

(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2004-197094

(P2004-197094A)

(43) 公開日 平成16年7月15日 (2004.7.15)

(51) Int. Cl.⁷

CO8F 2/38
CO8F 12/00

F I

CO8F 2/38
CO8F 12/00 510

テーマコード (参考)

4J011

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L 外国語出願 (全 61 頁)

(21) 出願番号 特願2003-416019 (P2003-416019)
(22) 出願日 平成15年12月15日 (2003.12.15)
(31) 優先権主張番号 02027693-7
(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 100062144
弁理士 青山 稔
(74) 代理人 100083356
弁理士 柴田 康夫
(74) 代理人 100104592
弁理士 森住 憲一
(74) 代理人 100122345
弁理士 高山 繁久

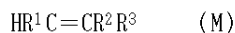
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 モノエチレン性不飽和モノマーとオリゴマーまたはポリマー第二級アミンとのインシトゥ重合

(57) 【要約】

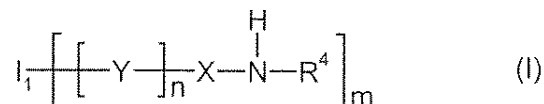
【課題】 (コ) オリゴマーまたは (コ) ポリマーの製造法を提供する。

【解決手段】 該方法は、下記式のモノエチレン性不飽和モノマー：



および酸化剤および少なくとも1つの式 (I) のポリマーまたはオリゴマー：

【化1】



および任意のラジカル開始剤を含有する混合物を先ず形成し、次に、該混合物を0°C~220°Cの温度で加熱することを含んで成る。

【選択図】 なし

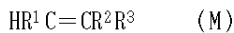
【特許請求の範囲】

【請求項1】

(コ) オリゴマーまたは (コ) ポリマーの製造法であって、下記の工程：

(I) 下記のものを含む混合物を製造する工程：

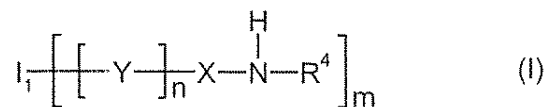
- ・ 少なくとも1つの、一般式 (M) のモノエチレン性不飽和モノマー：



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立に、水素、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ アルキル、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ シクロアルキル、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{24}$ アリール、ハロゲン、シアノ、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ アルキルエステル、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ シクロアルキルエステル、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ アルキルアミド、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ シクロアルキルアミド、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{24}$ アリールエステルおよび $\text{C}_6\sim\text{C}_{24}$ アリールアミドから成る群から選択される]；

- ・ 少なくとも1つの酸化剤 (A)；
- ・ 少なくとも1つの、一般式 (I) のポリマーまたはオリゴマー：

【化1】



[式中、

Yは、一般式 $\text{HR}^1\text{C}=\text{CR}^2\text{R}^3$ のエチレン性不飽和モノマー (M) に基づく有機残基であり；

R^1 、 R^2 、 R^3 は、前記に定義した通りであり；

mは、1～50の整数であり；

nは、1～300の整数であり；

I_1 は、開始剤を表し；

R^4 は、第二級または第三級炭素原子を表し、独立に、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{18}$ アルキル、 $\text{C}_2\sim\text{C}_{18}$ アルケニル、 $\text{C}_2\sim\text{C}_{18}$ アルキニル、 $\text{C}_3\sim\text{C}_{12}$ シクロアルキルまたは $\text{C}_3\sim\text{C}_{12}$ ヘテロシクロアルキル、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{24}$ アリールから成る群から選択され、それらは非置換であるかまたは 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、 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルコキシ、 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキルチオまたは $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキルアミノによって置換されていてもよく；

Xは、第二級または第三級炭素原子を表し、独立に、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{18}$ アルキル、 $\text{C}_2\sim\text{C}_{18}$ アルケニル、 $\text{C}_2\sim\text{C}_{18}$ アルキニル、 $\text{C}_3\sim\text{C}_{12}$ シクロアルキルまたは $\text{C}_3\sim\text{C}_{12}$ ヘテロシクロアルキル、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{24}$ アリールから成る群から選択され、それらは非置換であるかまたは 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、 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルコキシ、 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキルチオまたは $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキルアミノによって置換されていてもよい]；

- ・ 任意のラジカル開始剤 (B)；および

(II) $0^\circ\text{C}\sim 220^\circ\text{C}$ の範囲の温度で該混合物を加熱する工程を含んで成る方法。

【請求項2】

混合物が、水、アルコール、エステル、エーテル、ケトン、アミド、スルホキシドおよび炭化水素から成る群から選択される溶媒をさらに含む請求項1に記載の方法。

【請求項3】

モノマー (M) が、スチレン、置換スチレン、共役ジエン、アクロレイン、ビニルアセテート、アクリロニトリル、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブ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および無水マレイン酸から成る群から選択される請求項1に記載の方法。

【請求項4】

酸化剤 (A) が、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、ペルオキシ-硫酸カリウム ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$)、酸化銀および酸化鉛 (IV) から成る群から選択される請求項1に記載の方法。

【請求項5】

工程 (II) における温度が $50\sim 180^\circ\text{C}$ である請求項1に記載の方法。

【請求項6】

工程(II)における温度が70～150℃である請求項1に記載の方法。

【請求項7】

混合物を0～100℃の温度で製造する請求項1に記載の方法。

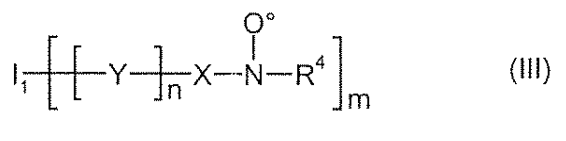
【請求項8】

混合物を0～50℃の温度で製造する請求項1に記載の方法。

【請求項9】

一般式(III)：

【化2】



[式中、

Yは、一般式 $\text{HR}^1\text{C}=\text{CR}^2\text{R}^3$ のエチレン性不飽和モノマー(M)に基づく有機残基であり；

R^1 、 R^2 、 R^3 は、独立に、水素、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ アルキル、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ シクロアルキル、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{24}$ アリーール、ハロゲン、シアノ、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ アルキルエステル、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ シクロアルキルエステル、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ アルキルアミド、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ シクロアルキルアミド、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{24}$ アリーールエステルおよび $\text{C}_6\sim\text{C}_{24}$ アリーールアミドから成る群から選択され；

mは、1～50の整数であり；

nは、1～300の整数であり；

I_1 は、開始剤を表し；

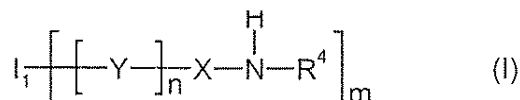
R^4 は、第二級または第三級炭素原子を表し、独立に、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{18}$ アルキル、 $\text{C}_2\sim\text{C}_{18}$ アルケニル、 $\text{C}_2\sim\text{C}_{18}$ アルキニル、 $\text{C}_3\sim\text{C}_{12}$ シクロアルキルまたは $\text{C}_3\sim\text{C}_{12}$ ヘテロシクロアルキル、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{24}$ アリーールから成る群から選択され、それらは非置換であるかまたは NO_2 、ハロゲン、アミノ、ヒドロキシ、シアノ、カルボキシ、ケトン、 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルコキシ、 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキルチオまたは $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキルアミノによって置換されていてもよく；

Xは、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{18}$ アルキル、 $\text{C}_2\sim\text{C}_{18}$ アルケニル、 $\text{C}_2\sim\text{C}_{18}$ アルキニル、 $\text{C}_3\sim\text{C}_{12}$ シクロアルキルまたは $\text{C}_3\sim\text{C}_{12}$ ヘテロシクロアルキル、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{24}$ アリーールから成る群から選択される第二級または第三級炭素原子を表し、それらは非置換であるかまたは 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、 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルコキシ、 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキルチオまたは $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキルアミノによって置換されていてもよい]

のニトロキシラジカルの製造法であって、下記の工程：

・ 一般式(I)のポリマーまたはオリゴマー：

【化3】



[式中、 I_1 、Y、n、X、 R^4 およびmは、前記に定義した通りである]
および酸化剤を含有する混合物を形成する工程；および

・ 一般式(III)の化合物を単離する工程

を含んで成る方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

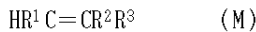
【0001】

本発明は、重合、特に(コ)ポリマーの製造に関する。

【0002】

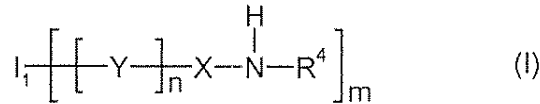
(コ)オリゴマーまたは(コ)ポリマーの製造法を開示する。

該方法は、下記式：



で示されるモノエチレン性不飽和モノマー、酸化剤、および式 (I)：

【化1】



で示される少なくとも1つのポリマーまたはオリゴマー、および任意ラジカル開始剤の混合物を先ず製造し、

次に、該混合物を0°C~220°Cの温度で加熱することを含んで成る。

【背景技術】

【0003】

現在、特定の分子量、狭い分子量分布および/または十分に限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およびブロックコポリマーが、多くの産業において、ますます必要とされている。これらの高分子の制御構造は、それらに新規特性を与え、注文通りの特性側面を得ることを可能にする。多くの新規技術は、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および材料科学の分野において、制御されたポリマー構造を必要とする。

【0004】

かなり少ない要求条件、即ち、溶媒として水を使用しうること、使用しうる温度範囲がかなり広いこと、ならびに重合に使用しうるモノマーの範囲がかなり広いことにより、ラジカル重合によって、多くのポリマーが商業上製造されている。さらに、ラジカル共重合は、ポリマー特性を改質する多くの機会を与える。しかし、ラジカル種の中性は、不可逆移動および停止反応の原因であり、これらは、重合度、多分子性、末端官能性および鎖構造を包含する高分子構造の不十分な制御の原因である。

【0005】

一方、制御ラジカル重合 (CRP) は、鎖の分子特性 (M_n 、 M_w/M_n) およびそれらの高分子構造を精巧に制御する有効な手段である。例えば、詳細に定義したブロックコポリマーは、モノマーの逐次付加によって合成することができ、末端官能基を有するポリマーは、開始剤 (α 鎖末端) または不活性化剤 (ω 鎖末端) の適切な選択によって得られる。

【0006】

現在研究中の全てのCRP系のうち、ニトロキシル媒介重合 (NMP) は最も有効な方法の1つである。この方法は、ニトロキシルラジカルによって生長ラジカルを可逆的に捕捉して、休止鎖を形成することに基づく。この方法は、例えばUS-A 4581429に開示されている。それにもかかわらず、このNMP法は、遅い重合反応速度、限られた範囲の好適ポリマー、および必要とされるニトロキシルラジカルの高コストという短所を有する。

【0007】

極最近、これらのNMPの課題のいくつかが解決された。重合速度の加速、および重合されるモノマーの範囲の拡大の両方が、Hawkerらによって (J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 3904)、および例えばWO-A 96/24620において報告されている。スピロ構造を有するニトロキシルラジカルを使用することによって低下した重合温度は、Miuraら (Macromolecules 2001, 34, 447) によって報告されている。

【0008】

これらの改良NMP法は、新しいポリマー構造を得る魅力的な方法であるが、それらは、容易に入手できない複雑なニトロキシルラジカルおよび/またはアルコキシアミンの使用を必要とし、工業工程の全コストをかなり増加させる。従って、広範囲のモノマーを重合させる、より簡単なNMP法が現在も必要とされている。

【0009】

WO-A 99/03894およびUS-A 6262206は、ビニルモノマーのラジカル重合を制御するニトロンおよびニトロソ化合物の使用を開示している。これらの化合物をビニルモノマーのラジカル重合に添加した場合、開始ラジカルまたは生長鎖と、ニトロンまたはニトロソ化合物との反応によって、ニトロキシルラジカルがインシトゥで形成された。このようにして、NMPメカニズムによって重合が制御された。

【0010】

インシトゥNMP法によって制御されるビニルモノマーのラジカル重合を促進するニトロンおよびニトロソ化合物の使用は、例えば、D.F. Grishinら、Polymer Science, Ser. A, 1999, 41(4), 401; D.F. Grishinら、Polymer Science, Ser. B, 2000 42(7-8), 189; D.F. Grishinら、Russian Journal of Applied Chemistry 2001, 74(3), 494; D.F. Grishinら、Mendeleev Commun. 1999, 250; D.F. Grishinら、Russian Journal of Applied Chemistry 2001, 74(9), 1594にも記載されている。

【0011】

最近、ニトロソ-tert-オクタンによって媒介されるスチレンの制御ラジカル重合が、J.M. Catalaらによって、Macromolecules 2001, 34, 8654に報告された。

【0012】

ニトロソ化合物またはニトロンを使用するこれらのインシトゥ法は、面倒なニトロキシルラジカル合成の回避を可能にした。それにもかかわらず、これらの方法は、毒性である場合がある（特にニトロソ化合物の場合）予備形成試薬の使用を必要とし、それらの大部分は容易に入手できず、特定の方法によって合成しなければならない。

【0013】

US-A 6320007およびJP-A 08208714は、インシトゥNMP法を使用する、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し、それによれば、安定なニトロキシルラジカルが反応器中で前駆物質から形成される。重合工程は、2段階で行われる：第一段階において、ニトロキシルラジカルを前駆物質（第二級アミン）から形成し、第二段階において、ニトロキシルラジカルをビニルモノマーの重合に添加して、狭い分子量分布を特徴とする熱可塑性ポリマーを形成する。2つの例において、酸化剤としてのm-クロロ過安息香酸または過酸化水素とタングステン酸ナトリウムとの混合物と化合させる場合、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン（TMP）をニトロキシルラジカルの前駆物質として使用する。これらの方法の短所は、重合の前にニトロキシルラジカルを形成する長い反応時間、および重合を開始させるラジカル開始剤（例えば、過酸化ベンゾイル）の使用であり、これは、重合の前に、モノマー、開始剤およびニトロキシルラジカルの前駆反応を必要とする。これは製造コストの増加を伴う。さらに、重合は極めて遅く、終了するのに数日を要する。

【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、制御された分子量および制御された分子構造を有するホモおよびコポリマーの新規合成経路を提供することである。そのような方法は、先行技術が有する欠点を克服する簡単かつ低コストの、ビニルモノマーのラジカル重合の制御法であるべきである。

【0015】

驚くことに、ポリマーまたはオリゴマーに化学的に結合した少なくとも1つのヒンダード第二級アミンおよび酸化剤の存在下に、ビニルモノマーの重合を行った場合、比較的低い温度および短い反応時間において、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（コ）ポリマーを製造する方法を提供しうることが見出された。重合前のラジカル開始剤の添加は、任意にすぎない。さらに、モノマーの添加の前に第二級アミンと酸化剤との前駆反応を必要とせず、生成物のどのような前駆反応も行わずに重合温度で重合媒体を極めて速く加熱することができる。

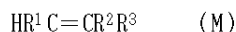
【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明の目的は、オリゴマー、コオリゴマー、ポリマー、またはブロック或いはランダムコポリマーの製造法であって、下記の工程：

