意選択により置換されているアルキル、アルケニルおよび / またはアルキニル部分を含む場合、任意選択の置換基には、アルキル、アルケニルまたはアルキニル鎖中の - C H₂ - 基が、- O -、- S -、- N R^a -、- C (O) - (すなわち、カルボニル)、- C (O) O - (すなわち、エステル)、および - C (O) N R^a - (すなわち、アミド) (式中、R^a は、水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、カルボシクリル、ヘテロアリール、ヘテロシクリル、アリールアルキル、およびアシルから選択される) から選択される基によって置き換えられている場合のものが含まれる。

【 0 1 2 1 】

10

20

30

40

50

R^* を選択することができる基を定義付ける先の一覧において、「 m 価の形態の」への言及は、特定の基が m 価のラジカルであることを意味するものとする。したがって、例えば m が2である場合、特定の基は二価のラジカルであることを企図する。その場合、二価のアルキル基は、実際にはアルキレン基である（例えば $-CH_2-$ ）。同様に、二価の形態のアルキルアリール基は、例えば $-(C_6H_4)-CH_2-$ によって表すことができ、二価のアルキルアリールアルキル基は、例えば $-CH_2-(C_6H_4)-CH_2-$ によって表すことができ、二価のアルキルオキシ基は、例えば $-CH_2-O-$ によって表すことができ、二価のアルキルオキシアルキル基は、例えば $-CH_2-O-CH_2-$ によって表すことができる。「任意選択により置換されている」という用語が、かかる m 価の基と併用される場合、その基は、置換されていても置換されていなくてもよく、または本明細書で記載の通り縮合していてもよい。 m 価の基が、2つ以上のサブグループ、例えば[基A][基B][基C]（例えば、アルキルアリールアルキル）を含む場合、実行可能ならば、かかるサブグループの1つまたは複数は任意選択により置換されていてもよい。

10

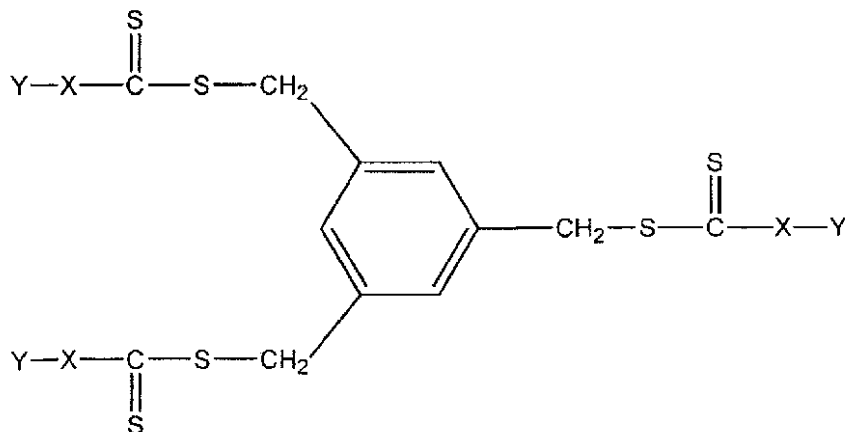
【0122】

当業者は、より高次の価数の形態の R^* を提供するのにこの論理的根拠を適用する方法を理解されよう。例えば、 R^* 基は、三価のアルキルアリール部分（例えば、トリメチレンフェニル）であってよい。その場合、式(II)の構造は、以下に直接示した構造として表すことができ、式中、 Y および X は、先に定義の通りである。

【0123】

【化21】

20



30

【0124】

当然のことながら、類似の考察を n 価の形態の Y^* に適用することもできる。

【0125】

本発明のRAFT剤の R 、 R^* 、 Y および/または Y^* は、任意の機構によって形成された、任意選択により置換されているポリマー鎖であってよい。 R 、 R^* 、 Y または Y^* が、任意選択により置換されているポリマー鎖である場合、得られるRAFT剤は、好都合には「マクロRAFT剤」と呼ぶことができる。

【0126】

40

本発明のいくつかの実施形態では、 R または R^* は、1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーのRAFT重合によって形成された任意選択により置換されているポリマー鎖である。例えば、 Y および X が本明細書で先に定義されている通りであり、 $m=1$ であり、 $R^* = -CH(CH_3)(COOCH_3)$ である式(II)のRAFT剤を使用して、式(I)の1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーを重合して、式(II)のRAFT剤をマクロRAFT剤の形態で得ることができる。かかるマクロRAFT剤の形態の場合、当業者は、式(II)の $-R^*$ 部分（または同様に式(III)の $-R$ 部分）が、「元の」 $-R^*$ （すなわち、 $-CH(CH_3)(COOCH_3)$ ）で末端を置換されているように形成されたポリマー鎖を表すものであることを理解されよう。換言すれば、マクロRAFT剤の $-R^*$ または $-R$ は、 $-POL-R^*$ または $-POL-R$ （ POL は、1つまたは

50

複数のエチレン性不飽和モノマーの、RAFT重合した残基である)を包含することを企図し、またこのようにさらに定義することができる。

【0127】

当然のことながら、1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーの重合においてマクロRAFTで出発して、新しいマクロRAFT剤を得ることが可能である。

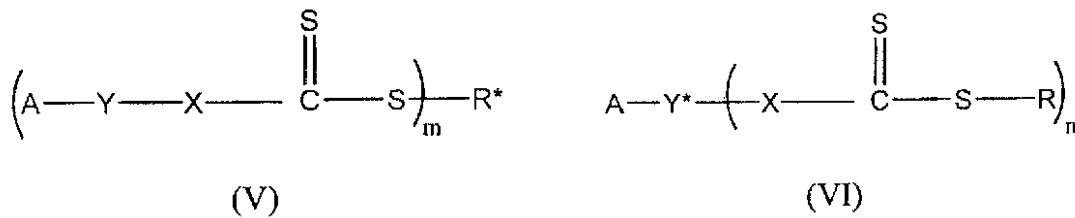
【0128】

いくつかの実施形態では、式(II)および(III)のRAFT剤はマクロRAFT剤であり、これらの薬剤は、

(i)それぞれ式(V)または(VI)のRAFT剤であるルイス付加物の制御下で、式(IV)の1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーを重合して

【0129】

【化22】



【0130】

[式中、Y、X、mおよびnは、先に定義の通りであり、Y^{*}は(n+1)価のルイス塩基部分であり、Aは、YまたはY^{*}と連結してそれぞれの付加物を形成するルイス酸部分であり、R^{*}はm価のラジカル脱離基であり、これは式(IV)の1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーのフリーラジカル重合を開始するR^{*}・をもたらし、Rはフリーラジカル脱離基であり、これは式(IV)の1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーのフリーラジカル重合を開始するR・をもたらし、

マクロRAFT剤であるルイス付加物を形成するステップと、

(ii)こうして形成されたマクロRAFT剤であるルイス付加物のYまたはY^{*}からAを解離することによって、マクロRAFT剤を形成するステップと

を含む方法によって調製することができる。

【0131】

誤解を避けるために、直前のステップ(i)で使用した用語「それぞれ」は、式(V)の薬剤が式(II)の薬剤をもたらし、式(VI)の薬剤が式(III)の薬剤をもたらしことを示すものとする。

【0132】

「マクロRAFT剤」という表現に関する先の一般的な議論は、マクロRAFT剤であるルイス付加物にも適用される。したがって、こうして形成されたマクロRAFT剤であるルイス付加物の-Rまたは-R^{*}は、-POL-R^{*}または-POL-R(POLは、1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーの重合した残基である)を包含することを企図し、またこのように定義することができる。当然のことながら、1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーの重合においてマクロRAFT剤であるルイス付加物で出発して、新しいマクロRAFT剤であるルイス付加物を得ることが可能である。

【0133】

式(V)または(VI)のRAFT剤であるルイス付加物の制御下で式(IV)の1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーを重合して、マクロRAFT剤であるルイス付加物を形成した後、本発明の方法は、YまたはY^{*}からAを解離または置換して、式(II)または(III)のマクロRAFT剤を形成するステップを含むことができる。換言すれば、付加物のAとYまたはY^{*}との間の結合を切断して、ルイス塩基部分YまたはY^{*}をその遊離塩基形態で得、それによって式(II)または(III)のマクロRAFT剤を得ることができる。

10

20

30

40

50

【0134】

YまたはY^{*}からのAの解離または置換は、任意の適切な手段によって達成され得る。例えば、付加物は、YまたはY^{*}のルイス塩基特性よりも強いルイス塩基特性を有するルイス塩基による置換反応を受けることができる。便宜上、かかるルイス塩基を、以下「置換性ルイス塩基」と呼ぶ。

【0135】

したがって、YまたはY^{*}からのAの解離方法は、マクロRAFT剤であるルイス付加物が形成される反応媒体に、置換性ルイス塩基を導入するステップを含むことができる。置換性ルイス塩基は、液体または固体であってよく、反応媒体に実質的に可溶性または実質的に不溶性であってよい。

10

【0136】

当業者は、こうして形成されたマクロRAFT剤であるルイス付加物を置換性ルイス塩基と反応させることによって、置換性ルイス塩基とルイス酸部分Aの新しい付加物が形成され、それによってマクロRAFT剤がその遊離塩基形態で開放されることを理解されよう。

【0137】

所望に応じて、置換性ルイス塩基とルイス酸部分から形成された新しいルイス付加物を、任意の適切な手段（例えば、溶媒抽出および/または濾過）によってマクロRAFT剤から分離することができる。

【0138】

置換性ルイス塩基が固体であり、マクロRAFT剤であるルイス付加物を含む反応媒体に実質的に不溶性である場合、反応媒体は、固体の置換性ルイス塩基を介して簡単に浸出して、遊離塩基形態のマクロRAFT剤をもたらすことができ、その新しい付加物は、付加物形成の際に固体の置換性ルイス塩基マトリックスの一部として保持される。

20

【0139】

YまたはY^{*}からのAの解離に使用できる適切な置換性ルイス塩基には、炭酸ナトリウムなどの無機塩基およびN,N-ジメチルアミノピリジン(DMAP)などのアミン塩基が含まれる。チオカルボニル官能基と優先的に反応することができる第1級もしくは第2級アミンまたは他の塩基は好ましくない。

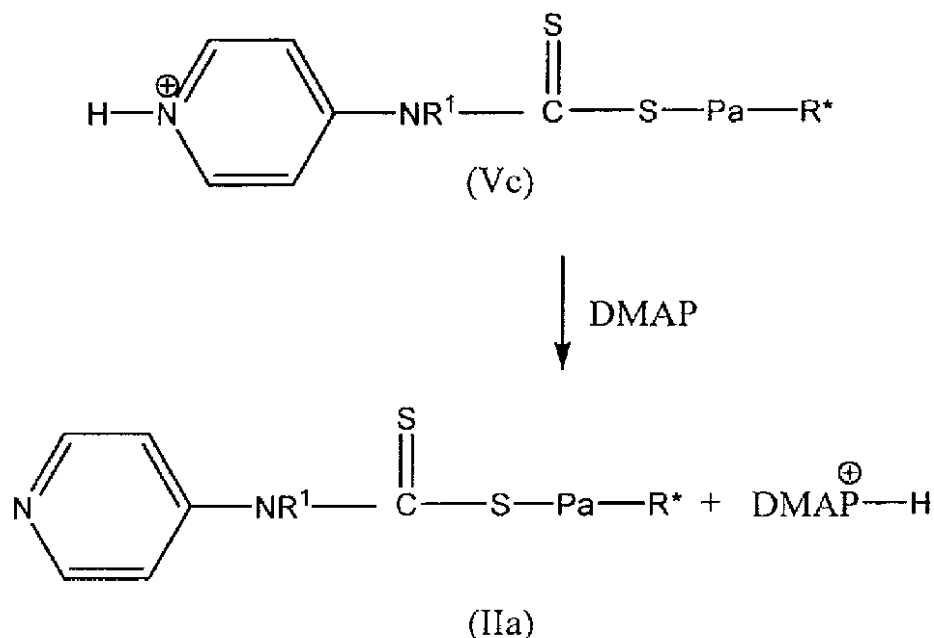
【0140】

置換性ルイス塩基の役割および機能を、式(Va)のRAFT剤であるルイス付加物に関してさらに記載することができる。したがって、式(IV)の1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーの重合を制御するために付加物を使用する際、こうして形成された式(Vc)のマクロRAFT剤であるルイス付加物を、以下のスキーム3に示した置換反応にかけて、式(IIa)のマクロRAFT剤を得ることができる。

30

【0141】

【化23】



10

【0142】

スキーム2：新しいルイス付加物 $\text{DMAP}^+ \text{--- H}$ とともに式 (IIa) のマクロRAFT剤 ($m = 1$ 、 $X = \text{NR}^1$ および $Y = \text{ピリジル}$ である先に定義の式 (II) の範囲に含まれる) を得るための、式 (Vc) のマクロRAFT剤であるルイス付加物 (Pa は、式 (IV) の1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーの重合した残基である) の置換性ルイス塩基 (DMAP) による置換反応。

20

【0143】

フリーラジカル付加に対する式 (V) および (VI) の付加物の反応性が、それらのそれぞれの遊離塩基形態とは異なることが見出されたことに加えて、RAFT剤を所与の重合反応において使用する前にそれらを単離かつ/または精製する必要なしに、付加物と遊離塩基形態の間の遷移を効率的かつ有効に達成し得ることも見出された。

30

【0144】

本発明の一態様によれば、式 (V) または (VI) のRAFT剤であるルイス付加物を使用して、式 (IV) のモノマーを重合して、マクロRAFT剤であるルイス付加物を形成する。次いで、こうして形成されたマクロRAFT剤であるルイス付加物を置換性ルイス塩基と反応させて、薬剤のルイス塩基部分 Y または Y^+ からルイス酸部分 A を解離して、「遊離塩基」マクロRAFT剤を形成することができる。次いで、得られた遊離塩基マクロRAFT剤を使用して、式 (I) のモノマーを重合することができる。この反応順序は、好都合には中間体反応生成物を単離かつ/または精製する必要なしに実施することができる。特に、反応順序は、新しいコポリマーを得るためのワンポット合成として実施することができる。

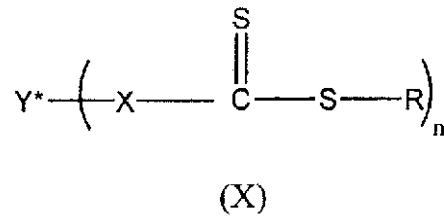
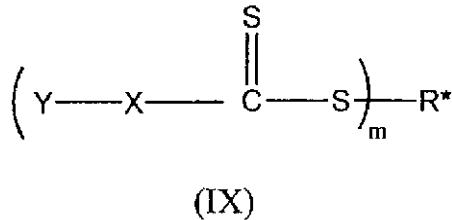
40

【0145】

さらに、式 (V) および (VI) のRAFT剤であるルイス付加物は、好都合には式 (IX) または (X) のRAFT剤を、それぞれルイス酸と反応させることによって調製することができる。

【0146】

【化24】



【0147】

式中、Y、Y^{*}、X、mおよびnは、先に定義の通りであり、R^{*}はm個のラジカル脱離基であり、これは式(IV)の1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーのフリーラジカル重合を開始するR^{*}・をもたらす、Rはフリーラジカル脱離基であり、これは式(IV)の1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーのフリーラジカル重合を開始するR・をもたらす。

10

【0148】

式(IX)および(X)の薬剤と反応させて付加物を形成するために使用できる適切なルイス酸には、前述のものが含まれる。式(V)または(VI)のルイス酸部分Aが-Hである場合、式(IX)または(X)の薬剤は、プロトン酸と反応することができる。適切なプロトン酸には、p-トルエンスルホン酸またはトリフル酸(トリフルオロメタンスルホン酸)などのスルホン酸が含まれる。

20

【0149】

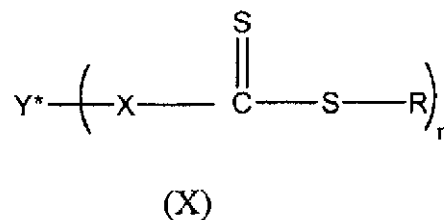
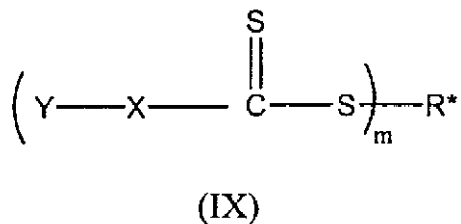
したがって本発明は、可逆的にルイス付加物を形成する単一のRAFT剤を使用して、異なる反応性を有するモノマーの重合を制御し、独特のコポリマーを形成する手段を提供する。

【0150】

したがって本発明はまた、
(i) ルイス酸部分(A)を、式(IX)または(X)のRAFT剤と反応させて

【0151】

【化25】



30

【0152】

[式中、Yはルイス塩基部分であり、Y^{*}は、n個のルイス塩基部分であり、XはOまたはNR¹であり、R¹は、YもしくはY^{*}およびNと一緒に複素環を形成し、またはR¹は、独立に、任意選択により置換されているアルキル、任意選択により置換されているアルケニル、任意選択により置換されているアルキニル、任意選択により置換されているアリール、任意選択により置換されているヘテロアリール、任意選択により置換されているカルボシクリル、任意選択により置換されているヘテロシクリル、任意選択により置換されているアリールアルキル、任意選択により置換されているヘテロアリールアルキル、任意選択により置換されているアルキルアリール、任意選択により置換されているアルキルヘテロアリール、および任意選択により置換されているポリマー鎖から選択され、mは1以上の整数であり、nは2以上の整数であり、R^{*}は、m個のラジカル脱離基であり、これは式(IV)の1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーのフリーラジカル重合を開始するR^{*}・をもたらす、Rはフリーラジカル脱離基であり、これは式(IV)の1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーのフリーラジカル重合を開始するR・をもたらす

40

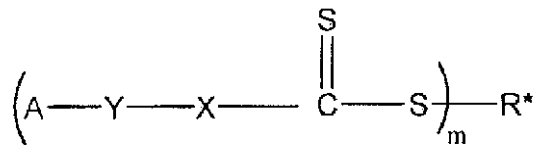
50

す]、

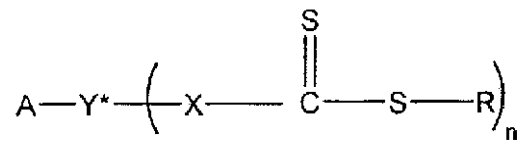
それぞれ式(V)または(VI)のRAFT剤であるルイス付加物を形成するステップと

【0153】

【化26】



(V)



(VI)

10

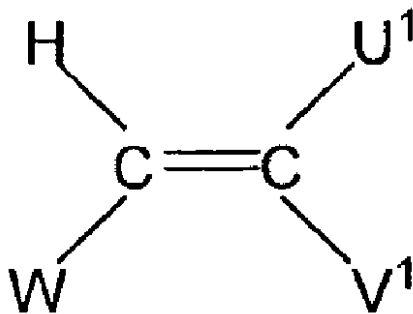
【0154】

[式中、Y、X、R、R^{*}、mおよびnは、先に定義の通りであり、Y^{*}は(n+1)価のルイス塩基部分であり、Aは、YまたはY^{*}と連結してそれぞれの付加物を形成するルイス酸部分である]、

(ii)式(IV)の1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーを

【0155】

【化27】



(IV)

20

【0156】

[式中、Wは、Hであるか、またはV¹と一緒にラクトン、無水物もしくはイミド環を形成し、U¹は、H、C₁~C₄アルキル、CO₂R¹およびハロゲンから選択され、V¹は、Wと一緒にラクトン、無水物もしくはイミド環を形成するか、または任意選択により置換されているアール、アルケニル、CO₂H、CO₂R¹、COR¹、CN、CONH₂、CONHR¹、CONR¹₂、PO(OR¹)₂、PO(R¹)₂、PO(OH)R¹、PO(OH)₂、SO(OR¹)、SO₂(OR¹)、SOR¹およびSO₂R¹から選択され、該または各R¹は先に定義の通りである]、

式(V)または(VI)のRAFT剤であるルイス付加物の制御下で重合して、マクロRAFT剤であるルイス付加物を形成するステップと、

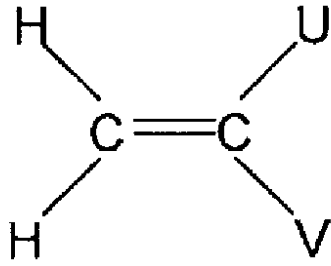
40

(iii)こうして形成されたマクロRAFT剤であるルイス付加物のYまたはY^{*}からAを解離することによってマクロRAFT剤を形成するステップと、

(iv)式(I)の1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーを

【0157】

【化 2 8】



(I)

【 0 1 5 8 】

[式中、U は、H、 $C_1 \sim C_4$ アルキルまたはハロゲンから選択され、V は、ハロゲンもしくはO - Gの形態であり、G は、 $-C(O)R^1$ および $-R^1$ から選択され、またはV は、 NGG^a の形態であり、G は先に定義の通りであり、 G^a は、Hおよび R^1 から選択され、Gおよび G^a は、Nと一緒になって複素環を形成し、またはV は、 CH_2G^b の形態であり、 G^b は、H、 R^1 、OH、 OR^1 、 NR^1_2 、 PR^1_2 、 $P(O)R^1_2$ 、 $P(OR^1)_2$ 、 SR^1 、 SOR^1 および SO_2R^1 から選択され、該または各 R^1 は先に定義の通りである]、

