

(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2004-107320

(P2004-107320A)

(43) 公開日 平成16年4月8日(2004. 4. 8)

(51) Int. Cl. 7

F I

テーマコード(参考)

C O 7 C 239/20

C O 7 C 239/20

4 C O 5 4

C O 7 D 211/94

C O 7 D 211/94

4 H O O 6

C O 8 F 4/40

C O 8 F 4/40

4 J O 1 5

C O 8 F 20/00

C O 8 F 20/00 5 1 0

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2003-181155 (P2003-181155)
 (22) 出願日 平成15年6月25日(2003. 6. 25)
 (31) 優先権主張番号 02013949-9
 (32) 優先日 平成14年6月25日(2002. 6. 25)
 (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 100062144
 弁理士 青山 稔
 (74) 代理人 100083356
 弁理士 柴田 康夫
 (74) 代理人 100122345
 弁理士 高山 繁久
 (72) 発明者 クリストフ・デトランブルール
 ドイツ連邦共和国 51061ケルン、ヴォ
 ルフスカウル5番

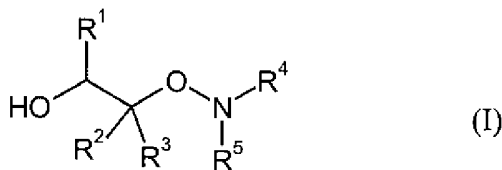
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 官能化アルコキシアミン開始剤の調製およびその使用

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 官能化アルコキシアミン開始剤の調製方法およびそのラジカル重合における使用の提供。

【解決手段】 一般式 (I) :



(例えば、式中、 R^1 、 R^2 は水素、 R^3 はフェニル基、 R^4 、 R^5 は、窒素原子と一緒に、脂環式6員環を形成する。)の官能化アルコキシアミンを調製するためのワンポット方法を開示する。この方法は、(1) 酸化剤を立体障害第二アミンと反応させて、水相およびニトロキシルラジカルを形成し、(2) 水相を除去し、ニトロキシルラジカルに対し、ラジカルを生成する製法および系に従う以上のビニルモノマーを添加する、ことを包含する。官能化アルコキシアミンを用いたモノマー重合の方法をもまた開示する。

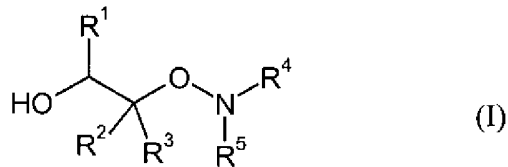
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式 (I) :

【化1】



10

【式中、

R^1 、 R^2 および R^3 は、独立して、水素、 $C_1 - C_{20}$ アルキル、 $C_1 - C_{20}$ シクロアルキル、 $C_6 - C_{24}$ アリール、ハロゲン、シアノ、 $C_1 - C_{20}$ アルキルエステル、 $C_1 - C_{20}$ シクロアルキルエステル、 $C_1 - C_{20}$ アルキルアミド、 $C_1 - C_{20}$ シクロアルキルアミド、 $C_6 - C_{24}$ アリールエステルおよび $C_6 - C_{24}$ アリールアミドよりなる群から選ばれる。

R^4 および R^5 は、独立して、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_2 - C_{18}$ アルケニル、 $C_2 - C_{18}$ アルキニル、 $C_3 - C_{12}$ シクロアルキル、 $C_3 - C_{12}$ ヘテロシクロアルキル、および $C_6 - C_{24}$ アリールよりなる群から選ばれ、これらは全て、所望により、 NO_2 、ハロゲン、アミノ、ヒドロキシ、シアノ、カルボキシ、ケトン、 $C_1 - C_4$ アルコキシ、 $C_1 - C_4$ アルキルチオ、および $C_1 - C_4$ アルキルアミノよりなる群から選ばれる構成単位によって置換され；または、

20

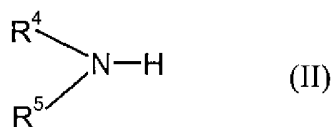
R^4 および R^5 は、それらに結合している窒素原子と一緒に、 $C_3 - C_{12}$ シクロアルキル基、($C_4 - C_{12}$ アルカノール)イル基、または酸素、硫黄あるいは窒素原子を含む $C_2 - C_{13}$ ヘテロシクロアルキル基を形成し；または、

R^4 および R^5 は、多環式環状構造または酸素、硫黄あるいは窒素原子を含む多環式ヘテロ脂環構造の基と一緒に形成し；

ここで、アルキルアミン窒素原子に直接隣接する R^4 および R^5 の炭素原子は、それぞれの場合において、更なる3個の有機置換基によって置換されてよい。】で示される官能化アルコキシアミンを調製するためのワンポット方法であって、(1) 水含有媒体中で、酸化剤 (A) を一般式 (II) :

30

【化2】

【式中、 R^4 および R^5 は、前記の定義に同じ。】

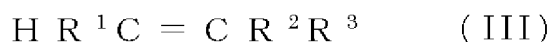
の立体障害第二アミンと反応させて、水相およびニトロキシルラジカルを形成し、

(2) 水相を除去し、

(3) ニトロキシルラジカルに一般式 (III) :

40

【化3】

【式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、前記の定義に同じ。】

で示される一以上のモノマー、および

(B) 次のものを含みラジカルを生成する系

(B1) 還元剤、および

50

(B2)(B1)と反応してラジカルを形成し得る化合物を添加する、
 ことを含んで成るワンポット方法。

【請求項2】

基R⁴およびR⁵のうち少なくとも1個が、コーティング分野で既知の官能基と更に反応または架橋し得る官能基Yを有する請求項1記載の方法。

【請求項3】

モノマーの重合方法であって、(i)請求項1記載の官能化アルコキシアミンを得ること、(ii)該官能化アルコキシアミンに対し少なくとも1個の重合可能なモノマーを添加して反応混合物を形成すること、および(iii)反応混合物を加熱すること、を含んで成り、該官能化アルコキシアミンは未精製である方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、官能化アルコキシアミン開始剤の調製方法およびそのラジカル重合における使用に関する。

【0002】

【従来の技術】

ビニルモノマーの、制御されたラジカル重合(controlled radical polymerization、「CRP」)の使用は、それが単純な実験条件下で明確に規定された広範囲の(共)重合体の合成を可能とすることから、急激に増加してきた。重合は、例えば、水性媒体中にて、穏やかな重合温度下で実行することができ、重合に先立つモノマーの精製は要求されない。加えて、ポリマー鎖の主要な特質、例えばその多分散性、分子量、ポリマー構造または鎖末端の構造は、容易に制御および調節できる。CRPは、「リビング」ラジカル重合とも称される。ラジカル重合の精密な制御の目的は、各成長段階後、可逆性の連鎖停止またはブロックング(「エンドキャッピング」)によって達成される。この場合、重合活性な(「リビング」)鎖末端の平衡濃度は、ブロックされた(「停止状態にある」)鎖末端の平衡濃度に比べて非常に低いので、不可逆の停止および移動反応が成長反応に比べて大きく抑制されている。エンドキャッピングは可逆的に進行するため、全ての鎖末端は、停止試薬が存在しないのであれば、「リビング」なままである。このようなわけで、停止試薬による、分子量、低い多分散性、および鎖末端の制御された官能化のコントロールが可能となる。

【0003】

現在検討されている全てのCRP体系のうち、ニトロキシル媒介重合(the nitroxide-mediated polymerization、「NMP」)は、最も魅力的で有効なものの一つである。なぜなら、この技術は、(メタ)アクリレート、アクリロニトリル、スチレン、アクリルアミド、ブタジエンあるいはイソフレン等のように広範囲のモノマーへ適用できる利点を提供し、また、金属フリー、無色、無臭の方法で実行できるからである。