(I) 下記のものを含む混合物を製造する工程：

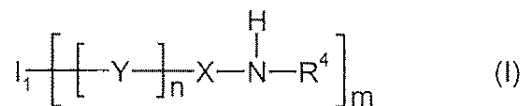
- ・ 少なくとも1つの、一般式 (M) のモノエチレン性不飽和モノマー：



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、独立に、水素、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ アルキル、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ シクロアルキル、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{24}$ アリール、ハロゲン、シアノ、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ アルキルエステル、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ シクロアルキルエステル、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ アルキルアミド、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ シクロアルキルアミド、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{24}$ アリールエステルおよび $\text{C}_6\sim\text{C}_{24}$ アリールアミドから成る群から選択される]；

- ・ 少なくとも1つの酸化剤 (A)；
- ・ 少なくとも1つのヒンダード第二級アミンを含む、少なくとも1つの、一般式 (I) のポリマーまたはオリゴマー：

【化2】



[式中、

Yは、一般式 $\text{HR}^1\text{C}=\text{CR}^2\text{R}^3$ のエチレン性不飽和モノマー (M) に基づく有機残基であり；

R^1 、 R^2 、 R^3 は、前記に定義した通りであり；

mは、1~50、好ましくは1~20、より好ましくは1~10の整数であり；

nは、1~300、好ましくは1~50、より好ましくは1~20の整数であり；

I_1 は、開始剤を表し；

R^4 は、第二級または第三級炭素原子を表し、独立に、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{18}$ アルキル、 $\text{C}_2\sim\text{C}_{18}$ アルケニル、 $\text{C}_2\sim\text{C}_{18}$ アルキニル、 $\text{C}_3\sim\text{C}_{12}$ シクロアルキルまたは $\text{C}_3\sim\text{C}_{12}$ ヘテロシクロアルキル、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{24}$ アリールから成る群から選択され、それらは非置換であるかまたは 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、 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルコキシ、 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキルチオまたは $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキルアミノによって置換されていてもよく；

Xは、第二級または第三級炭素原子を表し、独立に、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{18}$ アルキル、 $\text{C}_2\sim\text{C}_{18}$ アルケニル、 $\text{C}_2\sim\text{C}_{18}$ アルキニル、 $\text{C}_3\sim\text{C}_{12}$ シクロアルキルまたは $\text{C}_3\sim\text{C}_{12}$ ヘテロシクロアルキル、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{24}$ アリールから成る群から選択され、それらは非置換であるかまたは 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、 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルコキシ、 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキルチオまたは $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキルアミノによって置換されていてもよい]；

- ・ 任意のラジカル開始剤 (B)；および

(II) 約 $0^\circ\text{C}\sim 220^\circ\text{C}$ の範囲の温度で該混合物を加熱する工程を含んで成る方法である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

一般式 (I) のポリマーまたはオリゴマーは、そのような機能性ポリマーまたはオリゴマーの合成について先行技術において既知のいずれかの方法によって合成する。

【0018】

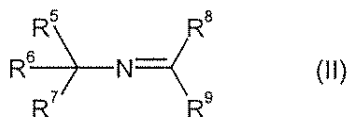
(I) の合成は、例えばUS-A 3178398 (第5欄、第27~51行) およびUS-A 4816520 (第2欄、第65行~第3欄、第7行) に開示されているように、1つまたはいくつかのビニルモノマーのリビングアニオン重合、次に、反応性アニオン鎖と一般構造式 (II) のイミンとのキャッピング反応によって行うのが好ましい。

【0019】

一般式 (I) のポリマーまたはオリゴマーの製造に好適な窒素化合物は、一般式 (II)

：

【化3】



[式中、

R⁵、R⁶およびR⁷は、それぞれ独立に、水素、C₁~C₁₈アルキル、C₃~C₁₂シクロアルキルまたはC₃~C₁₂ヘテロシクロアルキル、およびC₆~C₂₄アリールから成る群から選択され、該アリールは非置換であるかまたはC₁~C₁₈アルキル、C₃~C₁₂シクロアルキルまたはC₃~C₁₂ヘテロシクロアルキルによって置換され；または

R⁵、R⁶およびR⁷は、第二級または第三級炭素原子に結合し、同じかまたは異なっているもよく；または

R⁵、R⁶およびR⁷は、任意に、それらに結合している炭素原子と一緒にあって、C₃~C₁₂シクロアルキル基または酸素、硫黄または窒素原子を含有するC₂~C₁₃ヘテロシクロアルキル基を形成し；または

R⁵、R⁶およびR⁷は、任意に、それらに結合している炭素原子と一緒にあって、C₆~C₂₄アリールまたは酸素、硫黄または窒素原子を含有するC₆~C₂₄ヘテロアリール残基を形成し；または

R⁵、R⁶およびR⁷は、任意に、それらに結合している炭素原子と一緒にあって、多環式環系、または酸素、硫黄または窒素原子を含有する多環式複素脂環式環系を形成し；

R⁸およびR⁹は、それぞれ独立に、水素、C₁~C₁₈アルキル、C₃~C₁₂シクロアルキルまたはC₃~C₁₂ヘテロシクロアルキル、およびC₆~C₂₄アリールから成る群から選択され、該アリールは非置換であるかまたはC₁~C₁₈アルキル、C₃~C₁₂シクロアルキルまたはC₃~C₁₂ヘテロシクロアルキルによって置換されている]

の化合物である。

【0020】

好ましい窒素化合物は、N-ベンジリデン-N-(tert-ブチル)アミン、N-(tert-ブチル)-N-(2,2-ジメチルプロピリデン)アミン、N-(tert-ブチル)-N-(2-メチルプロピリデン)アミン、N-(tert-ブチル)-N-エチリデンアミン、N-(tert-ブチル)-N-(1-メチルエチリデン)アミン、N-(2,2-ジメチルプロピリデン)-N-イソプロピルアミン、N-イソプロピル-N-(2-メチルプロピリデン)アミン、N-ベンジリデン-N-イソプロピルアミン、N-イソプロピル-N-(1-フェニルエチリデン)アミン、N-(tert-ブチル)-N-(1-フェニルエチリデン)アミンおよびN-ベンジリデン-N-(フェニル)アミンである。

【0021】

特に好ましいのは、N-ベンジリデン-N-(tert-ブチル)アミン、N-ベンジリデン-N-(フェニル)アミン、N-ベンジリデン-N-イソプロピルアミン、およびN-(tert-ブチル)-N-(1-メチルエチリデン)アミンである。

【0022】

リビングアニオン重合を使用して、一般式(1)のポリマーまたはオリゴマーの残基Yを製造するのに使用しうるモノマーは、US-A 3178398(第2欄、第30行~第3欄、第54行)およびUS-A 4816520(第1欄、第56行~第2欄、第2行)に開示されている共役ジエンおよびビニル置換芳香族化合物(両方ともここに参照して本明細書に組み入れられる)を包含する。共役ジエンは、単独かまたは互いに混合して重合させて、コポリマーまたはブロックコポリマーを形成しうる。ビニル置換化合物は、単独かまたは互いに混合して重合させて、コポリマーまたはブロックコポリマーを形成しうる。ビニル置換化合物および共役ジエンは、単独かまたは互いに混合して、コポリマーまたはブロックコポリマーを形成しうる。

【0023】

スチレンおよびスチレン誘導体、例えばα-メチルスチレンは、一般式(1)のポリマ

一またはオリゴマーの残基Yの合成に好ましいモノマーである。

【0024】

好適な開始剤 (I_1) は、US-A 3178398 (第4欄、第29行~第5欄、第26行) に記載されているあらゆるアニオン性開始剤、およびビニルモノマーおよびジエンのアニオン重合について先行技術において既知のあらゆる開始剤である。

【0025】

先行技術においてよく知られている多官能性開始剤も使用しうる。二官能性開始剤の例は、SzwarcらによってJ. Am. Chem. Soc. (1956, 78, 2656) に記載されているようなナフタレンラジカルアニオン、およびn-ブチルリチウム (BuLi) およびジビニルベンゼン (DVB) (Beinertら、Makromol. Chem. 1978, 179, 551; Lutzら、Polymer 1982, 23, 1953) の組み合わせである。BuLi/DVBの比率を変化させることによって、多官能性開始剤を形成することもできる。

【0026】

本発明の方法に好適な一般的なモノエチレン性不飽和モノマー (M) は、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、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；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、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；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、共役ジエン、例えばブタジエンまたはイソプレン、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-メチルプロパノールスルホン酸塩およびアクリロイルである。好適なモノマー (M) は、水溶性または非水溶性であってよい。

【0027】

前記のモノエチレン性不飽和モノマーに加えて、他のエチレン性不飽和モノマーを付加的に使用することができる。

【0028】

そのような付加的に使用される (コ) モノマーの例は、 $C_3 \sim C_6$ エチレン性不飽和モノカルボン酸ならびにそれらのアルカリ金属塩およびアンモニウム塩である。 $C_3 \sim C_6$ 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、ビニル酢酸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モノカルボン酸モノマーである。

【0029】

そのような (コ) モノマーと同様に使用しうる $C_6 \sim C_{16}$ エチレン性不飽和フェノール化合物の例は、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-ブチルおよび4-ビニルフェノールである。

【0030】

本発明における (コ) モノマーとして使用するのに好適なカルボン酸モノマーの他の種類は、 $C_4 \sim C_6$ エチレン性不飽和ジカルボン酸およびそれらのアルカリ金属塩およびアンモニウム塩、ならびにシス-ジカルボン酸の無水物である。好適な例は、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である。無水マレイン酸 (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。

【0031】

本発明に使用するのに好適な酸モノマーは、それらの酸の形態、または酸のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩の形態であってよい。

【0032】

好ましいモノマー (M) は、 $C_1 \sim C_{20}$ 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、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコールのシアノアクリル酸エステル、 $C_1 \sim C_6$ 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 $C_1 \sim C_6$ アルキル基またはハロゲンを有し、芳香環に3個までの置換基をさらに有するスチレン誘導体から成る群から選択される。

【0033】

特に好ましいモノマー (M) は、スチレン、置換スチレン、共役ジエン、アクロレイン、ビニルアセテート、アクリロニトリル、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブ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および無水マレイン酸である。

【0034】

本発明の方法に好適な酸化剤 (A) は、先行技術から既知の、第二級アミンをニトロキシラジカルに酸化する全ての酸化剤を包含する。好ましい酸化剤は、過酸、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、または過酸化物、例えば、ジベンゾイルペルオキシド、ペルオキシ-硫酸カリウム ($2KHSO_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$ 、Oxone (登録商標)、DuPont Specialty Chemistry, USA)、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/チタン含有触媒、例えば二酸化チタンおよびチタニウムシリカライト (EP-A 0488403, p.5)、ホスホタングステン酸、および酸化ガス、例えば分子酸素またはオゾンである。

【0035】

金属酸化物、例えば、酸化銀、酸化鉛 (IV) およびタングステン酸ナトリウムを、他の酸化剤と任意に組み合わせて使用してもよい。種々の酸化剤の混合物を使用してもよい。

【0036】

特に好ましいのは、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、ペルオキシ-硫酸カリウム ($2KHSO_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$)、酸化銀および酸化鉛 (IV) である。

【0037】

本発明に好適なラジカル開始剤 (B) は、遊離基を生じるあらゆる好適な物質、例えば、加熱分解によってラジカルを生じるアゾ化合物、過酸化物またはペルオキシエステルのような前駆物質、または自家重合によってラジカルを生じるスチレンのような前駆物質である。レドックス系、光化学系、または光エネルギー放射線、例えばビームまたはX-または γ -線によってラジカルを生じることもできる。

【0038】

ラジカルを生じる他の好適な系は、有機金属化合物、例えばグリニャール試薬 (例えば、Hawkerら、Macromolecules 1996, 29, 5245)、またはAtom Transfer Radical Addition Process (ATRA) (例えば、WO-A 00/61544) によって金属錯体の存在下にラジカルを生じるハロゲン化合物である。

【0039】

加熱分解によって遊離基を生じるラジカル開始剤 (B) の例は、2,2'-アゾビス (イソブチロニトリル) (AIBN)、2,2'-アゾビス (イソバレロニトリル)、2,2'-アゾビス (メチルイソブチレート)、4,4'-アゾビス (4-シアノペンタン酸)、1,1'-アゾビス (1-シクロヘキサノール) (1-シクロヘキサノール)、2-tert-ブチルアゾ-2-シアノプロパン、2,2'-アゾビス [2-メチル-N-(1,1-ビス (ヒドロキシメチル) -2-ヒドロキシエチル) プロピオンアミド]、2,2'-アゾビス [2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル) プロピオンアミド]、2,2'-アゾビス (イソブチルアミジンヒドロクロリド)、2,2'-アゾビス (N,N'-ジメチレンイソブチルアミン)、2,2'-アゾビス [2-メチル-N-(1,1-ビス (ヒドロキシメチル) -2-エチル) プロピオンアミド]、2,2'-アゾビス [2-メチル-N-

(2-ヒドロキシエチルプロピオンアミド]、2,2'-アゾビス(イソブチルアミド)ジハイドレート、2,2'-アゾビス(2,2,4-トリメチルペンタン)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、tert-ブチルペルオキシアセテート、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、tert-ブチルペルオキシオクトエート、tert-ブチルペルオキシネオデカノエート、tert-ブチルペルオキシイソブチレート、tert-アミルペルオキシピバレート、tert-ブチルペルオキシピバレート、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、ジシクロヘキシルペルオキシジカーボネート、ジクミルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、ジtert-ブチルペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド、ペルオキシ二硫酸カリウム、ペルオキシ二硫酸アンモニウム、次亜硝酸ジtert-ブチルおよび次亜硝酸ジクミルである。

【0040】

光分解によってラジカルを生じる開始剤は、例えば、ベンゾイン誘導体、ベンゾフェノン、アシルホスフィンオキシドおよび光レドックス系である。

【0041】

レドックス反応の結果としてラジカルを生じる開始剤は、一般に、酸化剤と還元剤の組み合わせである。好適な酸化剤は、例えば、tert-ブチルヒドロペルオキシド、クミルヒドロペルオキシド、ベンゾイルペルオキシドおよびp-メタンヒドロペルオキシドである。好適な還元剤は、例えば、Fe(II)塩、Ti(III)塩、チオ硫酸カリウム、亜硫酸水素カリウム、アスコルビン酸およびその塩、蔞酸およびその塩、デキストロースおよびRongalite(登録商標)(ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、BASF AG, Ludwigshafen, Germany)である。

【0042】

好ましいラジカル開始剤(B)は、加熱分解によって遊離基を生じる化合物である。AIBNおよびベンゾイルペルオキシドが特に好ましい。

【0043】

本発明の方法を実施する1つの方法は、第一段階において、少なくとも1つの一般式(I)のポリマーまたはオリゴマー、少なくとも1つの酸化剤(A)および少なくとも1つのビニルモノマー(M)を混合する方法である。反応温度は、約-20°C~約150°C、好ましくは約0°C~約80°C、より好ましくは約0°C~約50°Cである。反応時間は、約1分~約72時間、好ましくは約5分~約24時間、より好ましくは約15分~約12時間である。本発明の方法の第一段階は、空气中、または窒素またはアルゴンのような不活性ガス雰囲気中で行ってよい。