ステップ (i i i) で形成されたマクロナフトの制御下で重合するステップとを含む、ポリマーの調製方法を提供する。

【 0 1 5 9 】

式 (I I) または (I I I) のRAFT剤は、当然のことながら式 (I) のモノマーを重合するためだけに使用してもよく、式 (V) または (V I) のRAFT剤は、当然のことながら式 (I V) のモノマーを重合するためだけに使用してもよい。

【 0 1 6 0 】

モノマーの重合は、通常、フリーラジカルの供給源からの開始を必要とする。開始ラジカルの供給源は、適切な化合物 (複数可) の熱誘発性の均等な切断 (ペルオキシド、ペルオキシエステルまたはアゾ化合物などの熱開始剤)、モノマー (例えば、スチレン) からの自然発生、酸化還元開始系、光化学的開始系、または電子線、X線もしくはγ線などの高エネルギー放射線などの、フリーラジカルを生成する任意の適切な方法によって提供することができる。開始系は、開始剤または開始ラジカルと、反応条件下でのRAFT剤との実質的に有害な相互作用が反応条件下で生じないように選択される。開始剤はまた、理想的には、反応媒体への必要な可溶性を有するべきである。

【 0 1 6 1 】

熱開始剤は、重合温度において適切な半減期を有するように選択される。これらの開始剤には、以下の化合物の1つまたは複数が含まれ得る。2, 2'-アゾビス (イソブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス (2 - シアノブタン)、ジメチル 2, 2'-アゾビス (イソブチレート)、4, 4'-アゾビス (4 - シアノ吉草酸)、1, 1'-アゾビス (シクロヘキサンカルボニトリル)、2 - (t - ブチルアゾ) - 2 - シアノプロパン、2, 2'-アゾビス { 2 - メチル - N - [1, 1 - ビス (ヒドロキシメチル) - 2 - ヒドロキシエチル] プロピオンアミド }、2, 2'-アゾビス [2 - メチル - N - (2 - ヒドロキシエチル) プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス (N, N' - ジメチレンイソブチルアミジン) 二塩酸塩、2, 2'-アゾビス (2 - アミジノプロパン) 二塩酸塩、2, 2'-アゾビス (N, N' - ジメチレンイソブチルアミジン)、2, 2'-アゾビス { 2 - メチル - N - [1, 1 - ビス (ヒドロキシメチル) - 2 - ヒドロキシエチル] プロピオンアミド }、2, 2'-アゾビス { 2 - メチル - N - [1, 1 - ビス (ヒドロキシメチル) - 2 - エチル]

10

20

30

40

50

プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス(イソブチルアミド)二水和物、2, 2'-アゾビス(2, 2, 4-トリメチルペンタン)、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、t-ブチルペルオキシアセテート、t-ブチルペルオキシベンゾエート、t-ブチルペルオキシネオデカノエート、t-ブチルペルオキシイソブチレート、t-アミルペルオキシピバレート、t-ブチルペルオキシピバレート、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、ジシクロヘキシルペルオキシジカーボネート、ジクミルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド、ペルオキシ二硫酸カリウム、ペルオキシ二硫酸アンモニウム、次亜硝酸ジ-t-ブチル、次亜硝酸ジクミル。この一覧は包括的なものではない。

10

【0162】

光化学的開始剤系は、反応媒体における必要な可溶性を有し、重合条件下でラジカル生成に適した量子収率を有するように選択される。その例には、ベンゾイン誘導体、ベンゾフェノン、アシルホスフィンオキシド、および光酸化還元系が含まれる。

【0163】

酸化還元開始剤系は、反応媒体における必要な可溶性を有し、重合条件下で適切なラジカル生成速度を有するように選択される。これらの開始系には、それに限定されるものではないが以下の酸化剤および還元剤の組合せが含まれる。

酸化剤：ペルオキシ二硫酸カリウム、過酸化水素、t-ブチルヒドロペルオキシド。

還元剤：鉄(II)、チタン(III)、チオ亜硫酸カリウム、亜硫酸水素カリウム。

20

【0164】

他の適切な開始剤系は、最近の文献に記載されている(例えば、非特許文献3参照)。

【0165】

理論に拘泥するものではないが、本発明によるポリマーの調製方法は、RAFT重合の従来の方法に類似の方法で機構的に進行すると思われる。したがって、該方法の最中に、RAFT剤が開始または成長ラジカルと反応して、さらなる重合を開始する新しいラジカルと、最初のRAFT剤と類似の特徴を有するマクロRAFT剤(RまたはR[•]基は、実際には前者の開始または成長ラジカルである)を、RAFT付加物のラジカルを介してもたらすと思われる(スキーム1も参照)。

【0166】

30

重合の反応条件は、開始剤由来のラジカルの総数とRAFT剤分子の数の比が、許容される重合率の達成に合致する最小値に維持されるように選択されるべきである。好ましくは、かかる比は、1:1未満、より好ましくは1:10未満、最も好ましくは1:10から1:5000の範囲である。

【0167】

先の考察をふまえると、開始剤の濃度は、特定のモノマーまたはモノマーの組合せの許容される重合率をもたらすように選択されることになる。

【0168】

RAFT剤の適用において、連鎖移動定数は、重合法において生じる付加開裂ステップの重要なパラメータとみなされることを当業者は理解されよう。RAFT剤の連鎖移動定数の考察が記載されている(例えば、特許文献1)。

40

【0169】

RAFT重合によるポリマーの調製に使用される従来技術、条件および試薬は、本発明に従って有利に使用することができる。したがって本発明の方法は、溶液、エマルジョン、バルクまたは懸濁重合技術を使用して、バッチ、半バッチ、連続または供給法のいずれかで実施することができる。

【0170】

不均一系重合では、適切な可溶性パラメータを有するRAFT剤を選択することが望ましい。水性エマルジョン重合反応では、RAFT剤は、好ましくは有機(モノマー)相を優先的に分割し、さらにはモノマー液滴相と重合位置の間に分布することができるのに十

50

分な水溶性を有するべきである。

【0171】

重合条件の選択は重要となり得る。反応温度は、先に論じた率のパラメータに影響を及ぼすことがある。例えば、より高い反応温度は、開裂率を増大し得る。条件は、開始剤由来のラジカルから形成されたポリマー鎖の数が、許容される重合率を得るのに合致する程度まで最小限に抑えられるように選択されるべきである。ラジカル-ラジカル反応による重合の停止は、活性な基を含有せず、したがって再活性化することができない鎖をもたらすことになる。ラジカル-ラジカルによる停止率は、ラジカル濃度の二乗に比例する。さらに、ブロック星型または分岐ポリマーの合成では、開始剤由来のラジカルから形成された鎖は、最終生成物において線状ホモポリマー不純物を構成することになる。したがってこれらの反応条件には、開始剤濃度、および適切な場合には開始剤の供給速度の注意深い選択が必要である。

10

【0172】

また、反応媒体の他の成分（例えば、溶媒、界面活性剤、添加剤および開始剤）を、これらが成長ラジカルに対して低い移動定数を有するように選択することが望ましい。これらの種の連鎖移動は、活性なRAFT基を含有していないポリマー鎖の形成をもたらすことになる。

【0173】

狭い多分散性のポリマーの合成条件を選択する一般的な指針として、開始剤（複数可）の濃度および他の反応条件（もしあれば溶媒（複数可）、反応温度、反応圧力、もしあれば界面活性剤、他の添加剤）は、RAFT剤なしに形成されるポリマーの分子量が、RAFT剤の存在下で形成されるポリマーの分子量の少なくとも2倍になるように選択されるべきである。これは、停止が不均化によってのみ生じる重合では、重合中に形成される開始ラジカルの総モルがRAFT剤の総モルの0.5倍未満になるように開始剤濃度を選択することに等しい。より好ましくは、条件は、RAFT剤なしに形成されるポリマーの分子量が、RAFT剤の存在下で形成されるポリマーの分子量の少なくとも5倍になるように選択されるべきである（ $[\text{開始ラジカル}] / [\text{RAFT剤}] < 0.2$ ）。

20

【0174】

したがって多分散性は、開始ラジカルのモル数に対するRAFT剤のモル数を変えることによって制御することができる。低い多分散性は、この比を増大することによって得ることができ、高い多分散性は、この比を低減することによって得ることができる。

30

【0175】

重合は一般に、-20から200の範囲、より好ましくは40から160の範囲の温度で実施されることになる。重合温度は、重合する特定のモノマー（複数可）および重合媒体または反応媒体の他の成分を考慮して選択されることになる。

【0176】

エマルジョン重合または懸濁重合の場合、反応媒体は主に水であることが多く、従来の安定剤、分散剤および他の添加剤が存在してもよい。

【0177】

溶液重合では、反応媒体は、使用されるモノマー（複数可）に適した広範な媒体から選択することができる。例えば、水；メタノール、エタノール、2-プロパノールおよび2-ブタノールなどのアルコール；トルエン、キシレンまたは石油ナフサなどの芳香族炭化水素；メチルアミルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトンまたはアセトンなどのケトン；酢酸ブチルまたは酢酸ヘキシルなどのエステル；1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフランおよびジオキサンなどのエーテル；ならびにプロピレングリコールモノメチルエーテル酢酸エステルなどのグリコールエーテルエステルである。

40

【0178】

本発明の方法は、所与のRAFT剤の制御下で1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーを重合することを含む。当業者は、反応媒体中、使用される反応条件下でそれ自体RAFT剤を形成し、したがってモノマーの重合を制御するようになる「RAFT剤前駆体

50

」を使用して該方法を実施できることも理解されよう。該方法に従って使用することができる、本明細書で言及される R A F T 剤前駆体には、 $m = 1$ であり、式 (I I) および (I X) の R^* が $-S-(C=S)-X-Y$ であり、もしくは式 (V) の R^* が $-S-(C=S)-X-Y-A$ である場合の式 (I I)、(V) および (I X) の R A F T 剤前駆体；または式 (I I I) および (X) の R が $-S-(C=S)-X-Y$ であり、もしくは式 (V I) の R が $-S-(C=S)-X-Y-A$ である式 (I I I)、(V I) および (X) の R A F T 剤前駆体が含まれる (X、Y および A は、先に定義の通りである)。

【 0 1 7 9 】

本発明の方法の実施において使用される試薬 (例えば、溶媒、モノマー、R A F T 剤、開始剤等) は、当然のことながら、R A F T 重合法および/または R A F T 剤であるルイス付加物の形成を有害に妨げないように選択されることになる。

10

【 0 1 8 0 】

したがって、使用される試薬は、それらが該方法の条件下で R A F T 官能基と有害な反応を生じる置換基を含まないように選択されるべきである。例えばアミノなどの置換基は、置換パターンおよび反応条件に応じて、チオカルボニルチオ化合物と反応して、その基を開裂することがある。したがって、第 1 級または第 2 級アミンは、完全にプロトン化されていない限り、好ましい置換基ではあり得ない。

【 0 1 8 1 】

使用される試薬の性質は、R A F T 剤を「切り替える」ための条件を選択する状況を考慮に入れる必要もあり得る。特に、使用される試薬の pK_a または pK_b (ルイス酸性度または塩基性度) は、R A F T 剤の官能基の pK_a または pK_b (ルイス酸性度または塩基性度) に関連して考慮される必要があり得る。これが関連し得る状況の例には、形成されるポリマーがポリ (ビニルピリジン) を含む場合に R A F T 剤をプロトン化すること、または形成されるポリマーがポリ (メタクリル酸) を含む場合に R A F T 剤を脱プロトン化することが含まれる。

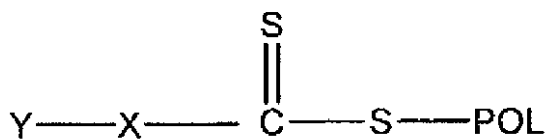
20

【 0 1 8 2 】

本発明はまた、式 (V I I) または (V I I I) の部分を含むポリマーを提供する。

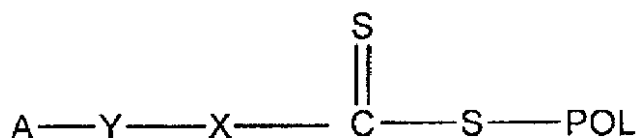
【 0 1 8 3 】

【 化 2 9 】



(VII)

30



(VIII)

40

【 0 1 8 4 】

式中、Y、X および A は、先に定義の通りであり、P O L は、1 つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーの重合した残基である。

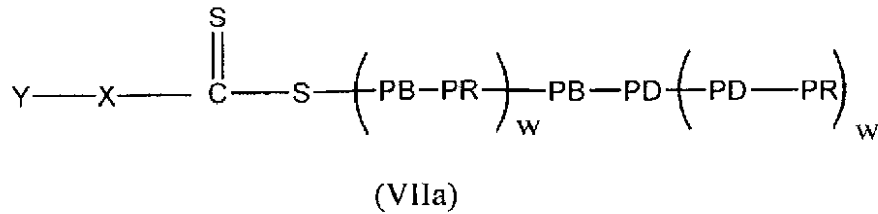
【 0 1 8 5 】

50

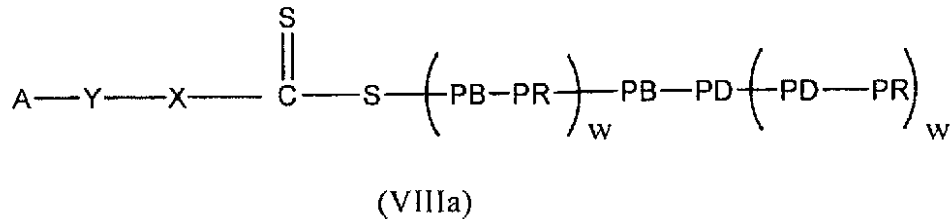
本発明はまた、式(VIIa)または(VIIa)の部分を含むポリマーを提供する。

【0186】

【化30】



10



【0187】

式中、Y、XおよびAは、先に定義の通りであり；PBは、式(I)の1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーの重合した残基であり、PDは、式(IV)の1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーの重合した残基であり、PRは、式(I)の1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーおよび式(IV)の1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーから形成されたモノマー混合物の重合した残基であり、各wは、独立に0または1である。

20

【0188】

先の式(VII)、(VII)、(VIIa)および(VIIa)の部分は、本発明に従って調製することができるポリマーの構造因子を含む。該部分は、線状ポリマーのすべてもしくは一部、または分岐、星型もしくは櫛形ポリマーの一部を形成してもよい。

【0189】

全体のポリマー構造が得られるならば、POL、PB、PDおよびPRを形成する部分(VII)、(VII)、(VIIa)および(VIIa)の重合したモノマー残基のいずれの重合度も特に制限されない。例えば、PBおよび/またはPDは、単一の重合したモノマー残基であってよい。一実施形態では、式(VIIa)および(VIIa)の単位-PB-PD-はブロックコポリマーを表す。一般に、(VII)、(VII)、(VIIa)または(VIIa)を構成するモノマー残基の重合度は、約5000を超えることはない。

30

【0190】

当業者は、使用されるRAFT剤の種類および/または重合するモノマー(複数可)の種類に応じて、重合したPOL、PDまたはPR残基が先に定義のm価のR^{*}部分またはR部分で末端置換されていてもよいことを理解されよう。

40

【0191】

いくつかの実施形態では、式(VIIa)または(VIIa)の各wは0である。その場合、式(VIIa)および(VIIa)の単位-PB-PD-は、それ自体でブロックコポリマーを表すことになる。式(VIIa)または(VIIa)の少なくとも1つのwが1である場合、当業者は、PRが、式(I)の1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーおよび(IV)の1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーから形成されたモノマー混合物のRAFT重合を介して形成される統計的コポリマーを表し得ることを理解されよう。その場合、混合物を構成するそれぞれのモノマーは、適切な反応性およびモル比を有するように選択されることになる。

50

【0192】

本発明のブロックコポリマーの調製では、第2のブロックを調製するために使用されるモノマーの重合中の、第1のブロックの調製に使用したモノマーの存在を最小限に抑えることが望ましい。例えば、ポリ(スチレン-ブロック-酢酸ビニル)を調製する場合、スチレンモノマーの存在によって酢酸ビニルの重合が阻害または遅延するおそれがあるため、ポリスチレンのマクロRAFT剤におけるスチレン残量を確実に少量にし、または最小限に抑えることが望ましい。

【0193】

式(IV)のモノマーをベースとするマクロRAFT剤は、式(IV)のモノマーがスチレンであり、式(I)のモノマーが酢酸ビニルである場合と同様、反応性の比が全く異なる場合にも、式(I)のモノマーの重合において阻害剤として作用し得る。この阻害作用は、マクロRAFT剤に由来する成長ラジカルを式(I)のモノマーに非常にゆっくり添加することによって生じると思われる。この阻害作用を最小限にするために、ブロックコポリマー(例えば、ポリスチレン-ブロック-ポリ(酢酸ビニル))を、以下のいくつかの方法で調製することができる。

(a) 従来の開始剤濃度よりも高い濃度で使用する。例えば、1:2の比の開始剤とマクロRAFT剤を使用することができる。この手法は、阻害期間およびデッドポリマーの形成によって複雑になることがある。

(b) 「トリブロック」コポリマーを生成する。例えば、ポリスチレン-ブロック-ポリ(メチルアクリレート)-ブロック-ポリ(酢酸ビニル)。これは3ステップ法であるが、一般により高い純度の生成物が得られるはずである。メチルアクリレート「ブロック」は、1つまたは複数のモノマー単位を含むことができる。

(c) グラジエントブロックコポリマーの合成を介する。例えば、ポリスチレン-ブロック-(ポリ(メチルアクリレート)-grad-酢酸ビニル)-ブロック-ポリ(酢酸ビニル)の場合。この方法は一般に、第2のブロックの合成に、モノマー混合物(例えば、少量のメチルアクリレートを含む酢酸ビニル)を使用する。該方法は好都合であるが、マクロRAFT剤の消費速度を遅延させるおそれがある。より長い酢酸ビニルブロックが必要とされる場合が最も適している。

【0194】

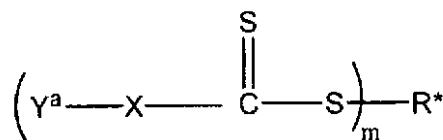
これらの合成戦略の例を、実施例部分に記載する。

【0195】

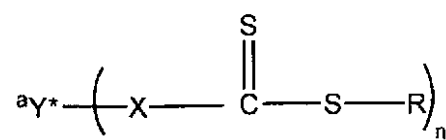
本発明はまた、式(XI)~(XIV)のRAFT剤またはRAFT剤前駆体を提供する。

【0196】

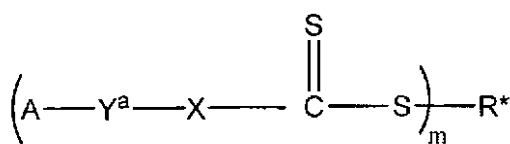
【化31】



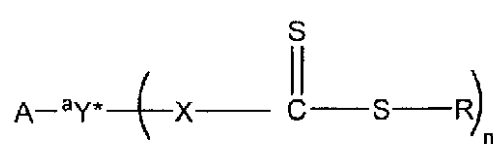
(XI)



(XII)



(XIII)



(XIV)

【0197】

式中、XはOまたはNR¹であり、R¹は、独立に、任意選択により置換されているアルキ

10

20

30

40

50

ル、任意選択により置換されているアルケニル、任意選択により置換されているアルキニル、任意選択により置換されているアリール、任意選択により置換されているヘテロアリール、任意選択により置換されているカルボシクリル、任意選択により置換されているヘテロシクリル、任意選択により置換されているアリールアルキル、任意選択により置換されているヘテロアリールアルキル、任意選択により置換されているアルキルアリール、任意選択により置換されているアルキルヘテロアリール、および任意選択により置換されているポリマー鎖から選択され、 R^* は、 m 個のラジカル脱離基であり、これは1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーのフリーラジカル重合を開始する $R^* \cdot$ をもたらし、または式(X I)および(X I I)の m は1であり、したがって式(X I)の R^* は $-S-(C=S)-X-Y^a$ であり、または式(X I I I)の R^* は $-S-(C=S)-X-Y^a-A$ であり、 R はフリーラジカル脱離基であり、これは1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーのフリーラジカル重合を開始する $R \cdot$ をもたらし、または式(X I I)の R は $-S-(C=S)-X-Y^a$ であり、または式(X I V)の R は $-S-(C=S)-X-Y^a-A$ であり、 m は1以上の整数であり、 n は2以上の整数であり、 A は、 Y^a または $^a Y^*$ と連結して式(X I I I)および(X I V)のそれぞれの付加物を形成するルイス酸部分であり、 Y^a はルイス塩基部分であり、 $^a Y^*$ は n 個のルイス塩基部分であり、これらはそれぞれ独立に、任意選択により置換されているヘテロアリールおよび任意選択により置換されているアリール-Qから選択され、 $Q = NR^1R^1, SR^1, PR^1R^1$ および SeR^1 であり、該または各 R^1 は、独立に先に定義の通りである。いくつかの実施形態では、 $Q = NR^1R^1$ である。