【0004】

アルコキシアミンがNMP機構に従ってビニルモノマーのラジカル重合の開始と制御に使用できることは、多数の文献に示されている。

【0005】

米国特許第4,581,429号(特許文献1)には、直鎖または環式窒素酸化物(例えば、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル(TEMPO))と有機炭素系ラジカルとの反応によって形成されるアルコキシアミン、およびこの化合物を開始剤として用いたビニルポリマーの調製法が開示されている。この反応では、低濃度のラジカルを有するのが一般的であり、このことは、ビニルモノマーのラジカル重合では、単分子成長反応に比べて2分子停止反応が起こりにくいことを意味する。

【0006】

10

20

30

40

50

他の実例は、Hawkerら (J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 11185 (非特許文献1) および J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 3904-3920 (非特許文献2))、米国特許第5, 322, 912号 (特許文献2)、同第5, 412, 047号 (特許文献3)、同第5, 449, 724号 (特許文献4)、同第5, 498, 679号 (特許文献5)、同第6, 258, 911号 (特許文献6)、ドイツ国特許公開第19909767号 (特許文献7) および欧州特許公開第0891986号 (特許文献8) によって記載されている。

【0007】

アルコキシアミン合成の目的で最も一般的に用いられる方法は、アルキルラジカルのニトロキシラジカルへの結合にある。アルキルラジカルは種々の方法により発生する。例えば、アゾ化合物の分解による例 (Hawker et al., Macromolecules 1996, 29, 5245-5254 (非特許文献3); Yozo Miura et al., Macromolecules 1998, 31, 6727-6729 (非特許文献4))、適切な基体から水素を引き抜く例 (Hawker et al., Macromolecules 1996, 29, 5245-5254) (非特許文献3); Yozo Miura et al., Macromolecules 1998, 31, 4659-4661 (非特許文献5)) またはラジカルをオレフィンへ添加する例 (Hawker et al., J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 11185) (非特許文献1)) がある。アルキルラジカルは、金属触媒の存在下に原子転移ラジカル付加 (Atom Transfer Radical Addition, 「ATRA」) 反応によるハロゲン化合物 R-X からも発生する (国際特許出願国際公開第00/49027号 (特許文献9); 同第00/61544号 (特許文献10))。

【0008】

欧州特許公開第1088169号 (特許文献11) には、官能化アルコキシアミン開始剤の調製方法が開示されているが、そこでは、過酸化水素が、ニトロキシラジカルおよびビニルモノマーの存在下で硫酸鉄 (II) と反応し、ワンポット方法において良い収率でアルコキシアミンを形成している。

【0009】

【特許文献1】

米国特許第4, 581, 429号

【特許文献2】

米国特許第5, 322, 912号

【特許文献3】

米国特許第5, 412, 047号

【特許文献4】

米国特許第5, 449, 724号

【特許文献5】

米国特許第5, 498, 679号

【特許文献6】

米国特許第6, 258, 911号

【特許文献7】

ドイツ国特許公開第19909767号

【特許文献8】

欧州特許公開第0891986号

【特許文献9】

国際特許出願国際公開第00/49027号

【特許文献10】

国際特許出願国際公開第00/61544号

【特許文献11】

10

20

30

40

50

欧州特許公開第1088169号

【非特許文献1】

J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 11185

【非特許文献2】

J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 3904-3920

【非特許文献3】

Macromolecules 1996, 29, 5245-5254

【非特許文献4】

Macromolecules 1998, 31, 6727-6729

【非特許文献5】

Macromolecules 1998, 31, 4659-4661

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

上述の方法の主要な不都合は、アルコキシアミンは高価なニトロキシラジカルから合成する必要があり、また、重合に用いる前に通常精製しなければならないことである。

【0011】

本発明の課題は、前記した従来技術の不都合がない、ワンポット方法において、アルコキシアミン合成のための新規な合成経路を提供することであり、また、このアルコキシアミンを、特定の分子量をもつ狭い多分散性のホモおよびコポリマーを提供する重合方法において、中間体として使用することであった。

【0012】

驚くべきことに、水酸基官能化アルコキシアミンが、ワンポット方法で第二アミンから製造でき、かつ、中間の精製なしに、制御されたラジカル重合方法で使用できることをここに見出した。

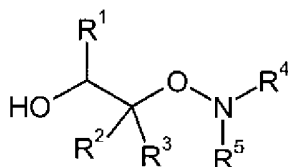
【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明の前記課題は、下記により達成される。

すなわち、一般式(I)：

【化4】



(I)

【式中、

R^1 、 R^2 および R^3 は、独立して、水素、 $C_1 - C_{20}$ アルキル、 $C_1 - C_{20}$ シクロアルキル、 $C_6 - C_{24}$ アリール、ハロゲン、シアノ、 $C_1 - C_{20}$ アルキルエステル、 $C_1 - C_{20}$ シクロアルキルエステル、 $C_1 - C_{20}$ アルキルアミド、 $C_1 - C_{20}$ シクロアルキルアミド、 $C_6 - C_{24}$ アリールエステルおよび $C_6 - C_{24}$ アリールアミドよりなる群から選ばれる。

R^4 および R^5 は、独立して、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_2 - C_{18}$ アルケニル、 $C_2 - C_{18}$ アルキニル、 $C_3 - C_{12}$ シクロアルキル、 $C_3 - C_{12}$ ヘテロシクロアルキル、および $C_6 - C_{24}$ アリールよりなる群から選ばれ、これらは全て、所望により、 NO_2 、ハロゲン、アミノ、ヒドロキシ、シアノ、カルボキシ、ケトン、 $C_1 - C_4$ アルコキシ、 $C_1 - C_4$ アルキルチオ、および $C_1 - C_4$ アルキルアミノよりなる群から選ばれる構成単位によって置換され；または、

R^4 および R^5 は、それらに結合している窒素原子と一緒に、 $C_3 - C_{12}$ シクロアルキル基、($C_4 - C_{12}$ アルカノール)イル基、または酸素、硫黄あるいは窒素原子を含む $C_2 - C_{13}$ ヘテロシクロアルキル基を形成し；または、

10

20

30

40

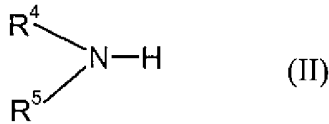
50

R⁴ および R⁵ は、多環式環状構造または酸素、硫黄あるいは窒素原子を含む多環式ヘテロ脂環構造の基を一緒になって形成し；

ここで、アルキルアミン窒素原子に直接隣接する R⁴ および R⁵ の炭素原子は、それぞれの場合において、更なる 3 個の有機置換基によって置換されてよく、また、所望により、基 R⁴ および R⁵ のうち少なくとも 1 個が、コーティング分野で既知の官能基と反応または架橋し得る官能基 Y を有してよい。]

で示される官能化アルコキシアミンを調製するためのワンポット方法であって、(1) 水含有媒体中で、酸化剤 (A) を一般式 (I I) :

【化 5】



10

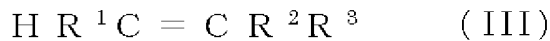
[式中、R⁴ および R⁵ は、前記の定義に同じ。]

の立体障害第二アミンと反応させて、水相およびニトロキシラジカルを形成し、

(2) 水相を除去し、

(3) ニトロキシラジカルに一般式 (I I I) :

【化 6】



20

[式中、R¹、R² および R³ は、前記の定義に同じ。]

で示される一以上のモノマー、および

(B) 次のものを含みラジカルを生成する系

(B 1) 還元剤、および

(B 2) (B 1) と反応してラジカルを形成し得る化合物

を添加する、

ごとを含んで成るワンポット方法。

30

【0014】

【発明の実施の形態】

官能基 Y は、更に反応または架橋することができるものであり、例えば、ヒドロキシル、カルボキシ、アミノ、イソシアネート、ウレタンまたはエポキシド基である。

【0015】

適当な酸化剤 (A) は、第二アミンをニトロキシラジカルへ酸化する従来技術において既知の全ての酸化剤である (Rozantsev et al. Synthesis 1971, 4, 192-195)。好ましい酸化剤は、水溶性酸化剤であり、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、過安息香酸などの過酸、カリウムペルオキシモノ硫酸塩 (オキソン (商標)、デュポン・スペシャルティ・ケミストリー、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/チタニウム (例えば、二酸化チタンおよびチタンシリカライト (titanium silicates) (欧州特許公開第 0488403 号、第 5 頁) のような触媒を含む) などのような過酸化物、ホスホタングステン酸 (Phosphotungstic acid) および分子酸素またはオゾンといった酸化ガスである。特に好ましいのは、過酢酸、過プロピオン酸、m-クロロ過安息香酸、オキソン (商標) (デュポン・スペシャルティ・ケミストリー、米国) および過酸化水素/タングステン酸ナトリウムである。

