

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-197092

(P2004-197092A)

(43) 公開日 平成16年7月15日 (2004.7.15)

(51) Int. Cl.⁷

C08F 4/28

F 1

C08F 4/28

テーマコード (参考)

4 J 0 1 5

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L 外国語出願 (全 41 頁)

(21) 出願番号 特願2003-414877 (P2003-414877)
(22) 出願日 平成15年12月12日 (2003.12.12)
(31) 優先権主張番号 02027694-5
(32) 優先日 平成14年12月13日 (2002.12.13)
(33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 591063187
バイエル アクチエンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国 レーフエルクーゼン (番地なし)
D-51368 Leverkusen,
Germany
(74) 代理人 100086405
弁理士 河宮 治
(74) 代理人 100100158
弁理士 鮫島 睦
(74) 代理人 100107180
弁理士 玄番 佐奈恵
(72) 発明者 クリストフ・デトランブルール
ベルギー4000リエージュ、リュ・オート42番

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二級アミンを用いるモノエチレン性不飽和モノマーの現場重合

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 制御された分子量、狭い分子量分布、高いモノマー転化率および制御された構造を有するホモポリマー、ランダムコポリマー及びブロックコポリマーのいずれかの新規な製造方法。

【解決手段】 ビニルモノマーをヒンダード二級アミン及び酸化剤の混合物の形成下、比較的低温で、短い反応時間で重合することにより、制御された分子量、狭い多分散性、高いモノマー転化率および制御された構造を有するポリマーを製造する。本発明では、重合前にフリーラジカル開始剤を加えることは不要である。また、モノマーを加える前に、二級アミンと酸化剤との予備的な反応も不要である。

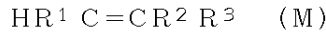
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(I)

a) 少なくとも一種の一般式 (M) のモノエチレン性不飽和モノマー:



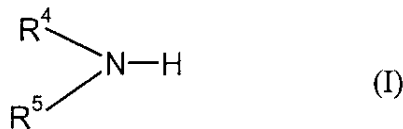
【ここで、

R¹、R² 及び R³ は、独立して、水素、C₁～C₂₀ のアルキル、C₁～C₂₀ のシクロアルキル、C₆～C₂₄ のアリール、ハロゲン、シアノ、C₁～C₂₀ のアルキルエステル、C₁～C₂₀ のシクロアルキルエステル、C₁～C₂₀ のアルキルアミド、C₁～C₂₀ のシクロアルキルアミド、C₆～C₂₄ のアリールエステル及び C₆～C₂₄ のアリールアミドから選択される基を示す。]

b) 少なくとも一種の酸化剤 (A) 及び

c) 少なくとも一種の一般式 (I) の二級アミン:

【化1】



【ここで、

R⁴ 及び R⁵ は、独立して、C₁～C₁₈ のアルキル、C₂～C₁₈ のアルケニル、C₂～C₁₈ のアルキニル、C₃～C₁₂ のシクロアルキル、C₃～C₁₂ のヘテロシクロアルキル、C₆～C₂₄ のアリール及び C₄～C₁₂ のアルカノールから成る群から選択される基であり、又は

R⁴ 及び R⁵ は、両者を結合している窒素原子と一体となって、酸素原子、硫黄原子もしくは窒素原子を含有する C₂～C₁₃ のヘテロシクロアルキル残基を形成し; 又は

R⁴ 及び R⁵ は、一体となって、多環式環状系の残基又は酸素原子、硫黄原子もしくは窒素原子を含有する多環式ヘテロ脂環式環状系の残基を形成し;

窒素原子に直接隣接する残基の炭素原子は、各々の場合、更に2もしくは3の有機置換基によって置換されている。]

から本質的に成る混合物を形成すること、並びに

(II)

0℃～220℃の範囲の重合温度に混合物を加熱すること

を含んで成るオリゴマー、コオリゴマー、ポリマー及びコポリマーから成る群から選択される重合した化合物の製造方法。

【請求項2】

R⁴ 及び R⁵ の各々は、独立して、C₁～C₁₈ のアルキル、C₂～C₁₈ のアルケニル、C₂～C₁₈ のアルキニル、C₃～C₁₂ のシクロアルキル、C₃～C₁₂ のヘテロシクロアルキル、C₆～C₂₄ のアリールから成る第一群から選択される第一の基を示し、その第一の基は、NO₂ 基、ハロゲン基、アミノ基、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、エステル基、ケトン基、C₁～C₄ アルコキシ基、C₁～C₄ アルキルチオ基、C₁～C₄ アルキルアミノ基から成る第二群から選択される第二の基によって置換されている請求項1記載の製造方法。

【請求項3】

残基の少なくとも一種は、コーティングの分野で既知の官能基と更に反応する又は架橋することができる官能基を含む請求項1記載の製造方法。

【請求項4】

混合物は、水、アルコール、エステル、エーテル、ケトン、アミド、スルホキシド、炭化水素及びハロゲン炭化水素から成る群から選択される溶媒を更に含む請求項1記載の製造方法。

【請求項5】

モノマー(M)がスチレン、置換されたスチレン、酢酸ビニル、アクリロニトリル、メチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート及び無水マレイン酸から成る群から選択される少なくとも一種のモノマーである請求項1記載の製造方法。

【請求項6】

酸化剤(A)は、過酢酸、過プロピオン酸、過酸化水素、過酸化水素/チタン含有触媒、過酸化ジベンゾイル、過酸化一硫酸カリウム($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$)、酸化銀及び酸化鉛(IV)から成る群から選択される酸化剤である請求項1記載の製造方法。

【請求項7】

重合温度は、50~180℃の間である請求項1記載の製造方法。

【請求項8】

重合温度は、70~150℃の間である請求項1記載の製造方法。

【請求項9】

工程(I)の温度は、0~100℃の間である請求項1記載の製造方法。

【請求項10】

工程(I)の温度は、0~50℃の間である請求項1記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、重合方法に関し、より特には、追加のフリーラジカル開始剤を必要としない重合方法に関する。

【0002】

本発明の要約

明確なホモポリマー、ランダムコポリマー及びブロックコポリマーのいずれかの製造方法を開示する。モノマー、ヒンダード二級アミン及び酸化剤の混合物を形成することが必要な本発明の製造方法は、追加のフリーラジカル開始剤が不要であることを特徴とする。

【背景技術】

【0003】

今日、特定の分子量、狭い分子量分布及び/もしくは十分に特定された末端基を有するホモポリマー、ランダムコポリマー及びブロックコポリマーに対する要求が、多くの産業で、継続的に増加している。これらの高分子の制御された構造は、それらに新規な特性をもたらし、得べき目的にぴったりの特性の概要(もしくはプロフィール: profile)を可能とする。例えば、エレクトロニクス、コンピュータサイエンス、通信、遺伝子工学、バイオテクノロジー及び材料科学等の分野の、多くの新しい技術は、制御されたポリマー構造を必要とする。

【0004】

多くのポリマーは、要求される条件がそれほどきびしくないために、即ち、溶媒として水を用いることができ、かなり幅広い温度範囲を使用することができ、幅広い範囲のモノマーを重合に利用できるために、フリーラジカル重合によって商業的に生産される。更に、ラジカル共重合は、ポリマーの特性を改質する多くの機会をもたらす。しかし、ラジカル種の中和は、不可逆な転移反応(もしくは移動反応)及び停止反応の原因となり、それらは、重合度、高分子性(polymolecularity)、末端官能性及び鎖構造を含む高分子構造の不十分な制御の原因となる。

【0005】

これに対し、制御されたラジカル重合(controlled radical polymerization: CRP)は、鎖の分子特性(M_n 、 M_w/M_n)及びそれらの高分子構造を精巧に制御するための強力な手段(もしくはツール)である。例えば、明確なブロックコポリマーをモノマーの

逐次的な付加によって合成することができ、また、末端官能基を有するポリマーを、開始剤(α -鎖末端)もしくは不活性化剤(もしくは停止剤: deactivating agent)(ω -鎖末端)を賢明に選択することによって、有効に製造することができる。

【0006】

現在検討されている全てのCRP系の中で、ニトロキシル媒介重合(nitroxyl-mediated polymerization: NMP)は、最も有効なものの一つである。この方法は、ニトロキシルラジカルによって、伝搬(もしくは成長)するラジカルを可逆的に捕獲して、休眠する鎖を形成することに基づく。この方法は、例えば、米国特許明細書 US-A 4,581,429 に開示されている。それにもかかわらず、このNMP法は、重合反応速度が遅いこと、適当なモノマーの範囲に限られること及び必要なニトロキシルラジカルのコストが高いことによる、短所を有する。

【0007】

極めて最近、これらのNMPの問題点のいくつかが解決された。重合速度の促進と重合すべきモノマー範囲の拡張の両者は、Hawker et al. (J. Am. Chem. Soc., 1999, 121, 3904) 及び例えば国際公開 W0-A 96/24620 に報告された。重合温度の低下は、Miura et al. (Macromolecules 2001, 34, 447) により、スピロ構造を有するニトロキシルラジカルを用いることによって、報告された。

【0008】

これらの改良されたNMP法は、新規なポリマー構造を得るための魅力的な方法を示しているが、それらは、容易に用いることができない、複雑なニトロキシルラジカル及び/もしくはアルコキシアミンを今まで通り必要とし、そのことは工業的プロセスのトータルコストを相当増加させる。その結果、幅広い範囲のモノマーを重合することができる、より簡単なNMP法が未だ必要とされている。

【0009】

国際公開 W0-A 99/03894 及び 米国特許明細書 US-A 6,262,206 は、ビニルモノマーのラジカル重合を制御するために、ニトロン及びニトロソ化合物の使用を開示する。ビニル化合物のラジカル重合にこれらの化合物を加えると、ラジカル開始剤もしくは成長する鎖とニトロンもしくはニトロソ化合物との反応によって、現場でニトロキシルラジカルが形成した。従って、重合は、NMP機構で制御された。

【0010】

現場NMP法によって制御されるビニルモノマーのフリーラジカル重合を促進するために、ニトロン及びニトロソ化合物を使用することは、例えば、D. F. Grishin et al., Polymer Science, Ser. A, 1999, 41(4), 401; D. F. Grishin et al., Polymer Science, Ser. B, 2000, 42(7-8), 189; D. F. Grishin et al., Russian Journal of Applied Chemistry 2001, 74(3), 494; D. F. Grishin et al., Mendeleev Commun. 1999, 250; D. F. Grishin et al., Russian Journal of Applied Chemistry 2001, 74(9), 1594 にも記載されている。

【0011】

更により最近、ニトロソ-tert-オクタンにより媒介されたスチレンの制御されたラジカル重合が、J. M. Catala et al., Macromolecules 2001, 34, 8654 によって報告された。