10

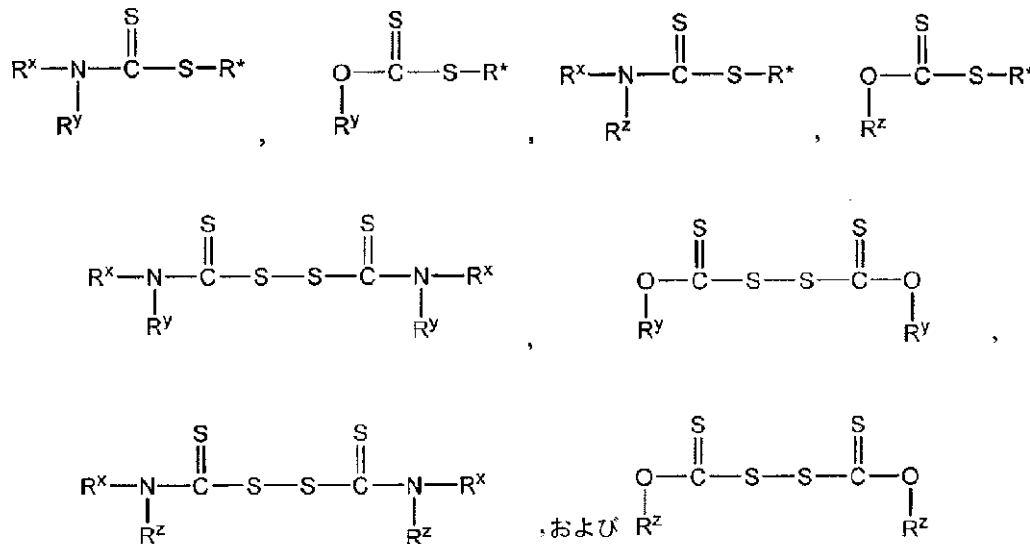
20

【0198】

本発明の方法に従って使用することができる、式(X I)~(X I V)のRAFT剤またはRAFT剤前駆体の範囲に含まれる本発明の特定のRAFT剤またはRAFT剤前駆体には、

【0199】

【化32】



30

40

【0200】

が含まれ、式中、 R^* は、ラジカル脱離基であり、これは1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーのフリーラジカル重合を開始することができる $R^* \cdot$ をもたらし、 R^x は、任意選択により置換されているアルキル基または R^y から選択され、 R^y は、任意選択により置換されているピリジル基(すべての異性体)であり、 R^z は、任意選択により置換されているN,N-ジアルキルアミノフェニル基(すべての異性体)である。いくつかの実施形態では、 R^x はメチル基であり、 R^y はピリジル基(すべての異性体)である。いくつかの実施形態では、 R^z はジメチルアミノフェニル基(すべての異性体)である。

【0201】

50

式(XI)~(XIV)のRAFT剤、または先に直接列挙したこれらの薬剤のサブセットでは、RまたはR^{*}は、好ましくは、シアノメチル、1-シアノエチル、2-シアノプロパン-2-イルなどの第1級および第2級シアノアルキル、エトキシカルボニルメチル、1-エトキシカルボニルエチルなどの第1級および第2級アルコキシカルボニルアルキル、ならびに第1級および第2級カルボキシアルキル、2-シアノブタン-2-イル、1-シアノシクロヘキシル、2-シアノ-4-メチルペンタン-2-イル、2-シアノ-4-メトキシ-4-メチルペンタン-2-イル、2-シアノ-4-カルボキシブタン-2-イル、2-シアノ-5-ヒドロキシペンタン-2-イルなどの第3級シアノアルキル、シアノ(フェニル)メチルなどの第2級シアノ(アリール)アルキル、2-アルコキシカルボニルプロパン-2-イル、1-(ブチルアミノ)-2-メチル-1-オキソプロパン-2-イルなどの第3級アルコキシカルボニルアルキル、第3級カルボキシアルキル、フェニル(エトキシカルボニル)メチルなどの第2級アリール(アルコキシカルボニル)アルキル、ならびに1-(シクロヘキシルアミノ)-2-メチル-1-オキソプロパン-2-イル、1-(2-ヒドロキシエチルアミノ)-2-メチル-1-オキソプロパン-2-イル、1-(1,3-ジヒドロキシ-2-(ヒドロキシメチル)プロパン-2-イルアミノ)-2-メチル-1-オキソプロパン-2-イル、2-(4,5-ジヒドロ-1H-イミダゾール-2-イル)プロパン-2-イル、および2-(1-(2-ヒドロキシエチル)-4,5-ジヒドロ-1H-イミダゾール-2-イル)プロパン-2-イルなどの他の第3級ラジカルから選択される。

10

【0202】

20

「低活性化」モノマーの重合の制御に好ましいRまたはR^{*}基には、シアノメチル、1-シアノエチル、2-シアノプロパン-2-イルなどの第1級および第2級シアノアルキル、エトキシカルボニルメチル、1-エトキシカルボニルエチルなどの第1級および第2級アルコキシカルボニルアルキル、ならびに第1級および第2級カルボキシアルキルが含まれる。

【0203】

「高活性化」モノマーの重合の制御に好ましいRまたはR^{*}基には、2-シアノブタン-2-イル、1-シアノシクロヘキシル、2-シアノ-4-メチルペンタン-2-イル、2-シアノ-4-メトキシ-4-メチルペンタン-2-イル、2-シアノ-4-カルボキシブタン-2-イル、2-シアノ-5-ヒドロキシペンタン-2-イルなどの第3級シアノアルキル、シアノ(フェニル)メチルなどの第2級シアノ(アリール)アルキル、2-アルコキシカルボニルプロパン-2-イル、1-(ブチルアミノ)-2-メチル-1-オキソプロパン-2-イルなどの第3級アルコキシカルボニルアルキル、第3級カルボキシアルキル、フェニル(エトキシカルボニル)メチルなどの第2級アリール(アルコキシカルボニル)アルキル、ならびに1-(シクロヘキシルアミノ)-2-メチル-1-オキソプロパン-2-イル、1-(2-ヒドロキシエチルアミノ)-2-メチル-1-オキソプロパン-2-イル、1-(1,3-ジヒドロキシ-2-(ヒドロキシメチル)プロパン-2-イルアミノ)-2-メチル-1-オキソプロパン-2-イル、2-(4,5-ジヒドロ-1H-イミダゾール-2-イル)プロパン-2-イルおよび2-(1-(2-ヒドロキシエチル)-4,5-ジヒドロ-1H-イミダゾール-2-イル)プロパン-2-イルなどの他の第3級ラジカルが含まれる。

30

40

【0204】

ベンジルならびにフェニルエチルおよびクミルなどの置換ベンジル基も、「高活性化」モノマーの重合を制御するためのRまたはR^{*}基として使用することができる。第3級シアノアルキル、第2級シアノ(アリール)アルキル、第2級アリール(アルコキシカルボニル)アルキルおよびクミルは、メタクリレートの重合の制御に好ましいRまたはR^{*}基である。

【0205】

本明細書で使用される場合、単一でまたは化合物用語の一部として使用される用語「アルキル」は、直鎖、分岐または環式アルキル、好ましくはC₁₋₂₀アルキル、例えばC₁₋₁₀

50

またはC₁₋₆を示す。直鎖および分岐アルキルの例には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、1,2-ジメチルプロピル、1,1-ジメチル-プロピル、ヘキシル、4-メチルペンチル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、1,1-ジメチルブチル、2,2-ジメチルブチル、3,3-ジメチルブチル、1,2-ジメチルブチル、1,3-ジメチルブチル、1,2,2-トリメチルプロピル、1,1,2-トリメチルプロピル、ヘブチル、5-メチルヘキシル、1-メチルヘキシル、2,2-ジメチルペンチル、3,3-ジメチルペンチル、4,4-ジメチルペンチル、1,2-ジメチルペンチル、1,3-ジメチルペンチル、1,4-ジメチル-ペンチル、1,2,3-トリメチルブチル、1,1,2-トリメチルブチル、1,1,3-トリメチルブチル、オクチル、6-メチルヘブチル、1-メチルヘブチル、1,1,3,3-テトラメチルブチル、ノニル、1-、2-、3-、4-、5-、6-または7-メチルオクチル、1-、2-、3-、4-または5-エチルヘブチル、1-、2-または3-プロピルヘキシル、デシル、1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-および8-メチルノニル、1-、2-、3-、4-、5-または6-エチルオクチル、1-、2-または3-プロピルヘブチル、ウンデシル、1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-または9-メチルデシル、1-、2-、3-、4-、5-、6-または7-エチルノニル、1-、2-、3-、4-または5-プロピルオクチル、1-、2-または3-ブチルヘブチル、1-ペンチルヘキシル、ドデシル、1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-、9-または10-メチルウンデシル、1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-または8-エチルデシル、1-、2-、3-、4-、5-または6-プロピルノニル、1-、2-、3-または4-ブチルオクチル、1-2-ペンチルヘブチル等が含まれる。環式アルキルの例には、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘブチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシルなどの単環式または多環式アルキル基が含まれる。アルキル基が一般に「プロピル」、「ブチル」等と呼ばれる場合、適切な場合には直鎖、分岐および環式異性体のいずれかを指すことがあると理解されよう。アルキル基は、本明細書に定義の1つまたは複数の任意選択の置換基によって任意選択により置換されていてもよい。

【0206】

用語「アルケニル」は、本明細書で使用される場合、先に定義のエチレン性の一価、二価または多価不飽和のアルキルまたはシクロアルキル基を含む、少なくとも1つの炭素と炭素の二重結合を含有する直鎖、分岐または環式炭化水素残基から形成された基、好ましくはC₂₋₂₀アルケニル（例えば、C₂₋₁₀またはC₂₋₆）を指す。アルケニルの例には、ビニル、アリル、1-メチルビニル、ブテニル、イソ-ブテニル、3-メチル-2-ブテニル、1-ペンテニル、シクロペンテニル、1-メチル-シクロペンテニル、1-ヘキセニル、3-ヘキセニル、シクロヘキセニル、1-ヘブテニル、3-ヘブテニル、1-オクテニル、シクロオクテニル、1-ノネニル、2-ノネニル、3-ノネニル、1-デセニル、3-デセニル、1,3-ブタジエニル、1,4-ペンタジエニル、1,3-シクロペンタジエニル、1,3-ヘキサジエニル、1,4-ヘキサジエニル、1,3-シクロヘキサジエニル、1,4-シクロヘキサジエニル、1,3-シクロヘブタジエニル、1,3,5-シクロヘブタトリエニルおよび1,3,5,7-シクロオクタテトラエニルが含まれる。アルケニル基は、本明細書に定義の1つまたは複数の任意選択の置換基によって任意選択により置換されていてもよい。

【0207】

本明細書で使用される場合、用語「アルキニル」は、先に定義のエチレン性の一価、二価または多価不飽和のアルキルまたはシクロアルキル基を含む、少なくとも1つの炭素-炭素の三重結合を含有する直鎖、分岐または環式炭化水素残基から形成された基を示す。炭素原子の数が別段指定されない限り、この用語は、好ましくはC₂₋₂₀アルキニル（例えば、C₂₋₁₀またはC₂₋₆）を指す。その例には、エチニル、1-プロピニル、2-プロピニルならびにブチニル異性体およびペンチニル異性体が含まれる。アルキニル基は、本明細書に定義の1つまたは複数の任意選択の置換基によって任意選択により置換されてい

10

20

30

40

50

もよい。

【0208】

用語「ハロゲン」(「ハロ」)は、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素(フルオロ、クロロ、プロモまたはヨード)を示す。好ましいハロゲンは、塩素、臭素またはヨウ素である。

【0209】

用語「アリール」(または「カルボアリール(carboaryl)»)は、芳香族炭化水素環系の単環式、多環式、共役および縮合残基のいずれかを示す(例えば、 C_{6-18} アリール)。アリールの例には、フェニル、ピフェニル、テルフェニル、クアテルフェニル、ナフチル、テトラヒドロナフチル、アントラセニル、ジヒドロアントラセニル、ベンズアントラセニル、ジベンズアントラセニル、フェナントレニル、フルオレニル、ピレニル、イデニル(idenyl)、アズレニル、クリセニル(chrysenyl)が含まれる。好ましいアリールには、フェニルおよびナフチルが含まれる。アリール基は、本明細書に定義の1つまたは複数の任意選択の置換基によって任意選択により置換されていても置換されていなくてもよい。用語「アリーレン」は、二価の形態のアリールを示すことを企図する。

【0210】

用語「カルボシクリル」には、非芳香族の単環式、多環式、縮合または共役炭化水素残基のいずれか、好ましくは C_{3-20} (例えば、 C_{3-10} または C_{3-8})が含まれる。環は、飽和していてもよく、例えばシクロアルキルであってよく、または1つもしくは複数の二重結合を有してもよく(シクロアルケニル)、かつ/または1つもしくは複数の三重結合を有してもよい(シクロアルキニル)。特に好ましいカルボシクリル部分は、5~6員または9~10員環系である。適切な例には、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、シクロオクテニル、シクロペンタジエニル、シクロヘキサジエニル、シクロオクタテトラエニル、インダニル、デカリニルおよびインデニルが含まれる。カルボシクリル基は、本明細書に定義の1つまたは複数の任意選択の置換基によって任意選択により置換されていてもよい。用語「カルボシクリレン」は、二価の形態のカルボシクリルを示すことを企図する。

【0211】

用語「ヘテロシクリル」には、それが単一でまたは化合物用語の一部として使用される場合、1つまたは複数の炭素原子がヘテロ原子によって置き換えられて非芳香族残基を提供する、単環式、多環式、縮合または共役炭化水素残基のいずれか、好ましくは C_{3-20} (例えば、 C_{3-10} または C_{3-8})が含まれる。適切なヘテロ原子には、O、N、S、PおよびSe、特にO、NおよびSが含まれる。2つ以上の炭素原子が置き換えられている場合、同一のヘテロ原子の2つ以上によって、または異なるヘテロ原子によって置き換えられていてもよい。ヘテロシクリル基は、飽和または部分的に不飽和であってよく、すなわち1つまたは複数の二重結合を有する。特に好ましいヘテロシクリルは、5~6員および9~10員のヘテロシクリルである。ヘテロシクリル基の適切な例には、アズリジニル(azridinyl)、オキシラニル、チイラニル(thiiranyl)、アゼチジニル、オキセタニル、チエタニル、2H-ピロリル、ピロリジニル、ピロリニル、ピペリジニル、ピペラジニル、モルホリニル、インドリニル、イミダゾリジニル、イミダゾリニル、ピラゾリジニル、チオモルホリニル、ジオキサニル、テトラヒドロフラニル、テトラヒドロピラニル、テトラヒドロピロリル、テトラヒドロチオフェニル、ピラゾリニル、ジオキサラニル(dioxalanyl)、チアゾリジニル、イソオキサゾリジニル、ジヒドロピラニル、オキサジニル、チアジニル、チオモルホリニル、オキサチアニル、ジチアニル、トリオキサニル、チアジアニル、ジチアジニル、トリチアニル、アゼピニル、オキセピニル、チエピニル、インデニル、インダニル、3H-インドリル、イソインドリニル、4H-キノラジニル、クロメニル、クロマニル、イソクロマニル、ピラニルおよびジヒドロピラニルが含まれ得る。ヘテロシクリル基は、本明細書に定義の1つまたは複数の任意選

10

20

30

40

50

扱の置換基によって任意選択により置換されていてもよい。用語「ヘテロシクリレン」は、二価の形態のヘテロシクリルを示すことを企図する。

【0212】

用語「ヘテロアリアル」には、1つまたは複数の炭素原子がヘテロ原子によって置き換えられて芳香族残基を提供する、単環式、多環式、縮合または共役炭化水素残基のいずれかが含まれる。好ましいヘテロアリアルは、3～20個、例えば3～10個の環原子を有する。特に好ましいヘテロアリアルは、5～6員および9～10員の二環系である。適切なヘテロ原子には、O、N、S、PおよびSe、特にO、NおよびSが含まれる。2つ以上の炭素原子が置き換えられている場合、同一のヘテロ原子の2つ以上によって、または異なるヘテロ原子によって置き換えられていてもよい。ヘテロアリアル基の適切な例には、ピリジル、ピロリル、チエニル、イミダゾリル、フラニル、ベンゾチエニル、イソベンゾチエニル、ベンゾフラニル、イソベンゾフラニル、インドリル、イソインドリル、ピラゾリル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダジニル、インドリジニル、キノリル、イソキノリル、フタラジニル、1,5-ナフチリジニル、キノザリニル(*quinozaliny l*)、キナゾリニル、キノリニル、オキサゾリル、チアゾリル、イソチアゾリル、イソオキサゾリル、トリアゾリル、オキサジアゾリル(*oxadiazoly l*)、オキサトリアゾリル、トリアジニル、およびフラザニルが含まれ得る。ヘテロアリアル基は、本明細書に定義の1つまたは複数の任意選択の置換基によって任意選択により置換されていてもよい。用語「ヘテロアリアル」は、二価の形態のヘテロアリアルを示すことを企図する。

【0213】

単一のまたは化合物用語の一部の用語「アシル」は、部分C=Oを含有する(かつカルボン酸、エステルまたはアミドではない)基を示す。好ましいアシルにはC(O)-R^oが含まれ、R^oは、水素またはアルキル、アルケニル、アルキニル、アリアル、ヘテロアリアル、カルボシクリル、もしくはヘテロシクリル残基である。アシルの例には、ホルミル、アセチル、プロパノイル、ブタノイル、2-メチルプロパノイル、ペンタノイル、2,2-ジメチルプロパノイル、ヘキサノイル、ヘプタノイル、オクタノイル、ノナノイル、デカノイル、ウンデカノイル、ドデカノイル、トリデカノイル、テトラデカノイル、ペンタデカノイル、ヘキサデカノイル、ヘプタデカノイル、オクタデカノイル、ノナデカノイルおよびイコサノイルなどの直鎖または分岐アルカノイル(例えばC₁₋₂₀)；シクロプロピルカルボニル、シクロブチルカルボニル、シクロペンチルカルボニルおよびシクロヘキシルカルボニルなどのシクロアルキルカルボニル；ベンゾイル、トルオイルおよびナフトイルなどのアロイル；フェニルアルカノイル(例えば、フェニルアセチル、フェニルプロパノイル、フェニルブタノイル、フェニルイソブチリル、フェニルペンタノイルおよびフェニルヘキサノイル)およびナフチルアルカノイル(例えば、ナフチルアセチル、ナフチルプロパノイルおよびナフチルブタノイル)などのアラルカノイル；フェニルアルケノイル(例えば、フェニルプロペノイル、フェニルブテノイル、フェニルメタクリロイル、フェニルペンテノイルおよびフェニルヘキセノイル)およびナフチルアルケノイル(例えば、ナフチルプロペノイル、ナフチルブテノイルおよびナフチルペンテノイル)などのアラルケノイル(*aralkenoy l*)；フェノキシアセチルおよびフェノキシプロピオニルなどのアリアルオキシアルカノイル；フェニルチオカルバモイルなどのアリアルチオカルバモイル；フェニルグリオキシロイルおよびナフチルグリオキシロイルなどのアリアルグリオキシロイル；フェニルスルホニルおよびナフチルスルホニルなどのアリアルスルホニル；複素環式カルボニル；チエニルアセチル、チエニルプロパノイル、チエニルブタノイル、チエニルペンタノイル、チエニルヘキサノイル、チアゾリルアセチル、チアゾリルアセチルおよびテトラゾリルアセチルなどの複素環式アルカノイル；複素環式プロペノイル、複素環式ブテノイル、複素環式ペンテノイルおよび複素環式ヘキセノイルなどの複素環式アルケノイル；ならびにチアゾリグリオキシロイル(*thiazolyglyoxy l o y l*)およびチエニルグリオキシロイルなどの複素環式グリオキシロイルが含まれる。R^x残基は、本明細書に記載の通り任意選択により置換されていてもよい。

【0214】

単一のまたは化合物用語の一部の用語「スルホキッド」は、基 $-S(O)R^f$ を指し、 R^f は、水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、ヘテロアリール、ヘテロシクリル、カルボシクリル、およびアラルキルから選択される。好ましい R^y の例には、 C_{1-20} アルキル、フェニルおよびベンジルが含まれる。

【0215】

単一のまたは化合物用語の一部の用語「スルホニル」は、基 $S(O)_2-R^f$ を指し、 R^f は、水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、ヘテロアリール、ヘテロシクリル、カルボシクリル、およびアラルキルから選択される。好ましい R^y の例には、 C_{1-20} アルキル、フェニルおよびベンジルが含まれる。

10

【0216】

単一のまたは化合物用語の一部の用語「スルホンアミド」は、基 $S(O)NR^fR^f$ を指し、各 R^f は、独立に、水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、ヘテロアリール、ヘテロシクリル、カルボシクリル、およびアラルキルから選択される。好ましい R^y の例には、 C_{1-20} アルキル、フェニルおよびベンジルが含まれる。好ましい一実施形態では、少なくとも1つの R^y は水素である。もう1つの形態では、両方の R^y が水素である。

【0217】

用語「アミノ」は、本明細書では当技術分野で理解されているその最も広範な意味で使用され、これには式 NR^aR^b の基が含まれ、 R^a および R^b は、水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、カルボシクリル、ヘテロアリール、ヘテロシクリル、アリーラルキル、およびアシルから独立に選択されるいずれかであってよい。 R^a および R^b は、それらが結合する窒素と一緒にあって、単環式または多環系、例えば3~10員環、特に5~6員および9~10員の系を形成することもできる。「アミノ」の例には、 NH_2 、 NH アルキル（例えば、 C_{1-20} アルキル）、 NH アリール（例えば、 NH フェニル）、 NH アラルキル（例えば、 NH ベンジル）、 NH アシル（例えば、 $NHC(O)C_{1-20}$ アルキル、 $NHC(O)$ フェニル）、 N アルキルアルキル（各アルキル、例えば C_{1-20} は、同じでも異なっていてよい）および任意選択により1つまたは複数の同じまたは異なるヘテロ原子（例えば、 O 、 N および S ）を含有する5員または6員環が含まれる。

