

發明人 2

姓 名：(中文/英文)

彼得·內斯發巴 / NESVADBA, Peter

住居所地址：(中文/英文)

瑞士 1723 馬利城 帕勒特斯路 83A 號

Route des Pralettes 83A, 1723 Marly, Switzerland

國 籍：(中文/英文) 瑞士 / SWITZERLAND

發明人 3

姓 名：(中文/英文)

安卓斯·凱摩 / KRAMER, Andreas

住居所地址：(中文/英文)

瑞士 3280 梅瑞茲城 奧斯卡-帕特雷路 45 號

Rue Oscar-Patthey 45, 3280 Meyriez, Switzerland

國 籍：(中文/英文) 瑞士 / SWITZERLAND

發明人 4

姓 名：(中文/英文)

裘肯·菲克 / FINK, Jochen

住居所地址：(中文/英文)

德國 69226 努斯羅克城 庫特-舒瑪克街 16 號

Kurt-Schumacher-Strasse 16, 69226 Nussloch, Germany

國 籍：(中文/英文) 德國 / Germany

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☒ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 歐洲專利；2002.03.05；02405168.2
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

☐ 主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.
- 2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種開鏈烷氧基胺化合物，含有 a)至少一烯鍵式不飽和單體及 b)至少一開鏈烷氧基胺化合物之可聚合組成物。本發明之另一方面為一種聚合烯鍵式不飽和單體之方法，及使用開鏈烷氧基胺化合物於控制聚合作用。中間體 N-氧基衍生物，具有烯鍵式不飽和單體及自由基引發劑 $X\bullet$ 之 N-氧基衍生物的組成物，以及彼等之聚合方法與其於聚合反應上之應用均是本發明之主題。

本發明之化合物提供具有低多分散性之聚合樹脂產物。聚合方法係使用經增強在低溫下之聚合轉化率的單體來進行。尤其是，本發明係關於提供在經增強聚合速率及經增強於低溫下之聚合轉化率的單體之下安定的自由基中介聚合反應，以提供均聚物，無規共聚物，嵌段共聚物，多嵌段共聚物，接枝共聚物及其類似物。

本發明之聚合方法及樹脂產物係適用於許多應用中，包括各種不同的專業應用，例如：用於製備適用於聚合物摻合物之增溶劑或塗料系統分散劑之嵌段共聚物，或製備用於塗佈技術與熱塑性薄膜之窄分子量樹脂或低聚物，或製備作為電子照相成像方法之調色劑樹脂和液浸顯影油墨樹脂或油墨添加劑。

【先前技術】

有數個文獻說明使用烷氧基胺基或硝氧化物在控制烯鍵式不飽和單體的自由基聚合。

在 1986 年四月八日頒布給 Solomon 等人的 US-A-4 581 429 中揭示一種自由基聚合方法，其控制聚合物鏈的生長以產生包括嵌段及接枝共聚物之短鏈的或低聚合的均聚物及共聚物。此方法利用具有通式(為部分) $R'R''N-O-X$ 的引發劑，其中 X 為能聚合不飽和單體之自由基物種。反應典型具有低轉化速率。特定提出的自由基， $R'R''N-O\bullet$ 基，為衍生自 1,1,3,3-四乙基異吲哚啉，1,1,3,3-四丙基異吲哚啉，2,2,6,6-四甲基哌啶，2,2,5,5-四甲基吡咯烷或二-第三丁基胺基。然而，所建議之化合物沒有滿足所有需求。尤其是，丙烯酸酯之聚合不會以夠快方式進行及/或單體對聚合轉化率係不如所合意的高。

近來已經公開其它發展新穎聚合調節劑之嘗試。WO 98/4408 及 WO 98/30601 揭示於控制聚合方法的雜環化合物。WO 98/13392 揭示衍生自 NO 氣體或亞硝基化合物的開鏈烷氧基胺類。

WO 00/07981 揭示各種不同之開鏈烷氧基胺化合物，其沒有或幾乎只有在對氮原子為 β -位置的 C-原子上有一拉電子基。

這些化合物在低溫下為安定的，並可在提升溫度下立即分解。

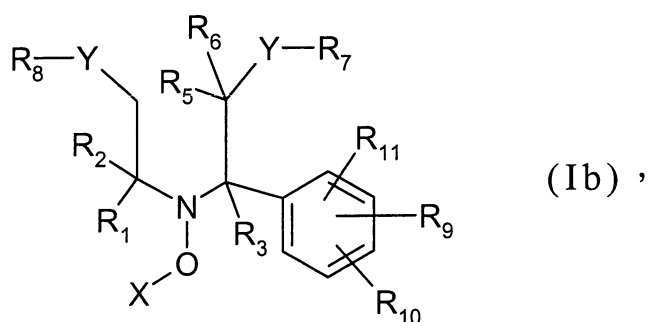
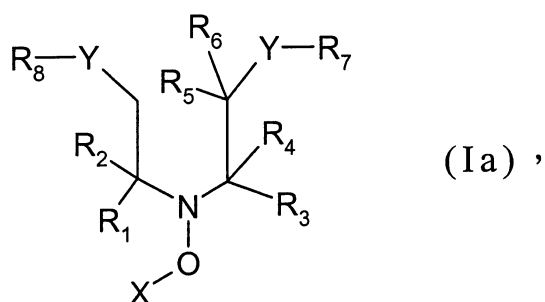
令人驚訝地，傾發現在對氮原子為 α -位置的 C-原子上有較高烷基及苯基取代方式可產生引發劑/調節劑，其容許在 100°C 或以下經控制的自由基聚合反應。與先前技藝化合物相較下，因為在氮原子周圍的較高立體位阻效應，可

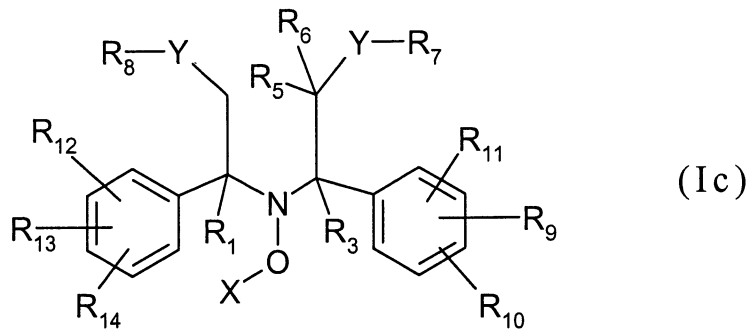
甚至在低如 100°C 下達到高轉化率。此使得化合物尤其適用於在含水環境及於周圍壓力下的經控制自由基聚合反應中。至今沒有存在可容許在此環境下進行有效自由基聚合反應之調節劑/引發劑。

使用本發明化合物之單體的聚合反應產生狹窄多分散性之聚合物或共聚物及產生即使在低於 100°C 以下的高聚合轉化率之單體。即使在短反應時間中也可達到高轉化率。

【發明內容】

本發明之一目的為下式 Ia、Ib 或 Ic 之化合物，





其中

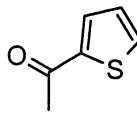
Y 為 O 或 NR_{101} ，及 R_{101} 為 H 或 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基，或 R_7 及 / 或 R_8 與 R_{101} 一起與彼等所連接之氮原子形成 5 或 6 員雜環；

R_1 ， R_2 及 R_3 各自獨立為經 OH 或基 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}_{102}$ 取代或未被取代之苄基， $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基， $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烯基；或被至少一個 O 原子或基 NR_{102} 打斷之 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烷基，其中 R_{102} 為氫， $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基或 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 芳基；

或 R_1 及 R_2 一起與彼等所連接之碳原子形成 $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 環烷基；或在式 Ia 中， R_3 及 R_4 一起與彼等所連接之碳原子形成 $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 環烷基；

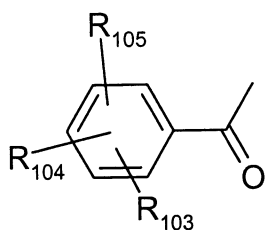
R_4 為 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 烷基；

R_5 及 R_6 各自獨立為 H， $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基， $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烯基，苄基， $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 環烷基或苯基；

R_7 及 R_8 各自獨立為 H， $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基， $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烯基， $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 環烷基或基 $-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基， $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基， $-\text{C}(\text{O})-\text{O}$ -苯基， $-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ ， $-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基)， $-\text{C}(\text{S})-\text{S}-(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基， $-\text{SiR}_a\text{R}_b\text{R}_c$ ，

其中 R_a ， R_b ， R_c 各自獨立為 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基，或 R_7 及 R_8 為

下述基團



其中 R_{103} ， R_{104} 及 R_{105} 各自獨立為 H，

C_1 - C_8 烷基， C_1 - C_8 烷氧基， C_1 - C_8 烷基硫基， $-O-C(O)-(C_1-C_8)$ 烷基， $-O-C(O)-(C_6-C_{10})$ 芳基，硝基，氰基或鹵素；

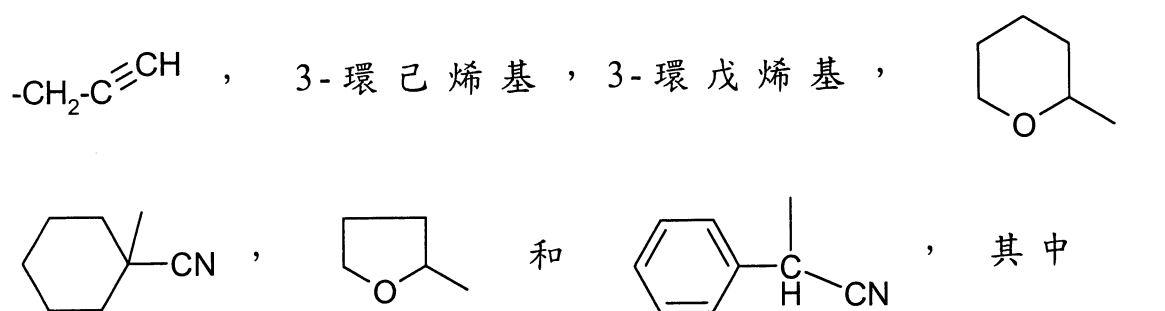
R_9 ， R_{10} ， R_{11} ， R_{12} ， R_{13} 及 R_{14} 各自獨立為 H，OH， C_1 - C_8 烷氧基， C_1 - C_8 烷基，SH， C_1 - C_8 烷基硫基， $-O-C(O)-(C_1-C_8)$ 烷基， $-O-C(O)-(C_6-C_{10})$ 芳基，硝基，氰基，鹵素或基 $NR_{106}R_{107}$ ，其中 R_{106} 及 R_{107} 各自獨立為氫， C_1 - C_{18} 烷基或 C_6 - C_{10} 芳基，或一起與彼等所連接之氮原子形成 5 或 6 員雜環；及

X 為選自由下述所組成之族群中

$-CH_2-$ 芳基， 烷基(C_1 - C_{18})- $\overset{H}{\underset{|}{C}}$ -芳基， $-CH_2-CH_2-$ 芳基，

烷基(C_1 - C_{18})- $\overset{H_3C}{\underset{|}{C}}$ -芳基， $(C_5-C_6 \text{ 環烷基})_2CCN$ ， $(C_1-C_{12}$ 烷基

$)_2CCN$ ， $-CH_2CH=CH_2$ ， (C_1-C_{12}) 烷基 $-CR_{20}-C(O)-(C_1-C_{12})$ 烷基， (C_1-C_{12}) 烷基 $-CR_{20}-C(O)-(C_6-C_{10})$ 芳基， (C_1-C_{12}) 烷基 $-CR_{20}-C(O)-O-R_{21}$ ， (C_1-C_{12}) 烷基 $-CR_{20}-C(O)-$ 苯氧基， (C_1-C_{12}) 烷基 $-CR_{20}-C(O)-N-$ 二 (C_1-C_{12}) 烷基， (C_1-C_{12}) 烷基 $-CR_{20}-CO-NH(C_1-C_{12})$ 烷基， (C_1-C_{12}) 烷基 $-CR_{20}-CO-NH_2$ ， $-CH_2CH=CH-CH_3$ ， $-CH_2-C(CH_3)=CH_2$ ， $-CH_2-CH=CH-$ 苯基，



R_{20} 為氫或 C_1-C_{12} 烷基；

R_{21} 為 C_1-C_{18} 烷基或被至少一個 O 原子或基 NR_{102} 打斷之 C_2-C_{18} 烷基，其中 R_{102} 為氫， C_1-C_{18} 烷基或 C_6-C_{10} 芳基；

烷基為未經取代或經一或多個 $-\text{OH}$ ， $-\text{COOH}$ ， $-\text{O}(\text{C}_1-\text{C}_8$ 烷基)， $\text{NR}_{106}\text{R}_{107}$ 或 $-\text{COR}_{20}$ 取代，其中 R_{20} ， R_{106} 及 R_{107} 具有前述的意義；

芳基為未經取代或經 C_1-C_{12} 烷基，鹵素， C_1-C_{12} 烷氧基， C_1-C_{12} 烷基硫基， C_1-C_{12} 烷基羰基，縮水甘油基氧基， OH ， SH ， $-\text{COOH}$ 或 $-\text{COO}(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ 烷基取代之苯基或萘基。

【實施方式】

在各種不同取代基中的烷基可為線性或分支。含 1 到 18 個碳原子之烷基的實例為甲基，乙基，丙基，異丙基，丁基，2-丁基，異丁基，第三丁基，戊基，2-戊基，己基，庚基，辛基，2-乙基己基，第三辛基，壬基，癸基，十一烷基，十二烷基，十三烷基，十四烷基，十六烷基，及十八烷基。

具有 2 到 18 個碳原子之烯基為線性或分支的基，例如乙烯基，丙烯基，2-丁烯基，3-丁烯基，異丁烯基，正-

2,4-戊二烯基，3-甲基-2-丁烯基，正-2-辛烯基，正-2-癸烯基，異-癸烯基，油烯基，正-2-十八烯基，或正-4-十八烯基。

較佳為烯基具有 3 到 12 個碳原子，尤其較佳為 3 到 6 個碳原子。

5 或 6 員雜環例如為吡啶或吡咯烷。

經羥基取代之烷基的實例為羥丙基，羥丁基或羥己基。

被至少一個 O 原子打斷之 C_2-C_{18} 烷基例如為 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$ ， $-CH_2-CH_2-O-CH_3-$ 或 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3-$ 。較佳為衍生自聚乙二醇。一般描述為 $-((CH_2)_a-O)_b-H/CH_3$ ，其中 a 為 1 到 6 之數字，且 b 為 2 到 10 之數字。

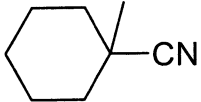
被至少一個 NR_5 基打斷之 C_2-C_{18} 烷基一般描述為 $-((CH_2)_a-NR_5)_b-H/CH_3$ ，其中 a，b 及 R_5 係如先前所定義。

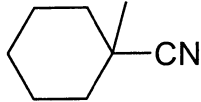
C_6-C_{10} 芳基例如為苯基或萘基，但亦包括經 C_1-C_4 烷基取代之苯基，經 C_1-C_4 烷氧基取代之苯基，經羥基、鹵素或硝基取代之苯基。經烷基取代之苯基的實例為乙基苯，甲苯，二甲苯，及其異構物，均三甲苯或異丙基苯。經鹵素取代之苯基例如為二氯苯或溴甲苯。

C_5-C_{12} 環烷基典型為環戊基，甲基環戊基，二甲基環戊基，環己基，甲基環己基或三甲基環己基。烷氧基取代基典型為甲氧基，乙氧基，丙氧基或丁氧基及其相對應異構物。

烷基硫基取代基可為衍生自先前所提之相對應烷氧基取代基。

鹵素為氟，氯，溴或碘。

較佳地，X 為選自由下列所組成之族群中： $-\text{CH}_2$ -苯基， CH_3CH -苯基， $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ -苯基， $(\text{C}_5\text{-C}_6 \text{ 環烷基})_2\text{CCN}$ ， $(\text{CH}_3)_2\text{CCN}$ ，， $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ， $\text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ， $(\text{C}_1\text{-C}_8 \text{ 烷基})\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})$ -苯基， $(\text{C}_1\text{-C}_8 \text{ 烷基})-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1\text{-C}_8 \text{ 烷氧基})$ ， $(\text{C}_1\text{-C}_8 \text{ 烷基})-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1\text{-C}_8 \text{ 烷基})$ ， $(\text{C}_1\text{-C}_8 \text{ 烷基})-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-\text{N}-\text{二}(\text{C}_1\text{-C}_8 \text{ 烷基})$ ， $(\text{C}_1\text{-C}_8 \text{ 烷基})-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}(\text{C}_1\text{-C}_8 \text{ 烷基})$ 及 $(\text{C}_1\text{-C}_8 \text{ 烷基})-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$ ，其中 R_{20} 為氫或 $(\text{C}_1\text{-C}_8 \text{ 烷基})$ 。

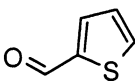
更佳地，X 為選自由下列所組成之族群中： $-\text{CH}_2$ -苯基， CH_3CH -苯基， $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ -苯基， $(\text{C}_5\text{-C}_6 \text{ 環烷基})_2\text{CCN}$ ， $(\text{CH}_3)_2\text{CCN}$ ，， $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ， $\text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ， $(\text{C}_1\text{-C}_4 \text{ 烷基})\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})$ -苯基， $(\text{C}_1\text{-C}_4 \text{ 烷基})-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1\text{-C}_4 \text{ 烷氧基})$ ， $(\text{C}_1\text{-C}_4 \text{ 烷基})-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1\text{-C}_4 \text{ 烷基})$ ， $(\text{C}_1\text{-C}_4 \text{ 烷基})-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-\text{N}-\text{二}(\text{C}_1\text{-C}_4 \text{ 烷基})$ ， $(\text{C}_1\text{-C}_4 \text{ 烷基})-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}(\text{C}_1\text{-C}_4 \text{ 烷基})$ ，及 $(\text{C}_1\text{-C}_4 \text{ 烷基})-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$ ，，其中 R_{20} 為氫或 $(\text{C}_1\text{-C}_4 \text{ 烷基})$ 。

