

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02006/001496

発行日 平成20年4月17日(2008.4.17)

(43) 国際公開日 平成18年1月5日(2006.1.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07F 9/90 (2006.01)	C07F 9/90 CSP	4H050
C07F 9/92 (2006.01)	C07F 9/92	4J015
C08F 4/40 (2006.01)	C08F 4/40	

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 71 頁)

出願番号 特願2006-528776 (P2006-528776)	(71) 出願人 302060306 大塚化学株式会社 大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2005/012016	
(22) 国際出願日 平成17年6月23日(2005.6.23)	
(31) 優先権主張番号 特願2004-185493 (P2004-185493)	(71) 出願人 503360115 独立行政法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(32) 優先日 平成16年6月23日(2004.6.23)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	
(31) 優先権主張番号 特願2004-265223 (P2004-265223)	(74) 代理人 100081536 弁理士 田村 巖
(32) 優先日 平成16年9月13日(2004.9.13)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(72) 発明者 山子 茂 日本国大阪府大阪市阿倍野区松崎町3-3-23
	(72) 発明者 レイ ビスワジット 日本国大阪府大阪市住吉区杉本3-3-138 大阪市立大学ゲストハウス内 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機アンチモン化合物、その製造方法、リビングラジカル重合開始剤、それを用いるポリマーの製造方法及びポリマー

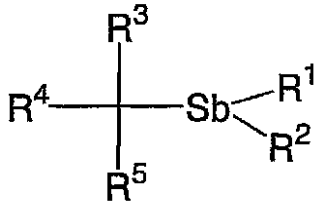
(57) 【要約】

式(1)で表される有機アンチモン化合物(1)(式中、 R^1 及び R^2 は、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル基、アリール基、置換アリール基又は芳香族ヘテロ環基を示す。 R^3 及び R^4 は、水素原子又は $C_1 \sim C_8$ のアルキル基を示す。 R^5 は、アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基、オキシカルボニル基又はシアノ基を示す。)、これを用いたポリマーの製造方法及びポリマー。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式(1)で表される有機アンチモン化合物。



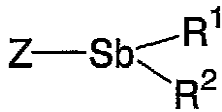
(1)

10

(式中、 R^1 及び R^2 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ のアルキル基、アリール基、置換アリール基又は芳香族ヘテロ環基を示す。 R^3 及び R^4 は、水素原子又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ のアルキル基を示す。 R^5 は、アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基、オキシカルボニル基又はシアノ基を示す。)

【請求項 2】

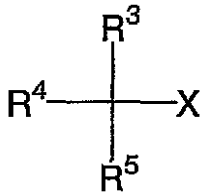
式(3)の化合物と、式(4)もしくは式(5)の化合物を反応させることを特徴とする式(1)で表される有機アンチモン化合物の製造方法。



(3)

20

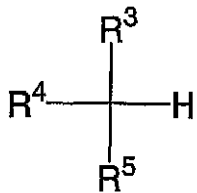
(式中、 R^1 及び R^2 は、上記と同じ。 Z は、ハロゲン原子又はアルカリ金属を示す。)



(4)

(式中、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、上記と同じ。 X は、ハロゲン原子を示す。)

30

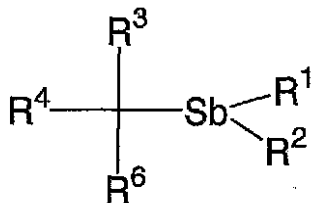


(5)

(式中、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、上記と同じ。)

【請求項 3】

式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤。



(2)

40

(式中、 R^1 及び R^2 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ のアルキル基、アリール基、置換アリール基又は芳香族ヘテロ環基を示す。 R^3 及び R^4 は、水素原子又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ のアルキル基を示す。 R^6 は、アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基、アシル基、オキシカルボニル基又はシアノ基を示す。)

50

【請求項 4】

式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤を用いて、ビニルモノマーを重合することを特徴とするリビングラジカルポリマーの製造方法。

【請求項 5】

式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤とアゾ系重合開始剤を用いて、ビニルモノマーを重合することを特徴とするリビングラジカルポリマーの製造方法。

【請求項 6】

式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤を用いて、ビニルモノマーを重合して得られうるリビングラジカルポリマー。

【請求項 7】

式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤とアゾ系重合開始剤を用いて、ビニルモノマーを重合して得られうるリビングラジカルポリマー。

【請求項 8】

式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤とアゾ系重合開始剤の混合物。

【請求項 9】

式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤を用いて、2種以上のビニルモノマーを重合することを特徴とするランダム共重合体の製造方法。

【請求項 10】

式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤とアゾ系重合開始剤を用いて、2種以上のビニルモノマーを重合することを特徴とするランダム共重合体の製造方法。

【請求項 11】

式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤を用いて、2種以上のビニルモノマーを重合して得られうるランダム共重合体。

【請求項 12】

式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤とアゾ系重合開始剤を用いて、2種以上のビニルモノマーを重合して得られうるランダム共重合体。

【請求項 13】

式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤を用いて、ビニルモノマーを重合して得られうるマクロリビングラジカル重合開始剤。

【請求項 14】

式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤とアゾ系重合開始剤を用いて、ビニルモノマーを重合して得られうるマクロリビングラジカル重合開始剤。

【請求項 15】

請求の範囲第13項に記載のマクロリビングラジカル開始剤を用いてビニルモノマーを重合することを特徴とするブロック共重合体の製造方法。

【請求項 16】

請求の範囲第14項に記載のマクロリビングラジカル開始剤を用いてビニルモノマーを重合することを特徴とするブロック共重合体の製造方法。

【請求項 17】

請求の範囲第13項に記載のマクロリビングラジカル開始剤を用いてビニルモノマーを重合して得られうるブロック共重合体。

【請求項 18】

請求の範囲第14項に記載のマクロリビングラジカル開始剤を用いてビニルモノマーを重合して得られうるブロック共重合体。

【請求項 19】

式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤および、ジテルリド化合物、ジスチピン化合物およびジビスマチン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物の混合物を用いて、ビニルモノマーを重合することを特徴とするリビングラジカルポリマーの製造方法。

【請求項 20】

式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤、アゾ系重合開始剤および、ジテルリド

10

20

30

40

50

化合物、ジスチピン化合物およびジビスムチン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物の混合物を用いて、ビニルモノマーを重合することを特徴とするリビングラジカルポリマーの製造方法。

【請求項21】

式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤および、ジテルリド化合物、ジスチピン化合物およびジビスムチン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物の混合物を用いて、ビニルモノマーを重合して得られうるリビングラジカルポリマー。

【請求項22】

式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤、アゾ系重合開始剤および、ジテルリド化合物、ジスチピン化合物およびジビスムチン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物の混合物を用いて、ビニルモノマーを重合して得られうるリビングラジカルポリマー。

10

【請求項23】

式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤および、ジテルリド化合物、ジスチピン化合物およびジビスムチン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物の混合物。

【請求項24】

式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤、アゾ系重合開始剤および、ジテルリド化合物、ジスチピン化合物およびジビスムチン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物の混合物。

【請求項25】

式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤および、ジテルリド化合物、ジスチピン化合物およびジビスムチン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物の混合物を用いて、2種以上のビニルモノマーを重合することを特徴とするランダム共重合体の製造方法。

20

【請求項26】

式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤、アゾ系重合開始剤および、ジテルリド化合物、ジスチピン化合物およびジビスムチン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物の混合物を用いて、2種以上のビニルモノマーを重合することを特徴とするランダム共重合体の製造方法。

【請求項27】

式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤および、ジテルリド化合物、ジスチピン化合物およびジビスムチン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物の混合物を用いて、2種以上のビニルモノマーを重合して得られうるランダム共重合体。

30

【請求項28】

式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤、アゾ系重合開始剤および、ジテルリド化合物、ジスチピン化合物およびジビスムチン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物の混合物を用いて、2種以上のビニルモノマーを重合して得られうるランダム共重合体。

【請求項29】

式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤および、ジテルリド化合物、ジスチピン化合物およびジビスムチン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物の混合物を用いて、ビニルモノマーを重合して得られうるマクロリビングラジカル重合開始剤。

40

【請求項30】

式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤、アゾ系重合開始剤および、ジテルリド化合物、ジスチピン化合物およびジビスムチン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物の混合物を用いて、ビニルモノマーを重合して得られうるマクロリビングラジカル重合開始剤。

【請求項31】

請求の範囲第29項に記載のマクロリビングラジカル開始剤を用いてビニルモノマーを重合することを特徴とするブロック共重合体の製造方法。

【請求項32】

請求の範囲第30項に記載のマクロリビングラジカル開始剤を用いてビニルモノマーを重

50

合することを特徴とするブロック共重合体の製造方法。

【請求項 33】

請求の範囲第 29 項に記載のマクロリビングラジカル開始剤を用いてビニルモノマーを重合して得られうるブロック共重合体。

【請求項 34】

請求の範囲第 30 項に記載のマクロリビングラジカル開始剤を用いてビニルモノマーを重合して得られうるブロック共重合体。

【請求項 35】

(a) 式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤、
 (b) 式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤とアゾ系重合開始剤の混合物、
 (c) 式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤および、ジテルリド化合物、ジスチピン化合物およびジビスマチン化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物の混合物、
 又は
 (d) 式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤、アゾ系重合開始剤および、ジテルリド化合物、ジスチピン化合物およびジビスマチン化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物の混合物、これら(a)~(d)のいずれかを用いてビニルモノマーを重合することを特徴とする酸解離性基含有樹脂の製造方法。

10

【請求項 36】

請求の範囲第 35 項に記載の方法により得られうる酸解離性基含有樹脂。

【請求項 37】

酸解離性基含有樹脂と、感放射線性酸発生剤とを含有する感放射線性樹脂組成物であって、前記酸解離性基含有樹脂は、

20

(a) 式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤、
 (b) 式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤とアゾ系重合開始剤の混合物、
 (c) 式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤および、ジテルリド化合物、ジスチピン化合物およびジビスマチン化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物の混合物、
 又は
 (d) 式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤、アゾ系重合開始剤および、ジテルリド化合物、ジスチピン化合物およびジビスマチン化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物の混合物、これら(a)~(d)のいずれかを用いてビニルモノマーを重合して得られる樹脂であることを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

本発明は、有機アンチモン化合物及びその製造方法に関する。更に詳しくは、有機アンチモン系リビングラジカル重合開始剤、それを用いるリビングラジカルポリマーの製造方法並びにリビングラジカルポリマー、ランダム共重合体の製造方法並びにランダム共重合体、ブロック共重合体の製造方法並びにブロック共重合体、及びこれらマクロリビングラジカル重合開始剤並びにポリマーに関する。

また本発明のポリマーは半導体デバイスの製造に用いられるレジスト等に好適に使用することができる。

40

【背景技術】

リビングラジカル重合は、ラジカル重合の簡便性と汎用性を保ちつつ分子構造の精密制御を可能にする重合法で、新しい高分子材料の合成に大きな威力を発揮している。本発明者は、リビングラジカル重合の例として、有機テルル化合物を開始剤として用いたリビングラジカル重合を報告している(例えば、特許文献 1 参照)。

〔特許文献 1〕 WO 2004/14848

この特許文献 1 の方法は分子量と分子量分布の制御を可能にしている。しかし、有機テルル化合物を使用した開始剤であり、本発明の有機アンチモン化合物については開示がない。

本発明の目的は、有機アンチモン化合物を用いてビニルモノマーを重合することにより

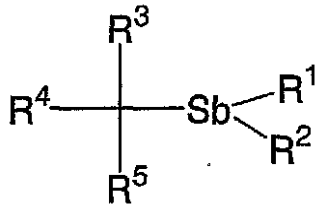
50

、精密な分子量及び分子量分布 ($PD = M_w / M_n$) の制御を可能とするリビングラジカルポリマーを製造する方法及び該ポリマーを提供することにある。

本発明の目的は、温和な条件下で、短時間且つ高収率で、精密な分子量及び分子量分布 ($PD = M_w / M_n$) の制御を可能とするリビングラジカルポリマーを製造する方法及び該ポリマーを提供することにある。

【発明の開示】

1. 式 (1) で表される有機アンチモン化合物。



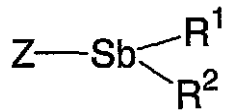
(1)

10

(式中、 R^1 及び R^2 は、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル基、アリール基、置換アリール基又は芳香族ヘテロ環基を示す。 R^3 及び R^4 は、水素原子又は $C_1 \sim C_8$ のアルキル基を示す。 R^5 は、アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基、オキシカルボニル基又はシアノ基を示す。)

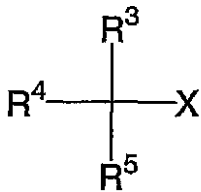
2. 式 (3) の化合物と、式 (4) もしくは式 (5) の化合物を反応させることを特徴とする式 (1) で表される有機アンチモン化合物の製造方法。

20



(3)

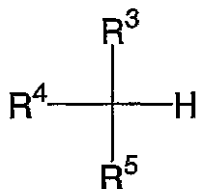
(式中、 R^1 及び R^2 は、上記と同じ。 Z は、ハロゲン原子又はアルカリ金属を示す。)



(4)

30

(式中、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、上記と同じ。 X は、ハロゲン原子を示す。)

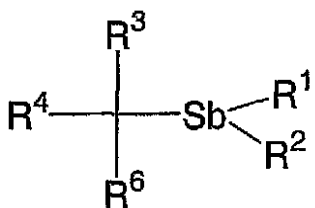


(5)

