

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5850599号
(P5850599)

(45) 発行日 平成28年2月3日(2016.2.3)

(24) 登録日 平成27年12月11日(2015.12.11)

(51) Int. Cl. F I
CO8F 4/00 (2006.01) CO8F 4/00
CO8F 293/00 (2006.01) CO8F 293/00

請求項の数 15 (全 65 頁)

(21) 出願番号	特願2009-514123 (P2009-514123)	(73) 特許権者	504132272
(86) (22) 出願日	平成20年5月2日(2008.5.2)		国立大学法人京都大学
(86) 国際出願番号	PCT/JP2008/058438		京都府京都市左京区吉田本町36番地1
(87) 国際公開番号	W02008/139980	(74) 代理人	110000796
(87) 国際公開日	平成20年11月20日(2008.11.20)		特許業務法人三枝国際特許事務所
審査請求日	平成23年4月25日(2011.4.25)	(72) 発明者	後藤 淳
審判番号	不服2014-12824 (P2014-12824/J1)		京都府宇治市五ヶ庄 国立大学法人京都大学化学研究所内
審判請求日	平成26年7月3日(2014.7.3)	(72) 発明者	福田 猛
(31) 優先権主張番号	特願2007-125099 (P2007-125099)		京都府宇治市五ヶ庄 国立大学法人京都大学化学研究所内
(32) 優先日	平成19年5月9日(2007.5.9)	(72) 発明者	辻井 敬亘
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		京都府宇治市五ヶ庄 国立大学法人京都大学化学研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リン化合物または窒素化合物を触媒として用いた新規リビングラジカル重合法

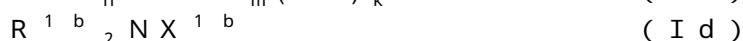
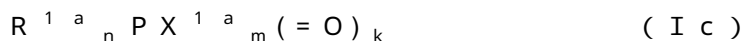
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リビングラジカル重合法において成長ラジカルからドーマント種を可逆的に生成させるための触媒であって、

ここで、該リビングラジカル重合法は、該触媒、ラジカル反応開始剤および有機ハロゲン化合物の存在下にラジカル重合性不飽和結合を有するモノマーをラジカル重合反応させる工程を包含する方法であり、

ここで、該触媒が窒素またはリンから選択される少なくとも1つの中心元素と、該中心元素に結合した少なくとも1つのヨウ素原子または臭素原子とを含む、以下の一般式(Ic)または(Id)で示される化合物からなり：



ここで、一般式(Ic)において、 R^{1a} はアルコキシ、アリールまたは置換アリールであり、

n は0~2の整数であり、

X^{1a} はヨウ素または臭素であり、

m は1~3の整数であり、

k は0~1の整数であり、

一般式(Id)において、 X^{1b} はヨウ素または臭素であり、

R^{1b} はアルキルカルボニルであり、2つの R^{1b} が窒素原子と一緒に環を形成

10

20

する、
触媒。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の触媒であって、 X^{1a} はヨウ素であり、 X^{1b} はヨウ素である、触媒。

【請求項 3】

請求項 1 ~ 2 のいずれか 1 項に記載の触媒であって、 n は 0 であり、 m は 3 である、触媒。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の触媒であって、ここで、該触媒が一般式 (I c) で示される化合物である、触媒。 10

【請求項 5】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の触媒であって、ここで、該触媒が一般式 (I d) で示される化合物である、触媒。

【請求項 6】

リビングラジカル重合を行う工程を包含する重合方法であって、該リビングラジカル重合工程が、請求項 1 ~ 5 に記載の触媒の存在下で行われ、前記有機ハロゲン化合物から与えられるハロゲンが成長鎖の保護基として使用される、方法。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の方法であって、触媒濃度が、反応溶液のうちの 0.75 重量% 以下である、方法。 20

【請求項 8】

請求項 6 または 7 に記載の方法であって、反応温度が、20 ~ 100 である、方法。

【請求項 9】

リビングラジカル重合を行う方法であって、

ラジカル反応開始剤から生じたラジカルと、触媒前駆体化合物とを反応させて活性化ラジカルを生じさせる工程、および

該活性化ラジカルを用いて、ラジカル反応性不飽和結合を有するモノマーを重合してポリマーを得る工程を含み、 30

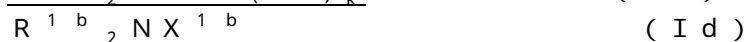
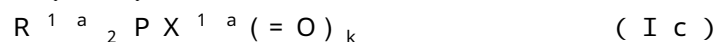
ここで、該前駆体化合物が、窒素またはリンから選択される少なくとも 1 つの中心元素を含み、ただし、該中心元素にはハロゲン原子が結合しておらず、

該ラジカル反応開始剤から生じたラジカルは、該前駆体化合物から水素原子を引き抜いて、該活性化ラジカルを生じさせ、

該活性化ラジカルは、該モノマーの重合反応のリビングラジカル触媒として作用し、そして

該リビングラジカル重合反応において炭素 - ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化合物が使用され、該有機ハロゲン化合物から与えられるハロゲンが成長鎖の保護基として使用され、

ここで、該前駆体化合物の中心元素がリンである場合、該活性化ラジカルは、以下の一般式 (I c) で示される化合物から重合反応の際に発生する活性化ラジカルと同じであり、そして該前駆体化合物の中心元素が窒素である場合、該活性化ラジカルは、以下の一般式 (I d) で示される化合物から重合反応の際に発生する活性化ラジカルと同じであり、 40



ここで、一般式 (I c) において、 R^{1a} はアルコキシ、アリールまたは置換アリールであり、

X^{1a} はヨウ素または臭素であり、

k は 0 ~ 1 の整数であり、

一般式 (I d) において、 X^{1b} はヨウ素または臭素であり、 50

R^{1b} はアルキルカルボニルであり、2つの R^{1b} が窒素原子と一緒に環を形成する、
方法。

【請求項10】

請求項9に記載の方法であって、前記中心元素が5価のリンである、方法。

【請求項11】

請求項9または10に記載の方法であって、前記触媒前駆体化合物がホスファイトである、方法。

【請求項12】

ブロック共重合体を合成する方法であって、該ブロック共重合体の少なくとも1つのブロックが、請求項6～11のいずれか1項に記載の方法により重合される、方法。

10

【請求項13】

リビングラジカル重合法における触媒の使用であって、該触媒が、請求項1に記載の触媒であり、

ここで、該重合法が、該触媒および炭素 - ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物の存在下でリビングラジカル反応を行う工程を包含する、使用。

【請求項14】

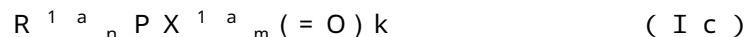
請求項6～12のいずれか1項に記載の方法であって、前記有機ハロゲン化物中のハロゲンが結合している炭素に、2つまたは3つの炭素が結合している、方法。

【請求項15】

20

リビングラジカル重合法のための原料組成物であって、
窒素またはリンから選択される少なくとも1つの中心元素と、該中心元素に結合した少なくとも1つのヨウ素原子または臭素原子を含む化合物からなる、触媒と、
ラジカル反応開始剤と、
ラジカル反応性不飽和結合を有するモノマーと、
炭素 - ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物と
を含み、

ここで、該触媒が以下の一般式 (Ic) または (Id) で示される化合物であり：



30

ここで、一般式 (Ic) において、 R^{1a} はアルコキシ、アリールまたは置換アリールであり、

n は0～2の整数であり、

X^{1a} はヨウ素または臭素であり、

m は1～3の整数であり、

k は0～1の整数であり、

一般式 (Id) において、 X^{1b} はヨウ素または臭素であり、

R^{1b} はアルキルカルボニルであり、2つの R^{1b} が窒素原子と一緒に環を形成する、
原料組成物。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リビングラジカル重合に用いられる高活性触媒およびそれを用いた重合方法に関する。より具体的には、本発明は、窒素またはリンを中心元素として有する触媒をリビングラジカル重合に用いる。

【背景技術】

【0002】

従来から、ビニルモノマーを重合してビニルポリマーを得る方法として、ラジカル重合法が周知であったが、ラジカル重合法は一般に、得られるビニルポリマーの分子量を制御

50

することが困難であるという欠点があった。また、得られるビニルポリマーが、様々な分子量を有する化合物の混合物になってしまい、分子量分布の狭いビニルポリマーを得ることが困難であるという欠点があった。具体的には、反応を制御しても、重量分子平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w / M_n) として、2 ~ 3 程度にまでしか減少させることができなかった。

【0003】

このような欠点を解消する方法として、1990年頃から、リビングラジカル重合が開発されている。すなわち、リビングラジカル重合によれば、分子量を制御することが可能であり、かつ分子量分布の狭いポリマーを得ることが可能である。具体的には、 M_w / M_n が2以下のものを容易に得ることが可能であることから、ナノテクノロジーなどの最先端分野に用いられるポリマーを製造する方法として脚光を浴びている。

10

【0004】

リビングラジカル重合に現在用いられる触媒としては、遷移金属錯体系触媒が知られている。

【0005】

遷移金属錯体系触媒としては、例えば、Cu、Ni、Re、Rh、Ruなどを中心金属とする化合物に配位子を配位させた錯体を使用されている。このような触媒は、例えば、以下の文献に記載されている。

【0006】

特許文献1 (特開2002-249505号公報) は、Cu、Ru、Fe、Niなどを中心金属とする錯体を触媒として使用することを開示する。

20

【0007】

なお、特許文献1は、その請求項1において、重合開始剤として、有機ハロゲン化物を用いると記載している。この記載は、ハロゲン化炭化水素がリビングラジカル重合の触媒として作用することを意味するものではない。特許文献1の発明においては、遷移金属を中心金属とする金属錯体が、リビングラジカル重合触媒として使用されている。特許文献1の発明においては、有機ハロゲン化物が、本願明細書中で後述するドーマント種として使用されている。

【0008】

特許文献2 (特開平11-322822号公報) は、ヒドリドレニウム錯体を触媒として使用することを開示する。

30

【0009】

なお、特許文献2は、その請求項1において、「ヒドリドレニウム錯体およびハロゲン化炭化水素の組み合わせからなるラジカルリビング重合用触媒」と記載している。この記載は、ハロゲン化炭化水素がリビングラジカル重合の触媒として作用することを意味するものではない。特許文献2の発明においては、ヒドリドレニウム錯体が、リビングラジカル重合触媒として使用されている。特許文献2の発明においては、ハロゲン化炭化水素が、本願明細書中で後述するドーマント種として使用されている。その触媒とドーマント種との組み合わせを特許文献2では触媒と記載しているものであって、ハロゲン化炭化水素がリビングラジカル重合の触媒となることを記載しているのではない。

40

【0010】

非特許文献1 (Journal of The American Chemical Society 119, 674 - 680 (1997)) は、4,4'-ジ-(5-ニル)-2,2'-ビピリジン臭化銅に配位させた化合物を触媒として使用することを開示する。

【0011】

なお、非特許文献1は、スチレンの重合の際に1-フェニルエチルブロミドを用いたことを記載している。すなわち、特許文献2の発明においては、臭化銅錯体が、リビングラジカル重合触媒として使用され、1-フェニルエチルブロミドが、本願明細書中で後述するドーマント種として使用されている。

50

【 0 0 1 2 】

しかしながら、このような遷移金属錯体触媒を用いる場合には、使用量として多量の遷移金属錯体触媒が必要であり、反応後に使用された大量の触媒を製品から完全に除去することが容易でないという欠点があった。また不要となった触媒を廃棄する際に環境上の問題が発生し得るという欠点があった。さらに、遷移金属には毒性の高いものが多く、製品中に残存する触媒の毒性が環境上問題となる場合があり、遷移金属を食品包装材料、生体・医療材料などに使用することは困難であった。また、反応後に製品から除去された触媒の毒性が環境上問題となる場合もあった。さらに、導電性の遷移金属がポリマーに残存するとそのポリマーに導電性が付与されてしまっていて、レジストや有機ELなどの電子材料に使用することが困難であるという問題もあった。また、錯体を形成させないと反応液に溶解しないため、配位子となる化合物を用いなければならない、このために、コストが高くなり、かつ、使用される触媒の総重量がさらに多くなってしまうという問題もあった。さらに、配位子は、通常、高価であり、あるいは煩雑な合成を要するという問題もあった。また、重合反応に高温（例えば、110 以上）が必要であるという欠点があった（例えば、上記非特許文献1では、110 において重合を行っている）。

10

【 0 0 1 3 】

なお、触媒を用いる必要がないリビングラジカル重合方法も公知である。例えば、ニトロキシル系、およびジチオエステル系の方法が知られている。しかし、これらの方法においては、特殊な保護基をポリマー成長鎖に導入する必要があり、この保護基が非常に高価であるという欠点がある。また、重合反応に高温（例えば、110 以上）が必要であるという欠点がある。さらに、生成するポリマーが好ましくない性能を有しやすいという欠点がある。すなわち、生成するポリマーがその高分子本来の色と異なる色に着色されたものになりやすく、また、生成するポリマーが臭気を有するものになりやすいという欠点がある。

20

【 0 0 1 4 】

他方、非特許文献2（Polymer Preprints 2005, 46(2), 245-246）および特許文献3（特開2007-92014号公報）は、Ge、Snなどを中心金属とする錯体を触媒として使用することを開示する。

【 0 0 1 5 】

非特許文献1に記載されていた銅錯体触媒では、ポリマー1kgを重合する際に必要とされる触媒の費用がおよそ数千円になっていた。これに対して、ゲルマニウム触媒においては、約千円程度にまで費用が低減されるので、非特許文献2の発明は、触媒の費用を顕著に低減させるものであった。しかしながら、リビングラジカル重合を汎用樹脂製品等に応用するためには、さらなる低コストの触媒が求められていた。

30

【 0 0 1 6 】

一般に、遷移金属、あるいは遷移金属元素の化合物が、各種化学反応の触媒として好ましいことが知られている。例えば、J. D. LEE 「無機化学」（東京化学同人、1982年4月15日第1版発行）311頁は、「多くの遷移金属とその化合物は触媒作用をもつ。...ある場合には、遷移金属はいろいろな原子価をとり、不安定な中間体化合物をつくることがあり、また他の場合には、遷移金属は良好な反応面を提供しこれらが触媒作用として働くのである」と記載している。すなわち、不安定な様々な中間体化合物を形成できるなどの遷移金属に特有の性質が、触媒の機能には欠かせないことが当業者に広く理解されていたのである。

40

【 0 0 1 7 】

そして上述した非特許文献2に記載されたGe、Sn、Sbは遷移金属ではないが、周期表の第4周期および第5周期に位置する元素であって、大きい原子番号を有し、多数の電子および多数の電子軌道を有する。従って、Ge、Sn、Sbにおいては、これらの原子が多数の電子および多数の電子軌道を有することが、触媒として有利に作用していることが推測される。

【 0 0 1 8 】

50

このような従来技術の各種触媒に関する技術常識によれば、周期表の第2周期および第3周期に位置する典型元素は少数の電子および電子軌道しか有さず、触媒化合物に用いることは不利であり、これらの典型元素を用いた化合物に触媒作用は期待できないと考えられていた。

【特許文献1】特開2002-249505号公報

【特許文献2】特開平11-322822号公報

【特許文献3】特開2007-92014号公報

【非特許文献1】Journal of The American Chemical Society 119, 674-680 (1997)

【非特許文献2】Polymer Preprints 2005, 46(2), 245-246, 「Germanium- and Tin-Catalyzed Living Radical Polymerizations of Styrene」、American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0019】

本発明は、上記問題点の解決を意図するものであり、リビングラジカル重合のための高い活性を有する触媒およびこの触媒を用いた重合法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0020】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果として、本発明を完成させた。すなわち、本発明によれば、以下の触媒および重合方法が提供され、そのことにより上記課題が解決される。

【0021】

(1) リビングラジカル重合のための触媒であって、窒素またはリンから選択される少なくとも1つの中心元素と、該中心元素に結合した少なくとも1つのハロゲン原子を含む化合物からなる、触媒。

【0022】

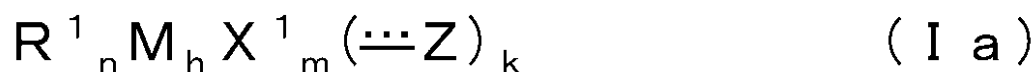
(2) 上記項1に記載の触媒であって、前記中心元素が3価もしくは5価のリンまたは3価の窒素である、触媒。

【0023】

(3) 上記項1または2に記載の触媒であって、以下の一般式(Ia)の化合物からなる、触媒：

【0024】

【化5】



ここで、 R^1 はアルキル、アルキルカルボキシル、ハロアルキル、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ、アルキルカルボニル、アリールまたは置換アリールであり、

ここで、2つの R^1 が結合して、1つのMと一緒に環状構造を形成してもよく、 n は0~4× h の整数であり、

Mは中心元素であって、窒素またはリンであり、

h は1以上の整数であり、

h が2以上の整数である場合、 R^1 、 X^1 、Zは、それぞれ独立して、複数のMの原子のいずれに結合していてもよく

X^1 はハロゲンであり、

Zは酸素、窒素または硫黄であって、Mに結合しており、

ZとMとの間の結合：

【 0 0 2 5 】

【化 6】

■ ■ ■

は二重結合または三重結合であり、

m は 1 ~ 5 × h の整数であり、

k は 0 ~ 2 × h の整数である。

【 0 0 2 6 】

(4) 上記項 3 に記載の触媒であって、X¹ はヨウ素または臭素である、触媒。

【 0 0 2 7 】

(5) 上記項 3 または 4 に記載の触媒であって、X¹ はヨウ素である、触媒。

【 0 0 2 8 】

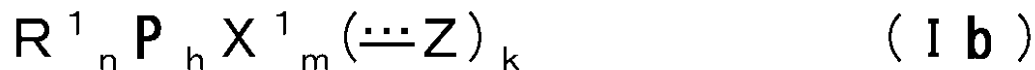
(6) 上記項 3 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の触媒であって、n は 0 であり、m は 2 ~ 5 × h の整数である、触媒。

【 0 0 2 9 】

(7) 上記項 3 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の触媒であって、M はリンであり、以下の一般式 (I b) で示される触媒：

【 0 0 3 0 】

【化 7】



ここで、R¹ はアルキル、アルコキシ、アリールまたは置換アリールであり、

n は 0 ~ 4 × h の整数であり、

h は 1 ~ 4 の整数であり、

h が 2 以上の整数である場合、R¹、X¹、Z¹ および Z² は、それぞれ独立して、複数の M の原子のいずれに結合していてもよく、

X¹ はハロゲンであり、

Z は酸素または窒素であって、P に結合しており、

Z と M との間の結合：

【 0 0 3 1 】

【化 8】

■ ■ ■

は二重結合または三重結合であり、

m は 1 ~ 5 × h の整数であり、

k は 0 ~ 2 × h の整数である。

【 0 0 3 2 】

(8) 上記項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の触媒であって、以下の一般式 (I c) で示される触媒：



ここで、R¹ はアルコキシ、アリールまたは置換アリールであり、

n は 0 ~ 2 の整数であり、

X¹ はハロゲンであり、

m は 1 ~ 3 の整数であり、

k は 0 ~ 1 の整数である。

【 0 0 3 3 】

(9) 上記項 3 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の触媒であって、n は 0 ~ 3 であり、M は窒素であり、h は 1 であり、m は 1 ~ 3 であり、k が 0 であり、2 つの R¹ が結合して M と一緒になって環を形成してもよい、触媒。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 4 】

(1 0) 上記項 3 ~ 6 および 9 のいずれか 1 項に記載の触媒であって、 R^1 はアルキルカルボニルであり、 n は 2 であり、 M は窒素であり、 h は 1 であり、 m は 1 であり、 k は 0 であり、2 つの R^1 が M と一緒になって環を形成する、触媒。

【 0 0 3 5 】

(1 1) リビングラジカル重合を行う工程を包含する重合方法であって、該リビングラジカル重合工程が、上記項 1 ~ 1 0 のいずれかに記載の触媒の存在下で行われる、方法。

【 0 0 3 6 】

(1 2) 上記項 1 1 に記載の方法であって、触媒濃度が、反応溶液のうちの 0 . 7 5 重量% 以下である、方法。 10

【 0 0 3 7 】

(1 3) 上記項 1 1 または 1 2 に記載の方法であって、反応温度が、2 0 ~ 1 0 0 である、方法。

【 0 0 3 8 】

(1 4) リビングラジカル重合を行う方法であって、ラジカル開始剤から生じたラジカルと、触媒前駆体化合物とを反応させて活性化ラジカルを生じさせる工程、および該活性化ラジカルを用いて、ラジカル反応性不飽和結合を有するモノマーを重合してポリマーを得る工程を含み、ここで、該前駆体化合物が、窒素またはリンから選択される少なくとも 1 つの中心元素と、該中心元素に結合した少なくとも 1 つの水素原子とを含み、ただし、該中心元素にはハロゲン原子が結合しておらず、

該ラジカル開始剤から生じたラジカルは、該前駆体化合物から水素原子を引き抜いて、該活性化ラジカルを生じさせ、そして

該活性化ラジカルは、該モノマーの重合反応のリビングラジカル触媒として作用する、方法。 20

【 0 0 3 9 】

(1 5) 上記項 1 4 に記載の方法であって、前記中心元素が 5 価のリンである、方法。 30

【 0 0 4 0 】

(1 6) 上記項 1 4 または 1 5 に記載の方法であって、前記触媒前駆体化合物がホスファイトである、方法。

【 0 0 4 1 】

(1 7) ブロック共重合体を合成する方法であって、該ブロック共重合体の少なくとも 1 つのブロックが、上記項 1 1 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載の方法により重合される、方法。

【 0 0 4 2 】

(1 8)

リビングラジカル重合法における触媒の使用であって、該触媒が、上記項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の触媒であり、ここで、該重合法が、該触媒の存在下でリビングラジカル反応を行う工程を包含する、使用。 40

【 0 0 4 3 】

(1 9) 上記項 1 1 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載の方法であって、前記リビングラジカル重合反応において炭素 - ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化合物が使用され、該有機ハロゲン化合物から与えられるハロゲンが成長鎖の保護基として使用される、方法。

【 0 0 4 4 】

(2 0)

上記項 1 9 に記載の方法であって、前記有機ハロゲン化合物中のハロゲンが結合している炭素に、2 つまたは 3 つの炭素が結合している、方法。 50

【 0 0 4 5 】

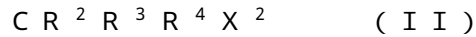
本発明によれば、さらに、以下の方法が提供される。

【 0 0 4 6 】

(2 1) リビングラジカル重合を行う方法であって、炭素 - ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化合物および上記項 1 に記載の触媒の存在下で、ラジカル反応性不飽和結合を有するモノマーをラジカル重合反応させる工程を包含する、方法。

【 0 0 4 7 】

(2 2) 上記項 2 1 に記載の方法であって、前記炭素 - ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化合物が、以下の一般式 (I I) を有する化合物であり：



ここで、 R^2 および R^3 は、独立して、ハロゲン、水素またはアルキルであり、 R^4 はハロゲン、水素、アルキル、アリールまたはシアノであり、 X^2 はハロゲンである

そして前記ラジカル反応性不飽和結合を有するモノマーが以下から選択される、方法：

(メタ)アクリル酸エステルモノマー、芳香族不飽和モノマー(スチレン系モノマー)、カルボニル基含有不飽和モノマー、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド系モノマー、ジエン系モノマー、ビニルエステルモノマー、N-ビニルモノマー、(メタ)アクリル酸モノマー、ハロゲン化ビニルモノマー、および1-オレフィンモノマー。

【発明の効果】

【 0 0 4 8 】

本発明によれば、高い活性を有するリビングラジカル重合のための触媒およびそれを用いた重合方法が提供される。この触媒は、低毒性であるという利点を有する。この触媒は、反応液に高溶解性であるという利点を有し、そのため、配位子を添加して錯体とする必要もない。この触媒は、高い活性を有するため、重合反応に高温(例えば、110 以上)を必要とすることもなく、そして触媒の使用量を低減することができる。また、ポリマー成長鎖を反応中に保護するために高価な特殊な保護基を必要とすることもない。さらに、本発明の方法により得られたポリマーから得られる成形品は、成形時に着色したり臭いがついたりすることが実質的にないという利点を有する。

【 0 0 4 9 】

このように、本発明によれば、従来法に比べて格段に環境に優しく経済性に優れるリビングラジカル重合法が実現された。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 0 】

【図1A】スチレン重合(スチレン/PE-I/DCP/PI₃(100))におけるモノマー濃度の時間変化を示す。表1のentry 2(PI₃, 2mM)の値を示す。

【図1B】スチレン重合(スチレン/PE-I/DCP/PI₃(100))におけるM_nおよびM_w/M_n対Conversion(重合率)のプロットを示す。この図においては、触媒としてPI₃(2mM)を用いた結果が示されている。M_nでは、Theoretical lineと記載された理論値と整合する結果が得られている。

【図2A】スチレン重合(スチレン/PE-I/DCP/R₂PH(=O)(100))におけるモノマー濃度の時間変化を示す。黒丸は表2のentry 1の値を示す。白丸は表2のentry 3の値を示す。黒四角は表2のentry 5の値を示す。白四角は表2のentry 6の値を示す。

【図2B】スチレン重合(スチレン/PE-I/DCP/R₂PH(=O)(100))におけるM_nおよびM_w/M_n対Conversion(重合率)のプロットを示す。M_nでは、Theoretical lineと記載された理論値と整合する結果が得られている。

【図3A】スチレン重合(スチレン/PE-I/DCP/NIS(100))におけるモノマー濃度の時間変化を示す。表3のentry 1の値を示す。

【図3B】スチレン重合(スチレン/PE-I/DCP/NIS(100))におけるM_nおよびM_w/M_n対Conversion(重合率)のプロットを示す。M_nでは、