【0012】

ニトロソ化合物もしくはニトロンを用いるこれらの現場方法では、ニトロキシルラジカルの遅い合成を回避することができる。それにもかかわらず、これらの方法は、(特にニトロソ化合物の場合)有毒で有り得る予め形成した試薬を必要とし、それらの多くは、未だに容易に利用することができず、特別な方法を用いて合成しなければならない。

【0013】

米国特許明細書 US-A 6,320,007 及び日本国特許明細書 JP-A 08208714 は、反応器中で前駆物質から安定なニトロキシルラジカルが生成する現場NMP法を用いて、狭い分子量分布を有する熱可塑性ポリマーの製造を開示する。この重合プロセスは、二段階で行わ

れる：まず、ニトロキシラジカルは、前駆体（二級アミン）から生成し、次に、狭い分子量分布によって特徴付けられる熱可塑性ポリマーを生成するために、ビニルモノマーの重合にニトロキシラジカルを加える。二つの実施例において、酸化剤として、過酸化水素とタングステン酸ナトリウムとの混合物又はm-クロロ過安息香酸と組み合わせた2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン（TMP）を、ニトロキシラジカルの前駆体として使用する。これらの方法の欠点は、重合の前にニトロキシラジカルを生成する反応時間が長いことと、重合を開始するために（例えば、過安息香酸等の）フリーラジカル開始剤を使用することであり、このことは、重合の前にモノマー、開始剤及び必要なニトロキシラジカルとの間の予備的な反応を生じさせる。これは、この方法のコスト増加と関連する。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明の目的は、制御された分子量及び制御された分子構造を有するホモポリマー及びコポリマーを合成するための新規な経路を提供することである。そのような方法は、従来技術にみられた欠点を克服し、ビニルモノマーのフリーラジカル重合を制御し、簡単で高価ではない方法であるべきである。

【課題を解決するための手段】

【0015】

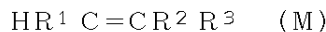
驚くべきことに、ビニルモノマーの重合を二級アミンと酸化剤の存在下で行うと、相当低い温度で、短い反応時間で、制御された分子量、狭い多分散性、高いモノマー転化率及び制御された構造を有する明確な（コ）ポリマーを製造するための方法を提供することができるが見出された。重合前にフリーラジカル開始剤を加えることは不要である。更に、モノマーを加える前に、二級アミンと酸化剤との間の予備的な反応は不要であり、生成物の予備的な反応をすることなく、重合媒体（又は重合混合物）を極めて素早く重合温度に加熱することができる。

【0016】

本発明の目的は、

(I)

a) 一般式 (M) :



【ここで、

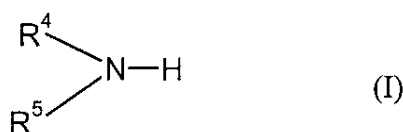
R¹、R² 及び R³ は、独立して、水素、C₁～C₂₀ のアルキル、C₁～C₂₀ のシクロアルキル、C₆～C₂₄ のアリアル、ハロゲン、シアノ、C₁～C₂₀ のアルキルエステル、C₁～C₂₀ のシクロアルキルエステル、C₁～C₂₀ のアルキルアミド、C₁～C₂₀ のシクロアルキルアミド、C₆～C₂₄ のアリアルエステル及び C₆～C₂₄ のアリアルアミドから成る群から選択される。]

を有する少なくとも一種のモノエチレン性不飽和モノマー、

b) 少なくとも一種の酸化剤 (A) 及び

c) 一般式 (I) :

【化1】



【ここで、

R⁴ 及び R⁵ は、独立して、C₁～C₁₈ のアルキル、C₂～C₁₈ のアルケニル、C₂～C₁₈ のアルキニル、C₃～C₁₂ のシクロアルキル、C₃～C₁₂ のヘテロシクロアルキル、C₆～C₂₄ のアリアル、（これらはNO₂、ハロゲン、アミノ、ヒドロキシ、シアノ、カルボキシ、エステル、ケトン、C₁～C₄ のアルコキシ、C₁～C₄ のア

ルキルチオ、 $C_1 \sim C_4$ のアルキルアミノで置換されていても置換されていなくてもどちらでもよい)、及び $C_4 \sim C_{12}$ のアルカノールから成る群から選択され、又は

R^4 及び R^5 は、場合により、両者を結合している中間の窒素原子と一体となって、酸素原子、硫黄原子もしくは窒素原子を含有する $C_2 \sim C_{13}$ のヘテロシクロアルキル残基を形成し；又は

R^4 及び R^5 は、一体となって、多環式環状系の残基又は酸素原子、硫黄原子もしくは窒素原子を含有する多環式ヘテロ脂環族式(複素脂環式: heterocycloaliphatic)環状系の残基を形成し；

窒素原子に直接隣接する R^4 及び R^5 残基の炭素原子は、各々の場合、更に2もしくは3の有機置換基によって置換されており、

場合により、残基 R^4 及び R^5 の少なくとも一つは、コーティング分野で既知の官能基と更に反応できるもしくは架橋できる官能基Yを含み、例えば、Yは水酸基、カルボキシレート、もしくはアミノ基である。Yは水酸基であることが好ましい。]

の少なくとも一種の二級アミン

を含む混合物を形成すること、並びに

(I I)

約 $0^\circ\text{C} \sim 220^\circ\text{C}$ の温度に混合物を加熱すること

を含んで成るオリゴマー、コオリゴマー、ポリマー又はブロックもしくはランダムコポリマーの製造方法である。

【0017】

本発明に適するモノエチレン性不飽和モノマー(M)には、例えば、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、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート及びイソブチルメタクリレート等のアクリル酸もしくはメタクリル酸のアルキルエステル；例えば、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、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート等のアクリル酸とメタクリル酸のヒドロシアルキルエステル；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アリルアルコール、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ホスホエチルメタクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルイミダゾール、ビニルアセテート、例えば、ブタジエン及びイソプレン等の共役ジエン、スチレン、スチレンスルホン酸塩、ビニルスルホン酸塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸塩及びアクリロイル(Acryloyl)が含まれる。適当なモノマーは、水溶性であっても、水不溶性であってもどちらでもよい。

【0018】

本発明において使用に適するコモノマーの例には、 $C_3 \sim C_6$ のエチレン性不飽和モノカルボン酸、そのアルカリ金属塩及びそのアンモニウム塩が含まれる。 $C_3 \sim C_6$ のエチレン性不飽和モノカルボン酸には、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ビニル酢酸及びアクリルオキシプロピオン酸が含まれる。アクリル酸とメタクリル酸が、好ましいモノエチレン性不飽和モノカルボン酸モノマーである。

【0019】

コモノマーとしても使用され得る $C_8 \sim C_{16}$ のエチレン性不飽和フェノール性化合物の例には、4-ヒドロキシスチレン、4-ヒドロキシ- α -メチルスチレン、2,6-ジ-tert-ブチル-4-ビニルフェノールが含まれる。

【0020】

本発明のコモノマーとして使用に適するその他の種類のカルボン酸モノマーは、 $C_4 \sim C_6$ のエチレン性不飽和ジカルボン酸、そのアルカリ金属塩及びそのアンモニウム塩、ジスルホン酸無水物である。その例には、マレイン酸、マレイン酸無水物、イタコン酸、メサコン酸、フマル酸及びシトラコン酸が含まれる。マレイン酸無水物及びイタコン酸が、好ましいモノエチレン性不飽和ジカルボン酸モノマーである。

【0021】

本発明の使用に適する酸モノマーは、それらの酸の形態であっても、酸のアルカリ金属塩の形態もしくはアンモニウム塩の形態であってもよい。

【0022】

好ましいモノマーは、(メタ)アクリル酸と $C_1 \sim C_{20}$ のアルコールとのエステル、アクリロニトリル、シアノアクリル酸と $C_1 \sim C_{20}$ のアルコールとのエステル、マレイン酸と $C_1 \sim C_6$ のアルコールとのジエステル、マレイン酸無水物、ビニルピリジン、ビニル(アルキルピロール)、ビニルオキサゾール、ビニルオキサゾリン、ビニルチアゾール、ビニルイミダゾール、ビニルピリミジン、ビニルケトン、共役ジエン、アクロレイン、スチレンもしくはスチレン誘導体(α -位に、 $C_1 \sim C_6$ のアルキル基もしくはハロゲンを含み、芳香環に3つまでの追加の置換基を含むもの)から成る群から選択される。

【0023】

特に好ましいモノマーは、スチレン、置換されたスチレン、酢酸ビニル、アクリロニトリル、メチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート及びマレイン酸無水物である。

【0024】

適当な酸化剤(A)は、二級アミンをニトロキシルラジカルに酸化するために当業者に既知の全ての酸化剤である。好ましい酸化剤は、例えば、過酢酸、過プロピオン酸、m-クロロ過安息香酸、ジメチルジオキシラン、過安息香酸等の過酸、例えば、過酸化一硫酸カリウム($2KHSO_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$ 、Oxone(登録商標)、DuPont Specialty Chemistry、米国)、過酸化水素、過酸化水素/タングステン酸ナトリウム、過酸化水素/例えば二酸化チタン及びチタニウムシリケート(欧州特許明細書EP-A 0 488 403第5頁)等のチタン含有触媒、過酸化ジベンゾイル、ホスホタングステン酸(phosphotungstic acid)等の過酸化物及び例えば、分子状の酸素及びオゾン等の酸化ガスである。

【0025】

酸化銀、酸化鉛(IV)及びタングステン酸ナトリウム等の金属酸化物も、使用することができ、場合により、他の酸化剤と組み合わせて使用することができる。種々の酸化剤の混合物も使用し得る。

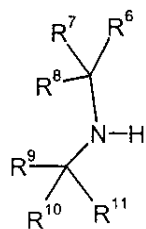
【0026】

過酢酸、過プロピオン酸、過酸化水素、過酸化水素/チタン含有触媒、過酸化一硫酸カリウム($2KHSO_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$: potassium peroxymonosulfate)、過酸化ジベンゾイル、酸化銀及び酸化鉛(IV)が、特に好ましい。

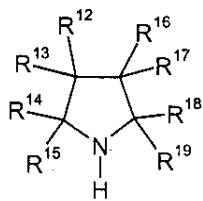
【0027】

一般式(I)の立体障害のある適当な二級アミン(suitable hindered secondary amine)は、下記式(II)~(VII)のものを含む:

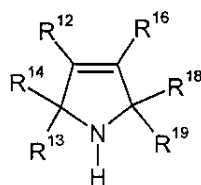
【化2】



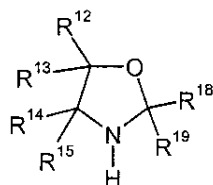
(II)