20

【0218】

用語「アミド」は、本明細書では当技術分野で理解されているその最も広範な意味で使用され、これには式 $C(O)NR^aR^b$ を有する基が含まれ、 R^a および R^b は先に定義の通りである。アミドの例には、 $C(O)NH_2$ 、 $C(O)NH$ アルキル（例えば、 C_{1-20} アルキル）、 $C(O)NH$ アリール（例えば、 $C(O)NH$ フェニル）、 $C(O)NH$ アラルキル（例えば、 $C(O)NH$ ベンジル）、 $C(O)NH$ アシル（例えば、 $C(O)NHC(O)C_{1-20}$ アルキル、 $C(O)NHC(O)$ フェニル）、 $C(O)N$ アルキルアルキル（各アルキル、例えば C_{1-20} は、同じでも異なっていてよい）および任意選択により1つまたは複数の同じまたは異なるヘテロ原子（例えば、 O 、 N および S ）を含有する5員または6員環が含まれる。

30

【0219】

用語「カルボキシエステル」は、本明細書では当技術分野で理解されているその最も広範な意味で使用され、これには式 CO_2R^g を有する基が含まれ、 R^g は、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、カルボシクリル、ヘテロアリール、ヘテロシクリル、アラルキル、およびアシルを含む基から選択することができる。カルボキシエステルの例には、 CO_2C_{1-20} アルキル、 CO_2 アリール（例えば CO_2 フェニル）、 CO_2 アラルキル（例えば CO_2 ベンジル）が含まれる。

40

【0220】

本明細書では、「任意選択により置換されている」は、基が、アルキル、アルケニル、アルキニル、カルボシクリル、アリール、ヘテロシクリル、ヘテロアリール、アシル、アラルキル、アルカリアル、アルクヘテロシクリル (alkheterocyclic)、

50

アルクヘテロアリール (alkheteroaryl)、アルクカルボシクリル (alkcarbocyclyl)、ハロ、ハロアルキル、ハロアルケニル、ハロアルキニル、ハロアリール、ハロカルボシクリル、ハロヘテロシクリル、ハロヘテロアリール、ハロアシル、ハロアリールアルキル (haloaryalkyl)、ヒドロキシ、ヒドロキシアルキル、ヒドロキシアルケニル、ヒドロキシアルキニル、ヒドロキシカルボシクリル、ヒドロキシアリール、ヒドロキシヘテロシクリル、ヒドロキシヘテロアリール、ヒドロキシアシル、ヒドロキシアラルキル、アルコキシアルキル、アルコキシアルケニル、アルコキシアルキニル、アルコキシカルボシクリル、アルコキシアリール、アルコキシヘテロシクリル、アルコキシヘテロアリール、アルコキシアシル、アルコキシアラルキル、アルコキシ、アルケニルオキシ、アルキニルオキシ、アリールオキシ、カルボシクリルオキシ、アラルキルオキシ、ヘテロアリールオキシ、ヘテロシクリルオキシ、アシルオキシ、ハロアルコキシ、ハロアルケニルオキシ、ハロアルキニルオキシ、ハロアリールオキシ、ハロカルボシクリルオキシ、ハロアラルキルオキシ、ハロヘテロアリールオキシ、ハロヘテロシクリルオキシ、ハロアシルオキシ、ニトロ、ニトロアルキル、ニトロアルケニル、ニトロアルキニル、ニトロアリール、ニトロヘテロシクリル、ニトロヘテロアリール、ニトロカルボシクリル、ニトロアシル、ニトロアラルキル、アミノ (NH₂)、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アルケニルアミノ、アルキニルアミノ、アリールアミノ、ジアアリールアミノ、アラルキルアミノ、ジアラルキルアミノ、アシルアミノ、ジアシルアミノ、ヘテロシクロアミノ (heterocyclamino)、ヘテロアリールアミノ、カルボキシ、カルボキシエステル、アミド、アルキルスルホニルオキシ、アリールスルフェニルオキシ、アルキルスルフェニル、アリールスルフェニル、チオ、アルキルチオ、アルケニルチオ、アルキニルチオ、アリールチオ、アラルキルチオ、カルボシクリルチオ、ヘテロシクリルチオ、ヘテロアリールチオ、アシルチオ、スルホキシド、スルホニル、スルホンアミド、アミノアルキル、アミノアルケニル、アミノアルキニル、アミノカルボシクリル、アミノアリール、アミノヘテロシクリル、アミノヘテロアリール、アミノアシル、アミノアラルキル、チオアルキル、チオアルケニル、チオアルキニル、チオカルボシクリル、チオアリール、チオヘテロシクリル、チオヘテロアリール、チオアシル、チオアラルキル、カルボキシアルキル、カルボキシアルケニル、カルボキシアルキニル、カルボキシカルボシクリル、カルボキシアリール、カルボキシヘテロシクリル、カルボキシヘテロアリール、カルボキシアシル、カルボキシアラルキル、カルボキシエステルアルキル、カルボキシエステルアルケニル、カルボキシエステルアルキニル、カルボキシエステルカルボシクリル、カルボキシエステルアリール、カルボキシエステルヘテロシクリル、カルボキシエステルヘテロアリール、カルボキシエステルアシル、カルボキシエステルアラルキル、アミドアルキル、アミドアルケニル、アミドアルキニル、アミドカルボシクリル、アミドアリール、アミドヘテロシクリル、アミドヘテロアリール、アミドアシル、アミドアラルキル、ホルミルアルキル、ホルミルアルケニル、ホルミルアルキニル、ホルミルカルボシクリル、ホルミルアリール、ホルミルヘテロシクリル、ホルミルヘテロアリール、ホルミルアシル、ホルミルアラルキル、アシルアルキル、アシルアルケニル、アシルアルキニル、アシルカルボシクリル、アシルアリール、アシルヘテロシクリル、アシルヘテロアリール、アシルアシル、アシルアラルキル、スルホキシドアルキル、スルホキシドアルケニル、スルホキシドアルキニル、スルホキシドカルボシクリル、スルホキシドアリール、スルホキシドヘテロシクリル、スルホキシドヘテロアリール、スルホキシドアシル、スルホキシドアラルキル、スルホニルアルキル、スルホニルアルケニル、スルホニルアルキニル、スルホニルカルボシクリル、スルホニルアリール、スルホニルヘテロシクリル、スルホニルヘテロアリール、スルホニルアシル、スルホニルアラルキル、スルホンアミドアルキル、スルホンアミドアルケニル、スルホンアミドアルキニル、スルホンアミドカルボシクリル、スルホンアミドアリール、スルホンアミドヘテロシクリル、スルホンアミドヘテロアリール、スルホンアミドアシル、スルホンアミドアラルキル、ニトロアルキル、ニトロアルケニル、ニトロアルキニル、ニトロカルボシクリル、ニトロアリール、ニトロヘテロシクリル、ニトロヘテロアリール、ニトロアシル、ニトロアラルキル、シアノ、サルフェートおよ

10

20

30

40

50

びホスフェート基から選択されるものを含む有機および無機基の1個、2個、3個またはそれを超える個数で、置換または縮合（縮合した多環式基を形成するため）されていておいてもよいことを意味すると解釈される。任意選択の置換は、鎖または環中の -CH₂- 基が、-O-、-S-、-NR^a-、-C(O)-（すなわちカルボニル）、-C(O)O-（すなわちエステル）、および -C(O)NR^a-（すなわちアミド）（R^a は本明細書に定義の通りである）から選択される基によって置き換えられている場合を指すと解釈してもよい。

【0221】

好ましい任意選択の置換基には、アルキル（例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチルまたはシクロヘキシルなどのC₁₋₆アルキル）、ヒドロキシアルキル（例えば、ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル）、アルコキシアルキル（例えば、メトキシメチル、メトキシエチル、メトキシプロピル、エトキシメチル、エトキシエチル、エトキシプロピル等）、アルコキシ（例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、シクロプロポキシ、シクロブトキシなどのC₁₋₆アルコキシ）、ハロ、トリフルオロメチル、トリクロロメチル、トリブromoメチル、ヒドロキシ、フェニル（それ自体が、例えばC₁₋₆アルキル、ハロ、ヒドロキシ、ヒドロキシC₁₋₆アルキル、C₁₋₆アルコキシ、ハロC₁₋₆アルキル、シアノ、ニトロOC(O)C₁₋₆アルキル、およびアミノによってさらに置換されていてよい）、ベンジル（ベンジル自体が、例えばC₁₋₆アルキル、ハロ、ヒドロキシ、ヒドロキシC₁₋₆アルキル、C₁₋₆アルコキシ、ハロC₁₋₆アルキル、シアノ、ニトロOC(O)C₁₋₆アルキル、およびアミノによってさらに置換されていてよい）、フェノキシ（フェニル自体が、例えばC₁₋₆アルキル、ハロ、ヒドロキシ、ヒドロキシC₁₋₆アルキル、C₁₋₆アルコキシ、ハロC₁₋₆アルキル、シアノ、ニトロOC(O)C₁₋₆アルキル、およびアミノによってさらに置換されていてよい）、ベンジロキシ（ベンジル自体が、例えばC₁₋₆アルキル、ハロ、ヒドロキシ、ヒドロキシC₁₋₆アルキル、C₁₋₆アルコキシ、ハロC₁₋₆アルキル、シアノ、ニトロOC(O)C₁₋₆アルキル、およびアミノによってさらに置換されていてよい）、アミノ、アルキルアミノ（例えば、メチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノなどのC₁₋₆アルキル）、ジアルキルアミノ（例えば、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノなどのC₁₋₆アルキル）、アシルアミノ（例えば、NHCO(O)CH₃）、フェニルアミノ（フェニル自体が、例えばC₁₋₆アルキル、ハロ、ヒドロキシ、ヒドロキシC₁₋₆アルキル、C₁₋₆アルコキシ、ハロC₁₋₆アルキル、シアノ、ニトロOC(O)C₁₋₆アルキル、およびアミノによってさらに置換されていてよい）、ニトロ、ホルミル、-C(O)-アルキル（例えば、アセチルなどのC₁₋₆アルキル）、O-C(O)-アルキル（例えば、アセチルオキシなどのC₁₋₆アルキル）、ベンゾイル（フェニル基自体が、例えばC₁₋₆アルキル、ハロ、ヒドロキシ、ヒドロキシC₁₋₆アルキル、C₁₋₆アルコキシ、ハロC₁₋₆アルキル、シアノ、ニトロOC(O)C₁₋₆アルキル、およびアミノによってさらに置換されていてよい）、CH₂をC=O、CO₂H、CO₂で置き換えられたアルキル（例えば、メチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルエステルなどのC₁₋₆アルキル）、CO₂フェニル（フェニル自体が、例えばC₁₋₆アルキル、ハロ、ヒドロキシ、ヒドロキシC₁₋₆アルキル、C₁₋₆アルコキシ、ハロC₁₋₆アルキル、シアノ、ニトロOC(O)C₁₋₆アルキル、およびアミノによってさらに置換されていてよい）、CONH₂、CONHフェニル（フェニル自体が、例えばC₁₋₆アルキル、ハロ、ヒドロキシ、ヒドロキシC₁₋₆アルキル、C₁₋₆アルコキシ、ハロC₁₋₆アルキル、シアノ、ニトロOC(O)C₁₋₆アルキル、およびアミノによってさらに置換されていてよい）、CONHベンジル（ベンジル自体が、例えばC₁₋₆アルキル、ハロ、ヒドロキシ、ヒドロキシC₁₋₆アルキル、C₁₋₆アルコキシ、ハロC₁₋₆アルキル、シアノ、ニトロOC(O)C₁₋₆アルキル、およびアミノによってさらに置換されていてよい）、CONHアルキル（例えば、メチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルアミドなどのC₁₋₆アルキル）、CONHジアルキル（例えば、C₁₋₆アルキル）、アミノアルキル（例えば、HNC₁₋₆アルキル-、C₁₋₆アルキルHN-C₁₋₆アルキ

10

20

30

40

50

ル - および (C₁₋₆アルキル)₂N - C₁₋₆アルキル -)、チオアルキル (例えば、HSC₁₋₆アルキル -)、カルボキシアアルキル (例えば、HO₂CC₁₋₆アルキル -)、カルボキシアエステルアルキル (例えば、C₁₋₆アルキルO₂CC₁₋₆アルキル -)、アミドアルキル (例えば、H₂N(O)CC₁₋₆アルキル -、H(C₁₋₆アルキル)N(O)CC₁₋₆アルキル -)、ホルミルアルキル (例えば、OHC₁₋₆アルキル -)、アシルアルキル (例えば、C₁₋₆アルキル(O)CC₁₋₆アルキル -)、ニトロアルキル (例えば、O₂NC₁₋₆アルキル -)、スルホキシドアルキル (例えば、C₁₋₆アルキル(O)SC₁₋₆アルキル - などのR(O)SC₁₋₆アルキル)、スルホニルアルキル (例えば、C₁₋₆アルキル(O)₂SC₁₋₆アルキル - などのR(O)₂SC₁₋₆アルキル)、スルホンアミドアルキル (例えば、₂HRN(O)SC₁₋₆アルキル、H(C₁₋₆アルキル)N(O)SC₁₋₆アルキル -) が含まれる。

10

【0222】

用語「ヘテロ原子」または「ヘテロ」は、本明細書においてその最も広範な意味で使用される場合、環式有機基の一員であり得る炭素原子以外の任意の原子を指す。ヘテロ原子の具体例には、窒素、酸素、硫黄、リン、ホウ素、ケイ素、セレンおよびテルル、より具体的には窒素、酸素および硫黄が含まれる。

【0223】

一価の置換基について、「[基A][基B]」と記載されている用語は、二価の形態の基Bによって連結している場合の基Aを指す。例えば、「[基A][アルキル]」は、二価のアルキル、すなわちアルキレンによって連結している場合の特定の基A (ヒドロキシ、アミノ等) を指す (例えば、ヒドロキシエチルは、HO - CH₂ - CH - を示すことを企図する)。したがって、「[基]オキシ」と記載されている用語は、酸素によって連結している場合の特定の基を指し、例えば、用語「アルコキシ」または「アルキルオキシ」、「アルケンオキシ (alkenoxxy)」または「アルケニルオキシ」、「アルキンオキシ (alkynoxxy)」または「アルキニルオキシ」、「アリールオキシ」および「アシルオキシ」は、それぞれ、酸素によって連結している場合の、本明細書で先に定義のアルキル、アルケニル、アルキニル、アリールおよびアシル基を示す。同様に、「[基]チオ」と記載されている用語は、硫黄によって連結している場合の特定の基を指し、例えば、用語「アルキルチオ」、「アルケニルチオ」、「アルキニルチオ」および「アリールチオ」は、それぞれ、硫黄によって連結している場合の、本明細書で先に定義のアルキル、アルケニル、アルキニルおよびアリール基を示す。

20

30

【実施例】

【0224】

本発明を、以下の非限定的な実施例を参照することによって以下に記載する。

【0225】

全般。溶媒はARグレードのものとし、使用前に蒸留した。モノマーであるメチルアクリレート(MA)、ブチルアクリレート(BA)、メチルメタクリレート(MMA)、スチレン(S)および酢酸ビニル(VAc)をAldrichから得、中性アルミナを介して濾過し(70~230メッシュ)、減圧下で分留し、使用直前に減圧下でフラッシュ蒸留した。N-ビニルピロリドン(NVP)をAldrichから得、真空蒸留によって精製した。N-ビニルカルバゾール(NVC)をPfaltz & Bauer, Inc. から得、そのまま使用した。開始剤であるアゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)、アゾビス(シクロヘキサニトリル)(ACHN)(それぞれDuPontのVAZO-64(登録商標)およびVAZO-88(登録商標))を、クロロホルム/メタノールから結晶化させることによって精製した。ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を、示差屈折計ならびにPolymer Laboratoriesの3本のmixed Cおよび1本のmixed E PLgelカラム(それぞれ7.5mm×300mm)を備えたWaters Associatesの液体クロマトグラフを用いて実施した。テトラヒドロフランを溶離液として22±2で使用した(流速1.0mL/分)。カラムを、狭い多分散性のポリスチレン標準(Polymer Laboratories)で較正し

40

50

た。三次多項式を使用して $\log_{10} M$ 対時間の較正曲線を適合させると、分子量範囲 $2 \times 10^2 \sim 2 \times 10^6 \text{ g/mol}$ にわたってほぼ直線のように見えた。この計算上の分子量を、ポリスチレン当量として報告する。GPC 分析のためのサンプルを、溶媒および未反応モノマーの蒸発によって単離した。GPC 分析の前に、沈殿または分取は実施しなかった。PNVP および PNVCl の GPC を、Waters 590 HPLC ポンプおよび 3 本の Waters Styragel カラム (HT2、HT3、HT4、それぞれ $300 \text{ mm} \times 7.8 \text{ mm}$ で、 $100 \sim 600000$ の有効な分子量範囲を提供する) を備えた Waters 410 屈折率検出器を含む系で実施した。溶離液は、80 の N,N-ジメチルホルムアミド ($0.045\% \text{ w/v}$ の LiBr を含有) とした (流速: 1 mL/分)。見積もりのモノマー変換率を、別段記載しない限り重量測定により決定した。NMR スペクトルは、指示されている場合は Bruker AC200 (^1H NMR は 200 MHz) または Bruker Av400 分光計 (^1H NMR は 400 MHz 、 ^{13}C NMR は 125 MHz) で記録した。化学シフトを、(外部の) テトラメチルシラン (TMS) に対して見積もる。高分解能電子衝突 (HREI) 質量スペクトル (MS) は、ThermoQuest MAT95XP 質量分析計により電子衝突 (EI) を 70 eV で使用して、参照としてペルフルオロケロセンを用いて得た。

10

【0226】

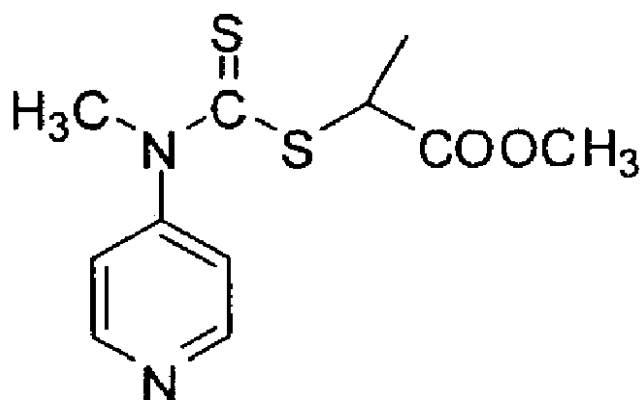
(実施例1)

2-(メチル(ピリジン-4-イル)カルバモチオイルチオ(carbamothioylthio))プロパン酸メチル(1)の合成

20

【0227】

【化33】



30

(1)

【0228】

冷却した (-10) 4-(メチルアミノ)ピリジン (1.08 g ; 10 mmol) の乾燥 THF (60 mL) 溶液に、n-ブチルリチウム (ヘキサン中 1.6 M) (6.25 mL 、 10 mmol) を 15 分かけて不活性雰囲気下で添加した。得られた薄黄色混合物を -10 で 1 時間攪拌し、次いで 0 に温めた後、二硫化炭素 (0.9 mL) を滴下添加し、黄色懸濁液を、終夜室温で攪拌した。2-プロモプロピオン酸メチル (1.23 mL 、 11 mmol) を滴下添加し、2 時間攪拌した。THF を真空中で除去し、混合物を酢酸エチルに懸濁し、濾過した。酢酸エチルを真空中で除去した後、粗生成物を、フラッシュクロマトグラフィーによって、酢酸エチルを溶離液として使用して精製して、オフホワイト色の固体の標題生成物 (1) を得た (2.3 g 、収率 85.4%)。 ^1H nmr (CDCl_3) (ppm) 1.55 (d, 3H, CHCH_3); 3.70 (s, 6H, COOCH_3 および N-CH_3); 4.65 (q, 1H, C-HCH_3); 7.35 (d, 2H, m-ArH); 8.75 (br s, 2H, o-ArH).

40

50

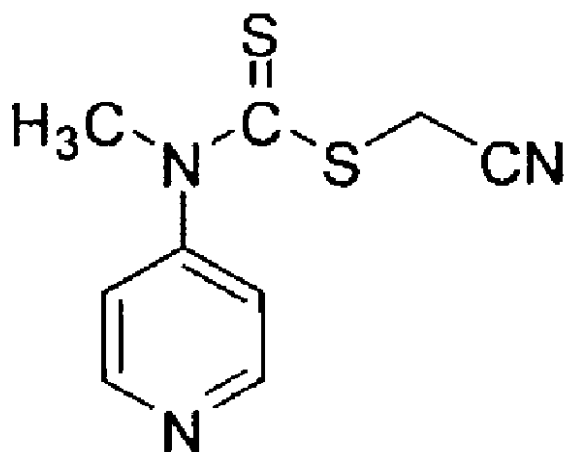
【 0 2 2 9 】

(実施例 2)

メチル (ピリジン - 4 - イル) カルバモジチオ酸シアノメチル (2) の合成

【 0 2 3 0 】

【 化 3 4 】



10

(2)

20

【 0 2 3 1 】

冷却した (- 1 0) 4 - (メチルアミノ) ピリジン (9 g 、 0 . 0 8 4 1 m o l) の無水 T H F (2 0 0 m L) 溶液に、温度を - 7 未満に維持するようにして、n - ブチルリチウム (2 . 5 M 、 4 4 m L 、 0 . 1 1 m o l) を滴下添加した。得られた薄黄色懸濁液を - 1 0 で約 1 時間攪拌した。この混合物に、二硫化炭素 (1 0 . 2 m L 、 1 2 . 9 3 6 g 、 0 . 1 6 8 m o l) を 1 時間かけて 0 で添加し、混合物を終夜室温で攪拌した。得られた混合物を 0 に冷却し、プロモアセトニトリル (8 . 8 m L 、 1 5 . 1 4 g 、 0 . 1 2 6 m o l) を滴下添加した。得られた混合物を室温で 2 時間攪拌した。反応混合物を、ジエチルエーテル (4 0 0 m L) で抽出し、飽和 N a H C O ₃ およびブラインで洗浄した。有機層を混合し、乾燥させ (N a ₂ S O ₄) 、還元して暗褐色油を得た。粗生成物を酢酸エチルに溶解し、カラムクロマトグラフィーによって精製して (シリカゲル 6 0 、 7 0 ~ 2 3 0 メッシュ、溶離液として n - ヘキサン中 3 0 % 酢酸エチル) 、標題化合物をオフホワイト色の立方体として得た (1 1 . 0 5 g 、 収率 5 9 %) 。 ¹H nmr (C D C l ₃) (ppm) 3.78 (s , 3H , N - C H ₃) ; 4.05 (s , 2H , S C H ₂ C N) ; 7.25 (m , 2H , m - A r H) ; 8.75 (m , 2H , o - A r H) .