【0044】

一般式(I)のポリマーまたはオリゴマーおよび酸化剤(A)は、モノマーの重量に基づいて、約40wt%~約0.01wt%、好ましくは約20wt%~約0.05wt%、より好ましくは約10wt%~約0.1wt%の量で導入される。酸化剤(A)は、(I)に含有されている第二級アミン基に対して約0.01~約10当量、好ましくは約0.1~約2.5当量、より好ましくは約0.2~約1.5当量の量で導入される。

【0045】

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°C~約220°C、好ましくは約50°C~約180°C、最も好ましくは約70°C~約150°Cの温度で加熱することによって、重合を行う。本発明の方法の第二段階は一般に、窒素またはアルゴンのような不活性ガス雰囲気中で行われる。反応時間は、約10分~約72時間、好ましくは約30分~約32時間、より好ましくは約1時間~約24時間であってよい。

【0046】

場合により、該方法の第一段階および/または第二段階の間に、ある量のラジカル開始剤(B)を重合媒体に任意に添加してよい。ラジカル開始剤は、一般式(I)のポリマーまたはオリゴマーに対して、約0.01~約10当量、好ましくは約0.1~約5当量、より好ましくは約0.2~約2当量の量で導入される。

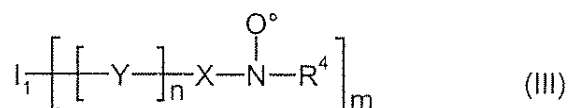
【0047】

本発明の方法を実施する他の方法は、少なくとも1つの一般式 (I) のポリマーまたはオリゴマー、少なくとも1つの酸化剤 (A) および少なくとも1つのビニルモノマー (M) の混合物を加熱する方法である。温度は、約0°C～約220°C、好ましくは約50°C～約180°C、最も好ましくは約70°C～約150°Cである。重合は一般に、窒素またはアルゴンのような不活性ガス雰囲気中で行われる。反応時間は、約10分～約72時間、好ましくは約30分～約32時間、より好ましくは約1時間～約24時間である。

【0048】

本発明の方法を実施する他の方法は、一般構造式 (I) のポリマーまたはオリゴマーと酸化剤 (A) とを混合し、次に、一般式 (III) の化合物を単離することによって、一般式 (III) :

【化4】



[式中、

Yは、一般式 $\text{HR}^1\text{C}=\text{CR}^2\text{R}^3$ のエチレン性不飽和モノマー (M) に基づく有機残基であり；

R^1 、 R^2 、 R^3 は、独立に、水素、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ アルキル、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ シクロアルキル、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{24}$ アリール、ハロゲン、シアノ、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ アルキルエステル、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ シクロアルキルエステル、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ アルキルアミド、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ シクロアルキルアミド、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{24}$ アリールエステルおよび $\text{C}_6\sim\text{C}_{24}$ アリールアミドから成る群から選択され；

mは、1～50、好ましくは1～20、より好ましくは1～10の整数であり；

nは、1～300、好ましくは1～50、より好ましくは1～20の整数であり；

I_1 は、開始剤を表し；

R^4 は、第二級または第三級炭素原子を表し、独立に、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{18}$ アルキル、 $\text{C}_2\sim\text{C}_{18}$ アルケニル、 $\text{C}_2\sim\text{C}_{18}$ アルキニル、 $\text{C}_3\sim\text{C}_{12}$ シクロアルキルまたは $\text{C}_3\sim\text{C}_{12}$ ヘテロシクロアルキル、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{24}$ アリールから成る群から選択され、それらは非置換であるかまたは 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、 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルコキシ、 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキルチオまたは $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキルアミノによって置換されていてもよく；

Xは、第二級または第三級炭素原子を表し、独立に、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{18}$ アルキル、 $\text{C}_2\sim\text{C}_{18}$ アルケニル、 $\text{C}_2\sim\text{C}_{18}$ アルキニル、 $\text{C}_3\sim\text{C}_{12}$ シクロアルキルまたは $\text{C}_3\sim\text{C}_{12}$ ヘテロシクロアルキル、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{24}$ アリールから成る群から選択され、それらは非置換であるかまたは 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、 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルコキシ、 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキルチオまたは $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキルアミノによって置換されていてもよい]

のニトロキシラジカルを製造する方法である。

【0049】

第一反応段階の温度は、約-20°C～約150°C、好ましくは約0°C～約80°C、より好ましくは約0°C～約50°Cであってよい。反応時間は、約1分～約72時間、好ましくは約5分～約24時間、より好ましくは約15分～約12時間であってよい。この方法の第一段階は、空气中、または窒素またはアルゴンのような不活性ガス雰囲気中で行われてよい。この反応は、ジクロロメタン、トルエンまたはキシレンのような溶媒の存在下に行うのが好ましい。水を補助溶媒として使用してもよい。水を補助溶媒として使用する場合、塩基性有機または無機緩衝剤、または有機または無機塩基、例えば、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 K_2CO_3 、 KHCO_3 、 Na_3PO_4 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 、 K_3PO_4 、 K_2HPO_4 または KH_2PO_4 、フタル酸水素ナトリウムまたはカリウム、酢酸、プロピオン酸、蔞酸、フタル酸のようなカルボン酸の金属塩またはそれらの混合物を添加してよい。好ましい塩基は、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 K_2CO_3 、 KHCO_3 、または酢酸のナトリウム、カルシウムまたはカリウム塩である。

【0050】

酸化剤 (A) と一般式 (I) の化合物とのモル比は、0.01 : 50、好ましくは0.1 : 20、より好ましくは0.25 : 10である。一般構造式 (I) のポリマーまたはオリゴマーおよび酸化

剤 (A) は、溶媒の重量に基づいて、約80wt%～約0.01wt%、好ましくは約20wt%～約0.1wt%、より好ましくは約10wt%～約0.5wt%の量で導入される。一般式 (III) のポリマーまたはオリゴマーは、合成後に最後に回収され、任意に精製される。

【0051】

この方法の第二段階において、第一段階で製造した一般式 (III) のポリマーまたはオリゴマーを、ビニルモノマー (M) に溶解し、この混合物を約0°C～約220°C、好ましくは約50°C～約180°C、最も好ましくは約70°C～約150°Cの温度で反応させることによって重合させる。この方法の第二段階は一般に、窒素またはアルゴンのような不活性ガス雰囲気中で行われる。反応時間は、約10分～約72時間、好ましくは約30分～約32時間、より好ましくは約1時間～約24時間である。

【0052】

場合により、該方法の第二段階の間に、ある量のラジカル開始剤 (B) を、重合媒体に添加してよい。ラジカル開始剤は、(I) に対して、約0.01～約10当量、好ましくは約0.1～約5当量、より好ましくは約0.2～約2当量の量で導入される。

【0053】

本発明は、

- a) 少なくとも1つのモノマーまたはエチレン性不飽和オリゴマー；
- b) 少なくとも1つの、一般式 (III) のポリマーまたはオリゴマー；および
- c) 任意に、ラジカル開始剤 (B)

を含有する重合性混合物にも関する。

【0054】

本発明の方法において、できるだけ少ない数の溶媒を使用するのが好ましい。有機溶媒が必要とされる場合、好適な溶媒または溶媒混合物は一般に、純粋アルカン、例えば、ヘキサン、ヘプタンまたはシクロアルカン、炭化水素、例えば、トルエン、エチルベンゼンまたはキシレン、ハロゲン化炭化水素、例えばクロロベンゼン、エステル、例えば、酢酸エチル、酢酸プロピル、ブチルまたはヘキシル、エーテル、例えば、ジエチルエーテル、ジブチルエーテルまたはエチレングリコールジメチルエーテル、アルコール、例えば、メタノール、エタノール、エチレングリコール、モノメチルエーテル、ケトン、アミド、スルホキシドまたはそれらの混合物である。本発明の方法において、水を使用してもよい。

【0055】

本発明の方法において、水溶性モノマーを使用する場合、水を使用してよい。水不溶性モノマーの重合に水を使用して、乳化重合、ミニエマルジョン重合、懸濁重合または分散重合を行ってもよい。

【0056】

使用される重合の種類は、塊状、溶液、ミニエマルジョン、乳化、分散または懸濁重合であってよく、回分的、半回分的または連続的に行ってもよい。

【0057】

場合により、重合を促進するために、重合前または重合工程の間に、いくつかの添加剤を重合媒体に添加してよい。そのような添加剤は、当分野においてよく知られており、例えば、樟脳スルホン酸、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、アシル化合物、例えば、無水酢酸 (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)、またはUS-A 6288186 (第4欄、第8～24行) に記載されているロングライフラジカル開始剤である。

【0058】

本発明によって製造されるポリマーは、一般に2より低い、好ましくは1.5より低い、低分散性 (M_w/M_n) を示す。

【0059】

ポリマー鎖の数平均分子量はモノマー転化と共に直線的に増加し、これは、注文通りのポリマー分子量を得ることを可能にする。さらに、ポリマーの分子量は、モノマーの量に

対して、第二級アミン（化合物（I））および／または酸化剤の量を変化させることによって調節しうる。高分子量ポリマーを形成しうる。

【0060】

本発明の他の利点は、非重合モノマーを（コ）ポリマーから除去した後かまたは100%の転化率に達した後に、第一重合段階で使用したビニルモノマーまたはモノマー混合物と異なってもよい新しいビニルモノマーまたはモノマー混合物を、第一段階で合成したポリマーにさらに添加するだけで、第二重合段階を開始しうることである。次に、第二段階で添加したビニルモノマーまたはモノマー混合物の重合を、第一重合段階で合成したポリマー鎖によって開始し、第一重合段階で合成したポリマー鎖が1つの生長鎖末端を有する直鎖から成る場合、ニブロックコポリマーを生成しうる。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、独立して調節しうる。この方法を数回繰り返して、各ブロックについて調節された分子量および分子量分布を有する多ブロックコポリマーを得ることができる。

【0061】

下記の実施例は、本発明をさらに詳しく例示するものである。

【実施例】

【0062】

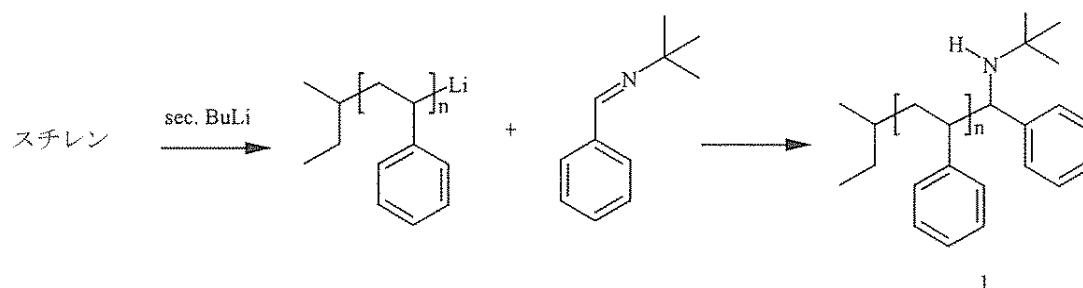
Shodex RI 74示差屈折計を使用して、ゲル透過クロマトグラフィー（GPC）によって、分子量を測定した。1mL/分の流量を使用し、試料をTHF中に調製した。ポリスチレン標準を校正に使用した。

【0063】

実施例 1

N-ベンジリデン-tert-ブチルアミンによって停止するポリスチレンのアニオン合成

【化5】



【0064】

容器の乾燥

機械攪拌機、還流冷却器および温度計を取り付けた300mLの4口平底フラスコに、蒸留シクロヘキサン（100mL）およびスチレン（1g）をアルゴン雰囲気下に添加する。次に、混合物を60°Cで加熱し、2mLのsec-ブチルリチウム（Aldrich；1.3M）を添加する。重合媒体がオレンジ色になり、30分後に重合媒体を除去する。次に、反応器をアルゴンで満たし、蒸留シクロヘキサン50mLで洗浄する。

【0065】

重合

乾燥した反応器に、シクロヘキサン200mLおよびスチレン10g（0.096mol）を添加し、アルゴン雰囲気下に温度を50°Cに上げる。sec-ブチルリチウム7.69mL（Aldrich；1.3M；0.01mol）を添加して、スチレンの重合を開始する。重合媒体がオレンジ色になり、温度が60.4°Cに上昇する（少しの発熱を伴う反応）。1時間の反応後、温度は50.5°Cであり、N-ベンジリデン-tert-ブチルアミン1.61g（0.01mol）を添加する。重合媒体が急速に無色になる。50.5°Cで30分後、イソプロパノール0.77mL（0.01mol）を添加する。次に、有機溶液を水100mLで3回洗浄し、Na₂SO₄で乾燥し、濾過し、最後に、溶媒および残留モノマーを70°Cで真空除去する。ポリマーをシクロヘキサン100mLに溶解し、150mLの1N HClで2回

および水で1回洗浄する。最後に、シクロヘキサンを70°Cで真空除去し、化合物1 (9.36g) を白色固形物として採取する。

【0066】

GPCによって測定した化合物1の分子特性：

$$M_n = 1136 \text{ g/mol}$$

$$M_w = 1236 \text{ g/mol}$$

$$M_w/M_n = 1.09$$

【0067】

実施例 2

本発明による、実施例1で合成した化合物1および過酢酸の存在下でのスチレンとアクリロニトリルの共重合

機械攪拌機、還流冷却器、温度計および漏斗を取り付けた100mLの4口丸底フラスコに、過酢酸0.192g (Aldrich, 35wt%; $8.83 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$) を添加する。次に、化合物1を1g ($8.83 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ 、GPCによって測定される化合物1の数平均分子量 M_n から算出)、スチレン14.67g (0.141mol) およびアクリロニトリル4.89g (0.092mol) の混合物を、漏斗によって素早く添加する。混合物を攪拌し、10分間にわたってアルゴンで泡立たせて脱気する。室温で30分後、混合物を2.33時間にわたって加熱還流する。2時間および2.33時間後に、反応フラスコから試料を抜き取り、70°Cで24時間にわたって真空乾燥する。モノマー転化を重量分析によって測定し、ポリマーの分子量をGPCによって測定する。表1は、GPCによって得た結果を示す。

【0068】

【表1】

GPCの結果

時間 (h)	転化率 (%)	M_n	M_w	M_w/M_n
2	64.5	46330	65270	1.41
2.33	89.5	53460	78310	1.47

【0069】

モノマー転化率に伴うポリマーの分子量増加、および狭い多分散性は、制御法と一致している。

【0070】

さらに、化合物1および過酢酸の存在、付加的開始剤の不存在におけるSANの重合は、極めて速く起こり、2.5時間後にほぼ終了する。

【0071】

比較例 A

過酢酸の存在および化合物1の不存在における、スチレン/アクリロニトリルの重合

機械攪拌機、還流冷却器、温度計および漏斗を取り付けた100mLの4口丸底フラスコに、過酢酸0.192g (Aldrich, 35wt%; $8.83 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$) を添加する。次に、スチレン14.67g (0.141mol) およびアクリロニトリル4.89g (0.092mol) の混合物を、漏斗によって素早く添加する。混合物を攪拌し、10分間にわたってアルゴンで泡立たせて脱気する。室温で30分後、混合物を45分間にわたって加熱還流する。ポリマーをクロロホルムに溶解し、メタノール中で沈殿させ、次に、50°Cで真空乾燥する。モノマー転化を重量分析によって測定し、ポリマーの分子量をGPCによって測定する。表2は、GPCによって得た結果を示す。