40

【0016】

酸化銀、酸化鉛 (I V) およびタングステン酸ナトリウムのような金属酸化物もまた、所

50

望に応じ、他の酸化剤と組み合わせて用いてよい。種々の酸化剤の混合物もまた用いてよい。

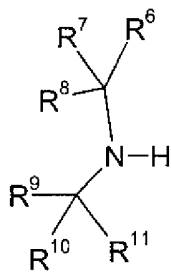
【0017】

第二アミンを分散させる水含有媒体は、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 K_2CO_3 、 KHCO_3 、 Na_3PO_4 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 等の塩基性の有機あるいは無機緩衝剤または有機あるいは無機塩基、酢酸ナトリウム塩またはプロピオン酸ナトリウム塩等のカルボン酸金属塩、またはそれらの混合物であってよい。 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 K_2CO_3 、 KHCO_3 および酢酸のナトリウム、カルシウムまたはカリウム塩が好ましい。

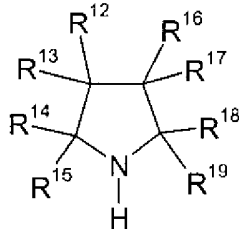
【0018】

一般式(II)の立体障害第二アミンで有用なものは、例えば、次式(IV)ないし(XI)：

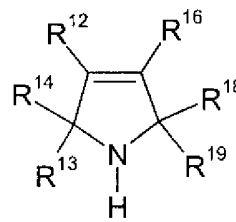
【化7】



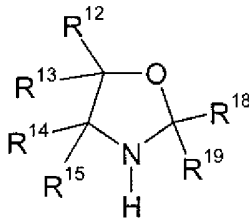
(IV)



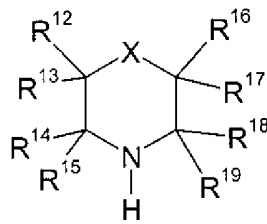
(V)



(VI)



(VII)



(VIII)

【式中、

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、独立して、水素、ハロゲンまたはシアノー、アミド、エーテル、エステル、チオエーテル、ケトン、アミド、カルボキシル、アミンあるいはシアルキルホスホニル含有基から構成される第一群；または、 C_1 - C_{18} アルキル、 C_2 - C_{18} アルケニル、 C_2 - C_{18} アルキニル、 C_3 - C_{12} シクロアルキルあるいは C_3 - C_{12} ヘテロシクロアルキル、 C_6 - C_{24} アリールから構成される第二群（その全てが所望により、 NO_2 、ハロゲン、アミノ、ヒドロキシ、シアノ、カルボキシ、 C_1 - C_4 アルコキシ、 C_1 - C_4 アルキルチオ、 C_1 - C_4 アルキルアミノによって置換されてよい）から選択され；または、

R^6 ないし R^{19} は、それらに結合している炭素原子と一緒に、 C_3 - C_{12} シクロアルキル基、(C_4 - C_{12} アルカノール)イル基、または酸素、硫黄あるいは窒素原子を含む C_2 - C_{13} ヘテロシクロアルキル基を形成してよく；

R^6 ないし R^{19} は、多環式環状構造または酸素、硫黄あるいは窒素原子を含む多環式ヘテロ脂環構造の基と一緒に形成し；

10

20

30

40

50

ここで、所望により、基 R^6 ないし R^{19} の少なくとも1個は、コーティング分野で既知の官能基と更に反応しまたは架橋し得る官能基 Y を有してよく、

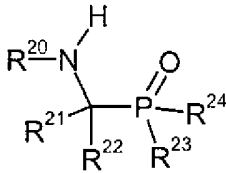
X は、メチレン、ケトン、エステル基、または、酸素原子、炭化水素基を表わし、これらは、シアノ、ニトロ、エーテル、エステル、ヒドロキシ、あるいはイミド基によって置換されてよい。]

に示される。

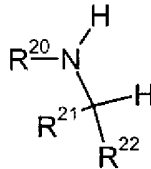
【0019】

他の有用な第二アミンは、例えば、次式 (IX) および (X) :

【化8】



(IX)



(X)

[式中、

R^{20} は、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_2 - C_{18}$ アルケニル、 $C_2 - C_{18}$ アルキニル、 $C_3 - C_{12}$ シクロアルキル、 $C_3 - C_{12}$ ヘテロシクロアルキルおよび $C_6 - C_{24}$ アリールから構成される群から選択され、その全てが所望により、 NO_2 、ハロゲン、アミノ、ヒドロキシ、シアノ、カルボキシ、 $C_1 - C_4$ アルコキシ、 $C_1 - C_4$ アルキルチオ、 $C_1 - C_4$ アルキルアミノによって置換され；

R^{20} は、所望により、コーティング分野で既知の官能基と更に反応しまたは架橋し得る官能基 Y を有してよい；

R^{21} 、 R^{22} は、独立して、水素、ハロゲンまたはシアノ、アミド、エーテル、エステル、チオエーテル、ケトン、アミド、カルボキシル、アミンおよびシアルキルホスホニル含有基から構成される第一群；および、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_2 - C_{18}$ アルケニル、 $C_2 - C_{18}$ アルキニル、 $C_3 - C_{12}$ シクロアルキル、 $C_3 - C_{12}$ ヘテロシクロアルキル、および $C_6 - C_{24}$ アリールから構成される第二群（それらが所望により、 NO_2 、ハロゲン、アミノ、ヒドロキシ、シアノ、カルボキシ、 $C_1 - C_4$ アルコキシ、 $C_1 - C_4$ アルキルチオまたは $C_1 - C_4$ アルキルアミノによって置換されてよい）から選択され、

R^{21} 、 R^{22} は、それらに結合している炭素原子と一緒に、 $C_3 - C_{12}$ シクロアルキル基、($C_4 - C_{12}$ アルカノール)イル基、または酸素、硫黄あるいは窒素原子を含む $C_2 - C_{13}$ ヘテロシクロアルキル基を形成してよく；または、多環式環状構造または酸素、硫黄あるいは窒素原子を含む多環式ヘテロ脂環構造の残基と一緒に形成してよい；

ここで、 R^{23} および R^{24} は、所望により、それらに結合している磷原子と一緒に、 $C_3 - C_{12}$ シクロアルキル基、($C_4 - C_{12}$ アルカノール)イル基、または酸素、硫黄あるいは窒素原子を含む $C_2 - C_{13}$ ヘテロシクロアルキル基を形成し；

基 R^{20} ないし R^{24} のうち少なくとも1個は、所望により、コーティング分野で既知の官能基と更に反応しまたは架橋し得る官能基 Y を有してよい；

R^{23} 、 R^{24} は、独立して、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_2 - C_{18}$ アルケニル、 $C_2 - C_{18}$ アルキニル、 $C_3 - C_{12}$ シクロアルキル、 $C_3 - C_{12}$ ヘテロシクロアルキルおよび $C_6 - C_{24}$ アリールから構成される群から選択され、その全てが所望により、 NO_2 、ハロゲン、アミノ、ヒドロキシ、シアノ、カルボキシ、 $C_1 - C_4$ アルコキシ、 $C_1 - C_4$ アルキルチオまたは $C_1 - C_4$ アルキルアミノによって置換され；または、 R^{23} 、 R^{24} は、所望により、それらに結合している磷原子と一緒に、 $C_3 - C_{12}$ シ

クロアルキル基、(C₄-C₁₂アルカノール)イル基、または酸素、硫黄あるいは窒素原子を含むC₂-C₁₃ヘテロシクロアルキル基を形成し；

基R^{2,3}ないしR^{2,4}のうち少なくとも1個は、所望により、コーティング分野で既知の官能基と更に反応しまたは架橋し得る官能基Yを有してよい。]