10

20

30

40

50

Theoretical lineと記載された理論値と整合する結果が得られている。

【図4A】MMA重合(MMA/CP-I/AIBN/PI₃(70))におけるモノマー濃度の時間変化を示す。表4のentry 3の値を示す。

【図4B】MMA重合(MMA/CP-I/AIBN/PI₃(70))におけるM_nおよびM_w/M_n対Conversion(重合率)のプロットを示す。M_nでは、Theoretical lineと記載された理論値と整合する結果が得られている。

【図5A】MMA重合(MMA/CP-I/BPO/R₂PH(=O)(70))におけるモノマー濃度の時間変化を示す。表5のentry 1の値を示す。

【図5B】MMA重合(MMA/CP-I/BPO/R₂PH(=O)(70))におけるM_nおよびM_w/M_n対Conversion(重合率)のプロットを示す。M_nでは、Theoretical lineと記載された理論値と整合する結果が得られている。

【図6A】MMA重合(MMA/CP-I/AIBN/NIS(80))におけるモノマー濃度の時間変化を示す。黒丸は表6のentry 1の値を示す。白丸は表6のentry 2の値を示す。

【図6B】MMA重合(MMA/CP-I/AIBN/NIS(80))におけるM_nおよびM_w/M_n対Conversion(重合率)のプロットを示す。M_nでは、Theoretical lineと記載された理論値と整合する結果が得られている。

【図7A】GMA重合(GMA/CP-I/AIBN/NIS(80))におけるモノマー濃度の時間変化を示す。黒丸は表7のentry 1の値を示す。白丸は表7のentry 2の値を示す。

【図7B】GMA重合(GMA/CP-I/AIBN/NIS(80))におけるM_nおよびM_w/M_n対Conversion(重合率)のプロットを示す。M_nでは、Theoretical lineと記載された理論値と整合する結果が得られている。

【図8A】BzMA重合(BzMA/CP-I/AIBN/NIS(80))におけるモノマー濃度の時間変化を示す。表9のentry 2の値を示す。

【図8B】BzMA重合(BzMA/CP-I/AIBN/NIS(80))におけるM_nおよびM_w/M_n対Conversion(重合率)のプロットを示す。M_nでは、Theoretical lineと記載された理論値と整合する結果が得られている。

【図9A】VAc重合(VAc/EA-I/AIBN/PI₃(70))におけるモノマー濃度の時間変化を示す。表13のentry 1の値を示す。

【図9B】VAc重合(VAc/EA-I/AIBN/PI₃(70))におけるM_nおよびM_w/M_n対Conversion(重合率)のプロットを示す。M_nでは、Theoretical lineと記載された理論値と整合する結果が得られている。

【図10A】MMA重合(MMA/I₂/AIBN/(EtO)₂PH(=O)(80))におけるモノマー濃度の時間変化を示す。表24のentry 1の値を示す。

【図10B】MMA重合(MMA/I₂/AIBN/(EtO)₂PH(=O)(80))におけるM_nおよびM_w/M_n対Conversion(重合率)のプロットを示す。M_nでは、Theoretical lineと記載された理論値と整合する結果が得られている。

【図11A】MMA重合(MMA/I₂/AIBN/NIS(80))におけるモノマー濃度の時間変化を示す。表25のentry 1の値を示す。

【図11B】MMA重合(MMA/I₂/AIBN/NIS(80))におけるM_nおよびM_w/M_n対Conversion(重合率)のプロットを示す。M_nでは、Theoretical lineと記載された理論値と整合する結果が得られている。

【図12】本発明の概念を示す模式図であり、本発明のリビングラジカル重合の鍵となる反応を示す。この図においては、触媒のラジカルがA[・]で示され、そのラジカルにヨウ素が結合した化合物がAと黒丸との結合した図として示されている。この触媒は、従来技術に比べて桁違いに安価であり、超高活性であるため極めて少ない触媒量で使用する事が可能であり、触媒を製造する際に精製が不要であるかあるいは精製が必要な場合であって

10

20

30

40

50

もその精製は容易であり、低毒性であるために人体および環境に対する安全性が高いという特徴を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0051】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0052】

(一般的用語)

以下に本明細書において特に使用される用語を説明する。

【0053】

本明細書において「アルキル」とは、鎖状または環状の脂肪族炭化水素(アルカン)から水素原子が一つ失われて生ずる1価の基をいう。鎖状の場合は、一般に $C_k H_{2k+1}$ で表される(ここで、 k は正の整数である)。鎖状のアルキルは、直鎖または分枝鎖であり得る。環状のアルキルは、環状構造のみから構成されてもよく、環状構造にさらに鎖状アルキルが結合した構造であってもよい。アルキルの炭素数は、任意の自然数であり得る。好ましくは1~30であり、より好ましくは1~20である。

10

【0054】

本明細書において「低級アルキル」とは、炭素数の比較的少ないアルキル基を意味する。好ましくは、 C_{1-10} アルキルであり、より好ましくは、 C_{1-5} アルキルであり、さらに好ましくは、 C_{1-3} アルキルである。具体例としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピルなどである。

20

【0055】

本明細書において「アルコキシ」とは、上記アルキル基に酸素原子が結合した基をいう。すなわち、上記アルキル基をR-と表した場合にRO-で表される基をいう。鎖状のアルコキシは、直鎖または分枝鎖であり得る。環状のアルコキシは、環状構造のみから構成されてもよく、環状構造にさらに鎖状アルキルが結合した構造であってもよい。アルコキシの炭素数は、任意の自然数であり得る。好ましくは1~30であり、より好ましくは1~20である。

【0056】

本明細書において「低級アルコキシ」とは、炭素数の比較的少ないアルコキシ基を意味する。好ましくは、 C_{1-10} アルコキシであり、より好ましくは、 C_{1-5} アルコキシであり、さらに好ましくは、 C_{1-3} アルコキシである。具体例としては、例えば、メトキシ、エトキシ、プトキシ、イソプロポキシなどである。

30

【0057】

本明細書において「アルキルカルボキシル」とは、上記アルキル基にカルボキシル基が結合した基をいう。すなわち、上記アルキル基をR-と表した場合にRCOO-で表される基をいう。鎖状のアルキルカルボキシルは、直鎖または分枝鎖であり得る。環状のアルキルカルボキシルは、環状構造のみから構成されてもよく、環状構造にさらに鎖状アルキルが結合した構造であってもよい。アルキルカルボキシルの炭素数は、任意の自然数であり得る。好ましくは1~30であり、より好ましくは1~20である。

【0058】

本明細書において「低級アルキルカルボキシル」とは、炭素数の比較的少ないアルキルカルボキシル基を意味する。好ましくは、 C_{1-10} であり、より好ましくは、 C_{1-5} であり、さらに好ましくは、 C_{1-3} である。

40

【0059】

本明細書において「アルキルカルボニル」とは、上記アルキル基にカルボニル基が結合した基をいう。すなわち、上記アルキル基をR-と表した場合にRCO-で表される基をいう。鎖状のアルキルカルボニルは、直鎖または分枝鎖であり得る。環状のアルキルカルボニルは、環状構造のみから構成されてもよく、環状構造にさらに鎖状アルキルが結合した構造であってもよい。アルキルカルボニルの炭素数は、任意の自然数であり得る。好ましくは1~30であり、より好ましくは1~20である。

50

【0060】

本明細書において「低級アルキルカルボニル」とは、炭素数の比較的少ないアルキルカルボニル基を意味する。好ましくは、 C_{1-10} であり、より好ましくは、 C_{1-5} であり、さらに好ましくは、 C_{1-3} である。

【0061】

本明細書において「ハロアルキル」とは、上記アルキル基の水素がハロゲンで置換された基をいう。鎖状のハロアルキルは、直鎖または分枝鎖であり得る。環状のハロアルキルは、環状構造のみから構成されてもよく、環状構造にさらに鎖状アルキルが結合した構造であってもよい。ハロアルキルの炭素数は、任意の自然数であり得る。好ましくは1~30であり、より好ましくは1~20である。ハロアルキルにおいては、そのすべての水素がハロゲンに置換されていてもよく、一部の水素のみが置換されていてもよい。

10

【0062】

本明細書において「低級ハロアルキル」とは、炭素数の比較的少ないハロアルキル基を意味する。好ましくは、 C_{1-10} であり、より好ましくは、 C_{1-5} であり、さらに好ましくは、 C_{1-3} である。好ましい低級ハロアルキル基の具体例としては、トリフルオロメチル基などが挙げられる。

【0063】

本明細書において「置換アルキル」とは、アルキル基の水素が置換基に置換された基を意味する。このような置換基としては、例えば、アールまたはシアノなどが挙げられる。

20

【0064】

本明細書において「ハロゲン化置換アルキル」とは、アルキル基の水素がハロゲンに置換され、かつアルキル基の別の水素が別の置換基に置換された基を意味する。当該別の置換基としては、例えば、アールまたはシアノなどが挙げられる。

【0065】

本明細書において「アール」とは、芳香族炭化水素の環に結合する水素原子が1個離脱して生ずる基をいう。アールを構成する芳香族炭化水素の環の数は、1つであってもよく、2つ以上であっても良い。好ましくは、1~3である。分子内芳香族炭化水素の環が複数存在する場合、それらの複数の環は縮合していてもよく、縮合していなくてもよい。具体的には、例えば、フェニル、ナフチル、アントラセニル、ピフェニルなどである。

30

【0066】

本明細書において「置換アール」とは、アールに置換基が結合して生ずる基をいう。

【0067】

本明細書において「ハロゲン」とは、周期表7B族に属するフッ素(F)、塩素(Cl)、臭素(Br)、ヨウ素(I)などの元素の1価の基をいう。

【0068】

本明細書において「リビングラジカル重合」とは、ラジカル重合反応において連鎖移動反応および停止反応が実質的に起こらず、単量体が反応しつくした後も連鎖成長末端が活性を保持する重合反応をいう。この重合反応では、重合反応終了後でも生成重合体の末端に重合活性を保持しており、モノマーを加えると再び重合反応を開始させることができる。

40

【0069】

リビングラジカル重合の特徴としては、モノマーと重合開始剤の濃度比を調節することにより任意の平均分子量をもつ重合体の合成ができること、また、生成する重合体の分子量分布が極めて狭いこと、ブロック共重合体へ応用できること、などが挙げられる。なお、リビングラジカル重合は「LRP」と略される場合もある。

【0070】

本明細書において「中心元素」とは、触媒となる化合物を構成する原子のうち、ハロゲン原子と結合して主に触媒作用を担う原子を意味する。従来技術において使用される「中

50

心金属」との用語と同じ意味であるが、本発明において用いられる窒素およびリンは一般には金属に分類されないから、誤解を避けるために、従来技術における用語「中心金属」の代わりに、「中心元素」との用語を用いる。

【0071】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0072】

(触媒)

本発明においては、リビングラジカル重合法のための触媒として、中心元素が窒素またはリンである化合物を用いる。

【0073】

本発明において、触媒とは、ドーマント種の一つである使用される炭素 - ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化合物と組み合わせて使用することができる。触媒は、リビングラジカル重合の際に、この有機ハロゲン化合物からハロゲンを引き抜いて、ラジカルを生成させる。従って、本発明において、触媒は、ドーマント種として使用される化合物の、生長反応を抑制している基をはずして活性種に変換し生長反応をコントロールする。なお、ドーマント種は有機ハロゲンに限定されない。

【0074】

なお、特許文献2は、その請求項1において、ヒドリドレニウム錯体およびハロゲン化炭化水素の組み合わせがラジカルリビング重合用触媒であると記載しているが、特許文献2に記載されたハロゲン化炭化水素はリビングラジカル重合の触媒ではなく、ドーマント種に該当するものであるから、特許文献2に記載されたハロゲン化炭化水素は触媒とは区別される。

【0075】

触媒化合物は、少なくとも1つの中心元素を有する。1つの好ましい実施形態では、1つの中心元素を有するが、2つ以上の中心元素を有しても良い。

【0076】

中心元素は、窒素またはリンから、ポリマーの用途などに応じて選択される。例えば、ポリマー中に導電性物質が残存することが望ましくない用途(例えば、レジストや有機ELなどの電子材料)に用いられるポリマーの場合には、導電性を有さない触媒を用いることが好ましい。

【0077】

また、窒素またはリンは、一般に、人体への毒性および環境への影響においても有利である。このため、導電性物質の残存が許容される用途であっても、窒素またはリンを有する触媒を用いることは、従来技術における遷移金属錯体触媒などに比べて著しく有利である。

【0078】

さらに、本発明の触媒は、少ない使用量で触媒作用を行うことができるという特徴があるから、上述したように、人体への毒性および環境への影響が少ない材料を、少ない量で使用することが可能になり、従来の触媒に比べて、非常に有利である。

【0079】

(触媒中のハロゲン原子)

上記触媒の化合物中には、少なくとも1つのハロゲン原子が中心元素に結合している。上記触媒の化合物が2つ以上の中心元素を有する場合、それぞれの中心元素に対して少なくとも1つのハロゲン原子が結合している。このハロゲン原子は、好ましくは、塩素、臭素またはヨウ素である。より好ましくは、ヨウ素である。ハロゲン原子は1分子中に2原子以上存在してもよい。例えば、2原子、3原子、または4原子存在してもよく、それ以上存在してもよい。好ましくは、2~4個である。ハロゲン原子が1分子中に2原子以上存在する場合、その複数のハロゲン原子は同一であってもよく、異なる種類であってもよい。

【0080】

10

20

30

40

50

(触媒中のハロゲン以外の基)

触媒化合物は、必要に応じて、ハロゲン以外の基を有していてもよい。例えば、中心元素に、任意の有機基または無機基を結合させることが可能である。

【0081】

このような基は、有機基であってもよく、無機基であってもよい。有機基としては、アリール、置換アリール、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基など)、エステル基(脂肪族カルボン酸エステルなど)、アルキルカルボニル基(メチルカルボニル基など)、ハロアルキル基(トリフルオロメチル基など)などが挙げられる。

【0082】

また、無機基としては、水酸基、アミノ基、シアノ基などが挙げられる。

【0083】

置換アリールにおいてアリールに結合する置換基としては、例えば、アルキルまたはアルキルオキシなどが挙げられる。このようなアルキルとしては、低級アルキルが好ましく、より好ましくは、 $C_1 \sim C_5$ アルキルであり、さらに好ましくは、 $C_1 \sim C_3$ アルキルであり、特に好ましくは、メチルである。アルキルオキシにおけるアルキルとしては、低級アルキルが好ましく、より好ましくは、 $C_1 \sim C_5$ アルキルであり、さらに好ましくは、 $C_1 \sim C_3$ アルキルであり、特に好ましくは、メチルである。すなわち、1つの実施形態において、中心元素に結合する有機基は、フェニル、低級アルキルフェニルまたは低級アルキルオキシフェニルである。

【0084】

上記有機基および無機基の数は特に限定されないが、好ましくは、3以下であり、より好ましくは、1である。

【0085】

なお、置換アリールにおける当該置換基の数は、特に限定されないが、好ましくは1~3であり、より好ましくは1~2であり、さらに好ましくは、1である。

【0086】

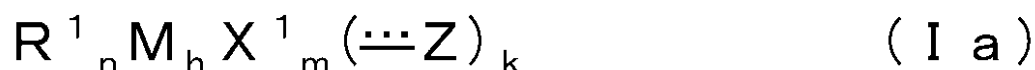
置換アリールにおける当該置換基の位置は、任意に選択される。アリールがフェニルである場合(すなわち、置換アリールが置換フェニルである場合)、置換基の位置は中心元素に対してオルト、メタ、パラのいずれの位置であってもよい。好ましくは、パラの位置である。

【0087】

1つの実施形態において、以下の一般式(Ia)の化合物を触媒として使用することができる。

【0088】

【化9】



ここで、 R^1 はアルキル、アルキルカルボキシル、アルキルカルボニル、ハロアルキル、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ、アリールまたは置換アリールであり、好ましくは、アルキル、アルコキシ、アリールまたは置換アリールである。

【0089】

ここで、2つの R^1 が結合して、1つのMと一緒に環状構造を形成してもよい。

【0090】

n は $0 \sim 4 \times h$ の整数である。例えば、 h が1の場合には、 n は $0 \sim 4$ であり、 h が2の場合には、 n は $0 \sim 8$ である。好ましくは、 $0 \sim 2 \times h$ である。 n が $2 \sim 4 \times h$ の整数の場合、すべての R^1 がそれぞれ異なってよく、そのうちの2つ以上の R^1 が同一であってもよい。すべての R^1 が同一であってもよい。

【0091】

10

20

30

40

50

Mは中心元素であって、窒素またはリンであり、

hは1以上の整数である。実用的には、1つの実施形態では、hは10以下である。好ましくは6以下であり、より好ましくは5以下であり、さらに好ましくは4以下であり、いっそう好ましくは3以下である。特に好ましくは2以下である。最も好ましくは1である。hが大き過ぎる場合には、化合物の合成が困難になる場合がある。hが2の具体例としては、後述する2つのリン原子が結合した構造(-P=P-)を有する化合物などが挙げられる。hが3以上の具体例としては、(-P=P-P=P-)などが挙げられる。

【0092】

hが2以上の整数である場合には、好ましくは、該複数の原子「M」はすべて同一の元素である。

10

【0093】

hが2以上の整数である場合には、好ましくは、該複数の原子「M」は単結合、二重結合または三重結合により連結されている。

【0094】

hが2以上の整数である場合、置換基 R^1 、ハロゲン X^1 、Zは、それぞれ独立して、複数のMの原子のいずれに結合していてもよい。

【0095】

hが2である場合、2つの「M」の原子が結合した構造とすることができる。例えば、「-M-M-」、「-M=M-」、「-M M-」の構造とすることができる。例えば、中心元素がリンである場合、2つのリン原子が結合した構造(-P=P-)とすることができる。

20

【0096】

hが2である場合、置換基 R^1 、ハロゲン X^1 およびZは、それぞれ独立して、2つの原子「M」のいずれに結合していてもよい。

【0097】

hが3以上である場合、h個の原子「M」は、直鎖状に連結されていてもよく、分岐鎖状に連結されていてもよい。環状であってもよい。

【0098】

また、一般式(Ia)において、 X^1 はハロゲンであり、

Zは酸素、窒素または硫黄であって、Mに結合しており、

ZとMとの間の結合：

30

【0099】

【化10】

■ ■ ■

は二重結合または三重結合である。二重結合または三重結合が好ましい。Zが酸素または硫黄である場合には、二重結合が好ましい。Zが窒素である場合には、三重結合が好ましい。

【0100】

mは $1 \sim 5 \times h$ の整数である。例えば、hが1の場合には、mは1~5であり、hが2の場合には、nは1~10である。好ましくは、 $2 \sim 5 \times h$ である。mが2の場合、2つの X^1 が異なってもよく、同じであってもよい。mが3の場合、すべての X^1 が同一であってもよく、2種類のハロゲンから構成されてもよく、3種類のハロゲンから構成されてもよい。mが4の場合、すべての X^1 が同一であってもよく、2種類のハロゲンから構成されてもよく、3種類のハロゲンから構成されてもよく、4種類のハロゲンから構成されてもよい。mが5の場合、すべての X^1 が同一であってもよく、2種類のハロゲンから構成されてもよく、3種類のハロゲンから構成されてもよく、4種類のハロゲンから構成されてもよく、5種類のハロゲンから構成されてもよい。mが2~5の場合には、すべての X^1 が同一であることが好ましい。

40

【0101】

50

k は 0 ~ 2 × h の整数である。例えば、h が 1 の場合には、k は 0 ~ 2 であり、h が 2 の場合には、n は 0 ~ 4 である。Z が窒素である場合、k は 0 ~ 1 の整数であることが好ましい。

【0102】

M がリンまたは窒素の場合、m + n = 3 または 5 であることが好ましい。

【0103】

一般式 (I a) において、通常、n、h、m、k は、化学式 (I a) の全体の原子価が釣り合うように選択される。

【0104】

また一般式 (I a) において、通常、すべての R¹、X¹、Z は M に結合している。

10

【0105】

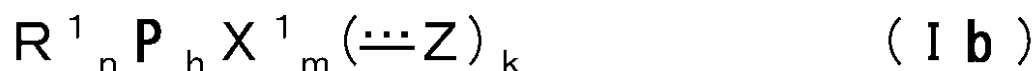
具体例としては、2 つの原子 M が結合した構造 (- M = M -) である場合、この化合物は、例えば、R¹ - M = M - X¹ の構造を有することができる。

【0106】

1 つの実施形態において、以下の一般式 (I b) の化合物を触媒として使用することができる。

【0107】

【化11】



20

ここで、R¹ はアルキル、アルコキシ、アリールまたは置換アリールであり、好ましくは、アルキル、アルコキシ、アリールまたは置換アリールである。

【0108】

n は 0 ~ 4 × h の整数である。例えば、h が 1 の場合には、n は 0 ~ 4 であり、h が 2 の場合には、n は 0 ~ 8 である。好ましくは、0 ~ 2 × h である。n が 2 ~ 4 × h の整数の場合、すべての R¹ がそれぞれ異なってよく、そのうちの 2 つ以上の R¹ が同一であってもよい。すべての R¹ が同一であってもよい。

【0109】

P は中心元素のリンである。

30

【0110】

h は 1 ~ 4 の整数である。実用的には、1 つの実施形態では、h は 10 以下である。好ましくは 6 以下であり、より好ましくは 5 以下であり、さらに好ましくは 4 以下であり、いっそう好ましくは 3 以下である。特に好ましくは 2 以下である。最も好ましくは 1 である。h が大き過ぎる場合には、化合物の合成が困難になる場合がある。h が 2 の具体例としては、後述する 2 つのリン原子が結合した構造 (- P = P -) を有する化合物などが挙げられる。h が 3 以上の具体例としては、(- P = P - P = P -) などが挙げられる。

【0111】

h が 2 以上の整数である場合には、好ましくは、該複数のリン原子は単結合、二重結合または三重結合により連結されている。

40

【0112】

h が 2 以上の整数である場合、置換基 R¹、ハロゲン X¹、Z は、それぞれ独立して、複数のリン原子のいずれに結合していてもよい。

【0113】

h が 2 である場合、2 つのリン原子が結合した構造とすることができる。例えば、「- P - P -」、「- P = P -」、「- P P -」の構造とすることができる。

【0114】

h が 2 である場合、置換基 R¹、ハロゲン X¹、Z は、それぞれ独立して、2 つのリン原子のいずれに結合していてもよい。

【0115】

50

h が 3 以上である場合、h 個のリン原子は、直鎖状に連結されていてもよく、分岐鎖状に連結されていてもよい。環状であってもよい。

【 0 1 1 6 】

また、一般式 (I b) において、 X^1 はハロゲンである。

【 0 1 1 7 】

Z は酸素または窒素であって、P に結合しており、

Z と M との間の結合：

【 0 1 1 8 】

【 化 1 2 】

■ ■ ■

10

は二重結合または三重結合である。

【 0 1 1 9 】

m は $1 \sim 5 \times h$ の整数である。例えば、h が 1 の場合には、m は 1 ~ 5 であり、h が 2 の場合には、n は 1 ~ 10 である。好ましくは、 $2 \sim 5 \times h$ である。m が 2 の場合、2 つの X^1 が異なってもよく、同じであってもよい。m が 3 の場合、すべての X^1 が同一であってもよく、2 種類のハロゲンから構成されてもよく、3 種類のハロゲンから構成されてもよい。m が 4 の場合、すべての X^1 が同一であってもよく、2 種類のハロゲンから構成されてもよく、3 種類のハロゲンから構成されてもよく、4 種類のハロゲンから構成されてもよい。m が 5 の場合、すべての X^1 が同一であってもよく、2 種類のハロゲンから構成されてもよく、3 種類のハロゲンから構成されてもよく、4 種類のハロゲンから構成されてもよく、5 種類のハロゲンから構成されてもよい。m が $2 \sim 5 \times h$ の場合には、すべての X^1 が同一であることが好ましい。

20

【 0 1 2 0 】

k は $0 \sim 2 \times h$ の整数である。例えば、h が 1 の場合には、k は 0 ~ 2 であり、h が 2 の場合には、n は 0 ~ 4 である。

【 0 1 2 1 】

$m + n = 3$ または 5 であることが好ましい。

【 0 1 2 2 】

一般式 (I b) において、通常、n、h、m、k は、化学式 (I b) の全体の原子価が釣り合うように選択される。

30

【 0 1 2 3 】

また一般式 (I b) において、通常、すべての R^1 、 X^1 、Z はリン (P) に結合している。

【 0 1 2 4 】

具体例としては、2 つのリン原子が結合した構造 (- P = P -) である場合、この化合物は、例えば、 $R^1 - P = P - X^1$ の構造を有することができる。

【 0 1 2 5 】

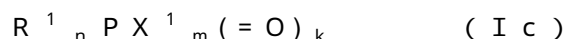
なお、上記説明においては、便宜上、式 (I a) および式 (I b) を別々に説明したが、本願明細書中の記載は、特に断りがない限り、基本的に式 (I a) および式 (I b) の両方を説明するものである。

40

【 0 1 2 6 】

1 つの好ましい実施形態では、上記一般式 (I c) で表される化合物が使用可能である。

【 0 1 2 7 】



ここで、 R^1 はアルコキシ、アリールまたは置換アリールであり、好ましくはアルコキシまたはアリールであり、より好ましくは低級アルコキシまたはフェニルである。

【 0 1 2 8 】

n は 0 ~ 2 の整数である。P が 3 価である場合には、n は 0 であることが好ましく、P

50

が5価である場合には、 n は2であることが好ましい。

【0129】

X^1 はハロゲンであり、好ましくはヨウ素である。

【0130】

k は0～1の整数である。 P が3価である場合には、 k は0であることが好ましく、 P が5価である場合には、 k は1であることが好ましい。

【0131】

(リンを中心元素とする触媒化合物)