【0072】

【表2】

GPCの結果

時間 (h)	転化率 (%)	M_n	M_w	M_w/M_n
0.75	94.5	116400	276100	2.37

【0073】

化合物1の不存在における重合は、極めて速く、非制御的に起こる。高分子量ポリマーおよび極めて広い多分散性を生じる。

【0074】

比較例B

2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシド (TEMPO) の存在下でのスチレン/アクリロニトリルの重合

機械攪拌機、還流冷却器、温度計および漏斗を取り付けた100mLの4口丸底フラスコに、スチレン14.67g (0.141mol)、アクリロニトリル4.89g (0.092mol) およびTEMPO 0.137g ($8.8 \cdot 10^{-4}$ mol) の混合物を、漏斗によって素早く添加する。混合物を攪拌し、10分間にわたってアルゴンで泡立たせて脱気する。室温で30分後、混合物を24時間にわたって加熱還流する。2時間および24時間後に反応フラスコから試料を抜き取り、70°Cで24時間にわたって真空乾燥する。モノマー転化を重量分析によって測定し、ポリマーの分子量をGPCによって測定する。表3は、GPCによって得た結果を示す。

【0075】

【表3】

GPCの結果

時間 (h)	転化率 (%)	M_n	M_w	M_w/M_n
2	0	-	-	-
24	55.1	9400	13140	1.39

【0076】

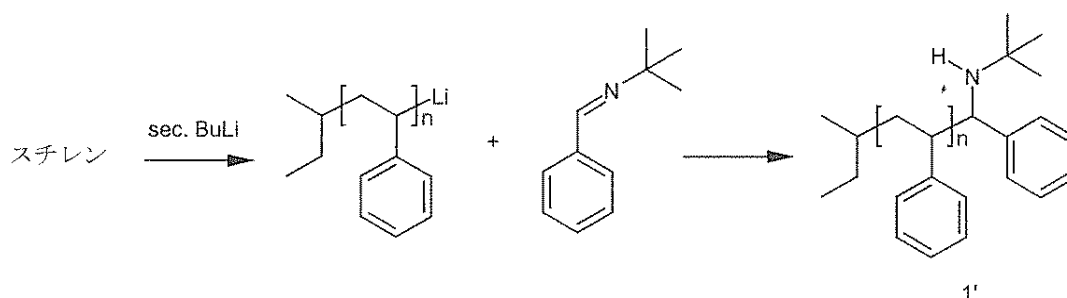
化合物1 ($8.8 \cdot 10^{-4}$ mol) と同じモル量のTEMPO ($8.8 \cdot 10^{-4}$ mol) を使用した場合、TEMPOの存在下でのSANの重合は、化合物1と過酢酸との組み合わせの存在下でのSANの重合と比較してかなり遅い。実際に、化合物1および過酢酸の存在下に2.33時間後のモノマー転化率89.5%と比較して、TEMPOの存在下に還流させた24時間後に僅か55%のモノマー転化率を生じる。

【0077】

実施例3

実施例1より高い濃度の溶液における、N-ベンジリデン-tert-ブチルアミンによって停止するポリスチレンのアニオン合成

【化6】



【0078】

容器の乾燥

機械攪拌機、還流冷却器および温度計を取り付けた300mLの4口平底フラスコに、蒸留シクロヘキサン(100mL)およびスチレン(1g)をアルゴン雰囲気下に添加する。次に、混合物を60℃に加熱し、2mLのsec-ブチルリチウム(Aldrich; 1.3M)を添加する。重合媒体がオレンジ色になり、30分後に重合媒体を除去する。次に、反応器をアルゴンで満たし、蒸留シクロヘキサン50mLで洗浄する。

【0079】

重合

乾燥した反応器に、シクロヘキサン200mLおよびスチレン20g(0.192mol)を添加し、アルゴン雰囲気下に温度を40℃に上げる。sec-ブチルリチウム15.4mL(Aldrich; 1.3M; 0.02mol)を添加して、スチレンの重合を開始する。重合媒体がオレンジ色になり、温度が64.4℃に上がる(発熱反応)。1時間の反応後、温度は41.1℃であり、N-ベンジリデン-tert-ブチルアミン3.22g(0.02mol)を添加する。重合媒体が急速に無色になる。41.1℃で30分後、イソプロパノール3.1mL(0.04mol)を添加する。次に、有機溶液を水200mLで1回、1N HCl 200mLで2回、および水200mLで1回洗浄し、次に、Na₂SO₄で乾燥し、濾過し、最後に、溶媒および残留モノマーを70℃で真空除去する。化合物1'(22.72g)を白色固形物として採取する。

【0080】

GPCによって測定した化合物1'の分子特性は次の通りである。

$$M_n = 1054 \text{ g/mol}$$

$$M_w = 1140 \text{ g/mol}$$

$$M_w/M_n = 1.08$$

【0081】

実施例4

本発明による、実施例3で合成した化合物1'および過酢酸の存在下でのスチレンとアクリロニトリルの共重合

機械攪拌機、還流冷却器、温度計および漏斗を取り付けた100mLの4口丸底フラスコに、過酢酸0.096g(Aldrich, 35wt%; 4.418 × 10⁻⁴ mol)を添加する。次に、化合物1'を0.5g、スチレン14.67g(0.141mol)およびアクリロニトリル4.89g(0.092mol)の混合物を、漏斗によって素早く添加する。混合物を攪拌し、10分間にわたってアルゴンで泡立たせて脱気する。室温で30分後、混合物を2時間にわたって加熱還流する。1時間および2時間後に、反応フラスコから試料を抜き取り、50℃で24時間にわたって真空乾燥する。モノマー転化を重量分析によって測定し、ポリマーの分子量をGPCによって測定する。表4は、GPCによって得た結果を示す。

【0082】

【表4】

GPCの結果

時間 (h)	転化率 (%)	M _n	M _w	M _w /M _n
1	15.9	24420	34540	1.41
2	71.7	59780	86240	1.44

【0083】

モノマー転化に伴うポリマーの分子量増加、および狭い多分散性は、制御法と一致している。

【0084】

さらに、実際に文献に記載されている他のNMP系と対比して、化合物1'および過酢酸の存在、付加的開始剤の不存在におけるSANの重合は、極めて速く起こる(2.5時間後にほぼ

終了する)。

【0085】

実施例5

実施例3で合成した化合物1'および過酢酸の存在下でのスチレンとアクリロニトリルの共重合：制御された高分子量SANの合成

機械攪拌機、還流冷却器、温度計および漏斗を取り付けた250mLの4口丸底フラスコに、過酢酸0.192g (Aldrich、35wt% ; 8.83 10^{-4} mol) を添加する。次に、化合物1'を1g、スチレン58.68g (0.563mol) およびアクリロニトリル19.56g (0.369mol) の混合物を、漏斗によって素早く添加する。混合物を攪拌し、10分間にわたってアルゴンで泡立たせて脱気する。室温で30分後、混合物を5.2時間にわたって加熱還流する。1.5時間、4時間および5.33時間後に、反応フラスコから試料を抜き取り、50°Cで24時間にわたって真空乾燥する。モノマー転化を重量分析によって測定し、ポリマーの分子量をGPCによって測定する。得られた結果を表5に示す。

【0086】

【表5】

GPCの結果

時間 (h)	転化率 (%)	M_n	M_w	M_w/M_n
1.5	16.9	49930	77980	1.56
4	48.2	82280	129200	1.57
5.33	71.7	112600	181700	1.61

【0087】

モノマー転化に伴うポリマーの分子量増加、および狭い多分散性は、制御法と一致している。制御された高分子量SANは、化合物1'を使用して短い反応時間で合成しうる。

【0088】

比較例C

TEMPOの存在下でのスチレンとアクリロニトリルの共重合

機械攪拌機、還流冷却器、温度計および漏斗を取り付けた100mLの4口丸底フラスコに、TEMPOを0.0548g ($3.5 \cdot 10^{-4}$ mol)、スチレン29.34g (0.563mol) およびアクリロニトリル9.78g (0.369mol) の混合物を添加する。混合物を攪拌し、10分間にわたってアルゴンで泡立たせて脱気する。次に、混合物を24時間にわたって加熱還流する。2時間、12時間および24時間後に、反応フラスコから試料を抜き取り、50°Cで24時間にわたって真空乾燥する。モノマー転化を重量分析によって測定し、ポリマーの分子量をGPCによって測定する。得られた結果を表6に示す。

【0089】

【表6】

GPCの結果

時間 (h)	転化率 (%)	M_n	M_w	M_w/M_n
2	0.3	-	-	-
12	25.6	26120	36470	1.39
24	64.8	44440	73930	1.66

【0090】

重合は極めて遅く(2時間の重合後に、極少量のポリマーが得られるにすぎない)、24時間の反応後に、64.8%のモノマー転化率を生じるにすぎない。

【0091】

実施例6

実施例3で合成した化合物1'および過酢酸の存在下での、n-ブチルアクリレート、スチレンおよびアクリロニトリルの共重合

機械攪拌機、還流冷却器、温度計および漏斗を取り付けた100mLの4口丸底フラスコに、過酢酸0.192g (Aldrich、35wt% ; $8.83 \cdot 10^{-4}$ mol) を添加する。次に、化合物1'を1g、n-ブチルアクリレート19.56g (0.152mol)、スチレン14.67g (0.141mol) およびアクリロニトリル4.89g (0.092mol) の混合物を、漏斗によって素早く添加する。混合物を攪拌し、10分間にわたってアルゴンで泡立たせて脱気する。室温で30分後、混合物を110°Cで4時間にわたって加熱する。1時間、2時間および4時間後に、反応フラスコから試料を抜き取り、80°Cで24時間にわたって真空乾燥する。モノマー転化を重量分析によって測定し、ポリマーの分子量をGPCによって測定する。得られた結果を表7に示す。

【0092】

【表7】

GPCの結果

時間 (h)	転化率 (%)	M_n	M_w	M_w/M_n
1	21.1	32090	50200	1.56
2	50.0	54100	82470	1.52
4	76.5	73370	129000	1.75

【0093】

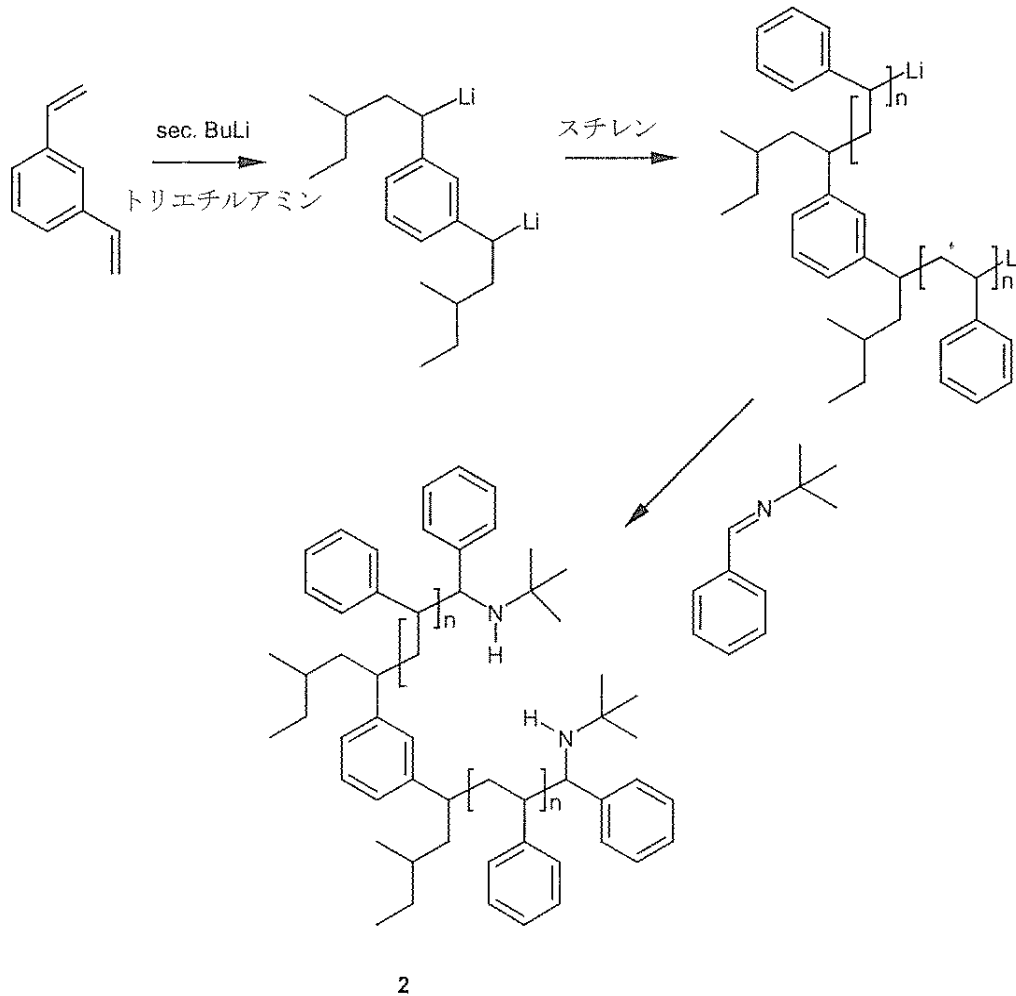
モノマー転化に伴うポリマーの分子量増加、および狭い多分散性は、制御法と一致している。さらに、どのような活性剤も添加せずに、共重合が急速に起こる：低温 (110°C) で4時間後に76.5%のモノマー転化率。

【0094】

実施例7

両方の鎖末端においてN-ベンジリデンtert-ブチルアミンによって停止するポリスチレンのアニオン合成

【化7】



【0095】

容器の乾燥

機械攪拌機、還流冷却器および温度計を取り付けた300mLの4口平底フラスコに、蒸留シクロヘキサン（100mL）およびスチレン（1g）をアルゴン雰囲気下に添加する。次に、混合物を60℃で加熱し、2mLのsec-ブチルリチウム（Aldrich；1.4M）を添加する。重合媒体がオレンジ色になり、30分後に重合媒体を除去する。次に、反応器をアルゴンで満たし、蒸留シクロヘキサン50mLで洗浄する。

【0096】

重合

乾燥した反応器に、シクロヘキサン200mLおよびsec-ブチルリチウム14.3mL（Aldrich；1.4M）を添加する。溶液を40℃で加熱し、乾燥トリエチルアミン2mL（シクロヘキサン中1M）を添加する。次に、シクロヘキサン中のジビニルベンゼンの溶液（シクロヘキサン10mL中1.3g、0.01mol、sec-ブチルリチウムに基づき0.5当量）を、15分間で反応フラスコにゆっくり添加する。反応溶液が濃赤色になる。40℃で30分後、スチレン20g（0.192mol）を添加し、反応を60℃で30分間攪拌する。次に、N-ベンジリデンtert-ブチルアミン3.23g（0.02mol）を添加する。重合媒体が急速に無色になる。60℃で30分後、イソプロパノール2mL（0.026mol）を添加する。次に、有機溶液をHCl 1N 200mLで2回、水100mLで1回、およびNaOH 1N 200mLで2回洗浄し、次に、Na₂SO₄で乾燥し、濾過し、最後に、溶媒および残留モノマーを70℃で真空除去する。化合物2（24.33g）を白色固形物として採取する。