較佳地，在式 Ia，Ib 及 Ic 之化合物中，Y 為 O，及在式 Ia 中， R_4 為 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 烷基，或 R_3 及 R_4 一起與彼等所連接之碳原子形成 5 到 7 員環烷基環。

較佳化合物之亞屬(subgenus)為其中 R_1 , R_2 與 R_3 為 C_1 - C_5 烷基；或在式 Ia 中， R_3 及 R_4 一起與彼等所連接之碳原子形成 C_5 - C_6 環烷基；或

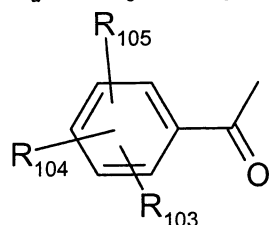
R_4 為 C_2 - C_6 烷基；

R_5 及 R_6 為 H；

R_7 及 R_8 各自獨立為 H, C_1 - C_{18} 烷基，烯丙基，苄基， C_5 - C_{12} 環烷基或基 $-C(O)-(C_1-C_{18})$ 烷基， $-C(O)-O-(C_1-C_{18})$ 烷基， $-C(O)-C(O)-OH$ ， $-C(S)-S-(C_1-C_{18})$ 烷基，, $-$

$SiR_aR_bR_c$ ，其中 R_a , R_b , R_c 各自獨立為 C_1 - C_{18} 烷基或 R_7

與 R_8 為下述基；



，其中 R_{103} , R_{104} 與 R_{105}

各自獨立為 H, C_1 - C_8 烷氧基， C_1 - C_8 烷基硫基， $-O-C(O)-(C_1-C_8)$ 烷基，硝基，氰基，鹵素， C_1 - C_8 烷基；

R_9 , R_{10} 及 R_{11} 各自獨立為 H, C_1 - C_8 烷氧基， C_1 - C_8 烷基硫基， $-O-C(O)-(C_1-C_8)$ 烷基，硝基，氰基，鹵素或 C_1 - C_8 烷基；及

X 為如先前所定義。

更佳為式 Ib 或 Ic 之化合物。

尤其較佳之亞屬為式 Ib 之化合物，其中

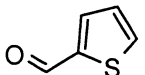
Y 為 O；

R_1 與 R_2 為 C_1 - C_5 烷基，或一起與彼等所連接之碳原子形成 C_5 - C_7 環烷基；

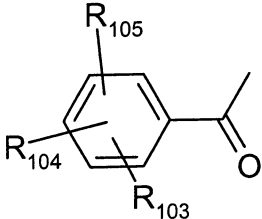
R_3 為甲基，乙基或丙基；

R_5 與 R_6 為 H；

R_7 及 R_8 各自獨立為 H， C_1 - C_{18} 烷基，烯丙基，苄基， C_5 - C_{12} 環烷基或基

$-C(O)-(C_1-C_{18})$ 烷基， $-C(O)-O-(C_1-C_{18})$ 烷基， $-C(O)-C(O)-OH$ ， $-C(S)-S-(C_1-C_{18})$ 烷基，， $-SiR_aR_bR_c$ ，

其中 R_a ， R_b ， R_c 各自獨立為 C_1 - C_{18} 烷基或 R_7 及 R_8 為下

述基 ，其中 R_{103} ， R_{104} 及 R_{105} 各自獨立為 H

， C_1 - C_8 烷氧基， C_1 - C_8 烷基硫基， $-O-C(O)-(C_1-C_8)$ 烷基，硝基，氰基，鹵素， C_1 - C_8 烷基；

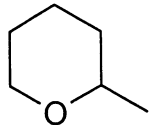
R_9 ， R_{10} 及 R_{11} 各自獨立為 H， C_1 - C_8 烷氧基， C_1 - C_8 烷基硫基， $-O-C(O)-(C_1-C_8)$ 烷基，硝基，氰基，鹵素或 C_1 - C_8 烷基；及

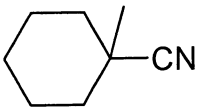
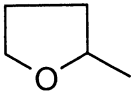
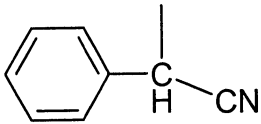
X 為選自由下列所組成之族群中

$-CH_2-$ 芳基， $\text{烷基}(C_1-C_{18})-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{芳基}$ ， $-CH_2-CH_2-$ 芳基，

$\text{烷基}(C_1-C_{18})-\overset{\text{H}_3\text{C}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{芳基}$ ， $(C_5-C_6 \text{ 環烷基})_2CCN$ ， $(C_1-C_{12} \text{ 烷基})_2CCN$ ， $-CH_2CH=CH_2$ ， (C_1-C_{12}) 烷基 $-CR_{20}-C(O)-(C_1-C_{12})$ 烷基， (C_1-C_{12}) 烷基 $-CR_{20}-C(O)-(C_6-C_{10})$ 芳基， (C_1-C_{12}) 烷基 $-CR_{20}-C(O)-O-R_{21}$ ， (C_1-C_{12}) 烷基 $-CR_{20}-C(O)-\text{苯氧基}$ ， (C_1-C_{12}) 烷基 $-CR_{20}-C(O)-N-\text{二}(C_1-C_{12})$ 烷基， (C_1-C_{12}) 烷基 $-CR_{20}-CO-NH(C_1-C_{12})$ 烷基， (C_1-C_{12}) 烷基 $-CR_{20}-CO-NH_2$ ， $-$

$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ 苯基 ,

$-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$, 3-環己烯基 , 3-環戊烯基 ,  ,

 ,  或  , 其中

R_{20} 為氫或 C_1-C_{12} 烷基 ;

R_{21} 為 C_1-C_{18} 烷基或被至少一個 O 原子或基 NR_{102} 打斷之 C_2-C_{18} 烷基 , 其中 R_{102} 為氫 , C_1-C_{18} 烷基或 C_6-C_{10} 芳基 ;

烷基為未經取代或經一或多個 $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{O}(\text{C}_1-\text{C}_8$ 烷基) , $\text{NR}_{106}\text{R}_{107}$ 或 $-\text{COR}_{20}$ 基取代 , 其中 R_{20} , R_{106} 及 R_{107} 具有前述之意義 ;

芳基為苯基或萘基 , 其為未經取代或經 C_1-C_{12} 烷基 , 鹵素 , C_1-C_{12} 烷氧基 , C_1-C_{12} 烷基羰基 , 縮水甘油基氧基 , OH , $-\text{COOH}$ 或 $-\text{COO}(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ 烷基取代。

本發明之另一主題為一種可聚合之組成物 , 其包括

a) 至少一種烯鍵式不飽和單體或低聚物 , 及

b) 根據式 (Ia) 、 (Ib) 或 (Ic) 之化合物。

本發明之又一主題為一種藉由自由基聚合至少一種烯鍵式不飽和單體或低聚物以製備低聚物 , 共低聚物 , 聚合物或共聚物 (嵌段或無規) , 其包括在存有式 (Ia) , (Ib) 或 (Ic) 引發劑化合物並在能產生 $\text{O}-\text{X}$ 鍵 (基 $\bullet\text{X}$ 為能引發聚合反應) 之裂解以形成兩個自由基的條件下 , 共聚合單體或單體/低聚物。

較佳地，O-X 鍵之裂解是經由超音波處理，熱或曝於範圍從 γ 到微波之電磁波輻射來造成。

更佳地，O-X 鍵之裂解是藉由熱產生，並在 50°C 到 160°C 之間，尤其在 60°C 到 120°C 之間，且最佳在 80°C 到 100°C 之間的溫度下發生。

較佳地，以單體或單體混合物為基礎，式 Ia，Ib 或 Ic 之化合物所存在之份量為 0.001 莫耳%到 20 莫耳%，更佳地為 0.002 莫耳%到 10 莫耳%，且最佳地為 0.005 莫耳%到 5 莫耳%。

當使用單體混合物時，以平均分子量作為基礎。

化合物之定義及偏好係如先前所述，其亦適用於組成物與方法。

較佳地，烯鍵式不飽和單體為選自由乙烯，丙烯，正-丁烯，異-丁烯，苯乙烯，經取代之苯乙烯，共軛二烯，丙烯醛，醋酸乙烯酯，乙烯基吡咯烷酮，乙烯基咪唑，馬來酐，(烷基)丙烯酸酐，(烷基)丙烯酸鹽，(烷基)丙烯酸酯，(烷基)丙烯腈，(烷基)丙烯醯胺，乙烯基鹵化物或亞乙烯基鹵化物所組成之族群中。

較佳地，烯鍵式不飽和單體為式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_a)-(\text{C}=\text{Z})-\text{R}_b$ 之化合物，其中 R_a 為氫或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基， R_b 為 NH_2 ， O^- (Me^+)，縮水甘油基，未經取代之 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷氧基，經至少一個 N 及/或 O 原子打斷之 $\text{C}_2\text{-C}_{100}$ 烷氧基，或經羥基取代之 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷氧基，未經取代之 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基胺基，二($\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基)胺基，經羥基取代之 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基胺基或經羥基取代之二

(C₁-C₁₈ 烷基)胺基，-O-CH₂-CH₂-N(CH₃)₂ 或 -O-CH₂-CH₂-N⁺H(CH₃)₂ An⁻；

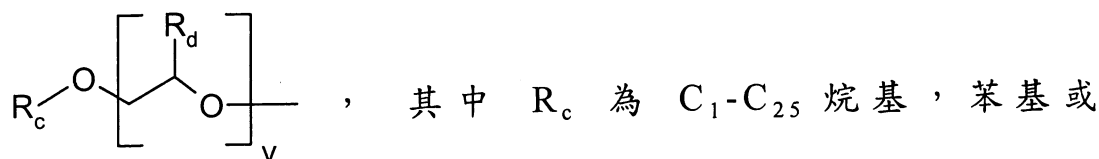
An⁻為一價有機或無機酸的陰離子；

Me 為一價金屬原子或銨離子。

Z 為氧或硫。

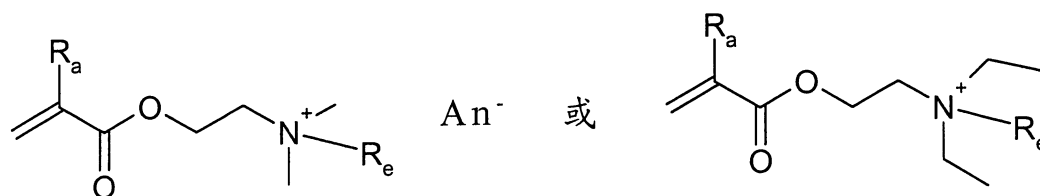
衍生陰離子 An⁻之酸的實例為 C₁-C₁₂ 羧酸，有機磺酸，例如 CF₃SO₃H 或 CH₃SO₃H，無機酸如 HCl，HBr 或 HI，含氧酸，如 HClO₄，或絡酸，如 HPF₆ 或 HBF₄。

R_a 作為被至少一個 O 原子打斷之 C₂-C₁₀₀ 烷氧基之實例為如下式



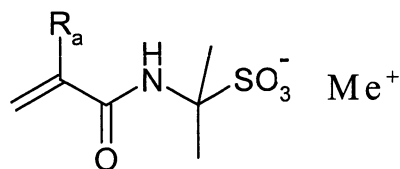
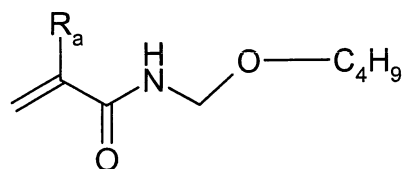
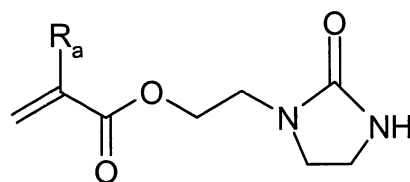
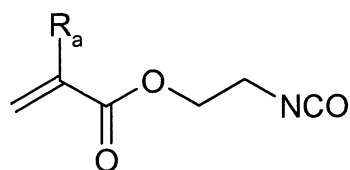
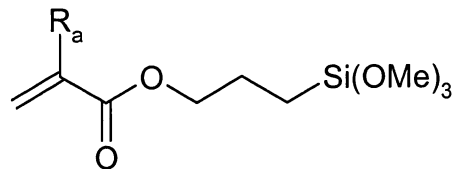
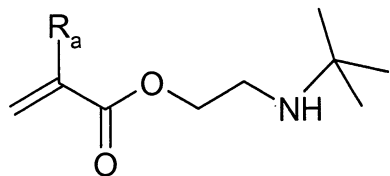
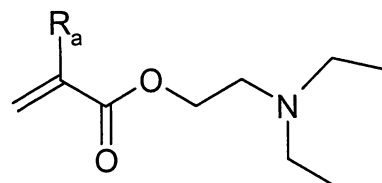
被 C₁-C₁₈ 烷基取代之苯基，R_d 為氫或甲基，及 v 為 1 到 50 之數字。這些單體例如可藉由將相對應烷氧化醇或酚進行丙烯酸化而從非離子界面活性劑衍生出。重複單體可為衍生自環氧乙烷，環氧丙烷或兩者混合物。

合適丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯單體之實例係如下述。

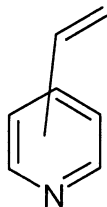
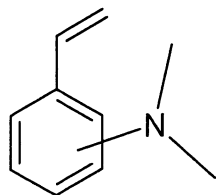
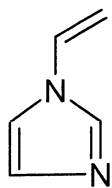
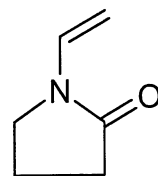


An⁻，其中 An⁻及 R_a 具有前述定義的含意，且 R_e 為甲基或苯基。An⁻ 較佳為 Cl⁻，Br⁻ 或 ⁻O₃S-CH₃。

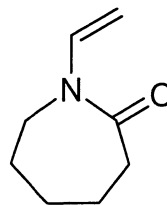
進一步丙烯酸酯單體為



除了丙烯酸酯外之合適單體實例為



或



較佳地， R_a 為氫或甲基， R_b 為 NH_2 ，縮水甘油基，

未經取代或經羥基取代之 C_1-C_4 烷氧基，未經取代 C_1-C_4 烷基胺基，二(C_1-C_4 烷基)胺基，經羥基取代之 C_1-C_4 烷基胺基，或經羥基取代之二(C_1-C_4 烷基)胺基；及

Z 為氧。

最佳烯鍵式不飽和單體為丙烯酸酯，丙烯醯胺，丙烯腈，甲基丙烯酸酯，甲基丙烯醯胺，甲基丙烯腈。

丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯典型為 C_1-C_{18} 烷基酯。

最佳為正-丁基丙烯酸酯，第三丁基丙烯酸酯，甲基丙烯酸酯，乙基丙烯酸酯，丙基丙烯酸酯，己基丙烯酸酯，及羥乙基丙烯酸酯。

在聚合步驟完成之後，反應混合物可被冷卻到 60°C 以下，較佳到室溫。聚合物可在此溫度下儲存，而沒有進一步反應發生。

可以在有機溶劑的存在下，或水的存在下，或在有機溶劑及水的混合物中進行處理。可以存在另外共溶劑或界面活性劑，例如乙二醇或脂肪酸銨鹽。其它合適共溶劑將描述於下面。

當聚合丙烯酸或甲基丙烯酸單體時，較佳在存有有機溶劑下進行方法。在有機溶劑中的單體濃度可影響聚合速率及最後轉化率。以溶劑為基礎，濃度可例如在 5% 到 80 重量% 變化。不必要在聚合反應一開始時存在全部份量的單體。有可能在聚合反應已經開始之後加入另外單體。

如已經提過，本發明化合物尤其適用於水性聚合反應，因為彼等容許在或低於 100°C 溫度下進行有效轉化。

若使用有機溶劑時，合適溶劑或溶劑混合物典型為純烷類(己烷，庚烷，辛烷，異辛烷)，芳香族碳氫化合物(苯，甲苯，二甲苯)，鹵化碳氫化合物(氯苯)，烷醇類(甲醇，乙醇，乙二醇，乙二醇單甲基醚)，酯(醋酸乙酯，丙基、丁基或己基醋酸酯)及醚類(二乙醚，二丁醚，乙二醇二甲基醚)，或其混合物。

水性聚合反應可以使用水溶混或親水性共溶劑來補充，以助於確保反應混合物在整個單體轉化時維持均勻單一相。可使用任何水溶性或水溶混性共溶劑，只要水性溶劑介質對於提供可避免反應物或聚合產物之沉澱或相分離一直到所有聚合反應已完成之後的溶劑系統上是有效。適用於本發明之示範性共溶劑可為選自由脂族醇，二醇類，醚類，乙二醇醚類，吡咯烷，N-烷基吡咯酮，N-烷基吡咯烷酮，聚乙二醇，聚丙二醇，醯胺，羧酸及其鹽類，酯類，有機硫化物，亞砜類，砜類，醇衍生物，羥基醚衍生物，如丁基卡必醇或乙二醇-乙醚，胺基醇，酮，及其類似物，以及其衍生物與混合物。特定實例包括甲醇，乙醇，丙醇，二噁烷，乙二醇，丙二醇，二乙二醇，丙三醇，二丙二醇，四氫呋喃，及其它水溶性或水混溶性物質，及其混合物。當水及水溶性或水溶混性有機液體之混合物被選擇用來作為水性反應介質時，水對共溶劑之重量比例典型在約 100：0 到約 10：90 的範圍。

程序尤其適用於製備嵌段共聚物。

嵌段共聚物例如為聚苯乙烯及聚丙烯酸酯之嵌段共聚

物(例如，聚(苯乙烯-共-丙烯酸酯)或聚(苯乙烯-共-丙烯酸酯-共-苯乙烯)。彼等適合作為黏著劑或作為聚合摻合物之增溶劑，或作為聚合物增揉劑。聚(甲基甲基丙烯酸酯-共-丙烯酸酯)二嵌段共聚物，或聚(甲基丙烯酸酯-共-丙烯酸酯-共-甲基丙烯酸酯)三嵌段共聚物)係適合作為塗料系統之分散劑，或作為塗料添加劑(例如流變劑，增溶劑，反應稀釋劑)或作為塗料中的樹脂成分(例如高固體量之顏料)。苯乙烯，(甲基)丙烯酸酯及/或丙烯酸腈之嵌段共聚物係適合作為塑料、彈性體及黏著劑之改質劑。