40

(式中、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、上記と同じ。)

3. 式 (2) で表されるリビングラジカル重合開始剤。



(2)

(式中、 R^1 及び R^2 は、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル基、アリール基、置換アリール基又は芳香族ヘテロ環基を示す。 R^3 及び R^4 は、水素原子又は $C_1 \sim C_8$ のアルキル基を示す。)

50

R⁶ は、アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基、アシル基、オキシカルボニル基又はシアノ基を示す。）

4. 式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤を用いて、ビニルモノマーを重合することを特徴とするリビングラジカルポリマーの製造方法。

5. 式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤とアゾ系重合開始剤を用いて、ビニルモノマーを重合することを特徴とするリビングラジカルポリマーの製造方法。

6. 式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤、又はこれとアゾ系重合開始剤を用いて、2種以上のビニルモノマーを重合することを特徴とするランダム共重合体の製造方法。

7. 式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤、又はこれとアゾ系重合開始剤を用いて、ビニルモノマーを重合して得られうるマクロリビングラジカル重合開始剤。

8. 式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤、ジテルリド化合物、ジスチピン化合物およびジビスムチン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物、および必要によりアゾ系重合開始剤を用いて、ビニルモノマーを重合することを特徴とするリビングラジカルポリマーの製造方法。

9. (a) 式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤、

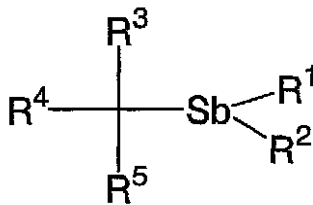
(b) 式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤とアゾ系重合開始剤の混合物、

(c) 式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤および、ジテルリド化合物、ジスチピン化合物およびジビスムチン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物の混合物、
又は

(d) 式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤、アゾ系重合開始剤および、ジテルリド化合物、ジスチピン化合物およびジビスムチン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物の混合物、これら(a)~(d)のいずれかを用いてビニルモノマーを重合することを特徴とする酸解離性基含有樹脂の製造方法。

10. 上記酸解離性基含有樹脂と、感放射線性酸発生剤とを含有する感放射線性樹脂組成物。

本発明の有機アンチモン化合物は、式(1)で表される。



(1)

〔式中、R¹及びR²は、C₁~C₈のアルキル基、アリール基、置換アリール基又は芳香族ヘテロ環基を示す。R³及びR⁴は、水素原子又はC₁~C₈のアルキル基を示す。R⁵は、アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基、オキシカルボニル基又はシアノ基を示す。〕

R¹及びR²で示される基は、具体的には次の通りである。

C₁~C₈のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基等の炭素数1~8の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基を挙げることができる。好ましいアルキル基としては、炭素数1~4の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、より好ましくはメチル基、エチル基又はn-ブチル基が良い。

アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等を挙げることができる。

好ましいアリール基としては、フェニル基が良い。

置換アリール基としては、置換基を有しているフェニル基、置換基を有しているナフチル基等を挙げることができる。

上記置換基を有しているアリール基の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、水酸基

、アルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、 $-COR^a$ で示されるカルボニル含有基 ($R^a = C_1 \sim C_8$ のアルキル基、アリール基、 $C_1 \sim C_8$ のアルコキシ基、アリーロキシ基)、スルホニル基、トリフルオロメチル基等を挙げることができる。

好ましい置換アリール基としては、トリフルオロメチル置換フェニル基が良い。

また、これら置換基は、1個又は2個置換しているのが良く、パラ位若しくはオルト位が好ましい。

芳香族ヘテロ環基としては、ピリジル基、ピロール基、フリル基、チエニル基等を挙げることができる。

R^3 及び R^4 で示される各基は、具体的には次の通りである。

$C_1 \sim C_8$ のアルキル基としては、上記 R^1 で示したアルキル基と同様のものを挙げることができる。

R^5 で示される各基は、具体的には次の通りである。

アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基としては上記 R^1 で示した基と同様のものを挙げることができる。

オキシカルボニル基としては、 $-COOR^b$ ($R^b = H, C_1 \sim C_8$ のアルキル基、アリール基)で示される基が好ましく、例えばカルボキシル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、*sec*-ブトキシカルボニル基、*ter*-ブトキシカルボニル基、*n*-ペントキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基等を挙げることができる。好ましいオキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基が良い。

好ましい R^5 で示される各基としては、アリール基、置換アリール基、オキシカルボニル基又はシアノ基が良い。好ましいアリール基としては、フェニル基が良い。好ましい置換アリール基としては、ハロゲン原子置換フェニル基、トリフルオロメチル置換フェニル基が良い。また、これらの置換基は、ハロゲン原子の場合は、1~5個置換しているのが良い。アルコキシ基やトリフルオロメチル基の場合は、1個又は2個置換しているのが良く、1個置換の場合は、パラ位若しくはオルト位が好ましく、2個置換の場合は、メタ位が好ましい。好ましいオキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基が良い。

好ましい(1)で示される有機アンチモン化合物としては、 R^1 及び R^2 が、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基を示し、 R^3 及び R^4 が、水素原子又は $C_1 \sim C_4$ のアルキル基を示し、 R^5 が、アリール基、置換アリール基、オキシカルボニル基で示される化合物が良い。特に好ましくは、 R^1 及び R^2 が、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基を示し、 R^3 及び R^4 が、水素原子又は $C_1 \sim C_4$ のアルキル基を示し、 R^5 が、フェニル基、置換フェニル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基が良い。

式(1)で示される有機アンチモン化合物は、具体的には次の通りである。

(ジメチルスチバニル-メチル)ベンゼン、(1-ジメチルスチバニル-エチル)ベンゼン、(2-ジメチルスチバニル-プロピル)ベンゼン、1-クロロ-4-(ジメチルスチバニル-メチル)ベンゼン、1-ヒドロキシ-4-(ジメチルスチバニル-メチル)ベンゼン、1-メトキシ-4-(ジメチルスチバニル-メチル)ベンゼン、1-アミノ-4-(ジメチルスチバニル-メチル)ベンゼン、1-ニトロ-4-(ジメチルスチバニル-メチル)ベンゼン、1-シアノ-4-(ジメチルスチバニル-メチル)ベンゼン、1-メチルカルボニル-4-(ジメチルスチバニル-メチル)ベンゼン、1-フェニルカルボニル-4-(ジメチルスチバニル-メチル)ベンゼン、1-メトキシカルボニル-4-(ジメチルスチバニル-メチル)ベンゼン、1-フェノキシカルボニル-4-(ジメチルスチバニル-メチル)ベンゼン、1-スルホニル-4-(ジメチルスチバニル-メチル)ベンゼン、1-トリフルオロメチル-4-(ジメチルスチバニル-メチル)ベンゼン、1-クロロ-4-(1-ジメチルスチバニル-エチル)ベンゼン、1-ヒドロキシ-4-(1-ジメチルスチバニル-エチル)ベンゼン、1-メトキシ-4-(1-ジメチルスチバニル-エチル)ベンゼン、1-アミノ-4-(1-ジメチルスチバニル-エチル)ベンゼン、1-ニトロ-4-(1-ジメチルスチバニル-エチル)ベンゼン、1-シアノ-4-(1-

10

20

30

40

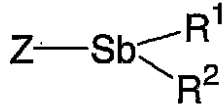
50

- ジメチルスチバニル - エチル) ベンゼン、1 - メチルカルボニル - 4 - (1 - ジメチルスチバニル - エチル) ベンゼン、1 - フェニルカルボニル - 4 - (1 - ジメチルスチバニル - エチル) ベンゼン、1 - メトキシカルボニル - 4 - (1 - ジメチルスチバニル - エチル) ベンゼン、1 - フェノキシカルボニル - 4 - (1 - ジメチルスチバニル - エチル) ベンゼン、1 - スルホニル - 4 - (1 - ジメチルスチバニル - エチル) ベンゼン、1 - トリフルオロメチル - 4 - (1 - ジメチルスチバニル - エチル) ベンゼン、1 - (1 - ジメチルスチバニル - エチル) - 3, 5 - ビス - トリフルオロメチルベンゼン、1, 2, 3, 4, 5 - ペンタフルオロ - 6 - (1 - ジメチルスチバニル - エチル) ベンゼン、1 - クロロ - 4 - (2 - ジメチルスチバニル - プロピル) ベンゼン、1 - ヒドロキシ - 4 - (2 - ジメチルスチバニル - プロピル) ベンゼン、1 - メトキシ - 4 - (2 - ジメチルスチバニル - プロピル) ベンゼン、1 - アミノ - 4 - (2 - ジメチルスチバニル - プロピル) ベンゼン、1 - ニトロ - 4 - (2 - ジメチルスチバニル - プロピル) ベンゼン、1 - シアノ - 4 - (2 - ジメチルスチバニル - プロピル) ベンゼン、1 - メチルカルボニル - 4 - (2 - ジメチルスチバニル - プロピル) ベンゼン、1 - フェニルカルボニル - 4 - (2 - ジメチルスチバニル - プロピル) ベンゼン、1 - メトキシカルボニル - 4 - (2 - ジメチルスチバニル - プロピル) ベンゼン、1 - フェノキシカルボニル - 4 - (2 - ジメチルスチバニル - プロピル) ベンゼン、1 - スルホニル - 4 - (2 - ジメチルスチバニル - プロピル) ベンゼン、1 - トリフルオロメチル - 4 - (2 - ジメチルスチバニル - プロピル) ベンゼン、2 - (ジメチルスチバニル - メチル) ピリジン、2 - (1 - ジメチルスチバニル - エチル) ピリジン、2 - (2 - ジメチルスチバニル - プロピル) ピリジン、2 - ジメチルスチバニル - 酢酸メチル、2 - ジメチルスチバニル - プロピオン酸メチル、2 - ジメチルスチバニル - 酢酸エチル、2 - ジメチルスチバニル - プロピオン酸エチル、2 - ジメチルスチバニル - 2 - メチルプロピオン酸エチル、〔エチル - 2 - メチル - 2 - ジメチルスチバニル - プロピオネート〕、2 - (ジ - n - ブチルスチバニル) - 2 - メチルプロピオン酸エチル、〔エチル - 2 - メチル - 2 - ジ - n - ブチルスチバニル - プロピオネート〕、2 - ジメチルスチバニル - アセトニトリル、2 - ジメチルスチバニル - プロピオニトリル、2 - メチル - 2 - ジメチルスチバニル - プロピオニトリル、(ジフェニルスチバニル - メチル) ベンゼン、(1 - ジフェニルスチバニル - エチル) ベンゼン、(2 - ジフェニルスチバニル - プロピル) ベンゼン等を挙げることができる。また上記において、ジメチルスチバニル、1 - ジメチルスチバニル、2 - ジメチルスチバニルの部分がそれぞれジエチルスチバニル、1 - ジエチルスチバニル、2 - ジエチルスチバニル、ジ - n - ブチルスチバニル、1 - ジ - n - ブチルスチバニル、2 - ジ - n - ブチルスチバニル、ジフェニルスチバニル、1 - ジフェニルスチバニル、2 - ジフェニルスチバニルと変更した化合物も全て含まれる。

好ましくは、(ジメチルスチバニル - メチル) ベンゼン、(1 - ジメチルスチバニル - エチル) ベンゼン、(2 - ジメチルスチバニル - プロピル) ベンゼン、1 - クロロ - 4 - (1 - ジメチルスチバニル - エチル) ベンゼン、1 - トリフルオロメチル - 4 - (1 - ジメチルスチバニル - エチル) ベンゼン、2 - ジメチルスチバニル - 2 - メチルプロピオン酸メチル、2 - ジメチルスチバニル - 2 - メチルプロピオン酸エチル、〔エチル - 2 - メチル - 2 - ジメチルスチバニル - プロピオネート〕、2 - (ジ - n - ブチルスチバニル) - 2 - メチルプロピオン酸エチル〔エチル - 2 - メチル - 2 - ジ - n - ブチルスチバニル - プロピオネート〕、1 - (1 - ジメチルスチバニル - エチル) - 3, 5 - ビス - トリフルオロメチルベンゼン、1, 2, 3, 4, 5 - ペンタフルオロ - 6 - (1 - ジメチルスチバニル - エチル) ベンゼン、2 - ジメチルスチバニル - プロピオニトリル、2 - メチル - 2 - ジメチルスチバニル - プロピオニトリル、(ジエチルスチバニル - メチル) ベンゼン、(1 - ジエチルスチバニル - エチル) ベンゼン、(2 - ジエチルスチバニル - プロピル) ベンゼン、2 - ジエチルスチバニル - 2 - メチルプロピオン酸メチル、2 - ジエチルスチバニル - 2 - メチルプロピオン酸エチル、2 - ジエチルスチバニルプロピオニトリル、2 - メチル - 2 - ジエチルスチバニルプロピオニトリル、(ジ - n - ブチルスチバニル - メチル) ベンゼン、(1 - ジ - n - ブチルスチバニル - エチル) ベンゼン、(2 - ジ - n

- ブチルスチバニル - プロピル) ベンゼン、2 - ジ - n - ブチルスチバニル - 2 - メチルプロピオン酸メチル、2 - ジ - n - ブチルスチバニル - 2 - メチルプロピオン酸エチル、2 - ジ - n - ブチルスチバニルプロピオニトリル、2 - メチル - 2 - ジ - n - ブチルスチバニルプロピオニトリルが良い。