に示される。

【0020】

一般式(I I)の第二アミンは、好ましくは、テトラブチルアミン；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-(テトラブチルアミノ)-2, 2-ジメチルプロピルホスホネート；ジプロピル 1-(テトラブチルアミノ)-2, 2-ジメチルプロピルホスホネート；ジブチル 1-(テトラブチルアミノ)-2, 2-ジメチルプロピルホスホネート；N-(テトラブチル)-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-(テトラブチル)-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-(テトラブチル)-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-[(8E)-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-アザジスビロ[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。

10

20

【0021】

特に好ましいのは、テトラブチルアミン；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-(テトラブチルアミノ)-2, 2-ジメチルプロピルホスホネート；ジプロピル 1-(テトラブチルアミノ)-2, 2-ジメチルプロピルホスホネート；ジブチル 1-(テトラブチルアミノ)-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。

30

【0022】

多官能性アミンもまた、熱可逆性を発揮する樹脂を形成するために、化学式(I I)の化合物として用いてよい。本発明において、多官能性アミンとは、第二アミノ基を2個以上有する化合物をいう。加工の際に低粘度のポリマーが要求されるとき、これらの特性は特に興味深い。

40

【0023】

適した多官能性アミンをいくつか例示すると、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；または、ポリ((6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ)-1, 3, 5

50

ートリアジン-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 (商標) 944, Ciba Specialty Chemicals, D-Lampertkeim) などの高分子多官能アミン (Polymeric multifunctional amines) が挙げられる。

【0024】

本発明に適したモノエチレン性不飽和モノマーの典型は、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およびイソブチルメタクリレートなどアクリル酸また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およびヒドロキシプロピルメタクリレートなどアクリル酸またはメタクリル酸のヒドロキ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-セトセ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、アリールアルコール、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、ブタジエンまたはイソプレンなどの共役ジエン、スチレン、スチレンスルホン酸塩、ビニルスルホン酸塩および2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸塩、およびアクリロイル (acryloyl) である。シス-およびトランス-のステイルベンおよびジフェニルエチレンもまた適している。

【0025】

本発明における使用に適したモノマーの例は、 C_3 - C_6 -エチレン性不飽和モノカルボン酸並びにそのアルカリ金属塩およびアンモニウム塩である。 C_3 - C_6 -エチレン性不飽和モノカルボン酸は、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、酢酸ビニルおよびアクリルオキシプロピオン酸を包含する。アクリル酸およびメタクリル酸は、好ましいモノエチレン性不飽和のモノカルボン酸モノマーである。

【0026】

モノマーとして用い得る C_8 - C_{16} -エチレン性不飽和のフェノール性化合物の例としては、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-ジセトセブチルフェノールおよび4-ビニルフェノールである。

【0027】

本発明において、 C_4 - C_6 -エチレン性不飽和のジカルボン酸およびそのアルカリ金属とアンモニウムの塩は、シス-ジカルボン酸無水物と同様に、モノマーとして使用に適するカルボン酸モノマーの別の部類に属する。適する例には、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、メサコン酸、フマル酸およびシトラコン酸が包含される。マレイン酸 (およびイタコン酸) は、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。

【0028】

本発明での使用に適した酸モノマーは、酸の形態、または、酸のアルカリ金属塩あるいはアンモニウム塩の形態であってよい。

【0029】

好ましいモノマーは、 C_1 - C_{20} -アルコールの(メタ)アクリル酸エステル、アクリロニトリル、 C_1 - C_{20} -アルコールのシアノアクリル酸エステル、 C_1 - C_6 -アルコールのマレイン酸ジエステル、無水マレイン酸、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、スチレン、または α 位に C_1 - C_6 -アルキル基あるいはハロゲンを含み、かつ、芳香環上に3個までの異なる置換基を有するスチレン誘導体、から成る群から選ばれる。シス-およびトランス-のステイルベンなど非重合性のビニルモノマー、およびジフェニルエチレンもまた好ましい。

【0030】

10

20

30

40

50

特に好ましいモノマーは、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、アチルアクリレート、アチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、無水マレイン酸、スチレンまたはアクリロニトリルである。

【0081】

化合物(B1)は還元剤であり、例えば、遷移金属化合物、低度酸化の硫黄化合物、または容易にエノール化され得る化合物である。亜硫酸水素ナトリウム、グルコースやデキストロースなどの還元糖、容易にエノール化され得るカルボニル化合物(例えば、アスコルビン酸およびヒドロキシアセトン)、および金属イオン(例えば、 Fe^{2+} 、 Ti^{3+} および Cu^{1+})が好ましい。無機塩または有機塩の形態の Fe^{2+} 、 Ti^{3+} および Cu^{1+} が特に好ましい。

10

【0082】

成分(B2)は、(B1)と反応して1個以上のラジカルを形成し得る分子である。本発明においては、成分(B2)として、過酸化水素が好ましく使用される。

【0083】

過酸化水素は、純粋な物質の形態および水溶液(例えば、30%電解過酸化水素水溶液)中で、熱力学的に準安定な化合物である。過酸化水素の分解速度は、室温であっても、触媒(例えば、微分配された金属、二酸化マグネシウム、粒子、 I^- 、 IO_3^- および OH^- のような非金属イオン、または Fe^{2+} 、 Fe^{3+} および Cu^{2+} のような金属イオン)によって大きく高まる。ヒドロキシルラジカルは、過酸化物の熱分解または好適な電子ドナーとの一電子レドックス反応によって、過酸化水素から制御された方法で発生し得る。典型的な化合物は、例えば、亜硫酸水素ナトリウム、容易にエノール化され得るカルボニル化合物(例えば、アスコルビン酸およびヒドロキシアセトン)、および Fe^{2+} 、 Ti^{3+} および Cu^{1+} のような金属イオンである。有機化合物の酸化に使用できるヒドロキシルラジカルを与える、 Fe^{2+} の過酸化水素との反応は、フェントン試薬という名前前で知られるようになってきている。レドックス反応において形成されるヒドロキシルアニオンは過酸化物の解離を開始させることもできる。

20

【0084】

一般式(I)のアルコキシアミン開始剤を調製するための本発明のプロセスにおいて、ヒドロキシルラジカル(H_2O_2 および還元剤B1から発生)は、一般式(III)のモノマーのC=C二重結合へ付加して、ヒドロキシル基を一般式(III)のモノマー中へ導入する(次いで、このモノマーはニトロキシルラジカルと反応してアルコキシアミン開始剤(I)を形成する)。

30

【0085】

原則として、 $R'-O-O-R''$ 型の他の化合物もまた、成分(B2)として用いてよい。基 R' および R'' は、コーティング界における既知の官能基と更に反応または架橋し得る官能基Y(例えば、OH、 NH_2 、 NHR またはエポキシド)を含有してよい。

【0086】

本発明を実施する一方法は、第一段階において、一般式(II)の第二アミンが水含有媒体を含む反応容器中に導入される。第二アミンに対する水の重量比は、約0.1ないし200、好ましくは約1ないし50、より好ましくは約2ないし30の範囲である。水は、塩基性の無機あるいは有機緩衝剤または無機あるいは有機塩基を含むことが好ましい。緩衝剤または塩基に対する第二アミンのモル比は、約20ないし0.05、好ましくは約10ないし0.1、より好ましくは約5ないし0.5の範囲である。

40

【0087】

二相媒体を形成させるため、一般式(II)の第二アミンは、水と混ざらない適当な溶媒に溶解させることが好ましい。好ましい溶媒は、トルエン、キシレンまたはジクロロメタンである。第二アミンに対する溶媒の重量比は、約0.1ないし30、好ましくは約0.5ないし10、より好ましくは約1ないし5である。