再者，本發明之嵌段共聚物，其中嵌段在極性單體及非極性單體之間交錯，係適用於許多應用中，如製備高度均一性聚合摻合物之兩性界面活性劑或分散劑。

本發明之(共)聚合物可具有數量平均分子量為 1000 到 400000 克/莫耳，較佳為 2000 到 250000 克/莫耳，且更佳為 2000 到 200000 克/莫耳。數量平均分子量可由大小排除層析法(SEC)，基體輔助雷射脫附／離子化質譜儀(MALDI-MS)決定之，或若引發劑攜有可容易與單體區隔之基團時，可由 NMR 光譜或其他傳統方法決定之。

本發明之聚合物或共聚物較佳具有多分散性為 1.1 到 2，更佳為 1.1 到 1.8，且最佳為 1.1 到 1.6。

因此，本發明亦涵蓋在合成新穎嵌段，多嵌段，星形，梯度(gradient)，無規，超支化，及樹枝狀共聚物以及接枝共聚物。

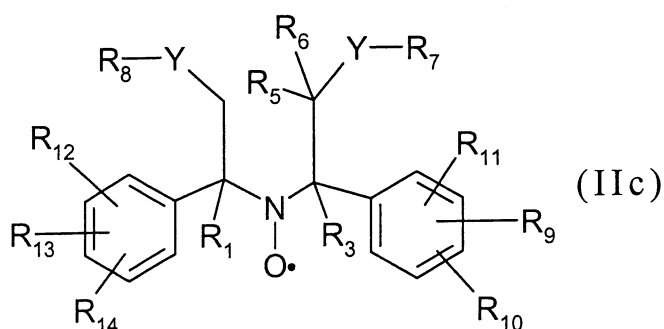
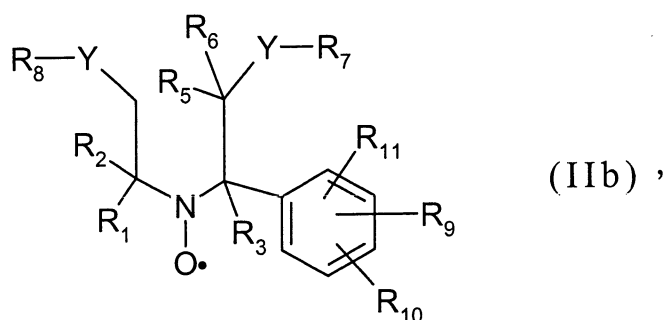
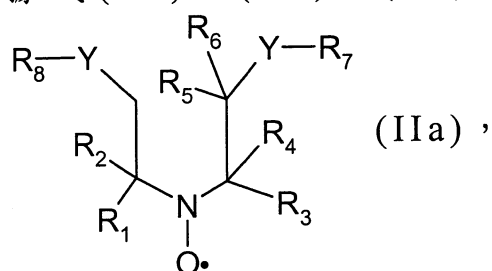
由本發明製備之聚合物係適用於下述應用中：黏著劑

，清潔劑，分散劑，乳化劑，界面活性劑，消泡劑，黏著促進劑，腐蝕抑制劑，黏度改質劑，潤滑劑，流變改質劑，增稠劑，交聯劑，紙張處理，水處理，電子材料，顏料，塗料，光學微影，染料物質，影像物質，超吸收劑，化妝品，頭髮產品，防腐劑，抗微生物劑，或用於氈，皮革，織物，陶瓷及木材之改性劑。

另外，經控制自由基聚合反應可使用相對應烷氧基胺之硝鹽基先質連同自由基來源來進行。因此，本發明之進一步主題為一種可聚合組成物，其包括

a)至少一種烯鍵式不飽和單體或低聚物，及

b)根據式(IIa)，(IIb)或(IIc)之化合物，



其中

Y 為 O 或 NR_{101} 與 R_{101} 為 H 或 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基，或 R_7 及 / 或 R_8 與 R_{101} 一起與彼等所連接之氮原子形成 5 或 6 員雜環；

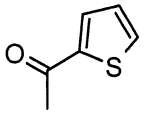
R_1 ， R_2 及 R_3 各自獨立為苄基， $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基，未經取代或經 OH 或基 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}_{102}$ 取代之 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烯基；或經至少一個 O 原子或基 NR_{102} 打斷之 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烷基，其中 R_{102} 為氫， $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基或 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 芳基；

或 R_1 與 R_2 一起與彼等所連接之碳原子形成 $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 環烷基；或在式 Ia 中， R_3 及 R_4 一起與彼等所連接之碳原子形成 $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 環烷基；

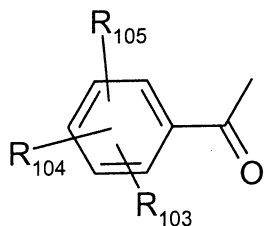
R_4 為 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 烷基；

R_5 及 R_6 各自獨立為 H， $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基， $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烯基，苄基， $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 環烷基或苯基；

R_7 及 R_8 各自獨立為 H， $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基， $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烯基， $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 環烷基或基

$-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基， $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基， $-\text{C}(\text{O})-\text{O}$ - 苯基， $-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ ， $-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基)， $-\text{C}(\text{S})-\text{S}-(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基，, $-\text{SiR}_a\text{R}_b\text{R}_c$ ，其中 R_a ， R_b

， R_c 各自獨立為 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基，或 R_7 與 R_8 為下述基



其中 R_{103} ， R_{104} 與 R_{105} 各自獨立為 H，

$\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基， $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷氧基， $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基硫基， $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1\text{-C}_8)$

C_8) 烷基， $-O-C(O)-(C_6-C_{10})$ 芳基，硝基，氰基或鹵素；

R_9 ， R_{10} ， R_{11} ， R_{12} ， R_{13} 及 R_{14} 各自獨立為 H，OH， C_1-C_8 烷氧基， C_1-C_8 烷基，SH， C_1-C_8 烷基硫基，

$-O-C(O)-(C_1-C_8)$ 烷基， $-O-C(O)-(C_6-C_{10})$ 芳基，硝基，氰基，鹵素，或基 $NR_{106}R_{107}$ ，其中 R_{106} 與 R_{107} 各自獨立為氫， C_1-C_{18} 烷基或 C_6-C_{10} 芳基或一起與所連接之氮原子形成 5 或 6 員雜環；

及

c) 能引發烯鍵式不飽和單體之聚合反應的自由基來源

。本發明之另一主題為藉由自由基聚合至少一種烯鍵式不飽和單體/低聚物以製備低聚物，共低聚物，聚合物，或共聚物(嵌段或雜亂)，其包括使前述組成物接受熱或光化輻射。

例如，聚合反應係藉由施加熱來進行，並在 50°C 及 160°C ，尤其在 60°C 到 120°C ，且最佳在 80°C 到 100°C 之間的溫度下發生。

成分 c) 之自由基引發劑較佳為雙偶氮化合物，過氧化物過酸酯，或氫過氧化物。

特定較佳自由基來源為 2,2'-偶氮雙異丁腈，2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)，2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)，2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)，1,1'-偶氮雙(1-環己腈)，2,2'-偶氮雙(異丁醯胺)二水合物，2-苯基偶氮-2,4-二甲基-4-甲氧基戊腈，二甲基-2,2'-偶氮雙異丁酸酯，2-(氨基甲

鹽基偶氮)異丁腈，2,2'-偶氮雙(2,4,4-三甲基戊烷)，2,2'-
 偶氮雙(2-甲基丙烷)，2,2'-偶氮雙(N,N'-二亞甲基異丁醯胺
)，游離鹼或氫氯化物，2,2'-偶氮雙(2-胺基丙烷)，游離鹼
 ，或氫氯化物，2,2'-偶氮雙{2-甲基-N-[1,1-雙(羥甲基)乙
 基]丙醯胺}，或2,2'-偶氮雙{2-甲基-N-[1,1-雙(羥甲基)-2-
 羥乙基]丙醯胺，乙醯基環己烷磺醯基過氧化物，二異丙基
 過氧化二碳酸酯，特戊基過新癸酸酯，第三丁基過新癸酸
 酯，第三丁基過新戊酸酯，特戊基過新戊酸酯，雙(2,4-二
 氯苄醯基)過氧化物，二異壬醯基過氧化物，二癸醯基過氧
 化物，二辛醯基過氧化物，二月桂醯基過氧化物，雙(2-甲
 基苄醯基)過氧化物，二琥珀酸過氧化物，二乙醯基過氧化
 物，二苄醯基過氧化物，第三丁基過2-乙基己酸酯，雙-
 (4-氯苄醯基)過氧化物，第三丁基過異丁酸酯，第三丁基
 過馬來酸酯，1,1-雙(第三丁基過氧)3,5,5-三甲基環己烷，
 1,1-雙(第三丁基過氧)環己烷，第三丁基過氧異丙基碳酸酯
 ，第三丁基過異壬酸酯，2,5-二甲基己烷2,5-二苯甲酸酯
 ，第三丁基過醋酸酯，特戊基過苯甲酸酯，第三丁基過苯
 甲酸酯，2,2-雙(第三丁基過氧)丁烷，2,2-雙(第三丁基過氧
)丙烷，二枯基過氧化物，2,5-二甲基己烷-2,5-二-第三丁基
 過氧化物，3-第三丁基過氧3-苯基苯並呋喃酮，二特戊基
 過氧化物， α, α' -雙(第三丁基過氧異丙基)苯，3,5-雙(第
 三丁基過氧)3,5-二甲基1,2-二噁茂烷，二-第三丁基過氧化
 物，2,5-二甲基己炔-2,5-二-第三丁基過氧化物，
 3,3,6,6,9,9-六甲基1,2,4,5-四氧雜環壬烷，p-薄荷烷

(menthane) 氫過氧化物，哌烷氫過氧化物，二異丙基苯單- α -氫過氧化氫，枯烯氫過氧化物，或第三丁基氫過氧化物。

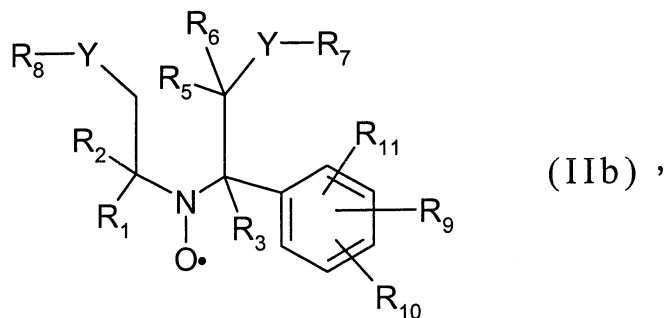
最佳為偶氮引發劑及過氧化物。

較佳地，硝醯基，成分 b)，在基於單體或單體混合物之下，所存在之份量為 0.001 莫耳%到 20 莫耳%，更佳地為 0.002 莫耳%到 10 莫耳%，且最佳地為 0.005 莫耳%到 5 莫耳%。

較佳地，自由基引發劑，成分 c)，在基於單體或單體混合物之下，所存在之份量為 0.001 莫耳%到 20 莫耳%，更佳地為 0.002 莫耳%到 10 莫耳%，且最佳地為 0.005 莫耳%到 5 莫耳%。

自由基引發劑對穩定自由硝醯基之莫耳比例較佳地為 20:1 到 1:2，最佳地為 10:1 到 1:2。

式 IIb 之化合物為新穎的，且因此為本發明之主題。



其中

Y 為 O，或 NR₁₀₁ 與 R₁₀₁ 為 H 或 C₁-C₁₈ 烷基，或 R₇ 及 R₁₀₁ 一起與彼等所連接之氮原子形成 5 或 6 員雜環；

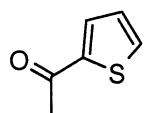
R₁，R₂ 及 R₃ 各自獨立為苄基，C₁-C₁₈ 烷基，C₂-C₁₈ 烯

基，其為未經取代或經 OH 或基 $-O-C(O)-R_{102}$ 取代，或被至少一個 O 原子或基 NR_{102} 打斷之 C_2-C_{18} 烷基，其中 R_{102} 為氫， C_1-C_{18} 烷基或 C_6-C_{10} 芳基；

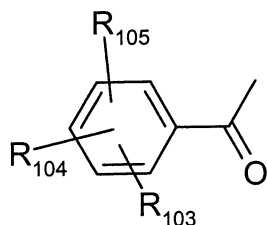
或 R_1 與 R_2 一起與所連接之碳原子形成 C_5-C_{12} 環烷基

；

R_5 與 R_6 各自獨立為 H， C_1-C_{18} 烷基， C_2-C_{18} 烯基，苄基， C_5-C_{12} 環烷基或苯基；

R_7 及 R_8 各自獨立為 H， C_1-C_{18} 烷基， C_2-C_{18} 烯基， C_5-C_{12} 環烷基或基 $-C(O)-(C_1-C_{18})$ 烷基， $-C(O)-O-(C_1-C_{18})$ 烷基， $-C(O)-O-$ 苯基， $-C(O)-C(O)-OH$ ， $-C(O)-C(O)-NH-(C_1-C_{18})$ 烷基)， $-C(S)-S-(C_1-C_{18})$ 烷基，， $-SiR_aR_bR_c$ ，其

中 R_a ， R_b ， R_c 各自獨立為 C_1-C_{18} 烷基，或 R_7 及 R_8 為下述基之一



其中 R_{103} ， R_{104} 及 R_{105} 各自獨立為 H，

C_1-C_8 烷基， C_1-C_8 烷氧基， C_1-C_8 烷基硫基， $-O-C(O)-(C_1-C_8)$ 烷基， $-O-C(O)-(C_6-C_{10})$ 芳基，硝基，氰基或鹵素；

R_9 ， R_{10} 及 R_{11} 各自獨立為 H，OH， C_1-C_8 烷氧基， C_1-C_8 烷基，SH， C_1-C_8 烷基硫基，

$-O-C(O)-(C_1-C_8)$ 烷基， $-O-C(O)-(C_6-C_{10})$ 芳基，硝基，氰基，鹵素或基 $NR_{106}R_{107}$ 其中 R_{106} 及 R_{107} 各自獨立為氫， C_1-C_{18} 烷基或 C_6-C_{10} 芳基或一起與彼等所連接之氮原子形成 5 或 6 員雜環。

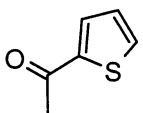
較佳為式 IIb 之化合物，其中

Y 為 O；

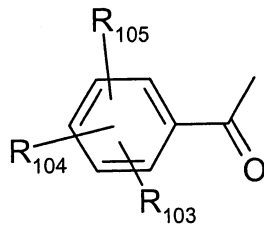
R_1 及 R_2 為 $-\text{CH}_3$ ，或一起與彼等所連接之碳原子形成 C_5 - C_7 環烷基；

R_3 為甲基，乙基或丙基；

R_5 及 R_6 為 H；

R_7 及 R_8 各自獨立為 H， C_1 - C_{18} 烷基，烯丙基，苄基， C_5 - C_{12} 環烷基或基 $-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1-\text{C}_{18})$ 烷基， $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{C}_1-\text{C}_{18})$ 烷基， $-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ ， $-\text{C}(\text{S})-\text{S}-(\text{C}_1-\text{C}_{18})$ 烷基，, $-\text{SiR}_a\text{R}_b\text{R}_c$ ，其中 R_a ， R_b ， R_c 各自獨立為 C_1 - C_{18} 烷基，或 R_7

及 R_8 為下述基之一



，其中 R_{103} ， R_{104} 及

R_{105} 各自獨立為 H， C_1 - C_8 烷氧基， C_1 - C_8 烷基硫基， $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1-\text{C}_8)$ 烷基，硝基，氰基，鹵素， C_1 - C_8 烷基；

及

R_9 ， R_{10} 及 R_{11} 各自獨立為 H， C_1 - C_8 烷氧基， C_1 - C_8 烷基硫基， $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1-\text{C}_8)$ 烷基，硝基，氰基，鹵素或 C_1 - C_8 烷基。

本發明之進一步主題為使用式 Ia，Ib，或 Ic 之化合物於聚合烯鍵式不飽和單體；使用式 IIa，IIb 或 IIc 之化合物及自由基來源於聚合烯鍵式不飽和單體以及由前述聚合方法之一所獲得之聚合物或共聚物。

所給予之烷氧基胺化合物之定義及優選性亦適用於硝

鹽基化合物，具有烯鍵式不飽和單體之組成物，及使用其之聚合方法。

開鏈烷氧基胺及硝氧化物之製備是經由下述途徑。

A)經由過乙酸氧化 3,3,5,5-四經取代之嗎啉-2-酮，接著為烷化所得 N-氧基 (CuBr，特-BuOOH，乙基苯；或 CuCl，五甲基伸乙基三胺，1-苯乙基溴)及還原性環裂解劑 (LiAlH₄)。

B)開環 3,3,5,5-四經取代嗎啉-2-酮 (NaOH)，接著為二烷化所得羧基羧酸鹽 (NaH，烷基鹵化物)，還原酯基 (LiAlH₄)，乙醯化 (乙醯氯，吡啶)，對 N-氧基 (過乙酸) 氧化，及烷化 N-氧基 (CuCl，五甲基伸乙基三胺，1-苯乙基溴)。