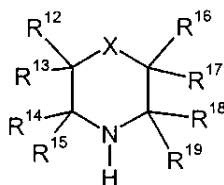
(III)



(IV)



(V)



(VI)

【ここで、

R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} は、相互に独立して、水素、ハロゲン又はシアノー、アミド、エーテル、エステル、チオエーテル、ケトン、アミド、カルボミル（又はカルバミル）、アミジンもしくはジアルキルホスホニル含有基から成る群から選択される基であり；又は

$R^6 \sim R^{19}$ は、各々独立して、 $C_1 \sim C_{18}$ のアルキル、 $C_2 \sim C_{18}$ のアルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ のアルキニル、 $C_3 \sim C_{12}$ のシクロアルキルもしくは $C_3 \sim C_{12}$ のヘテロシクロアルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ のアリール、（これらは、 NO_2 、ハロゲン、アミノ、ヒドロキシ、シアノ、カルボキシ、エステル、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ のアルキルチオ、 $C_1 \sim C_4$ のアルキルアミノによって置換されている、置換されていない、置換されていてもどちらでもよい）、から成る群から選択される基であり；又は

$R^6 \sim R^{19}$ は、それらを結合する中間炭素原子と一体となって、 $C_3 \sim C_{12}$ のシクロアルキル残基、 $C_4 \sim C_{12}$ のアルカノール残基又は酸素原子、硫黄原子もしくは窒素原子を含有する $C_2 \sim C_{13}$ のヘテロシクロアルキル残基を形成し；又は

$R^6 \sim R^{19}$ は、一体となって、多環式環状系の残基、もしくは酸素原子、硫黄原子もしくは窒素原子を含有する多環式ヘテロ脂環式環状系の残基を形成し；

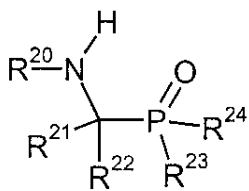
場合により、 $R^6 \sim R^{19}$ 残基の少なくとも一つは、コーティングの分野で既知の官能基と、更に反応することができるもしくは架橋することができる官能基Yを含み、Yは、例えば、水酸基、カルボキシレート基もしくはアミノ基であり、Yは、好ましくは水酸基であり、

Xは、メチレン、ケトン、エステル基もしくは酸素原子、又は炭化水素残基を示し、それらは、シアノ基、エステル基、水酸基、ニトロ基、エーテル基もしくはイミド基によって置換されていてもよい。]

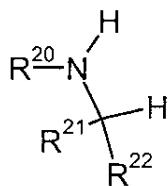
【0028】

他の適当な二級アミンは、下記の式(VII)及び(VIII)のものを含む：

【化3】



(VII)



(VIII)

【ここで、

R^{20} は、 $C_1 \sim C_{18}$ のアルキル、 $C_2 \sim C_{18}$ のアルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ のアルキニル、 $C_3 \sim C_{12}$ のシクロアルキルもしくは $C_3 \sim C_{12}$ のヘテロシクロアルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ のアリール、(これらは、 NO_2 、ハロゲン、アミノ、ヒドロキシ、シアノ、カルボキシ、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ のアルキルチオ、 $C_1 \sim C_4$ のアルキルアミノによって置換されていても、置換されていないでもどちらでもよい)、から成る群から選択される基であり；

R^{20} は、場合により、コーティングの分野で既知の官能基と更に反応することができるもしくは架橋することができる官能基Yを含み、Yは、例えば、水酸基、カルボキシレート基もしくはアミノ基であり、Yは、好ましくは水酸基であり、

R^{21} 及び R^{22} は、相互に独立して、水素、ハロゲン及びシアノー、アミド、エーテル、エステル、チオエーテル、ケトン、アミド、カルボミル(又はカルバミル)、アミジンもしくはアルキルホスホニル含有基から成る群から選択される基であり；好ましくは

R^{21} 及び R^{22} は、相互に独立して、 $C_1 \sim C_{18}$ のアルキル、 $C_2 \sim C_{18}$ のアルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ のアルキニル、 $C_3 \sim C_{12}$ のシクロアルキルもしくは $C_3 \sim C_{12}$ のヘテロシクロアルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ のアリール、(これらは、 NO_2 、ハロゲン、アミノ、ヒドロキシ、シアノ、カルボキシ、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ のアルキルチオ、 $C_1 \sim C_4$ のアルキルアミノによって置換されていても、置換されていないでもどちらでもよい)、から成る群から選択される基であり；又は

R^{21} 及び R^{22} は、場合により、それらを結合する炭素原子と一体となって、 $C_3 \sim C_{12}$ のシクロアルキル残基、 $C_4 \sim C_{12}$ のアルカノール残基又は酸素原子、硫黄原子もしくは窒素原子を含有する $C_2 \sim C_{13}$ のヘテロシクロアルキル残基を形成し；又は

R^{21} 及び R^{22} は、それらを結合する炭素原子と一体となって、多環式環状系の残基、もしくは酸素原子、硫黄原子もしくは窒素原子を含有する多環式ヘテロ脂環式系の残基を形成し；

R^{23} 及び R^{24} は、場合により、それらを結合する中間リン原子と一体となって、酸素原子、硫黄原子もしくは窒素原子を含有する $C_2 \sim C_{13}$ のヘテロシクロアルキル残基を形成し；

$R^{20} \sim R^{24}$ の残基の少なくとも一つは、場合により、コーティングの分野で既知の官能基と更に反応することができるもしくは架橋することができる官能基Yを含み；

R^{23} 及び R^{24} は、相互に独立して、 $C_1 \sim C_{18}$ のアルキル、 $C_2 \sim C_{18}$ のアルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ のアルキニル、 $C_3 \sim C_{12}$ のシクロアルキルもしくは $C_3 \sim C_{12}$ のヘテロシクロアルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ のアリール、(これらは、 NO_2 、ハロゲン、アミノ、ヒドロキシ、シアノ、カルボキシ、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ のアルキルチオ、 $C_1 \sim C_4$ のアルキルアミノもしくは $C_4 \sim C_{12}$ のアルカノールによって置換されていても、置換されていないでもどちらでもよい) から成る群から選択される基であり；又は

R^{23} 及び R^{24} は、中間リン原子と一体となって、 $C_3 \sim C_{12}$ のシクロアルキル残

基、 $C_4 \sim C_{12}$ のアルカノール残基もしくは酸素原子、硫黄原子もしくは窒素原子を含有する $C_2 \sim C_{13}$ のヘテロシクロアルキル残基を形成し；

$R^{23} \sim R^{24}$ の残基の少なくとも一つは、場合により、コーティングの分野で既知の官能基と更に反応することができるもしくは架橋することができる官能基Yを含み、Yは、例えば、水酸基、カルボキシレート基もしくはアミノ基であり、Yは、好ましくは水酸基である。]

【0029】

一般式 (I) の好ましい二級アミンは、tert-ブチルアミン；2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン；4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン；2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノン；2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニルアセテート；2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニルステアレート；2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニルベンゾエート；2, 6-ジメチル-2, 6-ジエチルピペリジン；ジエチル 1-(tert-ブチルアミノ)-2, 2-ジメチルプロピルホスホネート；ジプロピル 1-(tert-ブチルアミノ)-2, 2-ジメチルプロピルホスホネート；ジブチル 1-(tert-ブチルアミノ)-2, 2-ジメチルプロピルホスホネート；N-(tert-ブチル)-1-(ジエチルホスホリル)-2, 2-ジメチル-1-プロピルアミン；N-(tert-ブチル)-1-(ジプロピルホスホリル)-2, 2-ジメチル-1-プロピルアミン；N-(tert-ブチル)-2-メチル-1-フェニル-1-プロピルアミン；2, 2, 4, 6, 6-ペンタメチル-1, 2, 5, 6-テトラヒドロピリミジン；N-[(3E)-2, 2-ジフェニル-1, 2-ジヒドロ-3H-インドール-3-イリデン]-N-フェニルアミン；2, 6-ジエチル-2, 3, 6-トリメチル-4-ピペリジノン；2, 6-ジエチル-2, 3, 6-トリメチル-4-ピペリジノール；14-オキサ-7-アザジスピロ[5.1.5.2]ペンタデカン；2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-オキサゾリジン；2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジン；3-カルボキシ-2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジン；2, 5-ジフェニル-2, 5-ジメチルピロリジン；3-カルボキシ-2, 5-ジフェニル-2, 5-ジメチルピロリジン；1, 1, 3, 3-テトラエチルイソインドリン；1, 1, 3, 3-テトラメチルイソインドリン；1, 1, 3, 3-テトラプロピルイソインドリンである。

【0030】

一般式 (I) の特に好ましい二級アミンは、tert-ブチルアミン；2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン；4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン；2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノン；2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニルアセテート；ジエチル 1-(tert-ブチルアミノ)-2, 2-ジメチルプロピルホスホネート；ジプロピル 1-(tert-ブチルアミノ)-2, 2-ジメチルプロピルホスホネート；ジブチル 1-(tert-ブチルアミノ)-2, 2-ジメチルプロピルホスホネート；2, 6-ジエチル-2, 3, 6-トリメチル-4-ピペリジノン；2, 6-ジエチル-2, 3, 6-トリメチル-4-ピペリジノール；2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジン；1, 1, 3, 3-テトラメチルイソインドリンである。

【0031】

多官能価アミンも式 (I) の化合物として使用され得る。本明細書において、多官能価アミンは、一以上の二級アミノ基を有する化合物をいう。これらの性質は、プロセス（処理又は反応）の間に、ポリマーが低粘度であることが要求される場合に、特に推奨される。

【0032】

適当な多官能価アミンの例には、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン)セバケート；ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン)スクシネート；ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン)アジペート；ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン)フタレート；ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン)イソフタ

レート；ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン)テレフタレート；又はポリ(6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル)((2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)イミノ)-1, 6-ヘキサンジイル-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)イミノ)) (CHIMASSORB (登録商標) 944, Ciba Specialty Chemicals, D-Lamper theim) 等のポリメリック多官能価アミンが含まれる。

【0033】

本発明を実施する一つの方法では、第一段階にて、少なくとも一種の一般式(I)の二級アミン、少なくとも一種の酸化剤(A)及び少なくとも一種のビニルモノマー(M)と一緒に混合する。反応温度は、約-20℃～約150℃、好ましくは約0℃～約100℃、より好ましくは約0℃～約50℃の範囲であってよい。反応時間は、約1分間～72時間、好ましくは5分間～24時間、より好ましくは約15分間～約12時間の範囲であってよい。本発明の方法の第一段階は、空気中で又は窒素もしくはアルゴン等の不活性ガスの雰囲気で行うことができる。二級アミン及び酸化剤を、モノマーの重量を基準として、約30重量%～約0.01重量%、好ましくは約10重量%～約0.05重量%、より好ましくは約5重量%～約0.06重量%の範囲の量で入れてよい。

