

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4516213号
(P4516213)

(45) 発行日 平成22年8月4日(2010.8.4)

(24) 登録日 平成22年5月21日(2010.5.21)

(51) Int. Cl.		F I
CO8F 291/00	(2006.01)	CO8F 291/00
CO8F 4/04	(2006.01)	CO8F 4/04
CO8F 4/32	(2006.01)	CO8F 4/32
CO8F 2/44	(2006.01)	CO8F 2/44

請求項の数 5 (全 38 頁)

(21) 出願番号	特願2000-568890 (P2000-568890)	(73) 特許権者	396023948
(86) (22) 出願日	平成11年8月23日 (1999.8.23)		チバ ホールディング インコーポレーテッド
(65) 公表番号	特表2002-524590 (P2002-524590A)		Ciba Holding Inc.
(43) 公表日	平成14年8月6日 (2002.8.6)		スイス国, 4057 バーゼル, クリベツクシュトラーセ 141
(86) 国際出願番号	PCT/EP1999/006172	(74) 代理人	100068618
(87) 国際公開番号	W02000/014135		弁理士 粁 経夫
(87) 国際公開日	平成12年3月16日 (2000.3.16)	(74) 代理人	100093193
審査請求日	平成18年8月10日 (2006.8.10)		弁理士 中村 壽夫
(31) 優先権主張番号	98810877.5	(74) 代理人	100104145
(32) 優先日	平成10年9月3日 (1998.9.3)		弁理士 宮崎 嘉夫
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100104385
			弁理士 加藤 勉

最終頁に続く

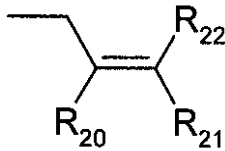
(54) 【発明の名称】 エチレン系不飽和モノマーのポリマーへのグラフト

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第一段階 A) 安定なニトロキシル基がポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、スチレンブロック-コポリマー、ポリブタジエン、ポリイソプレン、EPDM (エチレン-プロピレンジエンモノマー) および EPR (エチレン-プロピレンゴム) からなる群より選択されるポリマーにグラフトされる段階であって、該段階は前記ポリマー、および該ポリマーの重量を基準として 0.1 ないし 30% の量の基 ($>NO-X$) (式中、X は、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、炭素原子数 3 ないし 18 のアルケニル基、炭素原子数 3 ないし 18 のアルキニル基、フェニル基、フェニル (炭素原子数 7 ないし 11 の) アルキル基、炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 12 のアルコキシ基、OH、アミノ基、炭素原子数 1 ないし 12 のアルキルアミノ基、炭素原子数 1 ないし 12 のジアルキルアミノ基、NO₂ またはハロゲン原子により置換されたフェニル基またはフェニル (炭素原子数 7 ないし 11 の) アルキル基、炭素原子数 2 ないし 7 のシクロアルキル基、および次式

【化 1】



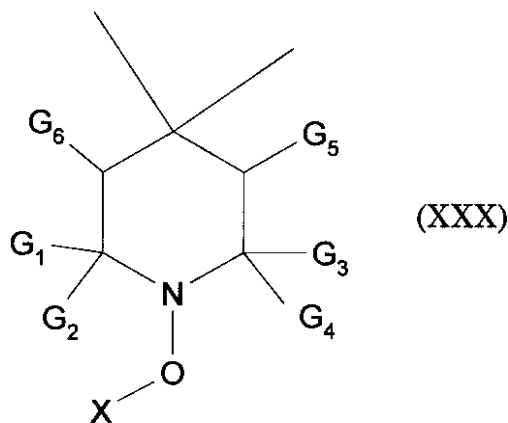
(式中 R_{20} 、 R_{21} および R_{22} は水素原子もしくは炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基、炭素原子数 2 ないし 12 のアルケニル基、フェニル基または炭素原子数 3 ないし 7 のシクロアルキル基を表す。) で表される基からなる群から、ポリマーの溶融温度で O - X 結合の開裂が生じ、そしてラジカル X \cdot が形成されるように選択される。) を含むニトロキシル - エーテルを 150 ないし 300 まで加熱しそして溶融混合することを含む段階、そして

第二段階 B) 段階 A) のグラフトポリマーを、スチレン、置換スチレン、共役ジエン、アクロレイン、酢酸ビニル、(アルキル)アクリル酸無水物、(アルキル)アクリル酸塩、(アルキル)アクリル酸エステル、および(アルキル)アクリルアミドからなる群から選択されるエチレン系不飽和モノマーまたはオリゴマーの存在下において、ニトロキシル - ポリマー結合の開裂が生じ、そしてポリマー性ラジカルにおいてエチレン系不飽和モノマーまたはオリゴマーの重合が開始される温度まで加熱され、前記温度を更なる重合のために維持し、そしてその後 60 以下の温度まで冷却する段階、を有するグラフトポリマーの製造方法。

【請求項 2】

ニトロキシル - エーテルが次式 (XXX)

【化 2】



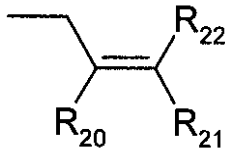
(式中、 G_1 、 G_2 、 G_3 、 G_4 は独立して炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基を表すか、あるいは G_1 および G_2 、もしくは G_3 および G_4 、または G_1 および G_2 ならびに G_3 および G_4 は一緒になって炭素原子数 5 ないし 12 のシクロアルキル基を形成し、

G_5 、 G_6 は独立して水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、フェニル基、ナフチル基または COO (炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基) を表す。) で表される構造要素を含む請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

段階 A) 安定なニトロキシル基がポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、スチレンブロック - コポリマー、ポリブタジエン、ポリイソブレン、EPDM (エチレン - プロピレンジエンモノマー) および EPR (エチレン - プロピレングム) からなる群より選択されるポリマーにグラフトされる段階であって、該段階は前記ポリマー、および該ポリマーの重量を基準として 0.1 ないし 30% の量の基 (>NO - X) (式中、X は、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、炭素原子数 3 ないし 18 のアルケニル基、炭素原子数 3 ないし 18 のアルキニル基、フェニル基、フェニル (炭素原子数 7 ないし 11 の) アルキ

ル基、
炭素原子数 1 ないし 1 2 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 1 2 のアルコキシ基、OH、
アミノ基、炭素原子数 1 ないし 1 2 のアルキルアミノ基、炭素原子数 1 ないし 1 2 のジア
ルキルアミノ基、NO₂またはハロゲン原子により置換されたフェニル基またはフェニル
(炭素原子数 7 ないし 1 1 の)アルキル基、
炭素原子数 2 ないし 7 のシクロアルキル基、および次式
 【化 3】



10

(式中 R₂₀、R₂₁および R₂₂は水素原子もしくは炭素原子数 1 ないし 1 2 のアルキル基、
 炭素原子数 2 ないし 1 2 のアルケニル基、フェニル基または炭素原子数 3 ないし 7 のシク
 ロアルキル基を表す。)で表される基からなる群から、ポリマーの熔融温度で O - X 結合
 の開裂が生じ、そしてラジカル X・が形成されるように選択される。)を含むニトロキシ
 ル - エーテルを 1 5 0 ないし 3 0 0 まで加熱しそして熔融混合することを含む段階、
 により得られるポリマー性ラジカル開始剤。

【請求項 4】

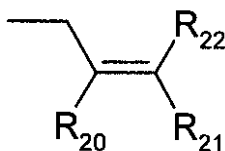
20

第一段階 A) 安定なニトロキシル基がポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ス
 チレンブロック - コポリマー、ポリブタジエン、ポリイソブレン、EPDM (エチレン -
 プロピレンジエンモノマー) および EPR (エチレン - プロピレンゴム) からなる群より
 選択されるポリマーにグラフトされる段階であって、該段階は前記ポリマー、および該ポ
 リマーの重量を基準として 0 . 1 ないし 3 0 % の量の基 (>NO - X) (式中、X は、炭
 素原子数 1 ないし 1 8 のアルキル基、炭素原子数 3 ないし 1 8 のアルケニル基、炭素原子
 数 3 ないし 1 8 のアルキニル基、フェニル基、フェニル (炭素原子数 7 ないし 1 1 の) ア
 ルキル基、

炭素原子数 1 ないし 1 2 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 1 2 のアルコキシ基、OH、
 アミノ基、炭素原子数 1 ないし 1 2 のアルキルアミノ基、炭素原子数 1 ないし 1 2 のジア
 ルキルアミノ基、NO₂またはハロゲン原子により置換されたフェニル基またはフェニル
 (炭素原子数 7 ないし 1 1 の)アルキル基、
 炭素原子数 2 ないし 7 のシクロアルキル基、および次式

30

【化 4】



40

(式中 R₂₀、R₂₁および R₂₂は水素原子もしくは炭素原子数 1 ないし 1 2 のアルキル基、
 炭素原子数 2 ないし 1 2 のアルケニル基、フェニル基または炭素原子数 3 ないし 7 のシク
 ロアルキル基を表す。)で表される基からなる群から、ポリマーの熔融温度で O - X 結合
 の開裂が生じ、そしてラジカル X・が形成されるように選択される。)を含むニトロキシ
 ル - エーテルを 1 5 0 ないし 3 0 0 まで加熱しそして熔融混合することを含む段階、
 そして

第二段階 B) 段階 A) のグラフトポリマーを、スチレン、置換スチレン、共役ジエン、ア
 クロレイン、酢酸ビニル、(アルキル)アクリル酸無水物、(アルキル)アクリル酸塩、
 (アルキル)アクリル酸エステル、および(アルキル)アクリルアミドからなる群から選
 択されるエチレン系不飽和モノマーまたはオリゴマーの存在下において、ニトロキシル -

50

ポリマー結合の開裂が生じ、そしてポリマー性ラジカルにおいてエチレン系不飽和モノマーまたはオリゴマーの重合が開始される温度まで加熱され、前記温度を更なる重合のために維持し、そしてその後60以下の温度まで冷却する段階、
により得られるポリマー。

【請求項5】

ラジカル重合のための高分子開始剤としての請求項1の段階A)によるグラフトポリマーを使用する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、第一段階A)において、安定なニトロキシル基がポリマーにグラフトされ、該段階はポリマー、およびNO-エーテルを含む化合物をポリマーの溶融温度以上に加熱することからなり、そして

第二段階B)において、段階A)のグラフトポリマーは、エチレン系不飽和モノマーまたはオリゴマーの存在下において、ニトロキシル-ポリマー結合の開裂が生じる温度まで加熱される、グラフトポリマーの製造方法に関する。

更なる目的は、上記方法により製造されたグラフトポリマー、中間体ポリマー性ラジカル開始剤、グラフトポリマーのためのポリマー性ラジカル開始剤の使用およびNO-エーテルの使用である。

【0002】

増加している活動は、機能的および/または設計された新規材料を得るために既存のポリマーを化学変性することに向けられている。既存のポリマーの化学変性については、少なくとも2つの理由、すなわち、1.それらは新規モノマーを捜す必要のない、新規ポリマーを得る安価で迅速な方法であり得ること、2.それらはおそらく、意図された新規特性を有するポリマーを合成する唯一の方法であろうことのため重要である。

【0003】

重要な化学変性は、グラフトを該ポリマー骨格に形成することができるビニル基含有モノマーまたはモノマー混合物を用いるポリマーの反応を伴う、反応性モノマーの遊離ラジカルグラフトである。グラフトが長い場合、変性ポリマーは、元々のポリマー基材のものとは特性が非常に異なるであろう本物のグラフトコポリマーとなる。グラフトが短い、例えば5部分以下である場合、変性されたポリマー基材の殆どの物理的および、または機械的性質は保持されるだろう。

【0004】

遊離ラジカルグラフトの利点は、溶媒の不存在下で遊離ラジカルグラフト反応を生じさせる化学反応器としてのバッチミキサーまたは押出し機の使用によって更に得られる。これは、例えば、G.H.Hu等により、"Reactive Modifiers for Polymers", 初版, Blackie Academic & Professional an Imprint of Chapman & Hall, ロンドン, 1997, 第1章, 第1ないし97頁に記述されている。

【0005】

これらの遊離ラジカルグラフト反応は通常、ペルオキシドのような遊離ラジカル源および、例えばアクリル酸のような反応性モノマーの存在下において行われる。しかしながら、ペルオキシドのような遊離ラジカル源の使用は、加工の間(ゲル形成、架橋、分子量減少)または使用の間に望ましくない特性を引き起こし、そして問題を導き得る。典型的には、長期安定性は減少し、そして/または該ポリマーは、野外での使用または高められた温度での使用において、それ以上使用され得ない。

【0006】

1986年4月8日に発行された、ソロモン(Solomon)等へのUS-A-4581429号は、ポリマー鎖の成長を制御して短鎖またはオリゴマー性ホモポリマーならびにブロックおよびグラフトコポリマーを含むコポリマーを製造する遊離ラジカル重合方法を明らかにする。該方法は、(部分的に)次式 $R^{\cdot}R^{\cdot}N-O-X$ (式中、Xは不飽和モノマーを重合することのできる遊離ラジカル種を表わす。)を有する開始剤を使用する。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 7 】

驚くべきことに、特定の R' R'' N - O - X 化合物を用いて、基 R' R'' N - O をポリマーにグラフトすることにより、ポリマー性ラジカル開始剤を製造すること、およびこの高分子開始剤をオレフィン系不飽和モノマーの更なるグラフト反応のために使用することが可能であることが見出された。

本発明の重合方法と樹脂製品は、ポリマーブレンドのための相溶剤またはコーティング系のための分散剤として有用であるグラフトブロックコポリマーの製造に関するような、種々の専門的用途を含む多くの用途で有用である。

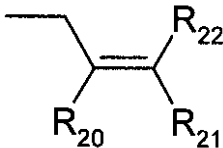
すなわち本発明は、下記において詳述される内容のものであるが、その特に好ましい態様は次の〔 1 〕ないし〔 5 〕に関する。

〔 1 〕第一段階 A) 安定なニトロキシル基がポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、スチレンブロック - コポリマー、ポリブタジエン、ポリイソブレン、EPDM (エチレン - プロピレンジエンモノマー) および EPR (エチレン - プロピレンゴム) からなる群より選択されるポリマーにグラフトされる段階であって、該段階は前記ポリマー、および該ポリマーの重量を基準として 0 . 1 ないし 3 0 % の量の基 (> N O - X) (式中、X は、炭素原子数 1 ないし 1 8 のアルキル基、炭素原子数 3 ないし 1 8 のアルケニル基、炭素原子数 3 ないし 1 8 のアルキニル基、フェニル基、フェニル (炭素原子数 7 ないし 1 1 の) アルキル基、

炭素原子数 1 ないし 1 2 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 1 2 のアルコキシ基、OH、アミノ基、炭素原子数 1 ないし 1 2 のアルキルアミノ基、炭素原子数 1 ないし 1 2 のジアルキルアミノ基、NO₂ またはハロゲン原子により置換されたフェニル基またはフェニル (炭素原子数 7 ないし 1 1 の) アルキル基、

炭素原子数 2 ないし 7 のシクロアルキル基、および次式

【化 5】

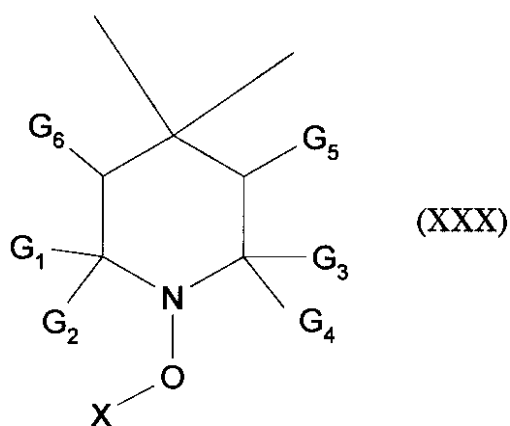


(式中 R₂₀、R₂₁ および R₂₂ は水素原子もしくは炭素原子数 1 ないし 1 2 のアルキル基、炭素原子数 2 ないし 1 2 のアルケニル基、フェニル基または炭素原子数 3 ないし 7 のシクロアルキル基を表す。) で表される基からなる群から、ポリマーの熔融温度で O - X 結合の開裂が生じ、そしてラジカル X · が形成されるように選択される。) を含むニトロキシル - エーテルを 1 5 0 ないし 3 0 0 まで加熱しそして熔融混合することを含む段階、そして