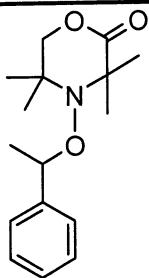
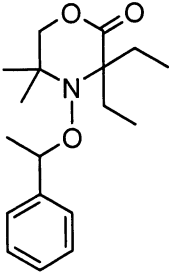
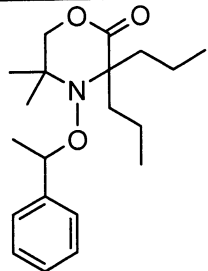
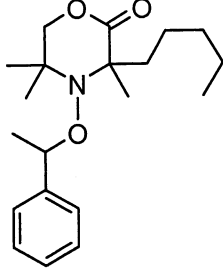
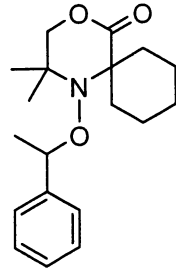
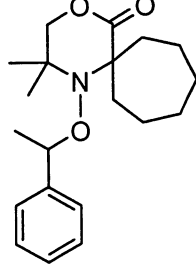
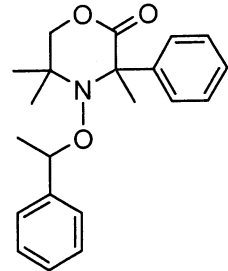
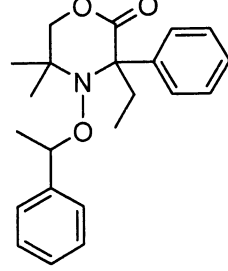
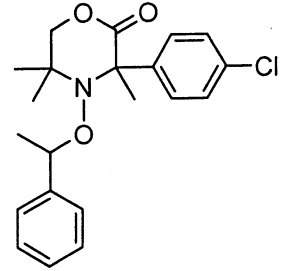
3,3,5,5-四取代嗎啉-2-酮及 3,3,5,5-四取代嗎啉-2-酮 N-氧基為在文獻中習知化合物。彼等製備係描述在例如 WO 98/44008，WO 01/23435，J. T. Lai，Synthesis 1984，122 及 S. D. Rychnovsky 等人之 J. Org. Chem. 1998，63，6363。

下述實施例說明本發明。

A)製備烷氧基胺類之實施例

烷氧基胺類可例如從前述之嗎啉酮烷氧基胺類製備。所製備之嗎啉酮-烷氧基胺類先質係顯示在表 1 中。

表 1：嗎啉酮-烷氧基胺類

編號	結構	編號	結構
101	 作為一般製備之實例用的 參考化合物	102	
103		104	
105		106	
107		108	
109			

實施例 A1 一般製備的參考： 3,3,5,5-四甲基-4-(1-苯基-乙氧基)-嗎啉-2-酮 101

在試溫下，在一種 87.8 克(0.51 莫耳)3,3,5,5-四甲基-嗎啉-2-酮-N-氧基(根據 J.T. Lai, Synthesis 1984, 122 頁製備)溶於乙基苯(1275 毫升)及水(64 毫升)之溶液中，加入 0.88 克(6.1 毫莫耳)CuBr 及 1.97 克 (6.1 毫莫耳)四丁基溴化銨。劇烈攪拌紅色懸浮液並加熱到 40°C。在此溫度下，150.7 毫升(1.10 莫耳)70%第三丁基過氧化物水溶液於 20 分鐘內加入。在添加期間內部溫度上升，並使用水浴冷卻到低於 65°C。在完成添加後，乳液於 50°C 下攪拌 30 分鐘，然後在冰浴中冷卻，再加入 137 克 Na₂SO₃ 溶於水(1000 毫升)中之溶液。分離相，使用水(2x500 毫升)及鹽水(250 毫升)清洗有機層，於 Na₂SO₄ 上乾燥，過濾並在減壓下濃縮。殘餘物再從己烷中再結晶以產生 104.8 克(74 %)為白色固體之標題化合物。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 7.37-7.28 m (5H), 4.76-4.64 2q (1H), 4.09-3.87 m (2H), 1.65, 1.62, 1.35, 1.29, 1.22, 1.06, 0.85, 0.69 8s (12H), 1.48, 1.44 2d (3H).

實施例 A2：3,3-二乙基-5,5-二甲基-4-(1-苯基-乙氧基)-嗎啉-2-酮 102

相似於實施例 A1，從 3,3-二乙基-5,5-二甲基-嗎啉-2-酮-N-氧基製備此化合物，產率為 100 %(粗)，並為黃色液體。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.36-7.25 m (5H), 4.73-4.65 m (1H), 4.04-3.77 m (2H), 2.22-1.68 m (3H), 1.50-1.46 m (3H), 1.40-0.67 m (13H).

實施例 A3: 5,5-二甲基-4-(1-苯基-乙氧基)-3,3-二丙基-嗎啉-2-酮 103

相似於實施例 A1, 從 5,5-二甲基-3,3-二丙基-嗎啉-2-酮-N-氧基製備此化合物, 產率為 100 % (粗), 並為微黃色液體。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.36-7.26 (5H), 4.73-4.64 m (1H), 4.02-3.76 m (2H), 2.12-1.36 m (7H), 1.29-0.60 m (16 H).

實施例 A4: 3,5,5-三甲基-3-戊基-4-(1-苯基-乙氧基)-嗎啉-2-酮 104

相似於實施例 A1, 從 3,5,5-三甲基-3-戊基-嗎啉-2-酮-N-氧基製備此化合物, 產率為 100 % (粗), 並為黃色液體。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.34-7.25 m (5H), 4.73-4.62 m (1H), 4.03, 3.92, 3.82, 3.70 4d (2H), 1.89-0.61 m (21H).

實施例 A5: 2,2-二甲基-1-(1-苯基-乙氧基)-4-氧雜-1-氮雜-螺[5.5]十一烷-5-酮 105

相似於實施例 A1, 從 2,2-二甲基-4-氧雜-1-氮雜-螺[5.5]十一烷-5-酮-N-氧基製備此化合物, 在結晶後產率為 81 % 並為白色固體。M.p.: 98-102 °C.

實施例 A6：2,2-二甲基-1-(1-苯基-乙氧基)-4-氧雜-1-氮雜-螺[5.6]十一烷-5-酮 106

相似於實施例 A1，從 2,2-二甲基-4-氧雜-1-氮雜-螺[5.6]十一烷-5-酮-N-氧基製備此化合物，在結晶後產率為 89%並為白色固體。M.p.： 88-90 °C.

實施例 A7：3,5,5-三甲基-3-苯基-4-(1-苯基-乙氧基)-嗎啉-2-酮 107

在一 18.3 克(78 毫莫耳)3,5,5-三甲基-3-苯基-嗎啉-2-酮-N-氧基 (根據 S.D. Rychnovsky 等人，J. Org. Chem. 1998，63，第 6363 頁所製備)，12.0 克(117 毫莫耳)CuCl 及 25.0 毫升(117 毫莫耳)五甲基-二仲乙基三胺之溶液中，加入甲苯(150 毫升)。攪拌此新鮮懸浮液 (green suspension)，於 2 小時間隔內緩慢加入 11.0 毫升(78 毫莫耳)1-苯乙基溴溶於甲苯(50 毫升)中所成之溶液。在完成添加後，攪拌懸浮液 20 小時，然後於 Hyflo 上過濾，使用 1M HCl 溶液(2x70 毫升)，水(70 毫升)及鹽水(70 毫升)清洗，並於 Na₂SO₄ 乾燥，過濾並於減壓下濃縮。獲得為淡黃色樹脂之 25.7 克(97%)標題化合物。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 7.70 d (1H), 7.54 d (1H), 7.39-7.20 m (7H), 4.57, 4.51 2q (1H), 4.13, 3.93, 3.89, 3.70 4d (2H), 1.93, 1.66, 1.37, 1.36, 1.20, 0.62 6s (9H), 1.51, 1.27 2d (3H).

實施例 A8：3-乙基-5,5-二甲基-3-苯基-4-(1-苯基-乙氧基)-嗎啉-2-酮 108

相似於實施例 A7，從 3-乙基-5,5-二甲基-3-苯基-嗎啉-2-酮-N-氧基製備此化合物，產率為 95%並為黃色液體。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.70-7.16 m (10H), 5.24-5.08, 4.85-4.80 2m (1H), 3.99-3.50 m (2H), 2.45-0.57 m (14H).

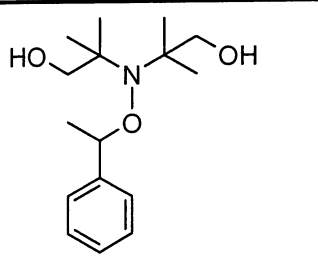
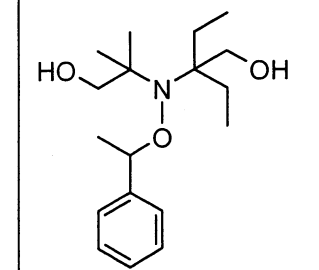
實施例 A9：3-(4-氯-苯基)-3,5,5-三甲基-4-(1-苯基-乙氧基)-嗎啉-2-酮 109

相似於實施例 A7，從 3,5,5-三甲基-3-(4-氯)苯基-嗎啉-2-酮-N-氧基製備此化合物，產率為 78%並為黃色樹脂。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.64 d (1H), 7.41-7.18 m (8H), 4.55-4.45 m (1H), 4.16, 3.98, 3.89, 3.74 4d (2H), 1.93, 1.68 2s (3H), 1.47, 1.25 2d (3H), 1.37, 1.36 2s (3H), 1.20, 0.68 2s (3H).

根據式 Ia 及 Ib 之經製備烷氧基胺基二醇係顯示於表 2 中。其由化合物 101 到 109 開始製備。

表 2：根據式 (Ia)及 (Ib)之烷氧基胺基-二醇

編號	結構	編號	結構
201	 對照：不在本發明範疇內	202	

編號	結構	編號	結構
203		204	
205		206	
207		208	
209			

實施例 A10：2-[(2-羥基-1,1-二甲基-乙基)-(1-苯基-乙氧基)-胺基]-2-甲基-丙-1-醇 201

在 2.93 克 (75 毫莫耳) LiAlH_4 溶於 THF (100 毫升) 所成之懸浮液中並於 $0-10^\circ\text{C}$ 下，緩慢加入一種 13.9 克 (50 毫莫耳) 化合物 101 溶於 THF (50 毫升) 所成之溶液。在完成添加

後，加熱懸浮液至迴流，並保持在此溫度下歷時 5 小時。將混合物冷卻於冰浴中，再小心加入飽和 NH_4Cl -溶液(25 毫升)。加入 EtOAc (500 毫升)及水(100 毫升)，分離相，使用水(100 毫升)及鹽水(100 毫升)清洗有機層，於 Na_2SO_4 上乾燥，過濾及在減壓下濃縮，以產生為白色固體之 13.2 克(94%)標題化合物。M.p.: 79-81 °C.

實施例 A11: 2-乙基-2-[(2-羥基-1,1-二甲基-乙基)-(1-苯基-乙氧基)-胺基]-丁-1-醇 202

相似於實施例 A10，從化合物 102 製備此化合物，其在結晶後產率為 73%並為白色固體。M.p.: 65-69 °C.

實施例 A12: 2-[(2-羥基-1,1-二甲基-乙基)-(1-苯基-乙氧基)-胺基]-2-丙基-戊-1-醇 203

相似於實施例 A10，從化合物 103 製備此化合物，其在結晶後產率為 83%並為白色固體。M.p.: 88-92 °C.

實施例 A13: 2-[(2-羥基-1,1-二甲基-乙基)-(1-苯基-乙氧基)-胺基]-2-甲基-庚-1-醇 204

相似於實施例 A10，從化合物 104 製備此化合物，其產率為 71%並為黃色樹脂。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.39-7.26 m (5H), 4.83-4.75 m (1H), 3.79-2.50 m (6H), 1.85-0.83 m (22H).

實施例 A14: 2-[(1-羥甲基-環己基)-(1-苯基-乙氧基)-胺基]-2-甲基-丙-1-醇 205

相似於實施例 A10，從化合物 105 製備此化合物，其

在結晶後產率為 77%並為白色固體。M.p.: 84-86 °C.

實施例 A15: 2-[(1-羥甲基-環庚基)-(1-苯基-乙氧基)-胺基]-2-甲基-丙-1-醇 206

相似於實施例 A10，從化合物 106 製備此化合物，其在結晶後產率為 67%並為白色固體。M.p.: 68-72 °C.

實施例 A16: 2-[(2-羥基-1,1-二甲基-乙基)-(1-苯基-乙氧基)-胺基]-2-苯基-丙-1-醇 207

相似於實施例 A10，從化合物 107 製備此化合物，其產率為 89%並為黃色樹脂。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 7.54-7.17 m (10 H), 5.07, 5.00 2q (1H), 4.02-2.15 m (6H), 1.78, 1.67, 1.25, 1.03, 0.64, 0.56 6s (9H), 1.70, 1.62 2d (3H).

實施例 A17: 2-[(2-羥基-1,1-二甲基-乙基)-(1-苯基-乙氧基)-胺基]-2-苯基-丁-1-醇 208

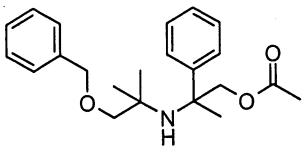
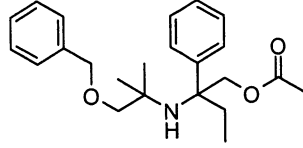
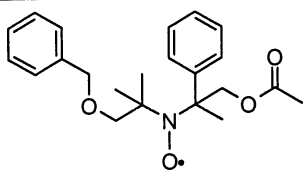
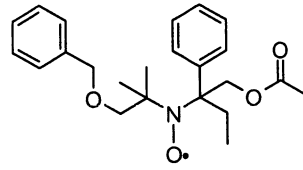
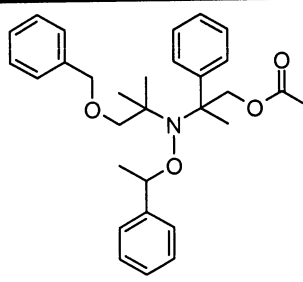
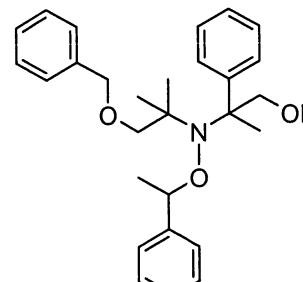
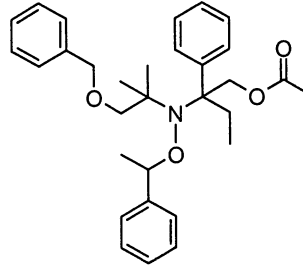
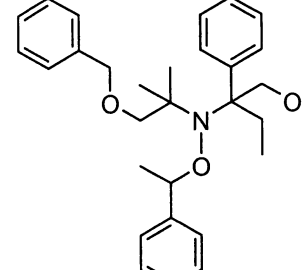
相似於實施例 A10，從化合物 108 製備此化合物，其在結晶後產率為 71%並為白色固體。M.p.: 94-104 °C.

實施例 A18: 2-(4-氯-苯基)-2-[(2-羥基-1,1-二甲基-乙基)-(1-苯基-乙氧基)-胺基]-丙-1-醇 209

相似於實施例 A10，從化合物 109 製備此化合物，其產率為 84%並為黃色樹脂。MS (DEP(CI)): MH⁺ = 378

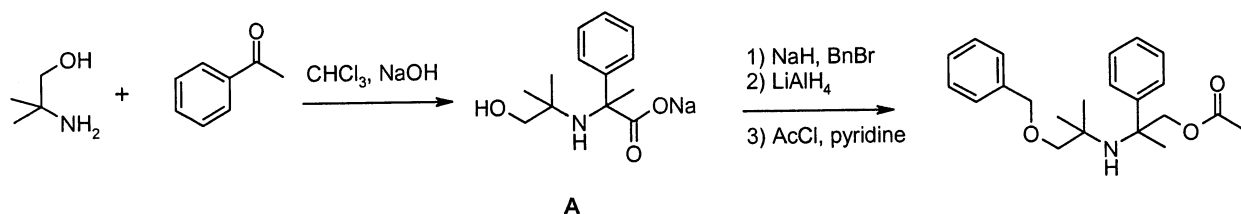
所製備之不對稱經取代之開鏈烷氧基胺衍生物係與其胺基及硝氧化物先質顯示於表 3 中。

表 3：

編號	結構	編號	結構
301		302	
303		304	
305		306	
307		308	

實施例 A19：乙酸 2-(2-苄基氧基-1,1-二甲基-乙基胺基)-2-苯基-丙基酯 301

根據下述流程製備胺 301。



在 183.8 克 (2.0 莫耳) 2-氨基-2-甲基丙醇，239 毫升 (2.0 毫升) 乙醯苯，及 123.7 克 (3.0 毫升) NaOH 溶於 1,2-二甲氧基乙烷 (500 毫升) 中所成之懸浮液中，在 0-5°C (冰浴) 下，於 4.5 小時間隔內，緩慢加入 80.9 毫升 (1.0 莫耳) 氯仿。在完成添加後，溫度被緩慢上升到室溫下，再攪拌棕色懸浮液過夜。加入水 (1L) (放熱)，然後為第三丁基甲基醚 (1L)。持續攪拌 1 小時，然後傳送混合物到分離漏斗中，加入水及第三丁基甲基醚直到相分離為止。蒸發水相到乾燥，並進一步在高真空下乾燥，以產生 151 克棕色固體。固體係懸浮於 CH_2Cl_2 (500 毫升) 中，攪拌 30 分鐘，然後過濾，再乾燥以產生 79.9 克 (31%) 鈉鹽 A，其為灰棕色固體。

於室溫下，在一 73.6 克 (300 毫莫耳) 鈉鹽 A 之懸浮液中，加入 24.0 克 (600 毫莫耳) 60% 溶於油中之氫化鈉分散液。在攪拌 1 小時之後，75.9 毫升 (660 毫莫耳) 苄基溴被緩慢加入 (放熱，藉由在水浴中冷卻保持溫度在低於 40°C)。在完成添加後，攪拌混合物 1 小時，加入另一 25.0 毫升 (217 毫莫耳) 苄基溴，持續攪拌 1 小時，加入另一 15.0 毫升 (130 毫莫耳) 苄基溴，再持續攪拌另一 2.5 小時。反應混合物被小心水解，加入甲苯 (500 毫升)，並用水 (2x250 毫

升)及鹽水(250 毫升)清洗，乾燥(Na_2SO_4)，過濾及蒸發。副產物藉由蒸餾(0.1 毫巴，170 °C 浴溫)去除以產生 92.4 克 (74%)二苄基化化合物 (棕色液體)。30.0 克(71.8 毫莫耳)該化合物溶於 THF(15 毫升)所成之溶液被緩慢加入 LiAlH_4 溶於 THF(150 毫升)所成之懸浮液中，藉由冷卻(冰浴)維持內部溫度在 20°C 以下。在完成添加後，反應混合物被加熱到迴流歷時 2.5 小時，然後冷卻到 0°C(冰浴)，再小心水解。加入 EtOAc(250 毫升)，使用水(2x100 毫升)清洗有機相，使用 EtOAc(250 毫升)萃取水相，使用鹽水(100 毫升)清洗組合之有機相，乾燥(Na_2SO_4)，過濾及蒸發。經由蒸餾(0.1 毫巴，140 °C 浴溫)去除苄醇以產生 22.5 克 (71.8 毫莫耳；100%)減量化合物(棕色液體)。將其溶於 CH_2Cl_2 (100 毫升)，加入 7.0 毫升(86.1 毫莫耳)吡啶，然後緩慢加入 6.10 毫升(86.1 毫莫耳)乙醯氯(放熱，藉由在水浴中冷卻保持溫度在 30°C 以下)。在完成添加後，於室溫下攪拌溶液 16 小時，使用 1M K_2CO_3 溶液(100 毫升)及鹽水(100 毫升)清洗，乾燥(Na_2SO_4)，過濾並蒸發以產生 26.35 克(103%)化合物 301(棕色液體)。

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.56-7.54 d (2H), 7.35-7.20 m (8H), 4.46 s (2H), 3.98 s (2H), 3.20 d (1H), 3.08 d (1H), 2.19 br s (1H), 1.96 s (3H), 1.63 s (3H), 0.90 s (3H), 0.89 s (3H).