30

【 0 2 3 2 】

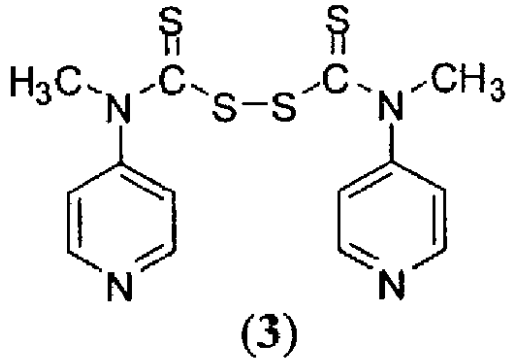
(実施例 3)

二硫化ジチウラム (d i t h i u r a m) (3) の合成

【 0 2 3 3 】

40

【化35】



10

【0234】

冷却した(-10℃) 4-(メチルアミノ)ピリジン(1.07g; 9.89mmol)の乾燥THF(60mL)溶液に、n-ブチルリチウム(ヘキサン中1.6M)(6.5mL)を15分かけて不活性雰囲気下で添加した。得られた薄黄色混合物を-10℃で1時間攪拌し、次いで0℃に温めた後、二硫化炭素(0.9mL)を滴下添加し、黄色懸濁液を、室温でさらに1時間攪拌した。得られた混合物を0℃に冷却し、ヨウ素溶液(10%KI水溶液25mLにヨウ素1.23gを溶解した)を添加することによって酸化させて、二硫化ジチウラム(3)を得た(1.36g、収率75%)。¹H nmr (CDCl₃)

20

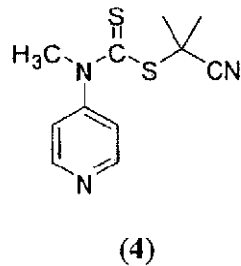
【0235】

(実施例4)

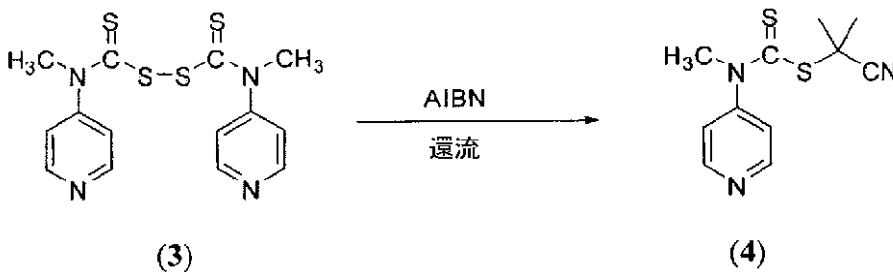
N-(ピリジン-4-イル)カルバモジチオ酸2-シアノプロパン-2-イルN-メチル(4)の合成

【0236】

【化36】



30



40

【0237】

2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(0.206g、1.26mmol)および二硫化ジチウラム(3)(0.23g、0.628mmol)の酢酸エチル(10mL)溶液を、16時間加熱還流した。揮発物を真空中で除去した後、粗生成物をカラムクロマトグラフィー(Kieselgel-60、70~230メッシュ)にかけて、n-ヘキサン:酢酸エチル(1:1)を溶離液として用いて、N-(ピリジン-4-イル)カルバモジチオ酸2-シアノプロパン-2-イルN-メチル(4)をオフホワイト色の液体として

50

得 (0 . 3 1 g、収率 9 8 . 4 %)、それを冷凍庫 (- 1 5) で保存して固化した。¹H nmr (CDCl₃) (ppm) 1.82 (s, 6H, C(CN)(CH₃)₂); 3.65 (s, 3H, NCH₃); 7.20 (d, 2H, m-ArH); 8.75 (br.s, 2H, o-ArH).

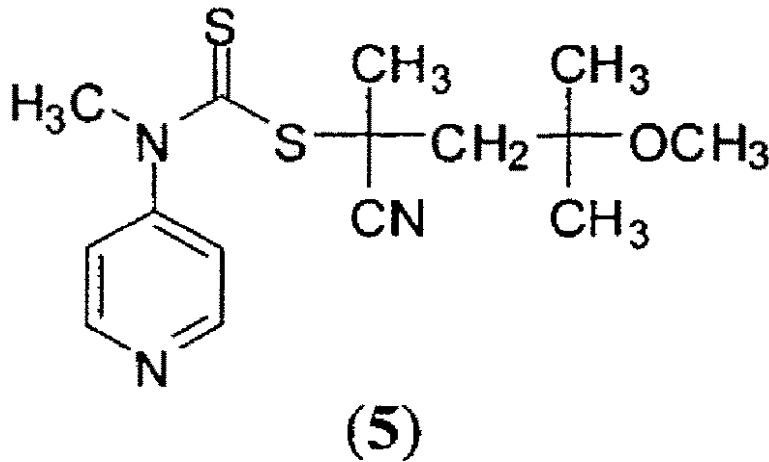
【 0 2 3 8 】

(実施例 5)

N - (ピリジン - 4 - イル) カルバモジチオ酸 2 - シアノ - 4 - メトキシ - 4 - メチルペンタン - 2 - イル N - メチル (5) の合成

【 0 2 3 9 】

【 化 3 7 】

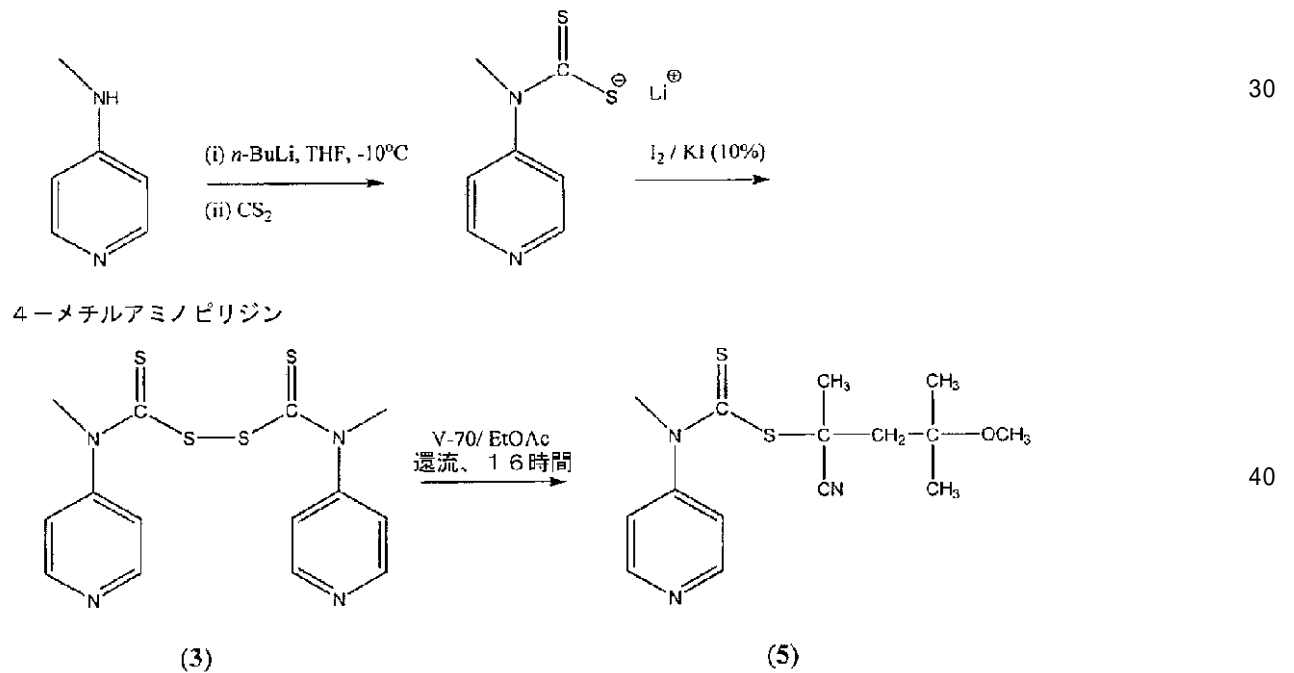


【 0 2 4 0 】

標題化合物 (5) を以下のスキームに従って調製した。

【 0 2 4 1 】

【 化 3 8 】



【 0 2 4 2 】

2, 2' - アゾビス (4 - メトキシ 2, 4 - ジメチルバレロニトリル) (V - 7 0 W a k o (登録商標)) (0 . 7 4 g、2 . 4 m m o l) および二硫化ジチウラム (3) (0 . 7 3 g、2 . 0 m m o l) の酢酸エチル (2 0 m L) 溶液を、1 6 時間加熱還流した。揮発物を真空中で除去した後、粗生成物をカラムクロマトグラフィー (K i e s e l g e

10

20

30

40

50

1 - 60、70 ~ 230メッシュ)にかけて、n - ヘキサン : 酢酸エチル (1 : 49) を溶離液として用いて、N - (ピリジン - 4 - イル)カルバモジチオ酸 2 - シアノ - 4 - メトキシ - 4 - メチルペンタン - 2 - イルN - メチル (5) を薄黄色液体として得 (g、% 収率)、それを冷凍庫 (-15) で保存して固化した。¹H NMR (CDCl₃) 1.20 (s, 3H, CH₃); 1.40 (s, 3H, CH₃); 1.85 (s, 3H, C(CN)CH₃); 1.95 (d, 1H, -CH₂-); 2.80 (d, 1H, -CH₂-); 3.10 (s, 3H, OCH₃); 3.65 (s, 3H, NCH₃); 7.30 (d, 2H, m-ArH); 8.70 (br.s, 2H, o-ArH).

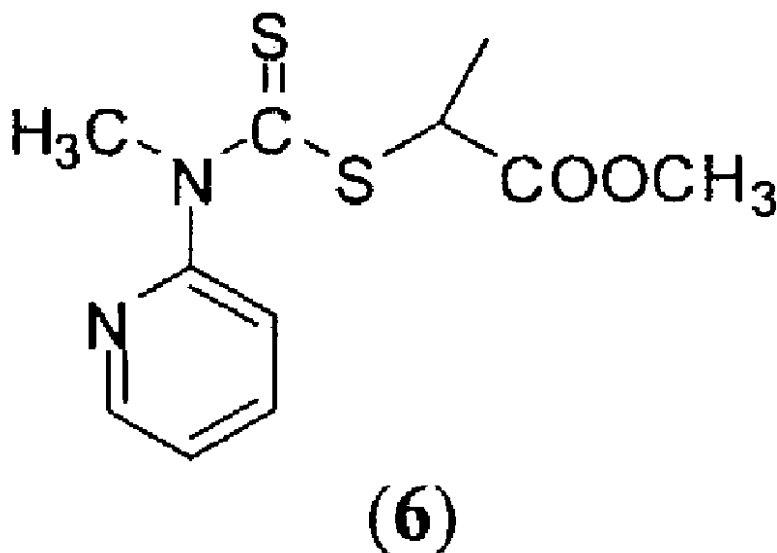
【0243】

(実施例6)

2 - (メチル(ピリジン - 2 - イル)カルバモチオイルチオ)プロパン酸メチル(6)の合成

【0244】

【化39】



【0245】

冷却した (-10) 2 - (メチルアミノ)ピリジン (1.71 g; 15.8 mmol) の乾燥 THF (50 mL) 溶液に、n - ブチルリチウム (ヘキサン中 1.6 M) (10 mL、16 mmol) を30分かけて不活性雰囲気下で添加した。得られた薄黄色混合物を -10 で1時間攪拌し、次いで0 に温めた後、二硫化炭素 (1.58 g、20.8 mmol) を滴下添加し、得られた溶液を室温で1時間攪拌した。2 - プロモプロピオン酸メチル (2.84 g、17 mmol) を滴下添加し、2時間攪拌した。THFを真空中で除去し、混合物を酢酸エチルに懸濁し、濾過した。酢酸エチルを真空中で除去した後、粗生成物を、カラムクロマトグラフィーによって、n - ヘキサン中20%酢酸エチルを溶離液として使用して精製して、オフホワイト色の固体である標題生成物(6)を得た (2.32 g、収率54.3%)。¹H nmr (CDCl₃) (ppm) 1.50 (d, 3H, CHCH₃); 3.70 (s, 3H, COOCH₃またはN-CH₃); 3.75 (s, 3H, COOCH₃またはN-CH₃); 4.70 (q, 1H, CHCH₃); 7.30-7.40 (m, 2H, ArH); 7.80 (m, 1H, ArH); 8.60 (m, 1H, ArH).

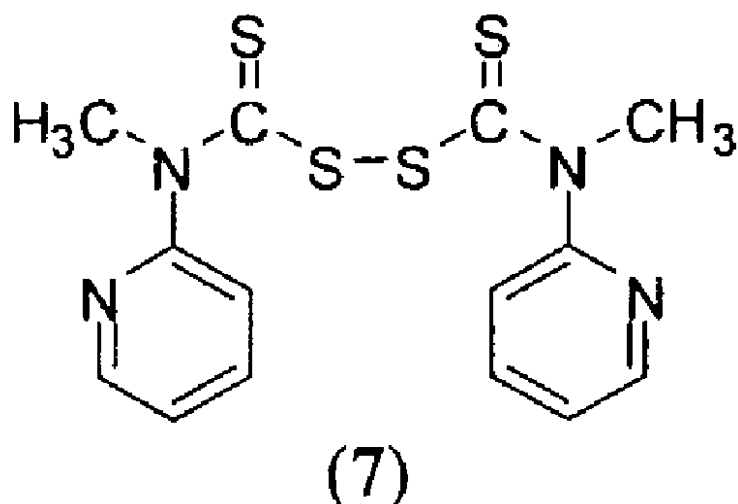
【0246】

(実施例7)

二硫化ジチウラム(7)の合成

【0247】

【化40】



10

【0248】

冷却した(-10) 2-(メチルアミノ)ピリジン(1.07g; 0.01mol)の乾燥THF(50mL)溶液に、n-ブチルリチウム(ヘキサン中1.6M)(6.5mL、0.01mol)を30分かけて不活性雰囲気下で添加した。混合物を、-10で1時間攪拌し、次いで0に温めた後、二硫化炭素(0.9g)を滴下添加し、得られた黄金色の溶液を室温でさらに2時間攪拌した。得られた混合物を0に冷却し、ヨウ素溶液(固体ヨウ素1.23gを10%KI水溶液25mLに溶解した)を添加することによって酸化させた。水(50mL)を反応混合物に添加し、酢酸エチル(50mL×3)で抽出した。混合有機層を水で1回洗浄し、次いで無水MgSO₄で乾燥させた。ロータリーエバポレーターで溶媒を除去することによって、粗生成物を褐色がかかった固体として得、酢酸エチル/n-ヘキサン(3:7)を混合物に添加することによって純粋な生成物を単離し、濾過し、二硫化ジチウラム(7)を得た(0.74g、収率40.4%)¹H nmr (CDCl₃) (ppm) 3.85 (s, 6H, 2x N-CH₃); 7.35 (m, 2H, ArH); 7.65 (d, 2H, ArH); 7.85 (m, 2H, ArH); 8.60 (d, 4H, ArH).

20

30

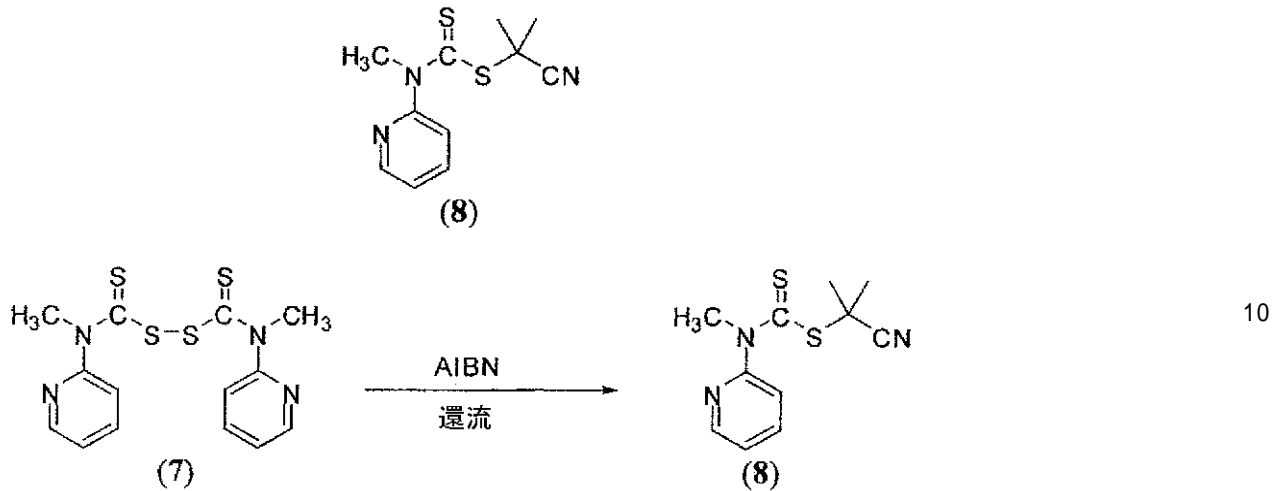
【0249】

(実施例8)

N-(ピリジン-2-イル)カルバモジチオ酸2-シアノプロパン-2-イルN-メチル(8)の合成

【0250】

【化 4 1】



【 0 2 5 1】

2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル (0.412 g、2.51 mmol) および二硫化ジチウラム (7) (0.46 g、1.26 mmol) の酢酸エチル (30 mL) 溶液を、16 時間加熱還流した。揮発物を真空中で除去した後、粗生成物をカラムクロマトグラフィー (Kieselgel - 60、70 ~ 230 メッシュ) にかけて、n - ヘキサン : 酢酸エチル (7 : 3) を溶離液として用いて、N - (ピリジン - 2 - イル) カルバモジチオ酸 2 - シアノプロパン - 2 - イル N - メチル (8) をオフホワイト色の液体 (0.5 g、収率 79%) として得、それを冷凍庫 (-15) で保存して固化した。¹H nmr (CDCl₃) (ppm) 1.80 (s, 6H, C(CN)(CH₃)₂); 3.70 (s, 3H, NCH₃); 7.30 (m, 2H, ArH); 7.85 (m, 1H, ArH); 8.55 (m, 1H, ArH).