第二段階 B) 段階 A) のグラフトポリマーを、スチレン、置換スチレン、共役ジエン、アクロレイン、酢酸ビニル、(アルキル) アクリル酸無水物、(アルキル) アクリル酸塩、(アルキル) アクリル酸エステル、および (アルキル) アクリルアミドからなる群から選択されるエチレン系不飽和モノマーまたはオリゴマーの存在下において、ニトロキシル - ポリマー結合の開裂が生じ、そしてポリマー性ラジカルにおいてエチレン系不飽和モノマーまたはオリゴマーの重合が開始される温度まで加熱され、前記温度を更なる重合のために維持し、そしてその後 6 0 以下の温度まで冷却する段階、を有するグラフトポリマーの製造方法。

〔 2 〕ニトロキシル - エーテルが次式 (X X X)

【化 6】



10

(式中、 G_1 、 G_2 、 G_3 、 G_4 は独立して炭素原子数1ないし6のアルキル基を表すか、あるいは G_1 および G_2 、もしくは G_3 および G_4 、または G_1 および G_2 ならびに G_3 および G_4 は一緒になって炭素原子数5ないし12のシクロアルキル基を形成し、 G_5 、 G_6 は独立して水素原子、炭素原子数1ないし18のアルキル基、フェニル基、ナフチル基またはCOO(炭素原子数1ないし18のアルキル基)を表す。)で表される構造要素を含む〔1〕記載の方法。

〔3〕段階A) 安定なニトロキシ基がポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、スチレンブロック-コポリマー、ポリブタジエン、ポリイソプレン、EPDM(エチレン-プロピレンジエンモノマー)およびEPR(エチレン-プロピレンゴム)からなる群より選択されるポリマーにグラフトされる段階であって、該段階は前記ポリマー、および該ポリマーの重量を基準として0.1ないし30%の量の基(>NO-X)(式中、Xは、炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数3ないし18のアルケニル基、炭素原子数3ないし18のアルキニル基、フェニル基、フェニル(炭素原子数7ないし11の)アルキル基、

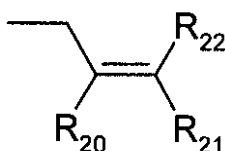
20

炭素原子数1ないし12のアルキル基、炭素原子数1ないし12のアルコキシ基、OH、アミノ基、炭素原子数1ないし12のアルキルアミノ基、炭素原子数1ないし12のジアルキルアミノ基、NO₂またはハロゲン原子により置換されたフェニル基またはフェニル(炭素原子数7ないし11の)アルキル基、

30

炭素原子数2ないし7のシクロアルキル基、および次式

【化7】



(式中 R_{20} 、 R_{21} および R_{22} は水素原子もしくは炭素原子数1ないし12のアルキル基、炭素原子数2ないし12のアルケニル基、フェニル基または炭素原子数3ないし7のシクロアルキル基を表す。)で表される基からなる群から、ポリマーの溶融温度でO-X結合の開裂が生じ、そしてラジカルX・が形成されるように選択される。)を含むニトロキシル-エーテルを150ないし300 まで加熱しそして溶融混合することを含む段階、により得られるポリマー性ラジカル開始剤。

40

〔4〕第一段階A) 安定なニトロキシ基がポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、スチレンブロック-コポリマー、ポリブタジエン、ポリイソプレン、EPDM(エチレン-プロピレンジエンモノマー)およびEPR(エチレン-プロピレンゴム)からなる群より選択されるポリマーにグラフトされる段階であって、該段階は前記ポリマー、および該ポリマーの重量を基準として0.1ないし30%の量の基(>NO-X)(式中、Xは、炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数3ないし18のアルケニル基、炭

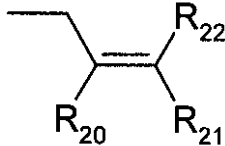
50

素原子数 3 ないし 18 のアルキニル基、フェニル基、フェニル（炭素原子数 7 ないし 11 の）アルキル基、

炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 12 のアルコキシ基、OH、アミノ基、炭素原子数 1 ないし 12 のアルキルアミノ基、炭素原子数 1 ないし 12 のジアルキルアミノ基、NO₂ またはハロゲン原子により置換されたフェニル基またはフェニル（炭素原子数 7 ないし 11 の）アルキル基、

炭素原子数 2 ないし 7 のシクロアルキル基、および次式

【化 8】



10

（式中 R₂₀、R₂₁ および R₂₂ は水素原子もしくは炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基、炭素原子数 2 ないし 12 のアルケニル基、フェニル基または炭素原子数 3 ないし 7 のシクロアルキル基を表す。）で表される基からなる群から、ポリマーの熔融温度で O - X 結合の開裂が生じ、そしてラジカル X・が形成されるように選択される。）を含むニトロキシル - エーテルを 150 ないし 300 まで加熱しそして熔融混合することを含む段階、

20

そして
第二段階 B) 段階 A) のグラフトポリマーを、スチレン、置換スチレン、共役ジエン、アクロレイン、酢酸ビニル、(アルキル)アクリル酸無水物、(アルキル)アクリル酸塩、(アルキル)アクリル酸エステル、および(アルキル)アクリルアミドからなる群から選択されるエチレン系不飽和モノマーまたはオリゴマーの存在下において、ニトロキシル - ポリマー結合の開裂が生じ、そしてポリマー性ラジカルにおいてエチレン系不飽和モノマーまたはオリゴマーの重合が開始される温度まで加熱され、前記温度を更なる重合のために維持し、そしてその後 60 以下の温度まで冷却する段階、
により得られるポリマー。

〔5〕ラジカル重合のための高分子開始剤としての〔1〕の段階 A) によるグラフトポリマーを使用する方法。

30

【0008】

本発明の目的の一つは、

第一段階 A) において、安定なニトロキシル基がポリマーにグラフトされ、該段階はポリマー、および基 (= NO - X) (式中、X は、ポリマーの熔融温度付近で O - X 結合の開裂が生じ、そしてラジカル X・が形成されるように選択される。) を含むニトロキシル - エーテルを加熱することからなり、そして

第二段階 B) において、段階 A) のグラフトポリマーは、エチレン系不飽和モノマーまたはオリゴマーの存在下において、ニトロキシル - ポリマー結合の開裂が生じ、そしてポリマー性ラジカルにおいてエチレン系不飽和モノマーまたはオリゴマーの重合が開始される温度まで加熱され、前記温度を更なる重合のために維持し、そしてその後該混合物を 60

40

以下の温度まで冷却する、グラフトポリマーの製造方法である。

【0009】

段階 B) の更なる反応が行われる前に、段階 A) の後の反応混合物は 60 以下の温度まで冷却されてもよい。

任意に、遊離ラジカル源は追加的に存在する。

段階 B) の更なる反応が行われる前に、段階 A) の後の反応混合物は 60 以下の温度まで冷却されてもよい。

好ましくは、遊離ラジカル源はビス - アゾ化合物、ペルオキシドまたはヒドロペルオキシドである。

【0010】

50

特に好ましい遊離ラジカル源は、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' - アゾビス(2 - メチル - ブチロニトリル)、2, 2' - アゾビス(2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、2, 2' - アゾビス(4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、1, 1' - アゾビス(1 - シクロヘキサカルボニトリル)、2, 2' - アゾビス(イソブチルアミド)ジヒドレート、2 - フェニルアゾ - 2, 4 - ジメチル - 4 - メトキシバレロニトリル、ジメチル - 2, 2' - アゾビスイソブチレート、2 - (カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル、2, 2' - アゾビス(2, 4, 4 - トリメチルペンタン)、2, 2' - アゾビス(2 - メチルプロパン)、2, 2' - アゾビス(N, N' - ジメチレンイソブチルアミジン)、遊離塩基またはヒドロクロリド、2, 2' - アゾビス(2 - アミジノプロパン)、遊離塩基またはヒドロクロリド、2, 2' - アゾビス{2 - メチル - N - [1, 1 - ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド}または2, 2' - アゾビス{2 - メチル - N - [1, 1 - ビス(ヒドロキシメチル) - 2 - ヒドロキシエチル]プロピオンアミド、

10

アセチルシクロヘキサンスルホニルペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシジカルボネート、t - アミルペルネオデカノエート、t - ブチルペルネオデカノエート、t - ブチルペルピバレート、t - アミルペルピバレート、ビス(2, 4 - ジクロロベンゾイル)ペルオキシド、ジイソノナノイルペルオキシド、ジデカノイルペルオキシド、ジオクタノイルペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド、ビス(2 - メチルベンゾイル)ペルオキシド、ジコハク酸ペルオキシド、ジアセチルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、t - ブチルペル2 - エチルヘキサノエート、ビス - (4 - クロロベンゾイル) - ペルオキシド、t - ブチルペルイソブチレート、t - ブチルペルマレイネート、1, 1 - ビス(t - ブチルペルオキシ)3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキサン、1, 1 - ビス(t - ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、t - ブチルペルオキシイソプロピルカルボネート、t - ブチルペルイソノオエート、2, 5 - ジメチルヘキサン2, 5 - ジベンゾエート、t - ブチルペルアセテート、t - アミルペルベンゾエート、t - ブチルペルベンゾエート、2, 2 - ビス(t - ブチルペルオキシ)ブタン、2, 2 - ビス(t - ブチルペルオキシ)プロパン、ジクミルペルオキシド、2, 5 - ジメチルヘキサン - 2, 5 - ジ - t - ブチルペルオキシド、3 - t - ブチルペルオキシ3 - フェニルフタリド、ジ - t - アミルペルオキシド、
, ' - ビス(t - ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、3, 5 - ビス(t - ブチルペルオキシ)3, 5 - ジメチル1, 2 - ジオキソラン、ジ - t - ブチルペルオキシド、2, 5 - ジメチルヘキシン - 2, 5 - ジ - t - ブチルペルオキシド、3, 3, 6, 6, 9, 9 - ヘキサメチル1, 2, 4, 5 - テトラオキサシクロノナン、p - メンタンヒドロペルオキシド、ピナンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンモノ - - ヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシドまたはt - ブチルヒドロペルオキシドである。ペルオキシドが最も好ましい。

20

30

【0011】

適当なポリマーの例は以下に記述される。

1. モノオレフィンおよびジオレフィンのポリマー、例えばポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリブテ - 1 - エン、ポリ - 4 - メチルペンテ - 1 - エン、ポリイソブレンまたはポリブタジエン、並びにシクロオレフィン、例えばシクロペンテンまたはノルボルネンのポリマー、ポリエチレン(所望に架橋されることができる。)、例えば高密度ポリエチレン(HDPE)、高密度および高分子量ポリエチレン(HDPE-HMW)、高密度および超高分子量ポリエチレン(HDPE-UHMW)、中密度ポリエチレン(MDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、(VLDPE)および(ULDPE)。

40

【0012】

ポリオレフィン、すなわち前段落において例示されたモノオレフィンのポリマー、好ましくはポリエチレンおよびポリプロピレンは、違った、および特に以下の方法によって製造され得る。

a) ラジカル重合(通常、高圧下および高温で)。

50

b) 触媒重合であって、通常、周期表のⅠⅤb、Ⅴb、ⅥbまたはⅦⅠⅠⅠ群の金属原子の一種または一種より多くを含む触媒を使用するもの。これらの金属原子は通常、代表的にはp-またはs-配位され得るオキシド、ハライド、アルコレート、エステル、エーテル、アミン、アルキル、アルケニルおよび/またはアリアルのような配位子の一種または一種より多くを有する。これらの金属錯体は遊離状態または代表的には活性化塩化マグネシウム、塩化チタン(ⅠⅠⅠ)、アルミナまたは酸化ケイ素のような基材上に固定されてよい。これらの触媒は重合媒体中に可溶または不溶であってよい。触媒は重合においてそれら自身で使用されることができ、または代表的には金属アルキル、金属ヒドリド、金属アルキルハライド、金属アルキルオキシドまたは金属アルキルオキシンのような更なる活性化剤が使用されることができ、該金属原子は周期表のⅠa、ⅠⅠaおよび/またはⅠⅠⅠa群の元素である。活性化剤はさらなるエステル、エーテル、アミンまたはシリルエーテル基を用いて都合よく変性され得る。これらの触媒系は通常、フィリップス(Phillips)、スタンダード オイル インディアナ(Standard Oil Indiana)、チグラ-(-ナッタ)(Ziegler(-Natta))、TNZ(デュポン(Dupont))、メタロセンまたはシングルサイト触媒(single site catalyst)(SSC)と命名される。

10

【0013】

2. 上記1)に記載されたポリマーの混合物、例えばポリプロピレンとポリイソブチレンとの混合物、ポリプロピレンとポリエチレン(例えばPP/HDPE、PP/LDPE)および異なる型のポリエチレンの混合物(例えばLDPE/HDPE)。

20

【0014】

3. モノオレフィンおよびジオレフィンの相互または他のビニルモノマーとのコポリマー、例えばエチレン/プロピレンコポリマー、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)およびそれらと低密度ポリエチレン(LDPE)との混合物、プロピレン/ブト-1-エンコポリマー、プロピレン/イソブチレンコポリマー、エチレン/ブト-1-エンコポリマー、エチレン/ヘキセンコポリマー、エチレン/メチルペンテンコポリマー、エチレン/ヘプテンコポリマー、エチレン/オクテンコポリマー、プロピレン/ブタジエンコポリマー、イソブチレン/イソプレンコポリマー、エチレン/アルキルアクリレートコポリマー、エチレン/アルキルメタクリレートコポリマー、エチレン/ビニルアセテートコポリマーおよびそれらと一酸化炭素とのコポリマーまたはエチレン/アクリル酸コポリマーおよびそれらの塩(アイオノマー)並びにエチレンとプロピレンおよびヘキサジエン、ジシクロペンタジエンまたはエチリデン-ノルボルネンのようなジエンとのターポリマー、およびそのようなコポリマー相互および上記1)に記載されたポリマーとの混合物、例えばポリプロピレン/エチレン-プロピレンコポリマー、LDPE/エチレン-ビニルアセテートコポリマー(EVA)、LDPE/エチレン-アクリル酸コポリマー(EAA)、LLDPE/EVA、LLDPE/EAAおよび交互またはランダムポリアルキレン/一酸化炭素コポリマーおよびそれらと例えばポリアミドのような他のポリマーとの混合物。

30

【0015】

4. 炭化水素樹脂(例えば炭素原子数5ないし9)であって、それらの水素化変性物(例えば粘着付与剤)を含むもの、およびポリアルキレンおよび澱粉の混合物。

5. ポリスチレン、ポリ(p-メチルスチレン)、ポリ(-メチルスチレン)。

40

【0016】

6. スチレンまたは -メチルスチレンとジエンまたはアクリル誘導体とのコポリマー、例えばスチレン/ブタジエン、スチレン/アクリロニトリル、スチレン/アルキルメタクリレート、スチレン/ブタジエン/アルキルアクリレート、スチレン/ブタジエン/アルキルメタクリレート、スチレン/無水マレイン酸、スチレン/アクリロニトリル/メチルアクリレート、

スチレンコポリマーおよび他のポリマー、例えばポリアクリレート、ジエンポリマーまたはエチレン/プロピレン/ジエンターポリマーの高衝撃強度性の混合物、およびスチレン/ブタジエン/スチレン、スチレン/イソプレン/スチレン、スチレン/エチレン/ブチレン/スチレンまたはスチレン/エチレン/プロピレン/スチレンのようなスチ