實施例 A20：乙酸 2-(2-苄基氧基-1,1-二甲基-乙基胺基)-2-苯基-丁基酯 302

相似於實施例 A19，使用苯乙基甲酮取代乙醯苯，以製備化合物。無色液體。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.45 m (2H), 7.35-7.20 m (8H), 4.58-4.47 m (4H), 3.08 s (2H), 2.04 s (3H), 1.85-1.76 m (2H), 0.92 s (3H), 0.81 s (3H), 0.62 t (3H).

實施例 A21：乙酸 2-(2-苄基氧基-1,1-二甲基-乙基胺基)-2-苯基-丙基 酯-N-氧基 303

在 26.4 克 (71.8 毫莫耳) 化合物 301 溶於甲苯 (70 毫升) 之溶液中，同時加入 30% NaOH 水溶液 (30 毫升) 及 23.2 毫升 (140 毫莫耳) 40% 過乙酸溶於乙酸之溶液中 (放熱，藉由在冰浴中冷卻保持內部溫度在 20°C 以下)。在完成添加後，於室溫下，攪拌乳液 1.5 小時，於 Hyflo 上過濾，使用 20% Na_2SO_3 水溶液 (2x50 毫升)，水 (50 毫升) 及鹽水 (50 毫升) 清洗有機相，乾燥 (Na_2SO_4)，過濾再蒸發。經由快速層析法於矽膠 (己烷/EtOAc 5:1) 上純化殘餘物以產生 10.9 克 (41%) 標題化合物 (橙色固體)。M.p.: $42-49^\circ\text{C}$. MS (DEP(CI)): $\text{MH}^+ = 371$.

實施例 A22：乙酸 2-(2-苄基氧基-1,1-二甲基-乙基胺基)-2-苯基-丁基 酯-N-氧基 304

相似於實施例 A21，從化合物 302 製備此化合物，產率為 83%，及為棕色液體。

MS (DEP(CI)): $\text{MH}^+ = 385$ 。

實施例 A23：乙酸 2-[(2-苄基氧基-1,1-二甲基-乙基)-(1-苯

基-乙氧基)-胺基]-2-苯基-丙基酯 305

相似於實施例 A21，從化合物 303 製備此化合物，產率為 48%，及為淡黃色液體。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.56-7.13 m (15H), 4.97/4.93 2q (1H), 4.50, 4.47, 4.29, 4.02, 3.67, 3.55, 3.43, 3.16, 2.94, 2.62 10d (5H), 4.03 s (1H), 1.79, 1.74 2s (3H), 1.61-1.53 2d + s (4.5H), 1.43, 1.22, 1.05, 0.81, 0.61 5s (7.5 H)。

實施例 A24: 2-[(2-苄基氧基-1,1-二甲基-乙基)-(1-苯基-乙氧基)-胺基]-2-苯基-丙-1-醇 306

在 15.3 克(32 毫莫耳)化合物 305 溶於二乙基醚(35 毫升)之溶液中緩慢加入 1.26 克(32 毫莫耳) LiAlH_4 溶於二乙基醚(95 毫升)之懸浮液。內部溫度藉由在冰浴中冷卻以保持於 10°C 以下。在完成添加後，於室溫下持續攪拌 1.5 小時。混合物被冷卻到 0°C ，及小心水解。過濾懸浮液，使用水(50 毫升)及鹽水(100 毫升)清洗有機相，乾燥(Na_2SO_4)，過濾及蒸發。經由快速層析法而於矽膠(己烷/ EtOAc 8:1)上純化殘餘物以產生 5.42 克(40%)標題化合物(淡黃色液體)。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.62-7.16 m (15H), 5.09, 5.00 2q (1H), 4.51 AB (1H), 4.05 AB (1H), 4.04, 3.44, 3.09, 2.94 4dd (3H), 3.60, 2.68 2d (1H), 2.54-2.51, 2.26-2.20 2m (1H), 1.77, 1.55, 1.18, 1.05, 0.82, 0.70 6s (9H), 1.66, 1.54 2d (3H).

實施例 A25：乙酸-2-[(2-苄基氧基-1,1-二甲基-乙基)-(1-苯基-乙基-乙氧基)-胺基]-2-苄基-丁基酯 307

相似於實施例 A7，從化合物 304 製備此化合物，產率為 70%，及為淡黃色液體。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.62-7.16 m (15H), 4.97-0.25 m (24H).

實施例 A26：2-[(2-苄基氧基-1,1-二甲基-乙基)-(1-苯基-乙氧基)-胺基]-2-苄基-丁-1-醇 308

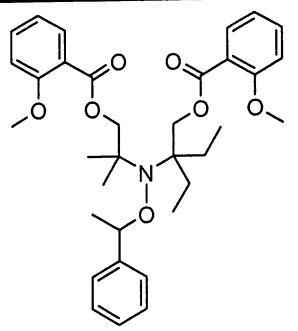
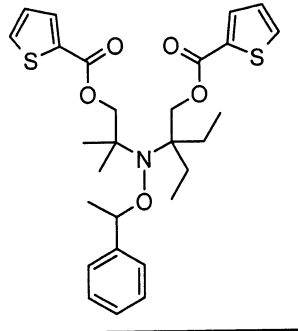
相似於實施例 A24，從化合物 307 製備此化合物，產率為 87%，及為無色樹脂。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.562-7.21 m (15H), 4.97-0.15 m (21H).

EA: 所要求的 C = 77.82, H = 8.33, N = 3.13; 發現: C = 77.85, H = 8.61, N = 3.03.

根據式 Ia 及 Ib 之經製備對稱 O-取代之烷氧基胺係顯示於表 4 中。

表 4:

編號	結構	編號	結構
401		402	

編號	結構	編號	結構
403		404	
405		406	
407		408	
409		410	

實施例 A27：O,O'-二-(2-甲氧基苄基)-{2-乙基-2-[(2-羥基-1,1-二甲基-乙基)-(1-苯基-乙氧基)-胺基]-丁-1-醇} 401

在 4.64 克(15 毫莫耳)化合物 202 溶於 CH_2Cl_2 (45 毫升)之溶液中加入 3.60 毫升(45 毫莫耳)吡啶。緩慢加入 5.0 毫

升(36 毫莫耳)2-甲氧基苄醯基氯，同時藉由水浴冷卻以保持內部溫度在室溫下。在完成添加後，加入 0.18 克(1.5 毫莫耳)二甲基胺基吡啶，攪拌混合物 70 小時。使用 CH_2Cl_2 (150 毫升)稀釋黃色懸浮液，使用 1M HCl(50 毫升)，水(50 毫升)及鹽水(50 毫升)清洗有機層，然後於 Na_2SO_4 上乾燥，過濾並於減壓下濃縮。經由快速層析法而於矽膠(己烷/EtOAc 3:1)上純化殘餘物以產生 6.94 克(80%)標題化合物(黃色樹脂)。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.93-7.88 m (1H), 7.84-7.79 m (1H), 7.51-7.41 m (2H), 7.31-7.23 m (5H), 7.00-6.90 m (4H), 4.84 m (1H), 4.66-4.05 d (3H), 3.91-3.86 m (7H), 1.94-1.60 m (4H), 1.58-1.56 m (3H), 1.52, 1.42, 1.34, 1.24 4s (6H), 1.11, 1.02, 0.93, 0.79 4t (6H)。

實施例 A28: O,O'-二-(噻吩-2-羧基)-{2-乙基-2-[(2-羥基-1,1-二甲基-乙基)-(1-苯基-乙氧基)-胺基]-丁-1-醇} 402

相似於實施例 A27，使用化合物 202 及 2-噻吩-羧酸氯製備化合物，其產率為 78%且為黃色樹脂。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.88-7.72 m (2H), 7.60-7.51 m (2H), 7.31-7.24 m (5H), 7.16-7.05 m (2H), 4.85-4.79 m (1H), 4.65-3.72 d (4H), 1.96-1.60 m (4H), 1.55 d (3H), 1.51, 1.42, 1.35, 1.18 4s (6H), 1.13, 1.08, 0.95, 0.81 4t (6H).

實施例 A29: O,O'-二-(2-甲氧基苄醯基)-{2-[(2-羥基-1,1-

二甲基-乙基)-(1-苯基-乙氧基)-胺基]-2-丙基-戊-1-醇} 403

相似於實施例 A27，使用化合物 203 及 2-甲氧基苄氧基氯製備化合物，其產率為 87%且為無色樹脂。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.93-7.81 m (2H), 7.51-7.44 m (2H), 7.29-7.22 m (5H), 7.01-6.93 m (4H), 4.85-4.77 m (1H), 4.66-4.03 m (3H), 3.91-3.83 m (7H), 1.88-1.14 m (17H), 0.91-0.61 m (6H).

實施例 A30: O,O'-二-(2-甲硫基苄鹽基)-{2-[(2-羥基-1,1-二甲基-乙基)-(1-苯基-乙氧基)-胺基]-2-丙基-戊-1-醇} 404

相似於實施例 A27，使用化合物 203 及 2-(甲硫基)苄鹽基氯製備化合物，其產率為 71%且為微黃色樹脂。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 8.18-7.96 m (2H), 7.52-7.44 m (2H), 7.30-7.10 m (9H), 4.82-3.84 m (5H), 2.46-2.44 m (6H), 1.84-1.05 m (17H), 0.93-0.60 m (6H).

實施例 A31: O,O'-二-(2-甲氧基苄鹽基)-{2-[(2-羥基-1,1-二甲基-乙基)-(1-苯基-乙氧基)-胺基]-2-甲基-庚-1-醇} 405

相似於實施例 A27，使用化合物 204 及 2-甲氧基苄鹽基氯製備化合物，其產率為 84%且為微黃色樹脂。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.95-7.80 m (2H), 7.52-7.42 m (2H), 7.32-7.20 m (5H), 7.00-6.90 m (4H), 4.84-4.82 m (1H), 4.58-3.86 m (10H), 1.90-0.80 m (23H).

實施例 A32: O,O'-二-(2-甲硫基苄鹽基)-{2-[(1-羥甲基-

環己基)-(1-苯基-乙氧基)-胺基]-2-甲基-丙-1-醇} 406

相似於實施例 A27，使用化合物 205 及 2-(甲硫基)苄
醯基氯製備化合物，其產率為 87% 且為無色樹脂。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 8.16-8.02 m (2H), 7.52-7.43 m (2H), 7.30-7.22 m (7H), 7.15-7.06 m (2H), 4.94-4.88 m (1H), 4.76-3.95 8d (4H), 2.48-2.44 m (6H), 2.10-1.10 m (19H).

實施例 A33: O,O'-二-(2-甲硫基苄醯基)-{2-[(1-羥甲基-環庚基)-(1-苯基-乙氧基)-胺基]-2-甲基-丙-1-醇} 407

相似於實施例 A27，使用化合物 206 及 2-(甲硫基)苄
醯基氯製備化合物，其產率為 64% 且為無色樹脂。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 8.16-7.95 m (2H), 7.51-7.42 m (2H), 7.30-7.25 m (7H), 7.15-7.00 m (2H), 4.93-4.86 m (1H), 4.63-3.76 8d (4H), 2.47-2.44 m (6H), 2.18-1.22 m (21H).

實施例 A34: O,O'-二-(2-甲氧基苄醯基)-{2-[(2-羥基-1,1-二甲基-乙基)-(1-苯基-乙氧基)-胺基]-2-苯基-丙-1-醇} 408

相似於實施例 A27，使用化合物 207 及 2-甲氧基苄
醯基氯製備化合物，其產率為 81% 且為無色樹脂。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.91-6.77 m (18H), 5.18-3.58 (m, 11H), 1.86-0.65 m (12H).

實施例 A35: .N.-(2-苄基氧基-1,1-二甲基-乙基)-.N.-(2-苄基氧基-1-甲基-1-苯基-乙基)-O-(1-苯基-乙基)-羥基胺基 409

在 5.0 克(14.6 毫莫耳)化合物 207 溶於 THF(50 毫升)之溶液中加入溶於油中之 1.46 克(36.4 毫莫耳) 60% NaH 分散液。於室溫下攪拌所得懸浮液，然後冷卻到 0°C(冰浴)，緩慢加入 3.60 毫升 (29.8 毫莫耳)苄基溴。緩慢將溫度上升到室溫，攪拌反應混合物 46 小時，再次冷卻到 0°C，及水解。加入甲苯(100 毫升)，使用水(2x100 毫升)及鹽水(100 毫升)清洗有機相，乾燥(Na_2SO_4)，過濾及蒸發。經由快速層析法於矽膠(己烷/EtOAc 20:1)上純化殘餘物以產生 2.81 克(37%)標題 化合物(黃色樹脂)。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.66-6.69 m (20H), 4.96, 4.88 2q (1H), 4.56-2.57 m (9H), 1.74-0.47 m (12H).

實施例 A36: .N.-(2-苄基氧基-1,1-二甲基-乙基)-.N.-(2-苄基氧基-1-乙基-1-苯基-乙基)-O-(1-苯基-乙基)-羥基胺基

410

在 7.15 克(20 毫莫耳)化合物 208 溶於甲苯(100 毫升)之溶液中加入溶於油中之 2.0 克(50 毫莫耳)60%NaH 分散液(0°C 下)。在室溫下攪拌所得懸浮液 1 小時，然後再次冷卻到 0°C(冰浴)，再緩慢加入 5.10 毫升(42 毫莫耳)苄基溴。緩慢上升溫度到室溫。在 4 小時後，緩慢加入 DMF(50 毫升)(放熱)。攪拌反應混合物過夜，然後再次冷卻到 0°C 及水解。加入甲苯(100 毫升)，使用水(2x100 毫升)及鹽水(100 毫升)清洗有機相，乾燥(Na_2SO_4)，過濾及蒸發。經由快速層析法於矽膠(己烷/EtOAc 20:1)上純化

殘餘物以產生 9.4 克(87%)標題化合物(黃色樹脂)。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.67-6.70 m (20H), 4.96-4.70 m (1H), 4.56-1.85 m (11H), 1.53-0.40 m (12H).