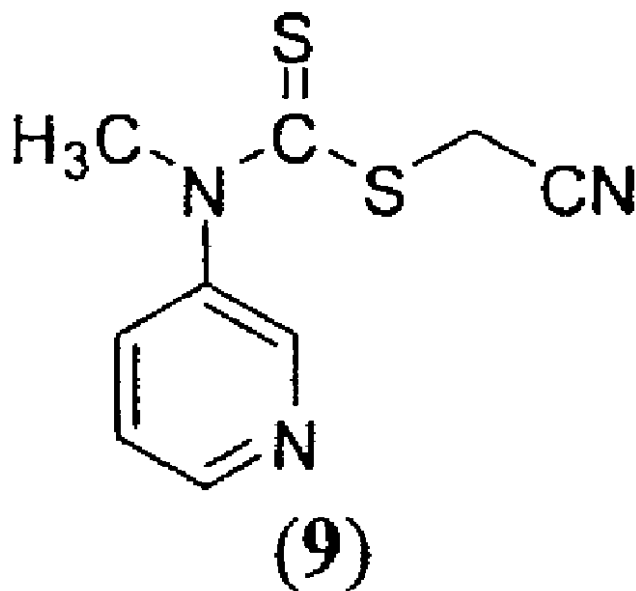
【 0 2 5 2】

(実施例 9)

N - (ピリジン - 3 - イル) カルバモジチオ酸シアノメチル N - メチル (9) の合成

【 0 2 5 3】

【化 4 2】



【 0 2 5 4】

3 - メチルアミノピリジンは、市販の材料ではない。

10

20

30

40

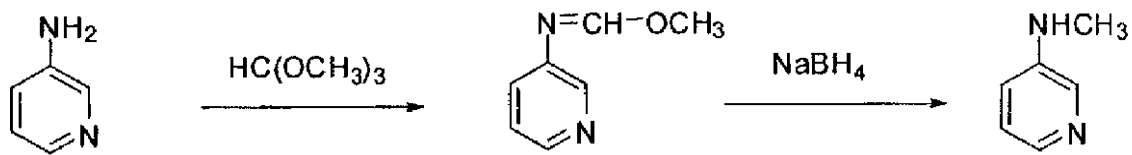
50

【0255】

3 - メチルアミノピリジンの調製

【0256】

【化43】



10

【0257】

3 - アミノピリジン (7.14 g、0.076 mol) およびオルトギ酸トリメチル (40 mL) の混合物を、約 60 時間還流した。冷却した反応混合物に水 (50 mL) を添加し、酢酸エチル (3 × 50 mL) で抽出した。混合有機抽出物をブラインで洗浄し、MgSO₄ で乾燥させた。懸濁液を濾過し、濃縮して、3 - メトキシイミノピリジンを白色固体として得た (9.3 g、90%)。¹³C-NMR (CDCl₃): 51.2(OCH₃); 114.3 (イミン CH); 123.9; 126.5; 141.1; 144.4; 148.6 (5 x ピリジンC)。

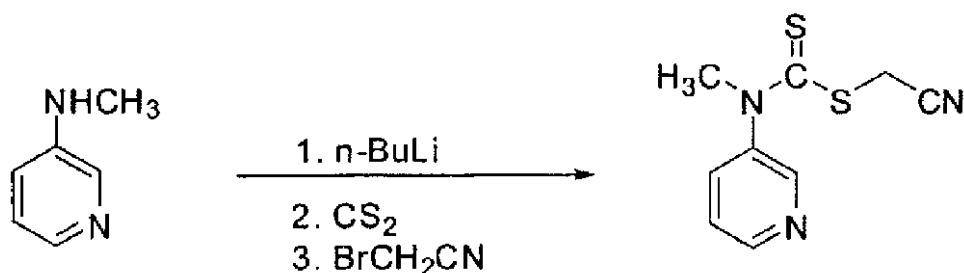
3 - メトキシイミノピリジン (9.3 g、0.068 mol) の無水エタノール (25 mL) 溶液に、水素化ホウ素ナトリウム (3.11 g、0.082 mol) を添加し、得られた懸濁液を、4 時間加熱還流した。得られた混合物を室温に冷却し、希釈 HCl を滴下添加することによって過剰の NaBH₄ をクエンチした。反応混合物を、真空中で蒸発させて油を得、その後水 (50 mL) を添加した。この水溶液に、pH 7 になるまで飽和重炭酸ナトリウムを添加し、次いでクロロホルム (3 × 50 mL) で抽出した。乾燥させた有機抽出物を蒸発させて、標題化合物をオレンジ色の液体として得た (3.3 g、全体で 40%)。¹H-NMR (CDCl₃): 3.2 (s, 3H, NCH₃); 7.15-7.25 (m, 1H, Ar-H); 8.0 (br s, 1H, Ar-H); 8.3 (br d, 1H, Ar-H); 8.45 (br d, 1H, Ar-H)。

20

N - (ピリジン - 3 - イル) カルバモジチオ酸 S - シアノメチル N - メチル (9) の調製

【0258】

【化44】



30

【0259】

冷却した (-10) 3 - メチルアミノピリジン (0.52 g; 4.84 mmol) の乾燥 THF (10 mL) 溶液に、n - ブチルリチウム (2.5 M、2.3 mL) を 1 時間かけてアルゴン雰囲気下で添加した。得られた黄色 / オレンジ色の混合物を 0 に温めた後、二硫化炭素 (0.6 mL) を滴下添加した。添加の最中に発熱が観測され、溶液は暗赤色になったが、温度が 5 を超えないようにした。

40

【0260】

混合物を終夜室温で撹拌した。混合物を 0 に冷却し、プロモアセトニトリル (0.7 mL) を滴下添加し、次いで室温でさらに 3 時間撹拌した。これに飽和重炭酸ナトリウム水溶液 (20 mL) を添加し、ジエチルエーテル (70 mL) で抽出した。有機相をブラインで洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、還元して赤色残渣を得た (1.3 g)。クロマトグラフィー (シリカ、ジエチルエーテルを溶離液として使用する) によって、標題化合物を黄色固体として得た (0.7 g)。¹H-NMR (CDCl₃): 1.8 (s, 1H, NH); 3.8 (s, 3H

50

, NCH₃); 4.05 (s, 2H, CH₂N); 7.5 (dd, 1H, Ar-H); 7.7 (dd, 1H, Ar-H); 8.6 (br s, 1H, Ar-H); 8.75 (br d, 1H, Ar-H). ¹³C-NMR (CDCl₃): 23.4; 46.4; 115.7; 124.6; 135.0; 140.0; 148.0; 150.4; 194.5.

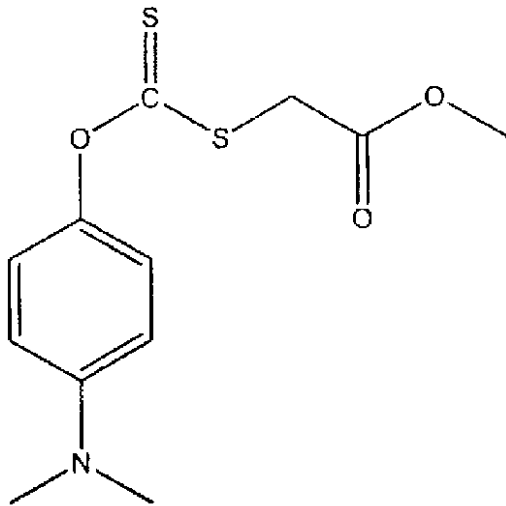
【0261】

(実施例10)

O-(4-ジメチルアミノフェニル)キサントゲン酸S-(メトキシカルボニル)メチル(10)の合成

【0262】

【化45】



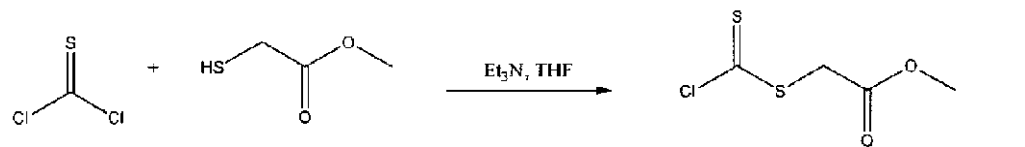
(10)

【0263】

標題化合物(10)を、以下のスキームに従って中間体(11)を介して調製した。

【0264】

【化46】



チオホスゲン

チオグリコール酸メチル

ジチオクロロギ酸(メトキシカルボニル)メチル

(11)

【0265】

ジチオクロロギ酸(メトキシカルボニル)メチル中間体(11)の調製

攪拌した過剰のチオホスゲン(4 mL; 52.4 mmol)の無水ジクロロメタン(40 mL)溶液に、チオグリコール酸メチル(2.32 mL; 26 mmol)およびトリエチルアミン(26 mmol; 3.62 mL)の無水ジクロロメタン(20 mL)溶液を滴下添加した。混合物を室温で3時間攪拌し、次いで溶媒を真空中で除去し、ジエチルエーテルを添加し、次いで固体を濾別した。揮発物を真空中で除去した後、ジチオクロロギ酸(メトキシカルボニル)メチル中間体(11)を暗色オレンジ色の液体として得た(4.6 g; 収率95.7%)。(11)の¹H NMR (CDCl₃) (ppm) 3.76 (s, 3H, O-CH₃); 4.01 (s, 2H, S-CH₂).

【0266】

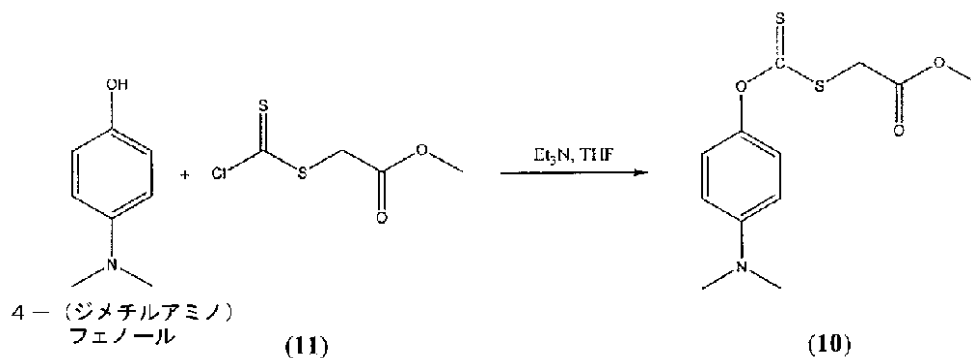
10

20

30

40

【化47】



10

【0267】

O-(4-ジメチルアミノフェニル)キサンチン酸S-(メトキシカルボニル)メチル(10)の調製

撹拌した4-(ジメチルアミノ)フェノール(0.5g; 3.65mmol; 例えば、非特許文献4参照)およびトリエチルアミン(0.51mL; 3.65mmol)の無水THF(20mL)溶液に、窒素雰囲気下で、ジチオクロロギ酸(メトキシカルボニル)メチル(11)(0.68g; 3.65mmol)の無水THF(10mL)溶液を滴下添加した。3時間撹拌した後、混合物を濾過し、次いで溶媒を真空中で除去した。粗生成物を、フラッシュクロマトグラフィーによって、ジクロロメタンを溶離液として使用して精製して、O-(4-ジメチルアミノフェニル)キサンチン酸S-(メトキシカルボニル)メチル(10)を暗黄色の粘性の液体として得た(0.51g; 収率49%)。(10)の¹H NMR (CDCl₃) (ppm) 2.95 (s, 6H, N-CH₃); 3.78 (s, 3H, O-CH₃); 4.04 (s, 2H, S-CH₂); 6.69 (d, J=9.2 Hz, 2H, m-ArH); 6.96 (d, J=9.2 Hz, 2H, o-ArH).

20

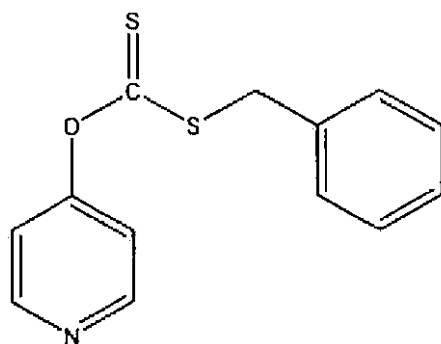
【0268】

(実施例11)

O-(ピリジン-4-イル)キサンチン酸S-ベンジル(12)の合成

【0269】

【化48】



(12)

30

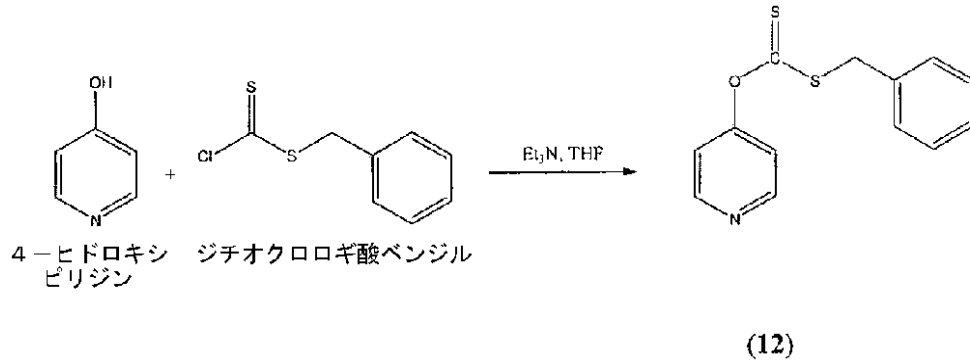
【0270】

標題化合物(12)を、以下のスキームに従って調製した。

【0271】

40

【化49】



10

【0272】

撪拌した4-ヒドロキシピリジン(0.47g; 4.94mmol)およびトリエチルアミン(0.7mL; 5mmol)の無水THF(20mL)溶液に、窒素雰囲気下で、ジチオクロロギ酸ベンジル(1g; 4.94mmol; 例え、非特許文献5参照)の無水THF(10mL)溶液を滴下添加した。3時間撪拌した後、混合物を濾過し、次いで溶媒を真空中で除去した。粗生成物を、フラッシュクロマトグラフィーによって、酢酸エチルを溶離液として使用して精製して、O-(ピリジン-4-イル)キサントゲン酸S-ベンジル(12)を黄色の結晶固体として得た(0.93g; 収率72%)。(12)の¹H MR (CDCl₃) (ppm) 4.58 (s, 2H, S-CH₂); 6.33 (d, J=8.4 Hz, 2H, 3-PyH); 5.00 (m, 5H, Ar-H); 8.60 (d, J=8.4 Hz, 2H, 2-PyH).

20

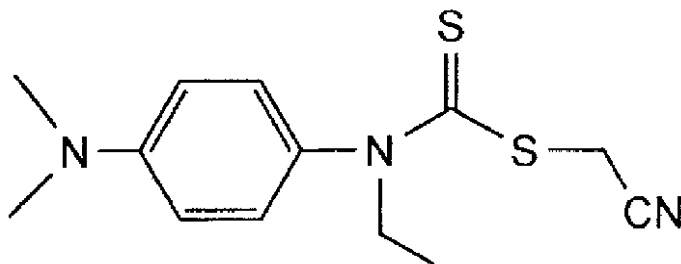
【0273】

(実施例12)

ジチオカルバミン酸S-シアノメチルN-(4-ジメチルアミノ)フェニル-N'-エチルの合成

【0274】

【化50】



(13)

30

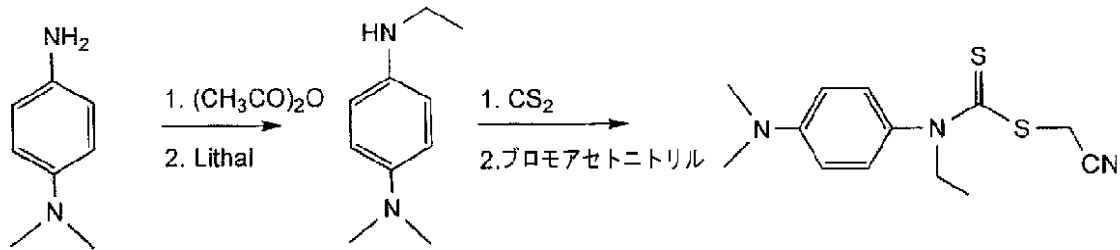
【0275】

標題化合物(13)を、以下の反応スキームに従って調製した。

【0276】

40

【化51】



(13)

10

【0277】

N, N - ジメチル - N' - エチル - 1, 4 - フェニレンジアミンの調製

無水酢酸 (11.5 mL、12.45 g、0.122 mol) の無水 CH_2Cl_2 (100 mL) 溶液に、N, N - ジメチル - 1, 4 - フェニレンジアミン (11.37 g; 83.5 mmol) を、0 で30分かけて少しずつ添加した。混合物を徐々に室温に温め、24時間攪拌した。溶媒を高真空下で除去して黒色残渣を得、それを Et_2O (20 mL) で室温において攪拌した。懸濁液を濾過し、固体を Et_2O (3 x 20 mL) で洗浄した。固体残渣を高真空下で乾燥させて、中間体 N - アセチル - N', N' - ジメチル - 1, 4 - フェニレンジアミンを黒色固体 (12.8 g、86%) として得、それをさらなる精製なしに次のステップで使用した。

20

【0278】

LiAlH_4 (2.87 g、71.8 mmol) および N - アセチル - N', N' - ジメチル - 1, 4 - フェニレンジアミン (前述のもの) (12.8 g、17.8 mol) の混合物を、無水 THF (200 mL) と共にソックスレー (soxhlet) 管に入れ、ソックスレー抽出器内に置いた。THF を還流しながら、混合物を50時間抽出した。溶液を室温に冷却し、次いで湿式 THF を0 で添加した。得られた懸濁液を濾過し、濾液を高真空下で蒸発させて、暗色油を得た。フィルターケーキを、室温で攪拌しながら CHCl_3 (2 x 50 mL) で抽出した。この懸濁液を濾過し、濾液を NaSO_4 で乾燥させた。溶媒を蒸発させて暗色油を得、それを反応混合物から得られた他の暗色油と組み合わせた。蒸留によって、標題化合物である N, N - ジメチル - N' - エチル - 1, 4 - フェニレンジアミンを黄色油として得たが、静置している際に暗色になった (7.84 g、67%); b. p. 120 ~ 150 / 0.30 mmHg. $^1\text{H-NMR}$ (d_6 -アセトン): (ppm) 1.18 (m, 3H, CH_3); 2.80, 2.78 (2 x s, 2 x 3H, 2 x NCH_3); 3.05 (m, 2H, CH_2); 6.60-6.42 (m, 2H, ArH); 6.78-6.60 (m, 2H, ArH).

30

【0279】

ジチオカルバミン酸 S - シアノメチル N - (4 - ジメチルアミノ)フェニル - N' - エチル (13) の調製

N, N - ジメチル - N' - エチル - 1, 4 - フェニレンジアミン (2.22 g; 13.5 mmol) のジメチルスルホキシド (15 mL) 中溶液に、20 M の NaOH (0.81 mL) を室温で添加した。この混合物に二硫化炭素 (1.62 mL、2.06 g、27 mmol) を添加すると発熱し、溶液は赤色になった。赤色混合物を室温で30分間攪拌し、次いで0 に冷却した。この冷却混合物に、2 - ブロモアセトニトリル (1.03 mL、1.78 g、14.9 mmol) を滴下添加した。添加の最中、この赤色が徐々に脱色されてきた。得られた混合物を、室温で16時間攪拌した。オレンジ色溶液を粉砕した氷 (50 g) に添加し、 CHCl_3 (2 x 50 mL) で抽出した。混合有機抽出物を、ブライン (5 x 50 mL) で洗浄した。有機相を NaSO_4 で乾燥させ、溶媒を除去して赤色固体を得た。酢酸エチル/ヘキサンを使用してシリカゲルクロマトグラフィーにかけ、 Et_2O /ヘキサンから再結晶化させた後に、標題化合物を黄色の針状のものとして得た (2.27 g、60%)。m. p. 91. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): (ppm) 1.30 (t, 3H, CH_3); 3.04 (s, 6H, 2 x NCH_3); 4.05 (s, 2H, CH_2); 4.30 (q, 2H, SCH_2CN); 6.82-6.70 (

40

50

m, 2H, ArH); 7.15-7.00 (m, 2H, ArH).

【0280】

すべての場合において、モノマーを精製し（抑制物質を除去するため）、使用直前にフラッシュ蒸留した。対照とみなした実験は、別段特定されない限り、CTAなしに実施した実験とした。アンプル内で実施した重合では、凍結 - 排気 - 解凍サイクルを反復することによって脱気した。脱気が終了したら、アンプルを真空下で火炎密封し、特定温度で特定の時間、油浴に完全に浸した。変換率（%）は、別段指定されない限り重量測定により算出した。

【0281】

ポリマーおよびブロックコポリマーの構造は、適切なクロマトグラフィーおよび分光学的方法を適用することによって確認した。ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）を使用して、ポリマーの分子量および分子量分布（多分散性）を確立した。別段特定されない限り、示差屈折計および 10^6 、 10^5 、 10^4 、 10^3 、500および100のUltra styragelカラムを備えたWaters Associates液体クロマトグラフを使用した。テトラヒドロフランを溶離液として使用した（流速1.0 mL/分）。分子量をポリスチレン当量として示す。数平均分子量および重量平均分子量、ならびに多分散性を示すために、それぞれ用語 M_n 、 M_w および M_w/M_n を使用する。理論的分子量 $[M_n$ （算出値）]を、次式に従って算出した。

$$M_n \text{ (算出値)} = [\text{モノマー}] / [\text{CTA}] \times \text{変換率} \times \text{モノマーのMWt}$$

【0282】

（実施例13）

N - (ピリジン - 4 - イル) カルバモジチオ酸 2 - シアノ - 4 - メトキシ - 4 - メチルペンタン - 2 - イル N - メチル (5) およびトリフルオロメタンスルホン酸を60 で使用する、多分散性の低いポリ (メチルメタクリレート) の調製

トリフルオロメタンスルホン酸 (100 μ L または 170 mg) のアセトニトリル (5.0 mL) 中原液 (I) を調製した。

【0283】

メチルメタクリレート (7.0 mL)、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル (10 mg)、N - (ピリジン - 4 - イル) カルバモジチオ酸 2 - シアノ - 4 - メトキシ - 4 - メチルペンタン - 2 - イル N - メチル (5) (64.3 mg, 0.0199 M)、アセトニトリル (2.0 mL) および原液 (I) (1.0 mL) を含有する原液 (II) を調製した。一定分量 (2.0 mL) のこの原液 (II) をアンプルに移し、凍結 - 排気 - 解凍サイクルを3回反復することによって脱気し、封止した。アンプルを、表1に示した時間で60 において加熱した。

【0284】

【表1】

表1：N - (ピリジン - 4 - イル) カルバモジチオ酸 2 - シアノ - 4 - メトキシ - 4 - メチルペンタン - 2 - イル N - メチル (5) およびトリフルオロメタンスルホン酸を用いて60°Cで調製したポリ (メチルメタクリレート) の分子量および転化データ

項目	時間 (hr)	M_n	M_w/M_n	転化率 (%)
1	3	1,550	1.42	3.1
2	6	5,900	1.36	12.5
3	16	31,400	1.10	65.0
4	40	48,500	1.18	98.0

【0285】

（実施例14）

N - (ピリジン - 4 - イル) カルバモジチオ酸 2 - シアノプロパン - 2 - イル N - メチル

(4) およびトリフルオロメタンスルホン酸を60 で使用する、多分散性の低いポリ(メチルメタクリレート)の調製

トリフルオロメタンスルホン酸(100 μ Lまたは170 mg)のアセトニトリル(5.0 mL)中原液(I)を調製した。

【0286】

メチルメタクリレート(7.0 mL)、アゾビスイソブチロニトリル(10 mg)、N-(ピリジン-4-イル)カルバモジチオ酸2-シアノプロパン-2-イルN-メチル(4)(50.02 mg、0.0199 M)、アセトニトリル(2.0 mL)および原液(I)(1.0 mL)を含有する原液(II)を調製した。一定分量(2.0 mL)のこの原液(II)をアンプルに移し、凍結-排気-解凍サイクルを3回反復することによって脱気し、封止した。アンプルを、表2に示した時間で60 において加熱した。