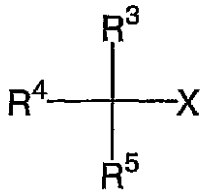
式(1)で示される有機アンチモン化合物は、式(3)の化合物と式(4)もしくは式(5)の化合物を反応させることにより製造することができる。



(3)

10

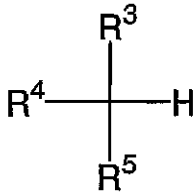
[式中、R¹及びR²は、上記と同じ。Zは、ハロゲン原子又はアルカリ金属を示す。]



(4)

[式中、R³、R⁴及びR⁵は、上記と同じ。Xは、ハロゲン原子を示す。]

20



(5)

[式中、R³、R⁴及びR⁵は、上記と同じ。]

上記、式(3)で表される化合物としては、具体的には次の通りである。

R¹及びR²で示される各基は、上記に示した通りである。

Zで示される基としては、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素等のハロゲン原子、ナトリウム、カリウム又はリチウム等のアルカリ金属を挙げることができる。好ましくは、塩素、臭素、ナトリウム、リチウムが良い。

30

具体的な化合物としては、ジメチルスチバニルプロマイド、ジエチルスチバニルプロマイド、ジ - n - ブチルスチバニルプロマイド、ジフェニルスチバニルプロマイド、ジメチルスチバニルナトリウム、ジエチルスチバニルナトリウム、ジ - n - ブチルスチバニルナトリウム、ジフェニルスチバニルナトリウム等が挙げられる。また上記において、プロマイドをクロライドやアイオダイドに、ナトリウムをカリウムやリチウムに変更した化合物も全て含まれる。

上記、式(4)で表される化合物としては、具体的には次の通りである。

R³、R⁴及びR⁵で示される各基は、上記に示した通りである。

40

Xで示される基としては、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素等のハロゲン原子を挙げることができる。好ましくは、塩素、臭素が良い。

具体的な化合物としては、ベンジルクロライド、ベンジルプロマイド、1 - クロロ - 1 - フェニルエタン、1 - プロモ - 1 - フェニルエタン、2 - クロロ - 2 - フェニルプロパン、2 - プロモ - 2 - フェニルプロパン、p - クロロベンジルクロライド、p - ヒドロキシベンジルクロライド、p - メトキシベンジルクロライド、p - アミノベンジルクロライド、p - ニトロベンジルクロライド、p - シアノベンジルクロライド、p - メチルカルボニルベンジルクロライド、フェニルカルボニルベンジルクロライド、p - メトキシカルボニルベンジルクロライド、p - フェノキシカルボニルベンジルクロライド、p - スルホニルベンジルクロライド、p - トリフルオロメチルベンジルクロライド、1 - クロロ - 1 -

50

(p-クロロフェニル)エタン、1-ブロモ-1-(p-クロロフェニル)エタン、1-クロロ-1-(p-ヒドロキシフェニル)エタン、1-ブロモ-1-(p-ヒドロキシフェニル)エタン、1-クロロ-1-(p-メトキシフェニル)エタン、1-ブロモ-1-(p-メトキシフェニル)エタン、1-クロロ-1-(p-アミノフェニル)エタン、1-ブロモ-1-(p-アミノフェニル)エタン、1-クロロ-1-(p-ニトロフェニル)エタン、1-ブロモ-1-(p-ニトロフェニル)エタン、1-クロロ-1-(p-シアノフェニル)エタン、1-ブロモ-1-(p-シアノフェニル)エタン、1-クロロ-1-(p-メチルカルボニルフェニル)エタン、1-ブロモ-1-(p-メチルカルボニルフェニル)エタン、1-クロロ-1-(p-フェニルカルボニルフェニル)エタン、1-ブロモ-1-(p-フェニルカルボニルフェニル)エタン、1-クロロ-1-(p-メトキシカルボニルフェニル)エタン、1-ブロモ-1-(p-メトキシカルボニルフェニル)エタン、1-クロロ-1-(p-フェノキシカルボニルフェニル)エタン、1-ブロモ-1-(p-フェノキシカルボニルフェニル)エタン、1-クロロ-1-(p-スルホニルフェニル)エタン、1-ブロモ-1-(p-スルホニルフェニル)エタン、1-クロロ-1-(p-トリフルオロメチルフェニル)エタン、1-ブロモ-1-(p-トリフルオロメチルフェニル)エタン、2-クロロ-2-(p-クロロフェニル)プロパン、2-ブロモ-2-(p-クロロフェニル)プロパン、2-クロロ-2-(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-ブロモ-2-(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-クロロ-2-(p-メトキシフェニル)プロパン、2-ブロモ-2-(p-メトキシフェニル)プロパン、2-クロロ-2-(p-アミノフェニル)プロパン、2-ブロモ-2-(p-アミノフェニル)プロパン、2-クロロ-2-(p-ニトロフェニル)プロパン、2-ブロモ-2-(p-ニトロフェニル)プロパン、2-クロロ-2-(p-シアノフェニル)プロパン、2-ブロモ-2-(p-シアノフェニル)プロパン、2-クロロ-2-(p-メチルカルボニルフェニル)プロパン、2-ブロモ-2-(p-メチルカルボニルフェニル)プロパン、2-クロロ-2-(p-フェニルカルボニルフェニル)プロパン、2-ブロモ-2-(p-フェニルカルボニルフェニル)プロパン、2-クロロ-2-(p-メトキシカルボニルフェニル)プロパン、2-ブロモ-2-(p-メトキシカルボニルフェニル)プロパン、2-クロロ-2-(p-フェノキシカルボニルフェニル)プロパン、2-ブロモ-2-(p-フェノキシカルボニルフェニル)プロパン、2-クロロ-2-(p-スルホニルフェニル)プロパン、2-ブロモ-2-(p-スルホニルフェニル)プロパン、2-クロロ-2-(p-トリフルオロメチルフェニル)プロパン、2-ブロモ-2-(p-トリフルオロメチルフェニル)プロパン、2-(クロロメチル)ピリジン、2-(ブロモメチル)ピリジン、2-(1-クロロエチル)ピリジン、2-(1-ブロモエチル)ピリジン、2-(2-クロロプロピル)ピリジン、2-(2-ブロモプロピル)ピリジン、2-クロロ酢酸メチル、2-ブロモ酢酸メチル、2-クロロプロピオン酸メチル、2-ブロモ酢酸メチル、2-クロロ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ブロモ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-クロロ酢酸エチル、2-ブロモ酢酸エチル、2-クロロプロピオン酸エチル、2-ブロモ酢酸エチル、2-クロロ-2-エチルプロピオン酸エチル、2-ブロモ-2-エチルプロピオン酸エチル、2-クロロアセトニトリル、2-ブロモアセトニトリル、2-クロロプロピオニトリル、2-ブロモプロピオニトリル、2-クロロ-2-メチルプロピオニトリル、2-ブロモ-2-メチルプロピオニトリル(1-ブロモエチル)ベンゼン、エチル-2-ブロモ-イソ-ブチレート、1-(1-ブロモエチル)-4-クロロベンゼン、1-(1-ブロモエチル)-4-トリフルオロメチルベンゼン、1-(1-ブロモエチル)-3,5-ビス-トリフルオロメチルベンゼン、1,2,3,4,5-ペンタフルオロ-6-(1-ブロモエチル)ベンゼン、1-(1-ブロモエチル)-4-(メトキシベンゼン)、エチル-2-ブロモ-イソブチレート等を挙げることができる。

上記、式(5)で表される化合物としては、具体的には次の通りである。

R³、R⁴及びR⁵で示される各基は、上記に示した通りである。

具体的な化合物としては、式(4)で表される化合物の、ハロゲン元素を水素原子に変

10

20

30

40

50

えた化合物である。

式(1)で表される化合物の製造方法としては、具体的には次の通りである。

(A)式(3)で表される化合物と式(5)で表される化合物を使用する方法

式(5)で表される化合物を溶媒に溶解させる。使用できる溶媒としては、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、ジアルキルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)、ジメトキシエタン等のエーテル類、トルエン、キシレン等の芳香族溶媒、ヘキサン等の脂肪族炭化水素等が挙げられる。好ましくは、THFが良い。溶媒の使用量としては適宜調節すればよいが、通常、化合物(5)1gに対して1~100ml、好ましくは、5~20mlが良い。

上記溶液に、リチウムジイソプロピルアミド(LDA)、リチウムヘキサメチルジシラジド、リチウム2,2,6,6-テトラメチルピペリジド等のリチウムアミド化合物、カリウムジイソプロピルアミド、カリウムヘキサメチルジシラジド、カリウム-2,2,6,6-テトラメチルピペリジド、カリウムアミド(KNH₂)等のカリウムアミド化合物、ナトリウムアミド等の化合物をゆっくり滴下しその後攪拌する。反応時間は、反応温度や圧力により異なるが、通常5分~24時間、好ましくは、10分~2時間が良い。反応温度としては、-150~80、好ましくは、-100~80、より好ましくは、-78~80、さらにより好ましくは、-78~20が良い。圧力は、通常、常圧で行うが、加圧或いは減圧しても構わない。次いで、この反応液に化合物(3)を加え、攪拌する。反応時間は、反応温度や圧力により異なるが、通常5分~24時間、好ましくは、10分~2時間が良い。反応温度としては、-78~80、好ましくは、-78~20より好ましくは、-50~20が良い。圧力は、通常、常圧で行うが、加圧或いは減圧しても構わない。また、化合物などの加える順序は目的物により適宜変更しても構わない。

化合物(3)及び化合物(5)の使用割合としては、化合物(3)1molに対して、化合物(5)を0.5~1.5mol、好ましくは、化合物(5)を0.8~1.2molとするのが良い。

反応終了後、溶媒を濃縮し、目的化合物を単離精製する。精製方法としては、化合物により適宜選択できるが、通常、減圧蒸留や再結晶精製等が好ましい。

(B)式(3)で表される化合物と式(4)で表される化合物を使用する方法

式(3)で表される化合物を溶媒に懸濁させる。使用できる溶媒としては、液体アンモニア、液体アンモニア・テトラヒドロフランの混合溶媒、液体アンモニア・エーテルの混合溶媒、液体アンモニア・1,4-ジオキサンの混合溶媒等が挙げられる。溶媒の使用量としては適宜調節すればよいが、通常、化合物(3)1gに対して1~100ml、好ましくは、5~20mlが良い。

上記溶液に、金属マグネシウム、金属ナトリウム、金属カリウム、金属リチウム、臭化ナトリウム、臭化アンモニウム等を加えその後攪拌する。反応温度としては、-78~30、好ましくは、-78~0が良い。圧力は、通常、常圧で行うが、加圧或いは減圧しても構わない。また、化合物などの加える順序は目的物により適宜変更しても構わない。

次いで、この反応液に化合物(4)を加え、攪拌する。反応時間は、反応温度や圧力により異なるが、通常5分~24時間、好ましくは、10分~2時間が良い。反応温度としては、-78~30、好ましくは、-78~0が良い。圧力は、通常、常圧で行うが、加圧或いは減圧しても構わない。

化合物(3)及び化合物(4)の使用割合としては、化合物(3)1molに対して、化合物(4)を0.5~1.5mol、好ましくは、化合物(4)を0.8~1.2molとするのが良い。反応終了後、溶媒を濃縮し、目的化合物を単離精製する。精製方法としては、化合物により適宜選択できるが、通常、減圧蒸留や再結晶精製等が好ましい。

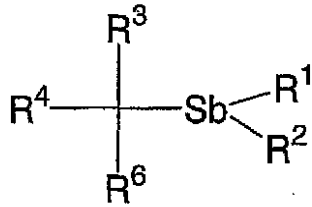
本発明のリビングラジカル重合開始剤は、式(2)で表される。

10

20

30

40



(2)

〔式中、 R^1 及び R^2 は、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル基、アリール基、置換アリール基又は芳香族ヘテロ環基を示す。 R^3 及び R^4 は、水素原子又は $C_1 \sim C_8$ のアルキル基を示す。 R^6 は、アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基、アシル基、オキシカルボニル基又はシアノ基を示す。〕

10

R^1 から R^4 で示される各基は、上記に示した通りである。

R^6 で示される各基は、 R^5 で示した各基のほか、アシル基を挙げることができる。

アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等を挙げることができる。

本発明で使用されるアゾ系重合開始剤は、通常ラジカル重合で使用するアゾ系重合開始剤であれば特に制限はないが、例えば 2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)(AMBN)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)(ADVN)、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)(ACHN)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート(MAIB)、4, 4'-アゾビス(4-シアノバレリアン酸)(ACVA)、1, 1'-アゾビス(1-アセトキシ-1-フェニルエタン)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチルアミド)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルアミジノプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、2-シアノ-2-プロピルアゾホルムアミド、2, 2'-アゾビス(N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス(N-シクロヘキシル-2-メチルプロピオンアミド)等が挙げられる。

20

これらのアゾ開始剤は反応条件に応じて適宜選択するのが好ましい。例えば低温重合の場合は 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)(ADVN)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、中温重合の場合は 2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)(AMBN)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート(MAIB)、1, 1'-アゾビス(1-アセトキシ-1-フェニルエタン)、高温重合の場合は 1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)(ACHN)、2-シアノ-2-プロピルアゾホルムアミド、2, 2'-アゾビス(N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス(N-シクロヘキシル-2-メチルプロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)を用いるのがよく、また水性溶剤を用いた反応では 4, 4'-アゾビス(4-シアノバレリアン酸)(ACVA)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチルアミド)、2, 2'-アゾビス(2-メチルアミジノプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]を用いるのがよい。