50

レンのブロックコポリマー。

【 0 0 1 7 】

7 . スチレンまたは - メチルスチレンのグラフトコポリマー、例えばポリブタジエンにスチレン、ポリブタジエン - スチレンまたはポリブタジエン - アクリロニトリルコポリマーにスチレン、

ポリブタジエンにスチレンおよびアクリロニトリル（またはメタアクリロニトリル）、

ポリブタジエンにスチレン、アクリロニトリルおよびメチルメタクリレート、

ポリブタジエンにスチレンおよび無水マレイン酸、

ポリブタジエンにスチレン、アクリロニトリルおよび無水マレイン酸またはマレイミド、

ポリブタジエンにスチレンおよびマレイミド、

ポリブタジエンにスチレンおよびアルキルアクリレートまたはメタクリレート、エチレン / プロピレン / ジエンターポリマーにスチレンおよびアクリロニトリル、

ポリアルキルアクリレートまたはポリアルキルメタクリレートにスチレンおよびアクリロニトリル、アクリレート / ブタジエンコポリマーにスチレンおよびアクリロニトリル、並びに上記 6) に列挙されたコポリマーとそれらの混合物、例えば、ABS、MBS、ASA または AES ポリマーとして知られているコポリマー混合物。

【 0 0 1 8 】

8 . ハロゲン含有ポリマー、例えばポリクロロブレン、塩素化ゴム、イソブチレン - イソプレンの塩素化および臭素化コポリマー（ハロブチルゴム）、塩素化またはスルホ塩素化ポリエチレン、エチレンおよび塩素化エチレンのコポリマー、エピクロロヒドリン ホモ - およびコポリマー、特にハロゲン含有ビニル化合物のポリマー、例えばポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、並びにそれらのコポリマー、例えば塩化ビニル / 塩化ビニリデン、塩化ビニル / 酢酸ビニルまたは塩化ビニリデン / 酢酸ビニルコポリマー。

【 0 0 1 9 】

9 . , - 不飽和酸から誘導されたポリマーおよびポリアクリレート並びにポリメタクリレートのようなそれらの誘導体、

ブチルアクリレートで耐衝撃変性されたポリメチルメタクリレート、ポリアクリルアミドおよびポリアクリロニトリル。

1 0 . 上記 9) に記載されたモノマーの相互または他の不飽和モノマーとのコポリマー、例えばアクリロニトリル / ブタジエンコポリマー、アクリロニトリル / アルキルアクリレートコポリマー、アクリロニトリル / アルコキシアルキルアクリレートまたはアクリロニトリル / ビニルハライドコポリマーまたはアクリロニトリル / アルキルメタクリレート / ブタジエンターポリマー。

【 0 0 2 0 】

1 1 . 不飽和アルコールおよびアミンから誘導されたポリマーまたはアシル誘導体またはそれらのアセタール、例えばポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルステアレート、ポリビニルベンゾエート、ポリビニルマレエート、ポリビニルブチラル、ポリアリルフタレートまたはポリアリルメラミン、

並びに上記 1) に記載されたオレフィンとのそれらのコポリマー。

1 2 . ポリアルキレングリコール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドのような環式エーテルのホモポリマーおよびコポリマーまたはそれらのビスグリシジルエーテルとのコポリマー。

【 0 0 2 1 】

1 3 . ポリオキシメチレンのようなポリアセタールおよびモノマーとしてエチレンオキシドを含むそれらのポリオキシメチレン、

熱可塑性ポリウレタン、アクリレートまたは MBS で変性されたポリアセタール。

1 4 . ポリフェニレンオキシドおよびスルフィド、およびポリフェニレンオキシドとスチレンポリマーまたはポリアミドとの混合物。

1 5 . 一方の成分としてヒドロキシル末端基で終了されたポリエーテル、ポリエステルま

10

20

30

40

50

たはポリブタジエン、および他方の成分として脂肪族または芳香族ポリイソシアナートから誘導されたポリウレタン、並びにそれらの前駆物質。

【0022】

16. ジアミン並びにジカルボン酸および/またはアミノカルボン酸または対応するラクタムから誘導されたポリアミドおよびコポリアミド、例えばポリアミド4、ポリアミド6、ポリアミド6/6、6/10、6/9、6/12、4/6、12/12、ポリアミド11、ポリアミド12、m-キシレンジアミンおよびアジピン酸から出発した芳香族ポリアミド、

ヘキサメチレンジアミンおよびイソフタル酸または/およびテレフタル酸から変性剤としてエラストマーを用いてまたは用いずに製造されたポリアミド、例えばポリ-2,4,4-トリメチルヘキサメチレンテレフタルアミドまたはポリ-m-フェニレンイソフタルアミド、およびまた

上記されたポリアミドと、ポリオレフィン、オレフィンコポリマー、アイオノマーまたは化学結合もしくはグラフトされたエラストマーとの、またはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールもしくはポリテトラメチレングリコールのようなポリエーテルとのブロックコポリマー、並びにEPDMまたはABSで変性されたポリアミドまたはコポリアミド、および加工の間に縮合されたポリアミド(RIMポリアミド系)。

【0023】

17. ポリ尿素、ポリイミド、ポリアミド-イミド、ポリエーテルイミド、ポリエステルイミド、ポリヒダントインおよびポリベンズイミダゾール。

18. ジカルボン酸並びにジオールから、および/またはヒドロキシカルボン酸または対応するラクトンから誘導されたポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ-1,4-ジメチロールシクロヘキサントテレフタレートおよびポリヒドロキシベンゾエート、並びにヒドロキシル末端基で終了されたポリエーテルから誘導されたブロックコポリエーテルエステル、およびまたポリカーボネートまたはMBSで変性されたポリエステル。

【0024】

19. ポリカーボネートおよびポリエステルカーボネート。

20. ポリスルホン、ポリエーテルスルホンおよびポリエーテルケトン。

21. 上記されたポリマーのブレンド(ポリブレンド)、例えばPP/EPDM、ポリアミド/EPDMまたはABS、PVC/EVA、PVC/ABS、PVC/MBS、PC/ABS、PBTP/ABS、PC/ASA、PC/PBT、PVC/CPE、PVC/アクリレート、POM/熱可塑性PUR、PC/熱可塑性PUR、POM/アクリレート、POM/MBS、PPO/HIPS、PPO/PA6.6およびコポリマー、PA/HDPE、PA/PP、PA/PPO、PBT/PC/ABSまたはPBT/PET/PC。

【0025】

好ましいポリマーはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、スチレンブロック-コポリマー、ポリブタジエンまたはポリイソプレン、EPDM(エチレン-プロピレンジエンモノマー)あるいはEPR(エチレン-プロピレンゴム)である。

より好ましくは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、SBSおよびEPDM(エチレン-プロピレンジエンモノマー)である。

【0026】

好ましいニトロキシル-エーテルの一種は次式(X)

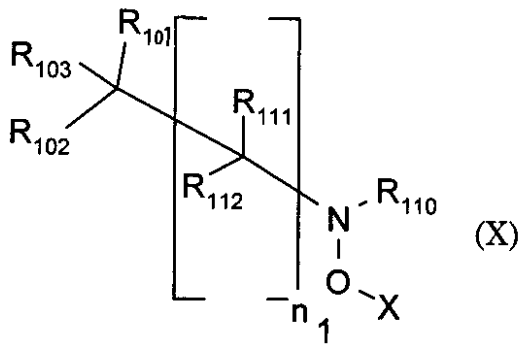
【化20】

10

20

30

40



10

〔式中、 n_1 は0または1であり、

R_{101} 、 R_{102} 、 R_{103} は、互いに独立して水素原子、ハロゲン原子、 NO_2 、シアノ基、 $-\text{CONR}_{105}\text{R}_{106}$ 、 $-(\text{R}_{109})\text{COOR}_{104}$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{R}_{107}$ 、 $-\text{OR}_{108}$ 、 $-\text{SR}_{108}$ 、 $-\text{NHR}_{108}$ 、 $-\text{N}(\text{R}_{108})_2$ 、カルバモイル基、ジ(炭素原子数1ないし18のアルキル)カルバモイル基、 $-\text{C}(=\text{NR}_{105})(\text{NHR}_{106})$ 、

未置換の炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数2ないし18のアルケニル基、炭素原子数2ないし18のアルキニル基、炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基、炭素原子数3ないし12のシクロアルキル基、または窒素原子もしくは酸素原子の少なくとも1個を含む炭素原子数3ないし12のシクロアルキル基、あるいは

20

NO_2 、ハロゲン原子、アミノ基、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボキシ基、炭素原子数1ないし4のアルコキシ基、炭素原子数1ないし4のアルキルチオ基、炭素原子数1ないし4のアルキルアミノ基またはジ(炭素原子数1ないし4のアルキル)アミノ基により置換された炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数2ないし18のアルケニル基、炭素原子数2ないし18のアルキニル基、炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基、炭素原子数3ないし12のシクロアルキル基、または窒素原子もしくは酸素原子の少なくとも1個を含む炭素原子数3ないし12のシクロアルキル基、あるいは

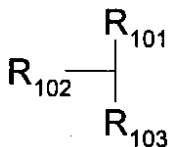
未置換の、または炭素原子数1ないし4のアルキル基、炭素原子数1ないし4のアルコキシ基、炭素原子数1ないし4のアルキルチオ基、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素原子数1ないし4のアルキルアミノ基もしくはジ(炭素原子数1ないし4のアルキル)アミノ基により置換されたフェニル基を表すか、あるいは

30

R_{102} および R_{103} は結合している炭素原子と一緒に、炭素原子数3ないし12のシクロアルキル基、(炭素原子数4ないし12のシクロアルカノン)イル基、または酸素原子および/もしくは NR_{108} 基の少なくとも1個を含む炭素原子数3ないし12のシクロアルキル基を形成するか、あるいは

n_1 が1である場合、

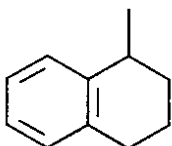
【化21】



40

は次式

【化22】



50

で表される基を表し、

R_{104} は水素原子、炭素原子数1ないし18のアルキル基、フェニル基、アルカリ金属カチオンまたはテトラアルキルアンモニウムカチオンを表し、

R_{105} および R_{106} は水素原子、炭素原子数1ないし18のアルキル基、ヒドロキシ基の少なくとも1個により置換された炭素原子数2ないし18のアルキル基を表すか、あるいは一緒になって炭素原子数2ないし12のアルキレン架橋、または酸素原子もしくは N および NR_{108} の少なくとも1個により中断された炭素原子数2ないし12のアルキレン架橋を形成し、

R_{107} は水素原子、炭素原子数1ないし18のアルキル基またはフェニル基を表し、

R_{108} は水素原子、炭素原子数1ないし18のアルキル基、またはヒドロキシ基の少なくとも1個により置換された炭素原子数2ないし18のアルキル基を表し、

R_{109} は炭素原子数1ないし12のアルキレン基または直接結合を表し、

R_{110} は、第三炭素原子を経由して窒素原子へ結合された炭素原子数4ないし18のアルキル基、炭素原子数9ないし11のフェニルアルキル基、炭素原子数3ないし12のシクロアルキル基、または窒素原子もしくは酸素原子の少なくとも1個を含む炭素原子数3ないし12のシクロアルキル基、あるいは

NO_2 、ハロゲン原子、アミノ基、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボキシ基、炭素原子数1ないし4のアルコキシ基、炭素原子数1ないし4のアルキルチオ基、炭素原子数1ないし4のアルキルアミノ基またはジ(炭素原子数1ないし4のアルキル)アミノ基により置換された、第三炭素原子を経由して窒素原子へ結合された炭素原子数4ないし18のアルキル基、炭素原子数9ないし11のフェニルアルキル基、炭素原子数3ないし12のシクロアルキル基、または窒素原子もしくは酸素原子の少なくとも1個を含む炭素原子数3ないし12のシクロアルキル基、あるいは

未置換の、または炭素原子数1ないし4のアルキル基、炭素原子数1ないし4のアルコキシ基、炭素原子数1ないし4のアルキルチオ基、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素原子数1ないし4のアルキルアミノ基もしくはジ(炭素原子数1ないし4のアルキル)アミノ基により置換されたフェニル基、ナフチル基を表し、

n_1 が1である場合、

R_{111} は炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基、炭素原子数3ないし12のシクロアルキル基、または窒素原子もしくは酸素原子の少なくとも1個を含む炭素原子数3ないし12のシクロアルキル基、あるいは

NO_2 、ハロゲン原子、アミノ基、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボキシ基、炭素原子数1ないし4のアルコキシ基、炭素原子数1ないし4のアルキルチオ基、炭素原子数1ないし4のアルキルアミノ基またはジ(炭素原子数1ないし4のアルキル)アミノ基により置換された炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基、炭素原子数3ないし12のシクロアルキル基、または窒素原子もしくは酸素原子の少なくとも1個を含む炭素原子数3ないし12のシクロアルキル基、あるいは

未置換の、または炭素原子数1ないし4のアルキル基、炭素原子数1ないし4のアルコキシ基、炭素原子数1ないし4のアルキルチオ基、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素原子数1ないし4のアルキルアミノ基もしくはジ(炭素原子数1ないし4のアルキル)アミノ基により置換されたフェニル基、ナフチル基を表し、あるいは多環脂環族環系、または二もしくは三価窒素原子の少なくとも1個を有する多環脂環族環系を表すか、あるいは

R_{110} および R_{111} は一緒になって、炭素原子数2ないし12のアルキレン架橋、炭素原子数3ないし12のアルキレン-オン架橋、または酸素原子もしくは窒素原子の少なくとも1個により中断された炭素原子数2ないし12のアルキレン架橋であって、該架橋が未置換であるもの、または炭素原子数1ないし18のアルキル基、ヒドロキシ(炭素原子数1ないし4の)アルキル基、フェニル基、炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基、 NO_2 、ハロゲン原子、アミノ基、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボキシ基、炭素原子数1ないし4のアルコキシ基、炭素原子数1ないし4のアルキルチオ基、炭素原子数1ないし

10

20

30

40

50

4のアルキルアミノ基もしくはジ(炭素原子数1ないし4のアルキル)アミノ基により置換されたものを形成し、

R_{112} は水素原子、 $-(R_{109})COOR_{104}$ 、シアノ基、 $-OR_{108}$ 、 $-SR_{108}$ 、 $-NHR_{108}$ 、 $-N(R_{108})_2$ 、 $-NH-C(O)-R_{108}$ 、

未置換の炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数2ないし18のアルケニル基、炭素原子数2ないし18のアルキニル基、炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基、炭素原子数3ないし12のシクロアルキル基または窒素原子もしくは酸素原子の少なくとも1個を含む炭素原子数3ないし12のシクロアルキル基、あるいは

NO_2 、ハロゲン原子、アミノ基、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボキシ基、炭素原子数1ないし4のアルコキシ基、炭素原子数1ないし4のアルキルチオ基、炭素原子数1ないし4のアルキルアミノ基またはジ(炭素原子数1ないし4のアルキル)アミノ基により置換された炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数2ないし18のアルケニル基、炭素原子数2ないし18のアルキニル基、炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基、炭素原子数3ないし12のシクロアルキル基、または窒素原子もしくは酸素原子の少なくとも1個を含む炭素原子数3ないし12のシクロアルキル基、あるいは