リンを中心元素とする触媒化合物としては、上記定義に該当する任意の公知の化合物が使用可能である。リンを中心元素とする触媒化合物の好ましい具体例としては、ハロゲン化リン(例えば、3ヨウ化リン、5ヨウ化リン)、ハロゲン化ホスフィン(R^1_2PX または R^1PX_2 、例えば、ヨウ化ジフェニルホスフィン(Ph_2PI))、ハロゲン化亜リン酸誘導体($R^1_2PX(=O)$ 、 $R^1PX_2(=O)$ 、または $PX_3(=O)$ 、例えば、ヨウ化亜リン酸ジエチル($(C_2H_5O)_2PI(=O)$)、エチルフェニルホスフィネート($Ph(C_2H_5O)_2PI(=O)$)、ジフェニルホスフィンオキサイド($Ph_2PI(=O)$))などが挙げられる。

10

【0132】

(窒素を中心元素とする触媒化合物)

窒素を中心元素とする触媒化合物としては、上記定義に該当する任意の公知の化合物が使用可能である。

20

【0133】

例えば、上記式Iaにおいて、 M が窒素である化合物を使用することができる。

【0134】

ここで、 n は好ましくは0～3であり、より好ましくは0～2である。 h は好ましくは1であり、 m は好ましくは1～3である。 k は好ましくは0である。

【0135】

また、上記式Iaにおいて、 M が窒素である場合、2つの R^1 が結合して M と一緒になって環を形成してもよい。この場合、2つの R^1 は共にアルキルカルボニル、ビニルカルボニル、あるいはフェニルカルボニルであることが好ましい。

【0136】

窒素を中心元素とする触媒化合物の好ましい具体例としては、ハロゲン化窒素(例えば、3ヨウ化窒素)、ハロゲン化アミンあるいはハロゲン化イミド(R^1_2NX または R^1NX_2 、例えば、ヨウ化ジフェニルアミン(Ph_2NI)や、ヨウ化コハク酸イミド($(CH_2)_2(C=O)_2NI$)(NIS)、ヨウ化マレイミド($(CH)_2(C=O)_2NI$)、ヨウ化フタルイミド($C_6H_4(C=O)_2NI$)、あるいはこれらの誘導体(これらに1つあるいは複数の置換基の結合した化合物)などが挙げられる。

30

【0137】

(触媒の製造方法)

本発明の触媒として使用される化合物は、その多くは公知化合物であり、試薬販売会社などから市販されているものをそのまま用いることが可能であり、あるいは、公知の方法により合成することが可能である。

40

【0138】

触媒として、リンに有機基 R^1 (例えば、アルキル、アルコキシ、アリールまたは置換アリール)が結合したものをを用いる場合、このような化合物としては市販されているものをを用いることができる。またはこのような化合物は公知の方法により合成することができる。例えば、 $R^1_2PH(=O)$ にヨードホルム、ヨウ素(I_2)、あるいは N -ヨードコハク酸イミドを反応させる方法により、 $R^1_2PI(=O)$ が合成されるなど、リンにハロゲンおよび有機基 R^1 が結合した化合物を合成することができる。あるいは、*Chemical Communication* 797-798(2001)や*Synthetic Communication* 33, 3851-3859(2003)に記載

50

された方法により、リンにハロゲンおよび有機基 R^1 が結合した化合物を合成することができる。

【0139】

触媒として、窒素に有機基 R^1 (例えば、アルキル、アルコキシ、アリール、置換アリール、アルキルカルボニル、ビニルカルボニル、またはフェニルカルボニル) が結合したものをを用いる場合、このような化合物としては市販されているものをを用いることができる。またはこのような化合物は公知の方法により合成することができる。例えば、 R^1_2NH に Ag_2O を触媒としてヨウ素を反応させる方法により、 R^1_2NI が合成されるなど、窒素にハロゲンおよび有機基 R^1 が結合した化合物を合成することができる。あるいは、*Journal of the American Chemical Society* 75, 3494-3495 (1953) に記載された方法により、窒素にハロゲンおよび有機基 R^1 が結合した化合物を合成することができる。

10

【0140】

(触媒の使用量)

本発明の触媒は、極めて活性が高く、少量でリビングラジカル重合を触媒することが可能である。以下に、触媒の使用量について説明するが、触媒前駆体を使用する場合の量も触媒の量と同様である。

【0141】

本発明の方法において、触媒または触媒前駆体として使用される化合物は、理論上溶媒として使用され得る液体の化合物である場合もある。しかし、触媒または触媒前駆体として使用するにあたっては、溶媒としての効果を奏するほど大量に用いる必要はない。したがって、触媒または触媒前駆体の使用量は、いわゆる「溶媒量」(すなわち溶媒としての効果を達成するのに必要な量)よりも少ない量とすることができる。本発明の方法において、触媒または触媒前駆体は、上述した通り、リビングラジカル重合を触媒するのに十分な量で使用されればよく、それ以上に添加する必要はない。

20

【0142】

具体的には、例えば、好ましい実施形態では、反応溶液 1 リットルに対して、触媒使用量を 10 ミリモル (mM) 以下とすることが可能である。さらに好ましい実施形態では、反応溶液 1 リットルに対して、触媒使用量を 5 ミリモル以下とすることが可能であり、2 ミリモル以下とすることも可能である。さらには、1 ミリモル以下とすることも可能であり、0.5 ミリモル以下とすることも可能である。重量基準では、触媒使用量を反応溶液のうちの 1 重量% 以下とすることが可能である。好ましい実施形態では、0.75 重量% 以下とすることが可能であり、また 0.70 重量% 以下とすることも可能であり、さらに好ましい実施形態では、0.5 重量% 以下とすることが可能であり、0.2 重量% 以下とすることも可能であり、さらには 0.1 重量% 以下とすることも可能であり、0.05 重量% 以下とすることも可能である。例えば、リン触媒の場合、0.75 重量% 以下とすることが可能であり、また 0.70 重量% 以下とすることも可能であり、さらに好ましい実施形態では、0.5 重量% 以下とすることが可能であり、0.2 重量% 以下とすることも可能であり、さらには 0.1 重量% 以下とすることも可能であり、0.05 重量% 以下とすることも可能である。すなわち、溶媒として効果を奏するよりも「格段に」少ない量とすることが可能である。

30

40

【0143】

また、触媒の使用量は、好ましくは、反応溶液 1 リットルに対して、0.02 ミリモル以上であり、より好ましくは、0.1 ミリモル以上であり、さらに好ましくは、0.5 ミリモル以上である。重量基準では、触媒使用量を反応溶液のうちの 0.001 重量% 以上とすることが好ましく、より好ましくは、0.005 重量% 以上であり、さらに好ましくは、0.02 重量% 以上である。触媒の使用量が少なすぎる場合には、分子量分布は広くなり易い。

【0144】

1 つの実施形態において、本発明のリビングラジカル重合方法においては、リン原子ま

50

たは窒素原子を中心元素とする触媒または触媒前駆体化合物以外のリビングラジカル重合触媒または触媒前駆体化合物（以下、「他種触媒または他種触媒前駆体化合物」）を併用しなくても、十分にリビングラジカル重合を行うことが可能である。しかし、必要に応じて、他種触媒または他種触媒前駆体化合物を併用することも可能である。その場合、リン原子または窒素原子を中心元素とする触媒または触媒前駆体化合物の利点をできるだけ生かすためには、リン原子または窒素原子を中心元素とする触媒または触媒前駆体化合物の使用量を多く、かつ、他種触媒または他種触媒前駆体化合物の使用量を少なくすることが好ましい。そのような場合、他種触媒または他種触媒前駆体化合物の使用量は、リン原子または窒素原子を中心元素とする触媒または触媒前駆体化合物 100 重量部に対して、100 重量部以下とすることが可能であり、50 重量部以下とすることも可能であり、20 重量部以下、10 重量部以下、5 重量部以下、2 重量部以下、1 重量部以下、0.5 重量部以下、0.2 重量部以下または 0.1 重量部以下とすることも可能である。

10

【0145】

(保護基)

本発明の方法には、リビングラジカル重合の反応途中の成長鎖を保護する保護基を用いる。このような保護基としては、従来からリビングラジカル重合に用いる保護基として公知の各種保護基を用いることが可能である。ここで、保護基としてハロゲンを用いることが好ましい。従来技術に関して上述したとおり、特殊な保護基を用いる場合には、その保護基が非常に高価であることなどの欠点がある。

20

【0146】

(有機ハロゲン化合物(ドーマント種))

本発明の方法においては、好ましくは、炭素 - ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化合物を反応材料に添加し、この有機ハロゲン化合物から成長鎖に与えられるハロゲンを保護基として用いる。このような有機ハロゲン化合物は比較的安価であるので、リビングラジカル重合に用いられる保護基のために用いられる公知の他の化合物に比べて有利である。また、必要に応じて、炭素以外の元素にハロゲンが結合したドーマント種を用いることも可能である。

【0147】

有機ハロゲン化合物は、分子中に少なくとも 1 個の炭素 - ハロゲン結合を有してドーマント種として作用するものであればよく特に限定されるものではない。しかし、一般的には有機ハロゲン化合物の 1 分子中にハロゲン原子が 1 個または 2 個含まれているものが好ましい。

30

【0148】

有機ハロゲン化合物のハロゲンが結合した炭素（以下、便宜上、「有機ハロゲン化合物の 1 位炭素」という）が有する水素は、2 つ以下であることが好ましく、1 つ以下であることがより好ましく、水素を有さないことがさらに好ましい。また、有機ハロゲン化合物の 1 位炭素に結合しているハロゲンの数は、3 つ以下であることが好ましく、2 つ以下であることがより好ましく、1 つであることがさらに好ましい。特に、有機ハロゲン化合物の 1 位炭素に結合しているハロゲンが塩素である場合には、その塩素の数は、3 つ以下であることが非常に好ましく、2 つ以下であることがいっそう好ましく、1 つであることがとりわけ好ましい。

40

【0149】

有機ハロゲン化合物の 1 位炭素には、炭素が 1 つ以上結合していることが好ましく、炭素が 2 つまたは 3 つ結合していることが特に好ましい。

【0150】

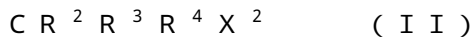
有機ハロゲン化合物のハロゲン原子は、触媒中のハロゲン原子と同一であってもよく、異なってもよい。異種のハロゲン原子であっても、有機ハロゲン化合物と触媒の化合物との間で、互いにハロゲン原子を交換することが可能であるからである。ただし、有機ハロゲン化合物のハロゲン原子と、触媒中のハロゲン原子とが同一であれば、有機ハロゲン化合物と触媒の化合物との間でのハロゲン原子の交換がより容易であるので、好ましい。

50

【0151】

1つの実施形態において、有機ハロゲン化物は、以下の一般式(II)を有する。

【0152】



ここで、 R^2 は、ハロゲン、水素またはアルキルである。好ましくは、水素または低級アルキルである。より好ましくは、水素またはメチルである。

【0153】

R^3 は、 R^2 と同一であってもよく、または異なってもよく、ハロゲン、水素またはアルキルである。好ましくは、水素または低級アルキルである。より好ましくは、水素またはメチルである。

【0154】

R^4 は、ハロゲン、水素、アルキル、アリアルまたはシアノである。好ましくは、アリアルまたはシアノである。 R^4 が、ハロゲン、水素またはアルキルである場合、 R^4 は R^2 または R^3 と同一であってもよく、または異なってもよい。

【0155】

X^2 は、ハロゲンである。好ましくは、塩素、臭素またはヨウ素である。 $R^2 \sim R^4$ にハロゲンが存在する場合、 X^2 は、その $R^2 \sim R^4$ のハロゲンと同一であってもよく、異なってもよい。1つの実施形態では、 X^2 のハロゲンは、触媒化合物に含まれるハロゲンと同じハロゲンとすることができる。しかし、触媒化合物に含まれるハロゲンと異なるハロゲンであってもよい。

【0156】

上記 $R^2 \sim R^4$ および X^2 は、それぞれ、互いに独立して選択されるが、 $R^2 \sim R^4$ のうちハロゲン原子が0または1つ存在すること(すなわち、有機ハロゲン化物として、化合物中に1または2つのハロゲン原子が存在すること)が好ましい。

【0157】

1つの好ましい実施形態では、有機ハロゲン化物は、ハロゲン化アルキルまたはハロゲン化置換アルキルである。より好ましくは、ハロゲン化置換アルキルである。ここで、アルキルは2級アルキルであることが好ましく、より好ましくは3級アルキルである。

【0158】

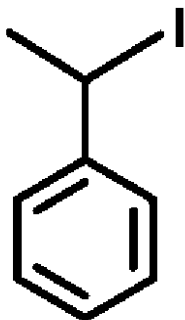
ハロゲン化アルキルまたはハロゲン化置換アルキルにおいてアルキルの炭素数は2または3であることが好ましい。従って、有機ハロゲン化物は、さらに好ましくは、ハロゲン化置換エチルまたはハロゲン化置換イソプロピルであるハロゲン化置換アルキルにおける置換基としては、例えば、フェニルまたはシアノなどが挙げられる。

【0159】

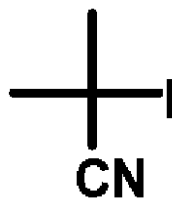
有機ハロゲン化物の好ましい具体例としては、例えば、以下の、 $CH(CH_3)(Ph)I$ 、および $C(CH_3)_2(CN)I$ などである。

【0160】

【化13】



(PE-I)



(CP-I)

10

20

30

40

50

有機ハロゲン化物の別の具体例としては、例えば、塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、クロロエタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、プロモメチル、ジプロモメタン、プロモホルム、プロモエタン、ジプロモエタン、トリプロモエタン、テトラプロモエタン、プロモトリクロロメタン、ジクロロジプロモメタン、クロロトリプロモメタン、ヨードトリクロロメタン、ジクロロジヨードメタン、ヨードトリプロモメタン、ジプロモジヨードメタン、プロモトリヨードメタン、ヨードホルム、ジヨードメタン、ヨウ化メチル、塩化イソプロピル、塩化t-ブチル、臭化イソプロピル、臭化t-ブチル、トリヨードエタン、ヨウ化エチル、ジヨードプロパン、ヨウ化イソプロピル、ヨウ化t-ブチル、プロモジクロロエタン、クロロジプロモエタン、プロモクロロエタン、ヨードジクロロエタン、クロロジヨードエタン、ジヨードプロパン、クロロヨードプロパン、ヨードジプロモエタン、プロモヨードプロパン、2-ヨード-2-ポリエチレングリコシルプロパン、2-ヨード-2-アミノプロパン、2-ヨード-2-シアノブタン、2-ヨード-2-シアノ-4-メチルペンタン、2-ヨード-2-シアノ-4-メチル-4-メトキシペンタン、4-ヨード-4-シアノ-ペンタン酸、メチル-2-ヨードイソブチレート、2-ヨード-2-メチルプロパンアミド、2-ヨード-2,4-ジメチルペンタン、2-ヨード-2-シアノブタノール、4-メチルペンタン、シアノ-4-メチルペンタン、2-ヨード-2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド、4-メチルペンタン、2-ヨード-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、4-メチルペンタン、2-ヨード-2-(2-イミダソリン-2-イル)プロパン、2-ヨード-2-(2-(5-メチル-2-イミダソリン-2-イル)プロパン等が挙げられる。これらのハロゲン化物は単独で用いてもよく、または組合せて用いてもよい。

10

20

【0161】

本発明の方法において、有機ハロゲン化物は、溶媒として使用されるものではないので、溶媒としての効果を奏するほど大量に用いる必要はない。したがって、有機ハロゲン化物の使用量は、いわゆる「溶媒量」(すなわち溶媒としての効果を達成するのに必要な量)よりも少ない量とすることができる。本発明の方法において、有機ハロゲン化物は、上述した通り、成長鎖にハロゲンを保護基として提供するために使用されるので、反応系中の成長鎖に十分な量のハロゲンを提供できれば充分である。具体的には、例えば、本発明の方法における有機ハロゲン化物の使用量は、重合反応系中におけるラジカル重合開始剤1モル当たり0.05モル以上であることが好ましく、より好ましくは0.5モル以上であり、さらに好ましくは1モル以上である。また、重合系中におけるラジカル重合開始剤1モル当たり100モル以下であることが好ましく、より好ましくは30モル以下であり、さらに好ましくは5モル以下である。さらに、ビニル系単量体の1モル当たり0.001モル以上であることが好ましく、より好ましくは0.005モル以上である。また、ビニル系単量体の1モル当たり0.5モル以下であることが好ましく、より好ましくは0.4モル以下であり、さらに好ましくは0.3モル以下であり、特に好ましくは0.2モル以下であり、最も好ましくは0.1モル以下である。さらに、必要に応じて、ビニル系単量体の1モル当たり0.07モル以下、0.05モル以下、0.03モル以下、0.02モル以下もしくは0.01モル以下とすることも可能である。

30

40

【0162】

上記有機ハロゲン化物は、その多くの化合物が公知化合物であり、試薬販売会社などから市販されている試薬などをそのまま用いることが可能である。あるいは、従来公知の合成方法を用いて合成してもよい。

【0163】

有機ハロゲン化物は、その原料を仕込み、有機ハロゲン化物を重合中に *in situ* で生成させ、それをこの重合法の有機ハロゲン化物として使用することもできる。例えば、アゾビス(イソブチロニトリル)とヨウ素(I_2)を原料として仕込み、ヨウ化アルキルであるCP-I(化学式は上記のとおり)を重合中に *in situ* で生成させ、それをこの重合法のヨウ化アルキルとして使用することができる。

50

【0164】

有機ハロゲン化合物は、無機または有機固体表面や、無機または有機分子表面などの表面に固定化したものを使用することもできる。例えば、シリコン基板表面、高分子膜表面、無機または有機微粒子表面、顔料表面などに固定化した有機ハロゲン化合物を使用することができる。固定化には、例えば、化学結合や物理結合などが利用できる。

【0165】

(モノマー)

本発明の重合方法には、モノマーとして、ラジカル重合性モノマーを用いる。ラジカル重合性モノマーとは、有機ラジカルの存在下にラジカル重合を行い得る不飽和結合を有するモノマーをいう。このような不飽和結合は二重結合であってもよく、三重結合であってもよい。すなわち、本発明の重合方法には、従来から、リビングラジカル重合を行うことが公知の任意のモノマーを用いることができる。

10

【0166】

より具体的には、いわゆるビニルモノマーと呼ばれるモノマーを用いることができる。ビニルモノマーとは、一般式「 $\text{CH}_2 = \text{CR}^5\text{R}^6$ 」で示されるモノマーの総称である。

【0167】

この一般式において R^5 がメチルであり、 R^6 がカルボキシレートであるモノマーをメタクリレート系モノマーといい、本発明に好適に用いることができる。

【0168】

メタクリレート系モノマーの具体例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ノニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、*n*-オクチルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、プトキシエチルメタクリレート、メトキシテトラエチレングリコールメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-クロロ2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、2-ヒドロキシ3-フェノキシプロピルメタクリレート、ジエチレングリコールメタクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート、2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート、等が挙げられる。また、メタクリル酸も用いることができる。

20

30

【0169】

上記ビニルモノマーの一般式において R^5 が水素であり、 R^6 がカルボキシレートで示されるモノマーは、一般にアクリル系モノマーと言い、本発明に好適に使用可能である。

【0170】

アクリレート系モノマーの具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ノニルアクリレート、ベンジルアクリレート、グリシジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、プトキシエチルアクリレート、メトキシテトラエチレングリコールアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-クロロ2-ヒドロキシプロピルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2-ヒドロキシ3-フェノキシプロピルアクリレート、ジエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート、2-(ジメチルアミノ)エチルアクリレート、などが挙げられる。また、アクリル酸もしくはメタクリル酸も使用可能である。

40

【0171】

上記ビニルモノマーの一般式において R^5 が水素であり、 R^6 がフェニルで示されるモノマーはスチレンであり、本発明に好適に使用可能である。 R^6 がフェニルまたはフェニル誘導体で示されるモノマーは、スチレン誘導体といい、本発明に好適に使用可能である。具体的には、*o*-、*m*-、*p*-メトキシスチレン、*o*-、*m*-、*p*-*t*-プトキシスチ

50

レン、*o*-、*m*-、*p*-クロロメチルスチレン、*o*-、*m*-、*p*-クロロスチレン、*o*-、*m*-、*p*-ヒドロキシスチレン、*o*-、*m*-、*p*-スチレンスルホン酸等が挙げられる。また、R⁶が芳香族である、ビニルナフタレン等が挙げられる。

上記ビニルモノマーの一般式においてR⁵が水素であり、R⁶がアルキルであるモノマーはアルキレンであり、本発明に好適に使用可能である。

【0172】

本発明には、2つ以上のビニル基を有するモノマーも使用可能である。具体的には、例えば、ジエン系化合物（例えば、ブタジエン、イソプレンなど）、アリル系を2つ有する化合物（例えば、ジアリルフタレートなど）、ジオール化合物のジメタクリレート、ジオール化合物のジアクリレートなどである。

10

【0173】

本発明には、上述した以外のビニルモノマーも使用可能である。具体的には、例えば、ビニルエステル類（例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酢酸ビニル）、上記以外のスチレン誘導体（例えば、*p*-メチルスチレン）、ビニルケトン類（例えば、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトン）、N-ビニル化合物（例えば、N-ビニルピロリドン、N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール）、（メタ）アクリルアミドおよびその誘導体（例えば、N-イソプロピルアクリルアミド、N-イソプロピルメタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド）、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、マレイン酸およびその誘導体（例えば、無水マレイン酸）、ハロゲン化ビニル類（例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデン、テトラクロロエチレン、ヘキサクロロプロピレン、フッ化ビニル）、オレフィン類（例えば、エチレン、プロピレン、1-ヘキセン、シクロヘキセン）などである。

20

【0174】

これらは単独で使用してもよいし、また2種類以上併用してもよい。

【0175】

上述したモノマーの種類と、本発明の触媒の種類との組み合わせは特に限定されず、任意に選択されたモノマーに対して任意に選択された本発明の触媒を用いることが可能である。ただし、メタクリレート系モノマーについては、芳香環を有する置換基を有する触媒、より具体的にはアリールまたは置換アリールを有する触媒を使用することが、反応性の点で、それ以外の触媒よりも好ましい。

30

【0176】

（ラジカル反応開始剤）

本発明のリビングラジカル重合方法においては、必要に応じて、必要量のラジカル反応開始剤を用いる。このようなラジカル反応開始剤としては、ラジカル反応に使用する開始剤として公知の開始剤が使用可能である。例えば、アゾ系のラジカル反応開始剤および過酸化物系のラジカル開始剤などが使用可能である。アゾ系のラジカル反応開始剤の具体例としては、例えば、アゾビス（イソブチロニトリル）が挙げられる。過酸化物としては、有機酸化物が好ましい。過酸化物系のラジカル開始剤の具体例としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイドが挙げられる。

40

【0177】

（過酸化物）

なお、上記触媒前駆体として水素化化合物を用いる実施形態においては、ラジカル反応開始剤としてアゾ系のラジカル反応開始剤を用いることも可能であるが、過酸化物系のラジカル開始剤を用いれば、過酸化物が水素化化合物の水素を引き抜く力が特に強いので好ましい。過酸化物としては、有機酸化物が好ましい。例えば、中心元素がリンの触媒前駆体を用いる場合には、過酸化物系のラジカル開始剤を用いることが好ましい。

【0178】

ラジカル開始剤の使用量は特に限定されないが、好ましくは、反応液1リットルに対し

50

て、1ミリモル以上であり、より好ましくは、5ミリモル以上であり、さらに好ましくは、10ミリモル以上である。また、好ましくは、反応液1リットルに対して、500ミリモル以下であり、より好ましくは、100ミリモル以下であり、さらに好ましくは、50ミリモル以下である。

【0179】

(溶媒)

モノマーなどの反応混合物が反応温度において液体であれば、必ずしも溶媒を用いる必要はない。必要に応じて、溶媒を用いてもよい。溶媒としては、従来、リビングラジカル重合に用いられていた溶媒をそのまま使用することが可能である。溶媒を用いる場合には、その使用量は重合反応が適切に行われる限り特に限定されないが、モノマー100重量部に対して1重量部以上用いることが好ましく、10重量部以上用いることがより好ましく、50重量部以上用いることがさらに好ましい。溶媒の使用量が少なすぎる場合には、反応溶液の粘度が高くなりすぎる場合がある。また、モノマー100重量部に対して2000重量部以下とすることが好ましく、1000重量部以下とすることがより好ましく、500重量部以下とすることがさらに好ましい。溶媒の使用量が多すぎる場合には、反応溶液のモノマー濃度が薄くなりすぎる場合がある。

10

【0180】

モノマーと混ざり合わない溶媒を用いることにより、乳化重合や、分散重合、懸濁重合を行うこともできる。例えば、スチレンやメタクリレートをモノマーとした場合、水を溶媒とすると、乳化重合や、分散重合、懸濁重合を行うことができる。

20

【0181】

(その他の添加剤等)

上述したリビングラジカル重合のための各種材料には、必要に応じて、公知の添加剤等を必要量添加してもよい。そのような添加剤としては、例えば、酸化防止剤、重合抑制剤などが挙げられる。

【0182】

(原料組成物)

上述した各種原料を混合することにより、リビングラジカル重合の材料として適切な原料組成物が得られる。得られた組成物は、従来公知のリビングラジカル重合方法に用いることができる。