【0034】

本発明の方法の第二段階において、第一段階の混合物を、約0℃～約220℃、好ましくは約50℃～約180℃、より好ましくは約70℃～約150℃の範囲の温度で、加熱して重合を行う。本発明の第二段階は、通常、窒素もしくはアルゴン等の不活性ガスの雰囲気で行われる。反応時間は、約10分間～約72時間、好ましくは約30分間～約32時間、より好ましくは約1時間～約24時間の範囲であってよい。

【0035】

本発明を実施する他の方法では、少なくとも一種の一般式(I)の二級アミン、少なくとも一種の酸化剤(A)及び少なくとも一種のビニルモノマー(M)の混合物を、一段階で加熱する。温度範囲は、約0℃～約220℃、好ましくは約50℃～約180℃、より好ましくは約70℃～約150℃であってよい。重合は、一般的に、窒素もしくはアルゴン等の不活性ガスの雰囲気で行われる。反応時間は、約10分間～約72時間、好ましくは約30分間～約32時間、より好ましくは約1時間～約24時間の範囲であってよい。

【0036】

本発明の方法では、可能な限り、溶媒は、少量で用いることが好ましい。有機溶媒が必要な場合、適当な溶媒又は溶媒の混合物は、典型的には、ヘキサン、ヘプタン、シクロアルカン等の純粋なアルカン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の炭化水素、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸ヘキシル等のエステル、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル、メタノール、エタノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール、ケトン、アミド、スルホキシド及びそれらの混合物である。本発明の方法に、水を用いてもよい。

【0037】

用いられる重合のタイプは、バルク重合(もしくは塊状重合)、溶液重合、乳化重合、分散重合又は懸濁重合であってよく、バッチ式で、半バッチ式(semi-batchwise)で、また、連続式で行ってよい。

【0038】

場合により、重合を促進するために、重合の前に、又は重合工程の間に重合媒体(又は重合混合物)に添加剤を加えてよい。そのような添加剤は、当業者に既知であり、例えば、しょうのうスルホン酸、2-フルオロ-1-メチルピリジニウム p-トルエンスルホネート、無水酢酸等のアシル化剤(Tetrahedron 1997, 53(45), 15225)、グルコース、デキストロース(Macromolecules 1998, 31, 7559)、アスコルビン酸(Macromolecules 2001, 34, 6531)、米国特許明細書 US-A 6,288,186(第4欄、第8行～第24行)に記

載されたような長寿命ラジカル開始剤である。

【0039】

本発明に基づいて製造されるポリマーは、低い多分散性 (M_w/M_n) を示し、通常それは、2より低く、好ましくは1.5より低い。

【0040】

本発明の(コ)ポリマーは、 $500 \sim 2 \times 10^6$ 、好ましくは $2000 \sim 5 \times 10^5$ 、より好ましくは $2000 \sim 2.5 \times 10^5$ の数平均分子量を有し得る。

【0041】

ポリマー鎖の数平均分子量は、モノマーの転化率と伴に線形に増加し、これが入手すべき目的にぴったりのポリマーの分子量を可能とする。更に、ポリマーの分子量を、モノマーの量に対して、二級アミン及び/もしくは酸化剤の量を種々変えることで、制御することができる。高分子量のポリマーも生成できる。

【0042】

本発明の更なる長所は、(コ)ポリマーから重合していないモノマーを除去した後又は転化率がほぼ100%に達した後、第一段階で合成されたポリマーに、第一重合段階で使用されたビニルモノマーもしくはモノマー混合物と異なってよい新たなビニルモノマーもしくはモノマー混合物の一部を、単に加えることで、第二の重合段階を開始してよいことである。その後、第一重合段階で重合されたポリマー鎖によって、第二段階で加えられたビニルモノマー又はモノマー混合物の重合が開始され、もし第一重合段階で合成されたポリマー鎖が、一つの単一の成長する鎖末端を有する直鎖状の鎖から成る場合、例えばジブロックコポリマーが生成しえる。各ブロックの分子量と多分散性は、独立に、各重合段階の間、制御することができる。この段階は、数回繰り返してよく、その後、各ブロックについて制御された分子量及び分子量分布を有するマルチブロックコポリマーを提供することができる。

【0043】

得られたポリマーは、通常無色であり、多くの場合、更に精製することなく、コーティング、エラストマー、接着剤、プラスチック及び熱可塑性混合物(もしくはブレンド)の相溶剤(compatibilizer)の製造に使用され得る。

【0044】

以下の実施例によって、本発明を、より詳細に説明する。

【実施例】

【0045】

分子量は、ショーデックス(Shodex)RI74示差屈折計を用い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を使用して測定した。1ml/分の流速を用い、試料は、THFで作成した。ポリスチレン標準を、校正するために用いた。

【0046】

実施例1

2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンと過酢酸の存在下、追加のフリーラジカル開始剤を存在させない、スチレン/アクリロニトリルの重合

メカニカルスタラー、還流冷却器、温度計及びロートを備えた250mlの四つ口丸底フラスコに、1.455gの過酢酸(アルドリッチ、35重量%; 0.67×10^{-2} モル)を加えた。その後、0.955gの2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン(アルドリッチ、99%; 6.75×10^{-3} モル)、112.5gのスチレン(1.08モル)と37.5gのアクリロニトリル(0.707モル)を、ロートを介して素早く加えた。混合物を攪拌し、10分間アルゴンをバブルして脱気した。反応媒体(もしくは反応混合物)は、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl:TEMPO)が生成したために、ピンク色になった。室温で30分後、混合物を加熱して33時間還流した。反応フラスコから試料を、24時間後と33時間後に取り出し、70°Cで24時間減圧乾燥した。モノマーの転化率は重量分析により測定し、ポリマーの分子量はGPCを用いて測定した、GPCにより得られた結果を、第

1表に示した。

【0047】

【表1】

第1表 GPCの結果

時間 (時間)	転化率 (%)	M _n	M _w	M _w / M _n
24	37.2	17940	25790	1.43
33	65.7	26660	37530	1.40

【0048】

モノマーの転化に伴いポリマーの分子量が増加することと多分散性が狭いことは、制御された方法を満足する(又は制御された方法に該当する)。

【0049】

比較例A

2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンと過酢酸の存在下、フリーラジカル開始剤(過酸化ベンゾイル、BPO)を存在させる、スチレン/アクリロニトリルの重合

メカニカルスタラー、還流冷却器、温度計及びロートを備えた250mlの四つ口丸底フラスコに1.455gの過酢酸(アルドリッチ、35重量%; 0.67×10^{-2} モル)を加えた。その後、0.955gの2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン(アルドリッチ、99%; 6.75×10^{-3} モル)、1.367gのBPO(5.68×10^{-3} モル)、112.5gのスチレン(1.08モル)と37.5gのアクリロニトリル(0.707モル)を、ロートを介して素早く加えた。混合物を攪拌し、10分間アルゴンをバブルして脱気した。反応媒体は、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル(TEMPO)が生成したために、ピンク色になった。室温で30分後、混合物を加熱して1時間還流した。室温に冷却後、ポリマーをクロロホルムに溶解し、アルミニウムの袋に移し、空中で一夜乾燥し、その後70°Cで24時間減圧乾燥した。モノマーの転化率は重量分析により測定し、ポリマーの分子量はGPCを用いて測定した、GPCにより得られた結果を、第2表に示した。

【0050】

【表2】

第2表 GPCの結果

時間 (時間)	転化率 (%)	M _n	M _w	M _w / M _n
1	77.1	32450	62150	1.91

【0051】

BPOが存在する場合、常套の制御されていない重合方法で予想されるように、重合は極めて迅速に進み(1時間後にモノマーの転化率は77%である)、多分散性は極めて幅広い($M_w/M_n=1.91$)。更に、重合は、発熱を伴い、大規模な製造では、危険になり得る。

【0052】

実施例2

2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンとm-クロロ過安息香酸(mCPBA)の存在下、追加の開始剤を存在させない、本発明に基づくワンポットプロセスによるスチレンの重合

メカニカルスタラー、還流冷却器、温度計及びロートを備えた250mlの四つ口丸底フラスコに、4.684gのmCPBA(Acros Organics、70~75重量%; $1.9 \times$

10⁻²モル)を加えた。その後、1.342gの2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン(アルドリッチ、99%; 9.5×10⁻³モル)と93.6gのスチレン(0.899モル)を、ロートを用いて素早く加えた。混合物を攪拌し、10分間アルゴンをバブルして脱気した。反応は、わずかに発熱を伴い(5~8℃)、反応混合物は、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシド(TEMPO)が生成したために、オレンジ-ピンク色になった。室温で5時間後、混合物を123℃で44時間加熱した。反応フラスコから試料を、10時間後、20時間後、44時間後に取り出し、70℃で24時間減圧乾燥した。モノマーの転化率は重量分析により測定し、ポリマーの分子量はGPCを用いて測定した、GPCにより得られた結果を、第4表に示した。

【0053】

【表3】

第4表 GPCの結果

時間 (時間)	転化率 (%)	M _n	M _w	M _w / M _n
10	10.3	1770	2240	1.26
20	46.0	7680	9870	1.28
44	85.0	11060	16010	1.44

【0054】

モノマーの転化に伴い分子量が増加することと多分散性が狭いことは、制御された方法を満足する。

【0055】

比較例B

2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンとm-クロロ過安息香酸(mCPBA)の存在下、スチレンの重合

a) 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、m-クロロ過安息香酸(mCPBA)と過酸化ベンゾイル(BPO)の存在下、スチレンの重合

米国特許明細書 US-A 6,320,007 の実施例1は、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、m-クロロ過安息香酸(mCPBA)と過酸化ベンゾイル(BPO)の存在下、三段階のプロセスの、スチレンの重合を開示する:

2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンとmCPBAとの5時間の反応で、対応するニトロキシラジカル(TEMPO)を生成し;

スチレン、BPOとTEMPO(第一段階で生成)の混合物を95℃で3.5時間反応させる。この間、ポリマーは生成しない;

重合温度を123℃に上げることで、制御された重合を生じさせる。

【0056】

モノマーの転化率に伴い分子量が線形に増加することと多分散性が狭いことによって示されるように、重合は制御された。

【0057】

b) 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、m-クロロ過安息香酸(mCPBA)と過酸化ベンゾイル(BPO)の存在下、ワンポットプロセスによるスチレンの重合