【0088】

50

次いで、勢いよくしながら、一般式 (I I) の第二アミンを含む反応容器へ、酸化剤 (A) をその純粋な形でゆっくりと添加する。酸化剤 (A) の溶液を反応容器へ添加することもまた可能である。その目的で使用される適当な溶媒は、種々の試薬に対して不活性でかつその反応の間は反応しない：例えば、トルエン、キシレン、ジクロロメタンである。酸化剤 (A) が水溶性の場合、好ましい溶媒は水である。酸化剤に対する溶媒の重量比は、約 0.1 ないし 30、好ましくは約 0.5 ないし 10、より好ましくは約 1 ないし 5 の範囲である。

【0039】

特定の官能基 (例えば、 $Y = NH_2$) を用いる場合には、上記反応中に、官能基に保護基を提供するのが有利であることがあるが (例えば、アセトアミドとしてのアミノ基の保護；塩基での加水分解によるアミド官能性のより遅い遊離)、 $Y = OH$ の場合には、保護基を使用する必要はない。

10

【0040】

反応の温度は、約 $-10^{\circ}C$ ないし約 $100^{\circ}C$ の範囲であってよく、好ましくは約 $0^{\circ}C$ ないし $80^{\circ}C$ 、より好ましくは約 $0^{\circ}C$ ないし $40^{\circ}C$ である。反応時間は約 10 分ないし約 72 時間の範囲であってよく、好ましくは約 1 時間ないし 36 時間、より好ましくは約 2 時間ないし 24 時間である。本発明におけるプロセスの第一段階は、空気中または窒素あるいはアルゴンのような不活性ガス雰囲気中で実施される。

【0041】

第二段階では、ニトロキシラジカルを形成するため第二アミンの部分または完全酸化の後、 \quad が終了され、水相が取り除かれる。

20

【0042】

第三段階では、一般式 (I I I) のビニルモノマー、成分 (B 1) および所望によりいくつかの追加的な溶媒が第二段階の有機相へ添加される。プロセスの第三段階に適した溶媒としては、水、アルコール、好ましくはメタノール、エタノールあるいはイソプロパノール；エーテル、好ましくはジエチルエーテル、オリゴエチレングリコールまたは THF；カルボニル化合物、好ましくはアセトアルデヒド、アセトンあるいはメチルエチルケトン；または前記溶媒の所望の混合物が挙げられる。 \quad しながら、成分 (B 2) がゆっくりと計量供給される。従って、成分 (B 2) は、水溶液の形態で添加することが可能である。

30

【0043】

成分 (B 2) は、当初の第二アミンを基準に 0.1 - ないし 20 - 倍モル過剰で用いられる。成分 (B 1) は等モル量で用いられるが、好ましくは、当初導入された第二アミンを基準に 20 モル% まで過剰である。一般式 (I I I) のビニルモノマーは、当初導入された第二アミンを基準に 0.2 - ないし 20 - 倍モル過剰で用いられる。反応温度は約 $-10^{\circ}C$ ないし $150^{\circ}C$ 、好ましくは約 $0^{\circ}C$ ないし $100^{\circ}C$ 、より好ましくは約 $25^{\circ}C$ ないし $60^{\circ}C$ の範囲で行ってよい。反応は、空気中または不活性ガス雰囲気中で行ってよく、好ましくは窒素あるいはアルゴンのような不活性ガス雰囲気中である。反応溶液の pH は、所望により、 $NaHCO_3$ のような物質で 5 ないし 7 の範囲に調整してよい。

【0044】

反応が完了した後、鉄 (I I I) 塩のような固体残 除去するため所望により溶液を過してよい。一般式 (I I I) の残留モノマー、溶媒および酸化剤 (A) は、揮発性であれば、真空下で除去される。水と混ざらない有機溶媒が添加され、有機相は、残留する第二アミンを除去するため、酸性水 ($pH \approx 5 - 2$) で洗浄される。所望により、有機相は、過剰の酸化剤を除去するため、塩基性水 ($pH \approx 7.5 - 9.5$) および/または還元剤で洗浄してよい。有機相は、次いで Na_2SO_4 または $MgSO_4$ のような乾燥剤の下で乾燥される。真空下での溶媒の除去により、一般式 (I) の粗製アルコキシアミンが得られる。

40

【0045】

本発明の別の目的は、オリゴマー、コオリゴマー、ポリマーまたはブロックあるいはラン

50

ゴムコポリマーを調製するための新規なプロセスを提供することによって、本発明のプロセスによる一般式(I)の官能性アルコキシアミンの調製、および一般式(I)の非精製アルコキシアミンへ少なくとも1個の重合性モノマーを加熱に先立って添加することを包含する。

【0046】

本発明によるプロセスの重要な利点は、アルコキシアミンの追加的精製ステップを免除し得ることである。

【0047】

本発明による(コ)ポリマーの調製にとって、モノマー、一般式(I)の粗製アルコキシアミンのような全ての成分は、反応温度は約0℃ないし260℃、好ましくは約50℃ないし200℃、より好ましくは約70℃ないし150℃の範囲で、反応時間は約30分ないし72時間、好ましくは約1時間ないし48時間、より好ましくは約2時間ないし24時間の範囲で、反応が行われる。重合は、例えば窒素またはアルゴンのような不活性ガス雰囲気下で行われる。

10

【0048】

重合を促進するために、所望により、重合前または重合プロセスの間いくつかの添加剤を重合媒体へ添加してよい。そのような添加剤は、当業界で既知であって、例えば、カンファースルホン酸、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(Tetrahedron 1997, 53(45), 15225)などのようなアシル化合物、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)または米国特許第6,288,186号(第4欄、第8-24行)に報告されたような長寿命ラジカル開始剤が挙げられる。

20

【0049】

適当なモノマーは、上記した水溶性および水不溶性の重合性モノマーである。

【0050】

本発明の(コ)ポリマーは、数平均分子量が1000ないし $2 \cdot 10^6$ 、好ましくは2000ないし $5 \cdot 10^5$ 、より好ましくは2000ないし $2.5 \cdot 10^5$ であってよい。

【0051】

一般式(I)のアルコキシアミン化合物は、モノマー重量を基準として、約20wt%ないし0.01wt%、好ましくは10wt%ないし0.05wt%、より好ましくは5wt%ないし0.1wt%の範囲の量が導入される。

30

【0052】

(コ)ポリマーの調製のためには、ごく少量の有機溶媒を用いることが好ましい。有機溶媒が求められる場合、適当な溶媒または溶媒混合物の典型例は、ヘキサン、ヘプタンあるいはシクロアルカンなどのような純粋アルカン；メチルエチルケトンなどのようなカルボニル化合物；ベンゼン、トルエンあるいはキシレンなどのような炭化水素；クロロベンゼンなどのようなハロゲン化炭化水素、酢酸エチル、酢酸プロピル、ブチルあるいはヘキシルなどのようなエステル；ジエチルエーテル、ジブチルエーテルあるいはエチレングリコールジメチルエーテルなどのようなエーテル；メタノール、エタノール、エチレングリコールなどのようなアルコール；またはモノメチルエーテルあるいはそれらの混合物である。モノマーに対する溶媒の重量比は、約0ないし5、好ましくは約0ないし2の範囲である。

40

【0053】

用いられる重合の形式は、塊状、溶液、乳化、分散または濁重合であってよく、回分式および連続式の両方が行われる。

【0054】

本発明によって調製されるポリマーは、低い多分散性(M_w/M_n)を示すが、2より低いのが通常であり、2よりかなり低い可能性がある。

【0055】

50

ポリマー鎖の数平均分子量は、モノマーの転化に従って直線的に増加し、そのことによりテイラーメイドのポリマー分子量を得ることが可能となる。更に、ポリマーの分子量は、モノマー量に比して粗製アルコキシアミンの量を変更することによって制御できる。高分子量のポリマーを形成することが可能である。