【0097】

GPCによって測定した化合物2の分子特性は下記の通りである。

$$M_n = 1946$$

$$M_w = 2348$$

$$M_w/M_n = 1.20$$

【0098】

実施例8

実施例7で合成した化合物2および過酢酸の存在下でのスチレンとアクリロニトリルの共重合

機械攪拌機、還流冷却器、温度計および漏斗を取り付けた100mLの4口丸底フラスコに、過酢酸0.222g (Aldrich, 35wt%; $1 \cdot 10^{-3}$ mol) を添加する。次に、化合物2を1g、スチレン29.34g (0.281mol) およびアクリロニトリル9.78g (0.184mol) の混合物を、漏斗によって素早く添加する。混合物を攪拌し、10分間にわたってアルゴンで泡立たせて脱気する。室温で30分後、混合物を2時間にわたって加熱還流する。1時間および2時間後に、反応フラスコから試料を抜き取り、50°Cで24時間にわたって真空乾燥する。モノマー転化を重量分析によって測定し、ポリマーの分子量をGPCによって測定する。得られた結果を表8に示す。

【0099】

【表8】

GPCの結果

時間 (h)	転化率 (%)	M_n	M_w	M_w/M_n
1	20.3	43500	70000	1.61
2	73.2	80000	132400	1.65

【0100】

モノマー転化に伴う分子量増加、および狭い多分散性によって示されるように、制御重合が観察される。

【0101】

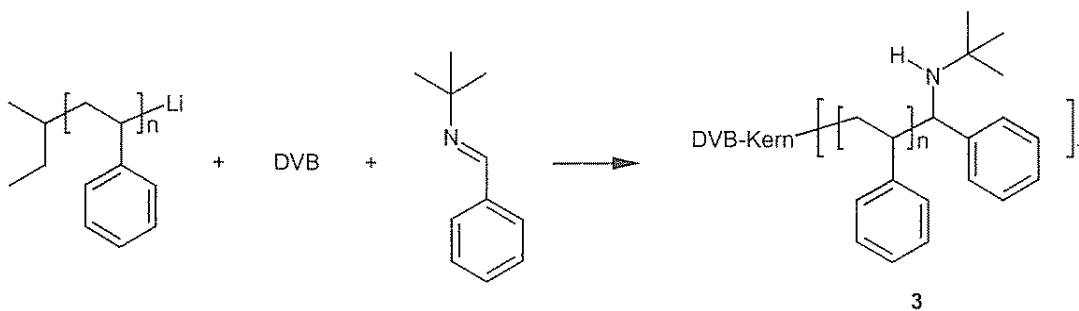
驚くことに、高分子量SANが形成されるが、重合は、従来のNMP法と比較して極めて速く起こる：還流下に、わずか2時間後に、73.2%のモノマー転化率が得られる。

【0102】

実施例9

各アーム末端においてN-ベンジリデンtert-ブチルアミンによって停止する星状ポリスチレンのアニオン合成

【化8】



【0103】

容器の乾燥

機械攪拌機、還流冷却器および温度計を取り付けた300mLの4口平底フラスコに、蒸留シクロヘキサン (100mL) およびスチレン (1g) をアルゴン雰囲気下に添加する。次に、混合物を60°Cで加熱し、2mLのsec-ブチルリチウム (Aldrich; 1.4M) を添加する。重合媒体がオレンジ色になり、30分後に重合媒体を除去する。次に、反応器をアルゴンで満たし

、蒸留シクロヘキサン50mLで洗浄する。

【0104】

重合

乾燥した反応器に、シクロヘキサン200mLおよびsec-ブチルリチウム14.3mL (Aldrich ; 1.4M) を添加する。溶液を40°Cで加熱し、乾燥トリエチルアミン2mL (シクロヘキサン中1M) を添加する。次に、シクロヘキサン中のジビニルベンゼンの溶液 (シクロヘキサン10mLに溶解したジビニルベンゼン1.95g) を、15分間で反応フラスコにゆっくり添加する。40°Cで30分後、スチレン20g (0.192mol) を添加し、反応を60°Cで30分間継続する。その後、N-ベンジリデンtert-ブチルアミン3.23g (0.02mol) を添加する。重合媒体が急速に無色になる。60°Cで30分後、イソプロパノール2mL (0.026mol) を添加する。次に、有機溶液をHCl 1N 200mLで2回、水100mLで1回、およびNaOH 1N 200mLで2回洗浄し、次に、Na₂SO₄で乾燥し、濾過し、最後に、溶媒および残留モノマーを70°Cで真空除去する。化合物3 (24.52g) を白色固形物として採取する。

【0105】

GPCによって測定した化合物3の分子特性は下記の通りである：

$$M_n = 2795$$

$$M_w = 3603$$

$$M_w/M_n = 1.28$$

【0106】

実施例 1 0

実施例9で合成した化合物3および過酢酸の存在下でのスチレンとアクリロニトリルの共重合

機械攪拌機、還流冷却器、温度計および漏斗を取り付けた100mLの4口丸底フラスコに、過酢酸0.2336g (Aldrich、35wt% ; $1 \cdot 10^{-3}$ mol) を添加する。次に、化合物3を1g、スチレン14.67g (0.14mol) およびアクリロニトリル4.89g (0.092mol) の混合物を、漏斗によって素早く添加する。混合物を攪拌し、10分間にわたってアルゴンで泡立たせて脱気する。室温で30分後、混合物を3時間にわたって加熱還流する。

2時間および3時間後に、反応フラスコから試料を抜き取り、50°Cで24時間にわたって真空乾燥する。モノマー転化を重量分析によって測定し、ポリマーの分子量をGPCによって測定する。得られた結果を表9に示す。

【0107】

【表9】

GPCの結果

時間 (h)	転化率 (%)	M _n	M _w	M _w /M _n
2	60.4	64300	106900	1.66
3	79.5	76200	143700	1.88

【0108】

モノマー転化に伴う分子量の増加、および狭い多分散性は、制御法を示すものである。さらに、驚くことに、重合は極めて速く起こる (還流下わずか3時間後に、約80%のモノマー転化率)。

【0109】

実施例 1 1

実施例9で合成した化合物3および過酢酸の存在下でのスチレンとアクリロニトリルの共重合

機械攪拌機、還流冷却器、温度計および漏斗を取り付けた1Lの4口丸底フラスコに、過酢酸3.58g (Aldrich、35wt% ; $1.64 \cdot 10^{-2}$ mol) を添加する。次に、化合物3を15.337g、スチレン450g (4.32mol) およびアクリロニトリル150g (2.82mol) の混合物を、漏斗によ

て素早く添加する。混合物を攪拌し、10分間にわたってアルゴンで泡立たせて脱気する。室温で30分後、混合物を8時間にわたって加熱還流する。次に、反応を停止し、ポリマーを60°Cで24時間にわたって真空乾燥する。モノマー転化を重量分析によって測定し、ポリマーの分子量をGPCによって測定する。得られた結果を表10に示す。

【0110】

【表10】

GPCの結果

時間 (h)	転化率 (%)	M_n	M_w	M_w/M_n
8	58.48	176000	298300	1.69

【0111】

狭い多分散性を有する高分子量SANが合成される。

【0112】

例示のために本発明を前記に詳しく説明したが、そのような説明は例示するものに過ぎず、請求の範囲によって限定される以外は、本発明の意図および範囲を逸脱せずに、当業者によって変更を加えうるものと理解される。

- (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
- (72)発明者 クラウス・リューディガー
ドイツ連邦共和国47798クレーフェルト、クロスターシュトラッセ42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) 4J011 AA07 HA02 HA03 HB14 NA13 NA30 NA34 NB04 NB05

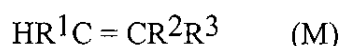
THE IN SITU POLYMERIZATION OF MONOETHYLENICALLY
UNSATURATED MONOMERS WITH OLIGOMERIC
OR POLYMERIC SECONDARY AMINES

FIELD OF THE INVENTION

The invention relates to polymerization and more particularly to the preparation of (co)polymers.

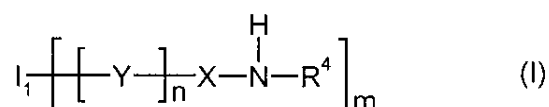
5 SUMMARY OF THE INVENTION

A process for the preparation of (co)oligomers or (co)polymers is disclosed. The process entails first the preparation of a mixture that contains a monoethylenically unsaturated monomer conforming to



10

an oxidizing agent and at least one polymer or oligomer conforming to formula (I),



15

and an optional free radical initiator and

then heating the mixture at a temperature in the range of 0°C to 220°C.

BACKGROUND OF THE INVENTION

20

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

25 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 finely controlling 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
5 more simple NMP processes 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
10 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
15 polymerization of vinyl monomers controlled by 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 '*
20 *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.
25

These in situ processes using nitroso compounds or nitrones allowed 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
30 have to be synthesized by special method.

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. Moreover, the polymerizations are very slow and require several days to be completed.

The object of the present invention was to provide a new synthetic 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.

25 DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

Surprisingly, it has now been found that it is possible to provide a process for the preparation of (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 at least one hindered secondary amine chemically bound to a polymer or oligomer and an oxidizing agent. The addition of a free-radical initiator before polymerization is only optional. 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.

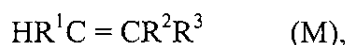
5

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

(I) preparing a mixture that includes

10

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



15 wherein

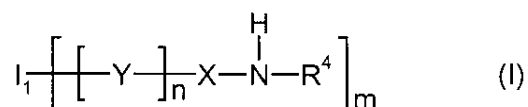
$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ are independently selected from the group consisting of hydrogen, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -cycloalkyl, $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ -aryl, halogen, cyano, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -alkyl ester, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -cycloalkyl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

20

at least one oxidizing agent (A) and

at least one polymer or oligomer containing at least one hindered secondary amine of the general formula (I),

25



wherein

30

Y is an organic residue based on ethylenically unsaturated monomers (M) corresponding to the general formula $HR^1C=CR^2R^3$,

R¹, R², R³ have the aforesaid meaning,

5

m is an integer of 1 to 50, preferably 1 to 20, and more preferably 1 to 10,

n is an integer of 1 to 300, preferably 1 to 50, and more preferably 1 to 20,

10

I₁ represents an initiator,

R⁴ represents a secondary or tertiary carbon atom and is independently 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 may be unsubstituted or substituted by NO₂, halogen, amino, hydroxy, cyano, carboxy, ketone, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-alkylthio or C₁-C₄-alkylamino, and

15

20 X represents a secondary or tertiary carbon atom and is independently 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 may be unsubstituted or substituted by NO₂, halogen, amino, hydroxy, cyano, carboxy, ketone, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-alkylthio or C₁-C₄-alkylamino,

25

and an optional free radical initiator (B) and

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

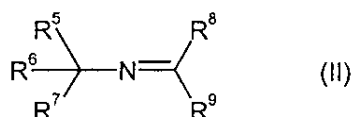
30

The polymers or oligomers of the general formula (I) may be synthesized by any of the methods known in the prior art for synthesizing such functional polymers or oligomers .

- 5 Preferably, the synthesis of (I) is carried out by living anionic polymerization of one or several vinyl monomers followed by a capping reaction of the reactive anionic chains with imines of the general structure (II), as described, for example, in US-A 3,178,398 (column 5, lines 27-51) and US-A 4,816,520 (column 2, line 65 to column 3, line 7).

10

Suitable nitrogen compounds for the preparation of the polymers or oligomers of the general formula (I) are compounds of the general formula (II),



15

wherein

- each of R⁵, R⁶ and R⁷ is independently selected from the group consisting of hydrogen, C₁-C₁₈-alkyl, C₃-C₁₂-cycloalkyl or C₃-C₁₂-heterocycloalkyl and C₆-C₂₄-
20 aryl which is unsubstituted or substituted by C₁-C₁₈-alkyl, C₃-C₁₂-cycloalkyl or C₃-C₁₂-heterocycloalkyl;

or wherein R⁵, R⁶ and R⁷ are bound to a secondary or tertiary carbon atom and may be identical or different;

25

or R⁵, R⁶ and R⁷ optionally form, together with the carbon atom linking them, a C₃-C₁₂-cycloalkyl group or a C₂-C₁₃-heterocycloalkyl group containing oxygen, sulfur or nitrogen atoms;

30 or

R⁵, R⁶ and R⁷ optionally form, together with the carbon atom linking them, a C₆-C₂₄-aryl or C₆-C₂₄-heteroaryl residue containing oxygen, sulfur or nitrogen atoms;

5 or

R⁵, R⁶ and R⁷ optionally form, together with the carbon atom linking them, a polycyclic ring system or a polycyclic heterocycloaliphatic ring system containing oxygen, sulfur or nitrogen atoms;

10 and each of

R⁸ and R⁹ is independently selected from the group consisting of hydrogen, C₁-C₁₈-alkyl, C₃-C₁₂-cycloalkyl or C₃-C₁₂-heterocycloalkyl and C₆-C₂₄-aryl, which is unsubstituted or substituted by C₁-C₁₈-alkyl, C₃-C₁₂-cycloalkyl or C₃-C₁₂-heterocycloalkyl.

15

Preferred nitrogen compounds are N-benzylidene-N-(tert-butyl)amine, N-(tert-butyl)-N-(2,2-dimethylpropylidene)amine, N-(tert-butyl)-N-(2-methylpropylidene)amine, N-(tert-butyl)-N-ethylideneamine, N-(tert-butyl)-N-(1-methylethylidene)amine, N-(2,2-dimethylpropylidene)-N-isopropylamine, N-isopropyl-N-(2-methylpropylidene)amine, N-benzylidene-N-isopropylamine, N-isopropyl-N-(1-phenylethylidene)amine, N-(tert-butyl)-N-(1-phenylethylidene)amine and N-benzylidene-N-(phenyl)amine.

20

Particular preferred are N-benzylidene-N-(tert-butyl)amine, N-benzylidene-N-(phenyl)amine, N-benzylidene-N-isopropylamine and N-(tert-butyl)-N-(1-methylethylidene)amine.

25

The monomers which may be used for the preparation of the residue Y of polymers or oligomers of the general structure (I) using living anionic polymerization include conjugated dienes and vinyl-substituted aromatic compounds as reported in US-A 3,178,398 (column 2, line 30 to column 3, line

30

54) and US-A 4,816,520 (column 1, line 56 to column 2, line 2) both incorporated herein by reference. Conjugated dienes may be polymerized alone or in admixture with each other to form copolymers or block copolymers. Vinyl-substituted compounds may be polymerized alone or in admixture with each other to form
5 copolymers or block copolymers. Vinyl-substituted compounds and conjugated dienes may be polymerized alone or in admixture with each other to form copolymers or block copolymers.