10

【0287】

【表2】

表2：N-(ピリジン-4-イル)カルバモジチオ酸2-シアノプロパン-2-イルN-メチル(4)およびトリフルオロメタンスルホン酸を用いて60°Cで調製したポリ(メチルメタクリレート)の分子量および転化データ

項目	時間 (h r)	Mn	Mw/Mn	転化率 (%)
1	3	15,500	1.56	27.6
2	6	19,200	1.58	51.1
3	16	33,050	1.25	98.0

20

【0288】

(実施例15)

多分散性の低いポリ(メチルメタクリレート)-b-ポリ(酢酸ビニル)の調製

2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN、20.0 mg)のアセトニトリル(5.0 mL)中原液(I)を調製した。

【0289】

アセトニトリル(5.0 mL)中ポリ(メチルメタクリレート)(0.85 g)(実施例13から、項目3; M_n 31,400; M_w/M_n 1.10)からなる黄色がかった溶液(II)を調製した。

30

【0290】

2つのアンプルを使用し、それぞれは、溶液(I)(1.0 mL)、溶液(II)(2.0 mL)および酢酸ビニル(2.0 mL)ならびにN,N-ジメチルアミノピリジン(12.0 mg)からなっていた。すぐに無色溶液が得られた。得られた混合物を脱気し、封止し、60 で4時間および16時間加熱した。揮発物を真空中で除去して、ポリ(メチルメタクリレート)-b-ポリ(酢酸ビニル)を得た(表3参照)。

【0291】

【表3】

表3：ポリ(メチルメタクリレート)-b-ポリ(酢酸ビニル)の分子量および転化データ

40

アンプル	時間 (h r)	ブロックコポリマーの重量 (g)	Mn	Mw/Mn	転化率 (%)
1	4	0.43	41,300	1.25	4.8
2	16	1.43	51,300	1.50	58.6

【0292】

(実施例16)

多分散性の低いポリ(メチルメタクリレート)-b-ポリ(酢酸ビニル)の調製

50

2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN、20.0 mg) のアセトニトリル (5.0 mL) 中原液 (I) を調製した。

【0293】

アセトニトリル (5.0 mL) 中ポリ (メチルメタクリレート) (1.39 g) (実施例 14 から、項目 3; M_n 33,050; M_w/M_n 1.25) からなる黄色がかった溶液 (II) を調製した。

【0294】

2つのアンプルを使用し、それぞれは、溶液 (I) (1.0 mL)、溶液 (II) (2.0 mL) および酢酸ビニル (2.0 mL) ならびに N, N - ジメチルアミノピリジン (5.0 mg) からなっていた。すぐに無色溶液が得られた。得られた混合物を脱気し、封止し、60 で4時間および16時間加熱した。揮発物を真空中で除去して、ポリ (メチルメタクリレート) - b - ポリ (酢酸ビニル) を得た (表4参照)。

【0295】

【表4】

表4：ポリ (メチルメタクリレート) - b - ポリ (酢酸ビニル) の分子量および転化データ

アンプル	時間 (hr)	ブロックコポリマーの重量 (g)	M_n	M_w/M_n	転化率 (%)
1	4	0.88	55,600	1.39	17.2
2	16	1.74	54,600	1.55	63.6

【0296】

(実施例 17)

多分散性の低いポリ (メチルメタクリレート) - b - ポリ (メチルアクリレート) の調製 AIBN (8.5 mg) のアセトニトリル (25.0 mL) 中原液 (I) を調製した。

【0297】

アセトニトリル (2.0 mL) 中のポリ (メチルメタクリレート) (1.90 g) (実施例 13 から、項目 3; M_n 31,400、 M_w/M_n 1.10)、原液 (I) (1.0 mL) およびメチルアクリレート (2.0 mL) からなる溶液を調製し、凍結 - 排気 - 解凍サイクルを3回反復することによって脱気し、封止した。アンプルを70 で2時間加熱した。揮発物を真空中で除去して、ポリ (メチルメタクリレート) - b - ポリ (メチルアクリレート) 3.30 g (転化率73%) を、 M_n 43,970、 M_w/M_n 1.24 で得た。

【0298】

(実施例 18)

多分散性の低いポリ (メチルメタクリレート) - b - ポリ (メチルアクリレート) - b - ポリ (酢酸ビニル) の調製

AIBN (20.0 mg) のアセトニトリル (5.0 mL) 中原液 (I) を調製した。

【0299】

実施例 17 のポリ (メチルメタクリレート) - b - ポリ (メチルアクリレート) (1.65 g) のアセトニトリル (5.0 mL) 中原液 (II) を調製した。

【0300】

2つのアンプルを使用し、それぞれは、溶液 (I) (1.0 mL)、溶液 (II) (2.0 mL)、N, N - ジメチルアミノピリジン (4.2 mg) および酢酸ビニル (2.0 mL) からなっていた。溶液の色は、黄色から無色に変化した。

【0301】

凍結 - 排気 - 解凍サイクルを3回反復することによってアンプルを脱気し、封止し、次いで60 でそれぞれ6時間および16時間加熱した。揮発物を真空中で除去して、ポリ (メチルメタクリレート) - b - ポリ (メチルアクリレート) - b - ポリ (酢酸ビニル)

を得た。その結果を以下の表 5 に概説する。

【 0 3 0 2 】

【表 5】

表 5 : ポリ (メチルメタクリレート) - b - ポリ (メチルアクリレート) - b - ポリ (酢酸ビニル) の分子量および転化データ

アンプル	時間 (h r)	ブロックコポリマーの重量 (g)	Mn	Mw/Mn	転化率 (%)
1	6	0.73	50,100	1.30	3.9
2	16	1.07	45,500	1.48	22.0

10

【 0 3 0 3 】

(実施例 19)

N - (ピリジン - 2 - イル) カルバモジチオ酸 2 - シアノプロパン - 2 - イル N - メチル (8) およびメタンスルホン酸を 60 で使用する、多分散性の低いポリ (メチルメタクリレート) の調製

メチルメタクリレート (3.5 mL)、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) (5.0 mg)、N - (ピリジン - 2 - イル) カルバモジチオ酸 2 - シアノプロパン - 2 - イル N - メチル (8) (30.75 mg)、メタンスルホン酸 (11.75 mg) およびアセトニトリル (1.25 mL) を含む原液を調製した。一定分量 (2.0 mL) のこの原液をアンプルに移し、凍結 - 排気 - 解凍サイクルを 3 回反復することによって脱気し、封止した。アンプルを、表 6 に示した時間で 60 において加熱した。

20

【 0 3 0 4 】

【表 6】

表 6 : N - (ピリジン - 2 - イル) カルバモジチオ酸 2 - シアノプロパン - 2 - イル N - メチル (8) およびメタンスルホン酸を用いて 60 °C で調製したポリ (メチルメタクリレート) の分子量および転化データ

項目	時間 (h r)	Mn	Mw/Mn	転化率 (%)
1	4	151,600	1.52	31.0
2	16	162,100	1.44	83.8

30

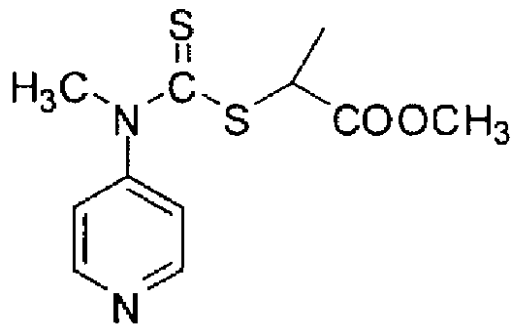
【 0 3 0 5 】

(実施例 20)

2 - (メチル (ピリジン - 4 - イル) カルバモチオイルチオ) プロパン酸メチル (1) と p - トルエンスルホン酸を 70 で使用する、ポリ (メチルアクリレート) の調製

【 0 3 0 6 】

【化52】



(1)

10

【0307】

AIBN (8.5 mg) のアセトニトリル (25 mL) 中原液 (I) を調製した。

【0308】

2 - (メチル (ピリジン - 4 - イル) カルバモチオイルチオ) プロパン酸メチル (1) (47.6 mg、0.0353 M) および p - トルエンスルホン酸 (38.0 mg、0.04 M) のアセトニトリル (5.0 mL) 中原液 (II) を調製した。

20

【0309】

一定分量の原液 (I) (1.0 mL)、原液 (II) (2.0 mL) およびメチルアクリレート (2.0 mL) をアンプルに移し、凍結 - 排気 - 解凍サイクルを3回反復することによって脱気し、封止した。アンプルを、表7に示した時間で70 °Cにおいて加熱した。

【0310】

【表7】

表7：2 - (メチル (ピリジン - 4 - イル) カルバモチオイルチオ) プロパン酸メチル (1) と p - トルエンスルホン酸を使用して70 °Cで調製したポリ (メチルアクリレート) の分子量および転化データ

30

項目	時間 (h r)	Mn	Mw/Mn	転化率 (%)
1	2	20,900	1.09	58.9
2	7	31,100	1.08	87.3

【0311】

(実施例21)

多分散性の低いポリ (メチルアクリレート) - b - ポリ (酢酸ビニル) の調製

アセトニトリル (10 g) 中ポリ (メチルアクリレート) (1.12 g) (実施例20から、項目1; M_n 20,900、 M_w / M_n 1.09) からなる黄色がかった溶液 (I) を調製した。

40

【0312】

溶液 (I) (3.0 g) に、N, N - ジメチルアミノピリジン (3.0 mg) を添加した。すぐに無色溶液が得られた。この無色溶液に、AIBN (2.3 mg) および新しく蒸留した酢酸ビニル (2.0 g) を添加した。得られた混合物を脱気し、封止し、60 °Cで16時間加熱した。揮発物を真空中で除去して、ポリ (メチルアクリレート) - b - ポリ (酢酸ビニル) 1.01 g (酢酸ビニルの消費に対して転化率37%) を、 M_n 39,300、 M_w / M_n 1.25で得た。

【0313】

(実施例22)

50

p - トルエンスルホン酸を用いて、またそれなしで 2 - (メチル(ピリジン - 4 - イル)カルバモチオイルチオ)プロパン酸メチル(1)を 70 で使用する、ポリ(n - ブチルアクリレート)の調製

AIBN(8.5 mg)のアセトニトリル(25 mL)中原液(I)を調製した。

【0314】

2 - (メチル(ピリジン - 4 - イル)カルバモチオイルチオ)プロパン酸メチル(1)(47.6 mg、0.0353 M)および p - トルエンスルホン酸(38.0 mg、0.04 M)のアセトニトリル(5.0 mL)中原液(II)を調製した。

【0315】

2 - (メチル(ピリジン - 4 - イル)カルバモチオイルチオ)プロパン酸メチル(1)(47.6 mg、0.0353 M)のアセトニトリル(5.0 mL)中原液(III)を調製した。

10

【0316】

一定分量の原液(I)(1.0 mL)、原液(II)(2.0 mL)および n - ブチルアクリレート(2.0 mL)をアンプルに移した(項目1および2)。一定分量の原液(I)(1.0 mL)、原液(III)(2.0 mL)および n - ブチルアクリレート(2.0 mL)をアンプルに移した(項目3および4)。

【0317】

アンプル内の内容物を、凍結 - 排気 - 解凍サイクルを3回反復することによって脱気し、封止し、表8に示した時間で70において加熱した。

20

【0318】

【表8】

表8：2 - (メチル(ピリジン - 4 - イル)カルバモチオイルチオ)プロパン酸メチル(1)と p - トルエンスルホン酸を用いて70℃で調製したポリ(n - ブチルアクリレート)の分子量および転化データ

項目	時間 (hr)	Mn	Mw/Mn	転化率 (%)
1	2	14,300	1.19	51.7
2	6	24,150	1.12	91.9
3*	2	19,800	1.73	53.7
4*	6	21,250	1.57	84.3

30

* p - トルエンスルホン酸なし

【0319】

(実施例23)

多分散性の低いポリ(n - ブチルアクリレート) - b - ポリ(酢酸ビニル)の調製

AIBN(10.1 mg)のアセトニトリル(5.0 mL)中原液(I)を調製した。

【0320】

アセトニトリル(5.0 mL)中ポリ(n - ブチルアクリレート)(0.925 g)(実施例22から、項目1; M_n 14,300; M_w/M_n 1.19)からなる黄色がかった溶液(II)を調製した。

40

【0321】

アンプル番号1に、原液(I)(1.0 mL)、黄色がかった溶液(II)(2.0 mL)および酢酸ビニル(2.0 mL)ならびに N, N - ジメチルアミノピリジン(3.65 mg)を添加した。すぐに無色溶液が得られた。

【0322】

アンプル番号2に、原液(I)(1.0 mL)、黄色がかった溶液(II)(2.0 mL)および酢酸ビニル(2.0 mL)を添加した。

【0323】

アンプル内の内容物を、凍結 - 排気 - 解凍サイクルを3回反復することによって脱気し

50

、封止し、60 で16時間加熱した。揮発物を真空中で除去した後、それらの分子量および変換データを表9に記載する。アンプル番号2では、塩基（RAFT末端基のプロトン化形態を、中性形態に戻すため）なしではブロックコポリマーが形成されないことが実験誤差以内で示された。

【0324】

【表9】

表9：ポリ（n-ブチルアクリレート）-b-ポリ（酢酸ビニル）の分子量および転化データ

アンプル #	時間 (hr)	ブロックコポリマーの重量 (g)	Mn	Mw/Mn	転化率 (%)
1	16	0.765	18,700	1.24	21.1
2	16	0.413	12,800	1.21	2.3

10

【0325】

（実施例24）

2-（メチル（ピリジン-2-イル）カルバモチオイルチオ）プロパン酸メチル（6）とp-トルエンスルホン酸を70 で使用する、ポリ（n-ブチルアクリレート）の調製 AIBN（8.5mg）のアセトニトリル（25mL）中原液（I）を調製した。

【0326】

2-（メチル（ピリジン-2-イル）カルバモチオイルチオ）プロパン酸メチル（6）（23.85mg、0.0177M）およびp-トルエンスルホン酸（19.1mg、0.02M）のアセトニトリル（5.0mL）中原液（II）を調製した。

20

【0327】

一定分量の原液（I）（1.0mL）、原液（II）（2.0mL）およびn-ブチルアクリレート（2.0mL）をアンプルに移した。

【0328】

アンプル内の内容物を、凍結-排気-解凍サイクルを3回反復することによって脱気し、封止し、表10に示した時間で70 において加熱した。

【0329】

【表10】

表10：2-（メチル（ピリジン-2-イル）カルバモチオイルチオ）プロパン酸メチル（6）とp-トルエンスルホン酸を用いて70℃で調製したポリ（n-ブチルアクリレート）の分子量および転化データ

項目	時間 (hr)	Mn	Mw/Mn	転化率 (%)
1	2	49,000	1.43	60.4
2	7	55,000	1.44	83.5

30

【0330】

（実施例25）

ルイス酸であるトリフルオロメタンスルホン酸アルミニウムを用いて、またそれなしでメチル（ピリジン-4-イル）カルバモチチオ酸シアノメチル（2）を70 で使用する、ポリ（n-ブチルアクリレート）の調製

AIBN（8.5mg）のアセトニトリル（25mL）中原液（I）を調製した。

【0331】

メチル（ピリジン-4-イル）カルバモチチオ酸シアノメチル（2）（22.3mg）およびルイス酸であるトリフルオロメタンスルホン酸アルミニウム（47.4mg）のアセトニトリル（5.0mL）中原液（II）を調製した。

【0332】

40

50

メチル（ピリジン - 4 - イル）カルバモジチオ酸シアノメチル（ 2 ）（ 22 . 3 m g ）のアセトニトリル（ 5 . 0 m L ）中原液（ I I I ）を調製した。

【 0 3 3 3 】

一定分量の原液（ I ）（ 1 . 0 m L ）、原液（ I I ）（ 2 . 0 m L ）および n - ブチルアクリレート（ 2 . 0 m L ）を、 2 A および 6 A のラベルを付した 2 つのアンブルに移した。

【 0 3 3 4 】

一定分量の原液（ I ）（ 1 . 0 m L ）、原液（ I I I ）（ 2 . 0 m L ）および n - ブチルアクリレート（ 2 . 0 m L ）を、 2 B および 6 B のラベルを付した 2 つのアンブルに移した。

【 0 3 3 5 】

アンブル内の内容物を、凍結 - 排気 - 解凍サイクルを 3 回反復することによって脱気し、封止し、表 1 1 に示した時間で 7 0 °C において加熱した。

【 0 3 3 6 】

【表 1 1】

表 1 1 : ルイス酸であるトリフルオロメタンスルホン酸アルミニウムを用いて、またそれなしでメチル（ピリジン - 4 - イル）カルバモジチオ酸シアノメチル（ 2 ）を用いて 7 0 °C で調製したポリ（ n - ブチルアクリレート）の分子量および転化データ

項目	サンプル	時間 (h r)	Mn	Mw/Mn	転化率 (%)
1	2A	2	31,000	1.16	59.2
2	6A	6	47,040	1.14	84.5
3	2B	2	51,500	1.74	65.1
4	6B	6	51,400	1.88	84.7

【 0 3 3 7 】

（実施例 2 6）

O - （ピリジン - 4 - イル）キサントゲン酸 S - ベンジル（ 1 2 ）および p - トルエンスルホン酸を 7 0 °C で使用する、多分散性の低いポリ（メチルアクリレート）の調製

A I B N（ 1 . 6 4 m g ）、O - （ピリジン - 4 - イル）キサントゲン酸 S - ベンジル（ 1 2 ）（ 3 6 . 5 m g ）、p - トルエンスルホン酸（ 2 4 . 1 m g ）、メチルアクリレート（ 4 m L ）および体積 1 0 m L までのアセトニトリルの原液を、容量フラスコ内で調製した。一定分量（ 2 m L ）のこの原液をアンブルに移し、凍結 - 排気 - 解凍サイクルを 3 回反復することによって脱気し、封止した。アンブルを、表 1 2 に示した時間で 7 0 °C において加熱した。

【 0 3 3 8 】

【表 1 2】

表 1 2 : O - （ピリジン - 4 - イル）キサントゲン酸 S - ベンジル（ 1 2 ）および p - トルエンスルホン酸を用いて 7 0 °C で調製したポリ（メチルアクリレート）の分子量および転化データ

項目	時間 (h r)	Mn	Mw/Mn	転化率 (%)
1	2	40,700	1.57	15.7
2	4	51,200	1.51	28.9
3	6	54,900	1.56	32.7
4	8	57,300	1.59	44.5
5	16	63,400	1.57	67

【 0 3 3 9 】

(実施例 27)

メチル(ピリジン-4-イル)カルバモジチオ酸シアノメチル(2)とp-トルエンスルホン酸を90℃で使用する、多分散性の低いポリスチレンの調製

アセトニトリル(2 mL)中のスチレン(3 mL)、VAZO-88(5 mg)、メチル(ピリジン-4-イル)カルバモジチオ酸シアノメチル(2)(22 mg)およびp-トルエンスルホン酸(18 mg)を試験管アンプルに移し、凍結-排気-解凍サイクルを3回反復することによって脱気し、封止した。アンプルを、90℃で16時間加熱した。未反応のモノマーをロータリーエバポレーターで除去し、多分散性の低いポリスチレンを得た(1.57 g、転化率57.5%)。GPCの結果： M_n 14,500； M_w/M_n 1.21

10

【0340】

(実施例 28)

2-(メチル(ピリジン-4-イル)カルバモチオイルチオ)プロパン酸メチル(1)とp-トルエンスルホン酸を90℃で使用する、多分散性の低いポリスチレンの調製

1,1'-アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)(VAZO-88)(12.2 mg)、2-(メチル(ピリジン-4-イル)カルバモチオイルチオ)プロパン酸メチル(1)(27 mg)、p-トルエンスルホン酸(17.2 mg)およびスチレンの原液を、10 mLの容量フラスコ内で調製した。一定分量(2.0 mL)のこの原液をアンプルに移し、凍結-排気-解凍サイクルを3回反復することによって脱気し、封止した。アンプルを、表13に示した時間で90℃において加熱した。

20

【0341】

【表13】

表13：2-(メチル(ピリジン-4-イル)カルバモチオイルチオ)プロパン酸メチル(1)およびp-トルエンスルホン酸を用いて90℃で調製したポリスチレンの分子量および転化データ

項目	時間 (hr)	M_n	M_w/M_n	転化率 (%)
1	4.5	26,000	1.12	34.8
2	9	40,000	1.13	57.2
3	16	56,000	1.14	77.4
4	22	63,000	1.17	95.7

30

【0342】

(実施例 29)

2-(メチル(ピリジン-4-イル)カルバモチオイルチオ)プロパン酸メチル(1)およびp-トルエンスルホン酸を90℃で使用する、多分散性の低い低分子量のポリスチレンの調製

【0343】

3つのアンプルを使用し、それぞれに1,1'-アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)(VAZO-88)(12.2 mg)、2-(メチル(ピリジン-4-イル)カルバモチオイルチオ)プロパン酸メチル(1)(94.5 mg)、p-トルエンスルホン酸(60.2 mg)およびスチレン(5 mL)の溶液を入れた。凍結-排気-解凍サイクルを3回反復することによってアンプルを脱気した後、封止し、表14に示した時間で90℃において加熱した。

40

【0344】

【表 1 4】

表 1 4 : 2 - (メチル (ピリジン - 4 - イル) カルバモチオイルチオ) プロパン酸メチル (1) および p - トルエンスルホン酸を用いて 9 0 °C で調製したポリスチレンの分子量および転化データ