メカニカルスタラー、還流冷却器、温度計及びロートを備えた250mlの四つ口丸底フラスコに4.684gのmCPBA(Acros Organics、70~75重量%; 1.9×10⁻²モル)を加えた。その後、1.342gの2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン(アルドリッチ、99%; 9.5×10⁻³モル)、1.925gのBPO(8×10⁻³モル)と93.6gのスチレン(0.899モル)を、ロートを用いて素早く加えた。混合物を攪拌し、10分間アルゴンをバブルして脱気した。反応は、わずかに発熱を伴い(5~8℃)、反応混合物は、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシド(TEMPO)が生成したために、素早くオレンジ-ピンク色になった。室温で5時間

後、混合物を95℃で3.5時間加熱した。この間、分析(GPC及びモノマーの転化率)するために、試料を反応フラスコから取り出した。重合媒体は、123℃に加熱し、重合を10時間後に終了した。ポリマーは、70℃で24時間減圧乾燥した。モノマーの転化率は重量分析により測定し、ポリマーの分子量はGPCを用いて測定した、GPCにより得られた結果を、第3表に示した。

【0058】

【表4】

第3表 GPCの結果

温度 (℃)	時間 (時間)	転化率 (%)	Mn	Mw	Mw / Mn
95	3.5	60.2	11920	41800	3.50
123	10	97.7	13010	21400	1.64

【0059】

米国特許明細書 US-A 6,320,007 の例1を、ワンポットプロセスに変換した(全ての試薬をプロセスの最初に加えた)場合、モノマーの転化に伴う分子量と多分散性の向上は認められなかった。更に、反応混合物を95℃に加熱した時に、制御されていない重合が既に生じていた。

【0060】

実施例3

2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリドンと過酢酸の存在下、スチレンとn-ブチルアクリレートとの共重合

メカニカルスタラー、還流冷却器、温度計及びロートを備えた250mlの四つ口丸底フラスコに、0.7275gの過酢酸(アルドリッチ、35重量%; 3.35×10^{-3} モル)を加えた。その後、0.5239gの2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリドン(アルドリッチ、95%; 3.37×10^{-3} モル)、75gのスチレン(0.72モル)と75gのn-ブチルアクリレートの混合物を、ロートを用いて素早く加えた。混合物を、水浴を用いて室温で攪拌し、10分間アルゴンをバブルして脱気した。室温で30分後、混合物を110℃で1時間、更に、140℃で加熱した。反応フラスコから試料を、4時間後、6時間後に取り出して分析した。残留モノマーを除去した後、ポリマーを70℃で24時間減圧乾燥した。

2時間後: Mn=29300; Mw/Mn=1.80; 収率=18%

6時間後: Mn=42000; Mw/Mn=1.97; 収率=48%

【0061】

モノマーの転化に伴うポリマーの分子量の増加は、制御されたプロセスであることを示している。

【0062】

本発明を説明することを目的として、詳細に本発明を説明したが、そのような詳細な説明は、単にその目的のためであり、特許請求の範囲によって制限され得ることを除いて、本発明の精神と範囲から離れることなく、当業者であれば変更することができるが理解されるべきである。

- (72)発明者 トーマス・グロス
ドイツ連邦共和国4 2 4 8 9 ヴェルフラート、ホルンダーヴェーク1 2 番
- (72)発明者 ロルフ・フォルカー・マイヤー
ドイツ連邦共和国5 3 8 0 4 ムーフ、ハイネンブッシュ6 番
- Fターム(参考) 4J015 CA02 CA03 CA04 CA07 CA15 EA04

IN-SITU POLYMERIZATION OF MONOETHYLENICALLY UNSATURATED MONOMERS WITH SECONDARY AMINES

FIELD OF THE INVENTION

The present invention relates to a polymerization process and more particularly to a process entailing no additional free-radical initiator.

SUMMARY OF THE INVENTION

A process for the preparation of any of well-defined homopolymers, random and block copolymers is disclosed. The process that entails forming a mixture of monomers, a hindered secondary amine and an oxidizing agent is characterized in the absence of any additional free-radical initiator.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Today, the demand for homopolymers, random copolymers and block copolymers of a specific molecular weight, narrow molecular weight distribution and/or well-defined end groups has continuously increased in a number of industries. The controlled structure of these macromolecules provides them with novel properties and allows a tailor-made property profile to be obtained. Many new technologies require controlled polymer structures such as for instance in the fields of electronics, computer science, communications, genetic engineering, biotechnology and materials science.

Many polymers are commercially produced by free radical polymerization due to the far less demanding conditions, i.e. the possible use of water as solvent, the far broader temperature range which can be employed as well as the broader range of monomers which can be polymerized. Moreover, radical copolymerization offers many opportunities for modifying the polymer properties. The neutrality of the radical species is however responsible for irreversible transfer and termination reactions, which are responsible for the poor control of the macromolecular

structures including degree of polymerization, polymolecularity, end functionality and chain architecture.

On the other hand, controlled radical polymerization (CRP) is a powerful tool for controlling finely the molecular characteristics of the chains (M_n , M_w/M_n) and their macromolecular architecture. For example, well-defined block copolymers can be synthesized by the sequential addition of comonomers and polymers with terminal functional groups can be made available by the judicious choice of either the initiator (α -chain-end) or the deactivating agent (ω -chain-end).

Of all the CRP systems presently under investigation, nitroxyl-mediated polymerization (NMP) is one of the most efficient. This process is based on the reversible capture of the propagating radicals by nitroxyl radicals to form dormant chains. This approach is for example disclosed in US-A 4,581,429. Nevertheless, this NMP process is handicapped by slow polymerization kinetics, a limited range of suitable monomers and the high cost of the required nitroxyl radicals.

Quite recently, some of these NMP problems have been solved. Both the acceleration of the rate of polymerization and the broadening of the range of monomers to be polymerized have been reported by Hawker et al. (*J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 3904) and for example in WO-A 96/24620. Reduced polymerization temperatures have been reported by Miura et al. (*Macromolecules* 2001, 34, 447) by using nitroxyl radicals with spiro structures.

Although these improved NMP processes represent attractive methods for obtaining new polymer structures, they still require the use of not readily available and complicated nitroxyl radicals and/or alkoxyamines, which considerably increase the total cost of a technical process. Consequently, there is still a need for more simple NMP processes able for polymerizing a broad range of monomers.

WO-A 99/03894 and US-A 6,262,206 disclose the use of nitrones and nitroso compounds to control the radical polymerization of vinyl monomers. When these compounds were added to the radical polymerization of vinyl monomers, nitroxyl radicals were formed in-situ by reaction of the initiating radicals or propagating chains with the nitrones or nitroso compounds. The polymerization was thus controlled by an NMP mechanism.

The use of nitrones and nitroso compounds for promoting the free radical polymerization of vinyl monomers controlled by an in situ NMP process has also been reported for example by D. F. Grishin et al., *Polymer Science, Ser. A*, 1999, 41(4), 401; D. F. Grishin et al, *Polymer Science, Ser. B*. 2000 42(7-8), 189; D. F. Grishin et al., *Russian Journal of Applied Chemistry* 2001, 74(3), 494; D.F. Grishin et al. *Mendeleev Commun.* 1999, 250; D. F. Grishin et al., *Russian Journal of Applied Chemistry* 2001, 74(9), 1594.

More recently, the controlled radical polymerization of styrene mediated by nitroso-tert-octane was reported by J.M. Catala et al., *Macromolecules* 2001, 34, 8654.

These in-situ processes using nitroso compounds or nitrones allow the avoidance of the tedious synthesis of the nitroxyl radicals. Nevertheless, these methods require the use of preformed reagents which may be toxic (especially in case of nitroso compounds), and most of them are still not readily available and have to be synthesized by special methods.

US-A 6,320,007 and JP-A 08208714 describe the manufacture of thermoplastic polymers having narrow molecular weight distribution using an in situ NMP process, in which the stable nitroxyl radical is formed from a precursor substance in a reactor. The polymerization process occurs in two steps: firstly the nitroxyl radicals are formed from the precursor (secondary amine) and secondly, the

nitroxyl radical is added to the polymerization of the vinyl monomer in order to form a thermoplastic polymer characterized by a narrow molecular weight distribution. In the two examples, 2,2,6,6-tetramethylpiperidine (TMP) is used as precursor for the nitroxyl radical, when combined with m-chloroperbenzoic acid or a mixture of hydrogen peroxide and sodium tungstate as the oxidizing agent. Drawbacks of these processes are the long reaction times to form the nitroxyl radical prior to polymerization and the use of free-radical initiators (such as benzoyl peroxide for instance) to initiate the polymerization, which makes a preliminary reaction between the monomer, the initiator and the nitroxyl radical necessary before polymerization. This is associated with an increase in the cost of the process.

The object of the present invention was to provide a new pathway for the synthesis of homo- and copolymers of controlled molecular weight and controlled molecular structure. Such a process should be a simple and inexpensive method of controlling the free-radical polymerization of vinyl monomers that overcomes the drawbacks encountered in the prior art.

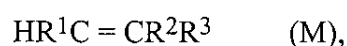
DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

Surprisingly, it has now been found that it is possible to provide a process for the preparation of well-defined (co)polymers of controlled molecular weight, narrow polydispersity, high monomer conversion and controlled architecture, at relatively low temperatures and with short reaction times, if the polymerization of vinyl monomers is carried out in the presence of a secondary amine and an oxidizing agent. The addition of a free radical initiator before polymerization is unnecessary. Moreover, no preliminary reaction between the secondary amine and the oxidizing agent is required prior to the addition of the monomer(s), and the polymerization medium can be quite rapidly heated at the polymerization temperature without any preliminary reaction of the products.