30

【0183】

1つの実施形態では、原料組成物は、上述した各種原料以外の原料を含まない。例えば、環境問題などの観点から、原料組成物は、遷移金属を含む原料を実質的に含まないことが好ましい。1つの好ましい実施形態では、原料組成物は、開始剤、触媒、触媒前駆体化合物、ラジカル反応性不飽和結合を有するモノマー、溶媒、および炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物以外の原料を実質的に含まない。また、原料組成物は、リビングラジカル重合に無関係な材料(例えば、エピスルフィド化合物など)を実質的に含まないことが好ましい。さらに、リンまたは窒素を中心元素とする触媒または触媒前駆体の利点をできるだけ生かしたい場合には、原料組成物は、リンまたは窒素を中心元素とする触媒および触媒前駆体以外のリビングラジカル重合触媒または触媒前駆体を実質的に含まない組成物とすることが可能である。

40

【0184】

1つの実施形態では、原料組成物は、開始剤と、触媒または触媒前駆体と、ラジカル反応性不飽和結合を有するモノマーと、炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物を含み、さらに溶媒を含んでもよい。

【0185】

(触媒を含む原料組成物)

触媒化合物を用いる実施形態では、原料組成物は、開始剤と、触媒と、ラジカル反応性不飽和結合を有するモノマーと、炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物を含む。原料組成物は、これらに加えてさらに溶媒を含んでもよい。

50

【0186】

1つの実施形態では、原料組成物は実質的に、開始剤と、触媒と、ラジカル反応性不飽和結合を有するモノマーと、炭素 - ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化合物と、溶媒とからなる組成物である。ここで、不要な場合には、溶媒は含まれなくてもよい。原料組成物は、例えば、開始剤と、触媒と、ラジカル反応性不飽和結合を有するモノマーと、炭素 - ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化合物と、溶媒以外にはラジカル重合反応に關与する成分を実質的に含まない組成物である。開始剤と、触媒と、ラジカル反応性不飽和結合を有するモノマーと、炭素 - ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化合物と、溶媒のみから組成物が構成されてもよい。なお、ここでも、不要な場合には、溶媒は含まれなくてもよい。

【0187】

(触媒前駆体化合物を含む原料組成物)

触媒前駆体化合物を用いる実施形態では、原料組成物は、過酸化物と、触媒前駆体化合物と、ラジカル反応性不飽和結合を有するモノマーと、炭素 - ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化合物を含む。原料組成物は、これらに加えてさらに溶媒を含んでもよい。

【0188】

1つの実施形態では、原料組成物は実質的に、過酸化物と、触媒前駆体化合物と、ラジカル反応性不飽和結合を有するモノマーと、炭素 - ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化合物と、溶媒からなる組成物である。ここで、不要な場合には、溶媒は含まれなくてもよい。例えば、過酸化物と、触媒前駆体化合物と、ラジカル反応性不飽和結合を有するモノマーと、炭素 - ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化合物と、溶媒以外にはラジカル重合反応に關与する成分を含まない組成物である。過酸化物と、触媒前駆体化合物と、ラジカル反応性不飽和結合を有するモノマーと、炭素 - ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化合物と、溶媒のみから組成物が構成されてもよい。なお、ここでも、不要な場合には、溶媒は含まれなくてもよい。

【0189】

(反応温度)

本発明の方法における反応温度は特に限定されない。好ましくは、10 以上であり、より好ましくは、20 以上であり、さらに好ましくは、30 以上であり、いっそう好ましくは、40 以上であり、特に好ましくは、50 以上である。また、好ましくは、130 以下であり、より好ましくは、120 以下であり、さらに好ましくは、110 以下であり、いっそう好ましくは、105 以下であり、特に好ましくは、100 以下である。

【0190】

温度が高すぎる場合には、加熱のための設備等にコストがかかるという欠点がある。温度が室温以下の場合には、冷却のための設備等にコストがかかるという欠点がある。また、室温以下で重合するように反応混合物を調製すると、その反応混合物が室温では不安定で反応してしまうために、反応混合物の保管が困難になるという欠点がある。したがって、上記の、室温より少し高く、かつ過度に高すぎない温度範囲(例えば、50 から100)は、実用的な意味において非常に好適である。

【0191】

(反応時間)

本発明の方法における反応時間は特に限定されない。好ましくは、15 分間以上であり、より好ましくは、30 分間以上であり、さらに好ましくは、1 時間以上である。また、好ましくは、3 日以下であり、より好ましくは、2 日以下であり、さらに好ましくは、1 日以下である。

【0192】

反応時間が短すぎる場合には、十分な分子量を得ることが難しい。反応時間が長すぎる場合には、プロセス全体としての効率が悪い。適切な反応時間とすることにより、優れた性能(適度な重合速度と副反応の軽減)が達成され得る。

【0193】

(雰囲気)

本発明の方法における重合反応は、反応容器中に空気が存在する条件下で行ってもよい。また、必要に応じて窒素やアルゴンなどの不活性ガスで空気を置換しても良い。

【 0 1 9 4 】

(前駆体)

本発明の重合方法においては、上述した触媒を直接的に用いて(すなわち、触媒を重合容器に投入して)反応を行ってもよいが、また、触媒を直接用いることなく、触媒の前駆体を用いて反応を行ってもよい。ここで、触媒の前駆体とは、その化合物は反応容器に投入する際の状態では上記触媒の定義に該当しないが、反応容器中において化学変化して触媒として作用できる状態になる化合物をいう。ここで、上記「触媒として作用できる状態になる」とは、好ましくは、前駆体が上記触媒化合物に変換されることである。

10

【 0 1 9 5 】

上記触媒化合物から重合反応の際に発生する活性化ラジカルと同様の活性化ラジカルを生成させることができる化合物は、前駆体に該当する。例えば、リンの水素化物は前駆体に該当する。すなわち、過酸化物などによりリンの水素化物の水素を引き抜けばリン化合物の活性化ラジカルを発生させることができ、リビングラジカル重合を行うことができる。窒素の水素化物も前駆体に該当する。

【 0 1 9 6 】

従って、本発明の重合方法の1つの実施形態においては、上述した触媒を直接用いて反応を行うことができるが、別の実施形態においては、上述した触媒を直接用いることなく、触媒化合物の前駆体を用いることができる。この場合、重合反応を行う工程の前に前駆体を化学変化させる工程が行われる。この前駆体の化学変化工程は、重合反応を行う容器内で行ってもよく、重合反応容器と別の容器で行っても良い。重合反応を行う容器内で重合反応工程と同時にを行うことが全体のプロセスが簡略になる点で有利である。

20

【 0 1 9 7 】

前駆体の使用量としては、上述した触媒の使用量と同様の量が使用できる。前駆体から得られる活性化ラジカルの量が、上述した量の触媒を使用した場合の活性化ラジカルの量と同様になるようにすることが好ましい。

【 0 1 9 8 】

窒素を中心元素とする触媒の前駆体となる化合物の具体例としては、アミンやイミド(R^1_2NH または R^1NH_2 、例えば、ジフェニルアミン(Ph_2NH)やコハク酸イミド($(CH_2)_2(C=O)_2NH$)などが挙げられる。

30

【 0 1 9 9 】

リンを中心元素とする触媒の前駆体となる化合物の具体例としては、ホスファイト($R^1_2PH(=O)$ 、例えば $(EtO)_2PH(=O)$ 、 $(BuO)_2PH(=O)$ 、 $(EtO)PhPH(=O)$ などが挙げられる。ホスファイトは、ホスホン酸のモノエステルであってもよく、ジエステルであってもよい。ジエステルが好ましい。より好ましくは、ホスホン酸のジアルキルエステルである。

【 0 2 0 0 】

本発明のリビングラジカル重合方法は、単独重合、すなわち、ホモポリマーの製造に適用することが可能であるが、共重合に本発明の方法を用いてコポリマーを製造することも可能である。共重合としては、ランダム共重合であってもよく、ブロック共重合であってもよい。

40

【 0 2 0 1 】

ブロック共重合体は、2種類以上のブロックが結合した共重合体であってもよく、3種類以上のブロックが結合した共重合体であってもよい。

【 0 2 0 2 】

2種類のブロックからなるブロック共重合の場合、例えば、第1のブロックを重合する工程と、第2のブロックを重合する工程とを包含する方法によりブロック共重合体を得ることができる。この場合、第1のブロックを重合する工程に本発明の方法を用いてもよく

50

、第2のブロックを重合する工程に本発明の方法を用いてもよい。第1のブロックを重合する工程と、第2のブロックを重合する工程の両方に本発明の方法を用いることが好ましい。

【0203】

より具体的には例えば、第1のブロックを重合した後、得られた第1のポリマーの存在下に、第2のブロックの重合を行うことにより、ブロック共重合体を得ることができる。第1のポリマーは、単離精製した後に、第2のブロックの重合に供することもできるし、第1ポリマーを単離精製せず、第1のポリマーの重合の途中または完結時に、第1の重合に第2のモノマーを添加することにより、ブロックの重合を行うこともできる。

【0204】

3種類のブロックを有するブロック共重合体を製造する場合も、2種類以上のブロックが結合した共重合体を製造する場合と同様に、それぞれのブロックを重合する工程を行って、所望の共重合体を得ることができる。そして、すべてのブロックの重合において本発明の方法を用いることが好ましい。

【0205】

(反応メカニズム)

本発明は特に理論に束縛されないが、その推定されるメカニズムを説明する。

【0206】

リビングラジカル重合法の基本概念はドーマント種 (polymer-X) の成長ラジカル (polymer·) への可逆的活性化反応にあり、保護基 X にハロゲンを、活性化の触媒として遷移金属錯体を用いた系は、有用なリビングラジカル重合法の一つである。本発明によれば、窒素化合物またはリン化合物を用いて、高い反応性で、有機ハロゲン化合物のハロゲンを引き抜くことが可能であり、ラジカルを可逆的に生成させることができる(スキーム1)。

【0207】

従来から、一般に、遷移金属はその電子が様々な遷移状態にあり得るため、各種化学反応を触媒する作用に優れることが知られている。このため、リビングラジカル重合の触媒としても、遷移金属が優れていると考えられていた。逆に、典型元素はこのような触媒には不利であると考えられていた。

【0208】

しかしながら、予期せぬことに、本発明によれば、窒素またはリンを中心元素とする触媒を用いることにより、図12の模式図に示すように、触媒化合物と反応中間体との間でハロゲンを交換しながら、極めて効率よく重合反応が進行する。これは、中心元素とハロゲンとの結合が、反応中間体とのハロゲンの交換を行う上で適切であることによると考えられる。従って、基本的には、この中心元素とハロゲンとの結合を有する化合物であれば、中心元素およびハロゲン以外の置換基を有する化合物であっても、良好にリビングラジカル重合を触媒できると考えられる。

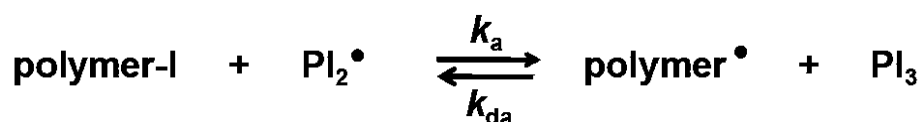
【0209】

以下のスキーム1Aとスキーム1Bに、PI₃およびN-ヨウ化コハク酸イミド(NIS)をそれぞれ重合触媒として用いた場合の反応式を示す。

(スキーム1A)

【0210】

【化14A】



(スキーム1B)

【0211】

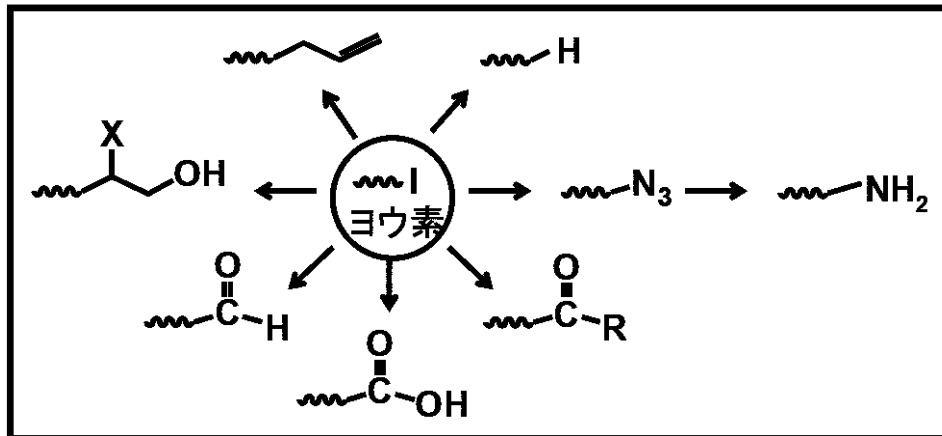
10

20

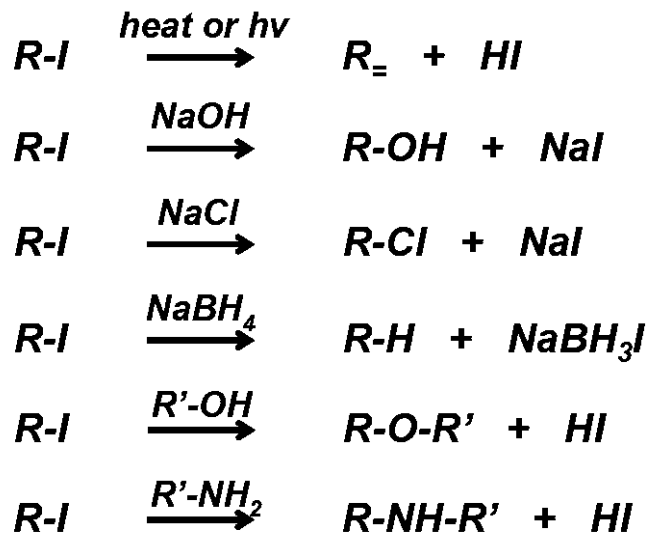
30

40

【化 1 5 B】

末端ヨウ素の変換

(参考文献) Matyjaszewski, K., Davis, T. P., Eds.; Handbook of Radical Polymerization; Wiley & Sons: New York, 2002.

末端ヨウ素の簡易除去・変換

(ポリマーの用途)

上述した本発明のリビングラジカル重合方法によれば、分子量分布の狭いポリマーが得られる。例えば、反応材料の配合や反応条件を適切に選択することにより、重合平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 M_w / M_n が 1.5 以下のポリマーを得ることが可能であり、さらに反応材料配合および反応条件を適切に選択することにより、 M_w / M_n が 1.4 以下、1.3 以下、1.2 以下、さらには 1.1 以下のポリマーを得ることが可能となる。

【0 2 1 5】

本発明のリビングラジカル重合方法により得られるポリマーは、各種用途に使用可能である。例えば、レジスト、接着剤、潤滑剤、塗料、インク、分散剤、包装材料、薬剤、パーソナルケア製品（整髪料・化粧品など）エラストマー（自動車材料、工業用品、スポーツ用品、電線被服材、建築資材など）、コーティング（粉体塗装など）などの生産に使用可能である。また、新しい電子・光学・力学・結晶・分離・潤滑・医療材料の創成に利用しうる。

【0 2 1 6】

本発明のリビングラジカル重合方法により得られるポリマーは、また、ポリマー中に残存する触媒量が少ないという点においても各種用途に有利に使用可能である。すなわち、従来の遷移金属系の触媒などに比べて触媒量を減らせるため、得られる樹脂の純度が高いものになり、高純度の樹脂が必要とされる用途にも好適に使用できる。触媒残渣は、用途に応じて、生成したポリマーから除去してもよいし、除去しなくともよい。このような各種用途に応じて、ポリマーは成形されたり、溶媒または分散媒に溶解または分散させたりすることがあるが、成形された後のポリマー、あるいは溶解または分散等された後のポリマーも本発明の利点を維持しているものであり、依然として本発明の重合方法で得られたポリマーの範囲に入るものである。

【0217】

本発明の重合法を用いて合成したポリマーは分子量分布が狭く、ポリマー中の残存触媒量が少なく、かつコストが安いという利点を生かして、様々な用途に利用可能である。

【0218】

例えば、ベンジルメタクリレートからなる分子量分布の狭い単独重合体、ランダム共重合体、ブロック共重合体は、高性能のレジストとして使用可能である。

【0219】

また例えば、メタクリレート（例えば、ジメチルアミノメタクリレートや、2-ヒドロキシエチルメタクリレート）、メタクリル酸、アクリレート、アクリル酸などの重合体は、接着剤、塗料、インク、顔料分散剤などの用途に使用可能である。

【0220】

また、本発明の方法で多分岐ポリマーを合成すれば、潤滑剤として有用である。

【0221】

また、本発明の方法で得られたポリマー（例えば、ヒドロキシエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレートなど）は、薬剤除放材・医療材料にも有用である。

【0222】

また、本発明の方法で得られたポリマー（例えば、ジメチルアミノメタクリレートや、メタクリル酸、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレートなど）はパーソナルケア製品（例えば、整髪料や化粧品）にも有用である。

【0223】

また、本発明の方法で得られたポリマー（例えば、アクリレート、メタクリレート、スチレン、ジエンなど）は、エラストマーや、コーティングなどの用途にも有用である。

【0224】

また、本発明の方法で得られるポリマーは、従来にない新しい電子材料・光学材料・力学材料・結晶材料・分離材料・潤滑材料・医療材料などの創製と製造にも有用である。

【0225】

さらに本発明の方法は、例えば、表面グラフト重合に応用することも可能であり、高密度のポリマーブラシを製造して各種用途に用いることもできる。

【0226】

また、触媒として、導電性を有さない化合物を用いた場合、導電性不純物がポリマー中に残存しないことが必要とされる用途（例えばレジストや有機EL等）においても、好適に使用可能なポリマーが得られる。

【0227】

本発明の触媒は、その触媒の中心元素が窒素またはリンであるという特徴を有する。ここで、以下に詳述するリンを含む化合物と同様のメカニズムに基づいて、窒素を用いた化合物における触媒作用も同様に奏される。より詳細には、窒素およびリンには、本発明の触媒作用に関与すると考えられる以下の共通点がある。窒素およびリンは、p軌道（あるいはそのs軌道との混成軌道）に位置する電子（ラジカル）が反応に寄与する。d軌道の電子が反応に寄与する遷移金属とは全く異なる。本発明らの研究の結果、窒素およびリンのp軌道に位置するラジカルは、リビングラジカル重合の際にハロゲン化アルキル（ドー

10

20

30

40

50

マント種)からハロゲンを引き抜く力が極めて高いことがわかった。そして、この p 軌道のラジカルは、一般に、遷移金属のラジカルに比べてもドーマント種からハロゲンを引き抜く力が格段に高いことがわかった。従って、このように強力な p 軌道ラジカルを生成できる窒素およびリンは、強力な触媒となることができる。

【実施例】

【0228】

以下に、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例により限定されるものではない。

【0229】

以下に、後述する各実施例で使用したモノマー、ハロゲン化アルキル、および触媒を示す。

10

【0230】

(用いた化合物)

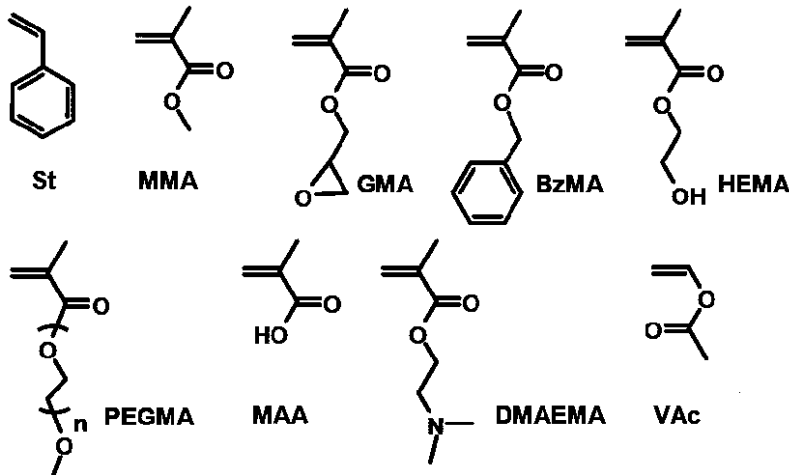
まず、実施例で用いた主な化合物の構造を以下に記載する。

【0231】

(モノマー)

【0232】

【化16】



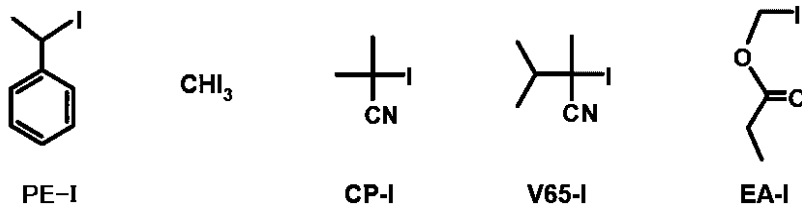
20

30

(有機ハロゲン化化合物)

【0233】

【化17】

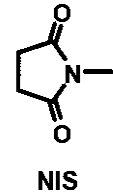


40

(触媒)

【0234】

【化 1 8】



(実施例 1 および比較例 1)

[PI_3 (触媒) を用いたスチレン (St) のバルク重合。]

10

ハロゲン化アルキルとして、80 mM の 1 - フェニルエチルヨーダイド (PE - I ; 化学式は上述のとおり) を用いた。触媒として 10 mM の PI_3 を用いた。ラジカル開始剤として 10 mM のジクミルパーオキサイド (DCP) を用いた。これらの材料を 1 g のスチレンに溶解して上記濃度の反応溶液とした。モノマー濃度は 8 M であった。これらの材料の溶解性は良好であり、均一な溶液が形成された。アルゴンにて残存酸素を置換し、この反応溶液を 100 に加熱することにより重合反応を行った。

【0235】

なお、濃度の「mM」は、モノマー 1 リットルを基準とするミリモル数を示す。例えば、80 mM は、モノマー 1 リットルに 80 ミリモルが溶解していることを意味する。濃度の「M」は、モノマー 1 リットルを基準とするモル数を示す。例えば、8 M は、モノマー 1 リットルに 8 モルが溶解していることを意味する。

20

【0236】

表 1 に示すとおり、反応材料および反応条件を変更しながら、entry 1 ~ 6 ならびに entry C1 の実験を行った。entry 1 ~ 6 の実験が実施例 1 の実験であり、entry C1 の実験が比較例 1 の実験である。

【0237】

表 1 および下記の以下のすべての表 (表 1 ~ 表 28) において、PDI は、 M_w / M_n の比を示す。また、 M_n は、得られたポリマーの数平均分子量である。 M_w は、得られたポリマーの重量平均分子量である。

30

【0238】

$M_{n, theoretical}$ は、 $([M]_0 / [R - I]_0) \cdot (モノマーの分子量) \cdot (重合率) / 100$ で算出される理論値である。なお、 $[M]_0$ および $[R - I]_0$ はそれぞれ、モノマーとヨウ化アルキルの初期濃度を表す。また、conv は、モノマーの転化率 (重合率) である。

【0239】

この重合では、DCP の開裂により生じた成長ラジカル (polymer ·) が、不活性化剤 PI_3 のヨウ素を引き抜き、活性化ラジカルである $PI_2 \cdot$ が in situ で (ポリマー - ヨウ素付加体 (polymer - I) とともに) 生成する。活性化反応は $PI_2 \cdot$ の作用による。結果を表 1 (entry 1) に示す。例えば、23 h で、重合率は 21 % となり、 M_n および PDI はそれぞれ 1100、1.16 であった。分子量分布は制御されたものの、重合は非常に遅かった。そこで、触媒の量を 10 mM から 2 mM に減らした。

40

【0240】

結果を表 1 (entry 2) および図 1 A および B に示す。図 1 A の縦軸の $[M]$ はモノマー濃度を、 $[M]_0$ は初期モノマー濃度 (重合時間ゼロでのモノマー濃度) を表す。例えば、23 h で、重合率は 46 % と高くなり、 M_n および PDI はそれぞれ 4400、1.17 であった。 M_n は重合率にほぼ比例し、PDI は重合初期から 1.2 程度と小さく、活性化頻度は十分高いと言える。また、DCP 濃度を 80 mM から 160 mM に上げるにより (entry 3)、例えば、23 h で、重合率は 68 % と大きく増大し

50

、 M_n および PDI はそれぞれ 6200、1.17 であった。このように、PDI を制御したまま、重合速度をあげることができた。さらに、触媒の量を 2 mM から 1 mM (entry 4) および 0.5 mM (entry 5) とかなり減らしても、分子量分布は制御された (PDI = 1.15 - 1.25)。0.5 mM との量は、PI₃ の分子量 (約 412) を考慮すると、スチレンモノマー溶液中の約 0.02 重量% に相当する。この量は、後述する非特許文献 1 に記載された実験例において使用された触媒の量 (8.9 重量%) に比べて、およそ 400 分の 1 である。このように極めて少量でリビングラジカル重合反応を行えることから、触媒の活性が極めて高いことが確認された。また、entry 6 に示すように、PE-I 濃度を下げることにより、比較的高分子量のポリマーも得られた ($M_n = 10000$)。

10

【0241】

比較例 1、すなわち、触媒を含まない系では、 M_w / M_n は 1.55 であり、本発明の触媒を用いたスチレンの重合実験結果よりも分子量分布が広がった (entry C1)。分子量分布の制御は触媒の作用によると言える。生成したポリマーのタクティシティから本重合がラジカル重合であることを確認した。