B) 聚合實施例

一般註記：

在使用前，於真空下於 Vigreux 管柱中蒸餾苯乙烯(Merck)，甲基丙烯酸甲酯(MMA, Merck)，第三丁基丙烯酸酯(Merck)及第三丁基苯(Aldrich)。使用從 Aldrich 獲得的丙烯腈。

為移除氧氣，在三個連續冷凍-融化循環中使聚合反應混合物去氣，然後在聚合前使用氫氣或氮氣清洗。然後反應混合物在氫氣/氮氣環境下聚合。所給予溫度為浴溫。

在聚合反應一開始時，所有起始物質為均勻溶解。

藉由在托耳壓力下加熱來將未反應單體從聚合物中去除，一直到達到固定重量為止。藉由秤重剩餘聚合物並減去引發劑重量以決定轉化率。使用甲醇沉澱無規嵌段共聚物(Sty/AN)，並於 40°C 及 1 托耳下乾燥，一直到達到固定重量為止。藉由秤重殘餘物以決定轉化率。

苯乙烯/丙烯腈的共聚化是在 Büchi 微小高壓釜〔其為具有下述特徵之 200 毫升玻璃反應容器：反向防爆盤 (reverse bursting disc) 10 bar；溫度及壓力控制；螺旋攪拌器 (3 arms)；扭力 75 Ncm；轉速 250 rpm (最大)；溫度 250°C (最大)；壓力等級 100 巴(最大)；封蓋材質 1.4435

Hastelloy C22；攜有 PFTE/石墨材質；攪拌軸 8 毫米〕中進行。

聚合物之特性是在 GPC(凝膠滲透層析法)上進行。

GPC：使用 FLUX INSTRUMENTS，RHEOS 4000 進行。使用四氫呋喃(THF)作為溶劑，並用 1 毫升/分鐘抽取。連續使用兩個色層管柱：Plgel 之 5 μ m MIXED-C 類型 (POLYMER INSTRUMENTS，Shropshire，UK) 或 Hewlett Packart HP 1090 LC (管柱 PSS 1，長度 60 公分)。使用四氫呋喃(THF)，速率 1 毫升/分鐘，濃度為 10 毫克溶於 1 毫升 THF 中進行洗提。在 40°C 下進行量測。管柱使用具有 M_n 為 200 到 2000000 道耳吞之低多分散性聚苯乙烯校正管柱。使用 RI-及 UV-偵測進行偵測。多分散性係從 M_n (克/莫耳)及 M_w (克/莫耳)計算，表示為 $PD = M_w/M_n$ 。

聚合苯乙烯：

實施例 B1：於 100°C 下使用 1 莫耳%化合物 204 聚合

在具有塞子及磁性攪拌器之 100 毫升 Schlenck 燒瓶中，放入 1.47 克(4.35 毫莫耳)化合物 204 及 45.3 克 (435 毫莫耳)苯乙烯，再去氣。然後在 100 °C 下攪拌清澈溶液 6 小時。在高真空及 70 °C 下去除殘餘單體。轉化 28.4 克 (63%)單體，並獲得微黃色泡體。

$$M_n = 7930, \quad M_w = 10590, \quad PD = 1.34$$

實施例 B2：於 100°C 下使用 1 莫耳%化合物 205 聚合

在具有塞子及磁性攪拌器之 100 毫升 Schlenck 燒瓶中，放入 1.40 克(4.35 毫莫耳)化合物 205 及 45.3 克 (435 毫

莫耳)苯乙烯，再去氣。然後在 100 °C 下攪拌清澈溶液 6 小時。在高真空及 70 °C 下去除殘餘單體。轉化 21.7 克 (48%)單體，並獲得微黃色泡體。

$$M_n = 5130, \quad M_w = 6180, \quad PD = 1.20$$

實施例 B3：於 100°C 下使用 0.1 莫耳%化合物 205 聚合

在具有塞子及磁性攪拌器之 100 毫升 Schlenck 燒瓶中，放入 0.14 克 (0.44 毫莫耳)化合物 205 及 45.3 克 (435 毫莫耳)苯乙烯，再去氣。然後在 100 °C 下攪拌清澈溶液 6 小時。在高真空及 70 °C 下去除殘餘單體。轉化 12.6 克 (28%)單體，並獲得微黃色泡體。

$$M_n = 27350, \quad M_w = 34750, \quad PD = 1.27$$

實施例 B4：於 100°C 下使用 1 莫耳%化合物 207 聚合

在具有塞子及磁性攪拌器之 100 毫升 Schlenck 燒瓶中，放入 1.49 克 (4.35 毫莫耳)化合物 207 及 45.3 克 (435 毫莫耳)苯乙烯，再去氣。然後在 100 °C 下攪拌清澈溶液 6 小時。在高真空及 70 °C 下去除殘餘單體。轉化 30.7 克 (68%)單體，並獲得微黃色泡體。

$$M_n = 7520, \quad M_w = 9300, \quad PD = 1.24$$

實施例 B5：於 100°C 下使用 1 莫耳%化合物 208 聚合

在具有塞子及磁性攪拌器之 100 毫升 Schlenck 燒瓶中，放入 1.56 克 (4.35 毫莫耳)化合物 208 及 45.3 克 (435 毫莫耳)苯乙烯，再去氣。然後在 100 °C 下攪拌清澈溶液 3 小時。在高真空及 70 °C 下去除殘餘單體。轉化 44.6 克 (95%)單體，並獲得微黃色泡體。

$$M_n = 10000, \quad M_w = 16400, \quad PD = 1.63$$

實施例 B6：於 100°C 下使用 0.1 莫耳%化合物 208 聚合

在具有塞子及磁性攪拌器之 100 毫升 Schlenck 燒瓶中，放入 0.156 克 (0.435 毫莫耳) 化合物 208 及 45.3 克 (435 毫莫耳) 苯乙烯，再去氣。然後在 100 °C 下攪拌清澈溶液 6 小時。在高真空及 70 °C 下去除殘餘單體。轉化 17.0 克 (37%) 單體，並獲得微黃色泡體。

$$M_n = 46300, \quad M_w = 74000, \quad PD = 1.60$$

實施例 B7：於 100°C 下使用 1 莫耳%化合物 209 聚合

在具有塞子及磁性攪拌器之 100 毫升 Schlenck 燒瓶中，放入 1.96 克 (4.35 毫莫耳) 化合物 209 及 45.3 克 (435 毫莫耳) 苯乙烯，再去氣。然後在 100 °C 下攪拌清澈溶液 6 小時。在高真空及 70 °C 下去除殘餘單體。轉化 34.9 克 (73%) 單體，並獲得微黃色泡體。

$$M_n = 9700, \quad M_w = 12100, \quad PD = 1.25$$

實施例 B8：於 100°C 下使用 1 莫耳%化合物 306 聚合

在具有塞子及磁性攪拌器之 100 毫升 Schlenck 燒瓶中，放入 1.89 克 (4.35 毫莫耳) 化合物 306 及 45.3 克 (435 毫莫耳) 苯乙烯，再去氣。然後在 100 °C 下攪拌清澈溶液 5 小時。在高真空及 40 °C 下去除殘餘單體。轉化 42.5 克 (94%) 單體，並獲得微黃色泡體。

$$M_n = 10000, \quad M_w = 11600, \quad PD = 1.27$$

實施例 B9：於 75°C 下使用 1 莫耳%化合物 307 聚合

在具有塞子及磁性攪拌器之 100 毫升 Schlenck 燒瓶中

，放入 2.13 克(4.35 毫莫耳)化合物 307 及 45.3 克 (435 毫莫耳)苯乙烯，再去氣。然後在 75 °C 下攪拌清澈溶液 6 小時。在高真空及 40 °C 下去除殘餘單體。轉化 19.3 克 (38%)單體，並獲得微黃色泡體。

$$M_n = 3130, \quad M_w = 5010, \quad PD = 1.60$$

實施例 B10：於 85°C 下使用 1 莫耳%化合物 308 聚合

在具有塞子及磁性攪拌器之 100 毫升 Schlenck 燒瓶中，放入 1.95 克(4.36 毫莫耳)化合物 308 及 45.45 克(436 毫莫耳)苯乙烯，再去氣。然後在 85 °C 下攪拌清澈溶液 6 小時。在高真空及 40 °C 下去除殘餘單體。轉化 44.5 克 (94%)單體，並獲得微黃色泡體。

$$M_n = 12050, \quad M_w = 14890, \quad PD = 1.24$$

實施例 B11：於 85°C 下使用 MMA 再引發聚合物 B10

在具有塞子及磁性攪拌器之 100 毫升 Schlenck 燒瓶中，放入 2.5 克聚合物 B 10($M_n = 12050$)及 15.0 克 (150 毫莫耳)MMA，再去氣。然後在 85°C 下攪拌清澈溶液 6 小時。在高真空及 40°C 下去除殘餘單體。轉化 2.99 克 (19.9%)單體，並獲得無色泡體。

$$M_n = 46590, \quad M_w = 85150, \quad PD = 1.8$$

實施例 B12：於 100°C 下使用 1 莫耳%化合物 401 聚合

在具有塞子及磁性攪拌器之 100 毫升 Schlenck 燒瓶中，放入 2.51 克(4.35 毫莫耳)化合物 412 及 45.3 克(435 毫莫耳)苯乙烯，再去氣。然後在 100°C 下攪拌清澈溶液 6 小時。在高真空及 70 °C 下去除殘餘單體。轉化 22.5 克

(50%)單體，並獲得微黃色泡體。

$$M_n = 8610, \quad M_w = 10990, \quad PD = 1.28$$

實施例 B13：於 100°C 下使用 0.1 莫耳%化合物 401 聚合

在具有塞子及磁性攪拌器之 100 毫升 Schlenck 燒瓶中，放入 0.25 克(0.44 毫莫耳)化合物 412 及 45.3 克(435 毫莫耳)苯乙烯，再去氣。然後在 100°C 下攪拌清澈溶液 6 小時。在高真空及 70 °C 下去除殘餘單體。轉化 19.3 克(43%)單體，並獲得微黃色泡體。

$$M_n = 42800, \quad M_w = 56400, \quad PD = 1.32$$

實施例 B14：於 100°C 下使用 1 莫耳%化合物 408 聚合

在具有塞子及磁性攪拌器之 100 毫升 Schlenck 燒瓶中，放入 2.67 克(4.36 毫莫耳)化合物 419 及 45.4 克(436 毫莫耳)苯乙烯，再去氣。然後在 100°C 下攪拌清澈溶液 6 小時。在高真空及 70 °C 下去除殘餘單體。轉化 24.2 克(53%)單體，並獲得微黃色泡體。

$$M_n = 5520, \quad M_w = 7430, \quad PD = 1.35$$

實施例 B15：於 85°C 下使用 1 莫耳%化合物 208 聚合

在具有塞子及磁性攪拌器之 100 毫升 Schlenck 燒瓶中，放入 1.56 克(4.35 毫莫耳)化合物 306 及 45.3 克(435 毫莫耳)苯乙烯，再去氣。然後在 85°C 下攪拌清澈溶液 6 小時。在高真空及 40 °C 下去除殘餘單體。轉化 20.4 克(42%)單體，並獲得微黃色泡體。

$$M_n = 4200, \quad M_w = 5160, \quad PD = 1.23$$

實施例 B16：於 85°C 下使用 1 莫耳%化合物 208 及另外引

發劑聚合

在具有塞子及磁性攪拌器之 100 毫升 Schlenck 燒瓶中，放入 1.56 克(4.35 毫莫耳)化合物 306，0.105 克(0.435 毫莫耳)苄醯化過氧及 45.3 克(435 毫莫耳)苯乙烯，再去氣。然後在 85°C 下攪拌清澈溶液 6 小時。聚合物溶於 CH_2Cl_2 (50 毫升)中，再從 500 毫升 MeOH 中沉澱出。重複沉澱，於高真空下乾燥所得白色粉末以產生 34.5 克(72 %)聚合物。

$$M_n = 6890, \quad M_w = 9070, \quad PD = 1.32$$

實施例 B17：於 85 °C 下再引發聚合物 B16

在具有塞子及磁性攪拌器之 100 毫升 Schlenck 燒瓶中，放入 2.50 克聚合物 B16($M_n = 6890$)及 10.0 克 (96 毫莫耳)苯乙烯，再去氣。然後在 85°C 下攪拌清澈溶液 6 小時。在高真空及 40 °C 下去除殘餘單體。轉化 3.09 克(31%)單體，並獲得無色泡體。

$$M_n = 13900, \quad M_w = 23300, \quad PD = 1.67$$

實施例 B18：於 85°C 下使用 0.25 莫耳 % 化合物 410 聚合

在具有塞子及磁性攪拌器之 100 毫升 Schlenck 燒瓶中，放入 0.59 克(1.10 毫莫耳)化合物 410 及 45.3 克(435 毫莫耳)苯乙烯，再去氣。然後在 85°C 下攪拌清澈溶液 6 小時。在高真空及 40 °C 下去除殘餘單體。轉化 9.20 克(18.9%)單體，並獲得無色泡體。

$$M_n = 11590, \quad M_w = 14990, \quad PD = 1.29$$

實施例 B19：於 85°C 下使用 n-BuA 再引發聚合物

B17

在具有塞子及磁性攪拌器之 100 毫升 Schlenck 燒瓶中，放入 2.50 克聚合物 B17($M_n = 11590$)及 15.0 克(117 毫莫耳)正-丁基丙烯酸酯(n-BuA)，再去氣。然後在 85°C 下攪拌清澈溶液 6 小時。在高真空及 40 °C 下去除殘餘單體。轉化 10.1 克(67.3%)單體，並獲得無色泡體。

$$M_n = 146600, M_w = 259600, PD = 1.8$$

實施例 B20：於 85°C 下使用 1.0 莫耳%化合物 410 聚合

在具有塞子及磁性攪拌器之 100 毫升 Schlenck 燒瓶中，放入 2.35 克(4.37 毫莫耳)化合物 410 及 45.3 克(435 毫莫耳)苯乙烯，再去氣。然後在 85°C 下攪拌清澈溶液 6 小時。在高真空及 40 °C 下去除殘餘單體。轉化 24.57 克(48.9%)單體，並獲得無色泡體。

$$M_n = 4340, M_w = 5600, PD = 1.29$$

實施例 B21：於 85°C 下使用 MMA 再引發聚合物 B19

在具有塞子及磁性攪拌器之 100 毫升 Schlenck 燒瓶中，放入 2.50 克聚合物 B19($M_n = 4340$)及 15.0 克(150 毫莫耳)MMA，再去氣。然後在 85°C 下攪拌清澈溶液 6 小時。在高真空及 40 °C 下去除殘餘單體。轉化 5.69 克(37.9%)單體，並獲得無色泡體。

$$M_n = 14780, M_w = 30510, PD = 2.1$$

聚合正-丁基丙烯酸酯：

實施例 B22：於 120°C 下使用 1.5 莫耳%化合物 208 聚合

在具有溫度計，冷卻器及磁性攪拌器之 25 毫升三頸燒

瓶中，混合 0.418 克(1.17 毫莫耳)化合物 208 及 10.0 克(78.0 毫莫耳)正-丁基丙烯酸酯，再去氣。於氫氣下加熱所得清澈溶液到 120 °C，在 5 小時期間進行聚合作用。於高真空 80 °C 下蒸發去除殘餘單體。8.0 克(80%)起始單體已經被反應。獲得清澈無色黏滯流體。

$$M_n = 5150, \quad M_w = 8040, \quad PD = 1.56$$

實施例 B23：於 100°C 下使用 1.5 莫耳%化合物 208 聚合

在具有溫度計，冷卻器及磁性攪拌器之 25 毫升三頸燒瓶中，混合 0.418 克(1.17 毫莫耳)化合物 208 及 10.0 克(78.0 毫莫耳)正-丁基丙烯酸酯，再去氣。於氫氣下加熱所得清澈溶液到 100 °C，在 20 小時期間進行聚合作用。於高真空 50 °C 下蒸發去除殘餘單體。9.80 克(98%)起始單體已經被反應。獲得清澈無色黏滯流體。

$$M_n = 5150, \quad M_w = 8540, \quad PD = 1.66$$

實施例 B24：於 100°C 下使用 1.5 莫耳%化合物 209 聚合

在具有溫度計，冷卻器及磁性攪拌器之 25 毫升三頸燒瓶中，混合 0.528 克(1.17 毫莫耳)化合物 209 及 10.0 克(78 毫莫耳)正-丁基丙烯酸酯，再去氣。於氫氣下加熱所得清澈溶液到 100 °C，在 3 小時期間進行聚合作用。於高真空 50°C 下蒸發去除殘餘單體。9.41 克(94%)起始單體已經被反應。獲得清澈無色黏滯流體。

$$M_n = 7670, \quad M_w = 14300, \quad PD = 1.87$$

實施例 B25：於 100°C 下使用 1.5 莫耳%化合物 307 聚合

在具有溫度計，冷卻器及磁性攪拌器之 25 毫升三頸燒

瓶中，混合 0.573 克(1.17 毫莫耳)化合物 307 及 10.0 克(78.0 毫莫耳)正-丁基丙烯酸酯，再去氣。於氫氣下加熱所得清澈溶液到 100 °C，在 3 小時期間進行聚合作用。於高真空 50 °C 下蒸發去除殘餘單體。7.22 克(72%)起始單體已經被反應。獲得清澈無色黏滯流體。

$$M_n = 5340, \quad M_w = 9290, \quad PD = 1.74$$

實施例 B26：於 100°C 下再引發聚合物 B24

在具有溫度計，冷卻器及磁性攪拌器之 25 毫升三頸燒瓶中，混合 2.50 克聚丁基丙烯酸酯 B24 及 10.0 克(96 毫莫耳)苯乙烯，再去氣。於氫氣下加熱所得清澈溶液到 100 °C，在 6 小時期間進行聚合作用。於高真空 40 °C 下蒸發去除殘餘單體。4.88 克(49%)起始單體已經被反應。獲得清澈無色黏滯流體。

$$M_n = 32600, \quad M_w = 51900, \quad PD = 1.59$$

實施例 B27：於 85°C 下使用 0.25 莫耳%化合物 410 聚合

在 Schlenck 燒瓶中，將化合物 410 及 55.9 克(436 毫莫耳)n-BuA 溶於 100 毫升第三丁基苯中，再去氣。於氫氣下加熱所得清澈溶液到 85°C，在 6 小時期間進行聚合作用。於高真空 40 °C 下蒸發去除殘餘單體。31.1 克(55.7%)起始單體已經被反應。獲得清澈無色黏滯流體。

$$M_n = 72740, \quad M_w = 133400, \quad PD = 1.8$$

實施例 B28：於 85°C 下使用 MMA 再引發聚合物 B27

在具有塞子及磁性攪拌器之 100 毫升 Schlenck 燒瓶中，放入 2.50 克聚合物 B27($M_n = 72740$)及 15.0 克(150 毫莫

耳)MMA，再去氣。然後在 85°C 下攪拌清澈溶液 6 小時。在高真空及 40 °C 下去除殘餘單體。轉化 11.6 克(77.0%)單體，並獲得無色固體。

$$M_n = 125300, M_w = 207000, PD = 1.7$$

苯乙烯(sty)/丙烯腈(AN)之無規嵌段共聚物

實施例 B29：使用 0.25%莫耳%化合物 410 聚合 Sty/AN (3 : 1)

在具有溫度計及磁性攪拌器之高壓釜中，混合 75 克(720 毫莫耳)苯乙烯及 25 克(471 毫莫耳)丙烯腈，並使用 500U/min 攪拌。在加入 1.6 克(3.0 毫莫耳)化合物 410 之後，在冰浴中冷卻均勻溶液，並使用氫氣去氣 30 分鐘。然後加熱溶液到 85°C，在 6 小時期間進行聚合。在冷卻到室溫之後，於甲醇中沉澱無規嵌段聚合物及在 40°C 真空烘箱中乾燥。獲得 42%轉化率且為白色固體的聚合物。

$$M_n = 21630, M_w = 28620, PD = 1.3$$

實施例 B30：使用 0.25%莫耳%化合物 410 聚合 Sty/AN (1 : 1)