The object of the present invention is a process for producing of oligomers, cooligomers, polymers or block or random copolymers comprising

(I) forming a mixture that includes

a) at least one monoethylenically unsaturated monomer of the general formula (M),

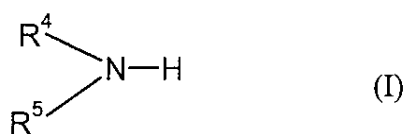


wherein

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ are independently selected from the group consisting of hydrogen, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -cycloalkyl, $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ -aryl, halogen, cyano, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -alkylester, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -cycloalkylester, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -alkylamide, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -cycloalkylamide, $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ -arylester or $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ -arylamide,

b) at least one oxidizing agent (A) and

c) at least one secondary amine of the general formula (I),



wherein

R^4 and R^5 are independently selected from the group consisting of $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -alkyl, $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ -alkenyl, $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ -alkynyl, $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ -cycloalkyl or $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ -heterocycloalkyl, $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ -aryl, which are unsubstituted or substituted by NO_2 , halogen, amino, hydroxy, cyano, carboxy, ester,

ketone, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-alkylthio, C₁-C₄-alkyl-amino; and C₄-C₁₂-alkanol; or

R⁴ and R⁵ optionally form, together with the intermediate nitrogen atom linking them a C₂-C₁₃-heterocycloalkyl residue containing oxygen, sulfur or nitrogen atoms; or

R⁴ and R⁵ together form a residue of a polycyclic ring system or a polycyclic heterocycloaliphatic ring system containing oxygen, sulfur or nitrogen atoms;

wherein the carbon atom of the R⁴ and R⁵ radicals directly adjacent to the nitrogen atom is in each case substituted by 2 or 3 further organic substituents;

wherein optionally at least one of the residues R⁴ and R⁵ contain a functional group Y which is capable of further reacting or crosslinking with functional groups known in the coatings field, and is for example hydroxyl, carboxylate, or amino groups. Preferably Y is a hydroxyl group.

(II) heating the mixture to a temperature of about 0 to 220°C.

Monoethylenically unsaturated monomers (M) suitable for the present invention include the alkyl esters of acrylic or methacrylic acids, such as methyl acrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, butyl methacrylate and isobutyl methacrylate; the hydroxyalkyl esters of acrylic or methacrylic acids, such as hydroxyethyl acrylate, hydroxypropyl acrylate, hydroxyethyl methacrylate and hydroxypropyl methacrylate; acrylamide, methacrylamide, N-tertiary butylacrylamide, N-methylacrylamide, N,N-

dimethylacrylamide; acrylonitrile, methacrylonitrile, allyl alcohol, dimethylaminoethyl acrylate, dimethylaminoethyl methacrylate, phosphoethyl methacrylate, N-vinylpyrrolidone, N-vinylformamide, N-vinylimidazole, vinyl acetate, conjugated dienes such as butadiene or isoprene, styrene, styrenesulfonic acid salts, vinylsulfonic acid salts and 2-acrylamido-2-methylpropane-sulfonic acid salts and acryloyl. Suitable monomers may be water-soluble or water-insoluble.

Examples of comonomers suitable for use in the present invention are C₃-C₆-ethylenically unsaturated monocarboxylic acids as well as the alkali metal salts and ammonium salts thereof. The C₃-C₆-ethylenically unsaturated monocarboxylic acids include acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, vinylacetic acid and acryloxypropionic acid. Acrylic acid and methacrylic acid are the preferred monoethylenically unsaturated monocarboxylic acid monomers.

Examples of C₈-C₁₆-ethylenically unsaturated phenolic compounds which may also be used as comonomers are 4-hydroxystyrene, 4-hydroxy, α -methyl styrene, 2,6-ditert-butyl and 4-vinyl phenol.

Another class of carboxylic acid monomers suitable for use as comonomers in this invention are C₄-C₆-ethylenically unsaturated dicarboxylic acids and the alkali metal and ammonium salts thereof as well as the anhydrides of cis-dicarboxylic acids. Examples include maleic acid, maleic anhydride, itaconic acid, mesaconic acid, fumaric acid and citraconic acid. Maleic anhydride and itaconic acid are the preferred monoethylenically unsaturated dicarboxylic acid monomers.

The acid monomers suitable for use in the present invention may be in the form of their acids or in the form of the alkali metal salts or ammonium salts of the acid.

Preferred comonomers are selected from the group consisting of (meth)acrylic acid esters of C₁-C₂₀-alcohols, acrylonitrile, cyanoacrylic acid esters of C₁-C₂₀-

alcohols, maleic acid diesters of C₁-C₆-alcohols, maleic anhydride, vinylpyridines, vinyl(alkylpyrroles), vinyloxazoles, vinyloxazolines, vinylthiazoles, vinylimidazoles, vinylpyrimidines, vinyl ketones, conjugated dienes, acrolein, styrene or styrene derivatives which contain a C₁-C₆-alkyl radical or halogen in the α -position and contain up to 3 additional substituents on the aromatic ring.

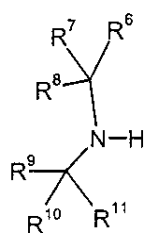
Particularly preferred monomers are styrene, substituted styrene, vinyl acetate, acrylonitrile, methyl acrylate, butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate and maleic anhydride.

Suitable oxidizing agents (A) are all oxidizing agents known in the art for the oxidation of secondary amines into nitroxyl radicals. Preferred oxidizing agents are peracids such as peracetic acid, perpropionic acid, m-chloro-perbenzoic acid, dimethyldioxirane, perbenzoic acid, or peroxides such as potassium peroxymonosulfate (2 KHSO₅•KHSO₄•K₂SO₄, Oxone[®], DuPont Specialty Chemistry, USA), hydrogen peroxide, hydrogen peroxide/sodium tungstate, hydrogen peroxides/titanium containing catalysts, such as for example titanium dioxide and titanium silicalites (EP-A 0 488 403, page 5), dibenzoyl peroxide phosphotungstic acid and oxidizing gases such as molecular oxygen or ozone.

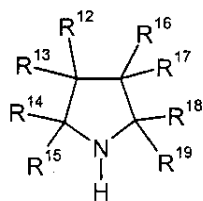
Metal oxides such as silver oxide, lead (IV) oxide and sodium tungstate may also be used, optionally in combination with another oxidizing agent. A mixture of various oxidizing agents may also be used.

Particularly preferred are peracetic acid, perpropionic acid, hydrogen peroxide, hydrogen peroxide/titanium containing catalysts, potassium peroxymonosulfate (2 KHSO₅•KHSO₄•K₂SO₄), dibenzoyl peroxide, silver oxide and lead (IV) oxide.

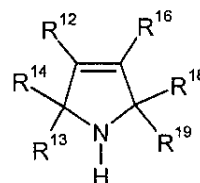
Suitable sterically hindered secondary amines of the general formula (I), include those of the following formulae (II) to (VIII):



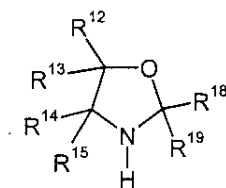
(II)



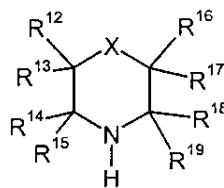
(III)



(IV)



(V)



(VI)

wherein

each of R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹

independently one of the others is a member selected from the group consisting of hydrogen, halogen or cyano-, amide-, ether-, ester-, thioether-, ketone-, amide-, carbonyl-, amidine- or dialkylphosphonyl-containing groups; or

R⁶ to R¹⁹ are each independently is a member selected from the group consisting of C₁-C₁₈-alkyl, C₂-C₁₈-alkenyl, C₂-C₁₈-alkynyl, C₃-C₁₂-cycloalkyl or C₃-C₁₂-heterocycloalkyl, C₆-C₂₄-aryl, which are unsubstituted or substituted by NO₂, halogen, amino, hydroxy, cyano, carboxy, ester, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-alkylthio, C₁-C₄-alkylamino; or

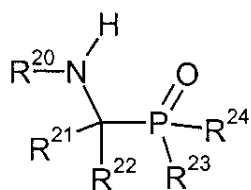
R⁶ to R¹⁹ form, together with the intermediate carbon atom linking them, a C₃-C₁₂-cycloalkyl residue, a C₄-C₁₂-alcohol residue or a C₂-C₁₃-hetero-cycloalkyl residue containing oxygen, sulfur or nitrogen atoms; or

R^6 to R^{19} together form a residue of a polycyclic ring system or a polycyclic heterocycloaliphatic ring system containing oxygen, sulfur or nitrogen atoms;

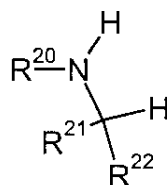
wherein optionally at least one of the residues R^6 to R^{19} contains a functional group Y which is capable of reacting further or of cross-linking with functional groups known in the coatings field and is for example hydroxyl, carboxylate or amino groups. Preferably Y is a hydroxyl group.

X represents a methylene, ketone, ester group or oxygen atom, or a hydrocarbon residue, which may be substituted by a cyano, ester, hydroxy, nitro, ether or imido group.

Other useful secondary amines include those of the following formulae (VII) and (VIII):



(VII)



(VIII)

wherein

R^{20} is a member selected from the group consisting of C_1 - C_{18} -alkyl, C_2 - C_{18} -alkenyl, C_2 - C_{18} -alkynyl, C_3 - C_{12} -cycloalkyl or C_3 - C_{12} -heterocycloalkyl, C_6 - C_{24} aryl, which are unsubstituted or

substituted by NO₂, halogen, amino, hydroxy, cyano, carboxy, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-alkylthio and C₁-C₄-alkylamino;

R²⁰ optionally contains a functional group Y which is capable of reacting further or of crosslinking with the functional groups known from the coatings field; and is for example hydroxyl, carboxylate, or amino groups. Preferably, Y is a hydroxyl group.

R²¹ and R²² independently one of the other is a member selected from the group consisting of hydrogen, halogen and cyano-, amide-, ether-, ester-, thioether-, ketone-, amide-, carbonyl-, amidine- or alkylphosphonyl-containing groups; preferably

R²¹ and R²² independently one of the other is a member selected from the group consisting of C₁-C₁₈-alkyl, C₂-C₁₈-alkenyl, C₂-C₁₈-alkynyl, C₃-C₁₂-cycloalkyl or C₃-C₁₂-heterocycloalkyl, C₆-C₂₄-aryl, which are unsubstituted or substituted by NO₂, halogen, amino, hydroxy, cyano, carboxy, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-alkylthio and C₁-C₄-alkylamino; or

R²¹ and R²² optionally form, together with the carbon atom linking them, a C₃-C₁₂-cycloalkyl residue, a C₄-C₁₂-alkanol residue or a C₂-C₁₃-heterocycloalkyl residue containing oxygen, sulfur or nitrogen atoms; or

R²¹ and R²² together with the carbon atom linking them, form a polycyclic ring system or a polycyclic heterocycloaliphatic ring system containing oxygen, sulfur or nitrogen atoms;

wherein R^{23} and R^{24} optionally form, together with the intermediate phosphorus atom linking them, a C_2 - C_{13} -heterocycloalkyl residue containing oxygen, sulfur or nitrogen atoms;

wherein optionally at least one of the residues R^{20} to R^{24} contains a functional group Y which is capable of further reacting or of crosslinking with functional groups known from the coatings field;

R^{23} , R^{24} independently one of the other is a member selected from the group consisting of C_1 - C_{18} -alkyl, C_2 - C_{18} -alkenyl, C_2 - C_{18} -alkynyl, C_3 - C_{12} -cycloalkyl or C_3 - C_{12} -heterocycloalkyl or C_6 - C_{24} -aryl, which are unsubstituted or substituted by NO_2 , halogen, amino, hydroxy, cyano, carboxy, C_1 - C_4 -alkoxy, C_1 - C_4 -alkylthio, C_1 - C_4 -alkylamino or a C_4 - C_{12} -alkanol,

wherein R^{23} and R^{24} form, together with the intermediate phosphorus atom, a C_3 - C_{12} -cycloalkyl residue, a C_4 - C_{12} -alkanol residue or a C_2 - C_{13} -heterocycloalkyl residue containing oxygen, sulfur or nitrogen atoms;

wherein at least one of the residues R^{23} to R^{24} optionally contains a functional group Y which is capable of further reacting or of crosslinking with functional groups known from the coatings field, and is for example hydroxyl, carboxylate, or amino groups.