30

40

本発明で使用するビニルモノマーとしては、ラジカル重合可能なものであれば特に制限はないが、例えば、下記のを挙げることができる。

(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル等の(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸メチルシクロヘキシル、(メタ)ア

50

クリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸シクロドデシル等のシクロアルキル基含有不飽和モノマー。

(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、無水マレイン酸等メチル等のカルボキシル基含有不飽和モノマー。

N, N - ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N - ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、2 - (ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、N, N - ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート等の3級アミン含有不飽和モノマー。

N - 2 - ヒドロキシ - 3 - アクリロイルオキシプロピル - N, N, N - トリメチルアンモニウムクロライド、N - メタクリロイルアミノエチル - N, N, N - ジメチルベンジルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩基含有不飽和モノマー。

(メタ)アクリル酸グリシジル等のエポキシ基含有不飽和モノマー。

スチレン、*o*-メチルスチレン、4 - メチルスチレン(*p*-メチルスチレン)、2 - メチルスチレン(*o*-メチルスチレン)、3 - メチルスチレン(*m*-メチルスチレン)、4 - メトキシスチレン(*p*-メトキシスチレン)、*p*-*t*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*t e r t*-ブチルスチレン、2 - ヒドロキシメチルスチレン、2 - クロロスチレン(*o*-クロロスチレン)、4 - クロロスチレン(*p*-クロロスチレン)、2, 4 - ジクロロスチレン、1 - ビニルナフタレン、ジビニルベンゼン、*p*-スチレンスルホン酸又はそのアルカリ金属塩(ナトリウム塩、カリウム塩等)等の芳香族不飽和モノマー(スチレン系モノマー)。

2 - ビニルチオフェン、N - メチル - 2 - ビニルピロール、1 - ビニル - 2 - ピロリドン、2 - ビニルピリジン、4 - ビニルピリジン等のヘテロ環含有不飽和モノマー。

N - ビニルホルムアミド、N - ビニルアセトアミド等のビニルアミド。

(メタ)アクリルアミド、N - メチル(メタ)アクリルアミド、N - イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N - ジメチル(メタ)アクリルアミド、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸ナトリウム、6 - アクリルアミドヘキサン酸等の(メタ)アクリルアミド系モノマー。

1 - ヘキセン、1 - オクテン、1 - デセン等の α -オレフィン。

ブタジエン、イソプレン、4 - メチル - 1, 4 - ヘキサジエン、7 - メチル - 1, 6 - オクタジエン等のジエン類。

酢酸ビニル、安息香酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル。

(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリロニトリル、メチルビニルケトン、塩化ビニル、塩化ビニリデン。

この中でも好ましくは、(メタ)アクリル酸エステル、シクロアルキル基含有不飽和モノマー、芳香族不飽和モノマー(スチレン系モノマー)、(メタ)アクリルアミド系モノマー、(メタ)アクリロニトリル、メチルビニルケトンが良い。

好ましい(メタ)アクリル酸エステルモノマーとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸 - 2 - ヒドロキシエチルが挙げられる。特に好ましくは、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸プロピル、メタアクリル酸ブチル、メタアクリル酸 - 2 - ヒドロキシエチルが良い。

好ましいシクロアルキル基含有不飽和モノマーとしては、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボルニルが良い。特に好ましくは、メタアクリル酸シクロヘキシル、メタアクリル酸イソボルニルが良い。

好ましいスチレン系モノマーとしては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*t e r t*-ブチルスチレン、*p*-クロロスチレン、*p*-スチレンスルホン酸又はそのアルカリ金属塩(ナトリウム塩、カリウム塩等)が挙げられる。特に好ましくは、スチレン、*p*-クロロスチレンが良い。

好ましい(メタ)アクリルアミド系モノマーとしては、N - イソプロピル(メタ)アク

10

20

30

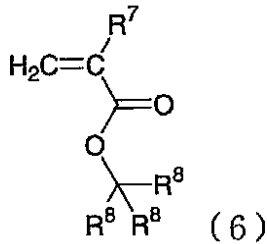
40

50

リルアミドが挙げられる。特に好ましくは、N-イソプロピルメタアクリルアミドが良い。

尚、上記の「(メタ)アクリル酸」は、「アクリル酸」及び「メタクリル酸」の総称である。

また、式(6)で表されるビニルモノマーも挙げる事ができる。



10

[式中、 R^7 は、水素、メチル基、トリフロロメチル基あるいはヒドロキシメチル基を示す。 R^8 は、相互に独立に炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体または炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を表し、かつ R^8 の少なくとも1つが該脂環式炭化水素基もしくはその誘導体であるか、あるいは何れか2つの R^8 が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子とともに炭素数4~20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、残りの R^8 が炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示す。]

20

R^8 における、炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体、または少なくとも1つが脂環式炭化水素基もしくはその誘導体であるか、あるいは何れか2つの R^8 が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子とともに炭素数4~20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体としては、例えばビシクロ[2.2.1]ヘプタン、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン、テトラシクロ[6.2.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン、アダマンタン、シクロペンタン、シクロヘキサン等のシクロアルカン類等に由来する脂環族環からなる基；これら脂環族環からなる基を例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基等の炭素数1~4の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基の1種以上あるいは1個以上で置換した基等が挙げられる。

30

また、 R^8 の1価または2価の脂環式炭化水素基の誘導体としては、例えば、ヒドロキシ基；カルボキシ基；オキシ基（即ち、=O基）；ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等の炭素数1~4のヒドロキシアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、t-ブトキシ基等の炭素数1~4のアルコキシ基；シアノ基；シアノメチル基、2-シアノメチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等の炭素数2~5のシアノアルキル基等の置換基を1種以上あるいは1個以上有する基が挙げられる。これらの置換基のうち、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ヒドロキシメチル基、シアノ基、シアノメチル基等が好ましい。

40

また、 R^8 の炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基等が挙げられる。これらのアルキル基のうち、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基が好ましい。

式(6)中の-C(R^8)₃を形成する官能基側鎖として好ましいものを挙げると、

1-メチル-1-シクロペンチル基、1-エチル-1-シクロペンチル基、1-メチル-1-シクロヘキシル基、1-エチル-1-シクロヘキシル基、2-メチルアダマンタン-2-イル基、2-メチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、2-エチルチル

50

アダマンタン - 2 - イル基、2 - エチル - 3 - ヒドロキシアダマンタン - 2 - イル基、2 - n - プロピルアダマンタン - 2 - イル基、2 - n - プロピル - 3 - ヒドロキシアダマンタン - 2 - イル基、2 - イソプロピルアダマンタン - 2 - イル基、2 - イソプロピル - 3 - ヒドロキシアダマンタン - 2 - イル基、2 - メチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - イル基、2 - エチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - イル基、8 - メチルトリシクロ [5 . 2 . 1 . 0² . 6] デカ - 8 - イル基、8 - エチルトリシクロ [5 . 2 . 1 . 0² . 6] デカ - 8 - イル基、4 - メチル - テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1³ . 6 . 0² . 7] ドデカ - 4 - イル基、4 - エチル - テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1³ . 6 . 0² . 7] ドデカ - 4 - イル基、1 - (ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - イル) - 1 - メチルエチル基、1 - (トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0² . 6] デカ - 8 - イル) - 1 - メチルエチル基、1 - (テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1³ . 6 . 0² . 7] デカ - 4 - イル) - 1 - メチルエチル基、1 - (アダマンタン - 1 - イル) - 1 - メチルエチル基、1 - (3 - ヒドロキシアダマンタン - 1 - イル) - 1 - メチルエチル基、1 , 1 - ジシクロヘキシルエチル基、1 , 1 - ジ (ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - イル) エチル基、1 , 1 - ジ (トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0² . 6] デカ - 8 - イル) エチル基、1 , 1 - ジ (テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1³ . 6 . 0² . 7] ドデカ - 4 - イル) エチル基、1 , 1 - ジ (アダマンタン - 1 - イル) エチル基等が挙げられる。

10

また、式 (6) で表されるビニルモノマー中で、好適な例を以下に挙げる。

(メタ) アクリル酸 1 - メチル - 1 - シクロペンチルエステル、(メタ) アクリル酸 1 - エチル - 1 - シクロペンチルエステル、(メタ) アクリル酸 1 - メチル - 1 - シクロヘキシルエステル、(メタ) アクリル酸 1 - エチル - 1 - シクロヘキシルエステル、(メタ) アクリル酸 2 - メチルアダマンタン - 2 - イルエステル、(メタ) アクリル酸 2 - メチル 3 - ヒドロキシアダマンタン - 2 - イルエステル、(メタ) アクリル酸 2 - エチルアダマンタン - 2 - イルエステル、(メタ) アクリル酸 2 - n - プロピル - アダマンタン - 2 - イルエステル、(メタ) アクリル酸 2 - n - プロピル 3 - ヒドロキシアダマンタン - 2 - イルエステル、(メタ) アクリル酸 2 - イソプロピルアダマンタン - 2 - イルエステル、(メタ) アクリル酸 2 - イソプロピル 3 - ヒドロキシアダマンタン - 2 - イルエステル、(メタ) アクリル酸 2 - メチルアダマンタン - 2 - イルエステル、(メタ) アクリル酸 2 - メチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - イルエステル、(メタ) アクリル酸 2 - エチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - イルエステル、(メタ) アクリル酸 8 - メチルトリシクロ [5 . 2 . 1 . 0² . 6] デカ - 8 - イルエステル、(メタ) アクリル酸 8 - エチルトリシクロ [5 . 2 . 1 . 0² . 6] デカ - 8 - イルエステル、(メタ) アクリル酸 4 - メチルテトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1³ . 6 . 0² . 7] ドデカ - 4 - イルエステル、(メタ) アクリル酸 4 - エチルテトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1³ . 6 . 0² . 7] ドデカ - 4 - イルエステル、(メタ) アクリル酸 1 - (ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - イル) - 1 - メチルエステル、(メタ) アクリル酸 1 - (トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0² . 6] デカ - 8 - イル) - 1 - メチルエステル、(メタ) アクリル酸 1 - (テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1³ . 6 . 0² . 7] ドデカ - 4 - イル) - 1 - メチルエチルエステル、(メタ) アクリル酸 1 - (アダマンタン - 1 - イル) - 1 - メチルエチルエステル、(メタ) アクリル酸 1 - (3 - ヒドロキシアダマンタン - 1 - イル) - 1 - メチルエチルエステル、(メタ) アクリル酸 1 , 1 - ジシクロヘキシルエチルエステル、(メタ) アクリル酸 1 , 1 - ジ (ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - イル) エチルエステル、(メタ) アクリル酸 1 , 1 - ジ (トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0² . 6] デカ - 8 - イル) エチルエステル、(メタ) アクリル酸 1 , 1 - ジ (テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1³ . 6 . 0² . 7] ドデカ - 4 - イル) エチルエステル、(メタ) アクリル酸 1 , 1 - ジ (アダマンタン - 1 - イル) エチルエステルが挙げられる。

20

30

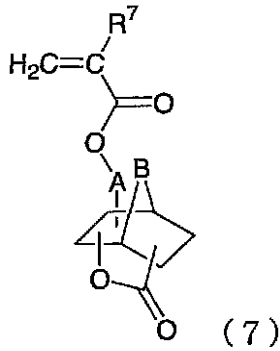
40

上記式 (6) で表されるビニルモノマー中で、特に好適な単量体としては、(メタ) アクリル酸 1 - メチル - 1 - シクロペンチルエステル、(メタ) アクリル酸 1 - エチル - 1 - シクロペンチルエステル、(メタ) アクリル酸 1 - メチル - 1 - シクロヘキシルエス

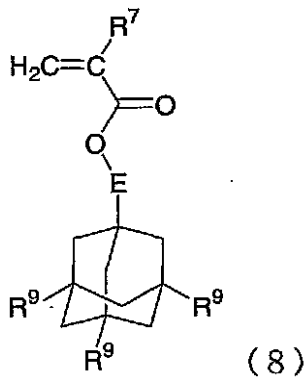
50

ル、(メタ)アクリル酸 1 - エチル - 1 - シクロヘキシルエステル、(メタ)アクリル酸 2 - メチルアダマンタン - 2 - イルエステル、(メタ)アクリル酸 2 - エチルアダマンタン - 2 - イルエステル、(メタ)アクリル酸 2 - n - プロピルアダマンタン - 2 - イルエステル、(メタ)アクリル酸 2 - イソプロピルアダマンタン - 2 - イルエステル、(メタ)アクリル酸 1 - (アダマンタン - 1 - イル) - 1 - メチルエチルエステルが挙げられる。

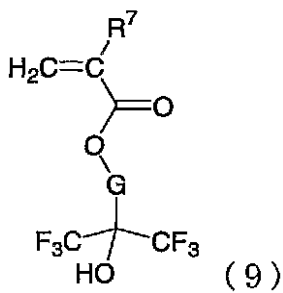
式(6)で表されるビニルモノマーとともに、下記式(7)~式(13)で表されるビニルモノマーも挙げることができる。