【0242】

【表 1】

PI₃ (触媒) を用いたスチレン (St) のバルク重合。

entry	モノマー ([R-I] ₀ に対する当量)	R-I	I	触媒	T (°C)	[R-I] ₀ /[I] ₀ / [触媒] ₀ (mM)	t (h)	conv (%)	M _n (M _{n,theo})	PDI
1	St (100 eq)	PE-I	DCP	PI ₃	100	80/80/10	23	21	1100 (2100)	1.16
2	St (100 eq)					80/80/2	4	12	1300 (1200)	1.17
						7	25	2300 (2500)	1.17	
						23	46	4400 (4600)	1.18	
3	St (100 eq)					80/160/2	4	34	3200 (3400)	1.18
						7	55	5100 (5500)	1.17	
						23	68	6200 (6800)	1.17	
4	St (100 eq)					80/80/1	4	20	1900 (2000)	1.16
						7	36	3200 (3600)	1.15	
						23	56	4600 (5600)	1.22	
5	St (100 eq)					80/80/0.5	23	52	5100 (5200)	1.25
6	St (200 eq)					40/80/2	23	72	10000 (14000)	1.29
C1	St (100 eq)	PE-I	DCP	none	100	80/20/0	4	41	4200 (4100)	1.55

20

30

モノマー：スチレン (St)

モノマー濃度：8 M (バルク)

アルキルハライド (R-I)：1-フェニルエチルヨード (PE-I)

ラジカル開始剤 (I)：ジクミルパーオキサイド (DCP)

(実施例 2)

[2 種類の異なる水素化リン化合物 R₂PH(=O) (触媒) を用いたスチレン (St) のバルク重合。]

40

表 2 (entry 1 ~ 6) に示すとおりに、反応原料および反応条件を変更しながら、スチレンの重合を行った。

【0243】

実施例 1 と同様の系で、ただし、PI₃ に代わり、リンの水素化物 R₂PH(=O) を触媒の前駆体として使用した (上記スキーム 2)。この重合では、DCP (過酸化物) の開裂により、アルコキシラジカルが生成する (上記スキーム 2a)。アルコキシラジカルは、R₂PH(=O) の水素を引き抜き、活性化ラジカルである R₂P·(=O) が生成する (上記スキーム 2b)。このリンラジカル作用により可逆的活性化が成立する (上

50

記スキーム 2 c)。

【0244】

本実施例では触媒として $(\text{BuO})_2\text{PH}(=\text{O})$ および $(\text{EtO})\text{PhPH}(=\text{O})$ をスチレンの重合に用いた。また後述する実施例 5 では $(\text{EtO})_2\text{PH}(=\text{O})$ および $(\text{iPrO})_2\text{PH}(=\text{O})$ をメチルメタクリレート (MMA) の重合に用いた。これらのリンの水素化物は、ヨウ化物 (PI_3 など) に比べて、水や光に対する安定性が高く、重合溶液の調製に際して、より簡便な操作をもたらさう。そして、極めて安価である。

【0245】

$(\text{BuO})_2\text{PH}(=\text{O})$ を用いたスチレンの重合結果を表 2 ならびに図 2 A および B に示す。触媒を 30 mM 添加した系 (表 2 entry 1 および 2 と図 2 A および B) では、重合初期から $\text{PDI} (= 1.18)$ の小さなポリマーを得ることができた。触媒濃度を 10 mM に減らすと (entry 3 と図 2 A および B)、重合初期には PDI は幾分大きいものの、 M_n は重合率にほぼ比例し、重合率が 20% を超えると PDI の小さな ($\text{PDI} = \text{約} 1.2$) ポリマーを得ることができた。また、触媒の濃度を 10 mM から 5 mM に減らしても、 PDI は 1.3 程度と小さかった (entry 4)。次に、 $(\text{EtO})\text{PhPH}(=\text{O})$ を用いた (表 1 (entry 5 および 6 と図 2 A および B))。その活性は $(\text{BuO})_2\text{PH}(=\text{O})$ より高く、触媒濃度が 10 mM においても PDI は重合初期から 1.2 程度と小さかった (entry 6 と図 2 A および B)。以上のように、2 種のリンの水素化物を触媒として用いることにより、スチレンの重合の制御に成功した。

【0246】

【表 2】

2 種類の異なる水素化リン化合物 $\text{R}_2\text{PH}(=\text{O})$ (触媒) を用いたスチレン (St) のバルク重合。

entry	モノマー ([R-I] ₀ に対する当量)	R-I	I	触媒	T (°C)	[R-I] ₀ /[I] ₀ / [触媒] ₀ (mM)	t (h)	conv (%)	M _n (M _{n,theo})	PDI
1	St (100 eq)	PE-I	DCP	$(\text{BuO})_2\text{PH}(=\text{O})$	100	80/80/30	7	23	2500 (2300)	1.18
2	St (100 eq)					80/160/30	7	51	5900 (5100)	1.24
3	St (100 eq)					80/80/10	4	19	1900 (3200)	1.28
							7	32	2800 (3200)	1.21
							23	55	4200 (5500)	1.24
4	St (100 eq)					80/80/5	23	44	4300 (4400)	1.29
5	St (100 eq)	$(\text{EtO})\text{PhPH}(=\text{O})$	80/80/30	7	34	3600 (3400)	1.16			
6	St (100 eq)		80/80/10	2	11	1100 (1100)	1.21			
				4	24	2200 (2400)	1.27			
						23	72	6100 (7200)	1.33	

モノマー：スチレン (St)

モノマー濃度：8 M (バルク)

アルキルハライド (R-I)：1-フェニルエチルヨウ化物 (PE-I)

ラジカル開始剤 (I)：ジクミルパーオキサイド (DCP)

(実施例 3)

[N-ヨードコハク酸イミド (NIS) (触媒)、2 種類の異なるヨウ化アルキルおよび 2 種類の異なるラジカル開始剤を用いた、2 種類の異なる温度におけるスチレン (St) のバルク重合。]

実施例 1 と同様に、但し、ヨウ化リン PI_3 (実施例 1) の代わりに、窒素ヨウ化物 N-ヨードコハク酸イミド (NIS：化学式は上述したとおり) を触媒として用いて、スチレン (St) のバルク重合を行った (表 3 ならびに図 3 A および B)。NIS の重合メカニズムは、 PI_3 (実施例 1) の重合メカニズムと同じである。ヨウ化アルキルとして PE-I を、ラジカル開始剤として 2, 2'-アゾピス (2, 4, 4-トリメチルペンタン) (VR110) を用い、100 で重合を行ったところ、狭い分子量分布のポリマー

が得られた(表3 entry 1ならびに図3 AおよびB)。異なるラジカル開始剤、ベンゾイルパーオキシド(BPO)を用い、異なる温度、80 で重合を行っても、狭い分子量分布が達成された(表3 entry 2)。また、異なるヨウ化アルキル、ヨードホルム(CHI₃)と、異なるラジカル開始剤、ベンゾイルパーオキシド(BPO)を用いて、異なる温度、80 で重合を行っても、狭い分子量分布が達成された(表3 entry 3)

【0247】

【表3】

N-ヨードコハク酸イミド(NIS)(触媒)、2種類の異なるヨウ化アルキル、および2種類の異なるラジカル開始剤を用いた、2種類の異なる温度におけるスチレン(St)のバルク重合。

entry	モノマー ([R-I] ₀ に対する当量)	R-I	I	触媒	T (°C)	[R-I] ₀ /[I] ₀ / [触媒] ₀ (mM)	t (h)	conv (%)	M _n (M _{n,theo})	PDI	
1	St (100 eq)	PE-I	DCP	NIS	100	80/80/5	4	21	2400 (2100)	1.25	
							7	44	4100 (4400)	1.17	
							10	56	5200 (5600)	1.16	
2	St (100 eq)	CHI ₃	BPO	NIS	80	80/40/2	6	85	7500 (8500)	1.31	
3	St (100 eq)						80/20/5	4	38	3400 (3800)	1.46
								7	65	5100 (6500)	1.36
							24	76	5700 (7600)	1.34	

10

モノマー：スチレン(St)

モノマー濃度：8 M (バルク)

アルキルハライド(R-I)：1-フェニルエチルヨードライド(PE-I)

ラジカル開始剤(I)：ジクミルパーオキシド(DCP)、ベンゾイルパーオキシド(BPO)

触媒：N-ヨードコハク酸イミド(NIS)

(実施例4および比較例2)

[PI₃(触媒)を用いたメチルメタクリレート(MMA)のバルク重合。]

実施例1と同様に、ただし、スチレン(実施例1)の代わりに、ヨウ化リンPI₃を触媒として用いて、メチルメタクリレート(MMA)のバルク重合を行った(表4ならびに図4 AおよびB)。重合メカニズムは、PI₃を用いたスチレン重合(実施例1)のメカニズムと同じである。2-ヨード-2-シアノプロピル(上記CP-I)、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)およびPI₃を、それぞれ、ヨウ化アルキル、ラジカル開始剤および触媒として用い、70 にて重合を行った。CP-Iを40 mM、AIBNを20 mM、触媒を5 mM添加した系(entry 1)では、例えば、6 hで重合率は63%と、短時間で高重合率に達し、PDIも1.25と小さかった。また、触媒濃度を5 mMから3 mM(entry 2)および2.5 mM(entry 4)、さらには2 mM(表4 entry 3ならびに図4 AおよびB)という少量にまで減らしても小さなPDI(=1.13~1.31)を達成することができた。

【0248】

比較例2(表4 entry C1)、すなわち、触媒を添加しない系では、重合は制御されなかった(PDI=1.90)。このように、PI₃を用いてMMAの重合を制御することができた。

【0249】

ゲルマニウム触媒では、MMAを重合するためには、触媒を合成する必要があるのに対し、実施例4(および5と6)で用いられたリン化合物(あるいは窒素化合物)は市販され、かつ安価であるため、煩雑な合成を必要とせず、この点は有利である。

【0250】

20

30

40

【表4】

PI₃(触媒)によるメチルメタクリレート(MMA)のバルク重合。

entry	モノマー ([R-I] ₀ に対する 当量)	R-I	I	触媒	T (°C)	[R-I] ₀ /[I] ₀ / [触媒] ₀ (mM)	t (h)	conv (%)	M _n (M _{n,theo})	PDI
1	MMA (200 eq)	CP-I	AIBN	PI ₃	70	40/20/5	6	63	15000 (13000)	1.25
							8	78	21000 (16000)	1.32
2	MMA (100 eq)	CP-I	AIBN	PI ₃	70	80/20/3	6	12	1500 (1200)	1.19
3	MMA (100 eq)						CP-I	AIBN	PI ₃	70
		2	29	3700 (2900)	1.16					
		3	55	5900 (5500)	1.17					
		4	78	9700 (7800)	1.28					
4	MMA (50 eq)	CP-I	AIBN	PI ₃	70	160/20/2.5	2.5	60	3800 (3000)	1.13
C1	MMA (100 eq)						4	99	30300 (20000)	1.90

モノマー：メチルメタクリレート(MMA)

モノマー濃度：8 M (バルク)

アルキルハライド(R-I)：2-ヨード-2-シアノプロピル(CP-I)

ラジカル開始剤(I)：アゾビスイソプロピロニトリル(AIBN)

(実施例5)

[2種類の異なるリン水素化合物R₂PH(=O)(触媒)を用いたメチルメタクリレート(MMA)のバルク重合。]

実施例4と同様に、ただし、PI₃(実施例4)の代わりに、水素化リン化合物R₂PH(=O)を触媒(触媒の前駆体)として用いて、MMAのバルク重合を行った(表5ならびに図5AおよびB)。重合メカニズムは、R₂PH(=O)を用いたスチレン重合(実施例2)のメカニズムと同じである。2-ヨード-2-シアノプロピル(CP-I)、ベンゾイルパーオキシド(BPO)、および(EtO)₂PH(=O)を、それぞれ、ヨウ化アルキル、ラジカル開始剤および触媒(前駆体)として用いて、70にて重合を行った。20 mMの(EtO)₂PH(=O)で、狭い分子量分布のポリマーが得られた(表5 entry 1ならびに図5AおよびB)。低濃度(10 mM)の(EtO)₂PH(=O)においても、狭い分子量分布が達成された(表5 entry 2)。比較的低い濃度のCP-Iにおいて、比較的高分子量のポリマーが、狭い分子量分布で得られた(表5 entry 3)。別のリン水素化合物(iPrO)₂PH(=O)もまた有効であった(表5 entry 4)。

【0251】

【表5】

R₂PH(=O)(触媒)を用いたメチルメタクリレート(MMA)のバルク重合。

entry	モノマー ([R-I] ₀ に対する 当量)	R-I	I	触媒	T (°C)	[R-I] ₀ /[I] ₀ / [触媒] ₀ (mM)	t (h)	conv (%)	M _n (M _{n,theo})	PDI
1	MMA (100 eq)	CP-I	BPO	(EtO) ₂ PH(=O)	70	80/40/20	2	31	3400 (3100)	1.34
							3	43	4600 (4300)	1.25
							4	60	6100 (6000)	1.30
2	MMA (100 eq)	CP-I	BPO	(EtO) ₂ PH(=O)	70	80/40/10	2	47	4500 (4700)	1.43
							3	60	7500 (6000)	1.23
3	MMA (200 eq)	CP-I	BPO	(EtO) ₂ PH(=O)	70	40/20/10	2	31	5400 (6100)	1.45
							3	45	6800 (9000)	1.30
							4	53	8500 (10600)	1.25
							6	74	13000 (15000)	1.29
4	MMA (100 eq)	CP-I	BPO	(iPrO) ₂ PH(=O)	80	80/80/10	0.33	13	1300 (1300)	1.20
							1	52	4100 (5200)	1.23

モノマー：メチルメタクリレート(MMA)

モノマー濃度：8 M (バルク)

アルキルハライド (R-I)：2-ヨード-2-シアノプロピル (CP-I)

ラジカル開始剤 (I)：ベンゾイルパーオキサイド (BPO)

(実施例 6)

[N-ヨードコハク酸イミド (NIS) (触媒) を用いたメチルメタクリレート (MMA) のバルク重合および溶液重合。]

実施例 4 と同様に、ただし、 PI_3 (実施例 4) の代わりに、窒素のヨウ化物、N-ヨードコハク酸イミド (NIS) を触媒として用いて、MMA のバルク重合および溶液重合を行った (表 6 ならびに図 6 A および B)。重合メカニズムは、 PI_3 (実施例 4) のメカニズムと同じである。2-ヨード-2-シアノプロピル (CP-I)、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) および NIS を、それぞれ、ヨウ化アルキル、ラジカル開始剤および触媒として用い、80 で重合を行った。1 mM の NIS によって、狭い分子量分布のポリマーが得られた (表 6 entry 1 ならびに図 6 A および B)。バルク重合 (表 6 entry 1 ならびに図 6 A および B) のみならず、溶液重合 (25% アニソール中) も成功した (表 6 entry 2 ならびに図 6 A および B)。異なるラジカル開始剤、ベンゾイルパーオキサイド (BPO) も使用できた (表 6 entry 3)。CP-I 濃度を下げることにより、分子量を、狭い分子量分布を保ちつつ、上げることができた (表 6 entry 4)。温度を 70 に下げても、良好な分子量分布の制御が達成された (表 6 entry 5)。異なるヨウ化アルキル、ヨードホルム (CHI_3)、もまた良好に使用された (表 6 entry 6)。

【0252】

【表 6】

N-ヨードコハク酸イミド (NIS) (触媒) を用いたメチルメタクリレート (MMA) のバルク重合および溶液重合。

entry	モノマー ([R-I] ₀ に対する当量)	溶媒	R-I	I	触媒	T (°C)	[R-I] ₀ /[I] ₀ / [触媒] ₀ (mM)	t (h)	con v (%)	M _n (M _{n,theo})	PDI
1	MMA (100 eq)	バルク	CP-I	AIBN	NIS	80	80/10/1	0.5	25	2400 (2500)	1.15
								1	41	3700 (4100)	1.15
								2	90	7900 (9000)	1.38
2	MMA (100 eq)	アニソ ール (25 vol%)	CP-I	AIBN	NIS	80	60/10/1	0.5	21	2300 (2100)	1.15
								1	46	4200 (4600)	1.22
								2	79	7000 (7900)	1.29
3	MMA (100 eq)	バルク	CP-I	AIBN	NIS	80	80/40/1	0.5	18	2000 (1800)	1.16
								1	41	3600 (4100)	1.15
								1.5	63	5400 (6300)	1.24
4	MMA (200 eq)	バルク	CP-I	AIBN	NIS	80	40/20/1	1	29	5100 (5800)	1.13
								1.5	48	7800 (9600)	1.22
								2	75	15000 (15000)	1.47
5	MMA (200 eq)	バルク	CP-I	AIBN	NIS	70	40/20/1	1	9	2000 (1800)	1.19
								2	20	3600 (4000)	1.14
								3	32	5900 (6400)	1.17
								4	51	8100 (10200)	1.28
								5	66	17000 (13200)	1.33
6	MMA (100 eq)	バルク	CHI ₃	AIBN	NIS	80	80/20/1	2	19	2700 (1900)	1.24
								3	31	3300 (3100)	1.26
								4	41	3800 (4100)	1.29
								7	68	5600 (6800)	1.43

モノマー：メチルメタクリレート (MMA)

モノマー濃度：8 M (バルク中) および 6 M (25 vol% アニソール溶液中)

アルキルハライド (R-I)：2-ヨード-2-シアノプロピル (CP-I)

ラジカル開始剤 (I)：アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、ベンゾイルパーオキ

サイド (B P O)

触媒 : N - ヨードコハク酸イミド (N I S)

(実施例 7)

[N - ヨードコハク酸イミド (N I S) (触媒) を用いたグリシジルメタクリレート (G M A) のバルク重合および溶液重合。]

窒素のヨウ化物、N - ヨードコハク酸イミド (N I S) を触媒として用いて、実施例 6 と同様に、ただし、MMA (実施例 6) の代わりに、グリシジルメタクリレート (G M A) を用いてバルク重合および溶液重合を行った (表 7 ならびに図 7 A および B)。2 - ヨード - 2 - シアノプロピル (C P - I)、アゾビスイソブチロニトリル (A I B N)、および N I S を、それぞれヨウ化アルキル、ラジカル開始剤および触媒として用いて、80 で重合を行った。1 m M の N I S を用いることにより、狭い分子量分布のポリマーが得られた (表 7、entry 1 ならびに図 7 A および B)。25 % アニソール中の溶液重合もまた成功した (表 7、entry 2 ならびに図 7 A および B)。

【 0 2 5 3 】

【 表 7 】

N - ヨードコハク酸イミド (N I S) (触媒) を用いたグリシジルメタクリレート (G M A) のバルク重合および溶液重合。

entry	モノマー ([R-I] ₀ に対する当量)	溶媒	R-I	I	触媒	T (°C)	[R-I] ₀ /[I] ₀ / [触媒] ₀ (mM)	t (h)	conv (%)	M _n (M _{n,theo})	PDI
1	GMA (100 eq)	バルク	CP-I	AIBN	NIS	80	80/10/1	0.25	19	3500 (2400)	1.17
								0.5	46	7000 (5900)	1.21
								0.75	95	13000 (12200)	1.39
2	GMA (100 eq)	アニソール (25 vol%)	CP-I	AIBN	NIS	80	60/10/1	0.25	12	2600 (1500)	1.15
								0.5	31	5000 (4000)	1.14
								0.75	53	7400 (6800)	1.21
								1	71	9700 (9100)	1.29

モノマー : グリシジルメタクリレート (G M A)

モノマー濃度 : 8 M (バルク中) および 6 M (25 v o l % アニソール溶液中)

アルキルハライド (R - I) : 2 - ヨード - 2 - シアノプロピル (C P - I)

ラジカル開始剤 (I) : アゾビスイソブチロニトリル (A I B N)

触媒 : N - ヨードコハク酸イミド (N I S)

M_n および PDI : テトラヒドロフランを溶出液として用いたゲル浸透クロマトグラフィー (G P C) を用いて、多角光散乱 (M A L L S) 検出器により決定した分子量と分子量分布指数。

【 0 2 5 4 】

(実施例 8)

[R₂ P H (= O) (触媒) を用いたベンジルメタクリレート (B z M A) のバルク重合。]

実施例 5 と同様に、ただし、水素化リン化合物 R₂ P H (= O) を触媒 (触媒の前駆体) として用いて、MMA (実施例 5) の代わりにベンジルメタクリレート (B z M A) のバルク重合を行った (表 8)。2 - ヨード - 2 - シアノプロピル (C P - I)、ラウロイルパーオキサイド (L P)、および (E t O)₂ P H (= O) を、それぞれ、ヨウ化アルキル、ラジカル開始剤、および触媒 (前駆体) として用いて、70 で重合を行った。20 m M の (E t O)₂ P H (= O) を用いることにより、狭い分子量分布のポリマーが得られた (表 8、entry 1)。

【 0 2 5 5 】

【表 8】

R₂PH(=O) (触媒)を用いたベンジルメタクリレート(BzMA)のバルク重合。

entry	モノマー ([R-I] ₀ に対する当量)	R-I	I	触媒	T (°C)	[R-I] ₀ /[I] ₀ / [触媒] ₀ (mM)	t (h)	conv (%)	M _n (M _{n,theo})	PDI
1	BzMA (100 eq)	CP-I	LP	(EtO) ₂ PH(=O)	70	80/40/20	2	90	12000 (16000)	1.25

モノマー：ベンジルメタクリレート (B z M A)

モノマー濃度：8 M (バルク)

アルキルハライド (R - I)：2 - ヨード - 2 - シアノプロピル (C P - I)

ラジカル開始剤 (I)：ラウロイルパーオキサイド (L P)

M_n および PDI：テトラヒドロフラン (T H F) を溶出液とするゲル浸透クロマトグラフィ (G P C) を用いて、多角光散乱 (M A L L S) 検出器により決定した分子量と分子量分布指数。

【 0 2 5 6 】

(実施例 9)

[N - ヨードコハク酸イミド (N I S) (触媒)を用いたベンジルメタクリレート (B z M A) のバルク重合。]

窒素のヨウ化物、N - ヨードコハク酸イミド (N I S) を触媒として用いて、実施例 6 と同様に、ただし、MMA (実施例 6) の代わりに、ベンジルメタクリレート (B z M A) のバルク重合を行った (表 9 ならびに図 8 A および B)。2 - ヨード - 2 - シアノプロピル (C P - I)、アゾビスイソブチロニトリル (A I B N) および N I S をそれぞれ、ヨウ化アルキル、ラジカル開始剤および触媒として用いて、80 で行った。2 mM の N I S を用いることにより、狭い分子量分布のポリマーが得られた (表 9 entry 1)。さらに低い濃度 (1 mM) の N I S においても、狭い分子量分布が達成された (表 9 entry 2 ならびに図 8 A および B)。

【 0 2 5 7 】

【表 9】

N-ヨードコハク酸イミド(NIS) (触媒)を用いたベンジルメタクリレート(BzMA)のバルク重合。

entry	モノマー ([R-I] ₀ に対する当量)	R-I	I	触媒	T (°C)	[R-I] ₀ /[I] ₀ / [触媒] ₀ (mM)	t (h)	conv (%)	M _n (M _{n,theo})	PDI
1	BzMA (100 eq)	CP-I	AIBN	NIS	80	80/10/2	0.75	21	4700 (3600)	1.13
							1.5	70	15200 (14000)	1.28
							2.5	99	19400 (17600)	1.37
2	BzMA (100 eq)					80/10/1	0.33	21	4800 (3700)	1.17
							0.83	70	13300 (13000)	1.26
							2	99	18700 (17000)	1.34

モノマー：ベンジルメタクリレート (B z M A)

モノマー濃度：8 M (バルク)

アルキルハライド (R - I)：2 - ヨード - 2 - シアノプロピル (C P - I)

ラジカル開始剤 (I)：アゾビスイソブチロニトリル (A I B N)

触媒：N - ヨードコハク酸イミド (N I S)

M_n および PDI：テトラヒドロフラン (T H F) を溶出液とするゲル浸透クロマトグラフィ (G P C) を用いて、多角光散乱 (M A L L S) 検出器により決定した分子量と分子量分布指数。

【 0 2 5 8 】

(実施例 1 0)

[N-ヨードコハク酸イミド(N I S)(触媒)を用いた2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)の溶液重合。]

実施例6と同様に、ただし、MMA(実施例6)の代わりに、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)の溶液重合を、窒素のヨウ化物、N-ヨードコハク酸イミド(N I S)を触媒として用いて行った(表10)。2-ヨード-2-シアノプロピル(CP-I)、アゾビスイソブチロニトリル(A I B N)およびN I Sを、それぞれ、ヨウ化アルキル、ラジカル開始剤および触媒として用いて、80で重合を行った。溶媒は、メチルエチルケトン(MEK)(35vol%)および1-プロパノール(15vol%)の混合物であった。なお、残り50vol%がモノマー(およびヨウ化アルキル、ラジカル開始剤および触媒)である。5~10mMのN I Sを用いることにより、狭い分子量分布のポリマーが得られた(表10)。

【0259】

【表10】

N-ヨードコハク酸イミド(N I S)(触媒)を用いた2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)の溶液重合。

entry	モノマー ([R-I] ₀ に対する 当量)	溶媒	R-I	I	触 媒	T (°C)	[R- I] ₀ /[I] ₀ / [触媒] ₀ (mM)	t (h)	con v (%)	M _n (M _{n,theo})	PDI
1	HEMA (100 eq)	MEK/1-プロ パノール	CP-I	AIBN	NIS	80	40/10/5	1.42	66	6300 (1400)	1.27
2	HEMA (100 eq)	(35/15 vol%)					40/15/10	1	42	7200 (5400)	1.29
								1.5	57	7900 (7400)	1.36

モノマー：2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)

モノマー濃度：4M(35vol%メチルエチルケトン(MEK)および15vol%1-プロパノール中)

アルキルハライド(R-I)：2-ヨード-2-シアノプロピル(CP-I)