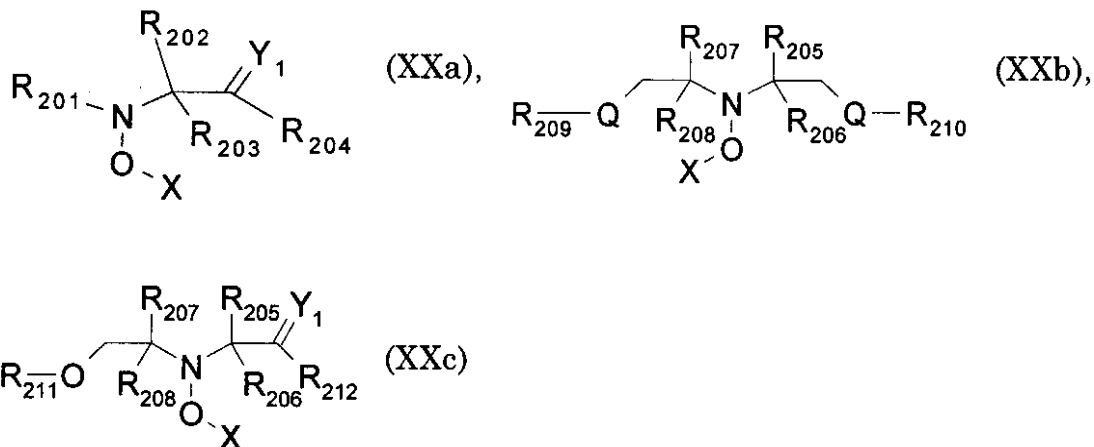
未置換の、または炭素原子数1ないし4のアルキル基、炭素原子数1ないし4のアルコキシ基、炭素原子数1ないし4のアルキルチオ基、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素原子数1ないし4のアルキルアミノ基もしくはジ(炭素原子数1ないし4のアルキル)アミノ基により置換されたフェニル基、ナフチル基を表すか、あるいは

R_{111} および R_{112} は、結合している炭素原子と一緒にあって、炭素原子数3ないし12のシクロアルキル基を表す。)で表される。

【0027】

もう一種の好ましいニトロキシル-エーテルは、次式XXa、XXbまたはXXc

【化23】



{式中、 Y_1 は酸素原子または CH_2 を表し、

Qは酸素原子または NR_{220} (式中、 R_{220} は水素原子または炭素原子数1ないし18のアルキル基を表す。)を表し、

R_{201} は未置換の、またはハロゲン原子、 OH 、 $COOR_{221}$ もしくは $C(O)-R_{222}$ (R_{221} は水素原子、アルカリ金属原子または炭素原子数1ないし18のアルキル基を表し、そして R_{222} は炭素原子数1ないし18のアルキル基を表す。)により置換された炭素原子数4ないし18の第三アルキル基もしくはフェニル基を表すか、あるいは

R_{201} は炭素原子数5ないし12のシクロアルキル基、酸素原子もしくは窒素原子の少なくとも1個により中断された炭素原子数5ないし12のシクロアルキル基、多環式アルキル基、または酸素原子もしくは窒素原子の少なくとも1個により中断された多環式アルキル基を表し、

R_{202} および R_{203} は独立して未置換の、あるいはハロゲン原子、 OH 、 $COOR_{221}$ また

はC(O) - R₂₂₂により置換された炭素原子数1ないし18のアルキル基、ベンジル基、炭素原子数5ないし12のシクロアルキル基またはフェニル基を表すか、あるいは炭素原子と一緒に炭素原子数5ないし12のシクロアルキル環を形成し、

Y₁が酸素原子を表す場合、

R₂₀₄およびR₂₁₂はOH、O(アルカリ金属)、炭素原子数1ないし18のアルコキシ基、ベンジロキシ基、NR₂₂₃R₂₂₄(R₂₂₃およびR₂₂₄は互いに独立して水素原子、未置換の、またはハロゲン原子、OH、COOR₂₂₁もしくはC(O) - R₂₂₂により置換された炭素原子数1ないし18のアルキル基もしくはフェニル基を表す。)で表される基を表し、

Y₁がCH₂を表す場合、

R₂₀₄はOH、炭素原子数1ないし18のアルコキシ基、ベンジロキシ基、O - C(O) - (炭素原子数1ないし18の)アルキル基またはNR₂₂₃R₂₂₄を表し、

R₂₁₂は基C(O)R₂₂₅[式中、R₂₂₅はOH、炭素原子数1ないし18のアルコキシ基、ベンジロキシ基、NR₂₂₃R₂₂₄(式中、R₂₂₃およびR₂₂₄は互いに独立して水素原子、未置換の、またはハロゲン原子、OH、COOR₂₂₁もしくはC(O) - R₂₂₂により置換された炭素原子数1ないし18のアルキル基もしくはフェニル基を表す。)で表される基を表す。]を表し、

R₂₀₅、R₂₀₆、R₂₀₇およびR₂₀₈は互いに独立して炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数5ないし12のシクロアルキル基またはフェニル基を表すか、あるいはR₂₀₅およびR₂₀₆ならびに/またはR₂₀₇およびR₂₀₈は炭素原子と一緒に炭素原子数5ないし12のシクロアルキル環を形成し、

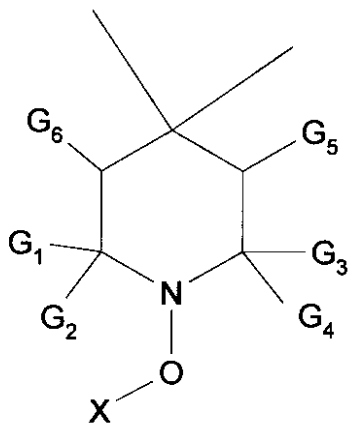
R₂₀₉およびR₂₁₀は互いに独立して水素原子、ホルミル基、炭素原子数2ないし18のアルキルカルボニル基、ベンゾイル基、炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数5ないし12のシクロアルキル基、酸素原子もしくは窒素原子の少なくとも1個により中断された炭素原子数5ないし12シクロアルキル基、未置換の、またはハロゲン原子、OH、COOR₂₂₁もしくはC(O) - R₂₂₂により置換されたベンジル基もしくはフェニル基を表し、

R₂₁₁はホルミル基、炭素原子数2ないし18のアルキルカルボニル基、ベンゾイル基、炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数5ないし12のシクロアルキル基、酸素原子もしくは窒素原子の少なくとも1個により中断された炭素原子数5ないし12のシクロアルキル基、未置換の、またはハロゲン原子、OH、COOR₂₂₁もしくはC(O) - R₂₂₂により置換されたベンジル基もしくはフェニル基を表す。}で表される。

【0028】

また、もう一種の好ましいニトロキシル - エーテルは次式(XXX)

【化24】



(XXX)

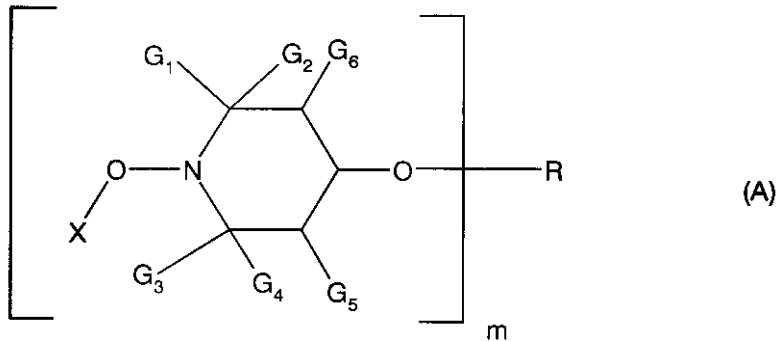
(式中、G₁、G₂、G₃、G₄は独立して炭素原子数1ないし6のアルキル基を表すか、あるいはG₁およびG₂、もしくはG₃およびG₄、またはG₁およびG₂ならびにG₃およびG₄と一緒に炭素原子数5ないし12のシクロアルキル基を形成し、

G_5 、 G_6 は独立して水素原子、炭素原子数1ないし18のアルキル基、フェニル基、ナフチル基またはCOO炭素原子数1ないし18のアルキル基を表す。)で表される構造要素を含む。