Preferably, Y is a hydroxyl group.

Preferred secondary amines of the general formula (I) are tert-butyl amine; 2,2,6,6-tetramethylpiperidine; 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine; 2,2,6,6-tetra-methyl-4-piperidinone; 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl acetate; 2,2,6,6-tetra-methyl-4-piperidinyl stearate; 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl benzoate; 2,6-dimethyl-2,6-diethylpiperidine; diethyl 1-(tert-butylamino)-2,2-dimethyl-propyl-phosphonate; dipropyl 1-(tert-butylamino)-2,2-dimethylpropylphos-

phosphate; dibutyl 1-(tert-butylamino)-2,2-dimethylpropylphosphonate; N-(tert-butyl)-1-(diethyl-phosphoryl)-2,2-dimethyl-1-propylamine; N-(tert-butyl)-1-(dipropylphosphoryl)-2,2-dimethyl-1-propylamine; N-(tert-butyl)-2-methyl-1-phenyl-1-propylamine; 2,2,4,6,6-pentamethyl-1,2,5,6-tetrahydropyrimidine; N-[(3E)-2,2-diphenyl-1,2-dihydro-3H-indol-3-ylidene]-N-phenylamine; 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-piperidinone; 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-piperidinol; 14-oxa-7-azadispiro[5.1.5.2]pentadecane; 2,2,4,4-tetramethyl-1,3-oxazolidine; 2,2,5,5-tetramethyl-1-pyrrolidine; 3-carboxy-2,2,5,5-tetramethyl-1-pyrrolidine; 2,5-diphenyl-2,5-dimethylpyrrolidine; 3-carboxy-2,5-diphenyl-2,5-dimethylpyrrolidine; 1,1,3,3-tetraethylisoindoline; 1,1,3,3-tetramethylisoindoline; 1,1,3,3-tetrapropylisoindoline.

Particularly preferred secondary amines of the general formula (I) are tert-butyl amine; 2,2,6,6-tetramethylpiperidine; 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine; 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinone; 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl acetate; diethyl 1-(tert-butylamino)-2,2-dimethylpropyl phosphonate; dipropyl 1-(tert-butylamino)-2,2-dimethylpropyl phosphonate; dibutyl 1-(tert-butylamino)-2,2-dimethylpropyl phosphonate; 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-piperidinone; 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-piperidinol; 2,2,5,5-tetramethyl-1-pyrrolidine and 1,1,3,3-tetramethylisoindoline.

Polyfunctional amines may also be used as compounds of the formula (I). In the context of the present invention polyfunctional amines are compounds which have more than one secondary amino group. These properties are particularly recommended in the instances where low viscosity of the polymer is required during processing.

Some examples of suitable polyfunctional amines are bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidine) sebacate; bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidine) succinate; bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidine) adipate; bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidine) phthalate; bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidine) isophthalate; bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidine)

terephthalate; or polymeric multifunctional amines such as poly(((6-((1,1,3,3-tetramethylbutyl)amino)-1,3,5-triazine-2,4-diyl)((2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)imino)-1,6-hexanediyl-((2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)imino)) (CHIMASSORB[®] 944, Ciba Specialty Chemicals, D-Lampertheim).

One method of carrying out the invention is that in the first step at least one secondary amine of the general formula (I), at least one oxidizing agent (A) and at least one vinyl monomer (M) are mixed together. The temperature of the reaction may range from about -20°C to about 150°C, preferably from about 0°C to about 100°C and more preferably from about 0°C to about 50°C. The reaction time may range from about 1 minute to about 72 h, preferably from about 5 minutes to about 24 h, and more preferably from about 15 minutes to about 12 h. The first step of the process of the present invention can be carried out in air or in an inert gas atmosphere such as nitrogen or argon. The secondary amine and oxidizing agent are introduced in a quantity ranging from about 30 wt.% to about 0,01 wt.%, preferably from about 10 wt.% to about 0,05 wt.% and more preferably from about 5 wt.% to about 0,06 wt.%, based on the weight of the monomer(s).

In the second step of the process, polymerization occurs by heating the mixture of the first step at a temperature ranging from about 0°C to about 220°C, preferably from about 50°C to about 180°C and most preferably from about 70°C to about 150°C. The second step of the process of the present invention is generally carried out in an inert gas atmosphere such as nitrogen or argon. The reaction time may range from about 10 minutes to about 72 h, preferably from about 30 minutes to about 32 h, and more preferably from about 1 h to about 24 h.

Another method of carrying out the invention is to heat a mixture of at least one secondary amine of the general formula (I), at least one oxidizing agent (A) and at least one vinyl monomer (M) in a single step. The temperature ranges from about 0°C to about 220°C, preferably from about 50°C to about 180°C and most preferably from about 70°C to about 150°C. Polymerization is generally carried

out in an inert gas atmosphere such as nitrogen or argon. The reaction time ranges from about 10 minutes to about 72 h, preferably from about 30 minutes to about 32 h and more preferably from about 1h to about 24 h.

In the process according to the invention it is preferred to use as few solvents as possible. If organic solvents are required, suitable solvents or mixtures of solvents are typically pure alkanes, such as hexane, heptane or cycloalkane, hydrocarbons, such as toluene, ethylbenzene or xylene, halogenated hydrocarbons, such as chlorobenzene, esters, such as ethyl acetate, propyl, butyl or hexyl acetate, ethers, such as diethyl ether, dibutyl ether or ethylene glycol dimethyl ether, alcohols, such as methanol, ethanol, ethylene glycol, monomethyl ether, ketones, amides, sulfoxides or mixtures thereof. Water may also be used in the process according to the present invention.

The type of polymerization used may be bulk, solution, emulsion, dispersion or suspension polymerization and it may be carried out batchwise, semi-batchwise and continuously.

Optionally, additives may be added to the polymerization medium before the polymerization or during the polymerization process in order to accelerate the polymerization. Such additives are well-known in the art and are for example camphorsulfonic acid, 2-fluoro-1-methylpyridinium p-toluenesulfonate, acylating compounds such as acetic anhydride (Tetrahedron 1997, 53(45), 15225), glucose, dextrose (Macromolecules 1998, 31, 7559), ascorbic acid (Macromolecules 2001, 34, 6531) or long-life radical initiators as reported in US-A 6,288,186 (column 4, lines 8-24).

The polymers prepared according to the present invention show a low polydispersity (M_w/M_n) which is usually lower than 2 and preferably below 1.5.

The (co)polymers of the present invention may have a number average molecular weight of from 500 to $2 \cdot 10^6$, preferably from 2000 to $5 \cdot 10^5$ and more preferably from 2000 to $2.5 \cdot 10^5$.

The number average molecular weight of the polymer chains increases linearly with the monomer conversion, which allows a tailor-made polymer molecular weight to be obtained. Furthermore, the molecular weight of the polymers may be controlled by varying the amount of secondary amine(s) and/or oxidizing agent(s) in relation to the amount of monomers. High molecular weight polymers may be formed.

A further advantage of the present invention is that, after the removal of the non-polymerized monomers from the (co)polymers or after reaching a conversion rate of approximately 100%, a second polymerization step may be initiated simply by adding to the polymer synthesized in the first step a portion of fresh vinyl monomer or monomer mixture that may be different from the vinyl monomer or monomer mixture used in the first polymerization step. The polymerization of the vinyl monomer or monomer mixture added in the second step is then initiated by the polymer chains synthesized in the first polymerization step and di-block copolymers may for example be produced if the polymer chains synthesized in the first polymerization step consist of linear chains with one single growing chain end. The molecular weight and polydispersity of each block may be controlled independently during the respective polymerization step. This process may be repeated several times and may then provide multiblock copolymers of controlled molecular weight and molecular weight distribution for each block.

The resulting polymers are usually colorless and may be used in most cases without any further purification for the production of coatings, elastomers, adhesives, plastics and compatibilizers in thermoplastic blends.

The following examples illustrate the invention in more detail.

EXAMPLES

The molecular weight was determined by gel permeation chromatography (GPC) using a Shodex RI 74 differential refractometer. A flow rate of 1 ml/min was used and samples were prepared in THF. Polystyrene standards were used for calibration.

Example 1

Polymerization of styrene/acrylonitrile in the presence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine and peracetic acid, *without any additional free-radical initiator*.

To a 250 ml four-necked round bottomed flask fitted with a mechanical stirrer, a reflux condenser, a thermometer and a funnel is added 1.455 g peracetic acid (Aldrich, 35 wt.%; $0.67 \cdot 10^{-2}$ mol). Then, a mixture of 0.955 g 2,2,6,6-tetramethylpiperidine (Aldrich, 99%; $6.75 \cdot 10^{-3}$ mol), 112.5 g styrene (1.08 mol) and 37.5 g acrylonitrile (0.707 mol) is rapidly added via the funnel. The mixture is stirred and degassed by bubbling through argon for 10 minutes. The reaction medium rapidly becomes pink due to the formation of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO). After 30 minutes at room temperature, the mixture is heated at reflux for 33 h. Samples are extracted from the reaction flask after 24 and 33 h and dried in vacuo at 70°C for 24 h. The monomer conversion is determined by gravimetric analysis and the molecular weight of the polymer is determined by GPC. Table 1 shows the results obtained by GPC.

Table 1: Results of GPC

Time (h)	Conversion (%)	M_n	M_w	M_w/M_n
24	37.2	17940	25790	1.43
33	65.7	26660	37530	1.40

The increase in the molecular weight of the polymer with the monomer conversion and the narrow polydispersity are consistent with a controlled process.

Comparative Example A

Polymerization of styrene/acrylonitrile in the presence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine and peracetic acid, in the presence of a free-radical initiator (benzoyl peroxide, BPO).