在具有溫度計及磁性攪拌器之高壓釜中，混合 50 克(480 毫莫耳)苯乙烯及 50 克(942 毫莫耳)丙烯腈，並使用 500U/min 攪拌。在加入 1.9 克(3.5 毫莫耳)化合物 410 之後，在冰浴中冷卻均勻溶液，並使用氫氣去氣 30 分鐘。然後加熱溶液到 85°C，在 6 小時期間進行聚合。在冷卻到室溫之後，於甲醇中沉澱無規嵌段聚合物及在 40°C 真空烘箱中乾燥。獲得 31.1%轉化率且為白色固體的聚合物。

$$M_n = 15730 \quad M_w = 21920, \quad PD = 1.4$$

實施例 B31：使用 0.25% 莫耳 % 化合物 410 聚合 Sty/AN (1 : 3)

在具有溫度計及磁性攪拌器之高壓釜中，混合 25 克 (240 毫莫耳) 苯乙烯及 75 克 (1414 毫莫耳) 丙烯腈，並使用 500U/min 攪拌。在加入 2.2 克 (4.1 毫莫耳) 化合物 410 之後，在冰浴中冷卻均勻溶液，並使用氬氣去氣 30 分鐘。然後加熱溶液到 85°C，在 6 小時期間進行聚合。在冷卻到室溫之後，於甲醇中沉澱無規嵌段聚合物及在 40°C 真空烘箱中乾燥。獲得 17.1% 轉化率且為白色固體的聚合物。

$$M_n = 8730, \quad M_w = 11930, \quad PD = 1.4$$

實施例 B32：在 85°C 下使用苯乙烯再引發聚合物 B29

在具有塞子及磁性攪拌器之 100 毫升 Schlenck 燒瓶中，放入 1.25 克無規嵌段聚合物 B29 ($M_n = 21630$) 及 7.5 克 (72 毫莫耳) 苯乙烯，再去氣。然後在 85°C 下攪拌清澈溶液 6 小時。在高真空及 70 °C 下去除殘餘單體。轉化 1.11 克 (14.8%) 單體，並獲得無色固體。

$$M_n = 31120, \quad M_w = 43680, \quad PD = 1.4$$

實施例 B33：在 85°C 下使用 n-BuA 再引發聚合物 B30

在具有塞子及磁性攪拌器之 100 毫升 Schlenck 燒瓶中，放入 1.25 克無規嵌段聚合物 B30 ($M_n = 15730$) 及 7.5 克 (58.5 毫莫耳) n-BuA，再去氣。然後在 85°C 下攪拌清澈溶液 6 小時。在高真空及 40 °C 下去除殘餘單體。轉化 6.88 克 (91.8%) 單體，並獲得無色固體。

$$M_n = 207700, M_w = 441100, PD = 2.1$$

實施例 B34：在 85°C 下使用 MMA 再引發聚合物 B31

在具有塞子及磁性攪拌器之 100 毫升 Schlenck 燒瓶中，放入 0.51 克無規嵌段聚合物 B31 ($M_n = 8730$)及 3.0 克 (30 毫莫耳)MMA，再去氣。然後在 85°C 下攪拌清澈溶液 6 小時。在高真空及 40 °C 下去除殘餘單體。轉化 1.93 克 (64.3%)單體，並獲得無色固體。

$$M_n = 67350, M_w = 91580, PD = 1.4$$

伍、中文發明摘要：

本發明係關於一種開鏈烷氧基胺化合物，含有 a)至少一種烯鍵式不飽和單體及 b)至少一種開鏈烷氧基胺化合物之可聚合組成物。本發明之進一步觀點為一種聚合烯鍵式不飽和單體之方法，及使用開鏈烷氧基胺化合物於控制聚合反應。中間體 N-氧基衍生物，具有烯鍵式不飽和單體及自由基引發劑 $X\bullet$ 之 N-氧基衍生物的組成物，及彼等的製備方法及其於聚合反應上的應用均為本發明的主題。

陸、英文發明摘要：

The present invention relates to open chain alkoxyamine compounds, a polymerizable composition comprising a) at least one ethylenically unsaturated monomer and b) at least one open chain alkoxyamine compound. Further aspects of the present invention are a process for polymerizing ethylenically unsaturated monomers, and the use of ethylenically unsaturated monomers for controlled polymerization. The intermediate N-oxy derivatives, a composition of the N-oxy derivatives with ethylenically unsaturated monomers and a free radical initiator $X\bullet$, as well as a process and their use for polymerization are also subjects of the present invention.

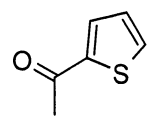
一個 O 原子或基 NR_{102} 打斷之 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烷基，其中 R_{102} 為氫， $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基或 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 芳基；

或 R_1 及 R_2 一起與彼等所連接之碳原子形成 $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 環烷基；或在式 Ia 中， R_3 及 R_4 一起與彼等所連接之碳原子形成 $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 環烷基；

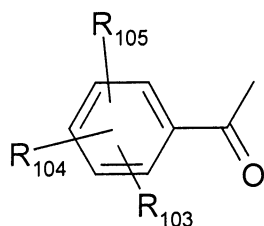
R_4 為 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 烷基；

R_5 及 R_6 各自獨立為 H， $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基， $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烯基，炔基， $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 環烷基或苯基；

R_7 及 R_8 各自獨立為 H， $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基， $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烯基， $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 環烷基或基 $-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基， $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基， $-\text{C}(\text{O})-\text{O}$ -苯基， $-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ ， $-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-(\text{C}_1\text{-C}_{18})$

烷基)， $-\text{C}(\text{S})-\text{S}-(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基， $-\text{SiR}_a\text{R}_b\text{R}_c$ ，其中

R_a ， R_b ， R_c 各自獨立為 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基，或 R_7 及 R_8 為下述基團



，其中 R_{103} ， R_{104} 及 R_{105} 各自獨立為 H

， $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基， $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷氧基， $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基硫基， $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1\text{-C}_8)$ 烷基， $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_6\text{-C}_{10})$ 芳基，硝基，氰基或鹵素；

R_9 ， R_{10} ， R_{11} ， R_{12} ， R_{13} 及 R_{14} 各自獨立為 H，OH， $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷氧基， $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基，SH， $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基硫基， $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1\text{-C}_8)$ 烷基， $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_6\text{-C}_{10})$ 芳基，硝基，氰基，鹵素或基 $\text{NR}_{106}\text{R}_{107}$ ，其中 R_{106} 及 R_{107} 各自獨立為氫， $\text{C}_1\text{-}$

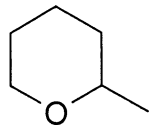
C_{18} 烷基或 C_6-C_{10} 芳基，或一起與彼等所連接之氮原子形成 5 或 6 員雜環；及

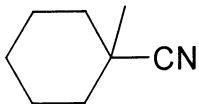
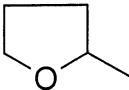
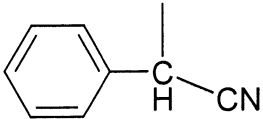
X 為選自由下述所組成之族群中：

$-CH_2-$ 芳基，烷基(C_1-C_{18}) $\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}$ -芳基， $-CH_2-CH_2-$ 芳基，

烷基(C_1-C_{18}) $\overset{\text{H}_3\text{C}}{\underset{|}{\text{C}}}$ -芳基， $(C_5-C_6 \text{ 環烷基})_2\text{CCN}$ ， $(C_1-C_{12}$ 烷基

$)_2\text{CCN}$ ， $-CH_2CH=CH_2$ ， (C_1-C_{12}) 烷基 $-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-(C_1-C_{12})$ 烷基， (C_1-C_{12}) 烷基 $-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-(C_6-C_{10})$ 芳基， (C_1-C_{12}) 烷基 $-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-R_{21}$ ， (C_1-C_{12}) 烷基 $-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})$ - 苯氧基， (C_1-C_{12}) 烷基 $-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-\text{N}$ -二 (C_1-C_{12}) 烷基， (C_1-C_{12}) 烷基 $-\text{CR}_{20}-\text{CO}-\text{NH}(C_1-C_{12})$ 烷基， (C_1-C_{12}) 烷基 $-\text{CR}_{20}-\text{CO}-\text{NH}_2$ ， $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ ， $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ， $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$ - 苯基，

$-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ ，3-環己烯基，3-環戊烯基，，

， 和 ，其中

R_{20} 為氫或 C_1-C_{12} 烷基；

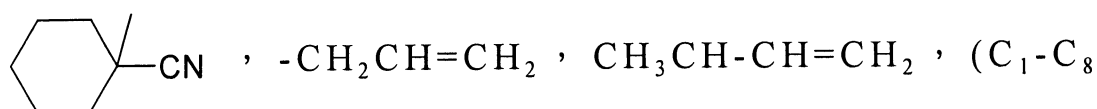
R_{21} 為 C_1-C_{18} 烷基或被至少一個 O 原子或基 NR_{102} 打斷之 C_2-C_{18} 烷基，其中 R_{102} 為氫， C_1-C_{18} 烷基或 C_6-C_{10} 芳基；

烷基為未經取代或經一或多個 $-\text{OH}$ ， $-\text{COOH}$ ， $-\text{O}(C_1-C_8 \text{ 烷基})$ ， $\text{NR}_{106}\text{R}_{107}$ 或 $-\text{COR}_{20}$ 取代，其中 R_{20} ， R_{106} 及 R_{107} 具有前述的意義；

芳基為未經取代或經 C_1-C_{12} 烷基，鹵素， C_1-C_{12} 烷氧基， C_1-C_{12} 烷基硫基， C_1-C_{12} 烷基羰基，縮水甘油基氧基，OH，SH， $-COOH$ 或 $-COO(C_1-C_{12})$ 烷基取代之苯基或萘基。

2、根據申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 X 為選自由下列所組成之族群中：

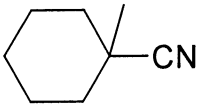
$-CH_2-$ 苯基， CH_3CH- 苯基， $(CH_3)_2C-$ 苯基， $(C_5-C_6$ 環烷基) $_2CCN$ ， $(CH_3)_2CCN$ ，



烷基) $CR_{20}-C(O)-$ 苯基， (C_1-C_8) 烷基 $-CR_{20}-C(O)-(C_1-C_8)$ 烷氧基， (C_1-C_8) 烷基 $-CR_{20}-C(O)-(C_1-C_8)$ 烷基， (C_1-C_8) 烷基 $-CR_{20}-C(O)-N-$ 二 (C_1-C_8) 烷基， (C_1-C_8) 烷基 $-CR_{20}-C(O)-NH(C_1-C_8)$ 烷基，及 (C_1-C_8) 烷基 $-CR_{20}-C(O)-NH_2$ ，其中

R_{20} 為氫或 (C_1-C_8) 烷基。

3、根據申請專利範圍第 2 項之化合物，其中 X 為選自由下列所組成之族群中：

$-CH_2-$ 苯基， CH_3CH- 苯基， $(CH_3)_2C-$ 苯基， $(C_5-C_6$ 環烷基) $_2CCN$ ， $(CH_3)_2CCN$ ， $-CH_2CH=CH_2$ ，

$CH_3CH-CH=CH_2$ ， $(C_1-C_4$ 烷基) $CR_{20}-C(O)-$ 苯基， (C_1-C_4) 烷基 $-CR_{20}-C(O)-(C_1-C_4)$ 烷氧基， (C_1-C_4) 烷基 $-CR_{20}-C(O)-(C_1-C_4)$ 烷基， (C_1-C_4) 烷基 $-CR_{20}-C(O)-N-$ 二 (C_1-C_4) 烷基， (C_1-C_4) 烷基 $-CR_{20}-C(O)-NH(C_1-C_4)$ 烷基，及 (C_1-C_4) 烷基 $-CR_{20}-$

$C(O)-NH_2$ ，其中

R_{20} 為氫或 (C_1-C_4) 烷基。

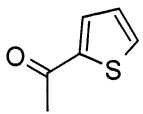
4、根據申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 Y 為 O，且其中在式 Ia 中， R_4 為 C_2-C_6 烷基或 R_3 及 R_4 與彼等所連接之碳原子形成 5 到 7 員環烷基環。

5、根據申請專利範圍第 1 項之化合物，其中

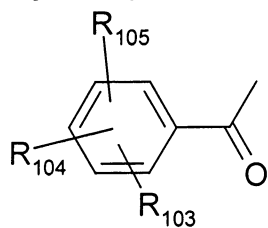
R_1 ， R_2 及 R_3 為 C_1-C_5 烷基；或在式 Ia 中， R_3 及 R_4 與彼等所連接之碳原子形成 C_5-C_6 環烷基；

R_4 為 C_2-C_6 烷基；

R_5 及 R_6 為 H；

R_7 及 R_8 各自獨立為 H， C_1-C_{18} 烷基，烯丙基，苄基， C_5-C_{12} 環烷基或基 $-C(O)-(C_1-C_{18})$ 烷基， $-C(O)-O-(C_1-C_{18})$ 烷基， $-C(O)-C(O)-OH$ ， $-C(S)-S-(C_1-C_{18})$ 烷基，， $-SiR_aR_bR_c$ ，其中 R_a ， R_b ， R_c 各自獨立為 C_1-C_{18} 烷基，或 R_7

及 R_8 為下述基之一



，其中 R_{103} ， R_{104} 及 R_{105}

各自獨立為 H， C_1-C_8 烷氧基， C_1-C_8 烷基硫基， $-O-C(O)-(C_1-C_8)$ 烷基，硝基，氰基，鹵素， C_1-C_8 烷基；

R_9 ， R_{10} 及 R_{11} 各自獨立為 H， C_1-C_8 烷氧基， C_1-C_8 烷基硫基， $-O-C(O)-(C_1-C_8)$ 烷基，硝基，氰基，鹵素或 C_1-C_8 烷基；及

X 係如申請專利範圍第 1 項所定義。

6、根據申請專利範圍第 1 項之化合物，其中該化合物

為式 Ib 或 Ic 化合物。

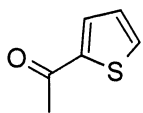
7、根據申請專利範圍第 1 項之式 Ib 化合物，其中

Y 為 O；

R_1 及 R_2 為 C_1 - C_5 烷基，或一起與彼等所連接之碳原子形成 C_5 - C_7 環烷基；

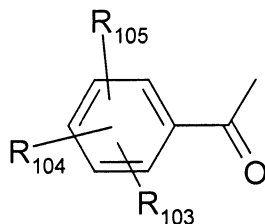
R_3 為甲基，乙基或丙基；

R_5 及 R_6 為 H；

R_7 及 R_8 各自獨立為 H， C_1 - C_{18} 烷基，烯丙基，苄基， C_5 - C_{12} 環烷基或基 $-C(O)-(C_1-C_{18})$ 烷基， $-C(O)-O-(C_1-C_{18})$ 烷基， $-C(O)-C(O)-OH$ ， $-C(S)-S-(C_1-C_{18})$ 烷基，，-

$SiR_aR_bR_c$ ，其中 R_a ， R_b ， R_c 各自獨立為 C_1 - C_{18} 烷基，或 R_7

及 R_8 為下述基



，其中 R_{103} ， R_{104} 及 R_{105} 各

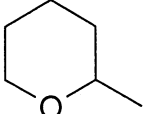
自獨立為 H， C_1 - C_8 烷氧基， C_1 - C_8 烷基硫基， $-O-C(O)-(C_1-C_8)$ 烷基，硝基，氰基，鹵素， C_1 - C_8 烷基；

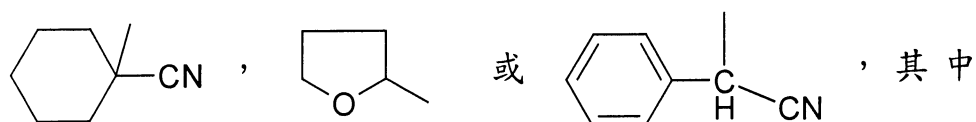
R_9 ， R_{10} 及 R_{11} 各自獨立為 H， C_1 - C_8 烷氧基， C_1 - C_8 烷基硫基， $-O-C(O)-(C_1-C_8)$ 烷基，硝基，氰基，鹵素或 C_1 - C_8 烷基；及

X 為選自由下列所組成之族群中：

$-CH_2-$ 芳基，烷基(C_1 - C_{18}) $\overset{H}{\underset{|}{C}}$ -芳基， $-CH_2-CH_2-$ 芳基，

烷基(C_1 - C_{18}) $\overset{H_3C}{\underset{|}{C}}$ -芳基， $(C_5-C_6 \text{ 環烷基})_2CCN$ ， $(C_1-C_{12}$ 烷基

)₂CCN, -CH₂CH=CH₂, (C₁-C₁₂)烷基-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₁₂)烷基, (C₁-C₁₂)烷基-CR₂₀-C(O)-(C₆-C₁₀)芳基, (C₁-C₁₂)烷基-CR₂₀-C(O)-O-R₂₁, (C₁-C₁₂)烷基-CR₂₀-C(O)-苯氧基, (C₁-C₁₂)烷基-CR₂₀-C(O)-N-二(C₁-C₁₂)烷基, (C₁-C₁₂)烷基-CR₂₀-CO-NH(C₁-C₁₂)烷基, (C₁-C₁₂)烷基-CR₂₀-CO-NH₂, -CH₂CH=CH-CH₃, -CH₂-C(CH₃)=CH₂, -CH₂-CH=CH-苯基, -CH₂-C≡CH, 3-環己烯基, 3-環戊烯基, ,



R₂₀ 為氫或 C₁-C₁₂ 烷基;

R₂₁ 為 C₁-C₁₈ 烷基, 或被至少一個 O 原子或基 NR₁₀₂ 打斷之 C₂-C₁₈ 烷基, 其中 R₁₀₂ 為氫, C₁-C₁₈ 烷基或 C₆-C₁₀ 芳基;

烷基為未經取代或經一或多個 -OH, -COOH, -O(C₁-C₈ 烷基), NR₁₀₆R₁₀₇ 或 -COR₂₀ 取代, 其中 R₂₀, R₁₀₆ 及 R₁₀₇ 具有前述的意義;

芳基為未經取代或經 C₁-C₁₂ 烷基, 鹵素, C₁-C₁₂ 烷氧基, C₁-C₁₂ 烷基羰基, 縮水甘油基氧基, OH, -COOH 或 -COO(C₁-C₁₂)烷基取代之苯基。