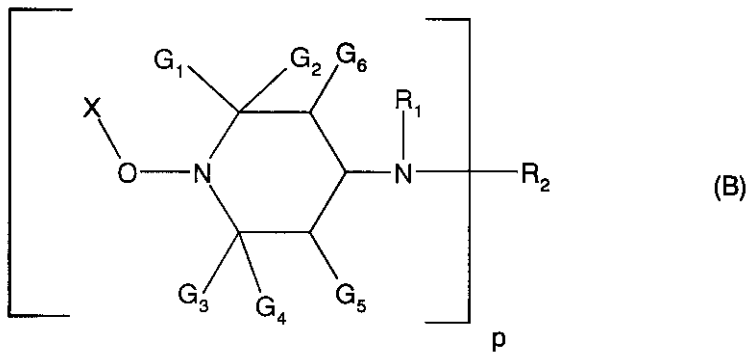
【0029】

より好ましくは、式(XXX)で表される構造要素が次式AないしS

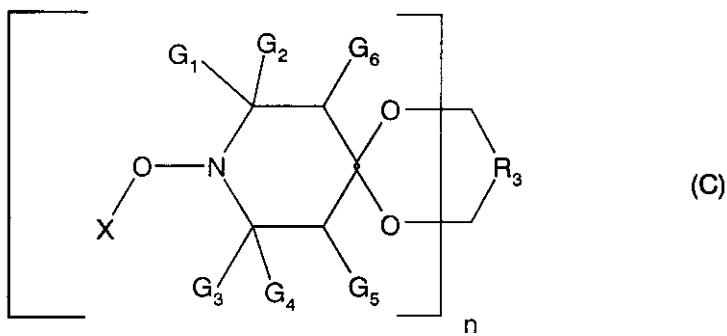
【化25】



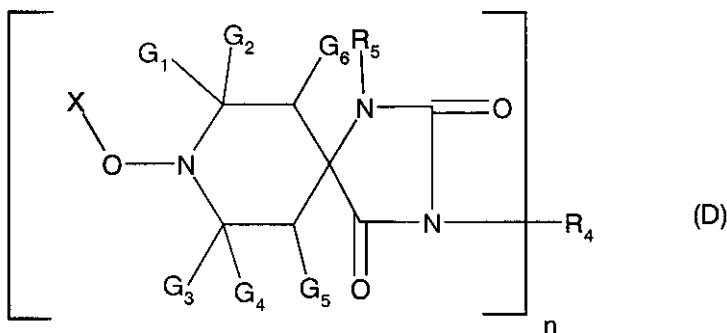
10



20



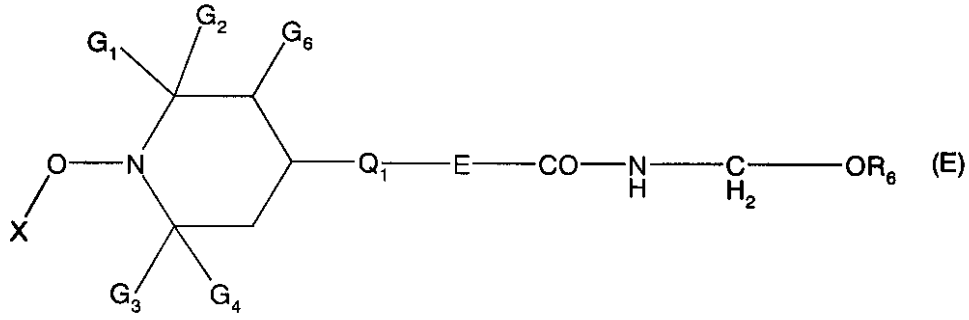
30



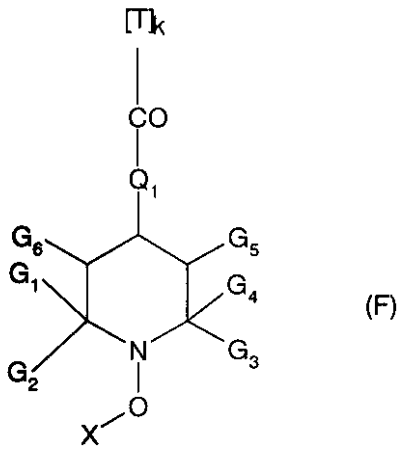
40

50

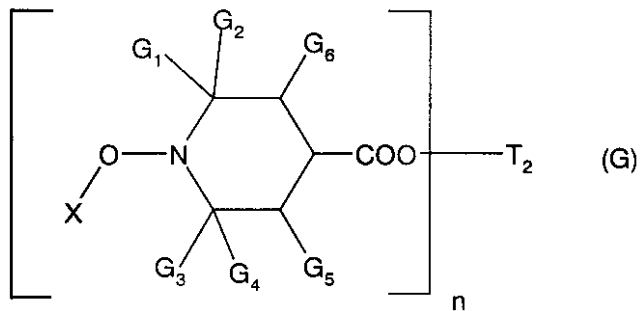
【化 2 6】



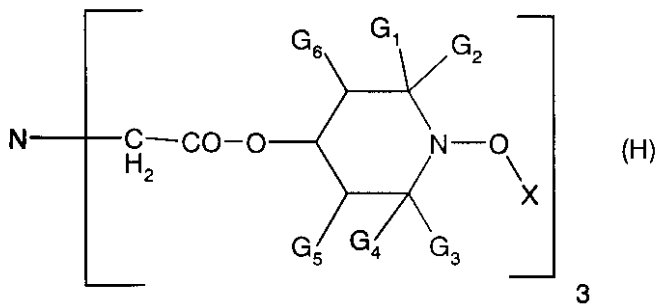
10



20

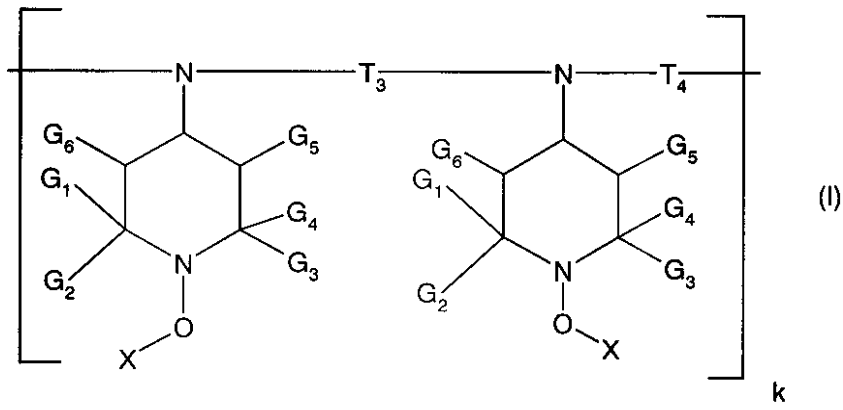


30

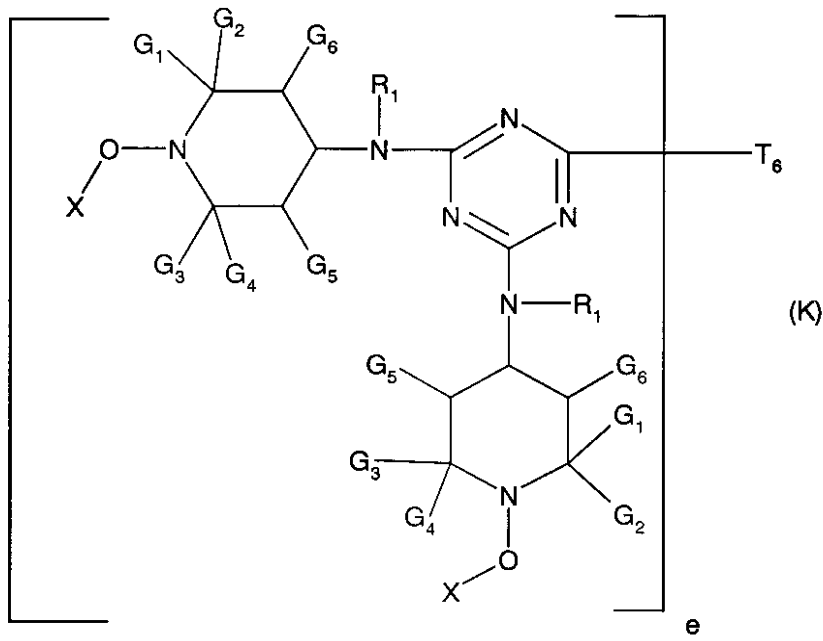


40

【化 2 7】

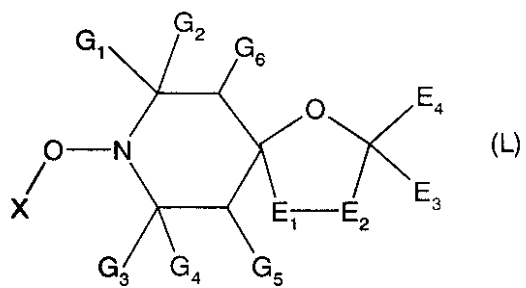


10



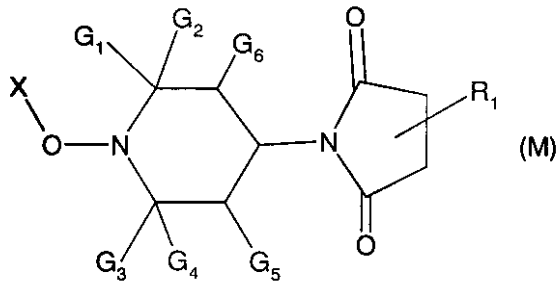
20

30

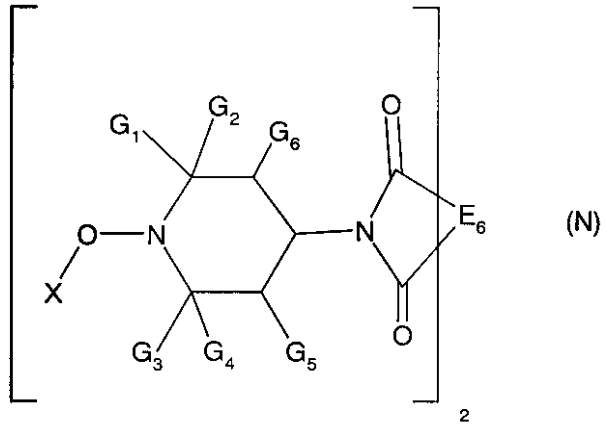


40

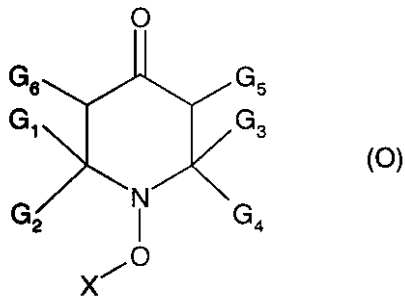
【化 2 8】



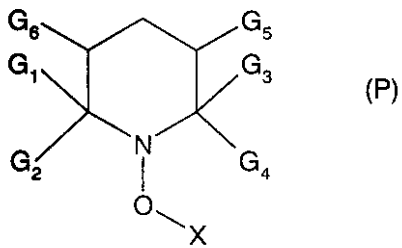
10



20

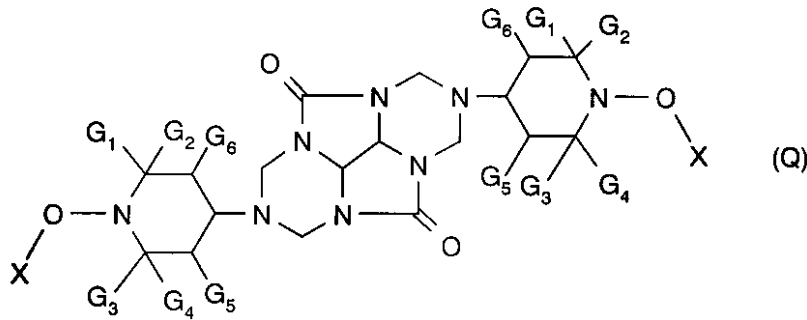


30

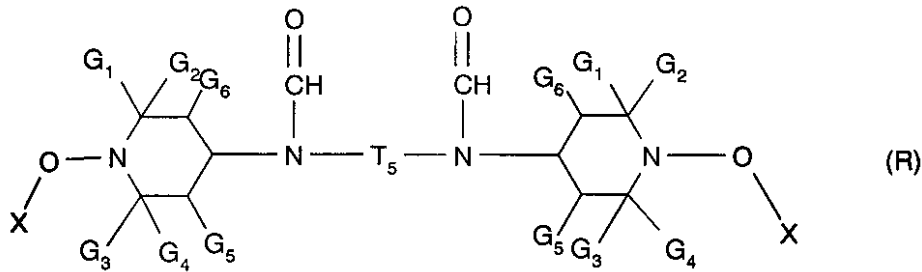


40

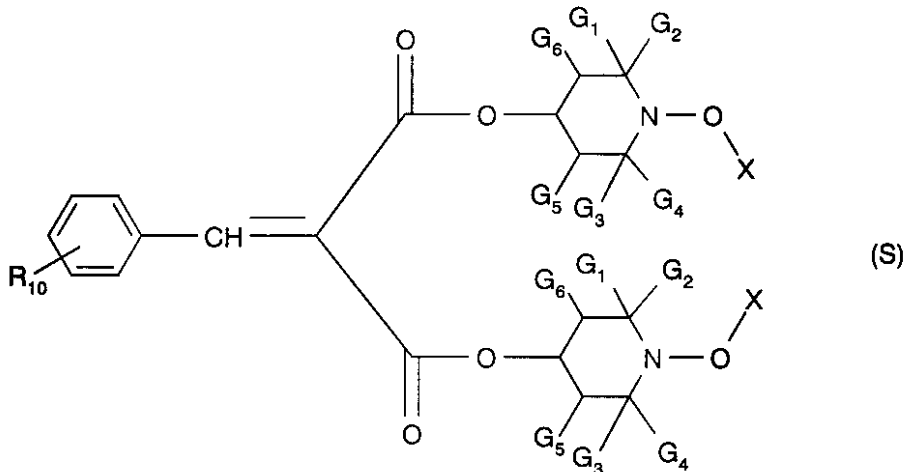
【化 2 9】



10



20



30

〔式中、 G_1 、 G_2 、 G_3 および G_4 は独立して炭素原子数1ないし4のアルキル基を表すか、あるいは G_1 および G_2 は一緒になって、そして G_3 および G_4 は一緒になって、または G_1 および G_2 は一緒になって、もしくは G_3 および G_4 は一緒になって、ペンタメチレン基を表し、

G_5 および G_6 は独立して水素原子または炭素原子数1ないし4のアルキル基を表し、
 m が1である場合、 R は水素原子、

40

中断されていない、または酸素原子1個もしくはそれより多くにより中断された炭素原子数1ないし18のアルキル基、

シアノエチル基、ベンゾイル基、グリシジル基、

炭素原子数2ないし18の脂肪族カルボン酸の、炭素原子数7ないし15の脂環族カルボン酸もしくは炭素原子数3ないし5の、 α,β -不飽和カルボン酸の、または炭素原子数7ないし15の芳香族カルボン酸の一価の基であって、それぞれのカルボン酸は脂肪族、脂環族または芳香族部分において $-COOZ_{12}$ 基（式中、 Z_{12} は水素原子、炭素原子数1ないし20のアルキル基、炭素原子数3ないし12のアルケニル基、炭素原子数5ないし7のシクロアルキル基、フェニル基またはベンジル基を表す。）の1ないし3個により置換

50

され得るものを表すか、あるいは

Rはカルバミン酸またはリン含有酸の一価の基または一価のシリル基を表し、
mが2である場合、Rは炭素原子数2ないし12のアルキレン基、炭素原子数4ないし12のアルケニレン基、キシリレン基、
炭素原子数2ないし36の脂肪族ジカルボン酸または炭素原子数8ないし14の脂環族もしくは芳香族ジカルボン酸の、または炭素原子数8ないし14の脂肪族、脂環族もしくは芳香族カルバミン酸の二価の基であって、それぞれのジカルボン酸は脂肪族、脂環族または芳香族部分において -COOZ₁₂基の1または2個により置換され得るものを表すか、
あるいは

Rはリン含有酸の二価の基または二価のシリル基を表し、
mが3である場合、Rは脂肪族、脂環族または芳香族部分において -COOZ₁₂基により置換され得る脂肪族、脂環族または芳香族トリカルボン酸の、芳香族トリカルバミン酸の、またはリン含有酸の三価の基を表すか、あるいは三価のシリル基を表し、
mが4である場合、Rは脂肪族、脂環族または芳香族テトラカルボン酸の四価の基を表し、

pは1、2または3であり、

R₁は炭素原子数1ないし12のアルキル基、炭素原子数5ないし7のシクロアルキル基、炭素原子数7ないし8のアルアルキル基、炭素原子数2ないし18のアルカノイル基、炭素原子数3ないし5のアルケノイル基またはベンゾイル基を表し、

pが1である場合、

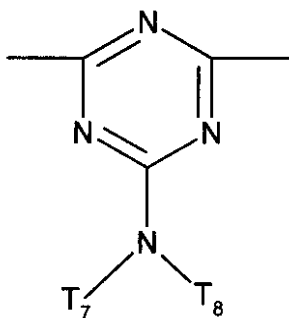
R₂は炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数5ないし7のシクロアルキル基、炭素原子数2ないし8のアルケニル基であって、未置換の、またはシアノ基、カルボニル基もしくはカルバミド基により置換されたものを表すか、またはグリシジル基、次式 -CH₂CH(OH)-Zまたは次式 -CO-Z-もしくは -CONH-Z(式中、Zは水素原子、メチル基またはフェニル基を表す。)で表される基を表すか、あるいは

pが2である場合、

R₂は炭素原子数2ないし12のアルキレン基、炭素原子数6ないし12のアリーレン基、キシリレン基、次式 -CH₂CH(OH)CH₂-O-B-O-CH₂CH(OH)CH₂- (式中、Bは炭素原子数2ないし10のアルキレン基、炭素原子数6ないし15のアリーレン基または炭素原子数6ないし12のシクロアルキレン基を表す。)で表される基を表すが、ただしR₁がアルカノイル基、アルケノイル基またはベンゾイル基を表さない場合、R₂は脂肪族、脂環族もしくは芳香族ジカルボン酸またはジカルバミン酸の二価のアシル基も表し得るか、または基 -CO-を表し得るか、あるいはpが1である場合、R₁およびR₂は一緒になって脂肪族または芳香族1,2-または1,3-ジカルボン酸の環式アシル基を表し得るか、あるいは

R₂は次式

【化30】



(式中、T₇およびT₈は独立して水素原子、炭素原子数1ないし18のアルキル基を表すか、またはT₇およびT₈は一緒になって炭素原子数4ないし6のアルキレン基もしくは3-オキサペンタメチレン基を表す。)で表される基を表し、

p が 3 である場合、

R_2 は 2, 4, 6 - トリアジニル基を表し、

n が 1 である場合、

R_3 は炭素原子数 2 ないし 8 のアルキレン基もしくはヒドロキシアルキレン基または炭素原子数 4 ないし 2 2 のアシロキシアルキレン基を表し、あるいは

n が 2 である場合、

R_3 は $(-CH_2)_2C(CH_2-)_2$ を表し、

n が 1 である場合、

R_4 は水素原子、炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基、炭素原子数 3 ないし 5 のアルケニル基、炭素原子数 7 ないし 9 のアルアルキル基、炭素原子数 5 ないし 7 のシクロアルキル基、炭素原子数 2 ないし 4 のヒドロキシアルキル基、炭素原子数 2 ないし 6 のアルコキシアルキル基、炭素原子数 6 ないし 10 のアリール基、グリシジル基、次式 $-(CH_2)_m-COO-Q$ または次式 $-(CH_2)_m-O-CO-Q$ (式中、m は 1 または 2 であり、そして Q は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基またはフェニル基を表す。) で表される基を表すか、あるいは

n が 2 である場合、

R_4 は炭素原子数 2 ないし 12 のアルキレン基、炭素原子数 6 ないし 12 のアリーレン基、次式 $-CH_2CH(OH)CH_2-O-D-O-CH_2CH(OH)CH_2-$ (式中、D は炭素原子数 2 ないし 10 のアルキレン基、炭素原子数 6 ないし 15 のアリーレン基または炭素原子数 6 ないし 12 のシクロアルキレン基を表す。) で表される基、次式 $-CH_2CH(OZ_1)CH_2-(OCH_2CH(OZ_1)CH_2)_2-$ (式中、 Z_1 は水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、アリル基、ベンジル基、炭素原子数 2 ないし 12 のアルカノイル基またはベンゾイル基を表す。) で表される基を表し、

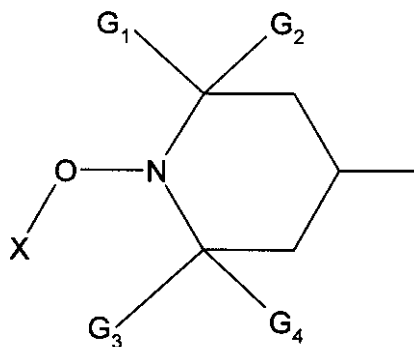
R_5 は水素原子、炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基、アリル基、ベンジル基、グリシジル基または炭素原子数 2 ないし 6 のアルコキシアルキル基を表し、

Q_1 は $-N(R_7)-$ または $-O-$ を表し、

E は炭素原子数 1 ないし 3 のアルキレン基、次式 $-CH_2CH(R_8)-O-$ (式中、 R_8 は水素原子、メチル基またはフェニル基を表す。) で表される基、次式 $-(CH_2)_3-NH-$ で表される基または直接結合を表し、

R_7 は炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、炭素原子数 5 ないし 7 のシクロアルキル基、炭素原子数 7 ないし 12 のアルアルキル基、シアノエチル基、炭素原子数 6 ないし 10 のアリール基、次式 $-CH_2CH(R_8)-OH$ で表される基、あるいは次式

【化 3 1】



で表される基、または次式

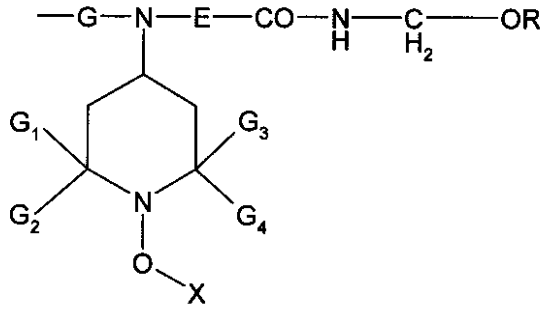
【化 3 2】

10

20

30

40



10

(式中、Gは炭素原子数2ないし6のアルキレン基または炭素原子数6ないし12のアリレン基を表し、そしてRは上記の通りである。)で表される基を表すか、あるいは

R₇は次式 - E - CO - NH - CH₂ - OR₆で表される基を表し、

R₆は水素原子または炭素原子数1ないし18のアルキル基を表し、

式(F)は、Tがエチレン基または1,2-プロピレン基を表すオリゴマーの反復構造単位を表すか、または - オレフィンコポリマーからアルキルアクリレートまたはメタクリレートにより誘導された反復構造単位を表し、

kは2ないし100であり、

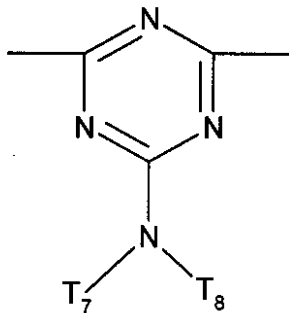
そしてR₁₀は水素原子、炭素原子数1ないし12のアルキル基または炭素原子数1ないし12のアルコキシ基を表し、

20

T₂はR₄と同様の意味を有し、

T₃およびT₄は独立して炭素原子数2ないし12のアルキレン基を表すか、またはT₄は次式

【化33】



30

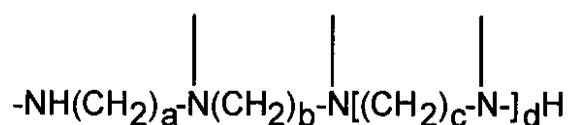
で表される基を表し、

T₅は炭素原子数2ないし22のアルキレン基、炭素原子数5ないし7のシクロアルキレン基、炭素原子数1ないし4のアルキレンジ(炭素原子数5ないし7のシクロアルキレン)基、フェニレン基またはフェニレンジ(炭素原子数1ないし4のアルキレン)基を表し、