Styrene and styrene derivatives such as α -methylstyrene are the preferred
10 monomers for the synthesis of the residue Y of polymers or oligomers of the general formula (I).

Suitable initiators (I_1) may be any of the anionic initiators reported in
US-A 3,178,398 (column 4, line 29 to column 5, line 26) and any of the initiators
15 known in the prior art for the anionic polymerization of vinyl monomers and dienes.

Multifunctional initiators well-known in the prior art may also be used. Examples of difunctional initiators include the naphthalene radical anion as reported by
20 Szwarc et al. in *J. Am. Chem. Soc.* (1956, 78, 2656) and a combination of n-butyllithium (BuLi) and divinylbenzene (DVB) (Beinert et al., *Makromol. Chem.* 1978, 179, 551; Lutz et al., *Polymer* 1982, 23, 1953). By varying the ratio BuLi/DVB, it is also possible to form multifunctional initiators.

25 Typical monoethylenically unsaturated monomers (M) which are suitable for the process according to the present invention are 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
30 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-methyl-
5 propane-sulfonic acid salts and acryloyl. Suitable monomers (M) may be water-soluble or water-insoluble.

Beside the above listed monoethylenically unsaturated monomers other ethylenically unsaturated monomers can be utilized additionally.

10

Examples of such additionally utilized (co)comonomers 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 acryl-
15 oxypropionic 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 well as such (co)monomers are 4-hydroxystyrene, 4-hydroxy, α -
20 methyl styrene, 2,6-ditert-butyl and 4-vinyl phenol.

Another class of carboxylic acid monomers suitable for use as (co)monomers 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-
25 dicarboxylic acids. Suitable examples include maleic acid, maleic anhydride, itaconic acid, mesaconic acid, fumaric acid and citraconic acid. Maleic anhydride (and itaconic acid) is/are the preferred monoethylenically unsaturated dicarboxylic acid monomer(s).

30 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 monomers (M) 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, 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.
- 10 Particularly preferred monomers (M) are styrene, substituted styrene, conjugated dienes, acrolein, vinyl acetate, acrylonitrile, methyl acrylate, methyl methacrylate, butyl acrylate, butyl methacrylate, 2-ethylhexyl acrylate, cyclohexyl methacrylate, isobornyl methacrylate and maleic anhydride.
- 15 Suitable oxidizing agents (A) for the process according to the present invention include all oxidizing agents known from the prior art for the oxidation of secondary amines into nitroxyl radicals. Preferred oxidizing agents are peracids such as peracetic acid, perpropionic acid, m-chloroperbenzoic acid, dimethyldioxirane, perbenzoic acid or peroxides such as dibenzoyl peroxide, 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), phosphotungstic acid and oxidizing gases such as molecular oxygen or ozone.
- 25 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.
- 30 Particularly preferred are peracetic acid, perpropionic acid, hydrogen peroxide, hydrogen peroxide/titanium containing catalysts, potassium peroxymonosulfate (2 KHSO₅·KHSO₄·K₂SO₄), silver oxide and lead (IV) oxide.

Suitable free radical initiators (B) of the present invention are any suitable agents producing free radicals, for example precursors such as azo compounds, peroxides or peroxy esters, which generate radicals by thermolysis or precursors such as styrene, which generate radicals by autopolymerization. It is also possible to generate radicals by redox systems, photochemical systems or by high energy radiation such as beam or X- or γ - radiation.

Other useful systems for generating radicals are organometallic compounds such as Grignard reagents (e.g. Hawker et al., *Macromolecules* 1996, 29, 5245) or halogenated compounds which produce radicals in the presence of a metal complex according to the Atom Transfer Radical Addition Process (ATRA) (e.g. WO-A 00/61544).

Examples of free radical initiators (B) generating free radicals by thermolysis are 2,2'-azobis(isobutyronitrile) (AIBN), 2,2'-azobis(isovaleronitrile), 2,2'-azobis(methylisobutyrate), 4,4'-azobis(4-cyanopentanoic acid), 1,1'-azobis(1-cyclohexanecarbonitrile), 2-tert-butylazo-2-cyanopropane, 2,2'-azobis[2-methyl-N-(1,1-bis(hydroxymethyl)-2-hydroxyethylpropionamide)], 2,2'-azobis[2-methyl-N^t-(2-hydroxyethyl) propionamide], 2,2'-azobis(isobutyramidine hydrochloride), 2,2'-azobis(N,N'-dimethyleneisobutyramine), 2,2'-azobis[2-methyl-N-(1,1-bis(hydroxymethyl)-2-ethyl)-propionamide], 2,2'-azobis[2-methyl-N-(2-hydroxyethylpropionamide)], 2,2'-azobis(isobutylamide) dihydrate, 2,2'-azobis(2,2,4-trimethylpentane), 2,2'-azobis(2-methylpropane), tert-butylperoxyacetate, tert-butylperoxybenzoate, tert-butylperoxyoctoate, tert-butylperoxyneodecanoate, tert-butylperoxyisobutyrate, tert-amylperoxypivalate, tert-butylperoxypivalate, diisopropylperoxydicarbonate, dicyclohexylperoxydicarbonate, dicumyl peroxide, dibenzoyl peroxide, di-tert-butylperoxide, dilauroylperoxide, potassium peroxy disulfate, ammonium peroxy disulfate, di-tert-butyl hyponitrite and dicumyl hyponitrite.

Initiators generating radicals by photolysis are for example benzoin derivatives, benzophenone, acyl phosphine oxides and photoredox systems.

Initiators generating radicals as a result of a redox reaction are in general a
5 combination of an oxidant and a reducing agent. Suitable oxidants are, for
example, tert-butyl hydroperoxide, cumyl hydroperoxide, benzoyl peroxide and p-
methanehydroperoxide. Suitable reducing agents are for example Fe(II) salts,
Ti(III) salts, potassium thiosulfate, potassium bisulfite, ascorbic acid and salts
thereof, oxalic acid and salts thereof, dextrose and Rongalite® (sodium
10 formaldehyde sulfoxylate, BASF AG, Ludwigshafen, Germany).

Preferred radical initiators (B) are compounds which generate free radicals by
thermolysis. AIBN and benzoyl peroxide are particularly preferred.

15 One method of carrying out the process of the invention is that in the first step at
least one polymer or oligomer 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 80°C, and more preferably from about 0°C to
20 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
may be carried out in air or in an inert gas atmosphere such as nitrogen or argon.

25 The polymer or oligomer of the general formula (I) and the oxidizing agent (A)
are introduced in a quantity ranging from about 40 wt.% to about 0.01 wt.%,
preferably from about 20 wt.% to about 0.05 wt.% and more preferably from
about 10 wt.% to about 0.1 wt.%, based on the weight of the monomer(s). The
oxidizing agent (A) is introduced in a quantity ranging from about 0.01 to about
30 10 equivalents relative to the secondary amines groups contained by (I),
preferably in a quantity from about 0.1 to about 2.5 equivalents, and more
preferably in a quantity from about 0.2 to about 1.5 equivalents.

In the second step of the process according to the invention, 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 1h to about 24 h.

10

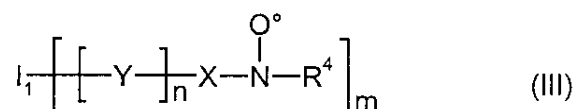
Optionally, a quantity of free radical initiator (B) may be added to the polymerization medium during the first step of the process and/or the second step of the process. The free radical initiator is introduced in a quantity ranging from about 0.01 to about 10 equivalents in relation to the polymer or oligomer of the general formula (I), preferably from about 0.1 to about 5 equivalents, and more preferably in a quantity from about 0.2 to about 2 equivalents.

15

Another method of carrying out the process according to the invention is to heat a mixture of at least one polymer or oligomer of the general formula (I), at least one oxidizing agent (A) and at least one vinyl monomer (M). 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.

25

Another method of carrying out the process of the invention is to produce nitroxyl radicals of the general formula (III),



30 wherein

Y organic residue based on ethylenically unsaturated monomers (M)
corresponding to the general formula $HR^1C=CR^2R^3$ and

5 R^1, R^2, R^3 are independently selected from the group consisting of hydrogen,
C₁-C₂₀-alkyl, C₁-C₂₀-cycloalkyl C₆-C₂₄-aryl, halogen, cyano, C₁-C₂₀-alkyl
ester C₁-C₂₀-cycloalkyl ester, C₁-C₂₀-alkylamide, C₁-C₂₀-cycloalkylamide
C₆-C₂₄-aryl ester or C₆-C₂₄-arylamide,

10 m is an integer of 1 to 50, preferably 1 to 20, and more preferably 1 to 10,

n is an integer 1 to 300, preferably 1 to 50, and more preferably 1 to 20
and

15 I₁ represents an initiator and

R⁴ represents a secondary or tertiary carbon atom and is independently
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
may be unsubstituted or substituted by NO₂, halogen, amino, hydroxy,
20 cyano, carboxy, ketone, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-alkylthio or C₁-C₄-
alkylamino,

X represents a secondary or tertiary carbon atom and is independently
selected from the group consisting of C₁-C₁₈-alkyl, C₂-C₁₈-alkenyl, C₂-C₁₈-
25 alkynyl, C₃-C₁₂-cycloalkyl or C₃-C₁₂-heterocycloalkyl, C₆-C₂₄-aryl, which
may be unsubstituted or substituted by NO₂, halogen, amino, hydroxy,
cyano, carboxy, ketone, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-alkylthio or C₁-C₄-
alkylamino,

30 by mixing the polymer or oligomer of the general structure (I) with the oxidizing
agent (A), followed by isolation of the compound of the general formula (III).

The temperature of the first reaction step may range from about -20°C to about 150°C , preferably from about 0°C to about 80°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
5 about 15 minutes to about 12 h. The first step of this process may be carried out in air or in an inert gas atmosphere such as nitrogen or argon. Preferably, this reaction is carried out in the presence of solvents such as dichloromethane, toluene or xylene. Water may also be used as a cosolvent. When water is used as a cosolvent, a basic organic or inorganic buffer or organic or inorganic bases, such
10 as Na_2CO_3 , NaHCO_3 , K_2CO_3 , KHCO_3 , Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 , K_3PO_4 , K_2HPO_4 or KH_2PO_4 , sodium or potassium hydrogen phthalate, metals salts of carboxylic acids such as acetic acid, propionic acid, oxalic acid, phthalic acid or mixtures thereof, may be added. Preferred bases are Na_2CO_3 , NaHCO_3 , K_2CO_3 , KHCO_3 or the sodium, calcium or potassium salt of acetic acid.

15
The molar ratio of oxidizing agent (A) to compounds of the general formula (I) is 0.01 to 50, preferably 0.1 to 20 and more preferably 0.25 to 10. The polymer or oligomer of the general structure (I) and oxidizing agent (A) are introduced in a quantity ranging from about 80 wt.% to about 0.01 wt.%, preferably from about
20 20 wt.% to about 0.1 wt.% and more preferably from about 10 wt.% to about 0.5 wt.%, based on the weight of the solvent. The polymer or oligomer of the general formula (III) is finally recovered after synthesis and optionally purified.

In the second step of this process, the polymer or oligomer of the general formula
25 (III) as prepared in step one, is dissolved in the vinyl monomer(s) (M) and the polymerization occurs by reacting this mixture 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 this process is generally carried out in an inert gas atmosphere such as nitrogen or argon. The
30 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 1h to about 24 h.

Optionally, a quantity of free radical initiator (B) may be added to the polymerization medium during the second step of the process. The free radical initiator is introduced in a quantity ranging from about 0,01 to about 10 equivalents in relation to (I), preferably from about 0.1 to about 5 equivalents, and
5 more preferably from about 0.2 to about 2 equivalents.

The present invention also relates to a polymerizable mixture containing

- a) at least one vinyl monomer or ethylenically unsaturated oligomer,
- b) at least one polymer or oligomer of the general formula (III), and
- 10 c) optionally a free radical initiator (B).

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,
15 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
20 to the present invention.

Water may be used in the process of the present invention when water-soluble monomers are used. Water may also be used for the polymerization of water-insoluble monomers in order to provide emulsion, miniemulsion, suspension or
25 dispersion polymerization.

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

Optionally, some 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, 5 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 display low polydispersity (M_w/M_n) which is usually lower than 2 and preferably lower than 10 1,5.

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 15 controlled by varying the amount of secondary amine(s) (compound (I)) and/or oxidizing agent(s) in relation to the amount of monomers. High molecular weight polymers may be formed.

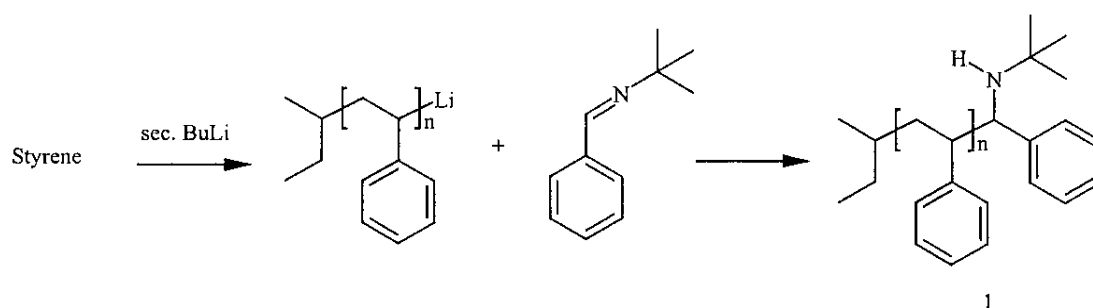
A further advantage of the present invention is that, after the removal of the non-polymerized monomers from the (co)polymers or after reaching a conversion rate of 100%, a second polymerization step may be initiated simply by adding to the 20 polymer synthesized in the first step more of fresh vinyl 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 25 monomer mixture added in the second step is then initiated by the polymer chains synthesized in the first polymerization step and di-block copolymers can, 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 30 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 following examples illustrate the invention in more detail.

EXAMPLES

5 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.

10 **Example 1:** Anionic synthesis of a polystyrene terminated by N-benzylidene-tert-butylamine



Drying of the vessel:

To a 300 ml four-necked flat-bottomed flask fitted with a mechanical stirrer, a
 15 reflux condenser and a thermometer are added distilled cyclohexane (100 ml) and styrene (1 g) under an argon atmosphere. The temperature is then heated at 60°C and 2 ml of sec-butyllithium (Aldrich; 1.3 M) are added. The polymerization medium becomes orange and after 30 minutes, the polymerization medium is removed. Then, the reactor is filled with argon and washed with 50 ml of distilled
 20 cyclohexane.

Polymerization:

To the dried reactor 200 ml cyclohexane and 10 g of styrene (0.096 mol) are added, and the temperature is increased to 50°C under an argon atmosphere. The
 25 polymerization of styrene is initiated by the addition of 7.69 ml of sec-butyllithium (Aldrich; 1.3 M; 0.01 mol). The polymerization medium becomes orange and the temperature increases to 60.4°C (in a slightly exothermic reaction).