ラジカル開始剤(I)：アゾビスイソブチロニトリル(A I B N)

触媒：N-ヨードコハク酸イミド(N I S)

M_nおよびPDI：ジメチルホルムアミド(DMF)を溶出液とするゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)を用いて、多角光散乱(MALLS)検出器により決定した分子量と分子量分布指数。

【0260】

(実施例11)

[N-ヨードコハク酸イミド(N I S)(触媒)を用いたポリ(エチレングリコール)メチルエーテルメタクリレート(PEGMA)のバルク重合。]

実施例6と同様に、ただし、実施例6におけるMMAの代わりに、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテルメタクリレート(PEGMA)のバルク重合を、触媒として窒素のヨウ化物、N-ヨードコハク酸イミド(N I S)を用いて行った(表11)。2-ヨード-2-シアノプロピル(CP-I)、アゾビスイソブチロニトリル(A I B N)およびN I Sを、それぞれ、ヨウ化アルキル、ラジカル開始剤および触媒として用いて、80で重合を行った。分子量(246および475)の異なる2種類のPEGMAについて検討したところ、いずれのPEGMAについても、少量の触媒(N I S)(1~2mM)で、狭い分子量分布のポリマーが得られた(表11)。

【0261】

【表 1 1】

N-ヨードコハク酸イミド(NIS)(触媒)を用いたポリ(エチレングリコール)メチルエーテルメタクリレート(PEGMA)のバルク重合。

entry	モノマー ([R-I] ₀ に対する当量)	R-I	I	触媒	T (°C)	[R-I] ₀ /[I] ₀ / [触媒] ₀ (mM)	t (h)	conv (%)	M _n (M _{n,theo})	PDI
1	PEGMA (M.W.=246) (100 eq)	CP-I	AIBN	NIS	80	80/10/2	0.5	13	3900 (3200)	1.19
							1	39	8600 (9600)	1.33
2	PEGMA (M.W.=475) (80 eq)					100/80/1	0.75	41	9700 (15000)	1.10

10

モノマー：ポリ(エチレングリコール)メチルエーテルメタクリレート(PEGMA)：

分子量(M.W.) = 246および475。

モノマー濃度：8 M (バルク)

アルキルハライド(R-I)：2-ヨード-2-シアノプロピル(CP-I)

ラジカル開始剤(I)：アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)

触媒：N-ヨードコハク酸イミド(NIS)

M_nおよびPDI：ジメチルホルムアミド(DMF)を溶出液とするゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いて、多角光散乱(MALLS)検出器により決定した分子量と分子量分布指数。

20

【0262】

(実施例12)

[メタクリル酸(MAA)のR₂PH(=O)(触媒)を用いた溶液重合。]

実施例6と同様に、ただし、実施例5におけるMMAの代わりに、メタクリル酸(MAA)の溶液重合を、水素化リン化合物R₂PH(=O)を触媒(触媒の前駆体)として用いて、行った(表12)。2-ヨード-2-シアノプロピル(CP-I)、ベンゾイルパーオキシド(BPO)および(EtO)₂PH(=O)を、それぞれ、ヨウ化アルキル、ラジカル開始剤および触媒(前駆体)として用いて、70において重合を行った。エタノール(50 vol%)を溶媒として用いた。なお、残り50 vol%がモノマー(およびヨウ化アルキル、ラジカル開始剤および触媒)である。10 mMの(EtO)₂PH(=O)を用いることにより、狭い分子量分布のポリマーが得られた(表12)。

30

【0263】

【表12】

メタクリル酸(MAA)のR₂PH(=O)(触媒)を用いた溶液重合。

entry	モノマー ([R-I] ₀ に対する当量)	溶媒	R-I	I	触媒	T (°C)	[R-I] ₀ /[I] ₀ / [触媒] ₀ (mM)	t (h)	conv (%)	M _n (M _{n,theo})	PDI
1	MAA (100 eq)	エタノール (50 vol%)	CP-I	BPO	(EtO) ₂ PH(=O)	70	40/10/10	23	34	9000 (3100)	1.40

40

モノマー：メタクリル酸(MAA)

モノマー濃度：50 vol%エタノール中4 M

アルキルハライド(R-I)：2-ヨード-2-シアノプロピル(CP-I)

ラジカル開始剤(I)：ベンゾイルパーオキシド(BPO)

M_nおよびPDI：水を溶出液とするゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いたポリスチレンスルホン酸ナトリウム塩(PSSNa)換算分子量と分子量分布指数

(実施例13)

50

[酢酸ビニル(VAc)のPI₃(触媒)を用いたバルク重合。]

実施例4と同様に、ただし、実施例4におけるMMAの代わりに、酢酸ビニル(VAc)のバルク重合を、ヨウ化リンPI₃を触媒として用いて行った(表13ならびに図9AおよびB)。エチルヨードアセテート(EA-I:構造式は上述したとおり)、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、およびPI₃を、それぞれ、ヨウ化アルキル、ラジカル開始剤および触媒として用いて、70で重合を行った。2mMのPI₃を用いることにより、狭い分子量分布のポリマーが得られた(表13ならびに図9AおよびB)。

【0264】

【表13】

酢酸ビニル(VAc)のPI₃(触媒)を用いたバルク重合。

entry	モノマー ([R-I] ₀ に対する 当量)	R-I	I	触媒	T (°C)	[R-I] ₀ /[I] ₀ / [触媒] ₀ (mM)	t (h)	conv (%)	M _n (M _{n,theo})	PDI
1	VAc (100 eq)	EA-I	AIBN	PI ₃	70	80/40/2	1	16	2000 (1400)	1.24
							2	35	4100 (3000)	1.24
							3	67	5300 (5800)	1.29

モノマー：酢酸ビニル(VAc)

モノマー濃度：8M(バルク)

アルキルハライド(R-I)：エチルヨードアセテート(EA-I)

ラジカル開始剤(I)：アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)

M_nおよびPDI：テトラヒドロフラン(THF)を溶出液とするゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)を用いたポリメチルメタクリレート(PMMA)換算分子量と分子量分布指数。

【0265】

(実施例14)

[アクリル酸n-ブチル(BA)とスチレン(St)のPI₃(触媒)を用いたバルクランダム共重合。]

実施例1と同様に、ただし、単独重合(実施例1)に代え、アクリル酸n-ブチル(BA)とスチレン(St)のランダム共重合を、PI₃を触媒として用いて、バルク(無溶媒)で行った(表14)。2-ヨード-2-シアノプロピル(CP-I)、過酸化ジクミル(DCP)、およびPI₃を、それぞれヨウ化アルキル、ラジカル開始剤、触媒として用い、100で重合を行った。1mMのPI₃で、分子量分布の狭いポリマーが得られた(表14)。

【0266】

【表14】

アクリル酸n-ブチル(BA)とスチレン(St)のPI₃(触媒)を用いたバルクランダム共重合。

entry	モノマー ([R-I] ₀ に対する 当量)	モノマー 組成 (mol/mol)	R-I	I	触媒	温 度 (°C)	[R-I] ₀ /[I] ₀ / [触媒] ₀ (mM)	時間 (h)	重 合 率 (%)	M _n (M _{n,theo})	PDI
1	BA/St (100当量)	22/78	CP-I	DCP	PI ₃	100	80/80/1	24	26	2100 (2800)	1.23

モノマー：アクリル酸n-ブチル(BA)、スチレン(St)

モノマー濃度：8M(バルク)

ハロゲン化アルキル(R-I)：2-ヨード-2-シアノプロピル(CP-I)

ラジカル開始剤(I)：過酸化ジクミル(DCP)

触媒：PI₃

M_n および PDI : テトラヒドロフラン (THF) を溶出液とするゲル浸透クロマトグラフィ (GPC) を用いたポリスチレン (PSt) 換算分子量と分子量分布指数

(実施例 15)

[アクリル酸 n-ブチル (BA) とスチレン (St) の $R_2PH(=O)$ (触媒) を用いたバルクランダム共重合。]

実施例 2 と同様に、ただし、単独重合 (実施例 2) に代え、アクリル酸 n-ブチル (BA) とスチレン (St) のランダム共重合を、 $R_2PH(=O)$ を触媒 (前駆体) として用いて、バルク (無溶媒) で行った (表 15)。2-ヨード-2-シアノプロピル (CP-I)、過酸化ジクミル (DCP)、および $Ph(EtO)PH(=O)$ を、それぞれヨウ化アルキル、ラジカル開始剤、触媒 (前駆体) として用い、100 で重合を行った。30 mM の $Ph(EtO)PH(=O)$ で、分子量分布の狭いポリマーが得られた (表 15)。

10

【 0 2 6 7 】

【表 15】

アクリル酸 n-ブチル (BA) とスチレン (St) の $R_2PH(=O)$ (触媒) を用いたバルクランダム共重合。

entry	モノマー ([R-I] ₀ に 対する当 量)	モノマー 組成 (mol/mol)	R-I	I	触媒	温度 (°C)	[R-I] ₀ / [I] ₀ / [触媒] ₀ (mM)	時間 (h)	重合 率 (%)	M_n ($M_{n,theo}$)	PDI
1	BA/St (100 当量)	22/78	CP-I	DCP	Ph(EtO)PH(=O)	100	80/80/30	24	57	6200 (6200)	1.32

20

モノマー : アクリル酸 n-ブチル (BA)、スチレン (St)

モノマー濃度 : 8 M (バルク)

ハロゲン化アルキル (R-I) : 2-ヨード-2-シアノプロピル (CP-I)

ラジカル開始剤 (I) : 過酸化ジクミル (DCP)

触媒 : $Ph(EtO)PH(=O)$

M_n および PDI : テトラヒドロフラン (THF) を溶出液とするゲル浸透クロマトグラフィ (GPC) を用いたポリスチレン (PSt) 換算分子量と分子量分布指数

(実施例 16)

[N-ヨードコハク酸イミド (NIS) (触媒) を用いた 2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) およびベンジルメタクリレート (BzMA) のバルクランダム共重合。]

30

実施例 9 および 10 と同様に、ただし、実施例 9 および 10 における単独重合の代わりに、2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) およびベンジルメタクリレート (BzMA) のバルクランダム共重合を、窒素のヨウ化物、N-ヨードコハク酸イミド (NIS) を触媒として用いて、2種類の異なるモノマー組成において行った (表 16)。2-ヨード-2-シアノプロピル (CP-I)、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) および NIS を、それぞれ、ヨウ化アルキル、ラジカル開始剤および触媒として用いて、80 で重合を行った。1~2 mM の NIS を用いることにより、15 (HEMA) / 85 (BzMA) (表 16 entry 1) および 22 (HEMA) / 78 (BzMA) (表 16 entry 2) の両方のモノマー組成において、狭い分子量分布のポリマーが得られた。

40

【 0 2 6 8 】

【表 16】

N-ヨードコハク酸イミド(NIS)(触媒)を用いた2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)およびベンジルメタクリレート(BzMA)のバルクランダム共重合。

entry	モノマー ([R-I] ₀ に対する当量)	モノマー 組成 (mol/mol)	R-I	I	触媒	T (°C)	[R-I] ₀ / [I] ₀ / [触媒] ₀ (mM)	t (h)	conv (%)	M _n (M _{n,theo})	PDI
1	HEMA/BzMA (100 eq)	15/85	CP-I	AIBN	NIS	80	80/10/1	1.25	90	15800 (15000)	1.42
2	HEMA/BzMA (100 eq)	22/78					80/10/2	1.25	90	18500 (15200)	1.37

10

モノマー：2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)、ベンジルメタクリレート(BzMA)

モノマー濃度：8M(バルク)

アルキルハライド(R-I)：2-ヨード-2-シアノプロピル(CP-I)

ラジカル開始剤(I)：アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)

触媒：N-ヨードコハク酸イミド(NIS)

M_nおよびPDI：N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)を溶出液とするゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いたポリメチルメタクリレート(PMMA)換算分子量と分子量分布指数

20

(実施例17)

[N-ヨードコハク酸イミド(NIS)(触媒)を用いたメタクリル酸(MAA)およびベンジルメタクリレート(BzMA)のバルクランダム共重合。]

実施例9と同様に、ただし、実施例9における単独重合の代わりに、メタクリル酸(MAA)およびベンジルメタクリレート(BzMA)のバルクランダム共重合を、窒素のヨウ化物、N-ヨードコハク酸イミド(NIS)を触媒として用いて、2種類の異なるモノマー組成において行った(表17)。2-ヨード-2-シアノプロピル(CP-I)、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)およびNISを、それぞれ、ヨウ化アルキル、ラジカル開始剤および触媒として用いて、80で重合を行った。1~1.5mMのNISを用いて、15(MAA)/85(BzMA)(表17 entry 1)および67(MAA)/33(BzMA)(表17 entry 2)の両方のモノマー組成において、狭い分子量分布のポリマーが得られた。

30

【0269】

【表 17】

N-ヨードコハク酸イミド(NIS)(触媒)を用いたメタクリル酸(MAA)およびベンジルメタクリレート(BzMA)のバルクランダム共重合。

entry	モノマー ([R-I] ₀ に対する当量)	モノマー 組成 (mol/mol)	R-I	I	触媒	T (°C)	[R-I] ₀ / [I] ₀ / [触媒] ₀ (mM)	t (h)	conv (%)	M _n (M _{n,theo})	PDI
1	MAA/BzMA (100 eq)	15/85	CP-I	AIBN	NIS	80	80/40/1	0.5	50	5900 (8100)	1.20
								1	59	6400 (9600)	1.21
								2	63	6600 (10200)	1.26
2	MAA/BzMA (100 eq)	67/33				80/80/1.5	0.75	12	1800 (1800)	1.19	
							2	23	2200 (3400)	1.24	

40

モノマー：メタクリル酸(MAA)、ベンジルメタクリレート(BzMA)

モノマー濃度：8M(バルク)

アルキルハライド(R-I)：2-ヨード-2-シアノプロピル(CP-I)

ラジカル開始剤(I)：アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)

50

触媒：N - ヨードコハク酸イミド (N I S)

M_n および PDI : N, N - ジメチルホルムアミド (DMF) を溶出液とするゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) を用いたポリメチルメタクリレート (PMMA) 換算分子量と分子量分布指数

(実施例 18)

[N - ヨードコハク酸イミド (N I S) (触媒) を用いた N, N - ジメチルアミノエチルメタクリレート (DMAEMA) およびベンジルメタクリレート (BzMA) のバルクランダム共重合。]

実施例 9 における単独重合の代わりに、N, N - ジメチルアミノエチルメタクリレート (DMAEMA) およびベンジルメタクリレート (BzMA) のバルクランダム共重合を、窒素のヨウ化物、N - ヨードコハク酸イミド (N I S) を触媒として用いて、2 種類の異なるモノマー組成において行った (表 18)。2 - ヨード - 2 - シアノプロピル (CP - I)、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) および N I S を、それぞれ、ヨウ化アルキル、ラジカル開始剤および触媒として用いて、80 で重合を行った。1 ~ 2 mM の N I S を用いることにより、15 (DMAEMA) / 85 (BzMA) (表 18 entry 1) および 18 (DMAEMA) / 82 (BzMA) (表 18 entry 2) の両方のモノマー組成について、狭い分子量分布のポリマーが得られた。

[0 2 7 0]

【表 18】

N-ヨードコハク酸イミド(N I S) (触媒) を用いた N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート(DMAEMA) およびベンジルメタクリレート(BzMA) のバルクランダム共重合。

entry	モノマー ([R-I] ₀ に対する当量)	モノマー組成 (mol/mol)	R-I	I	触媒	T (°C)	[R-I] ₀ / [I] ₀ / [触媒] ₀ (mM)	t (h)	conv (%)	M _n (M _{n, theo})	PDI
1	DMAEMA/BzMA (100 eq)	15/85	CP-I	AIBN	NIS	80	80/10/1	0.75	43	13900 (7400)	1.45
								1.25	90	19000 (15600)	1.34
2	DMAEMA/BzMA (100 eq)	18/82					80/20/2	0.33	23	11500 (4000)	1.40
								0.75	62	13400 (10700)	1.40
								1.25	90	15500 (15500)	1.37

モノマー：N, N - ジメチルアミノエチルメタクリレート (DMAEMA)、ベンジルメタクリレート (BzMA)

モノマー濃度：8 M (バルク)

アルキルハライド (R - I)：2 - ヨード - 2 - シアノプロピル (CP - I)

ラジカル開始剤 (I)：アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)

触媒：N - ヨードコハク酸イミド (N I S)

M_n および PDI : N, N - ジメチルホルムアミド (DMF) を溶出液とするゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) を用いたポリメチルメタクリレート (PMMA) 換算分子量と分子量分布指数

(実施例 19)

[P I₃ (触媒) を用いたメチルメタクリレート (MMA) およびスチレン (St) のブロック共重合。]

メチルメタクリレート (MMA) およびスチレン (St) のブロック共重合を、ヨウ化リン P I₃ を触媒として用いて行った (表 19)。第一ブロックとして、MMA (8 M) のバルク重合を、2 - ヨード - 2 - シアノプロピル (CP - I : 80 mM)、ベンゾイルパーオキシド (BPO : 40 mM) および P I₃ (1 mM) を、それぞれ、ヨウ化アルキル、ラジカル開始剤および触媒として用い、80 で 1 時間行った。ヘキサン (非溶媒) を用いた再沈殿で精製の後、ポリメチルメタクリレート - ヨーダイド (PMMA - I)

($M_n = 4100$ および $PDI = 1.12$) を得た。次いで、第二ブロックとして、スチレンのバルク重合を、上記の PMMA - I (40 mM)、ジクミルパーオキサイド (DCP : 40 mM) および PI_3 (1 mM) を、それぞれヨウ化アルキル、ラジカル開始剤および触媒として用いて、100 で 24 時間行った。その結果、分子量分布の狭いブロックコポリマー (PMMA - b - PSt) ($M_n = 27000$ および $PDI = 1.25$) を得ることに成功した (表 19)。なお、ここで、PSt はポリスチレンである。

【 0 2 7 1 】

【表 19】

PI_3 (触媒) を用いたメチルメタクリレート (MMA) およびスチレン (St) のブロック共重合。

entry	第一ブロック (R-I)	モノマー ($[R-I]_0$ に対する当量)	I	触媒	T (°C)	$[R-I]_0/[I]_0/[触媒]_0$ (mM)	t (h)	conv (%)	M_n ($M_{n,theo}$)	PDI
1	PMMA-I ($M_n = 4100$) (PDI = 1.12)	St (200 eq)	DCP	PI_3	80	40/40/1	24	90	27000 (24000)	1.25

10

モノマー : スチレン (St)

モノマー濃度 : 8 M (バルク)

アルキルハライド (R - I) : ポリメチルメタクリレート - ヨーダイド (PMMA - I)

ラジカル開始剤 (I) : ジクミルパーオキサイド (DCP)

M_n および PDI : テトラヒドロフラン (THF) を溶出液とするゲル浸透クロマトグラフィ (GPC) を用いたポリスチレン (PSt) 換算分子量と分子量分布指数

(実施例 20)

[N - ヨードコハク酸イミド (NIS) (触媒) を用いたメチルメタクリレート (MMA) およびベンジルメタクリレート (BzMA) のブロック共重合。]

メチルメタクリレート (MMA) およびベンジルメタクリレート (BzMA) のブロック共重合を、窒素触媒、N - ヨードコハク酸イミド (NIS) を触媒として用いて行った (表 20)。第一ブロックとして、MMA (8 M) のバルク重合を、2 - ヨード - 2 - シアノプロピル (CP - I : 80 mM)、ベンゾイルパーオキサイド (BPO : 40 mM) および NIS (1 mM) を、それぞれヨウ化アルキル、ラジカル開始剤および触媒として用いて、80 で 55 分間行った。ヘキサンを用いた再沈殿で精製の後、ポリメチルメタクリレート - ヨーダイド (PMMA - I) ($M_n = 3900$ および $PDI = 1.14$) を得た。次いで、第二ブロックとして、BzMA のバルク重合を、上述の PMMA - I (80 mM)、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN : 20 mM) および NIS (1 mM) を、それぞれ、ヨウ化アルキル、ラジカル開始剤および触媒として用いて 80 で行った。その結果、狭い分子量分布を有するブロックコポリマー (PMMA - b - PBzMA) が得られた (表 20)。なお、ここで PBzMA は、ポリベンジルメタクリレートである。

30

40

【 0 2 7 2 】

【表 20】

N-ヨードコハク酸イミド(NIS)(触媒)を用いたメチルメタクリレート(MMA)およびベンジルメタクリレート(BzMA)のブロック共重合。

entry	第一ブロック (R-I)	モノマー ([R-I] ₀ に対する当量)	I	触媒	T (°C)	[R-I] ₀ /[I] ₀ /[触媒] ₀ (mM)	t (h)	conv (%)	M _n (M _{n,theo})	PDI
1	PMMA-I (M _n = 3900) (PDI=1.14)	BzMA (100 eq)	AIBN	NIS	80	80/20/1	0.25	7	5100 (5100)	1.13
							0.5	24	7100 (8100)	1.13
							0.75	50	10500 (12700)	1.19
							1	63	11100 (15000)	1.2
							1.25	70	11700 (16000)	1.21
							1.5	100	13000 (20000)	1.26

10

モノマー：ベンジルメタクリレート (B z M A)

モノマー濃度：8 M (バルク)

アルキルハライド (R - I)：ポリメチルメタクリレート - ヨーダイド (P M M A - I)

ラジカル開始剤 (I)：アゾビスイソブチロニトリル (A I B N)

触媒：N - ヨードコハク酸イミド (N I S)

M_n および PDI：テトラヒドロフラン (T H F) を溶出液とするゲル浸透クロマトグラフィ (G P C) を用いたポリメチルメタクリレート (P M M A) 換算分子量と分子量分布指数

20

(実施例 21)

[N - ヨードコハク酸イミド (N I S) (触媒)を用いたメチルメタクリレート (M M A) (第一ブロック：単独重合)とメタクリル酸 (M A A) およびベンジルメタクリレート (B z M A) (第二ブロック：ランダム共重合)のブロック共重合。]

メチルメタクリレート (M M A) (第一ブロック (単独重合))とメタクリル酸 (M A A) およびベンジルメタクリレート (B z M A) (第二ブロック (ランダム共重合))のブロック共重合を、窒素触媒、N - ヨードコハク酸イミド (N I S) を用いて行った (表 21)。第一のブロックとして、MMA (8 M) のバルク重合を、2 - ヨード - 2 - シアノプロピル (C P - I : 80 mM)、ベンゾイルパーオキシド (B P O : 40 mM) および N I S (1 mM) をそれぞれヨウ化アルキル、ラジカル開始剤および触媒として用いて、80 で 50 分間行った。ヘキサンを用いた再沈殿で精製の後、ポリメチルメタクリレート - ヨーダイド (P M M A - I) (M_n = 3600 および PDI = 1.08) を得た。次いで、第二のブロックとして、M A A および B z M A のバルクランダム共重合を、モノマー組成 15 (M A A) / 85 (B z M A) (m o l / m o l) で行った。上記の P M M A - I (80 mM)、アゾビスイソブチロニトリル (A I B N : 40 mM) , および N I S (1 mM) を、それぞれヨウ化アルキル、ラジカル開始剤および触媒として用いて、80 で重合を行い、ブロックコポリマー (P M M A - ブロック - (P M A A - ランダム - P B z M A)) を狭い分子量分布で得た (表 21)。なお、ここで P M A A および P B z M A は、それぞれ、ポリメタクリル酸およびポリベンジルメタクリレートである。

30

40

【 0 2 7 3 】

【表 2 1】

N-ヨードコハク酸イミド(NIS)(触媒)を用いたメチルメタクリレート(MMA)(第一ブロック：単独重合)とメタクリル酸(MAA)およびベンジルメタクリレート(BzMA)(第二ブロック：ランダム共重合)のブロック共重合。

entry	第一ブロック(R-I)	モノマー([R-I] ₀ に対する当量)	モノマー組成(mol/mol)	I	触媒	T(°C)	[R-I] ₀ /[I] ₀ /[触媒] ₀ (mM)	t(h)	conv(%)	M _n (M _{n,theo})	PDI
1	PMMA-I (M _n =3600) (PDI=1.08)	MAA/BzMA (100 eq)	15/85	AIBN	NIS	80	80/40/1	0.33	7	5000 (4700)	1.11
								1.33	15	5800 (6000)	1.20

10

モノマー：メタクリル酸(MAA)、ベンジルメタクリレート(BzMA)

モノマー濃度：8 M(バルク)

アルキルハライド(R-I)：ポリメチルメタクリレート-ヨード(PMMA-I)

ラジカル開始剤(I)：アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)

触媒：N-ヨードコハク酸イミド(NIS)

M_nおよびPDI：N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)を溶出液とするゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いたポリメチルメタクリレート(PMMA)換算分子量と分子量分布指数

(実施例 2 2)

20

[R₂PH(=O)(触媒)を用いたベンジルメタクリレート(BzMA)(第一ブロック)およびN,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート(DMAEMA)(第二ブロック)のDMAEMAの連続添加によるブロック共重合。]

ベンジルメタクリレート(BzMA)およびN,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート(DMAEMA)のブロック共重合を、触媒としての水素化リン化合物R₂PH(=O)(触媒の前駆体)を用いて行った(表 2 2)。第一のブロックとして、BzMA(8 M)のバルク重合を、2-ヨード-2-シアノプロピル(CP-I: 120 mM)、ラウロイルパーオキシサイド(LP: 60 mM)、および(EtO)₂PH(=O)(30 mM)を、それぞれヨウ化アルキル、ラジカル開始剤および触媒として用いて、70 で3時間行った。その結果、ポリベンジルメタクリレート-ヨード(PBzMA-I)(M_n=8900およびPDI=1.35)を、モノマー転化率(conversion)89%で得た。次いで、この溶液(PBzMA-Iを単離精製することなく)に、DMAEMA([CP-I]に対して20当量)を連続的に添加し、第二のブロックとしての重合を、70 で4時間行った。その結果、分子量分布の狭いブロックコポリマー(PBzMA-ブロック-PDMAEMA)(M_n=9400およびPDI=1.35)を、モノマー添加率97%で得た。なお、ここで、PDMAEMAは、ポリ(N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート)である(表 2 2)。