【0056】

本発明の更なる利点は、未重合反応のモノマーを（コ）ポリマーから取り除いた後または転化率100%に到達した後、第一重合段階で使用されたビニルモノマーまたはモノマー混合物とは異なる場合もある新たなビニルモノマーまたはモノマー混合物の部分を、第一段階で合成されたポリマーへ、単に添加することによって第二の重合段階を開始し得ることである。第二段階で添加されるビニルモノマーまたはモノマー混合物の重合は、第一重合段階で合成されたポリマー鎖によって次に開始され、ジブロックコポリマーは、例えば、第一重合段階で合成されたポリマー鎖が単一の成長鎖末端を有する直鎖から成る場合に産出される。各ブロックの分子量および多分散性は、各重合段階の間に独立して制御され得る。このプロセスは幾度も繰り返すことができ、そうして各ブロックに制御された分子量および分子量分布を有する多ブロックのコポリマーが提供され得る。

10

【0057】

結果として得られるポリマーは、通常、無色であって、大抵の場合、更なる精製を行うことなく使用が可能である。

【0058】

以下の実施例により、本発明を更に詳細に説明する。

20

【0059】

【実施例】

分子量は、Shodex RI 74 示差屈折率測定器を装備した、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により決定した。流速1mL/分を使用し、試料はTHF中に調製した。キャリブレーションにはポリスチレン標準を用いた。

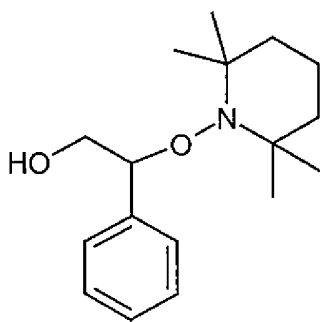
【0060】

実施例1

酸化剤としてOxone（商標）（モノ過硫酸カリウム、DuPont Speciality Chemicals, USA）を使用した1-フェニル-1-(2', 2', 6', 6'-テトラメチル-1'-ピペリジニルオキシ)-2-ヒドロキシアタン1の合成

30

【化9】



1

40

【0061】

機械式スターラー、還流凝縮器、温度計、漏斗およびセフタムを装備した500mLの四つ口丸底フラスコ中に、水40g、K₂CO₃を10g（99%；7.24・10⁻²モル）、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン5g（99%；8.53・10⁻²モル）およびトルエン50gを添加する。次いで、水100g中のOxone（商標）（モノ過硫酸、DuPont Speciality Chemicals, USA）21.702g（8.53・10⁻²モル）の溶液を、勢いよくしながらゆっくりと500m

50

Lのフラスコに添加し（わずかに発熱反応を伴う）、フラスコを室温で水浴中に設置する。添加後、反応媒体を室温にて30分間すると、有機相は、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキサイド（TEMPO）の生成により、段々と赤色を帯びてくる。次いで、反応媒体を40℃で更に30分間加熱する。

【0062】

次いで、反応媒体を室温で冷却し、を止め、水相を反応フラスコから除去する。次に、赤色の有機相を、アルゴンを通気させて10分間脱気する。それから、アルゴン雰囲気下、勢いよくしながら、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 11.124g ($4 \cdot 10^{-2}$ モル) をゆっくりと添加する。次いで、メタノール100mLおよびスチレン36.7g ($8 \cdot 53 \cdot 10^{-1}$ モル) の脱気混合物を素早く反応フラスコに添加し、温度を40℃に上昇させる。最後に、メタノール15g中で過酸化水素13.71g (35%; 0.1412モル) の溶液を、30℃と40℃の間の温度に保ちながら（発熱反応を伴う）、ゆっくりと（滴下するように）28分間添加する。添加が完了したら、反応混合物を、室温で2時間30分の間、勢いよくしながら反応させておく。

【0063】

次に、褐色溶液を過し、次いで残留するスチレン、過酸化水素およびメタノールを真空下50℃で除去する。得られた粘性の褐色残留物に対し、 CH_2Cl_2 100gおよび水30gを添加し、次いでHClをPHが3になるまで添加する。次に、過剰の2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンを除去するために、有機相を酸性溶液（PHは3）で二回洗浄する。有機相は、最終的にMgSO₄で乾燥し、過しそして真空下50℃で乾燥する。2.79gの粘性で明黄色のオイルが得られる。

【0064】

実施例 2

酸化剤としてOxone（商標）（モノ過硫酸カリウム、DuPont Specialty Chemicals, USA）を使用して実施例1において合成した、未精製の1-フェニル-1-(2', 2', 6', 6'-テトラメチル-1'-ピペリジニルオキシ)-2-ヒドロキシエタン1によって開始されたスチレンの重合

【0065】

機械式スターラー、還流凝縮器、温度計およびセファタムを装備した三つ口丸底フラスコ中に、未精製の1を0.8gおよびスチレン50g (0.48モル) を添加する。次いで、わずかに黄色の溶液をアルゴンを通気させて10分間脱気し、それから125℃で加熱する。とても迅速に、溶液は無色となる。

【0066】

125℃で7.5時間の後、重合媒体は高粘性であり重合は完了する。冷却後、ポリマーをクロロホルムに溶解し、アルミニウム袋に移し、空気中で夜通しそして次いで70℃で24時間真空乾燥する。収率を、重量測定分析により計算する。

【0067】

収率 = 80.6% ;

$M_n = 23250$; $M_w = 33110$; $M_w / M_n = 1.42$

【0068】

実施例 3

酸化剤としてOxone（商標）（モノ過硫酸カリウム、DuPont Specialty Chemicals, USA）を使用して実施例1において合成した、未精製の1-フェニル-1-(2', 2', 6', 6'-テトラメチル-1'-ピペリジニルオキシ)-2-ヒドロキシエタン1によって開始されたスチレンおよびアクリロニトリルのランダム共重合、および引き続き、メチルメタクリレート、スチレンおよびアクリロニトリルの混合物とのブロック共重合

【0069】

ポリ(スチレン-co-アクリロニトリル) (PSAN) の合成

機械式スターラー、還流凝縮器、温度計およびセファタムを装備した250mLの三つ口丸

10

20

30

40

50

底フラスコ中に、未精製の1（実施例1にて合成）を0.8g、スチレン75g（0.72モル）およびアクリロニトリル25g（0.471モル）を添加する。次いで、わずかに黄色の溶液をアルゴンを通気させて10分間脱気し、それから還流にて9時間加熱する。

【0070】

還流下で9時間の後、重合媒体は粘性である。冷却後、ポリマーをクロロホルムに溶解し、アルミニウム袋に移し、空気中で夜通し乾燥し、次いで70℃で24時間真空で加熱する。収率を、重量測定分析により計算する。

【0071】

収率 = 45.3% ;

$M_n = 58100$; $M_w = 102960$; $M_w / M_n = 1.98$

【0072】

ポリ（スチレン-*c*o-アクリロニトリル）-*b*-ポリ（メチルメタクリレート-*c*o-スチレン-*c*o-アクリロニトリル）ブロックコポリマーの合成

機械式スターラー、還流凝縮器、温度計およびセパタムを装備した500mLの四つ口丸底フラスコ中に、第一段階にて合成されたPSANを20g、スチレン75g（0.72モル）、アクリロニトリル25g（0.471モル）およびメチルメタクリレート100g（1モル）を添加する。次いで、無色の溶液をアルゴンを通気させて10分間脱気し、それから還流下で10時間加熱する。

【0073】

還流下で10時間の後、重合媒体は高粘性であり、重合は停止される。冷却後、ポリマーをクロロホルムに溶解し、アルミニウム袋に移し、空気中で夜通し乾燥し、次いで70℃で24時間真空で加熱する。収率を、重量測定分析により計算する。

【0074】

収率 = 30% ;

$M_n = 86570$; $M_w = 190430$; $M_w / M_n = 2.19$

【0075】

PSANで開始する鎖の伸長が観察されるが、これは、未精製のアルコキシアミン1によって開始されたSAN（スチレンおよびアクリロニトリル）重合の制御された性質を確認するものである。

【0076】

実施例4

酸化剤としてOxone（商標）（モノ過硫酸カリウム、DuPont Speciality Chemicals, USA）を使用した1-フェニル-1-(2', 2', 6', 6'-テトラメチル-1'-ピペリジニルオキシ)-2-ヒドロキシエタン1の合成：スケールアップ