After a reaction time of 1 h, the temperature is 50.5°C and 1.61 g of N-benzylidene-tert-butylamine (0.01 mol) is added. The polymerization medium becomes rapidly colorless. After 30 minutes at 50.5°C, 0.77 ml of isopropanol (0.01 mol) is added. The organic solution is then washed 3 times with 100 ml of water, dried
5 with Na₂SO₄, filter and finally, the solvent and residual monomer are removed in vacuo at 70°C. The polymer is dissolved in 100 ml of cyclohexane, washed twice with 150 ml 1N HCl and once with water. Finally, cyclohexane is removed in vacuo at 70°C and 9.36 g of **1** are collected as a white solid.

10 The molecular characteristics of **1** as measured by GPC:

M_n = 1136 g/mol

M_w = 1236 g/mol

M_w/M_n = 1.09

15

Example 2: Copolymerization of styrene and acrylonitrile in the presence of **1** synthesized in Example 1 and peracetic acid, according to the present invention

20 To a 100 ml four-necked round-bottomed flask fitted with a mechanical stirrer, a reflux condenser, a thermometer and a funnel is added 0.192 g of peracetic acid (Aldrich, 35 wt.%; 8.83 10⁻⁴ mol). Then, a mixture of 1 g of **1** (8.83 10⁻⁴ mol, calculated from the number average molecular weight M_n of **1** as determined by GPC), 14.67 g styrene (0.141 mol) and 4.89 g acrylonitrile (0.092 mol) is rapidly
25 added via the funnel. The mixture is stirred and degassed by bubbling through argon for 10 minutes. After 30 minutes at room temperature, the mixture is heated under reflux for 2.33 h. Samples are extracted from the reaction flask after 2 h and 2.33 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
30 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
2	64.5	46330	65270	1.41
2.33	89.5	53460	78310	1.47

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

Additionally, the polymerization of SAN in the presence of **1** and peracetic acid,
 in the absence of any additional initiator, takes place very quickly and is almost
 10 complete after 2.5 h.

Comparative example A: Polymerization of styrene/acrylonitrile in the
 presence of peracetic acid and in the absence of **1**.

15 To a 100 ml four-necked round bottomed flask fitted with a mechanical stirrer, a
 reflux condenser, a thermometer and a funnel is added 0.192 g of peracetic acid
 (Aldrich, 35 wt.%; $8.83 \cdot 10^{-4}$ mol). Then, a mixture of 14.67 g of styrene
 (0.141 mol) and 4.89 g of acrylonitrile (0.092 mol) is rapidly added via the funnel.
 The mixture is stirred and degassed by bubbling through argon for 10 minutes.
 20 After 30 minutes at room temperature, the mixture is heated under reflux for
 45 minutes. The polymer is dissolved in chloroform, precipitated in methanol and
 then dried in vacuo at 50°C. 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
0.75	94.5	116400	276100	2.37

The polymerization in the absence of **1** takes place very rapidly and in an un-
5 controlled manner. A high molecular weight polymer and very broad
polydispersity are obtained.

Comparative example B: Polymerization of styrene/acrylonitrile in the
presence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl
(TEMPO)
10

To a 100 ml four-necked round-bottomed flask fitted with a mechanical stirrer, a
reflux condenser, a thermometer and a funnel is added a mixture of 14.67 g
styrene (0.141 mol), 4.89 g acrylonitrile (0.092 mol) and 0.137 g TEMPO
15 ($8.8 \cdot 10^{-4}$ mol) rapidly via the funnel. The mixture is stirred and degassed by
bubbling through argon for 10 minutes. After 30 minutes at room temperature, the
mixture is heated under reflux for 24 h. Samples are extracted from the reaction
flask after 2 h and 24 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
20 polymer is determined by GPC.

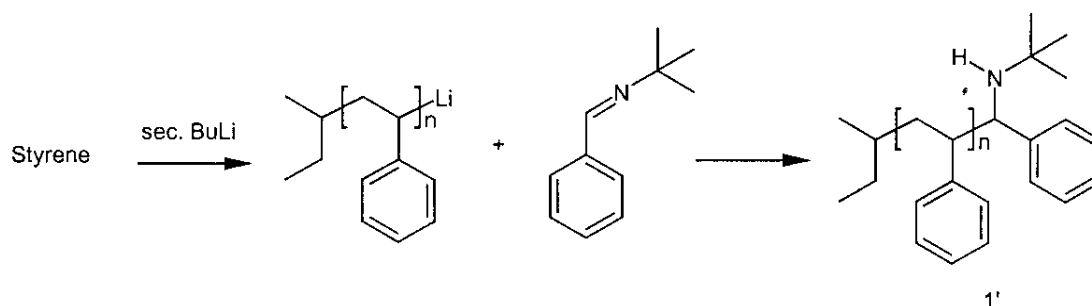
Table 3 shows the results obtained by GPC.

Table 3: Results of GPC

Time (h)	Conversion (%)	M_n	M_w	M_w/M_n
2	0	-	-	-
24	55.1	9400	13140	1.39

- 5 When using the same molar amount of TEMPO ($8.8 \cdot 10^{-4}$ mol) as of **1** ($8.8 \cdot 10^{-4}$ mol), the polymerization of SAN is much slower in the presence of TEMPO compared to the polymerization of SAN in the presence of a combination of **1** and peracetic acid. Indeed, an only 55 % monomer conversion is obtained after 24 h at reflux in the presence of TEMPO compared to a 89.5 % monomer conversion after 2,33 h in the presence of **1** and peracetic acid.
- 10

Example 3: Anionic synthesis of a polystyrene terminated by N-benzylidene tert-butylamine in a more concentrated solution than in Example 1



15 Drying of the vessel:

- To a 300 ml four-necked flat-bottomed flask fitted with a mechanical stirrer, a reflux condenser and a thermometer are added distilled cyclohexane (100 ml) and styrene (1 g) under an argon atmosphere. The mixture is then heated to 60°C and 2 ml of sec-butyllithium (Aldrich; 1.3 M) are added. The polymerization medium becomes orange and, after 30 minutes, the polymerization medium is removed.
- 20 Then, the reactor is filled with argon and washed with 50 ml of distilled cyclohexane.

Polymerization:

To the dried reactor are added 200 ml cyclohexane and 20 g of styrene (0.192 mol), and the temperature is increased to 40°C under an argon atmosphere. The polymerization of styrene is initiated by the addition of 15.4 ml of sec-

5 butyllithium (Aldrich; 1.3 M; 0.02 mol). The polymerization medium becomes orange and the temperature increases to 64.4°C (in an exothermic reaction). After a reaction time of 1 h, the temperature is 41.1°C and 3.22 g N-benzylidene tert-butylamine (0.02 mol) are added. The polymerization medium rapidly becomes colorless. After 30 minutes at 41.1°C, 3.1 ml of isopropanol (0.04 mol) are added.

10 The organic solution is then washed once with 200 ml of water, twice with 200 ml of 1N HCl and once with 200 ml of water and it is then dried with Na₂SO₄, filtered and finally the solvent and residual monomer are removed in vacuo at 70°C. 22.72 g of **1'** are collected as a white solid.

15 The molecular characteristics of **1'** as measured by GPC are as follows:

M_n = 1054 g/mol

M_w = 1140 g/mol

M_w/M_n = 1.08

20

Example 4: Copolymerization of styrene and acrylonitrile in the presence of **1'** synthesized in Example 3 and peracetic acid, according to the present invention

25 To a 100 ml four-necked round-bottomed flask fitted with a mechanical stirrer, a reflux condenser, a thermometer and a funnel is added 0.096 g of peracetic acid (Aldrich, 35 wt.%; 4.418 10⁻⁴ mol). Then a mixture of 0.5 g of **1'**, 14.67 g of styrene (0.141 mol) and 4.89 g of acrylonitrile (0.092 mol) is rapidly added via the funnel. The mixture is stirred and degassed by bubbling through argon for

30 10 minutes. After 30 minutes at room temperature, the mixture is heated under reflux for 2 h. Samples are extracted from the reaction flask after 1 and 2 h and dried in vacuo at 50°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

5

Time (h)	Conversion (%)	M_n	M_w	M_w/M_n
1	15.9	24420	34540	1.41
2	71.7	59780	86240	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.

10 Additionally, in contrast to the other NMP systems actually reported in the literature, the polymerization of SAN in the presence of 1' and peracetic acid, in the absence of any additional initiator, takes place very quickly (and is almost complete after 2.5 h).

15 **Example 5:** Copolymerization of styrene and acrylonitrile in the presence of 1' synthesized in Example 3 and peracetic acid: synthesis of controlled high molecular weight SAN

To a 250 ml four-necked round-bottomed flask fitted with a mechanical stirrer, a
 20 reflux condenser, a thermometer and a funnel is added 0.192 g peracetic acid (Aldrich, 35 wt.%; 8.83×10^{-4} mol). Then, a mixture of 1 g of 1', 58.68 g styrene (0.563 mol) and 19.56 g acrylonitrile (0.369 mol) is rapidly added via the funnel. The mixture is stirred and degassed by bubbling through argon for 10 minutes. After 30 minutes at room temperature, the mixture is heated under reflux for 5.2 h.
 25 Samples are extracted from the reaction flask after 1.5 h, 4 h, and 5.33 h and dried in vacuo at 50°C for 24 h. The monomer conversion is determined by gravimetric analysis and the molecular weight of the polymer is determined by GPC.

The results obtained are summarized in Table 5.

Table 5: Results of GPC

Time (h)	Conversion (%)	M _n	M _w	M _w /M _n
1.5	16.9	49930	77980	1.56
4	48.2	82280	129200	1.57
5.33	71.7	112600	181700	1.61

5 The increase in the molecular weight of the polymer with the monomer conversion and the narrow polydispersity are consistent with a controlled process. Controlled high molecular weight SAN may be synthesized in a short reaction time using 1'.

10 **Comparative example C:** Copolymerization of styrene and acrylonitrile in the presence of TEMPO

To a 100 ml four-necked round-bottomed flask fitted with a mechanical stirrer, a reflux condenser, a thermometer and a funnel, a mixture of 0.0548 g of TEMPO
 15 (3.5 10⁻⁴ mol), 29.34 g styrene (0.563 mol) and 9.78 g acrylonitrile (0.369 mol) is added. The mixture is stirred and degassed by bubbling through argon for 10 minutes. Then, the mixture is heated under reflux for 24 h. Samples are extracted from the reaction flask after 2 h, 12 h and 24 h and dried in vacuo at 50°C for 24 h. The monomer conversion is determined by gravimetric analysis
 20 and the molecular weight of the polymer is determined by GPC.

The results obtained are summarized in Table 6.

Table 6: Results of GPC

Time (h)	Conversion (%)	M_n	M_w	M_w/M_n
2	0,3	-	-	-
12	25.6	26120	36470	1.39
24	64.8	44440	73930	1.66

The polymerization is very slow (only traces of polymer are obtained after 2 h of
 5 polymerization) and an only 64.8 % monomer conversion is obtained after a
 reaction time of 24 h.

Example 6: Copolymerization of n-butylacrylate, styrene and acrylonitrile in
 the presence of **1'** synthesized in Example 3 and peracetic acid

10

To a 100 ml four-necked round bottomed flask fitted with a mechanical stirrer, a
 reflux condenser, a thermometer and a funnel, 0.192 g of peracetic acid (Aldrich,
 35 wt.%; $8.83 \cdot 10^{-4}$ mol) is added. Then a mixture of 1 g of **1'**, 19.56 g of n-butyl
 acrylate (0.152 mol), 14.67 g styrene (0.141 mol) and 4.89 g of acrylonitrile
 15 (0.092 mol) is rapidly added via the funnel. The mixture is stirred and degassed by
 bubbling through argon for 10 minutes. After 30 minutes at room temperature, the
 mixture is heated at 110°C for 4 h. Samples are extracted from the reaction flask
 after 1 h, 2 h, and 4 h and dried in vacuo at 80°C for 24 h. The monomer
 conversion is determined by gravimetric analysis and the molecular weight of the
 20 polymer is determined by GPC.

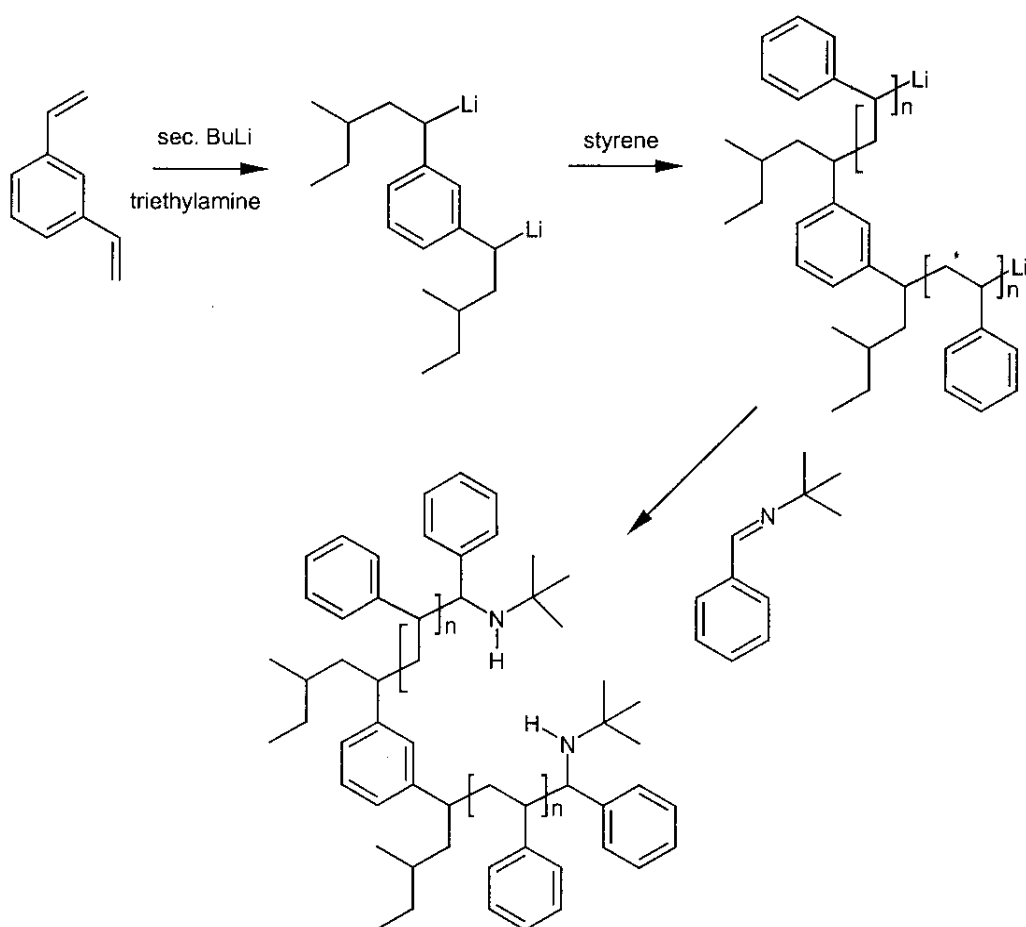
The results obtained are summarized in Table 7.