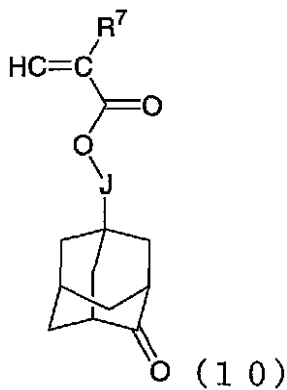
10



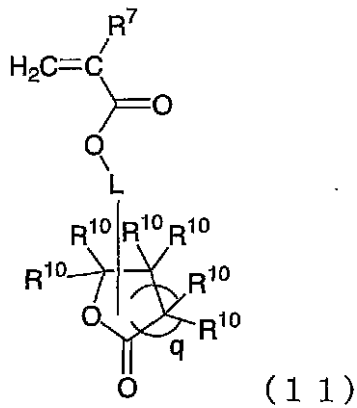
20



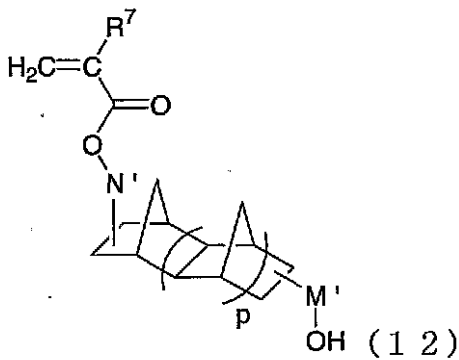
30



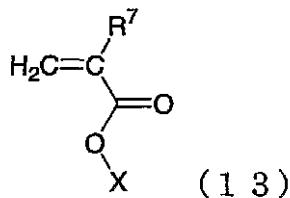
40



10



20



上記式(7)~(13)において、 R^7 は式(6)における R^7 と同一である。

30

式(7)において、Aは単結合もしくは炭素数1~6の置換基を有していてもよい直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基、モノまたはジアルキレングリコール基、アルキレンエステル基を表す。炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、シクロヘキシレン基を例示できる。Bは単結合もしくは炭素数1~3の置換基を有していてもよいアルキレン基、アルキルオキシ基、酸素原子を表す。

式(8)において、Eは単結合もしくは炭素数1~3の2価のアルキレン基を表し、 R^9 は相互に独立に水酸基、シアノ基、カルボキシル基、 $-COOR^c$ 、または $-Y-R^d$ を表し、 R^c は水素原子あるいは炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、または炭素数3~20の脂環式のアルキル基、Yは相互に独立に単結合もしくは炭素数1~3の2価のアルキレン基を表し、 R^d は相互に独立に水素原子、水酸基、シアノ基、または $-COOR^e$ 基を表す。ただし、少なくとも1つの R^9 が水素原子ではない。EおよびYとしては、単結合、メチレン基、エチレン基、プロピレン基が挙げられる。

40

また、 $-COOR^e$ 基における R^e としては、水素原子あるいは炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、または炭素数3~20の脂環式のアルキル基を表す。炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基を例示できる。炭素数3~20の脂環式のアルキル基としては、 $-C_nH_{2n-1}$ (*n*は3~20の整数)で表されるシクロアルキル基、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロ

50

オクチル基等が、また、多環型脂環式アルキル基、例えばビシクロ[2.2.1]ヘプチル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシル基、テトラシクロ[6.2.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカニル基、アダマンチル基等、または、直鎖状、分岐状または環状のアルキル基の1種以上あるいは1個以上でシクロアルキル基または多環型脂環式アルキル基の一部を置換した基等が挙げられる。

式(9)において、Gは単結合、炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基または炭素数4~20の脂環式炭化水素基、アルキレングリコール基、アルキレンエステル基を表す。炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。

10

式(10)において、Jは単結合、炭素数1~20の置換基を有していてもよい直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基、アルキレングリコール基、アルキレンエステル基を表す。

式(11)において、Lは単結合、炭素数1~20の置換基を有していてもよい直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基、アルキレングリコール基、アルキレンエステル基を表し、R¹⁰は水素原子、炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシアルキル基、炭素数3~20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成したものを表す。qは1または2である。

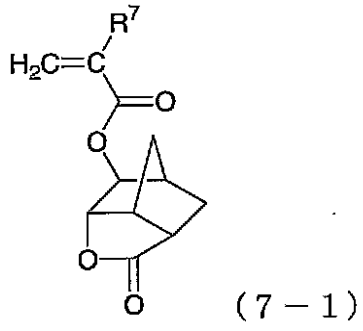
式(12)において、N'、M'はそれぞれ独立して単結合、炭素数1~20の置換基を有していてもよい直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基、アルキレングリコール基、アルキレンエステル基を表す。直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。pは0または1である。

20

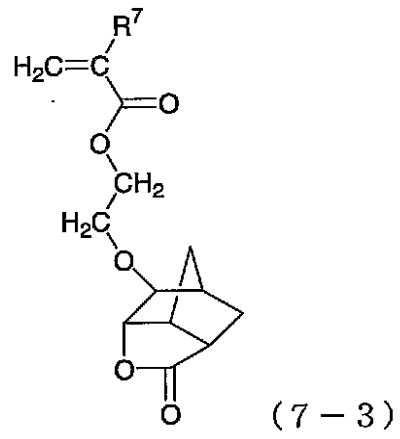
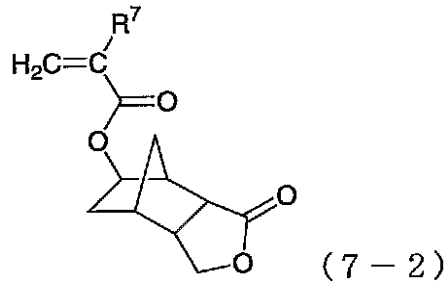
式(13)において、Xは炭素数7~20の極性基を含まない炭素および水素のみからなる多環型脂環式炭化水素基を表す。このような多環型脂環式炭化水素基としては、例えば、ビシクロ[2.2.1]ヘプタン、ビシクロ[2.2.2]オクタン、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,6}.1^{7,10}]ドデカン、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]デカン等のシクロアルカン類に由来する脂環族環からなる炭化水素基が挙げられる。また、これらの脂環族環は、置換基を有していてもよく、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基等の炭素数1~4の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基の1種以上あるいは1個以上で置換されたもの等が挙げられる。

30

式(7)で表されるビニルモノマーとしては、下記式(7-1)~(7-7)で表されるビニルモノマーが挙げられる。

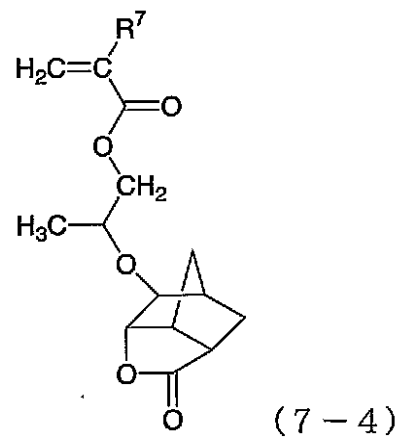


10

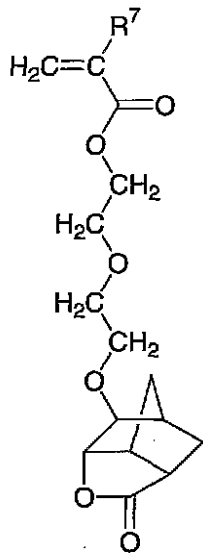


20

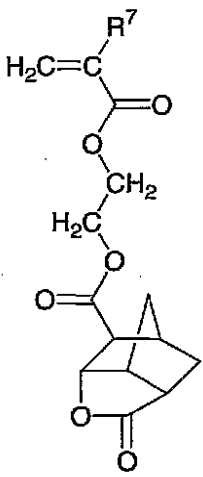
30



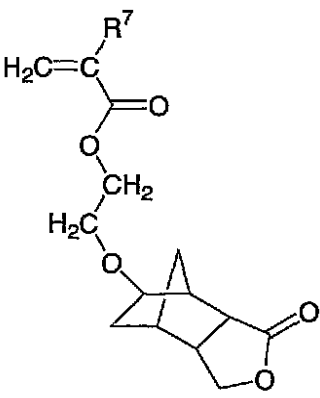
40



10



20



30

40

ここで R^7 は水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、ヒドロキシメチル基のいずれかであり、またノルボルナンの橋頭にあたる7位が、上記メチレン基に代わり酸素原子になったものも好ましいビニルモノマーとして挙げられる。

式(8)で表されるビニルモノマー中で好ましいビニルモノマーを以下に挙げる。

(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシアダマンタンエステル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸3,5-ジヒドロキシアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-5-シアノアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-5-カルボキシルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロ

50

ルボキシル - 7 - メチルアダマンタン - 1 - イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸 3 - ヒドロキシメチル - 5 - メトキシカルボニル - 7 - メチルアダマンタン - 1 - イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸 3 - シアノ - 5 - メチルアダマンタン - 1 - イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸 3, 5 - ジシアノ - 7 - メチルアダマンタン - 1 - イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸 3 - シアノ - 5 - カルボキシル - 7 - メチルアダマンタン - 1 - イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸 3 - シアノ - 5 - メトキシカルボニル - 7 - メチルアダマンタン - 1 - イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸 3 - カルボキシル - 5 - メチルアダマンタン - 1 - イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸 3, 5 - ジカルボキシル - 7 - メチルアダマンタン - 1 - イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸 3 - カルボキシル - 5 - メトキシカルボニル - 7 - メチルアダマンタン - 1 - イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸 3 - メトキシカルボニル - 5 - メチルアダマンタン - 1 - イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸 3, 5 - ジメトキシカルボニル - 7 - メチルアダマンタン - 1 - イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸 3 - ヒドロキシ - 5, 7 - ジメチルアダマンタン - 1 - イルエステル、(メタ)アクリル酸 3 - ヒドロキシメチル - 5, 7 - ジメチルアダマンタン - 1 - イルエステル、(メタ)アクリル酸 3 - シアノ - 5, 7 - ジメチルアダマンタン - 1 - イルエステル、(メタ)アクリル酸 3 - カルボキシル - 5, 7 - ジメチルアダマンタン - 1 - イルエステル、(メタ)アクリル酸 3 - メトキシカルボニル - 5, 7 - ジメチルアダマンタン - 1 - イルエステル、(メタ)アクリル酸 3 - ヒドロキシ - 5, 7 - ジメチルアダマンタン - 1 - イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸 3 - ヒドロキシメチル - 5, 7 - ジメチルアダマンタン - 1 - イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸 3 - シアノ - 5, 7 - ジメチルアダマンタン - 1 - イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸 3 - カルボキシル - 5, 7 - ジメチルアダマンタン - 1 - イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸 3 - メトキシカルボニル - 5, 7 - ジメチルアダマンタン - 1 - イルメチルエステル等が挙げられる。

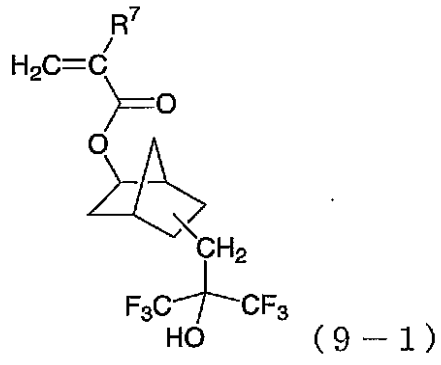
10

20

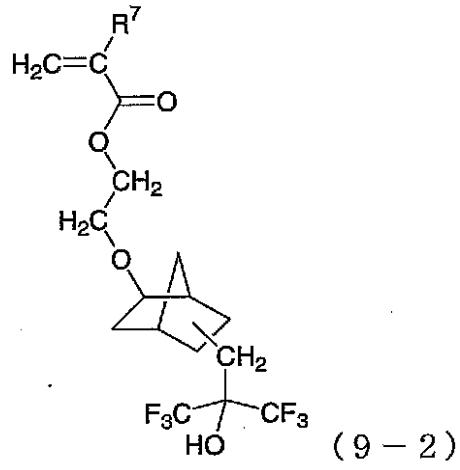
式(8)で表されるビニルモノマー中で、特に好適なビニルモノマーとしては、(メタ)アクリル酸 3 - ヒドロキシアダマンタン - 1 - イルエステル、(メタ)アクリル酸 3 - ヒドロキシアダマンタン - 1 - イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸 3, 5 - ジヒドロキシアダマンタン - 1 - イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸 3 - シアノアダマンタン - 1 - イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸 3 - カルボキシルアダマンタン - 1 - イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸 3 - ヒドロキシ - 5 - メチルアダマンタン - 1 - イルエステル、(メタ)アクリル酸 3, 5 - ジヒドロキシ - 7 - メチルアダマンタン - 1 - イルエステル、(メタ)アクリル酸 3 - ヒドロキシ - 5, 7 - ジメチルアダマンタン - 1 - イルエステル、(メタ)アクリル酸 3 - カルボキシル - 5, 7 - ジメチルアダマンタン - 1 - イルエステル、(メタ)アクリル酸 3 - ヒドロキシ - 5, 7 - ジメチルアダマンタン - 1 - イルメチルエステル、等が挙げられる。