【0077】

機械式スターラー、還流凝縮器、温度計、漏斗およびセパタムを装備した6Lの四つ口丸底フラスコ中に、水634g、 K_2CO_3 を158.42g（99%；1.146モル）、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン79.21g（99%；5.607・ 10^{-1} モル）およびトルエン792.1gを添加する。次いで、水1584g中のOxone（商標）（モノ過硫酸、DuPont Speciality Chemicals, USA）348.8g（5.59・ 10^{-1} モル）の溶液を、勢いよくしなやかにゆっくりと（1時間40分より長時間）6Lのフラスコに添加し（わずかに発熱反応を伴う）、フラスコを室温で水浴中に設置する。添加が完了した後、反応媒体を室温にて30分間すると、有機相は、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキサイド（TEMPO）の生成により、段々と赤色を帯びてくる。次いで、反応媒体を40℃で更に30分間加熱する。

【0078】

次いで、反応媒体を室温で冷却し、を終え、水相を反応フラスコから除去する。次に

10

20

30

40

50

、赤色の有機相を、アルゴンを通気させることによって10分間脱気する。それから、アルゴン雰囲気下、勢いよくしながら、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 176.2g (6.34 $\cdot 10^{-1}$ モル) をゆっくりと添加する。次いで、メタノール1584.2gおよびスチレン581.4g (5.582モル) の脱気混合物を素早く反応フラスコに添加し、温度を80℃に上昇させる。最後に、メタノール237.63g中で過酸化水素217.19g (Merck, 35%; 2.235モル) の溶液を、80℃と40℃の間の温度に保ちながら、ゆっくりと(滴下するように)5時間40分間添加する。添加が完了したら、反応混合物を、室温で15時間の間、勢いよくしながら反応させておく。

【0079】

次に、褐色溶液を過し、次いで残留するスチレン、過酸化水素およびメタノールを真空下50℃で除去する。得られた粘性の褐色残留物に対し、 CH_2Cl_2 1500gおよび水475gを添加し、次いでHClをPHが8になるまで添加する。次に、過剰の2,2,6,6-テトラメチルピペリジンを除去するために、有機相を酸性溶液(PH=3)で二回洗浄する。有機相は、最終的に MgSO_4 で乾燥し、過しそして真空下50℃で乾燥する。121gの粘性で明黄色のオイルが得られる。

【0080】

反応中に形成されたポリスチレンを取り除くため(任意の処置)、生成物をクロロホルムに溶解し、次いでメタノール中に沈澱させる。過後、メタノール相を真空で乾燥し、この操作を一回繰り返してわずかに黄色のオイル71.35gを得る。このオイルは1および非常に低分子量のポリスチレンを含む。アルコキシアミン1は、必要であれば、急速クロマトグラフィーまたは高真空蒸留によって精製してよい。アルコキシアミン1を使用したビニルモノマーの制御されたラジカル重合のためには、このアルコキシアミンを更に精製する必要はない。わずかに黄色のオイルは、直接、重合に使用してよい。

【0081】

実施例5

酸化剤としてOxone(商標)(モノ過硫酸カリウム、DuPont Specialty Chemicals, USA)を使用して実施例4において合成した、未精製の1-フェニル-1-(2',2',6',6'-テトラメチル-1'-ピペリジニルオキシ)-2-ヒドロキシアタン1によって開始されたスチレンおよびアクリロニトリルのランダム共重合

【0082】

機械式スターラー、還流凝縮器、温度計およびセファタムを装備した250mLの三口丸底フラスコ中に、未精製の1(実施例4で得た)を0.3g、スチレン75g(0.72モル)およびアクリロニトリル25g(0.471モル)を添加する。次いで、わずかに黄色の溶液を、アルゴンを通気させることによって10分間脱気し、それから12時間還流下で加熱する。試料を4.5時間、8.25時間および12時間の後に取り出し、70℃で真空乾燥し、最後に、転化を、重量測定分析により計算する。

【0083】

還流下で12時間の後、重合媒体は高粘性であり、重合は完了する。冷却後、ポリマーをクロロホルムに溶解し、アルミニウム袋に移し、空気中で夜通し乾燥し、そして次いで70℃で24時間加熱する。

【0084】

10

20

30

40

試料	時間 (h)	転化 (%)	M_n	M_w	M_w/M_n
1	4.5	26.1	59200	105800	1.78
2	8.25	45.7	72350	122800	1.69
3	12	57.4	91950	144700	1.57

【0085】

10

分子量は、制御されたプロセスで要求されるように、モノマー転化に伴い増加する。多分散性は、重合初期段階では高いが、モノマー転化が増えるに従って低下する。この観測結果は、制御されたプロセスと整合する。

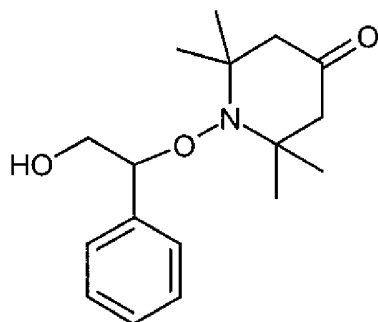
【0086】

実施例 6

酸化剤として Oxone (商標) (モノ過硫酸カリウム、DuPont Specialty Chemicals, USA) を使用した 1-フェニル-1-(4'-オキソ-2', 2', 6', 6'-テトラメチル-1'-ピペリジニルオキシ)-2-ヒドロキシエタン 2 の合成

【化10】

20



(2)

30

【0087】

機械式スターラー、還流凝縮器、温度計、漏斗およびセフタムを装備した 2 L の四つ口丸底フラスコ中に、水 160 g、 K_2CO_3 を 35.40 g (99% ; $2.56 \cdot 10^{-1}$ モル)、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリドン 20 g (95% ; $1.28 \cdot 10^{-1}$ モル) およびトルエン 200 g を添加する。次いで、水 700 g 中の Oxone (商標) 178.62 g ($2.82 \cdot 10^{-1}$ モル) の溶液を、勢いよくしながらゆっくりと 2 L のフラスコに添加し (わずかに発熱反応を伴う)、フラスコを室温で水浴中に設置する。赤褐色で始まる溶液は、Oxone (商標) (モノ過硫酸カリウム、DuPont Specialty Chemicals, USA) 溶液が添加されると、急に緑色になる。添加が完結したら、室温で 30 分の間、次いで、40℃で 1 時間、反応混合物を攪拌する。

40

【0088】

次いで、反応媒体を室温で冷却し、攪拌を止め、水相を反応フラスコから除去する。次に、赤色の有機相を、アルゴンを通気させることによって 10 分間脱気する。それから、アルゴン雰囲気下、勢いよくしながら、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 44.5 g ($1.6 \cdot 10^{-1}$ モル) をゆっくりと添加する。次いで、メタノール 400 mL およびスチレン 183.8 g (1.28 モル) の脱気混合物を素早く反応フラスコに添加し、温度を 40℃ に上昇させる。最後に、メタノール 60 g 中で過酸化水素 49.78 g (Merck, 8

50

5% : 5.12 · 10⁻¹ モル) の溶液を、80℃と40℃の間の温度に保ちながら、ゆっくりと(滴下するように)1時間添加する。添加が完結したら、反応混合物を、室温で15時間の間、勢いよくしながら反応させておく。

【0089】

次に、褐色溶液を過し、次いで残留するスチレン、過酸化水素およびメタノールを真空下50℃で除去する。得られた粘性の褐色残留物に対し、CH₂Cl₂ 400gおよび水120gを添加し、次いでHClをPHが3になるまで添加する。次に、過剰の2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリドンを除去するために、有機相を酸性溶液(PH=3)で二回洗浄する。有機相は、最終的にMgSO₄下で乾燥し、過しせして真空下50℃で乾燥する。23.2gの粘性で明黄色のオイルが得られる。このオイルには、主として、アルコキシアミン2、多少の2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリドンおよび他の正体未確認分子が含まれる。