30

【0 2 7 4】

【表 2 2】

40

R₂PH(=O)(触媒)を用いたベンジルメタクリレート(BzMA)(第一ブロック)およびN,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート(DMAEMA)(第二ブロック)のDMAEMAの連続添加によるブロック共重合。

entry	第一モノマー([R-I] ₀ に対する当量)	第二モノマー([R-I] ₀ に対する当量)	R-I	I	触媒	T(°C)	[R-I] ₀ /[I] ₀ /[触媒] ₀ (mM)(第一ブロック)	t(h)	conv(%)	M _n (M _{n,theo})	PDI
1	BzMA (63 eq)	DMAEMA (20 eq)	CP-I	LP	(EtO) ₂ PH(=O)	70	120/60/30	3	89	8900 (9900)	1.35
								+4	97	9400 (13800)	1.35

50

モノマー：ベンジルメタクリレート (B z M A)、N, N - ジメチルアミノエチルメタクリレート (D M A E M A)

モノマー濃度：8 M (バルク)

アルキルハライド (R - I)：2 - ヨード - 2 - シアノプロピル (C P - I)

ラジカル開始剤 (I)：ラウロイルパーオキサイド (L P)

M_n および PDI：N, N - ジメチルホルムアミド (D M F) を溶出液とするゲル浸透クロマトグラフィー (G P C) を用いたポリメチルメタクリレート (P M M A) 換算分子量と分子量分布指数

(実施例 2 3)

[N - ヨウ化コハク酸イミド (N I S) (触媒) を用いたメタクリル酸メチル (M M A) (単独重合：第一ブロック) と、M M A およびメタクリル酸ベンジル (B z M A) (ランダム共重合：第二ブロック) のブロック共重合：M M A および B z M A の連続添加。]

10

メタクリル酸メチル (M M A) の単独重合を第一ブロックとし、M M A およびメタクリル酸ベンジル (B z M A) のランダム共重合を第二ブロックとするブロック共重合を、窒素触媒の N - ヨウ化コハク酸イミド (N I S) を用いて行った (表 2 3)。第一ブロックとして、M M A (4 M) の溶液重合 (アニソール 5 0 v o l %) を、2 - ヨード - 2 - シアノプロピル (C P - I) (4 0 m M)、アゾビス (イソブチロニトリル) (A I B N) (1 m M)、および N I S (1 m M) を、それぞれ、ヨウ化アルキル、ラジカル開始剤、触媒として用い、8 0 ° で 1 . 5 h 行った。重合率は 5 4 % に達し、 $M_n = 5 4 0 0$ 、PDI = 1 . 3 1 のポリメタクリル酸メチル - ヨウ素付加体 (P M M A - I) が生成した。この溶液に (P M M A - I を単離精製することなく)、B z M A を添加し、8 0 ° で重合を行った。これにより、第二ブロックとして、M M A (第一ブロック時の未重合モノマー) と B z M A のランダム共重合が生じ、分子量分布の狭い P M M A - ブロック - (P M M A - ランダム - P B z M A) が生成した (表 2 3)。なお、P B z M A はポリメタクリル酸ベンジルを表す。

20

【 0 2 7 5 】

【 表 2 3 】

N - ヨウ化コハク酸イミド (N I S) (触媒) を用いたメタクリル酸メチル (M M A) (単独重合：第一ブロック) と、M M A およびメタクリル酸ベンジル (B z M A) (ランダム共重合：第二ブロック) のブロック共重合：M M A および B z M A の連続添加

30

entry	第一モノマー ([R-I] ₀ に対する当量)	第二モノマー ([R-I] ₀ に対する当量)	R-I	I	触媒	温度 (°C)	[R-I] ₀ / [I] ₀ / [触媒] ₀ (mM) (第一ブロック)	時間 (h)	重合率 (%)	M_n ($M_{n, theo}$)	PDI
1	MMA (100 当量) (50 vol% アニソール)	BzMA (100 当量)	CP-I	AIBN	NIS	80	40/10/1	1.5	54	5400 (5400)	1.31
								+0.5	+37	9700 (13600)	1.37
								+1.0	+62	13100 (19300)	1.42
								+1.5	+100	18700 (27600)	1.49

40

モノマー：メタクリル酸メチル (M M A)、メタクリル酸ベンジル (B z M A)

モノマー濃度：4 M (5 0 v o l % アニソール溶液)

ハロゲン化アルキル (R - I)：2 - ヨード - 2 - シアノプロピル (C P - I)

ラジカル開始剤 (I)：アゾビス (イソブチロニトリル) (A I B N)

触媒：N - ヨウ化コハク酸イミド (N I S)

M_n および PDI：テトラヒドロフラン (T H F) を溶出液とするゲル浸透クロマトグラフィー (G P C) を用いたポリメタクリル酸メチル (P M M A) 換算分子量と分子量分布指数

(実施例 2 4)

50

[ハロゲン化アルキルの *in situ* 合成を利用した、メタクリル酸メチル(MMA)の $R_2PH(=O)$ (触媒)を用いたバルク単独重合。]

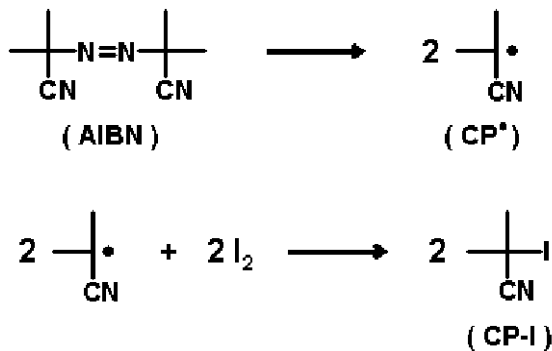
実施例5と同様の系で、ヨウ化アルキルとして単離精製した2-ヨード-2-シアノプロピル(CP-I)に代え、その原料となるアゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)とヨウ素(I_2)を仕込み化合物として用い、メタクリル酸メチル(MMA)のバルク単独重合を、 $R_2PH(=O)$ を触媒(前駆体)として用いて80で行った(表24ならびに図10AおよびB)。CP-Iの生成過程をスキーム4に示す。AIBNの分解により、2-シアノプロピルラジカル(CP \cdot)が生成する。CP \cdot は I_2 と反応し、CP-Iを与える。AIBNは、 I_2 との反応が完了した後、その残存分が(成長ラジカルを与える)ラジカル開始剤として作用する。AIBNが(I_2 と反応しうる)フリーのCP \cdot を与える効率は60%程度であり、AIBNは、 I_2 に比べ過剰に(2当量)添加した。

10

(スキーム4)

【0276】

【化19】



20

図10AおよびBに示すように、表24(entry 1)に示す条件では、1.5時間、重合が進行しなかった。この間に分解したAIBNはCP-Iの生成に使用され、1.5時間で I_2 はすべて消費された。その後、このCP-Iと、残存したAIBN、および触媒(前駆体)として用いた(EtO) $_2PH(=O)$ を含む重合がスタートし、分子量分布の狭いポリマーが得られた。その分子量は、 I_2 から定量的にCP-Iの生成したとき(40mMの I_2 から80mMのCP-Iが生成したとき)の理論値とほぼ一致した。 I_2 の濃度を下げることにより、分子量を大きくすることができ(entry 2)、また、AIBNよりも分解の速いアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(V65)を用いることにより、重合をより高速で行うこともできた(entry 3)。また、触媒(前駆体)に($iPrO$) $_2PH(=O)$ を用いることもできた(entry 4)。

30

【0277】

【表 2 4】

ハロゲン化アルキルの *in situ* 合成を利用した、メタクリル酸メチル(MMA)の $R_2PH(=O)$ (触媒) を用いたバルク単独重合。

entry	モノマー ([R-I] ₀ に対する当量)	I	触媒	温度 (°C)	[I ₂] ₀ /[I] ₀ / [触媒] ₀ (mM)	時間 (h)	重合率 (%)	M _n (M _{n,theo})	PDI
1	MMA (100 eq)	AIBN	(EtO) ₂ PH(=O)	80	40/80/10	1.75	31	4300 (3100)	1.19
						1.83	41	5100 (4100)	1.19
						2	54	7100 (5400)	1.19
						2.17	90	10300 (9000)	1.22
2	MMA (150 eq)	AIBN	(EtO) ₂ PH(=O)	80	27/53/7	1.75	16	3200 (2400)	1.18
						2	38	6300 (5700)	1.24
						2.17	49	8000 (7400)	1.25
						2.33	90	13300 (13500)	1.32
3	MMA (100 eq)	V65	(iPrO) ₂ PH(=O)	80	40/80/10	0.33	16	2700 (1600)	1.42
						0.42	43	4800 (4300)	1.44
						0.5	90	8600 (9000)	1.40
4	MMA (100 eq)	AIBN	(iPrO) ₂ PH(=O)	80	40/80/10	2.3	36	4700 (3600)	1.38
						2.42	44	5700 (4400)	1.37
						2.55	60	7000 (6000)	1.35
						2.67	93	10500 (9300)	1.32

モノマー：メタクリル酸メチル (MMA)

モノマー濃度：8 M (バルク)

ラジカル開始剤 (I)：アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル) (V65)

触媒：亜リン酸ジエチル (EtO)₂PH(=O)、亜リン酸ジイソプロピル (iPrO)₂PH(=O)

M_n および PDI：テトラヒドロフラン (THF) を溶出液とするゲル浸透クロマトグラフィ (GPC) を用いたポリメタクリル酸メチル (PMMA) 換算分子量と分子量分布指数

(実施例 2 5)

[ハロゲン化アルキルの *in situ* 合成を利用した、メタクリル酸メチル(MMA)の N-ヨウ化コハク酸イミド(NIS)(触媒)を用いたバルク単独重合。]

実施例 2 4 と同様の系で、触媒を $R_2PH(=O)$ から N-ヨウ化コハク酸イミド (NIS) に代えて重合を行った。ヨウ化アルキルの原料として、アゾビス(イソブチロニトリル) (AIBN) とヨウ素 (I₂) を仕込み、触媒として NIS を用いて、メタクリル酸メチル (MMA) のバルク単独重合を 80 °C で行った (表 2 5 と図 1 1 A および B)。表 2 5 (entry 1) に示す条件では、2.25 時間、重合は進行せず、この間に、AIBN と I₂ から 2-ヨード-2-シアノプロピル (CP-I) が *in situ* で生成した (図 1 1 A および B)。その後、この CP-I と、残存した AIBN、および触媒として用いた NIS を含む重合がスタートし、分子量分布の狭いポリマーが得られた。その分子量は、I₂ から定量的に CP-I の生成したとき (40 mM の I₂ から 80 mM の CP-I が生成したとき) の理論値とほぼ一致した。AIBN 濃度を上げることで、重合時間を短くすることもできた (表 2 5 entry 2)。

【0 2 7 8】

【表 2 5】

ハロゲン化アルキルの in situ 合成を利用した、メタクリル酸メチル(MMA)の*N*-ヨウ化コハク酸イミド(NIS) (触媒)を用いたバルク単独重合。

entry	モノマー ([R-]₀に対する当量)	I	触媒	温度 (°C)	[I₂]₀/[I]₀/ [触媒]₀ (mM)	時間 (h)	重合率 (%)	M _n (M _{n,theo})	PDI
1	MMA (100 eq)	AIBN	NIS	80	40/80/5	2.33	8	1600 (800)	1.23
						2.75	52	5500 (5200)	1.22
						3	90	8200 (9000)	1.28
2	MMA (100 eq)				40/100/10	2.42	90	8700 (9000)	1.38

10

モノマー：メタクリル酸メチル (MMA)

モノマー濃度：8 M (バルク)

ラジカル開始剤 (I)：アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)

触媒：N-ヨウ化コハク酸イミド (NIS)

M_n および PDI：テトラヒドロフラン (THF) を溶出液とするゲル浸透クロマトグラフィ (GPC) を用いたポリメタクリル酸メチル (PMMA) 換算分子量と分子量分布指数

(実施例 2 6)

[ハロゲン化アルキルの in situ 合成を利用した、メタクリル酸ベンジル (BzMA) の R₂PH (=O) (触媒) を用いたバルク単独重合。]

20

実施例 2 4 と同様の系で、モノマーをメタクリル酸メチル (MMA) からメタクリル酸ベンジル (BzMA) に代えて重合を行った。ヨウ化アルキルの原料として、アゾビス (イソブチロニトリル) (AIBN) とヨウ素 (I₂) を仕込み、触媒 (前駆体) として (EtO)₂PH (=O) を用いて、BzMA のバルク単独重合を 80 °C で行った (表 2 6)。表 2 6 (entry 1) に示す条件では、1.4 時間、重合は進行せず、この間に、AIBN と I₂ から 2-ヨード-2-シアノプロピル (CP-I) が in situ で生成した。その後、この CP-I と、残存した AIBN、および触媒 (前駆体) として用いた (EtO)₂PH (=O) を含む重合がスタートし、分子量分布の狭いポリマーが得られた。

30

【0279】

【表 2 6】

ハロゲン化アルキルの in situ 合成を利用した、メタクリル酸ベンジル (BzMA) の R₂PH (=O) (触媒) を用いたバルク単独重合。

entry	モノマー ([R-]₀に対する当量)	I	触媒	温度 (°C)	[I₂]₀/[I]₀/ [触媒]₀ (mM)	時間 (h)	重合率 (%)	M _n (M _{n,theo})	PDI
1	BzMA (100 eq)	AIBN	(EtO) ₂ PH (=O)	80	40/80/10	1.58	13	5200 (2200)	1.14
						1.75	32	12400 (5700)	1.22
						1.83	45	16300 (8000)	1.26
						2.08	89	29400 (15500)	1.32

40

モノマー：メタクリル酸ベンジル (BzMA)

モノマー濃度：8 M (バルク)

ラジカル開始剤 (I)：アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)

触媒：N-ヨウ化コハク酸イミド (NIS)

M_n および PDI：テトラヒドロフラン (THF) を溶出液とするゲル浸透クロマトグラフィ (GPC) を用いたポリメタクリル酸メチル (PMMA) 換算分子量と分子量分布指数

50

(実施例 27)

[メタクリル酸メチル(MMA)のN-ヨウ化コハク酸イミド(NIS)(触媒)を用いた乳化重合。]

実施例 6 と同様の系で、これを水分散媒中で、乳化重合した。水(4g)に sodium dodecyl sulfate(0.0114g)、cetyl alcohol(0.0028g)、および NaHCO₃(0.0009g)を溶解し、これを10分間、超音波処理(ソニケーション)した。これに、メタクリル酸メチル(MMA)(1g)、ヨウ化アルキルとして2-ヨード-2-シアノプロピル(CP-I)(0.0195g)、ラジカル開始剤としてアゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)(0.0043g)、および触媒としてN-ヨウ化コハク酸イミド(NIS)(0.0008g)を添加して攪拌し、これを5分間、ソニケーションした。これを80℃で加熱し(乳化重合し)、分子量分布の狭いポリマーが得た(表27)。

【0280】

【表27】

メタクリル酸メチル(MMA)のN-ヨウ化コハク酸イミド(NIS)(触媒)を用いた乳化重合。

entry	モノマー ([R-I] ₀ に 対する当量)	R-I	I	触媒	温度 (°C)	[R-I] ₀ / [I] ₀ / [触媒] ₀ (mM)	時間 (h)	重合 率 (%)	M _n (M _{n,theo})	PDI
1	MMA (100 eq)	CP-I	AIBN	NIS	80	80/20/3 水分散媒中	1.5	21	3600 (2100)	1.41

モノマー：メタクリル酸メチル(MMA)

モノマー濃度：8M(油滴中)

分散媒：水(80重量%)

ハロゲン化アルキル(R-I)：2-ヨード-2-シアノプロピル(CP-I)

ラジカル開始剤(I)：アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)

触媒：N-ヨウ化コハク酸イミド(NIS)

M_nおよびPDI：テトラヒドロフラン(THF)を溶出液とするゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)を用いたポリメタクリル酸メチル(PMMA)換算分子量と分子量分布指数

(実施例 28)

[メタクリル酸メチル(MMA)のN-ヨウ化コハク酸イミド(NIS)(触媒)を用いたシリコン基板表面からの表面グラフト重合。]

6-(2-bromo-2-isobutyloxy)hexyltriethoxysilane(BHE：化学式を以下のスキーム5に示す)(6.2g：15mmol)とNaI(11.23g：75mmol)を脱水アセトン(100mL)中、50℃で2日攪拌した。クロロホルムを添加し、析出したNaI(NaBrを含む)を濾過した。ろ液を真空乾燥させ、6-(2-iodo-2-isobutyloxy)hexyltriethoxysilane(IHE：図12)を98%の収率で得た。

【0281】

シリコン基板を、IHE(1wt%)とNH₃(1wt%)のテトラヒドロフラン(THF)溶液に、12時間浸漬し、シリコン基板表面にIHEを固定化した。

モノマーとしてメタクリル酸メチル(MMA)(5g(8M))、ヨウ化アルキルとして2-ヨード-2-シアノプロピル(CP-I)(0.0244g(20mM))、ラジカル開始剤としてアゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)(0.0205g(20mM))、および触媒としてN-ヨウ化コハク酸イミド(NIS)(0.0056g(5mM))を含む溶液に、IHEを固定化したシリコン基板を浸漬し、70℃で4時間加熱し

て重合を行った(表28 entry 1)。溶液中で生成したフリーの(基板に固定化されていない)ポリマーのM_nは15000、PDIは1.31となり、分子量分布の狭いポリマーが得られた。基板表面から成長したグラフトポリマーの膜厚は10.5nmであった。フリーポリマーとグラフトポリマーの分子量と分子量分布は、ほぼ等しいことが既往の事例で分かっており、これより、グラフトポリマーの表面密度は0.51 chains/nm²と算出された。この表面密度は、濃厚領域に達する非常に高いものである。以上により、分子量分布の制御された濃厚ポリマーブラシ(濃厚領域にあるグラフトポリマー層)の作成に成功した。

【0282】

【表28】

メタクリル酸メチル(MMA)のN-ヨウ化コハク酸イミド(NIS)(触媒)を用いたシリコン基板表面からの表面グラフト重合。

entry	モノマー ([R-I] ₀ に 対する 当量)	R-I	I	触媒	温度 (°C)	[R-I] ₀ / [I] ₀ / [触媒] ₀ (mM)	時間 (h)	重合 率 (%)	M _n (M _{n,theo})	PDI	σ (chains/nm ²)
1	MMA (400 eq)	CP-I および シリコン基板 上に固定化さ れたIHE	AIBN	NIS	80	20/20/5	4	30	15000 (15000)	1.31	0.51

10

20

モノマー：メタクリル酸メチル(MMA)

モノマー濃度：8M

ハロゲン化アルキル(R-I)：2-ヨード-2-シアノプロピル(CP-I)およびシリコン基板に固定化された6-(2-iodo-2-isobutyloxy)hexyl triethoxysilane(IHE)

ラジカル開始剤(I)：アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)

触媒：N-ヨウ化コハク酸イミド(NIS)

M_nおよびPDI：テトラヒドロフラン(THF)を溶出液とするゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)を用いたポリメタクリル酸メチル(PMMA)換算分子量と分子量分布指数

30

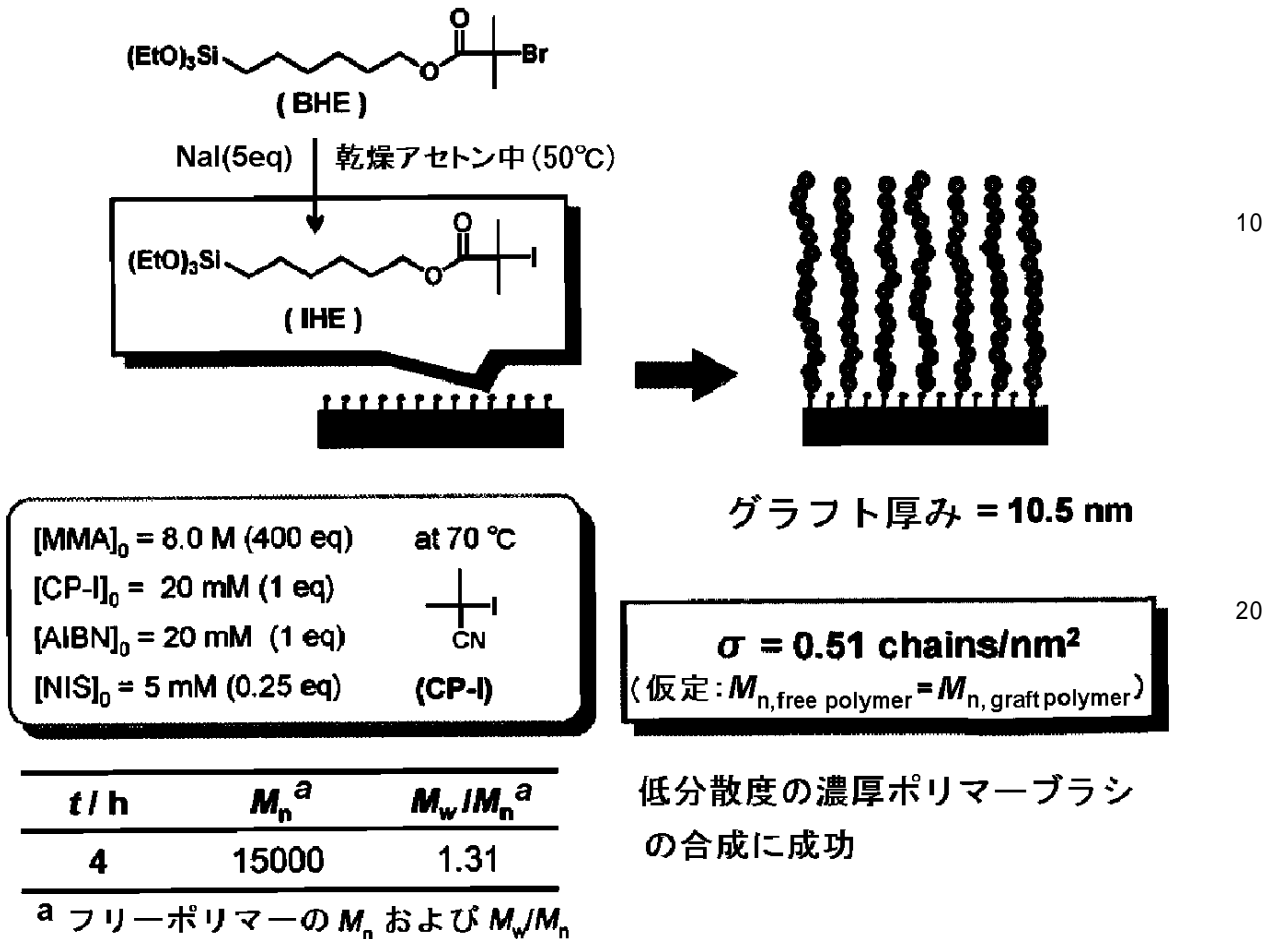
(スキーム5)

NISを用いた表面開始グラフト重合

【0283】

【化20】

Surface-initiated graft polymerization with NIS



(比較例3)

以下の配合を用いた以外は、実施例1と同様に重合実験を行った。

モノマー：スチレン、8.0 M (1 g)

ハロゲン化アルキル：1-フェニルエチルプロミド、80 mM (0.016 g)

(以下の表中では「PEB」と略す)

触媒：CuBr 5 mM (0.00071 g)

配位子：4,4'-ジ-(5-ノニル)-2,2'-ビピリジン 10 mM (0.0035 g)

(以下の表中では「dHbipy」と略す)

配位子はCuBr(触媒)をモノマーに溶かすために必ず必要であり、dHbipyの場合、CuBrに対して2当量必要である。この実験の触媒濃度(CuBr錯体濃度)は5 mMである。なお、この実験においては、過酸化物を用いなかった。銅錯体触媒の場合には過酸化物を用いないことが当業者の技術常識であったからである。その理由は、(1)銅錯体触媒の場合には、過酸化物を用いなくてもラジカル反応が開始されること、および、(2)銅錯体触媒に過酸化物を加えると、成長種の失活反応が起こって却って分子量分布が広がってしまうことである。具体的には、例えば、上記非特許文献1においても、過酸化物を含まない反応原料が用いられることが記載されている。

【0284】

これらの原料をモノマーに溶解して反応溶液とした。この反応溶液を、80 に加熱した。結果は以下のとおりであった。

【0285】

30

40

50

【表 29】

表 29 銅錯体による重合結果

entry	XA	[PEB] ₀ /[CuBr/2dHbipy] ₀ (mM)	T (°C)	t (h)	重合率 (%)	M _n	PDI
1	CuBr	80/5	80	2	1.8	1200	1.40
				4	3.5	1300	1.40
				8	6.0	1400	1.38

P E B : 1 - フェニルエチルプロミド

d H b i p y : C u B r をモノマー (スチレン) に溶かすための配位子

この結果、実施例 1 におけるスチレンの重合率と比較して、重合率がかなり低かった。また、反応後の M_n は 1 2 0 0 ~ 1 4 0 0 であって著しく低く、高分子量のポリスチレンが得られなかった。また M_w / M_n の値 (P D I) も、実施例 1 における本発明の触媒における値よりもかなり大きくなっている。従って、遷移金属触媒の活性が、本発明の触媒の活性に比べて著しく劣ることが理解される。