項目	時間 (h r)	M _n	M _w /M _n	転化率 (%)
1	2	1,800	1.33	19.5
2	6	6,000	1.08	47.2
3	12	10,500	1.06	81.6

10

【0 3 4 5】

(実施例 3 0)

N - (ピリジン - 4 - イル) カルバモチオ酸 2 - シアノプロパン - 2 - イル N - メチル (4) と p - トルエンスルホン酸を 9 0 °C で使用する、多分散性の低いポリスチレンの調製

R A F T 剤としての N - (ピリジン - 4 - イル) カルバモチオ酸 2 - シアノプロパン - 2 - イル N - メチル (4) (25.1 mg) を除き、実施例 2 7 で使用したものと同一条件下で実験を実施することによって、多分散性の低いポリスチレンを得た (0.99 g、転化率 36.4%)。GPC の結果: M_n 10,800; M_w/M_n 1.30。

【0 3 4 6】

(実施例 3 1)

多分散性の低いポリスチレン - b - ポリ (酢酸ビニル) の調製

ポリスチレンサンプルをジクロロメタンに溶解し、注意深く粉碎することによって浸出させ、炭酸ナトリウム床を使用前に乾燥させた。溶液の色が黄色から無色に変化した。溶媒を除去することによって、以下の通り使用する準備ができたポリスチレンを得た。

【0 3 4 7】

ポリスチレン (0.178 g) (実施例 2 9 から、項目 1; M_n 1,800、M_w/M_n 1.33)、A I B N (8.2 mg) および体積 10 mL までの酢酸ビニル (9.025 g) からなる溶液を調製した。一定分量 (2.0 mL) のこの溶液をアンプルに移し、凍結 - 排気 - 解凍サイクルを 3 回反復することによって脱気し、封止した。アンプルを、表 1 5 に示した時間で 7 0 °C において加熱した。揮発物を真空中で除去して、ポリスチレン - b - ポリ (酢酸ビニル) を得た。4.6 ~ 5.2 ppm (p V A) および 6.2 ~ 7.4 ppm (p S t) の N M R 領域によって、^{NMR}M_n が算出されるとみなした。

30

【0 3 4 8】

【表 1 5】

表 1 5 : 7 0 °C におけるポリスチレン - b - ポリ (酢酸ビニル) の分子量および転化データ

項目	時間 (h r)	M _n	^{NMR} M _n	Calc. M _n	M _w /M _n	転化率 (%)
1	4	6,000	8,000	8,700	2.70	7.4
2	6	29,000	19,000	21,000	1.39	21.0
3	8	43,000	29,000	33,000	1.40	34.3
4	12	58,000	43,000	50,000	1.58	53.1

40

【0 3 4 9】

(実施例 3 2)

多分散性の低いポリスチレン - b - ポリ (メチルアクリレート) の調製

ポリスチレン (0.56 g) (実施例 2 9 から、項目 3; M_n 10,500、M_w/M_n 1.06)、A I B N (8.2 mg)、メチルアクリレート (2.5 mL) およびベンゼ

50

ン(2 mL、総体積5 mL)からなる溶液をアンプル内で調製し、凍結 - 排気 - 解凍サイクルを3回反復することによって脱気し、封止した。アンプルを、70 で3時間加熱した。揮発物を真空中で除去して、ポリ(スチレン) - b - ポリ(メチルアクリレート) 1.15 g (24.6%)を、 $M_n 21,500$ 、 $M_w/M_n 1.15$ で得た。3.2 ~ 4.0 ppm (pMA) および6.2 ~ 7.4 ppm (pSt)のNMR領域とみなして^{NMR} $M_n 22,000$ を算出した。

【0350】

(実施例33)

多分散性の低いポリ(スチレン) - b - ポリ(メチルアクリレート) - b - ポリ(酢酸ビニル)の調製

10

実施例32のポリ(スチレン) - b - ポリ(メチルアクリレート)サンプルをジクロロメタンに溶解し、注意深く粉碎することによって浸出させ、炭酸ナトリウム床を使用前に乾燥させた。溶液の色が黄色から無色に変化した。溶媒を除去することによって、以下の通り使用する準備ができたポリ(スチレン) - b - ポリ(メチルアクリレート)を得た。

【0351】

実施例32のポリ(スチレン) - b - ポリ(メチルアクリレート)(0.5 g)(^{NMR} $M_n 21,500$ 、 $M_w/M_n 1.15$)、AIBN(1.64 mg)および酢酸ビニル(1.65 mL)からなる溶液をアンプル内で調製し、凍結 - 排気 - 解凍サイクルを3回反復することによって脱気し、封止した。アンプルを、70 で15時間加熱した。揮発物を真空中で除去して、ポリ(スチレン) - b - ポリ(メチルアクリレート) - b - ポリ(酢酸ビニル) 1.60 g (73.6%)を、 $M_n 52,000$ 、 $M_w/M_n 1.48$ で得た。4.6 ~ 5.2 ppm (pVA) および6.2 ~ 7.4 ppm (pSt)のNMR領域とみなして^{NMR} $M_n 72,000$ を算出した。

20

【0352】

(実施例34)

2 - (メチル(ピリジン - 4 - イル)カルバモチオイルチオ)プロパン酸メチル(1)を60 で使用する、多分散性の低いポリ(酢酸ビニル)の調製

酢酸ビニル(5.0 mL)、AIBN(5.1 mg)および2 - (メチル(ピリジン - 4 - イル)カルバモチオイルチオ)プロパン酸メチル(1)(59.44 mg)を試験管アンプルに移し、凍結 - 排気 - 解凍サイクルを3回反復することによって脱気し、封止した。アンプルを、60 で4時間加熱した。反応後、未反応のモノマーをロータリーエバポレーターで除去し、多分散性の低いポリ(酢酸ビニル)を得た(1.52 g、転化率32.6%)。GPCの結果： $M_n 8,400$ ； $M_w/M_n 1.25$ 。

30

【0353】

(実施例35)

N - (ピリジン - 3 - イル)カルバモジチオ酸S - シアノメチルN - メチル(9)を75 で使用する、多分散性の低いポリ(酢酸ビニル)の調製

VAZO - 88(10.3 mg)、酢酸ビニル(10 mL)および酢酸エチル(5.0 mL)の原液を調製した。

【0354】

一定分量(3.0 mL)のこの原液を、N - (ピリジン - 3 - イル)カルバモジチオ酸S - シアノメチルN - メチル(9)(35.0 mg)を入れたアンプルに移し、凍結 - 排気 - 解凍サイクルを3回反復することによって脱気し、封止した。アンプルを75 で3日間加熱した。反応後、未反応のモノマーをロータリーエバポレーターで除去し、多分散性の低いポリ(酢酸ビニル)を得た(転化率54.8%)。GPCの結果： $M_n 8,900$ ； $M_w/M_n 1.24$ 。

40

【0355】

(実施例36)

O - (4 - ジメチルアミノフェニル)キサントゲン酸S - (メトキシカルボニル)メチル(10)を70 で使用する、多分散性の低いポリ(酢酸ビニル)の調製

50

AIBN (2.5 mg)、O-(4-ジメチルアミノフェニル)キサントゲン酸S-(メトキシカルボニル)メチル(10)(39.8 mg)および体積10 mLまでの酢酸ビニルの原液を、容量フラスコ内で調製した。一定分量(2.5 mL)のこの原液をアンブルに移し、凍結-排気-解凍サイクルを3回反復することによって脱気し、封止した。アンブルを、表16に示した時間で70において加熱した。

【0356】

【表16】

表16: O-(4-ジメチルアミノフェニル)キサントゲン酸S-(メトキシカルボニル)メチル(10)を用いて70°Cで調製したポリ(酢酸ビニル)の分子量および転化データ

項目	時間 (hr)	Mn	Mw/Mn	転化率 (%)
1	16	14,400	1.20	13.9
2	23	25,800	1.37	29.9

10

【0357】

(実施例37)

O-(4-ジメチルアミノフェニル)キサントゲン酸S-(メトキシカルボニル)メチル(10)を80で使用する、多分散性の低いポリ(酢酸ビニル)の調製

AIBN(1.8 mg)、O-(4-ジメチルアミノフェニル)キサントゲン酸S-(メトキシカルボニル)メチル(10)(28.3 mg)、酢酸ビニル(7 mL)および体積10 mLまでのベンゼンの原液を、容量フラスコ内で調製した。一定分量(2.5 mL)のこの原液をアンブルに移し、凍結-排気-解凍サイクルを3回反復することによって脱気し、封止した。アンブルを、表17に示した時間で80において加熱した。

20

【0358】

【表17】

表17: O-(4-ジメチルアミノフェニル)キサントゲン酸S-(メトキシカルボニル)メチル(10)を用いて80°Cで調製したポリ(酢酸ビニル)の分子量および転化データ

項目	時間 (hr)	Mn	Mw/Mn	転化率 (%)
1	8	28,000	1.37	31.4
2	16	32,500	1.39	42

30

【0359】

(実施例38)

ジチオカルバミン酸S-シアノメチルN,N-ジメチル-N'-エチル-1,4-フェニレンジアミン(13)を75で使用する、多分散性の低いポリ(酢酸ビニル)の調製

VAZO-88(10.1 mg)、酢酸ビニル(10 mL)および酢酸エチル(5.0 mL)の原液を調製した。

40

【0360】

一定分量(3.0 mL)のこの原液を、ジチオカルバミン酸S-シアノメチルN,N-ジメチル-N'-エチル-1,4-フェニレンジアミン(13)(41.5 mg)を入れたアンブルに移し、凍結-排気-解凍サイクルを3回反復することによって脱気し、封止した。アンブルを、75で89時間加熱した。反応後、未反応のモノマーをロータリーエバポレーターで除去し、多分散性の低いポリ(酢酸ビニル)を得た(転化率22.3%)。GPCの結果: M_n 3,070; M_w/M_n 2.03。

【0361】

(実施例39)

2-(メチル(ピリジン-4-イル)カルバモチオイルチオ)プロパン酸メチル(1)を

50

60 で使用する、多分散性の低いポリ(N-ビニルピロリドン)の調製

アセトニトリル(5 mL)中AIBN(10.0 mg)を含む原液(I)を調製した。

【0362】

N-ビニルピロリドン(2.0 mL)、原液(I)(1.0 mL)およびアセトニトリル(1.0 mL)中2-(メチル(ピリジン-4-イル)カルバモチオイルチオ)プロパン酸メチル(1)(13.5 mg)を試験管アンプルに移し、凍結-排気-解凍サイクルを3回反復することによって脱気し、封止した。アンプルを、60 で16時間加熱した。反応後、有機溶媒を除去し、残渣をゆっくり酢酸エチル(200 mL)に添加して、多分散性の低いポリ(N-ビニルピロリドン)を単離した(1.73 g、転化率82.9%)。GPC(DMF中)の結果： M_n 29,400； M_w/M_n 1.19

10

【0363】

(実施例40)

2-(メチル(ピリジン-4-イル)カルバモチオイルチオ)プロパン酸メチル(1)を60 で使用する、多分散性の低いポリ(N-ビニルカルバゾール)の調製

1,4-ジオキサン(0.75 mL)中N-ビニルカルバゾール(0.5 g)、AIBN(2.0 mg)および2-(メチル(ピリジン-4-イル)カルバモチオイルチオ)プロパン酸メチル(1)(5.0 mg)を試験管アンプルに移し、凍結-排気-解凍サイクルを3回反復することによって脱気し、封止した。アンプルを、60 で20時間加熱した。反応後、反応混合物をゆっくりn-ヘキサン(150 mL)に添加して、多分散性の低いポリ(N-ビニルカルバゾール)を単離した(0.398 g、転化率79.7%)。GPC(溶離液としてのDMF)の結果： M_n 15,800； M_w/M_n 1.09

20

【0364】

(実施例41)

多分散性の低いポリ(N-ビニルカルバゾール)-b-ポリ(酢酸ビニル)の調製

先の実施例37のポリ(N-ビニルカルバゾール)のサンプル(0.15 g)を1,4-ジオキサン(1.0 mL)に溶解し、AIBN(2.0 mg)および酢酸ビニル(0.5 mL)を入れたアンプルに移した。得られた混合物を、凍結-解凍-排気サイクルを3回反復することによって脱気し、封止し、70 で3時間加熱した。揮発物を真空中で除去して、ポリ(N-ビニルカルバゾール)-b-ポリ(酢酸ビニル)を、0.4 g(酢酸ビニルの消費を基準とした転化率53.5%)で得、GPC(溶離液としてのDMF)の結果は M_n 20,850、 M_w/M_n 1.24であった。

30

【0365】

(実施例42)

多分散性の低いポリ(メチルアクリレート)-b-ポリ(N-ビニルカルバゾール)の調製

アセトニトリル(10 mL)中ポリ(メチルアクリレート)(1.67 g)(実施例20から、項目2； M_n 31,100； M_w/M_n 1.08)、N,N-ジメチルアミノピリジン(10.0 mg)からなる原液(I)を調製した。

【0366】

AIBN(10 mg)のアセトニトリル(5 mL)中原液(II)を調製した。

40

【0367】

N-ビニルカルバゾール(0.5 g)、原液(I)(2.0 mL)、原液(II)(1.0 mL)およびアセトニトリル(1.0 mL)を試験管アンプルに移し、凍結-排気-解凍サイクルを3回反復することによって脱気し、封止した。アンプルを60 で16時間加熱した。揮発物を真空中で除去して、ポリ(メチルアクリレート)-b-ポリ(N-ビニルカルバゾール)を得($^1\text{H-NMR}$ を基準にN-ビニルカルバゾールはほぼ完全に転化した)、GPC(THF中)の結果は M_n 48,000、 M_w/M_n 1.33であった。

【0368】

(実施例43)

50

2 - (メチル(ピリジン-4-イル)カルバモチオイルチオ)プロパン酸メチル(1)を90 で用いる、ポリスチレンマクロRAFT剤(1-PS)の調製

1, 1'アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)(VAZO-88)(12.2 mg)、2-(メチル(ピリジン-4-イル)カルバモチオイルチオ)プロパン酸メチル(1)(94.5 mg)、p-トルエンスルホン酸(60.2 mg)およびスチレン(5 mL)を含む溶液をアンプルに移し、凍結-排気-解凍サイクルを3回反復することによって脱気し、封止し、次いで90 で2時間加熱した。スチレンの望ましくないカチオン性重合を回避するために、重合反応混合物の生成においてp-トルエンスルホン酸をスチレンモノマーに直接添加しないことが重要である。アンプルを冷却し、開放し、重合混合物を真空中で蒸発乾固させた。次いで、残りのスチレンモノマーの痕跡が全くなくなるように、ポリマーをクロロベンゼンに溶解し、¹H NMRによってスチレンシグナルが検出されなくなるまで、真空中で数回蒸発させた。調製したポリスチレンの特徴は、 M_n 1850、 M_w/M_n 1.22であった。

【0369】

(実施例44)

ポリスチレン-ブロック-ポリ(酢酸ビニル)の調製

以下の手順が一般的である。ポリスチレンマクロRAFT剤(M_n 1850、0.030 g、0.01 M、実施例44から)、AIBN(1.4 mg、0.005 M)および酢酸ビニル(1.4 g)の溶液をアンプルに移し、凍結-排気-解凍サイクルを3回反復することによって脱気し、封止した。アンプルを、表18に示した時間で70 において加熱した。揮発物を真空中で除去して、ポリスチレン-ブロック-ポリ(酢酸ビニル)を得た。結果を表18に示す。

【0370】

【表18】

表18：70°Cで調製したポリスチレン-ブロックポリ(酢酸ビニル)の分子量および転化データ

実験	開始剤 (10^{-2} M)	M_n / 10^{3a}	M_w/M_n	時間 (h)	転化率 (%)
2	0.57	5.4(7.9)	2.16(1.81)	2.0	4.6
3	0.57	10.4(13.3)	1.91(1.62)	2.5	13
4	0.57	18.2(27.0)	2.00(1.42)	3.0	23
5	0.57	27.7(39.9)	1.90(1.40)	3.5	37
6	0.57	50.2(59.5)	1.83(1.61)	4.0	67
7	0.11	52.4	1.37	16.0	55

^a括弧内の分子量および多分散性データは、290 nmに設定したUV検出器を使用して得た。これは、分子量分布からデッドポリマーの寄与を排除している。

【0371】

(実施例45)

ポリスチレン-ブロック-ポリ(メチルアクリレート-grad-酢酸ビニル)の調製

以下の手順が一般的である。ポリスチレンマクロRAFT剤(M_n 1850、13.5 mg、0.01 M、実施例44から)、AIBN(0.12 mg、0.005 M)、酢酸ビニル(605 mg)およびメチルアクリレート(32 mg)の溶液をアンプルに移し、凍結-排気-解凍サイクルを3回反復することによって脱気し、封止した。アンプルを、表9に示した時間で70 において加熱した。揮発物を真空中で除去して、ポリスチレン-ブロック-ポリ(メチルアクリレート-grad-酢酸ビニル)を得た。得られたポリマーは、式(VIIa)の範囲に含まれるポリマーの例である。

【0372】

【表 19】

表 19. 70°Cで調製したポリスチレン-ブロッカーポリ (メチルアクリレート-grad-酢酸ビニル) の分子量および転化データ

実験	M_n /10 ³	M_w/M_n	時間 (h)	転化率 (%)
11	6.6	2.90	2.0	6.6
12	14.1	2.04	4.0	13
13	25.1	1.58	6.0	25
14	42.7	1.31	8.0	36

10

【0373】

(実施例 46)

N-(ピリジン-4-イル)カルバモジチオ酸 S-シアノメチル N-メチル(2) を 80 で使用する、多分散性の低いポリ(N, N'-ジメチルアクリルアミド)の調製

体積 5 mL の超純水中、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド] (27 mg) の原液 I を、容量フラスコ内で調製した。N-(ピリジン-4-イル)カルバモジチオ酸 S-シアノメチル N-メチル(2) (40.8 mg)、p-トルエンスルホン酸一水和物 (35.4 mg)、N, N'-ジメチルアクリルアミド (1.81 g)、原液 I (1 mL) および体積 10 mL までの水 (18.2 M) を、容量フラスコ内で調製した。一定分量 (5 mL) のこの原液をアンプルに移し、凍結-排気-解凍サイクルを 3 回反復することによって脱気し、封止した。アンプルを、表 20 に示した時間で 80 において加熱した。

20

【0374】

【表 20】

表 20: N-(ピリジン-4-イル)カルバモジチオ酸 S-シアノメチル N-メチル(2) を用いて 80°C で調製したポリ(N, N'-ジメチルアクリルアミド)の分子量および転化データ

項目	時間 (hr)	M_n	M_w/M_n	転化率 (%)
1	0.5	9,170	1.13	73
2	11	11,500	1.11	95

30

【0375】

(実施例 47)

水中 2-(メチル(ピリジン-4-イル)カルバモチオイルチオ)プロパン酸メチル(1) を 80 で使用する、多分散性の低いポリ(N, N'-ジメチルアクリルアミド)の調製

体積 5 mL の水 (18.2 M) 中、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド] (27 mg) の原液 I を、容量フラスコ内で調製した。体積 5 mL の水 (18.2 M) 中、2-(メチル(ピリジン-4-イル)カルバモチオイルチオ)プロパン酸メチル(1) (24.7 mg)、p-トルエンスルホン酸一水和物 (17.7 mg) の原液 II を、容量フラスコ内で調製した。原液 I (1 mL)、原液 II (5 mL) および体積 10 mL までの水 (18.2 M) を、容量フラスコ内で調製した。一定分量 (2.5 mL) のこの原液をアンプルに移し、凍結-排気-解凍サイクルを 3 回反復することによって脱気し、封止した。アンプルを、表 21 に示した時間で 80 において加熱した。

40

【0376】

【表 2 1】

表 2 1 : N- (ピリジン-3-イル) カルバモジチオ酸 S-シアノメチル N-メチル (9) を用いて 80°C で調製したポリ (N, N'-ジメチルアクリルアミド) の分子量および転化データ

項目	時間 (h r)	Mn	Mw/Mn	転化率 (%)
1	2	24,900	1.16	84
2	4	25700	1.15	>99
3	17	25160	1.16	>99

10

【0377】

本明細書および以下の特許請求の範囲を通して、文脈上他の意味に解すべき場合を除き、用語「含む」ならびに「含有する」および「含んでいる」などの変形は、記載の整数もしくはステップ、または複数の整数もしくはステップの群を含むことを意味するが、任意の他の整数もしくはステップ、または複数の整数もしくはステップの群を排除するものではないことを理解されよう。

【0378】

本明細書における任意の過去の刊行物（またはそれから得られる情報）または公知の任意の内容への言及は、その過去の刊行物（またはそれから得られる情報）または公知の内容が、本明細書が関係する努力傾注分野における共通の一般知識の一部を形成することを確認もしくは承認するものとして、またはそれを提案する任意の形態としては解釈されず、またそのように解釈されるべきではない。

20

【0379】

本発明の範囲から逸脱することなく多くの改変を加え得ることが、当業者には明らかとなる。

フロントページの続き

- (72)発明者 ジョン キエファリ
オーストラリア 3135 ビクトリア ヒースモント ソールズベリー コート 3
- (72)発明者 マッシモ ベナグリ
イタリア 40128 ボローニャ ヴィア アルフォンソ ロンバルディ 5
- (72)発明者 サン サング
オーストラリア 3124 ビクトリア キャンパーウェル ワットル バレー ロード 107
ユニット 5
- (72)発明者 グレイム モード
オーストラリア 3787 ビクトリア サッサフラス クラークモント ロード 9

審査官 繁田 えい子

- (56)参考文献 特開2006-259680(JP,A)
特表2006-503971(JP,A)
特開2004-115517(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F
CAplus/REGISTRY(STN)