10

【0090】

この褐色のオイルは、中間的な精製をすることなく、重合に直接使用できる。

【0091】

実施例7

実施例6において合成した、未精製の1-フェニル-1-(4'-オキソ-2',2',6',6'-テトラメチル-1'-ピペリジニルオキシ)-2-ヒドロキシエタン2によって開始されたスチレンおよびアクリロニトリルのランダム共重合

【0092】

機械式スターラー、還流凝縮器、温度計およびセフタムを装備した250mLの三口丸底フラスコ中に、未精製の2を0.629g、スチレン75g(0.72モル)およびアクリロニトリル25g(0.471モル)を添加する。次いで、わずかに褐色の溶液を、アルゴンを通気させることによって10分間脱気し、それから還流下で24時間加熱する。

20

【0093】

還流下で24時間の後、重合媒体は固体であり、重合は完結する。冷却後、ポリマーをク口ホルムに溶解し、アルミニウム袋に移し、空気中で夜通し乾燥し、次いで70℃で24時間真空で加熱する。

【0094】

収率 = 95.2% ;

M_n = 55760 ; M_w = 88650 ; M_w / M_n = 1.59

【0095】

実施例8

実施例6において合成した、未精製の1-フェニル-1-(4'-オキソ-2',2',6',6'-テトラメチル-1'-ピペリジニルオキシ)-2-ヒドロキシエタン2によって開始されたスチレンの重合

【0096】

機械式スターラー、還流凝縮器、温度計およびセフタムを装備した250mLの三口丸底フラスコ中に、未精製の2を0.629gおよびスチレン100g(0.96モル)を添加する。次いで、わずかに褐色の溶液を、アルゴンを通気させて10分間脱気し、それから125℃で12時間加熱する。試料を6時間および12時間の後に取り出す。ポリマーを70℃で24時間真空乾燥し、転化を、重量測定分析により計算する。

40

【0097】

還流下で12時間の後、重合媒体は固体であり、重合は完結する。冷却後、ポリマーをク口ホルムに溶解し、アルミニウム袋に移し、空気中で夜通し乾燥し、そして70℃で24時間真空で加熱する。

【0098】

試料	時間 (h)	転化 (%)	M_n	M_w	M_w/M_n
1	6	59.2	24830	41450	1.66
2	12	87.6	33620	54290	1.61

【0099】

制御されたプロセスを要求されるように、分子量は、モノマー転化に伴い増加し、多分散性は、重合プロセスを通じて低いままである。

10

【0100】

実施例 9

酸化剤として過酢酸を使用した1-フェニル-1-(2', 2', 6', 6'-テトラメチル-1'-ピペリジニルオキシ)-2-ヒドロキシエタン1の合成

【0101】

機械式スターラー、還流凝縮器、温度計、漏斗およびセファタムを装備した1Lの四つ口丸底フラスコ中に、水80g、 K_2CO_3 を20g(99%; 0.1448モル)、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン10g(99%; $7.079 \cdot 10^{-2}$ モル)およびトルエン100gを添加する。次いで、水80g中の過酢酸15.84g($7.06 \cdot 10^{-2}$ モル)の溶液を、勢いよくしながらゆっくりと1Lのフラスコに添加し(わずかに発熱反応を伴う)、フラスコを室温で水浴中に設置する。添加が完了した後、反応媒体を室温にて夜通しすると、有機相は、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキサイド(TEMPO)の生成により、赤色を帯びてくる。

20

【0102】

を終え、水相を反応フラスコから除去する。次に、赤色の有機相を、アルゴンを通気させることによって10分間脱気する。それから、アルゴン雰囲気下、勢いよくしながら、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 22.25g($8 \cdot 10^{-2}$ モル)をゆっくりと添加する。次いで、メタノール200mLおよびスチレン78.4g($7.05 \cdot 10^{-1}$ モル)の脱気混合物を素早く反応フラスコに添加し、温度を40℃に上昇させる。最後に、メタノール80g中で過酸化水素28.42g(Merck, 35%; 0.282モル)の溶液を、30℃と40℃の間の温度に保ちながら、ゆっくりと(滴下するように)28分間添加する(発熱反応を伴う)。添加が完結したら、反応混合物を、40℃で3時間の間、勢いよくしながら反応させておく。

30

【0103】

次に、褐色溶液を過し、次いで残留するスチレン、過酸化水素およびメタノールを真空下50℃で除去する。得られた粘性の褐色残留物に対し、 CH_2Cl_2 100gおよび水80gを添加し、次いでHClをpHが3になるまで添加する。次に、過剰の2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンを除去するために、有機相を酸性溶液(pH=3)で二回洗浄する。有機相は、最終的に $MgSO_4$ 下で乾燥し、過しそして真空下50℃で乾燥する。8.57gの粘性で赤色のオイルが得られる。その赤色の着色は、過酢酸による2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンの酸化によって形成される、幾分か未反応の2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキサイド(TEMPO)によるものである。

40

【0104】

実施例 10

酸化剤として過酢酸を使用して実施例9において合成した、未精製の1-フェニル-1-(2', 2', 6', 6'-テトラメチル-1'-ピペリジニルオキシ)-2-ヒドロキシエタン1によって開始されたスチレンの重合

【0105】

機械式スターラー、還流凝縮器、温度計およびセファタムを装備した三つ口丸底フラスコ中

50

に、未精製の1（実施例9で得た）を0.6985gおよびスチレン100g（0.96モル）を添加する。次いで、わずかにピンク色の溶液を、アルゴンを通気させることによって10分間脱気し、それから125℃で加熱する。

【0106】

試料を8時間および24時間の後に取り出し、70℃で真空乾燥し、GPCにより分析する。転化を、重量測定にて計算する。

【0107】

試料	時間 (h)	転化 (%)	M_n	M_w	M_w/M_n
1	8	25.1	9100	11570	1.27
2	24	79.7	23090	31610	1.36

10

【0108】

制御されたプロセスで要求されるように、分子量は、モノマー転化に伴い直線的に増加し、多分散性は狭い。実施例2と比較すると、モノマー転化約80%の後に、同じ分子量が得られるが、実施例10におけるスチレンの重合はより緩慢である。

【0109】

実施例11

酸化剤として過酢酸を使用して実施例9において合成した、未精製の1-フェニル-1-(2', 2', 6', 6'-テトラメチル-1'-ピペリジニルオキシ)-2-ヒドロキシエタン1によって開始されたスチレンおよびアクリロニトリルのランダム共重合

20

【0110】

機械式スターラー、還流凝縮器、温度計およびセプトムを装備した250mLの三口丸底フラスコ中に、未精製の1（実施例9にて得た）を0.8g、スチレン75g（0.72モル）およびアクリロニトリル25g（0.471モル）を添加する。次いで、溶液をアルゴンを通気させて10分間脱気し、それから還流にて12時間加熱する。試料を8時間および24時間の後に取り出し、70℃で真空下乾燥し、最後に、転化を、重量測定にて計算する。

30

【0111】

還流下で24時間の後、重合媒体は高粘性であり、重合は完結する。冷却後、ポリマーをクロロホルムに溶解し、アルミニウム袋に移し、空気中で夜通し次いで70℃で24時間真空で乾燥する。

【0112】

試料	時間 (h)	転化 (%)	M_n	M_w	M_w/M_n
1	8	18.1	24470	37530	1.53
2	24	60.1	46290	63740	1.37

40

【0113】

制御されたプロセスで要求されるように、分子量は、モノマー転化に伴い増加し、多分散性は狭い。

【0114】

本発明は、例示目的のために上記のように詳細に記載したが、その詳細は単にその目的のためだけであって、クレームによって限定され得ること以外は、本発明の精神および範囲から逸脱することなく、当該分野における熟練者によって変更が成され得るものと解されるべきである。

50

フロントページの続き

(72)発明者 トーマス・グロース

ドイツ連邦共和国42489ウルフラート、ホルンダーヴェーク12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53804ムーフ、ハイネンブッシュ6番

Fターム(参考) 4C054 AA02 BB03 CC07 DD04 DD08 EE01 FF01 FF23

4H006 AA02 AC59 BB31 BB71

4J015 CA03 EA04