T₆は次式

【化34】

40



(式中、a、bおよびcは独立して2または3であり、そしてdは0または1であり、eは3または4である。)で表される基を表し、

E₁およびE₂はそれぞれ異なって、オキシ基またはイミノ基を表し、

E₃は水素原子、炭素原子数1ないし30のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、塩素原子により、もしくは炭素原子数1ないし4のアルキル基により置換された前記フェニル

50

基またはナフチル基、あるいは炭素原子数7ないし12のフェニルアルキル基、または炭素原子数1ないし4のアルキル基により置換された前記フェニルアルキル基を表し、 E_4 は水素原子、炭素原子数1ないし30のアルキル基、フェニル基、ナフチル基または炭素原子数7ないし12のフェニルアルキル基を表すか、あるいは E_3 および E_4 は一緒になって炭素原子数4ないし17のポリメチレン基または炭素原子数1ないし4のアルキル基4個までにより置換された前記ポリメチレン基を表し、そして E_6 は脂肪族または芳香族または芳香族の四価の基を表す。)のいずれかを表すニトロキシル-エーテルである。

更に適当な複素環式ニトロキシル-エーテルは例えば、参考として取り入れられているWO 98/30601号に、またはWO 98/44008号に記載されている。

10

【0030】

炭素原子数20までのアルキル基は、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、第二ブチル基、第三ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ヘキサデシル基または*n*-オクタデシル基である。アルキル基は直鎖または分枝鎖であってよい。

酸素原子1個もしくはそれより多くにより中断された炭素原子数3ないし18のアルキル基は、好ましくはエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドから誘導される。

【0031】

酸素原子の少なくとも1個により中断された炭素原子数3ないし18のアルキル基は、例えば $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$ 、 $-CH_2-CH_2-O-CH_3$ または $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$ である。好ましくはポリエチレングリコールから誘導される。一般的な記述は $-(CH_2)_a-O)_b-H/CH_3$ (式中、*a*は1ないし6の数であり、そして*b*は2ないし10の数である。)で表される。

20

炭素原子数3ないし12アルケニル基は直鎖または分枝鎖であり、例えば、それらの異性体を含むプロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ドデセニル基である。

炭素原子数3ないし8のアルキニル基は、好ましくはプロパルギル基である。

【0032】

炭素原子数5ないし12のシクロアルキル基は、代表的には、シクロペンチル基、メチルシクロペンチル基、ジメチルシクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基である。

30

酸素原子もしくは窒素原子の少なくとも1個により中断されたシクロアルキル基は、例えば2-テトラヒドロピラン-イル基、テトラヒドロフラン-イル基、1,4-ジオキサソ-イル基、ピロリジン-イル基、テトラヒドロチオフェン-イル基、ピラゾリジン-イル基、イミダゾリジン-イル基、ブチロラクトン-イル基、カプロラクタム-イル基である。

アルカリ金属の例は、リチウム、ナトリウムまたはカリウムである。

-OHにより置換されたアルキル基は代表的に、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基または2-ヒドロキシブチル基である。

40

【0033】

炭素原子数1ないし18のアルコキシ基は、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、ペントキシ基、イソペントキシ基、ヘキソキシ基、ヘプトキシ基、オクトキシ基、デシロキシ基、ドデシロキシ基、テトラデシロキシ基、ヘキサデシロキシ基およびオクタデシロキシ基である。

炭素原子数1ないし8のアルコキシ基、好ましくは炭素原子数1ないし4のアルコキシ基、特にメトキシ基またはエトキシ基により置換された炭素原子数1ないし18のアルキル基は代表的に、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、3-メトキシプロピル基、3-エトキシプロピル基、3-ブトキシプロピル基、3-オクトキシプロピル基または4-メトキシブチル基である。

50

【0034】

ジ(炭素原子数1ないし4のアルキル)アミノ基により置換された炭素原子数1ないし18のアルキル基は、好ましくは例えばジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、2-ジメチルアミノエチル基、2-ジエチルアミノエチル基、3-ジメチルアミノプロピル基、3-ジエチルアミノプロピル基、3-ジブチルアミノプロピル基および4-ジエチルアミノブチル基である。

炭素原子数1ないし4のアルキルアミノ基により置換された炭素原子数1ないし18のアルキル基は、好ましくは例えばメチルアミノ基、エチルアミノ基、2-メチルアミノエチル基、2-エチルアミノエチル基、3-メチルアミノプロピル基、3-エチルアミノプロピル基、3-ブチルアミノプロピル基および4-エチルアミノブチル基である。

10

【0035】

炭素原子数1ないし4のアルキルチオ基は代表的に、チオメチル基、チオエチル基、チオプロピル基、チオイソプロピル基、チオブチル基およびチオイソブチル基である。

炭素原子数2ないし18のアルキルカルボニル基は、例えばアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ペンチルカルボニル基、ヘキシルカルボニル基またはドデシルカルボニル基である。

炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基または炭素原子数7ないし9のアルアルキル基は、例えばベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、 α -ジメチルベンジル基または β -メチルベンジル基である。

【0036】

炭素原子数2ないし12のアルキレン架橋、好ましくは炭素原子数2ないし6のアルキレン架橋の例は、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基である。

20

窒素原子または酸素原子の少なくとも1個により中断された炭素原子数2ないし12のアルキレン架橋は、例えば $-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-$ 、 $-CH_2-NH-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-NH-CH_2-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-NH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH-CH_2-$ または $-CH_2-NH-CH_2-CH_2-O-CH_2-$ である。

炭素原子数4ないし12のシクロアルカノン-イル基の例は、シクロペンタノン-イル基、シクロヘキサノン-イル基またはシクロヘプタノン-イル基である。

30

【0037】

炭素原子数1ないし4のアルキル基または炭素原子数1ないし4のアルコキシ基の1、2もしくは3個により置換されたフェニル基は代表的に、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、*t*-ブチルフェニル基、ジ-*t*-ブチルフェニル基、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基およびブトキシフェニル基である。

多環脂環族環系の例は、アダマンタン、クバン、チスタン、ノルボルナン、ビスクロ[2.2.2]オクタンまたはビスクロ[3.2.1]オクタンである。

多環複素脂環族環系の例は、ヘキサメチレンテトラミン(ウロトロピン)である。

40

【0038】

炭素原子数1ないし18のモノカルボン酸の例は、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、フェニル酢酸、シクロヘキサカルボン酸、モノ-、ジ-およびトリクロロ-酢酸またはモノ-、ジ-およびトリフルオロ-酢酸である。他の適当な酸は、安息香酸、クロロ-安息香酸、メンタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸、クロロベンゼンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、メチルホスホン酸またはフェニルホスホン酸である。

カルボン酸の一価の基の例は、アセチル基、カプロイル基、ステアロイル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、シクロヘキシルカルボン酸、ベンゾイル基または α -(3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル基である。

50

更なる例は、プロピオン酸、ラウリン酸もしくはメチルエチル酢酸またはバレリアン酸のその他の異性体である。

【 0 0 3 9 】

脂環式カルボン酸の例は、例えばシクロヘキサンカルボン酸またはシクロペンタンカルボン酸である。

芳香族カルボン酸の例は安息香酸である。

代表的な不飽和カルボン酸は、アクリル酸、メタクリル酸またはクロトン酸である。

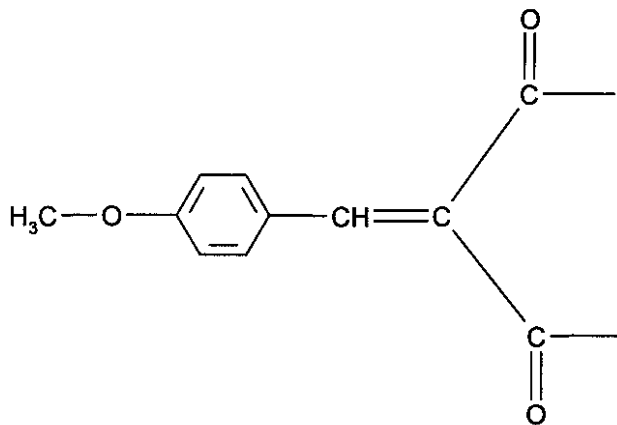
一価シリル基の例は、次式 $-(C_j H_{2j}) - Si(Z')_2 Z''$ (j は 2 ないし 5 の範囲内の整数であり、そして Z' および Z'' は互いに独立して炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基または炭素原子数 1 ないし 4 のアルコキシ基を表わす。) で表わされるものである。

10

【 0 0 4 0 】

二 - 、三 - および四価酸の例は、例えばマロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、スペロイル基、セバコイル基、マレオイル基、イタコニル基、フタロイル基、ジブチルマロニル基、ジベンジルマロニル基、ブチル (3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) マロニル基またはビスシクロヘプテンジカルボニル基または次式

【 化 3 5 】



20

で表わされる基、トリメリトイル基、シトリル基またはニトリロトリアセチル基、ブタン - 1 , 2 , 3 , 4 - テトラカルボン酸またはピロメリット酸である。

【 0 0 4 1 】

ジカルバミン酸の例は、ヘキサメチレンジカルバモイル基または 2 , 4 - トルイレンジカルバモイル基である。

炭素原子数 2 ないし 12 のアルカノイル基は、例えばプロピオニル基、ブチリル基、オクタノイル基、ドデカノイル基であるが、好ましくはアセチル基である。

ヒドロキシ - 、シアノ - 、アルコキシカルボニル - またはカルバミド - 置換アルキル基は、例えば 2 - ヒドロキシエチル基、2 - ヒドロキシプロピル基、2 - シアノエチル基、メトキシカルボニルメチル基、2 - エトキシカルボニルエチル基、2 - アミノカルボニルプロピル基または 2 - (ジメチルアミノカルボニル) エチル基であり得る。

40

【 0 0 4 2 】

炭素原子数 2 ないし 12 のアルキレン基はいずれも、例えばエチレン基、プロピレン基、2 , 2 - ジメチルプロピレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基またはドデカメチレン基である。

炭素原子数 4 ないし 12 のアルケニレン基は、例えばそれらの異性体を含むブテニレン基、ペンテニレン基、ヘキセニレン基、ヘプテニレン基またはノネニレン基である。

炭素原子数 6 ないし 12 のアリーレン基は、例えば *o* - 、 *m* - または *p* - フェニレン基、1 , 4 - ナフチレン基または 4 , 4 ' - ジフェニレン基である。

【 0 0 4 3 】

50

炭素原子数 4 ないし 22 のアシロキシアルキレン基は、例えば 2 - エチル - 2 - アセトキシメチルプロピレン基である。

炭素原子数 2 ないし 6 のアルコキシアルキル置換基はいずれも、例えばメトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、第三ブトキシメチル基、エトキシエチル基、エトキシプロピル基、n - ブトキシエチル基、第三ブトキシエチル基、イソプロポキシエチル基またはプロポキシプロピル基である。

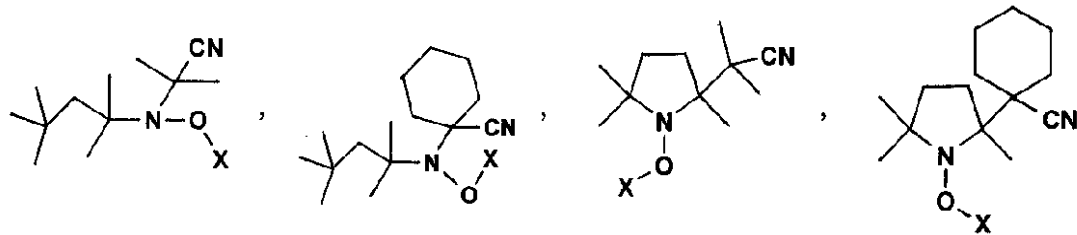
炭素原子数 1 ないし 18 のアルカノイルオキシ基は、例えばホルミルオキシ基、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、バレリルオキシ基、ラウロイルオキシ基、パルミトイルオキシ基およびステアロイルオキシ基である。

【 0 0 4 4 】

式 (X) で表わされるニトロキシル - エーテルは公知であり、そして WO 9 9 / 0 3 9 8 4 号、EP - A - 0 8 9 1 9 8 6 号または WO 9 8 / 1 3 3 9 2 号に従って製造され得る。

幾つかの代表例は以下に与えられる。

【 化 3 6 】

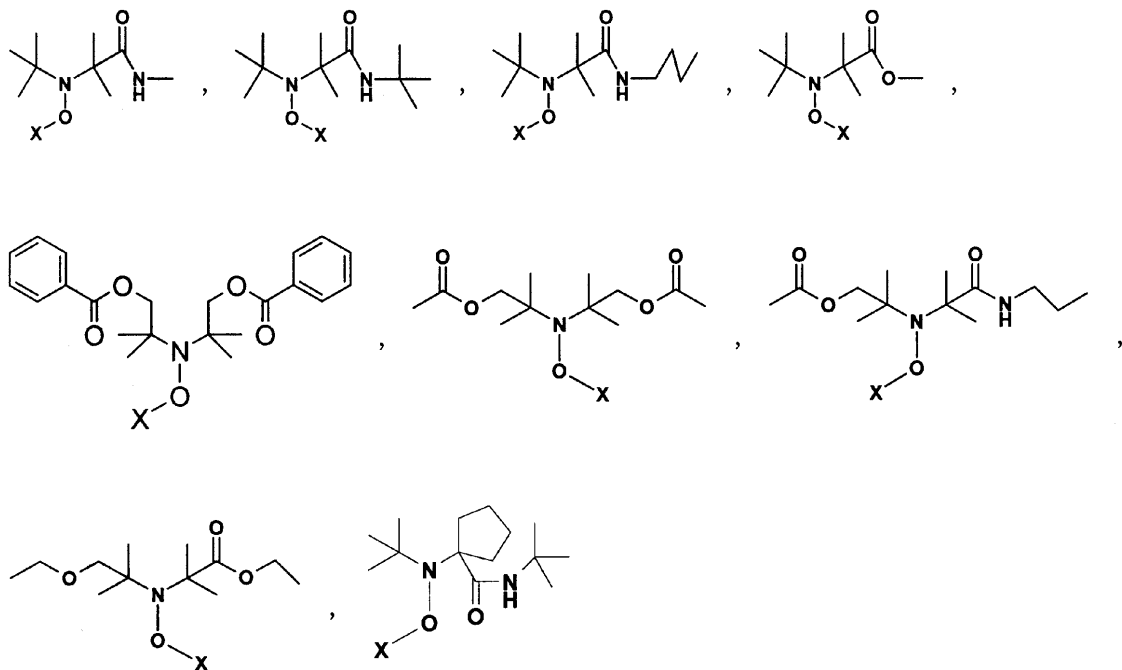


【 0 0 4 5 】

式 X X a、b および c で表わされるニトロキシル - エーテルも公知であり、そして欧州特許出願第 9 8 8 1 0 7 4 1 . 3 号に従って製造され得る。

幾つかの代表例は以下に与えられる。

【 化 3 7 】



【 0 0 4 6 】

式 X X X で表わされるニトロキシル - エーテルも公知であり、そして欧州特許出願第 9 8 8 1 0 5 3 1 . 8 号に従って製造され得る。

更に、DE 2 6 2 1 8 4 1号、US 4 ' 1 3 1 ' 5 9 9号およびDE 2 6 3 0 7 9 8号は、例えば相当する1 - オキシおよびニトロキシル - エーテル化合物の中間体である2, 6 - ジエチル - 2, 3, 6 - トリメチル - 4 - オキシピペリジンおよび2, 6 - ジプロピル - 3 - エチル - 2, 6 - ジメチル - 4 - オキシ - ピペリジンの製造を記載している。2, 2 - ジメチル - 6, 6 - ジアルキル - 4 - オキシピペリジンのもう一つの製造方法は、F. Asinger, M. Thiel, H. Baltz, Monatshefte für Chemie 88, 464 (1957)により、またはJ. Bobbitt等によりJ. Org. Chem. 58, 4837 (1993)に記載されている。