30

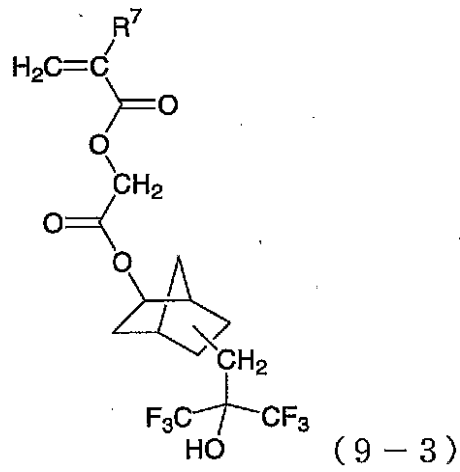
式(9)で表されるビニルモノマー中で、特に好適なビニルモノマーとしては、下記式(9-1)~式(9-8)で表されるビニルモノマーが挙げられる。



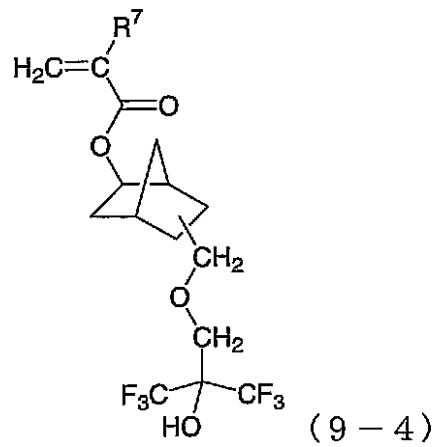
10



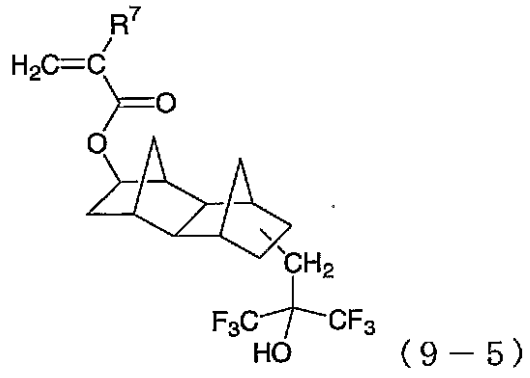
20



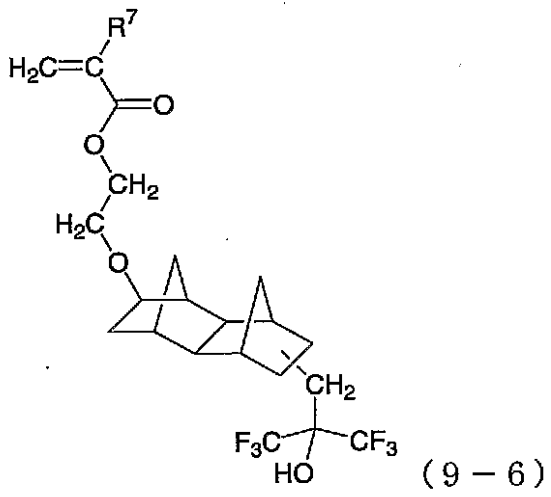
30



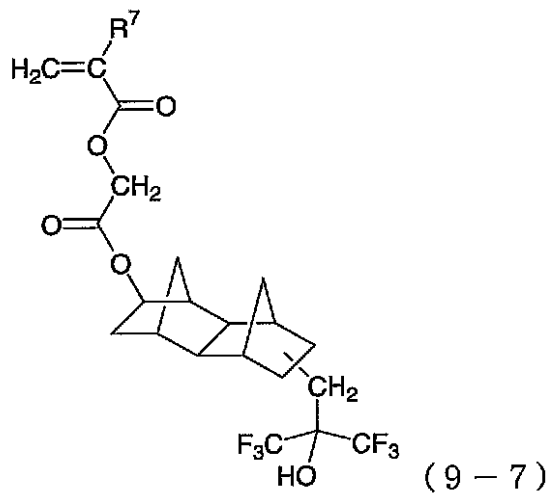
40



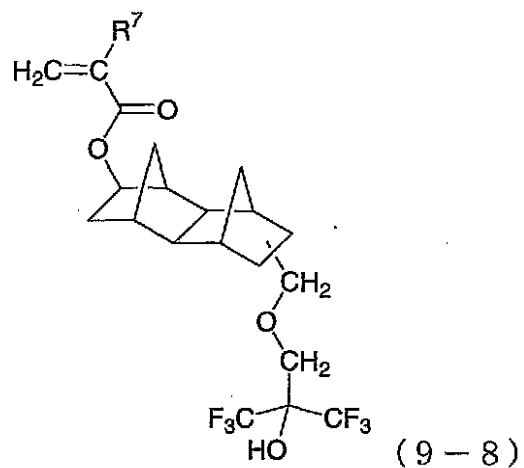
10



20



30

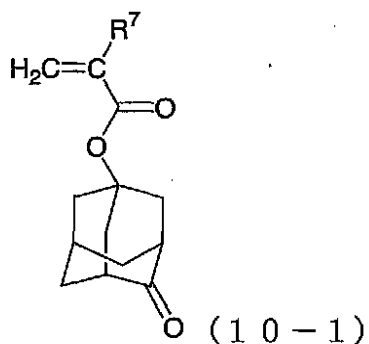


10

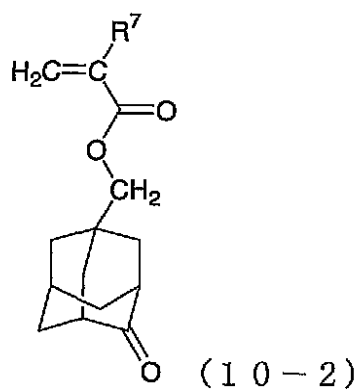
上式において、 R^7 は水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基またはヒドロキシメチル基のいずれかであり、またノルボルナンの橋頭にあたる7位が、上記メチレン基に代わり酸素原子になったものも好ましいビニルモノマーとして挙げられる。

式(10)で表されるビニルモノマー中で、特に好適なビニルモノマーとしては、下記式(10-1)~式(10-4)で表されるビニルモノマーが挙げられる。

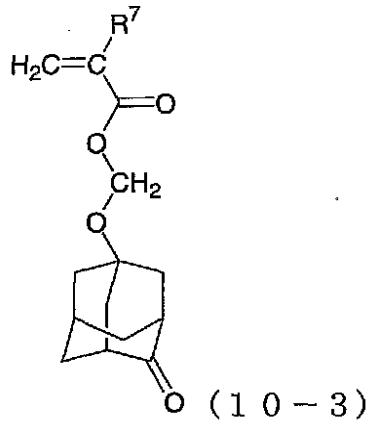
20



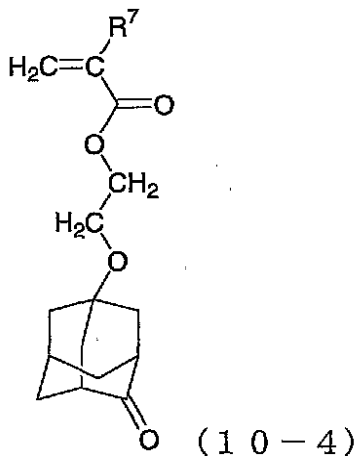
30



40



10

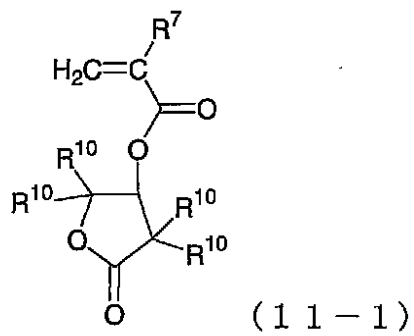


20

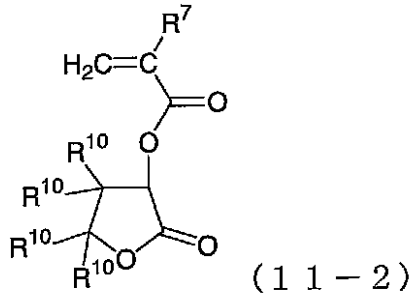
上式において、 R^7 は水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基またはヒドロキシメチル基のいずれかである。

式(11)で表されるビニルモノマー中で、特に好適なビニルモノマーとしては、下記式(11-1)~式(11-15)で表されるビニルモノマーが挙げられる。

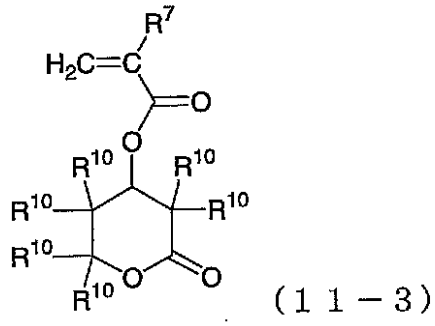
30



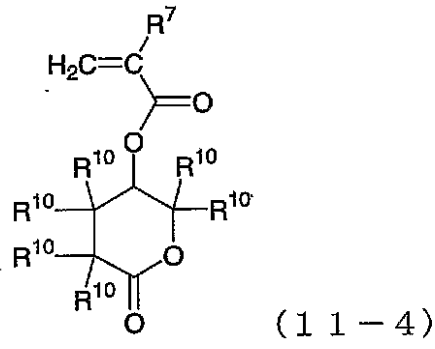
40



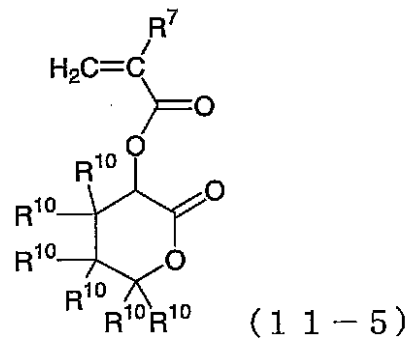
10

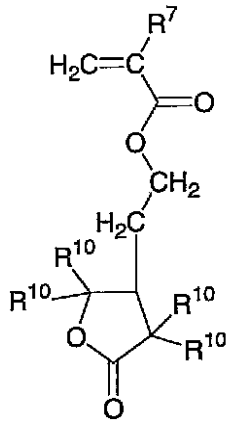


20

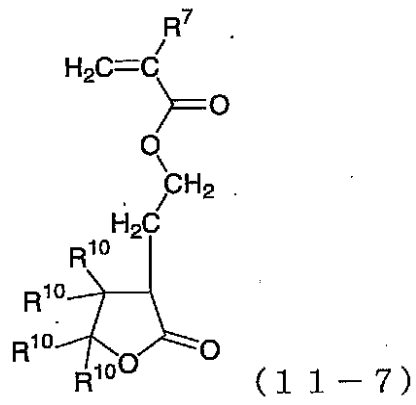


30

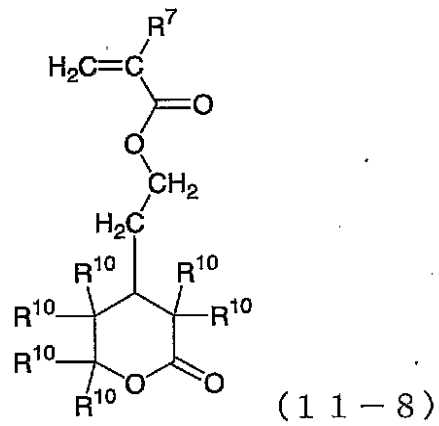




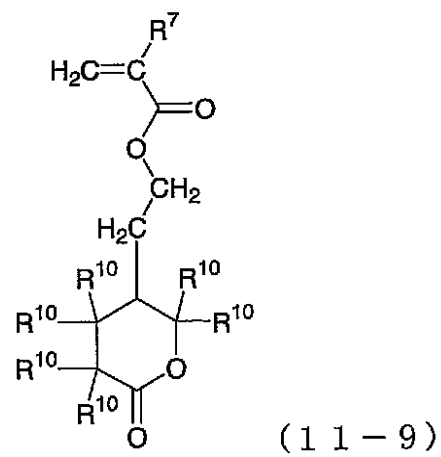
10



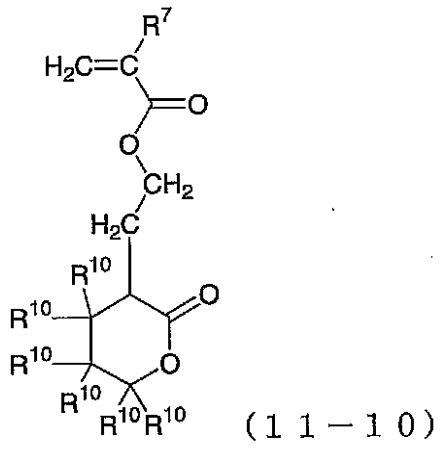
20



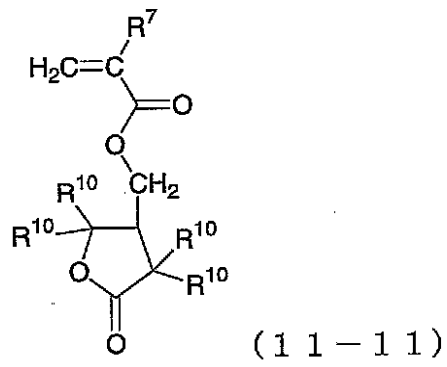
30



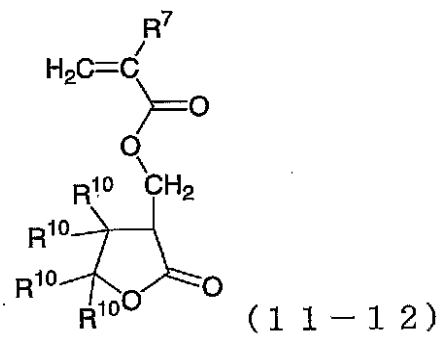
40



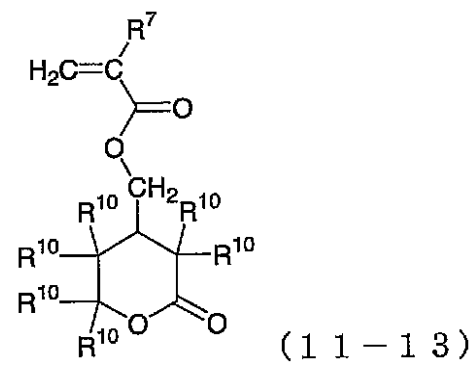
10



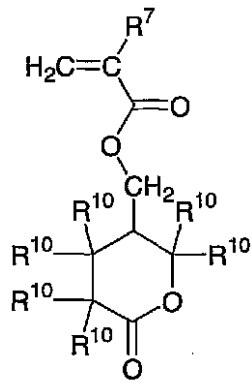
20



30

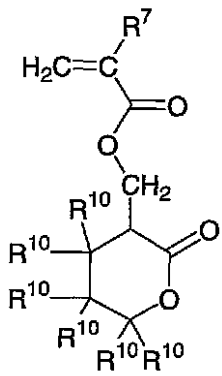


40



(11-14)