【 0 2 8 6 】

この比較例 3 の結果と、実施例 1 の結果との対比からも理解されるとおり、本発明の触媒は、先行技術における遷移金属錯体触媒に比べて、著しく活性が高い。

【 0 2 8 7 】

上記の実施例は、先行技術に開示された先行技術の触媒の性能と比べても本発明が優れたことを示している。

【 0 2 8 8 】

例えば、上述した非特許文献 1 に記載された実験例では、以下の反応溶液を反応させる：

スチレン 8 . 7 M (1 g)

1 - フェニルエチルプロミド 8 7 m M (0 . 0 1 6 g)

C u B r 8 7 m M (0 . 0 1 3 g)

4 , 4 ' - ジ - (5 - ノニル) - 2 , 2 ' - ビピリジン 1 7 4 m M (0 . 0 7 6 g)

この反応溶液を 1 1 0 で 7 時間加熱して、ポリマーを得ている。モノマー 1 g に対して、錯体化合物を 0 . 0 8 9 g、すなわち、モノマーに対して 8 . 9 重量%という多量の触媒を用いている。

【 0 2 8 9 】

本発明においては、この例と比較して、触媒使用量を格段に減らすことができ、反応温度を 1 0 ~ 4 0 下げることができ、かつ、配位子を用いる必要もない。

【 0 2 9 0 】

以上のように、本発明の好ましい実施形態を用いて本発明を例示してきたが、本発明は、この実施形態に限定して解釈されるべきものではない。本発明は、特許請求の範囲によってのみその範囲が解釈されるべきであることが理解される。当業者は、本発明の具体的な好ましい実施形態の記載から、当業者の技術常識に基づいて特許請求の範囲と等価な範囲を理解することができる。本明細書において引用した特許、特許出願および文献は、その内容自体が具体的に本明細書に記載されているのと同様にその内容が本明細書に対する参考として援用されるべきであることが理解される。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 2 9 1 】

上述したとおり、本発明者らは、窒素またはリンを触媒の中心原子として利用した新しいタイプのリビングラジカル重合方法 (精密制御ラジカル重合) を発明した。その特徴は、触媒の低毒性、低使用量、高溶解性 (配位子が不要)、温和な反応条件、無着色・無臭 (重合反応後の処理が不要) などであり、従来のリビングラジカル重合に比べて格段に環境に優しく経済性に優れる。

10

20

30

40

50

【0292】

世界の高分子化合物生産量の半分以上はラジカル重合によるが、リビングラジカル重合は、各種高付加価値材料の生産に応用できる。具体的には、例えば、熱可塑性エラストマー（自動車材料、工業用品、医療材料、履物、スポーツ用品、玩具、電線被覆材、建設・土木資材、樹脂改質など）レジスト、有機EL、接着剤、ポリマーアロイ、各種フィラー添加剤、潤滑剤、界面活性剤、塗料、インク、包装材、薬剤（例えば、医薬除放材）、パーソナルケア製品（化粧品、整髪料など）などの生産に応用でき、市場規模は極めて大きい。本発明のリビングラジカル重合は、新しい電子材料、光学材料、分離材料、または生体材料を生産する優れたプロセスとして幅広く利用され得る。

【0293】

リビングラジカル重合の実用化にあたり、従来技術の大きな問題点は、その高い触媒のコストであった。すなわち、リビングラジカル重合を行った場合、触媒は得られるポリマー中に取り込まれた状態になってしまうため、その触媒をポリマーから回収することは非常に手間がかかり、結果としてプロセスの費用を莫大なものにしてしまい、現実的ではない。このため、現実的には、触媒を回収して再利用することは困難であり、実質的に触媒を使い捨てにすることが実情である。

【0294】

本発明者らは、安価なリン化合物がリビングラジカル重合の優れた触媒として作用することを発見し、従来技術に比べて、はるかに低コストのリビングラジカル重合を実現した。具体的には、1kgのポリマーを合成するのに必要な触媒の費用をアルドリッチ社のカタログに記載された価格に基づいて計算すると、例えば、従来型触媒で最もよく利用されている銅錯体触媒では、触媒の費用がおよそ数千円になる。また、ゲルマニウム触媒を用いても約千円程度の費用がかかるのに対し、本発明では、例えば、リンや窒素のヨウ化物の触媒の場合、数十円から数円の費用しかかからない。さらに安価な塩化物等の触媒を用いれば、触媒費用はさらに低減される。さらに安価な水素化物を用いれば、触媒費用はさらに低減される。例えば、実施例に示したリンの水素化物の触媒の場合、数円から数銭の費用しかかからない。すなわち、本発明によれば、従来触媒に比べて桁違いに費用を低減させることが可能なのである。

【0295】

汎用的な様々なモノマーの価格が一般に1kgあたり100円～数百円程度であることを考慮すると、従来技術においてはモノマーの費用の10倍程度の触媒費用が必要であったのに対して、本発明では、モノマーの費用の10分の1あるいは100分の1程度しか触媒費用を必要としないのであって、その費用削減効果は劇的である。

【0296】

さらに、触媒の低毒性、高溶解性（配位子が不要）、温和な反応条件、無着色・無臭（重合反応後の処理が不要）といったゲルマニウム触媒がもつ利点を、本発明のリンまたは窒素を中心元素とする触媒および触媒前駆体もすべて保持している。そして、ゲルマニウム触媒において達成されている少触媒量をさらに下回る（例えば1/3の）触媒量で重合の制御が可能である。ゲルマニウム触媒（ヨウ化物）はやや水分と光に弱いですが、リンまたは窒素を中心元素とする触媒および触媒前駆体は水分と光に極めて強く、重合操作をさらに容易にする。このように、本発明は、従来法にはない高い環境安全性と、従来法をはるかに凌ぐ優れた経済性と高い簡便性を併せもち、実用性に極めて富む。

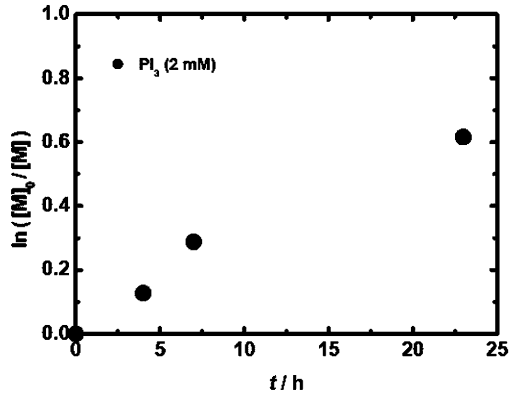
10

20

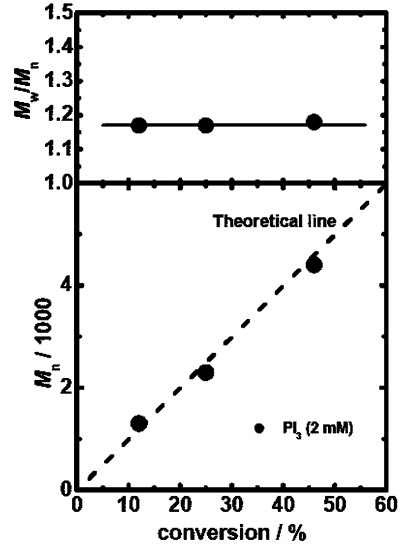
30

40

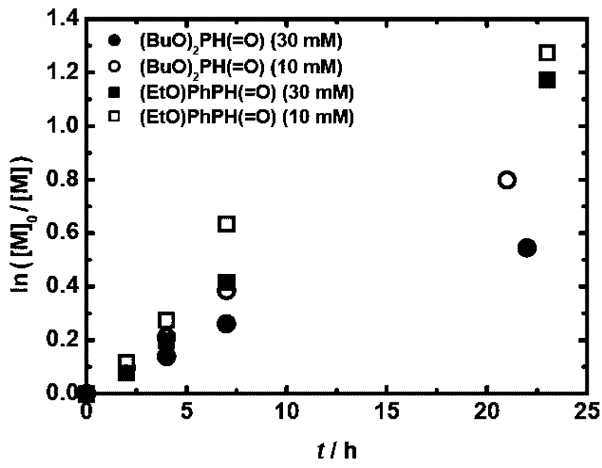
【 1 A 】



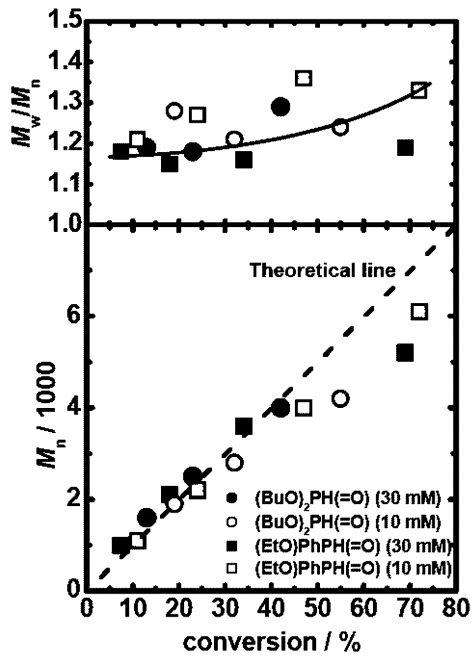
【 1 B 】



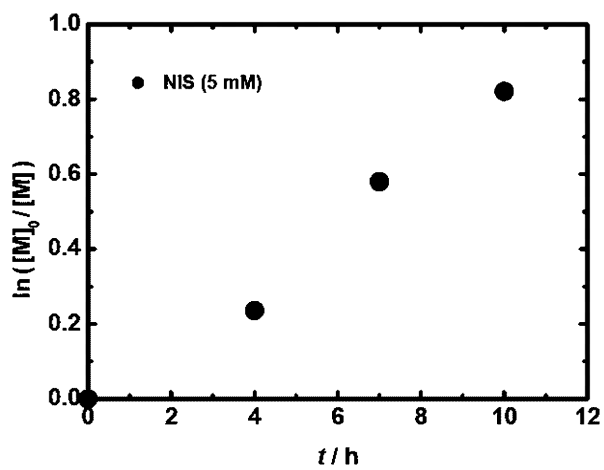
【 2 A 】



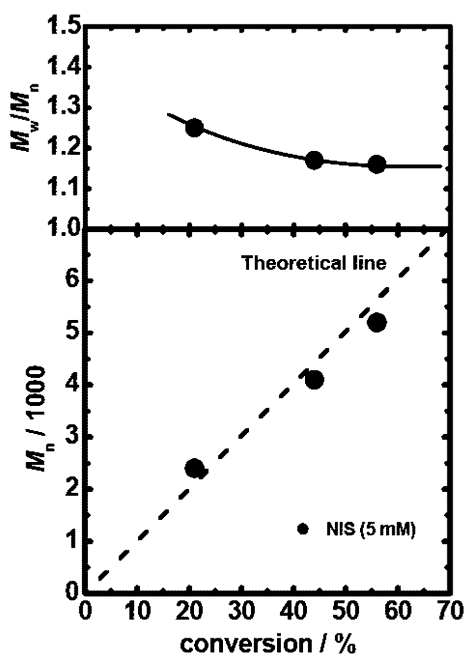
【 2 B 】



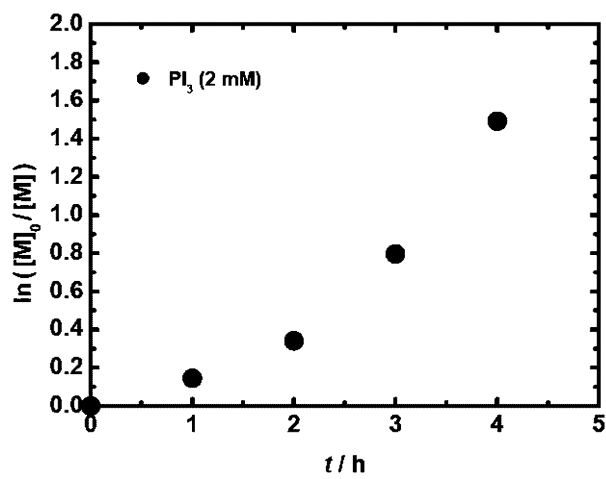
【 3 A 】



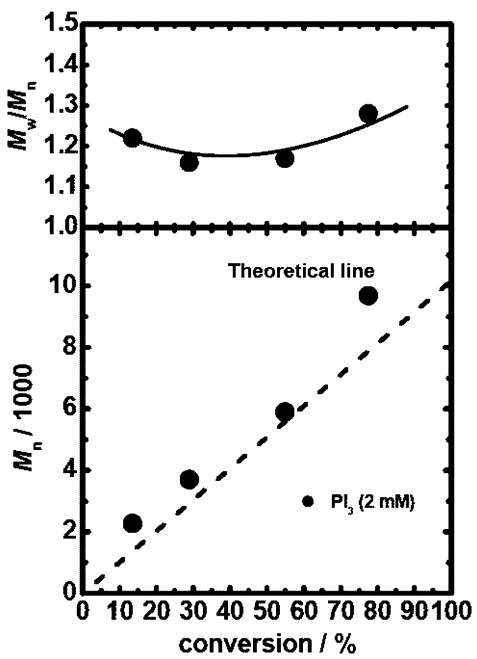
【 3 B 】



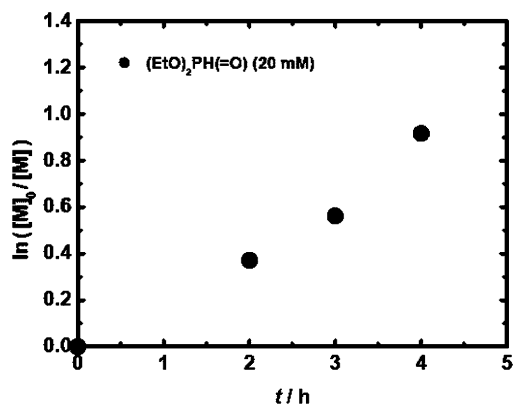
【 4 A 】



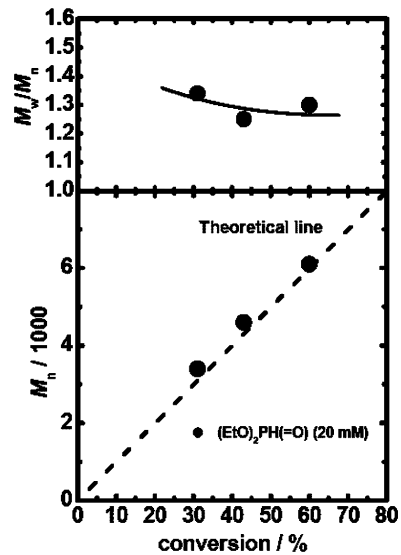
【 4 B 】



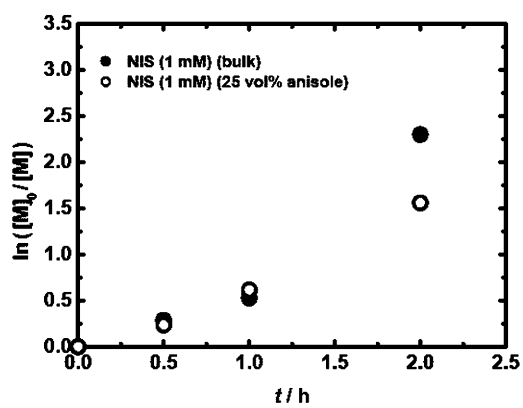
【 5 A 】



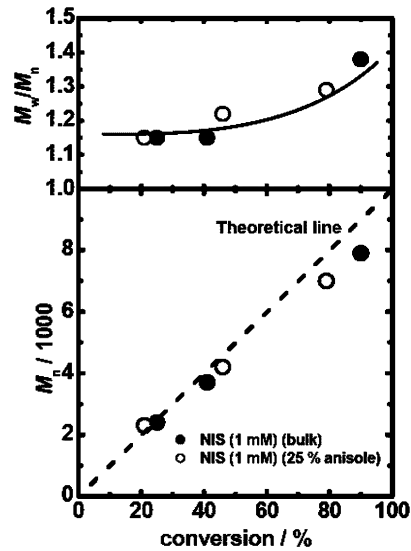
【 5 B 】



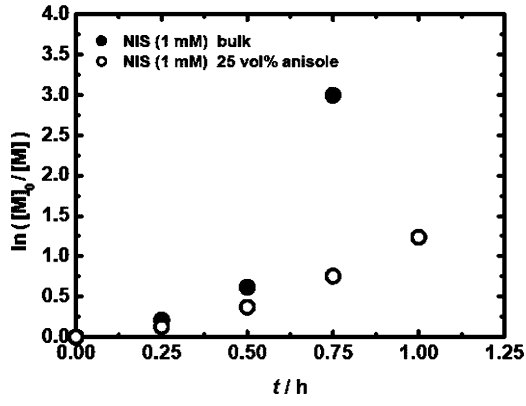
【 6 A 】



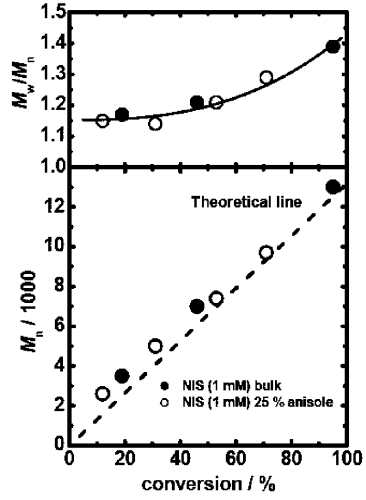
【 6 B 】



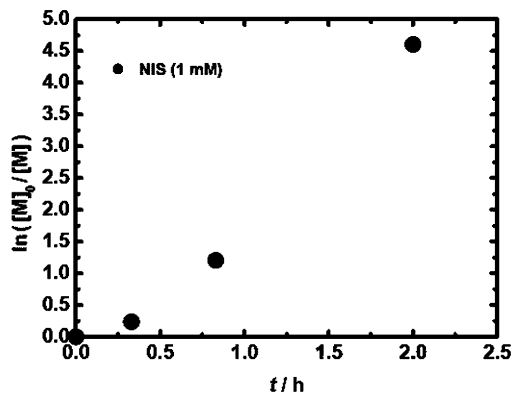
【 7 A 】



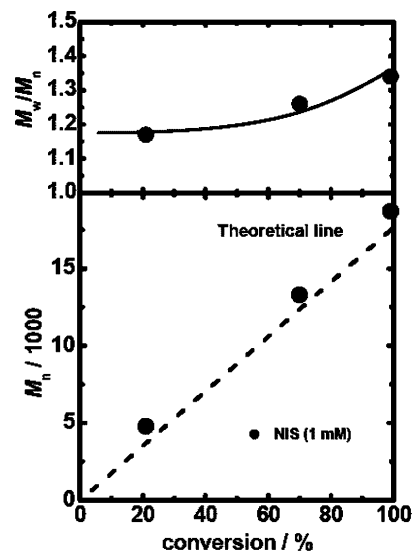
【 7 B 】



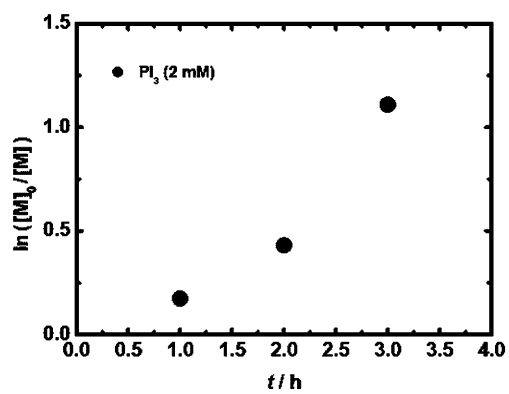
【 8 A 】



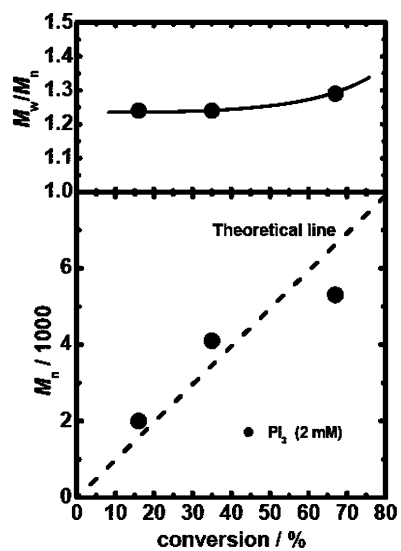
【 8 B 】



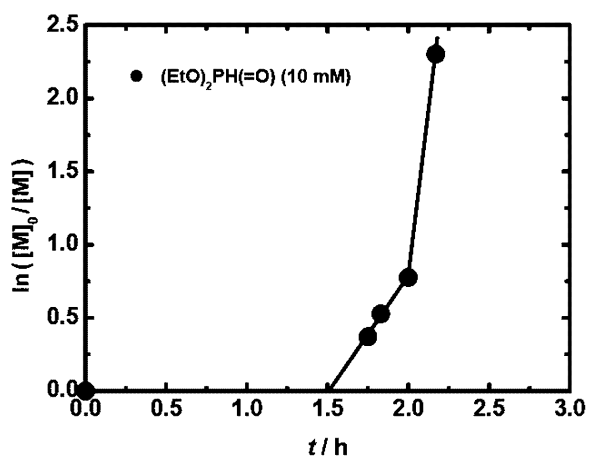
【 9 A 】



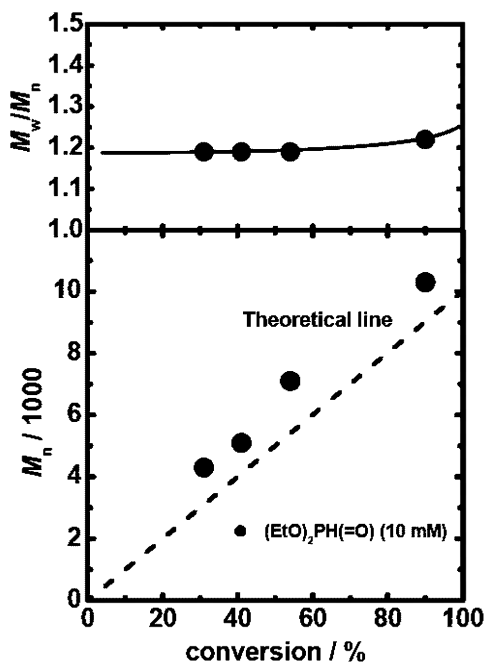
【 9 B 】



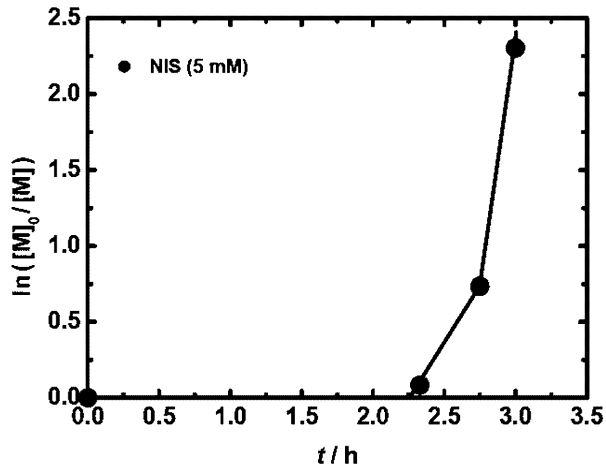
【 10 A 】



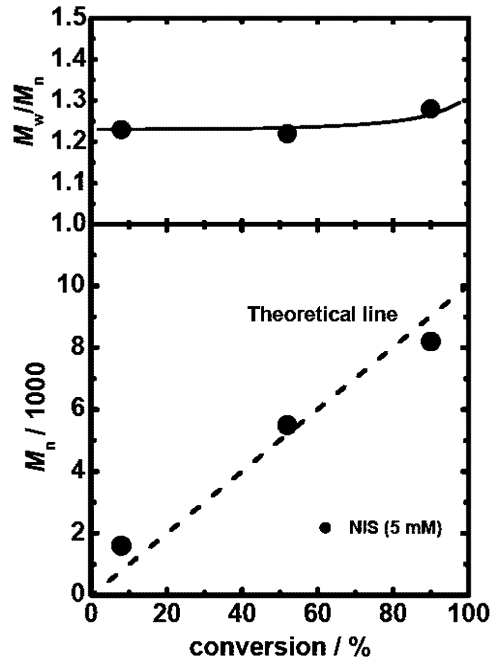
【 10 B 】



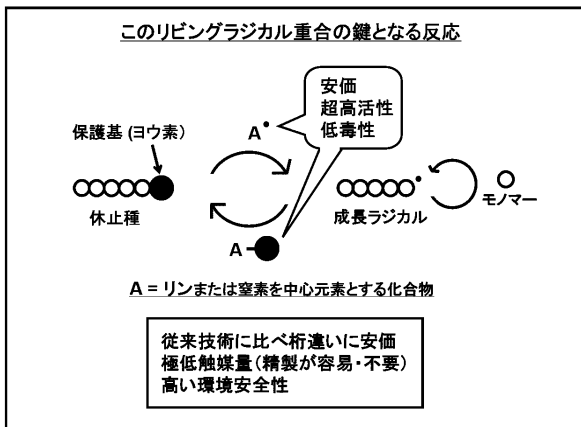
【 図 1 1 A 】



【 図 1 1 B 】



【 図 1 2 】



フロントページの続き

合議体

審判長 田口 昌浩

審判官 小野寺 務

審判官 前田 寛之

(56)参考文献 特公昭47-13366(JP, B1)

D. V. P. R. Vara Prasad, V. Mahadevan, Polymer Bulletin, 2(1980), [2], pp. 117~123

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 4/00- 4/82

C08F293/00