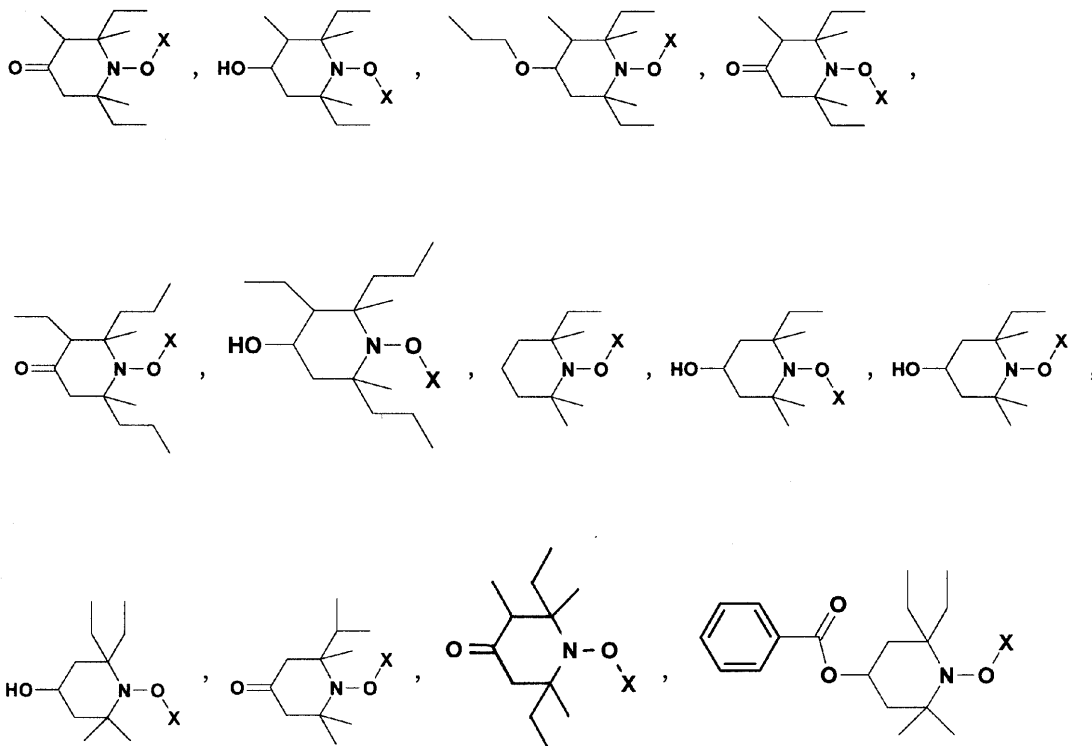
【0047】

ピペリジン化合物の、1 - オキシ - ピペリジン誘導体への酸化は当該分野において非常に知られており、例えばL.B. Volodarsky, V. A. Reznikov, V.I. OvcharenkoによりSynthetic Chemistry of Stable Nitroxides, CRC Press, Boca Raton 1994に記載されている。テトラメチルピペリジン前駆体は、一部、市販品として入手可能であるか、または公知の方法に従って製造され得る。例えば、US 5 0 9 6 9 5 0号およびその明細書中に言及されている文献は、該前駆体の製造を記載している。上記の通り、酸化およびエーテル形成加工が行われる。

【0048】

幾つかの代表例は以下に与えられる。

【化38】



【0049】

好ましくは、 G_1 、 G_2 、 G_3 および G_4 はメチル基またはエチル基を表し、そして G_5 および G_6 は水素原子またはメチル基を表す。

より好ましくは、 G_1 、 G_2 、 G_3 および G_4 はメチル基を表し、そして G_5 および G_6 は水素原子を表す。

化合物のもう一つの好ましい群は、 G_1 および G_3 はエチル基を表し、そして G_2 および G_4 はメチル基を表すか、または G_1 および G_4 はエチル基を表し、そして G_2 および G_3 はメチル基を表し、そして G_5 または G_6 の一つは水素原子を表し、そしてもう一方はメチル基を表すか、あるいは両方が水素原子を表すものである。

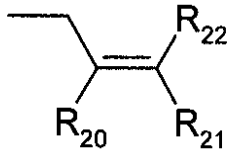
【0050】

好ましくは、Xは炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数3ないし18のアルケニル基、炭素原子数3ないし18のアルキニル基、フェニル基、フェニル(炭素原子数7ないし11の)アルキル基、

炭素原子数1ないし12のアルキル基、炭素原子数1ないし12のアルコキシ基、OH、アミノ基、炭素原子数1ないし12のアルキルアミノ基、炭素原子数1ないし12のジアルキルアミノ基、NO₂またはハロゲン原子により置換されたフェニル基またはフェニル(炭素原子数7ないし11の)アルキル基、

炭素原子数2ないし7のシクロアルキル基、または次式

【化39】



10

(式中R₂₀、R₂₁およびR₂₂は水素原子もしくは炭素原子数1ないし12のアルキル基、炭素原子数2ないし12のアルケニル基、フェニル基または炭素原子数3ないし7のシクロアルキル基を表す。)で表される基からなる群から選択される。

より好ましくは、Xは炭素原子数1ないし18のアルキル基、ベンジル基、アリル基、シクロペンチル基またはシクロヘキシル基からなる群から選択される。最も好ましいものは、アリル基およびシクロヘキシル基である。

20

【0051】

好ましいサブグループは、構造式A、B、OまたはP

〔式中、mは1であり、

Rは水素原子、

中断されていない、または酸素原子の1個もしくはそれより多くにより中断された炭素原子数1ないし18のアルキル基、

シアノエチル基、ベンゾイル基、グリシジル基、

炭素原子数2ないし18の脂肪族カルボン酸の、炭素原子数7ないし15の脂環族カルボン酸もしくは炭素原子数3ないし5の、 α -不飽和カルボン酸の、または炭素原子数7ないし15の芳香族カルボン酸の一価の基を表し、

30

pは1であり、

R₁は炭素原子数1ないし12のアルキル基、炭素原子数5ないし7のシクロアルキル基、炭素原子数7ないし8のアルアルキル基、炭素原子数2ないし18のアルカノイル基、炭素原子数3ないし5のアルケノイル基またはベンゾイル基を表し、

R₂は炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数5ないし7のシクロアルキル基、炭素原子数2ないし8のアルケニル基であって、未置換の、またはシアノ基、カルボニル基もしくはカルバミド基により置換されたものを表すか、あるいはグリシジル基、次式 - CH₂CH(OH) - Zで表される基、または - CO - Zもしくは次式 - CONH - Zで表される基(式中、Zは水素原子、メチル基またはフェニル基を表す。)を表す。)で表される化合物である。

40

【0052】

より好ましいものは、構造式AまたはB

〔式中、

Rは水素原子、炭素原子数1ないし18のアルキル基、シアノエチル基、ベンゾイル基、グリシジル基、炭素原子数2ないし18の脂肪族カルボン酸の一価の基を表し、

R₁は炭素原子数1ないし12のアルキル基、炭素原子数7ないし8のアルアルキル基、炭素原子数2ないし18のアルカノイル基、炭素原子数3ないし5のアルケノイル基またはベンゾイル基を表し、

R₂は炭素原子数1ないし18のアルキル基、グリシジル基、次式 - CH₂CH(OH) - Zで表される基、または - CO - Zで表される基(式中、Zは水素原子、メチル基または

50

フェニル基を表す。)を表す。)で表されるものである。

【 0 0 5 3 】

もう一つの好ましいサブグループは、ニトロキシル - エーテルが式 (X)

(式中、 n_1 は 1 であり、

R_{101} はシアノ基を表し、

R_{102} および R_{103} は互いに独立して未置換の炭素原子数 1 ないし 1 2 のアルキル基またはフェニル基を表すか、あるいは

R_{102} および R_{103} は結合している炭素原子と一緒にあって、炭素原子数 5 ないし 7 のシクロアルキル基を形成し、

R_{110} は第三炭素原子を經由して窒素原子へ結合する炭素原子数 4 ないし 1 2 のアルキル基、炭素原子数 9 ないし 1 1 のフェニルアルキル基またはフェニル基を表すか、または R_{110} および R_{111} は、一緒にあって未置換の、もしくは炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基により置換された炭素原子数 2 ないし 6 のアルキレン架橋を形成し、そして

R_{112} は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基を表す。)で表される化合物を表すものである。

【 0 0 5 4 】

更に好ましいサブグループは、ニトロキシル - エーテルが

式 (X X a) [式中、Y は酸素原子を表し、

R_{201} は炭素原子数 4 ないし 8 の第三アルキル基を表し、

R_{202} および R_{203} はメチル基、エチル基を表すか、あるいは炭素原子と一緒にあって炭素原子数 5 ないし 6 のシクロアルキル環を形成し、

R_{204} は炭素原子数 1 ないし 1 8 のアルコキシ基、ベンジルオキシ基または $N R_{223} R_{224}$ (R_{223} および R_{224} は互いに独立して水素原子または炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基を表す。)で表される基を表す。)で表されるか、

あるいは式 (X X b) (式中、Q は酸素原子を表し、

R_{205} 、 R_{206} 、 R_{207} および R_{208} は互いに独立してメチル基またはエチル基を表すか、あるいは

R_{205} および R_{206} ならびに / または R_{207} および R_{208} は炭素原子と一緒にあって、炭素原子数 5 ないし 6 のシクロアルキル環を形成し、

R_{209} および R_{210} は互いに独立してホルミル基、炭素原子数 2 ないし 8 のアルキルカルボニル基、ベンゾイル基、炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基、ベンジル基またはフェニル基を表す。)で表されるか、

あるいは式 (X X c) [式中、 Y_1 は酸素原子を表し、

R_{205} 、 R_{206} 、 R_{207} および R_{208} は互いに独立してメチル基またはエチル基を表すか、あるいは

R_{205} および R_{206} ならびに / または R_{207} および R_{208} は炭素原子と一緒にあって、炭素原子数 5 ないし 6 のシクロアルキル環を形成し、

R_{211} はホルミル基、炭素原子数 2 ないし 1 8 のアルキルカルボニル基、ベンゾイル基、炭素原子数 1 ないし 1 8 のアルキル基、ベンジル基またはフェニル基を表し、そして

R_{212} は OH、炭素原子数 1 ないし 1 8 のアルコキシ基、ベンジルオキシ基、 $N R_{223} R_{224}$ (R_{223} および R_{224} は互いに独立して水素原子または炭素原子数 1 ないし 1 8 のアルキル基を表す。)を表す。)で表される化合物を表すものである。

【 0 0 5 5 】

好ましくは、グラフトされるべきポリマーはポリジエン、スチレンのコ - 、ブロック - 、ランダム - およびテーパーポリマー、ジオレフィンとのターポリマー、ならびにジオレフィンとのコポリマーからなる群から選択される不飽和部分を含む。

好ましい不飽和ポリマーは、0 . 1 ないし 8 5 % の不飽和反復単位含有率を有するポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン - イソプレン - ブロック - コポリマー (S I、S I S)、スチレン - ブタジエン - ブロック - コポリマー (S B、S B S、S E B S)、A B S、E P D M、ブチルゴム、クロロブレンゴムおよびニトリルゴムである。最も好ましい

10

20

30

40

50

ものは、1ないし70%の不飽和反復単位含有率を有するSB、SBS、EPDMである。

【0056】

好ましくは、エチレン系不飽和モノマーまたはオリゴマーはスチレン、置換スチレン、共役ジエン、アクロレイン、酢酸ビニル、(アルキル)アクリル酸無水物、(アルキル)アクリル酸塩、(アルキル)アクリル酸エステル、または(アルキル)アクリルアミドからなる群から選択される。

より好ましくは、エチレン系不飽和モノマーはスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレンまたは次式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}_a) - (\text{C} = \text{Z}) - \text{R}_b$ (式中、 R_a は水素原子または炭素原子数1ないし4のアルキル基を表し、 R_b は NH_2 、 OCH_3 、グリシジル基、未置換の炭素原子数1ないし18のアルコキシ基またはヒドロキシ-置換炭素原子数1ないし18のアルコキシ基、未置換の炭素原子数1ないし18のアルキルアミノ基、ジ(炭素原子数1ないし18のアルキル)アミノ基、ヒドロキシ-置換炭素原子数1ないし18のアルキルアミノ基またはヒドロキシ-置換ジ(炭素原子数1ないし18のアルキル)アミノ基を表し、

Meは一価の金属原子を表し、

Zは酸素原子またはイオウ原子を表す。)で表される化合物である。

【0057】

最も好ましくは、 R_a は水素原子またはメチル基を表わし、 R_b は NH_2 、グリシジル基、未置換の、またはヒドロキシ置換炭素原子数1ないし4のアルコキシ基、未置換の炭素原子数1ないし4のアルキルアミノ基、ジ(炭素原子数1ないし4のアルキル)アミノ基、ヒドロキシ-置換炭素原子数1ないし4のアルキルアミノ基またはヒドロキシ-置換ジ(炭素原子数1ないし4のアルキル)アミノ基を表し、

Zは酸素原子を表す。

特に好ましいエチレン系不飽和モノマーは、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、第三ブチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、アクリロニトリル、アクリルアミドまたはメタクリルアミドである。

【0058】

第一反応段階に適用される温度はポリマーに依存しており、そして例えば、非晶質ポリマーに関してはガラス転位温度(T_g)の50ないし150以上で、そして半結晶質ポリマーに関しては融解温度(T_m)の20ないし180以上である。代表例は以下の温度である。

低密度ポリエチレン	LDPE	170ないし260
高密度ポリエチレン	HDPE	180ないし270
ポリプロピレン	PP	180ないし280
ポリスチレン	PS	190ないし280
スチレンブロックコポリマー	SB(S)	180ないし260
エチレン-プロピレン-ジエン変性物	EPDM	180ないし260
エチレンプロピレンゴム	EPR	180ないし260

【0059】

好ましい方法において、第一段階A)における温度は150ないし300、より好ましくは170ないし280である。

好ましくは、第二段階B)における温度は70ないし280、より好ましくは70ないし210である。

120ないし180の温度が適用された場合、基Xは好ましくはアリル基またはベン

10

20

30

40

50

ジル基を表わす。

180 ないし 240 の温度が適用された場合、基 X は好ましくはベンジル基またはシクロヘキシル基を表わす。

240 ないし 300 の温度が適用された場合、基 X は好ましくはシクロヘキシル基またはアルキル基を表わす。

【0060】

好ましくは、ポリマーの重量を基準として、式 (I) の構造要素を含む化合物は 0.1 ないし 30% の量で、より好ましくは 1 ないし 20% の量で、そして最も好ましくは 1 ないし 10% の量で存在する。

好ましくは、段階 A) の反応生成物と段階 B) で添加されるエチレン系不飽和モノマーまたはオリゴマーの比率は 1 : 10000 ないし 10 : 1、より好ましくは 1 : 1000 ないし 1 : 1、そして最も好ましくは 1 : 500 ないし 1 : 1 である。

【0061】

本方法の段階 A) は、ポリマーの溶融物を混合するのに適当な反応器のいずれにおいても行うことができる。好ましくは、反応器は、例えば "Handbuch der Kunststoffextrusion" 第 I 巻, F. Hensen, W. Knappe および H. Potente 編, 1989, 第 3 ないし 7 頁に記載されているような押し出し機または混練装置である。押し出し機が使用される場合、該方法は、反応性押し出し法として記載されてもよい。反応性押し出し装置および方法の例は、G.H.Hu 等により、"Reactive Modifiers for Polymers" 初版, Blackie Academic & Professional an Imprint of Chapman & Hall, ロンドン, 1997, 第 1 章, 第 1 ないし 97 頁に与えられている。