8、一種可聚合組成物, 其包括

a)至少一種烯鍵式不飽和單體或低聚物, 及

b)根據申請專利範圍第 1 項之式(Ia)、(Ib)或(Ic)化合物, 其中以單體或單體混合物為基礎, 根據申請專利範圍

第 1 項之式 (Ia)、(Ib) 或 (Ic) 化合物，其所存在之份量為 0.001 莫耳% 到 20 莫耳%。

9、一種製備低聚物、共低聚物、聚合物或共聚物(嵌段或無規)之方法，其係經由自由基聚合至少一種烯鍵式不飽和單體或低聚物，其包括在根據申請專利範圍第 1 項之式 (Ia)，(Ib) 或 (Ic) 引發劑化合物之存在下，並在能產生 O-X 鍵 (基 •X 為能引發聚合反應) 裂解以形成兩個自由基的條件下，共聚合單體或單體/低聚物。

10、根據申請專利範圍第 9 項之方法，其中 O-X 鍵的裂解是經由超音波處理、熱或曝於範圍在 γ 到微波的電磁輻射來產生。

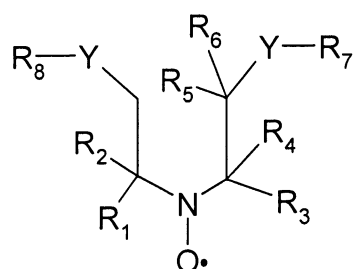
11、根據申請專利範圍第 10 項之方法，其中 O-X 鍵的裂解是經由加熱產生，並在 50°C 到 160°C 的溫度下發生。

12、根據申請專利範圍第 9 項之方法，其中化合物在基於單體或單體混合物下，所存在份量為 0.001 莫耳% 到 20 莫耳%。

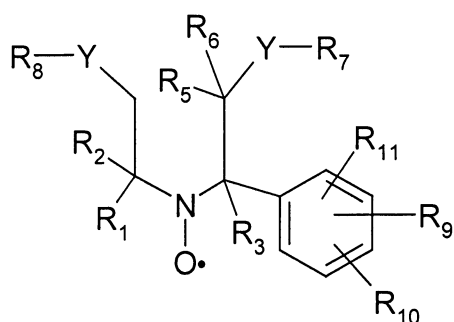
13、一種可聚合之組成物，其包括

a) 至少一種烯鍵式不飽和單體或低聚物，及

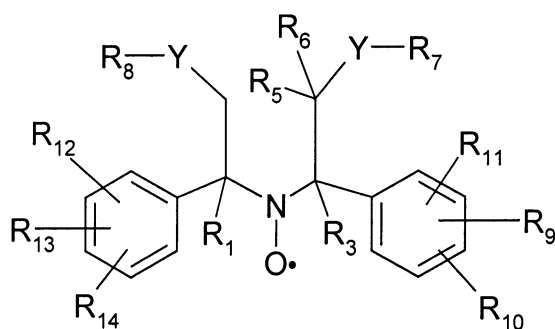
b) 根據式 (IIa)、(IIb) 或 (IIc) 之化合物



(IIa),



(IIb),



(IIc)

其中

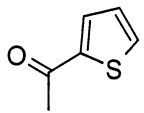
Y 為 O 或 NR_{101} ，及 R_{101} 為 H 或 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基，或 R_7 及 / 或 R_8 與 R_{101} 一起與彼等所連接之氮原子形成 5 或 6 員雜環；

R_1 ， R_2 及 R_3 各自獨立為經 OH 或基 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}_{102}$ 取代或未被取代之苄基， $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基， $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烯基；或被至少一個 O 原子或基 NR_{102} 打斷之 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烷基，其中 R_{102} 為氫， $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基或 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 芳基；

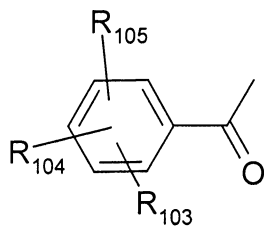
或 R_1 及 R_2 一起與彼等所連接之碳原子形成 $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 環烷基；或在式 Ia 中， R_3 及 R_4 一起與彼等所連接之碳原子形成 $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 環烷基；

R_4 為 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 烷基；

R_5 及 R_6 各自獨立為 H， $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基， $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烯基，苄基， $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 環烷基或苯基；

R_7 及 R_8 各自獨立為 H, C_1-C_{18} 烷基, C_2-C_{18} 烯基, C_5-C_{12} 環烷基或基 $-C(O)-(C_1-C_{18})$ 烷基, $-C(O)-O-(C_1-C_{18})$ 烷基, $-C(O)-O-$ 苯基, $-C(O)-C(O)-OH$, $-C(O)-C(O)-NH-(C_1-C_{18})$ 烷基), $-C(S)-S-(C_1-C_{18})$ 烷基, , $-SiR_aR_bR_c$, 其中

R_a , R_b , R_c 各自獨立為 C_1-C_{18} 烷基, 或 R_7 及 R_8 為下述基團



, 其中 R_{103} , R_{104} 及 R_{105} 各自獨立為 H

, C_1-C_8 烷基, C_1-C_8 烷氧基, C_1-C_8 烷基硫基, $-O-C(O)-(C_1-C_8)$ 烷基, $-O-C(O)-(C_6-C_{10})$ 芳基, 硝基, 氰基或鹵素;

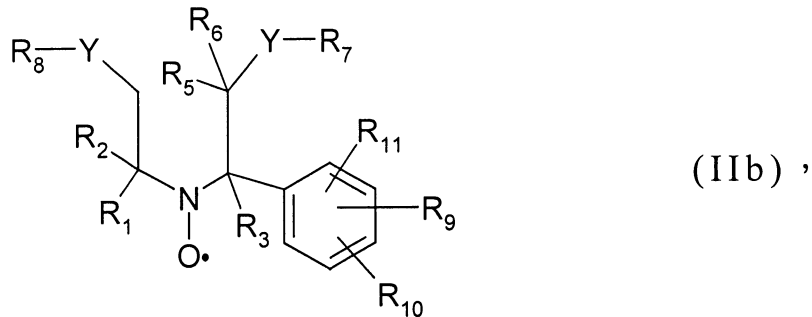
R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} 及 R_{14} 各自獨立為 H, OH, C_1-C_8 烷氧基, C_1-C_8 烷基, SH, C_1-C_8 烷基硫基, $-O-C(O)-(C_1-C_8)$ 烷基, $-O-C(O)-(C_6-C_{10})$ 芳基, 硝基, 氰基, 鹵素或基 $NR_{106}R_{107}$, 其中 R_{106} 及 R_{107} 各自獨立為氫, C_1-C_{18} 烷基或 C_6-C_{10} 芳基, 或一起與彼等所連接之氮原子形成 5 或 6 員雜環; 及

c) 能引發烯鍵式不飽和單體聚合的自由基來源, 其中以單體或單體混合物為基礎, 成份 b) 所存在之份量為 0.001 莫耳% 到 20 莫耳%, 且成份 c) 所存在之份量為 0.001 莫耳% 到 20 莫耳%。

14、一種製備低聚物、共低聚物、聚合物或共聚物(嵌段或無規)之方法, 其經由將至少一種烯鍵式不飽和單體/

低聚物自由基聚合，其包括使根據申請專利範圍第 13 項之組成物受到熱或光化輻射。

15、一種式 IIb 之化合物，



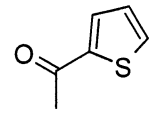
其中

Y 為 O 或 NR_{101} ，及 R_{101} 為 H 或 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基，或 R_7 與 R_{101} 一起與彼等所連接之氮原子形成 5 或 6 員雜環；

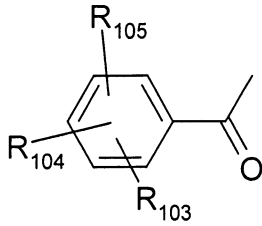
R_1 ， R_2 及 R_3 各自獨立為經 OH 或基 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}_{102}$ 取代或未被取代之苄基， $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基， $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烯基；或被至少一個 O 原子或基 NR_{102} 打斷之 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烷基，其中 R_{102} 為氫， $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基或 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 芳基；

或 R_1 及 R_2 一起與彼等所連接之碳原子形成 $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 環烷基；

R_5 及 R_6 各自獨立為 H， $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基， $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烯基，苄基， $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 環烷基或苯基；

R_7 及 R_8 各自獨立為 H， $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基， $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烯基， $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 環烷基或基 $-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基， $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基， $-\text{C}(\text{O})-\text{O}$ -苯基， $-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ ， $-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基)， $-\text{C}(\text{S})-\text{S}-(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基， $-\text{SiR}_a\text{R}_b\text{R}_c$ ，其中

R_a , R_b , R_c 各自獨立為 C_1 - C_{18} 烷基，或 R_7 及 R_8 為下述基團



，其中 R_{103} , R_{104} 及 R_{105} 各自獨立為 H

， C_1 - C_8 烷基， C_1 - C_8 烷氧基， C_1 - C_8 烷基硫基， $-O-C(O)-(C_1-C_8)$ 烷基， $-O-C(O)-(C_6-C_{10})$ 芳基，硝基，氰基或鹵素；

R_9 , R_{10} 及 R_{11} 各自獨立為 H, OH, C_1 - C_8 烷氧基， C_1 - C_8 烷基，SH, C_1 - C_8 烷基硫基， $-O-C(O)-(C_1-C_8)$ 烷基， $-O-C(O)-(C_6-C_{10})$ 芳基，硝基，氰基，鹵素或基 $NR_{106}R_{107}$ ，其中 R_{106} 及 R_{107} 各自獨立為氫， C_1 - C_{18} 烷基或 C_6 - C_{10} 芳基，或一起與彼等所連接之氮原子形成 5 或 6 員雜環。

16、根據申請專利範圍第 15 項之式 IIb 之化合物，其中

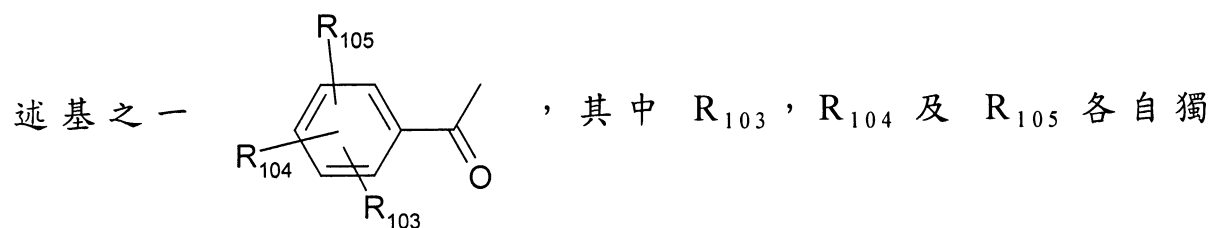
Y 為 O；

R_1 及 R_2 為 $-CH_3$ ，或一起與彼等所連接之碳原子形成 C_5 - C_7 環烷基；

R_3 為甲基，乙基或丙基；

R_5 及 R_6 為 H；

R_7 及 R_8 各自獨立為 H, C_1 - C_{18} 烷基，烯丙基，苄基， C_5 - C_{12} 環烷基或基 $-C(O)-(C_1-C_{18})$ 烷基， $-C(O)-O-(C_1-C_{18})$ 烷基， $-C(O)-C(O)-OH$ ， $-C(S)-S-(C_1-C_{18})$ 烷基， $-SiR_aR_bR_c$ ，其中 R_a , R_b , R_c 各自獨立為 C_1 - C_{18} 烷基，或 R_7 及 R_8 為下



立為 H， C_1-C_8 烷氧基， C_1-C_8 烷基硫基， $-O-C(O)-(C_1-C_8)$ 烷基，硝基，氰基，鹵素， C_1-C_8 烷基；及

R_9 ， R_{10} 及 R_{11} 各自獨立為 H， C_1-C_8 烷氧基， C_1-C_8 烷基硫基， $-O-C(O)-(C_1-C_8)$ 烷基，硝基，氰基，鹵素或 C_1-C_8 烷基。

17、一種根據申請專利範圍第 1 項之式 Ia、Ib 或 Ic 之化合物於聚合烯鍵式不飽和單體的應用。

18、一種根據申請專利範圍第 13 項之式 IIa、IIb 或 IIc 之化合物與自由基來源於聚合烯鍵式不飽和單體的應用。

19、一種根據申請專利範圍第 9 或 14 項之方法所獲得的聚合物或共聚物。

拾壹、圖式：

(無)

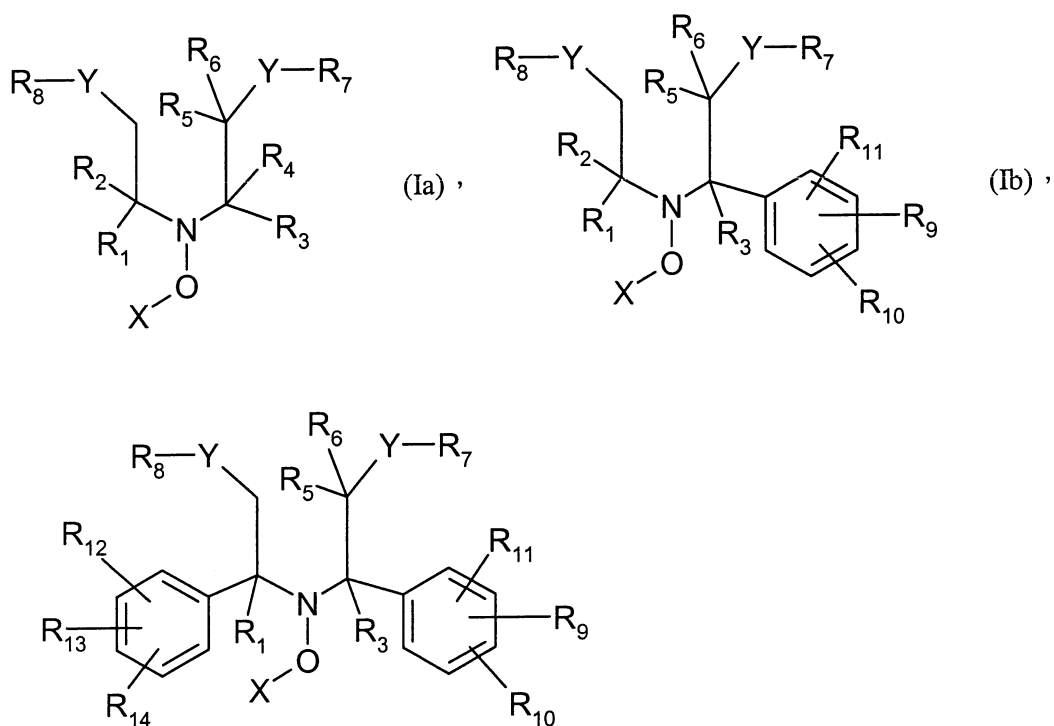
柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (無) 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

(無)

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：92104346

※ 申請日期：92.3.3

※IPC 分類：

C08A4/00, C09C239/20
C07D265/32, C07D265/34

壹、發明名稱：(中文/英文)

用以控制低溫自由基聚合的開鏈烷氧基胺及其對應之硝基氧
Open-Chain Alkoxyamines and their Corresponding Nitroxides
for Controlled Low Temperature Radical Polymerization

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

汽巴特用化學品控股公司 / Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.

代表人：(中文/英文)

1. 漢斯-培特.威特林 / WITTLIN, HANS-PETER

2. 沛卓 庫菲爾 / QUERFELD, PETRA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

瑞士，4057 巴賽爾城，克律貝街 141 號

Klybeckstrasse 141, 4057 Basel, SWITZERLAND

國 籍：(中文/英文) 瑞士 / SWITZERLAND

參、發明人：(共 4 人)**發明人 1**

姓 名：(中文/英文)

圖比厄斯·辛特曼 / HINTERMANN, Tobias

住居所地址：(中文/英文)

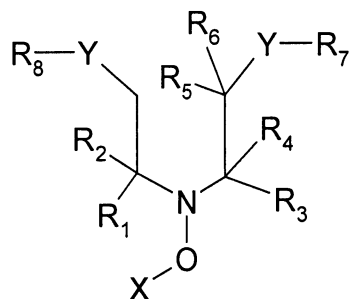
瑞士 4051 巴賽爾城 史丹內 1 沃爾街 67 號

Steinenvorstadt 67, 4051 Basel, Switzerland

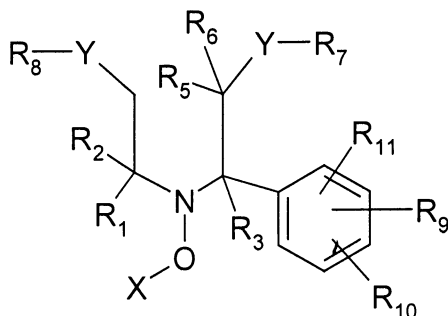
國 籍：(中文/英文) 瑞士 / SWITZERLAND

拾、申請專利範圍：

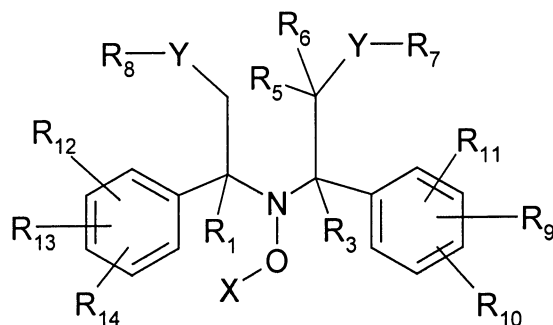
1、一種下式 Ia、Ib 或 Ic 之化合物，



(Ia) ,



(Ib) ,



(Ic)

其中

Y 為 O 或 NR_{101} ，及 R_{101} 為 H 或 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基，或 R_7 及 / 或 R_8 與 R_{101} 一起與彼等所連接之氮原子形成 5 或 6 員雜環；

R_1 ， R_2 及 R_3 各自獨立為經 OH 或基 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}_{102}$ 取代或未被取代之苄基， $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基， $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烯基；或被至少