To a 250 ml four-necked round bottomed flask fitted with a mechanical stirrer, a reflux condenser, a thermometer and a funnel is added 1.455 g peracetic acid (Aldrich, 35 wt.%; $0.67 \cdot 10^{-2}$ mol). Then, a mixture of 0.955 g 2,2,6,6-tetramethylpiperidine (Aldrich, 99%; $6.75 \cdot 10^{-3}$ mol), 1.376 g BPO ($5.68 \cdot 10^{-3}$ mol), 112.5 g styrene (1.08 mol) and 37.5 g acrylonitrile (0,707 mol) is rapidly added via the funnel. The mixture is stirred and degassed by bubbling through argon for 10 minutes. The reaction medium rapidly becomes pink due to the formation of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO). After 30 minutes at room temperature, the mixture is heated under reflux for 1 h. After cooling at room temperature, the polymer is dissolved with chloroform, transferred to an aluminium bag, dried overnight in air and then in vacuo at 70°C for 24 h. The monomer conversion is determined by gravimetric analysis and the molecular weight of the polymer is determined by GPC. Table 2 shows the results obtained by GPC.

Table 2 Results of GPC

Time (h)	Conversion (%)	M_n	M_w	M_w/M_n
1	77.1	32450	62150	1.91

In the presence of BPO, the polymerization takes place very rapidly (77 % monomer conversion after 1 h) and the polydispersity is very broad ($M_w/M_n = 1.91$), as expected for a conventional uncontrolled polymerization process. Moreover, the polymerization is exothermic and can be dangerous for large scale production.

Example 2

Polymerization of styrene in a one-pot process in the presence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine and m-chloroperbenzoic acid (mCPBA), without any additional initiator, according to the present invention

To a 250 ml four-necked round-bottomed flask fitted with a mechanical stirrer, a reflux condenser, a thermometer and a funnel is added 4.684 g mCPBA (Acros Organics, 70-75 wt.%; $1,9 \cdot 10^{-2}$ mol). Then, a mixture of 1.342 g 2,2,6,6-tetramethylpiperidine (Aldrich, 99%; $9,5 \cdot 10^{-3}$ mol) and 93.6 g styrene (0.899 mol) are rapidly added via the funnel. The mixture is stirred and degassed by bubbling through argon for 10 minutes. The reaction is slightly exothermic (5-8°C) and becomes rapidly orange-pink due to the formation of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO). After 5 h at room temperature, the mixture is heated at 123°C for 44 h. Samples are extracted from the reaction flask after 10, 20 and 44 h, and dried in vacuo at 70°C for 24 h. The monomer conversion is determined by gravimetric analysis and the molecular weight of the polymer is determined by GPC. Table 4 shows the results obtained by GPC.

Table 4 Results of GPC

Time (h)	Conversion (%)	M_n	M_w	M_w/M_n
10	10.3	1770	2240	1.26
20	46.0	7680	9870	1.28
44	85.0	11060	16010	1.44

The increase in the molecular weight of the polymer with the monomer conversion and the narrow polydispersity are consistent with a controlled process.

Comparative Example B

Polymerization of styrene in the presence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine and m-chloroperbenzoic acid (mCPBA):

- a) Polymerization of styrene in the presence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine, m-chloroperbenzoic acid (mCPBA) and benzoyl peroxide (BPO)

Example 1 of US-A 6,320,007 describes the polymerization of styrene in the presence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine, m-chloroperbenzoic acid (mCPBA) and benzoyl peroxide (BPO) in a three-step process:

- reaction of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine with mCPBA for 5h, for the formation of the corresponding nitroxyl radical (TEMPO);
- a mixture of styrene, BPO and TEMPO (as prepared in the first step) is reacted at 95°C for 3.5 h. During this period of time, no polymer is formed;
- controlled polymerization occurs by increasing the polymerization temperature to 123°C.

Polymerization is controlled as shown by the linear evolution of the molecular weight with the monomer conversion and the narrow polydispersity.

b) Polymerization of styrene in the presence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine, m-chloroperbenzoic acid (mCPBA) and benzoyl peroxide (BPO), in a one-pot process

To a 250 ml four-necked round-bottomed flask fitted with a mechanical stirrer, a reflux condenser, a thermometer and a funnel is added 4.684 g mCPBA (Acros Organics, 70-75 wt.%; $1.9 \cdot 10^{-2}$ mol). Then, a mixture of 1.342 g 2,2,6,6-tetramethylpiperidine (Aldrich, 99%; $9.5 \cdot 10^{-3}$ mol), 1.925 g BPO ($8 \cdot 10^{-3}$ mol) and 93.6 g styrene (0.899 mol) are rapidly added via the funnel. The mixture is stirred and degassed by bubbling through argon for 10 minutes. The reaction is slightly exothermic (5-8°C) and the mixture becomes rapidly orange-pink due to the formation of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO). After 5 h at room temperature, the mixture is heated at 95°C for 3.5 h. After this period of time, a sample is extracted from the reaction flask for analysis (GPC and monomer conversion). The polymerization medium is then heated at 123°C and polymerization is terminated after 10 h. The polymer is dried in vacuo at 70°C for 24 h. The monomer conversion is determined by gravimetric analysis and the molecular weight of the polymer is determined by GPC. Table 3 shows the results obtained by GPC.

Table 3 Results of GPC

Temperature (°C)	Time (h)	Conversion (%)	M_n	M_w	M_w/M_n
95	3.5	60.2	11920	41800	3.50
123	10	97.7	13010	21400	1.64

When Example 1 of US-A 6,320,007 is converted into a one-pot process (all the reagents being added at the beginning of the process), no evolution of the

molecular weight with the monomer conversion and broad polydispersity are observed. Additionally, uncontrolled polymerization already occurs when the reaction medium is heated to 95°C.

Example 3

Copolymerization of styrene with n-butyl acrylate in the presence of 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidone and peracetic acid

To a 500 ml four-necked round-bottomed flask fitted with a mechanical stirrer, a reflux condenser, a thermometer and a funnel is added 0.7275g peracetic acid (Aldrich, 35 wt.%; $3,35 \cdot 10^{-3}$ mol). Then, a mixture of 0.5239 g 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidone (Aldrich, 95%; $3,37 \cdot 10^{-3}$ mol), 75 g styrene (0.72 mol) and 75 g n-butyl acrylate (0.58 mol) are rapidly added via the funnel. The mixture is stirred at room temperature in a water bath and degassed by bubbling through argon for 10 minutes. After 30 minutes at room temperature, the mixture is heated at 110°C for 1 h, and then at 140°C. Samples are withdrawn from the polymerization medium after 4 and 6 h for analysis. After elimination of the residual monomer, the polymer is dried at 70°C in vacuo for 24 h.

After 2h: $M_n = 29300$; $M_w/M_n = 1,80$; yield = 18%

After 6h: $M_n = 42000$; $M_w/M_n = 1,97$; yield = 48%

The increase in the molecular weight of the polymer with the monomer conversion is indicative of a controlled process.

Although the invention has been described in detail in the foregoing for the purpose of illustration, it is to be understood that such detail is solely for that purpose and that variations can be made therein by those skilled in the art without departing from the spirit and scope of the invention except as it may be limited by the claims.

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A process for producing a polymerized compound selected from the group consisting of oligomer, cooligomer, polymer and copolymer comprising

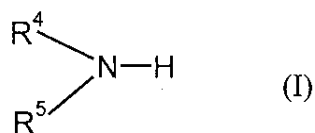
- (I) forming a mixture consisting essentially of
- a) at least one monoethylenically unsaturated monomer of the general formula (M),



wherein

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ independently denote a member selected from the group consisting of hydrogen, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -cycloalkyl, $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ -aryl, halogen, cyano, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -alkylester, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -cycloalkylester, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -alkylamide, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -cycloalkylamide, $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ -arylester and $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ -arylamide,

- b) at least one oxidizing agent (A) and
- c) at least one secondary amine of the general formula (I)



wherein

R⁴ and R⁵ independently denote a member selected from the group consisting of C₁-C₁₈-alkyl, C₂-C₁₈-alkenyl, C₂-C₁₈-alkynyl, C₃-C₁₂-cycloalkyl, C₃-C₁₂-heterocycloalkyl, C₆-C₂₄-aryl, or C₄-C₁₂ alkanol, or

R⁴ and R⁵ form, together with the nitrogen atom linking them, a C₂-C₁₃-heterocycloalkyl residue containing oxygen, sulfur or nitrogen atoms; or

R⁴ and R⁵ together form a residue of a polycyclic ring system or a polycyclic heterocycloaliphatic ring system containing oxygen, sulfur or nitrogen atoms;

wherein the carbon atom of the residue directly adjacent to the nitrogen atom is in each case substituted by 2 or 3 further organic substituents;

and

(II) heating the mixture at a polymerization temperature in the range of 0°C to 220°C.

2. The process of Claim 1 wherein each of R⁴ and R⁵ independently denotes a first member selected from a first group consisting of C₁-C₁₈-alkyl, C₂-C₁₈-alkenyl, C₂-C₁₈-alkynyl, C₃-C₁₂-cycloalkyl, C₃-C₁₂-heterocycloalkyl, C₆-C₂₄-aryl, which first member is substituted by a second member selected from a second group consisting of NO₂, halogen, amino, hydroxy, cyano, carboxy, ester, ketone, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-alkylthio, C₁-C₄-alkylamino groups.
3. The process of Claim 1 wherein at least one of the residues contains a functional group which is capable of further reacting or crosslinking with functional groups known in the coatings field.

4. The process according to Claim 1, wherein the mixture further contains a solvent selected from the group consisting of water, alcohol, ester, ether, ketone, amide, sulfoxide, hydrocarbon and halogenated hydrocarbon.
5. The process according to Claim 1, wherein monomer (M) is at least one member selected from the group consisting of styrene, substituted styrene, vinyl acetate, acrylonitrile, methyl acrylate, butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate and maleic anhydride.
6. The process according to Claim 1, wherein the oxidizing agent (A) is a member selected from the group consisting of peracetic acid, perpropionic acid, hydrogen peroxide, hydrogen peroxide/titanium-containing catalyst, dibenzoyl peroxide, potassium peroxymonosulfate ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$), silver oxide and lead (IV) oxide.
7. The process according to Claim 1, wherein the polymerization temperature is between 50 and 180°C.
8. The process according to Claim 1, wherein the polymerization temperature is between 70 and 150°C.
9. The process according to Claim 1, wherein the temperature in step (I) is between 0 and 100°C.
10. The process according to Claim 1, wherein the temperature in step (I) is between 0 and 50°C.

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

A process for the preparation of any of well-defined homopolymers, random and block copolymers is disclosed. The process that entails forming a mixture of monomers, a hindered secondary amine and an oxidizing agent is characterized in the absence of any additional free-radical initiator.