好ましくは、押し出し機が使用される場合、押し出しの間、200 ミリバールより低い減圧が適用される。それにより揮発性副生物は除去される。

段階 A) に対する反応時間は、グラフトされた ONR 'R' ' 開始剤部分の望ましい量に依存する。代表的な反応時間は数分ないし 1 時間である。好ましくは、反応時間は 1 分ないし 1 時間、最も好ましくは 2 分ないし 20 分である。

【0062】

反応段階 B) は段階 A) の直後に行われてよいが、室温で、しばらくの時間、中間体ポリマー性ラジカル開始剤を貯蔵することも可能である。中間体ポリマー性ラジカル開始剤は室温で安定であり、数ヶ月まで活性の損失が生じない。

段階 B) に関する反応は、ポリマーの溶融物をモノマーと混合するのに適当な反応器のいずれにおいても行うことができる。グラフト度は反応時間、使用される温度、およびポリマー性開始剤の活性に依存する。好ましくは、段階 B) に対する反応時間は、1 分ないし 20 時間、より好ましくは 30 分ないし 5 時間である。

反応段階 B) が押し出し機で行われる場合、2 ないし 20 分の反応時間が好ましい。

【0063】

グラフトポリマーは、ポリマーブレンドまたはアロイにおける相溶剤、二種の異なる基材間の粘着促進剤、表面調整剤、核剤、充填剤もしくはポリマーマトリックス間のカップリング剤または分散剤のような多くの用途において有用である。

本方法は特に、グラフトブロックコポリマーの製造に有用である。

グラフトブロックコポリマーは、例えば、ポリスチレンおよびポリアクリレートのグラフトブロックコポリマー (例えば、ポリ(スチレン-コ-アクリレート) またはポリ(スチレン-コ-アクリレート-コ-スチレン)) である。これらはポリマーブレンドのための粘着剤または相溶剤として、またはポリマー強化剤として有用である。ポリ(メチルメタクリレート-コ-アクリレート) ジブロックグラフトコポリマーまたはポリ(メチルアクリレート-コ-アクリレート-コ-メタクリレート) トリブロックグラフトコポリマーは、コーティング系の分散剤として、コーティング添加剤 (例えば流動剤、相溶剤、反応性稀釈剤) として、またはコーティング (例えばハイソリッドペイント) 中の樹脂成分として有用である。スチレン、(メタ)アクリレートおよび/またはアクリロニトリルのグラフトブロックコポリマーは、プラスチック、エラストマーおよび粘着剤に有用である。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 4 】

更に、非極性ポリマーにおいてグラフトされたブロックが極性モノマーを有する本発明のグラフトブロックコポリマーは、非常に均一なポリマーブレンドを製造するための両親媒性表面活性剤または分散剤として、多くの用途において有用である。

従って、本発明は、新規グラフトブロック、マルチ-ブロック、星型、グラジエント、ランダム、ハイパーブランチドおよび樹枝晶状コポリマーの合成についても包含する。

【 0 0 6 5 】

本発明により製造されたポリマーは、特に以下の用途に有用である。

接着剤、洗浄剤、分散剤、乳化剤、表面活性剤、脱泡剤、定着剤、腐蝕抑制剤、粘度改良剤、潤滑剤、流動調整剤、増粘剤、架橋剤、紙処理剤、水処理剤、電子材料、ペイント、コーティング、写真、インク材料、イメージング材料、超吸収体、化粧品、整髪製品、防腐剤、殺生物剤または、アスファルト、レザー、繊維、セラミックスおよび木材のための変性剤。

10

【 0 0 6 6 】

本発明の重合は“リビング”重合であるため、実際に思い通りに開始させ、そして終了させることができる。更に、ポリマー製品は、リビング状態での重合の継続を可能とする官能性アルコキシアミン基を保持する。従って、本発明の一つの態様では、第一のモノマーが最初の重合段階で消費されると、次いで第二のモノマーが添加されて、第二の重合段階における成長ポリマー鎖において第二のブロックが形成され得る。従って、マルチ-ブロックコポリマーを製造するために、同じ、または異なるモノマーを用いて追加的な重合を行うことも可能である。

20

更に、これはラジカル重合であるので、グラフトブロックは本質的にどのような順序でも製造され得る。

【 0 0 6 7 】

従って、本発明の更なる目的は、追加的な遊離ラジカル源を用いずに本方法の段階 A) に従って製造されるポリマー性ラジカル開始剤、ならびに追加的な遊離ラジカル源を用いて本方法の段階 A) に従って製造されるポリマー性ラジカル開始剤である。

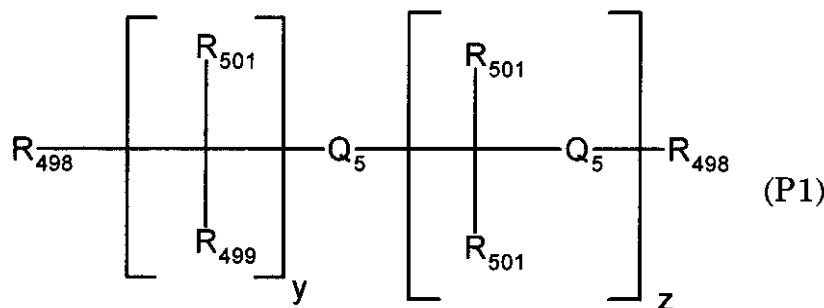
本発明のもう一つの目的は、上記方法の段階 A) および B) に従って得られるグラフトポリマーである。

【 0 0 6 8 】

上記方法の段階 A) により得られるポリマー性ラジカル開始剤は、次式 (P 1)

30

【 化 4 0 】



40

〔式中、 R_{498} は水素原子、置換された、または未置換の炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、炭素原子数 2 ないし 18 のアルケニル基、炭素原子数 2 ないし 18 のアルキニル基、

炭素原子数 3 ないし 20 のシクロアルキル基、または窒素原子もしくは酸素原子の少なくとも 1 個を含む炭素原子数 3 ないし 12 のシクロアルキル基であって、 NO_2 、ハロゲン原子、アミノ基、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボキシ基により置換されたもの、

炭素原子数 1 ないし 4 のアルコキシ基、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルチオ基、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアミノ基またはジ (炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル) アミノ基、O (炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル) 基、O (炭素原子数 2 ないし 18 のアルケ

50

ニル)基、炭素原子数7ないし11のフェニルアルキル基、O-フェニル基、O炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基またはハロゲン原子であるか、あるいはフェニル基およびナフチル基であって、未置換のもの、または炭素原子数1ないし4のアルキル基、炭素原子数1ないし4のアルコキシ基、炭素原子数1ないし4のアルキルチオ基、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素原子数1ないし4のアルキルアミノ基またはジ(炭素原子数1ないし4のアルキル)アミノ基により置換されたものを表わし、

R_{499} は酸素原子に結合した安定ニトロキシラジカルを表わし、

R_{500} は置換された、または未置換の炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数2ないし18のアルケニル基、炭素原子数3ないし20のシクロアルキル基、フェニル基、炭素原子数7ないし11のフェニルアルキル基を表わし、

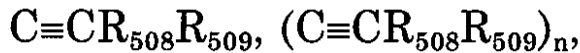
10

R_{501} は水素原子、置換された、または未置換の炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数2ないし18のアルケニル基、炭素原子数2ないし18のアルキニル基、炭素原子数3ないし20のシクロアルキル基、フェニル基、O(炭素原子数1ないし18のアルキル)基、O(炭素原子数2ないし18のアルケニル)基、炭素原子数7ないし11のフェニルアルキル基、O-フェニル基、O-炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基またはハロゲン原子、CN、COOR₅₀₀、CONR₅₀₀R₅₀₀を表わし、

Q_5 はCR₅₀₂R₅₀₃、CH=CH₂、(CR₅₀₂R₅₀₃)_n、CR₅₀₄=CR₅₀₅-CR₅₀₆R₅₀₇、(CR₅₀₄=CR₅₀₅-CR₅₀₆R₅₀₇)_n、

【化41】

20



酸素原子、C=O、NR₅₁₀、NR₅₁₁-C=O、O-C(O)-O、SO₂、イオウ原子、SiR₅₁₂R₅₁₃、O-SiR₅₁₂R₅₁₃-Oを表わし、

R_{502} 、 R_{503} 、 R_{504} 、 R_{505} 、 R_{506} 、 R_{507} 、 R_{508} 、 R_{509} 、 R_{510} 、 R_{511} 、 R_{512} および R_{513} は互いに独立して水素原子、置換された、もしくは未置換の炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数2ないし18のアルケニル基、炭素原子数2ないし18のアルキニル基、炭素原子数3ないし7のシクロアルキル基、フェニル基、O(炭素原子数1ないし18のアルキル)基、O(炭素原子数2ないし18のアルケニル)基、炭素原子数7ないし11のフェニルアルキル基、O-フェニル基、O-炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基、またはハロゲン原子を表し、

30

nは1ないし10の数であり、

yは1ないし25000の数であり、

zは0ないし25000の数である。)で図式的に表わされる。

【0069】

好ましい R_{501} は水素原子またはメチル基を表し、 Q_5 はCR₅₀₂R₅₀₃、CH=CH₂、CR₅₀₄=CR₅₀₅CR₅₀₆R₅₀₇(式中 R_{502} および R_{503} は水素原子、メチル基または炭素原子数2ないし9のアルケニル基を表し、そして R_{504} 、 R_{505} 、 R_{506} および R_{507} は互いに独立して水素原子またはメチル基を表す。)を表す。

40

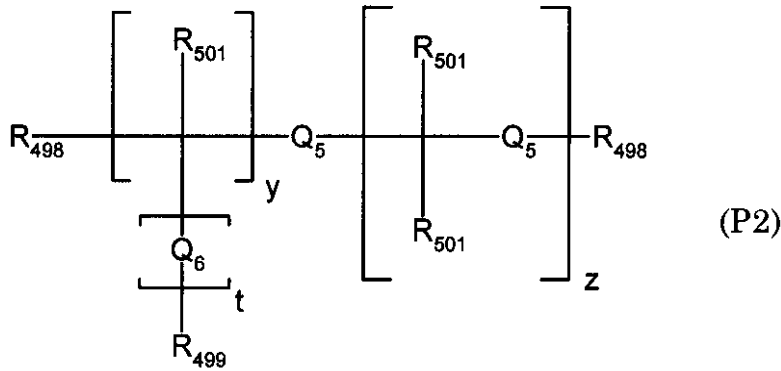
種々の置換基の例は、すでに与えられている。

この選択ポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリブタジエン、SBSおよびEPDMが特に好ましい。

【0070】

本発明の更なる目的は、上記方法の段階B)により得られる次式(P2)

【化42】



10

で表わされるポリマーである。

置換基の定義および例は上記で与えられた通りであり、

Q_6 は、上記で定義されたモノマーから得られるホモ -、コ -、またはテーパーポリマーを表わし、 t は0ないし25000の数である。

R_{499} は熱的に、または化学的に除去され得る。

【0071】

好ましくは、ポリマー(P2)は上記の群から選択されたモノマーにより、そして更に好ましくはスチレン、(メタ)アクリレート、ブタジエン、イソプレンによりグラフトされる。

20

最も好ましいものは、SB-g-スチレン、SB-g-(メタ)アクリレート、SI-g-スチレン、SI-g-(メタ)アクリレート、SBS-g-スチレン、SBS-g-(メタ)アクリレート、EPDM-g-スチレン、EPDM-g-(メタ)アクリレートである。

例および好ましいものは、既に与えられている。

【0072】

本発明の更なる目的は、遊離ラジカル源を用いるか、または用いずにグラフトポリマーを製造するための、基(=NO-X)(式中、Xは、ポリマーの溶融温度付近でO-X結合の開裂が生じ、そしてラジカルX・が形成されるように選択される。)を含むニトロキシル-エーテルの使用である。

30

また更なる目的は、ラジカル重合のための高分子開始剤としての上記方法の段階A)によるグラフトポリマーの使用、ならびに該方法に従って得られたポリマーの、ポリマーブレンドのための粘着剤または相溶剤としての、またはポリマー強化剤としての使用である。

【0073】

以下の実施例は本発明を説明する。

A) NO-R化合物のポリマーへのグラフト(ポリマー性開始剤の製造)

ポリプロピレン(ISO1133により、 $MFR_{230/2.16} = 1.43$)は表2に与えられた化合物とともに、二軸スクリュウ押し機(ドイツ国ハーク(Haake)社のTW100)中で、180ないし210(加熱ゾーン1ないし5)および40rpmで押し出される。溶融粘度(MFR)はISO1133に従って決定される(表1)。

40

粒子状ポリマーを溶解し、再沈殿させ、そして高温NMRスペクトルを測定してポリマー結合NO-部分が存在するかどうか決定する。

【0074】

表1 N-ORのポリマーへのグラフト

【表1】

実施例	添加剤	ポリマー結合 NO [%]	MFR(230/2.16)
A1	1.0 % 化合物 1	0.26	2.03
A2	1.5 % 化合物 1	0.37	2.14
A3	1.0 % 化合物 1 +0.2 % ペルオキシド 1	0.37	2.89

10

化合物 1 : 1 - アリルオキシ - 4 - プロポキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン

ペルオキシド 1 : 白亜上 2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ジ (第三ブチルペルオキシ) ヘキサン (45 %)

* MFR は ISO 1133 に従う。

【 0075 】

B) N - OR のポリマーへのグラフトおよびその後のポリマー類似反応

市販品として入手可能な SBS (スチレン / ブタジエン / スチレンコポリマー , クラトン (Kraton) D 1102 CU、販売元 : シェル (Shell) 社) は表 2 に与えられた化合物とともに、
二軸スクリュウ押し機 (ドイツ国 ハーク (Haake) 社の TW 100) 中で、180 ないし 210
(加熱ゾーン 1 ないし 5) および 40 rpm で押出される。

20

アルゴンでパージされた排気シュレンク (Schlenk) 反応器において、アルゴン雰囲気下で
粒子状ポリマー 5 g をモノマー 50 ないし 100 ml 中に溶解する。凍結 - 融解サイクル
(液体窒素) で溶解酸素を除去する。アルゴン雰囲気下で反応混合物は攪拌され、そして
加熱される。残ったモノマーを真空下で除去し、そしてその残渣を真空下で、一定重量が
得られるまで乾燥する。分子量および分子量分布は、ゲル透過クロマトグラフィー (GPC)
) により決定される。結果を表 3 に示す。

【 0076 】

表 2 N - OR のポリマーへのグラフト

30

【表 2】

例	ポリマーの タイプ	添加剤	分子量 (Mp*, GPC)
比較例 1	SBS	無添加	105.500
本発明実施例 1 + 2 の 出発原料	SBS	0.25 % 化合物 2	106.700

40

化合物 2 : 安息香酸 1 - シクロヘキシルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - ピペリジン - 4 - イルエステル

* 二頂分布 : 高 MW ピークからのピーク分子量 (Mp)

表 3 ポリマー類似反応

【表 3】

例	ポリマーの タイプ	モノマー	反応条件	分子量 (Mp*, GPC)
比較例 2	SBS	スチレン	1 時間, 130° C	102.700
本発明実施例 1	SBS	スチレン	1 時間, 130° C	112.200**
本発明実施例 2	SBS	スチレン	4 時間, 130° C	267.400**

* 二頂分布：高 MW ピークからのピーク分子量 (M p)

** 高 MW 領域におけるテーリング

フロントページの続き

- (72)発明者 ミカエル ロス
ドイツ国, 6 4 6 8 6 ラオテルタル, ファルトルヴェク 5
- (72)発明者 ルドルフ ファエンドナー
ドイツ国, 6 4 6 6 8 リムバッハ, サックガッセ 3
- (72)発明者 ペーター ネスバドバ
スイス国, 1 7 2 3 マルリー, ルートゥ デ パラレッテ 8 3 アー

審査官 川上 智昭

- (56)参考文献 特開昭60-089452(JP, A)
国際公開第97/036944(WO, A1)
特開平11-147912(JP, A)
特表2002-524589(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F255/00-291/00, C08L23/00-25/00