10



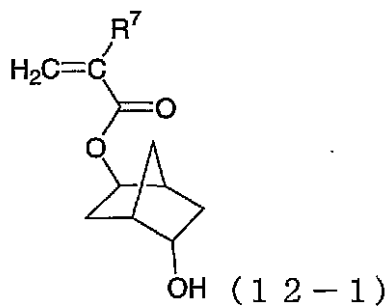
(11-15)

20

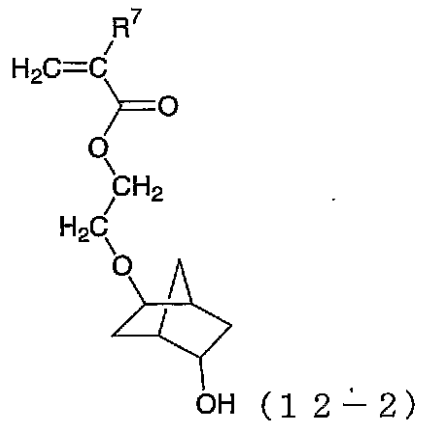
上式において、R¹⁰の好ましい具体例としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基等が挙げられる。

式(12)で表されるビニルモノマー中で、特に好適なビニルモノマーとしては、下記式(12-1)~式(12-12)で表されるビニルモノマーが挙げられる。

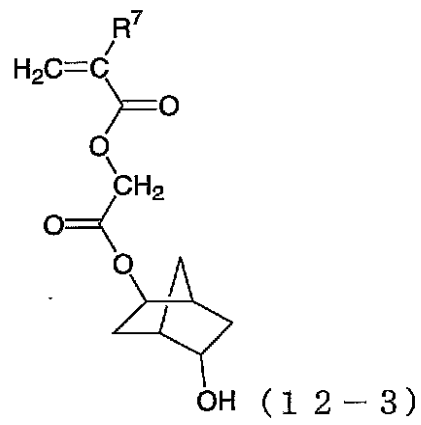
30



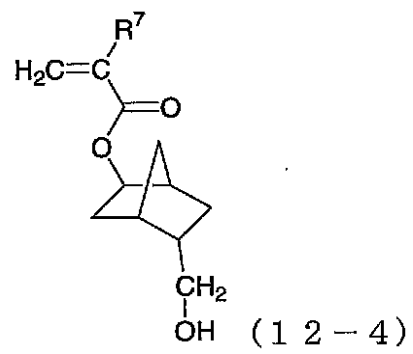
(12-1)



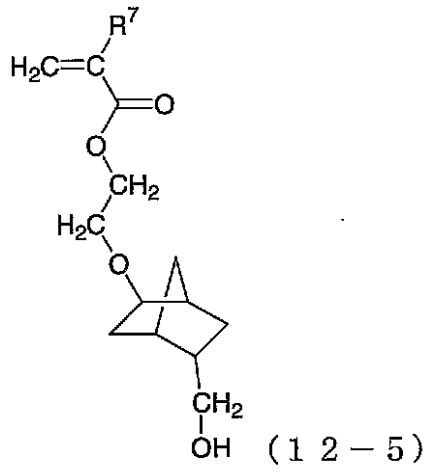
10



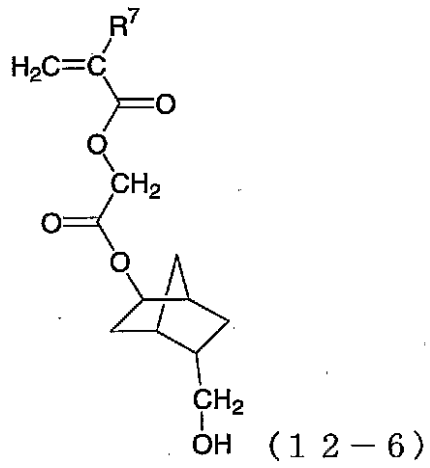
20



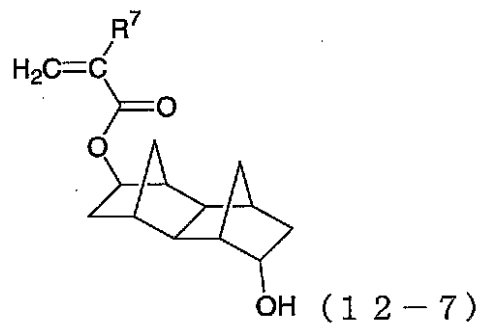
30



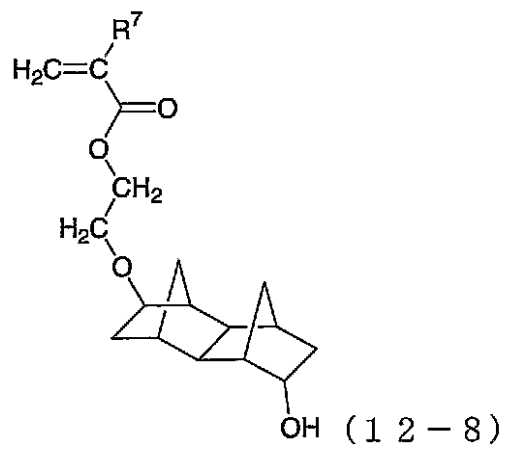
10



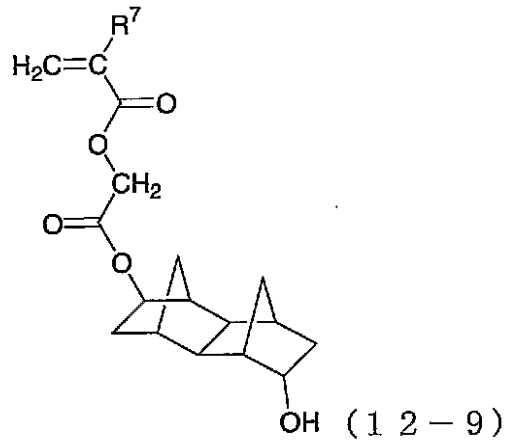
20



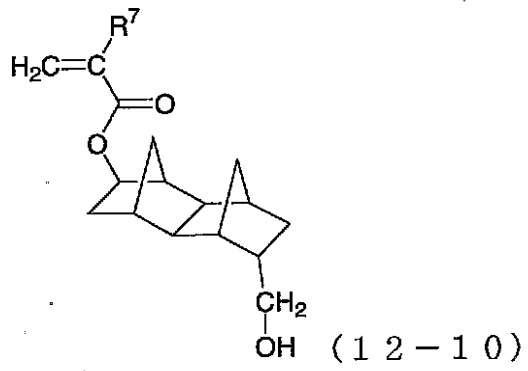
30



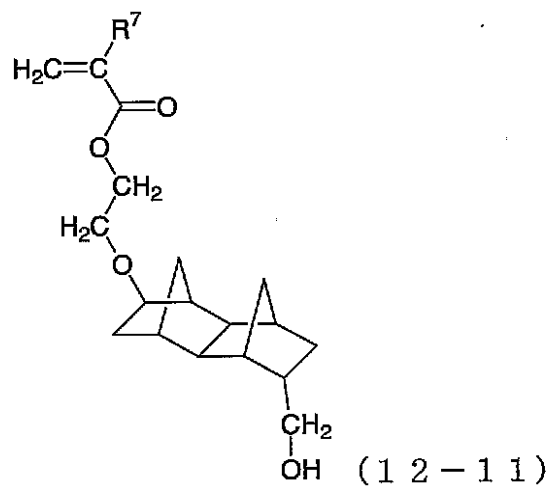
40



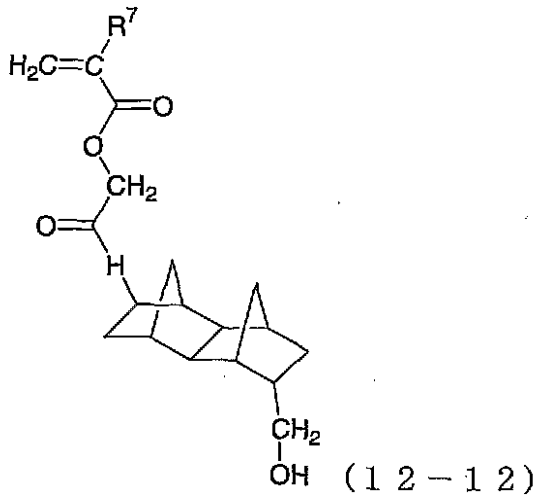
10



20

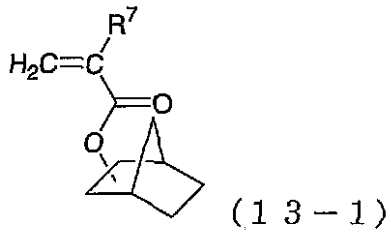


30

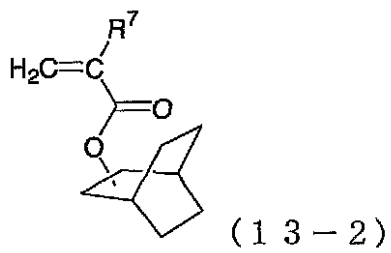


10

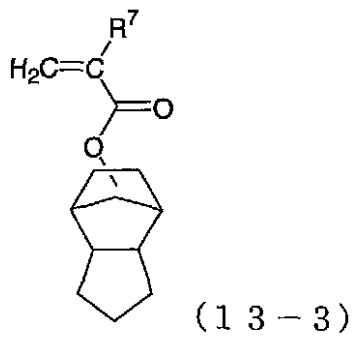
式(13)で表されるビニルモノマー中で、特に好適なビニルモノマーとしては、下記式(13-1)~式(13-12)で表されるビニルモノマーが挙げられる。またこれらは単独でも、2種以上を混合して用いることができる。



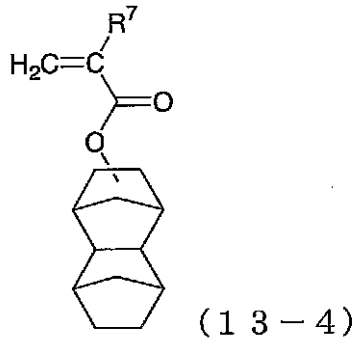
20



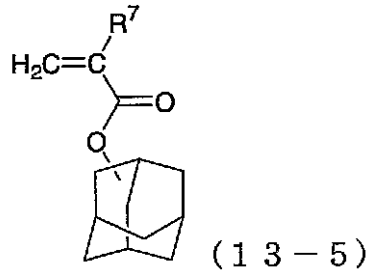
30



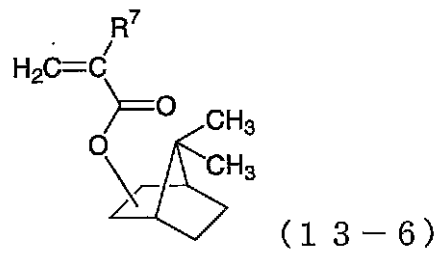
40



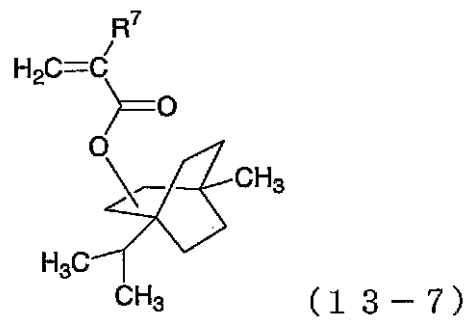
10



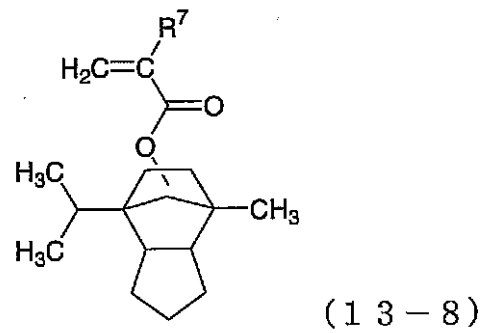
20

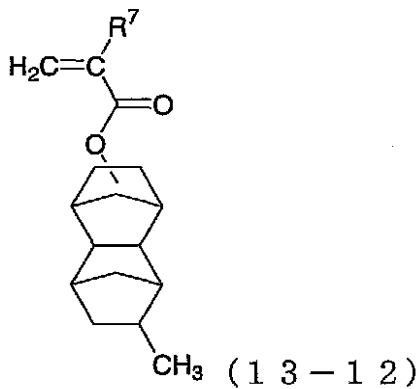
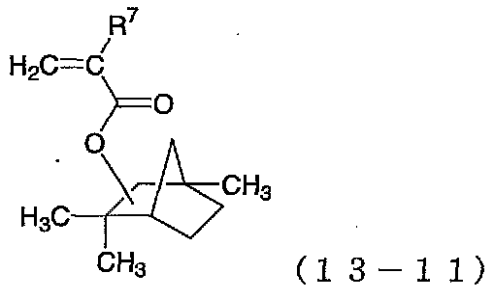
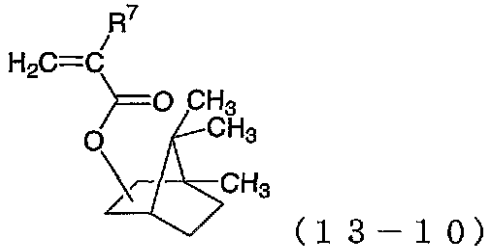
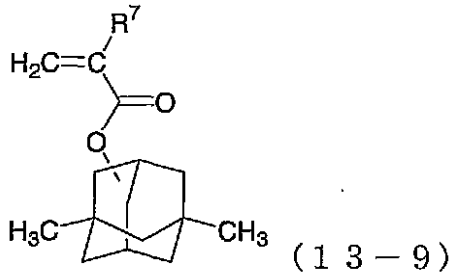