Table 7: Results of GPC

Time (h)	Conversion (%)	M_n	M_w	M_w/M_n
1	21.1	32090	50200	1.56
2	50.0	54100	82470	1.52
4	76.5	73370	129000	1.75

The increase in the molecular weight of the polymer with the monomer conversion and the narrow polydispersity are consistent with a controlled process. Additionally, the copolymerization takes place rapidly without the addition of any activator: 76.5 % monomer conversion after 4 h at a low temperature (110°C).

Example 7: Anionic synthesis of a polystyrene terminated by N-benzylidene tert-butylamine at both chain ends



Drying of the vessel:

To a 300 ml four-necked flat-bottomed flask fitted with a mechanical stirrer, a reflux condenser and a thermometer are added distilled cyclohexane (100 ml) and styrene (1 g) under an argon atmosphere. The temperature is then heated at 60°C
5 and 2 ml of sec-butyllithium (Aldrich; 1.4 M) are added. The polymerization medium becomes orange and after 30 minutes is removed. Then the reactor is filled with argon and washed with 50 ml of distilled cyclohexane.

Polymerization:

10

To the dried reactor, 200 ml of cyclohexane and 14.3 ml of sec-butyllithium (Aldrich; 1.4 M) are added. The solution is heated at 40°C and 2 ml of dried triethylamine (1 M in cyclohexane) are added. A solution of divinylbenzene in cyclohexane (1.3 g in 10 ml cyclohexane; 0.01 mol; 0.5 eq. based on sec-
15 butyllithium) is then added slowly to the reaction flask over a period of 15 minutes. The reaction solution becomes deep red. After 30 min. at 40°C, 20 g of styrene (0.192 mol) are added and the reaction is stirred for 30 min. at 60°C. After this period of time, 3.23 g of N-benzylidenes tert-butylamine (0.02 mol) are added. The polymerization medium becomes rapidly colorless. After 30 minutes
20 at 60°C, 2 ml of isopropanol (0.026 mol) are added. The organic solution is then washed twice with 200 ml of HCl 1N, once with 100 ml of water and twice with 200 ml of NaOH 1N and it is then dried with Na₂SO₄, filtered and finally, the solvent and residual monomer are removed in vacuo at 70°C. 24.33 g of **2** are collected as a white solid.

25

The molecular characteristics of **2** as measured by GPC are as follows:

M_n = 1946

M_w = 2348

30 M_w/M_n = 1.20

Example 8: Copolymerization of styrene and acrylonitrile in the presence of **2** synthesized in Example 7 and peracetic acid.

To a 100 ml four-necked round bottomed flask fitted with a mechanical stirrer, a
5 reflux condenser, a thermometer and a funnel 0.222 g of peracetic acid (Aldrich,
35 wt.%; $1 \cdot 10^{-3}$ mol) is added. Then, a mixture of 1 g of **2**, 29.34 g of styrene
(0.281 mol) and 9.78 g of acrylonitrile (0.184 mol) is rapidly added via the funnel.
The mixture is stirred and degassed by bubbling through argon for 10 minutes.
After 30 minutes at room temperature, the mixture is heated under reflux for 2 h.
10 Samples are extracted from the reaction flask after 1 h and 2 h and dried in vacuo
at 50°C for 24 h. The monomer conversion is determined by gravimetric analysis
and the molecular weight of the polymer is determined by GPC.

The results obtained are summarized in Table 8.

15

Table 8: Results of GPC

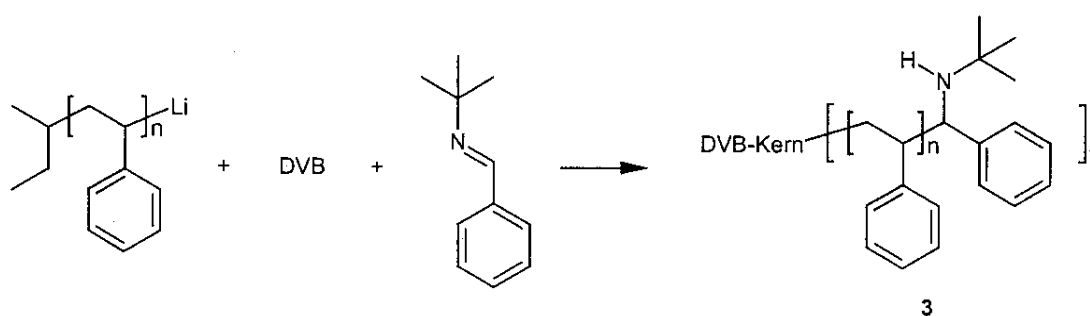
Time (h)	Conversion (%)	M_n	M_w	M_w/M_n
1	20.3	43500	70000	1.61
2	73.2	80000	132400	1.65

Controlled polymerization is observed, as shown by the increase in the molecular
20 weight with the monomer conversion and the narrow polydispersity.

Surprisingly, although high molecular weight SAN is formed, the polymerization
takes place very rapidly compared to the conventional NMP process: after only 2
hours under reflux, a 73,2% monomer conversion is obtained.

25

Example 9: Anionic synthesis of a star-like polystyrene terminated by N-
benzylidene tert-butylamine at each arm-ends



Drying of the vessel:

To a 300 ml four-necked flat-bottomed flask fitted with a mechanical stirrer, a
 5 reflux condenser and, a thermometer are added distilled cyclohexane (100 ml) and
 styrene (1 g) under an argon atmosphere. The mixture is then heated at 60°C and
 2 ml of sec-butyllithium (Aldrich; 1.4 M) are added. The polymerization medium
 becomes orange and after 30 minutes, it is removed. Then the reactor is filled with
 argon and washed with 50 ml of distilled cyclohexane.

10

Polymerization:

To the dried reactor, 200 ml of cyclohexane and 14.3 ml of sec-butyllithium
 (Aldrich; 1.4 M) are added. The solution is heated at 40°C and 2 ml of dried
 triethylamine (1 M in cyclohexane) are added. A solution of divinylbenzene in
 15 cyclohexane (1.95 g divinylbenzene dissolved in 10 ml cyclohexane) is then
 added slowly for 15 minutes to the reaction flask. After 30 min. at 40°C, 20 g of
 styrene (0.192 mol) are added and the reaction is continued for 30 min. at 60°C.
 After this period of time, 3.23 g of N-benzylidene tert-butylamine (0.02 mol) are
 added. The polymerization medium rapidly becomes colorless. After 30 minutes
 20 at 60°C, 2 ml of isopropanol (0.026 mol) are added. The organic solution is then
 washed twice with 200 ml of HCl 1N, once with 100 ml of water and twice with
 200 ml of NaOH 1N and it is then dried with Na₂SO₄, filtered and finally, the
 solvent and residual monomer are removed in vacuo at 70°C. 24.52 g of **3** are
 collected as a white solid.

25

The molecular characteristics of **3** as measured by GPC are as follows:

$M_n = 2795$

$M_w = 3603$

$M_w/M_n = 1.28$

- 5 **Example 10:** Copolymerization of styrene and acrylonitrile in the presence of **3** synthesized in Example 9 and peracetic acid.

To a 100 ml four-necked round-bottomed flask fitted with a mechanical stirrer, a reflux condenser, a thermometer and a funnel 0.2336 g peracetic acid (Aldrich,
10 35 wt.%; 1×10^{-3} mol) is added. Then, a mixture of 1 g of **3**, 14.67 g styrene (0.14 mol) and 4.89 g acrylonitrile (0.092 mol) is rapidly added via the funnel. The mixture is stirred and degassed by bubbling through argon for 10 minutes. After 30 minutes at room temperature, the mixture is heated under reflux for 3 h.

- 15 Samples are extracted from the reaction flask after 2 h and 3 h and dried in vacuo at 50°C for 24 h. The monomer conversion is determined by gravimetric analysis and the molecular weight of the polymer is determined by GPC.

The results obtained are summarized in Table 9.

20

Table 9: Results of GPC

Time (h)	Conversion (%)	M_n	M_w	M_w/M_n
2	60.4	64300	106900	1.66
3	79.5	76200	143700	1.88

- 25 The increase in the molecular weight with the monomer conversion and the narrow polydispersity are indicative of a controlled process. Moreover and surprisingly, polymerization takes place very rapidly (a monomer conversion of approx. 80% after only 3 h under reflux).

Example 11: Copolymerization of styrene and acrylonitrile in the presence of **3** synthesized in Example 9 and peracetic acid.

To a 1 litre four-necked round-bottomed flask fitted with a mechanical stirrer, a
5 reflux condenser, a thermometer and a funnel, 3.58 g peracetic acid (Aldrich,
35 wt.%; 1.64×10^{-2} mol) are added. Then a mixture of 15.337 g of **3**, 450 g of
styrene (4.32 mol) and 150 g of acrylonitrile (2.82 mol) is rapidly added via the
funnel. The mixture is stirred and degassed by bubbling through argon for 10
10 minutes. After 30 minutes at room temperature, the mixture is heated under reflux
for 8 h. Then, the reaction is stopped and the polymer is dried in vacuo at 60°C for
24 h. The monomer conversion is determined by gravimetric analysis and the
molecular weight of the polymer is determined by GPC.

The results obtained are summarized in Table 10.

15

Table 10: Results of GPC

Time (h)	Conversion (%)	M_n	M_w	M_w/M_n
8	58.48	176000	298300	1.69

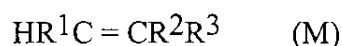
A high molecular weight SAN is synthesized with a narrow polydispersity.

20

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 may 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 the preparation of (co)oligomers or (co)polymers comprising preparing a mixture that includes at least one monoethylenically unsaturated monomer of the general formula (M),

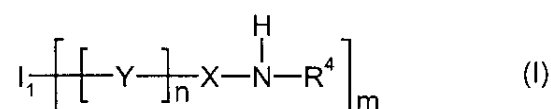


wherein

each of R^1 , R^2 , R^3 is independently selected from the group consisting of hydrogen, C_1 - C_{20} -alkyl, C_1 - C_{20} -cycloalkyl, C_6 - C_{24} -aryl, halogen, cyano, C_1 - C_{20} -alkylester, C_1 - C_{20} -cycloalkylester, C_1 - C_{20} -alkylamide, C_1 - C_{20} -cycloalkylamide, C_6 - C_{24} -arylester or C_6 - C_{24} -arylamide,

at least one oxidizing agent (A) and

at least one polymer or oligomer of the general formula (I),



wherein

Y organic residue based on ethylenically unsaturated monomers (M) corresponding to the general formula $\text{HR}^1\text{C}=\text{CR}^2\text{R}^3$ and

R^1 , R^2 , R^3 have the aforesaid meaning,

m is an integer of 1 to 50,

n is an integer of 1 to 300 and

I₁ represents an initiator and

5 R⁴ represents a secondary or tertiary carbon atom and is independently 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 may be unsubstituted or substituted by NO₂, halogen, amino, hydroxy, cyano, carboxy, ketone, C₁-C₄-alkoxy, 10 C₁-C₄-alkylthio or C₁-C₄-alkylamino,

X represents a secondary or tertiary carbon atom and is independently selected from the group consisting of C₁-C₁₈-alkyl, C₂-C₁₈-alkenyl, C₂-C₁₈-alkynyl, C₃-C₁₂-cycloalkyl or C₃-C₁₂-heterocycloalkyl, 15 C₆-C₂₄-aryl, which may be unsubstituted or substituted by NO₂, halogen, amino, hydroxy, cyano, carboxy, ketone, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-alkylthio or C₁-C₄-alkylamino,

and an optional free radical initiator (B) and

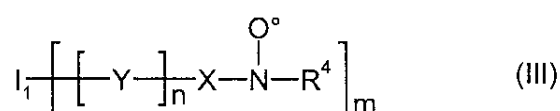
20 (II) heating the mixture at a temperature in the range of 0°C to 220°C.

2. The process according to Claim 1, wherein the mixture further contains a solvent selected from the group consisting of water, alcohols, esters, ethers, ketones, amides, sulfoxides and hydrocarbons .

25

3. The process according to Claim 1, wherein the monomer (M) is selected from the group consisting of styrene, substituted styrene, conjugated dienes, acrolein, vinyl acetate, acrylonitrile, methyl acrylate, methyl methacrylate, butyl acrylate, butyl methacrylate, 2-ethylhexyl acrylate, 30 cyclohexyl methacrylate, isobornyl methacrylate and maleic anhydride.

4. The process according to Claim 1, wherein the oxidizing agent (A) is selected from the group consisting of peracetic acid, perpropionic acid, hydrogen peroxide, hydrogen peroxide/titanium containing catalysts, potassium peroxymonosulfate (2 KHSO₅·KHSO₄·K₂SO₄), silver oxide and lead (IV) oxide.
- 5
5. The process according to Claim 1, wherein the temperature in (II) is 50 to 180°C.
- 10 6. The process according to Claim 1, wherein the temperature in (II) is 70 to 150°C.
7. The process according to Claim 1, wherein the mixture is prepared at a temperature of 0 to 100°C.
- 15 8. The process according to Claim 1, wherein the mixture is prepared temperature of 0 to 50°C.
9. A process for the preparation of nitroxyl radicals of the general formula (III),
- 20



wherein

- 25 Y organic residue based on ethylenically unsaturated monomers (M) corresponding to the general formula $HR^1C=CR^2R^3$ and R^1, R^2, R^3 is independently selected from the group consisting of: hydrogen, C₁-C₂₀-alkyl, C₁-C₂₀-cycloalkyl C₆-C₂₄-aryl, halogen, cyano, C₁-C₂₀alkyl ester C₁-C₂₀-cycloalkyl ester, C₁-C₂₀-

alkylamide, C₁-C₂₀-cycloalkylamide C₆-C₂₄-aryl ester or C₆-C₂₄-arylamide,

m is an integer of 1 to 50,

5

n is an integer of 1 to 300, and

I₁ represents an initiator and

10 R⁴ represents a secondary or tertiary carbon atom and is independently 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 may be unsubstituted or substituted by NO₂, halogen, amino, hydroxy, cyano, carboxy, ketone, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-alkylthio or C₁-C₄-alkylamino,

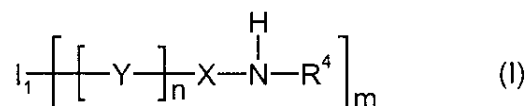
15

X represents a secondary or tertiary carbon atom 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 may be unsubstituted or substituted by NO₂, halogen, amino, hydroxy, cyano, carboxy, ketone, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-alkylthio or C₁-C₄-alkylamino,

20

comprising forming a mixture that contains a polymer or an oligomer conforming to formula (I)

25



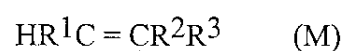
wherein

I₁, Y, n, X, R⁴ and n are as defined above, and an oxidizing agent, and isolating the compound of formula (III).

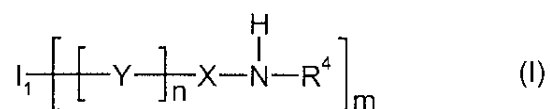
30

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

A process for the preparation of (co)oligomers or (co)polymers is disclosed. The process entails first the preparation of a mixture that contains a monoethylenically unsaturated monomer conforming to



an oxidizing agent and at least one polymer or oligomer conforming to formula (I),



and an optional free radical initiator and then heating the mixture at a temperature in the range of 0°C to 220°C.