30



40





10

20

30

40

50

上記で挙げたビニルモノマーの他にさらに下記のビニルモノマーを含むことができる。
 他のビニルモノマーとしては、例えば(メタ)アクリル酸ヒドロキシメチルエステル、
 1-(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシメチルエステル、(メタ)アクリル酸、(メタ)
)アクリル酸-5(6)-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イルエステル
 、(メタ)アクリル酸-9(10)-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.
 0^{2,7}]ドデカ-4-イル、(メタ)アクリル酸カルボキシメチルエステル、(メタ)
)アクリル酸-2-カルボキシエチルエステル、(メタ)アクリル酸-3-カルボキシ
 アダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸-5(6)-カルボキシビシクロ
 [2.2.1]ヘプト-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸-9(10)-カルボキ
 シテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-イルエステル、(メタ)
)アクリル酸シアノメチルエステル、1-(メタ)アクリル酸-2-シアノエチルエス
 テル、(メタ)アクリル酸-3-シアノアダマンタン-1-イル、(メタ)アクリル酸-5
 (6)-シアノビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸
 -9(10)-シアノテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-イ
 ルエステル、(メタ)アクリル酸メチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル、

(メタ)アクリル酸アダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸-7,7-ジメチルビスクロ[2.2.1]ヘプタ-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-8-イルエステル、(メタ)アクリル酸-7-オキソ-6-オキサビスクロ[3.2.1]オクタ-4-イルエステル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシカルボニル-7-オキソ-6-オキサビスクロ[3.2.1]オクタ-4-イルエステル、(メタ)アクリル酸-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イルエステル、(メタ)アクリル酸-4-メチル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イルエステル、(メタ)アクリル酸-5-オキソテトラヒドロフラン-3-イルエステル、(メタ)アクリル酸-2,2-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-3-イルエステル、(メタ)アクリル酸-4,4-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-3-イルエステル、(メタ)アクリル酸-2-オキソテトラヒドロフラン-3-イルエステル、(メタ)アクリル酸-4,4-ジメチル-2-オキソテトラヒドロフラン-3-イルエステル、(メタ)アクリル酸-5,5-ジメチル-2-オキソテトラヒドロフラン-3-イルエステル、(メタ)アクリル酸-5-オキソテトラヒドロフラン-2-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸-3,3-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-2-イルメチルエステル、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド等；メチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,2-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,3-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカニルジメチロールジ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

式(6)~式(13)で表されるビニルモノマーの少なくとも一つ以上を、本発明の式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤を用いて重合することにより、短時間且つ高収率で、精密な分子量及び分子量分布($PD = Mw / Mn$)に制御された酸解離性基含有樹脂を製造することができる。

本発明のリビングラジカルポリマーの製造方法は、具体的には次の通りである。

不活性ガスで置換した容器で、ビニルモノマーと式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤、必要に応じて、アゾ系重合開始剤を混合する。次に、上記混合物を攪拌する。反応温度、反応時間は、適宜調節すればよいが、通常、20~150 で、1分~100時間攪拌する。好ましくは、40~100 で、0.1~30時間攪拌するのが良い。この時、圧力は、通常、常圧で行われるが、加圧或いは減圧しても構わない。この時、不活性ガスとしては、窒素、アルゴン、ヘリウム等を挙げることができる。好ましくは、アルゴン、窒素が良い。特に好ましくは、窒素が良い。

ビニルモノマーと式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤の使用量としては、得られるリビングラジカルポリマーの分子量或いは分子量分布により適宜調節すればよいが、通常、式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤1molに対して、ビニルモノマーを5~10,000mol、好ましくは50~5,000molとするのが良い。

式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤とアゾ系重合開始剤を併用する場合、その使用量としては、通常、式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤1molに対して、アゾ系重合開始剤0.01~100mol、好ましくは0.1~10mol、特に好ましくは0.1~5mol、ビニルモノマーを5~10,000mol、好ましくは50~5,000molとするのが良い。

反応は、通常、無溶媒で行うが、ラジカル重合で一般に使用される有機溶媒或いは水性溶媒を使用しても構わない。使用できる有機溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、アセトン、2-ブタノン(メチルエチルケトン)、ジオキサン、ヘキサフルオロイソプロパオール、クロロホルム、四塩化炭素、テトラヒドロフラン(THF)、酢酸エチル、トリフルオロメチルベンゼン等が挙げられる。また、水性溶媒としては、例えば、水、メタノー

ル、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、1-メトキシ-2-プロパノール、ジアセトンアルコール等が挙げられる。溶媒の使用量としては適宜調節すればよいが、例えば、ビニルモノマー1gに対して、溶媒を0.01~50ml、好ましくは、0.05~10mlが、特に好ましくは、0.1~1mlが良い。

次に、上記混合物を攪拌する。反応温度、反応時間は、得られるリビングラジカルポリマーの分子量或いは分子量分布により適宜調節すればよいが、通常、20~150で、1分~100時間攪拌する。好ましくは、40~100で、0.1~30時間攪拌するのが良い。更に好ましくは、40~80で、0.1~15時間攪拌するのが良い。このように低い重合温度及び短い重合時間であっても高い収率と精密なPDを得ることができるのが、本発明の特徴である。この時、圧力は、通常、常圧で行われるが、加圧或いは減圧しても構わない。

反応終了後、常法により使用溶媒や残存モノマーを減圧下除去して目的ポリマーを取り出したり、目的ポリマー不溶溶媒を使用して再沈澱処理により目的物を単離する。反応処理については、目的物に支障がなければどのような処理方法でも行う事ができる。

本発明ではエマルジョン重合法を用いることもできる。界面活性剤を使用し、主にミセル中で重合する。必要に応じてポリビニルアルコール類等の水溶性高分子などの分散剤を用いても良い。これらの界面活性剤は1種類、又は2種類以上で組み合わせ使用することができる。かかる界面活性剤の使用量は、全モノマー100重量部に対して、0.3~50重量部であることが好ましく、より好ましくは0.5~50重量部である。又、水の使用量は、全モノマー100重量部に対して、50~2000重量部であることが好ましく、より好ましくは70~1500重量部である。重合温度は特に限定されないが、0~100の範囲で行うことが好ましく、より好ましくは40~90である。反応時間は、反応温度または用いるモノマー組成物の組成、界面活性剤や重合開始剤の種類等に応じ、重合反応が完結するように適宜設定すればよい。好ましくは24時間以内である。

また、本発明では懸濁重合法を用いることができる。分散剤を使用し、主にミセルを介さないで重合する。必要に応じてこれらの分散剤と共に、塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マンガン等の分散助剤を併用してもよい。かかる水分散安定剤の使用量は、全モノマー100重量部に対して、0.01~30重量部であることが好ましく、より好ましくは0.05~10重量部、特に好ましくは0.1~5重量部である。又、水の使用量は、全モノマー100重量部に対して、50~2000重量部であることが好ましく、より好ましくは70~1500重量部である。重合温度は特に限定されないが、0~100の範囲で行うことが好ましく、より好ましくは40~90である。反応時間は、反応温度または用いるモノマー組成物の組成、水分散安定剤や重合開始剤の種類等に応じ、重合反応が完結するように適宜設定すればよい。好ましくは24時間以内である。

さらに、本発明ではミニエマルジョン重合法を用いることができる。界面活性剤及び共界面活性剤を使用し、ホモジナイザーや超音波装置を用いてモノマーを強制分散した後、主にミセルを介さないで重合する。かかる界面活性剤や共界面活性剤の使用量は、全モノマーに対して、0.3~50重量部、特に好ましくは0.5~50部である。超音波照射時間は、0.1~10分、特に好ましくは0.2~5分である。

また、本発明では、式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤、必要に応じて、アゾ系重合開始剤の混合物に、さらにジテルリド化合物、ジスチピン化合物およびジビスムチン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物を混合し、ビニルモノマーを重合することができる。詳しくは、式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤および、ジテルリド化合物、ジスチピン化合物およびジビスムチン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物の混合物により、ビニルモノマーを重合することによりリビングラジカルポリマーを製造する方法、式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤、アゾ系重合開始剤および、ジテルリド化合物、ジスチピン化合物およびジビスムチン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物の混合物により、ビニルモノマーを重合することによりリビングラ

10

20

30

40

50

ジカルポリマーを製造する方法が挙げられる。

本発明で使用されるジテルリド化合物は、公知のジテルリド化合物、一般的な製造方法等により製造されたものを使用することができる。製造方法としては、例えば、W O 2 0 0 4 - 0 1 4 9 6 2、W O 2 0 0 4 - 0 9 6 8 7 0 に記載の製造方法を挙げることができる。

ジテルリド化合物としては、具体的には、ジメチルジテルリド、ジエチルジテルリド、ジ - n - プロピルジテルリド、ジイソプロピルジテルリド、ジシクロプロピルジテルリド、ジ - n - ブチルジテルリド、ジ - s e c - ブチルジテルリド、ジ - t e r t - ブチルジテルリド、ジシクロブチルジテルリド、ジフェニルジテルリド、ビス - (p - メトキシフェニル) ジテルリド、ビス - (p - アミノフェニル) ジテルリド、ビス - (p - ニトロフェニル) ジテルリド、ビス - (p - シアノフェニル) ジテルリド、ビス - (p - スルホンフェニル) ジテルリド、ジナフチルジテルリド、ジピリジルジテルリド等を挙げることができる。

10

本発明で使用されるジスチピン化合物は、公知のジスチピン化合物、一般的な製造方法等により製造されたものを使用することができる。製造方法としては、例えば、J . O r g a n o m e t . C h e m . 1 9 7 3 年 第 5 1 卷 2 2 3 ページ ; O r g a n o m e t a l l i c s . 1 9 8 2 年 第 1 卷 1 4 0 8 ページ ; O r g a n o m e t a l l i c s . 1 9 8 3 年 第 2 卷 1 8 5 9 ページ に記載の製造方法を挙げることができる。

ジスチピン化合物としては、具体的には、テトラメチルジスチピン、テトラエチルジスチピン、テトライソプロピルジスチピン、テトラブチルジスチピン、テトラビニルジスチピン、テトライソプロペニルジスチピン、テトライソブテニルジスチピン、テトラフェニルジスチピン、テトラキス (トリメチルシリル) ジスチピン、1, 1' - ビスチボラン、テトラメチルジスチボリル等を挙げることができる。

20

本発明で使用されるジビスムチン化合物は、公知のジビスムチン化合物、一般的な製造方法等により製造されたものを使用することができる。製造方法としては、例えば、C h e m . Z . 1 9 7 7 年 第 1 0 1 卷 3 9 9 ページ ; J . O r g a n o m e t . C h e m . 1 9 8 0 年 第 1 8 6 卷 C 5 ページ に記載の製造方法を挙げることができる。

ジビスムチン化合物としては、具体的には、テトラメチルジビスムチン、テトラエチルジビスムチン、テトラプロピルジビスムチン、テトライソプロピルジビスムチン、テトラブチルジビスムチン、テトライソプロペニルジビスムチン、テトライソブテニルジビスムチン、テトラフェニルジビスムチン、テトラキス (トリメチルシリル) ジビスムチン、1, 1, 2, 2 - テトラキス (ビス (トリメチルシリル) メチル) ジビスムチン、1, 1' - ビビスモラン等を挙げることができる。

30

式 (2) で表されるリビングラジカル重合開始剤、必要に応じて、アゾ系重合開始剤の混合物に、さらにジテルリド化合物、ジスチピン化合物およびジビスムチン化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物を混合し、ビニルモノマーを重合し、リビングラジカルポリマーを製造する場合、上記リビングラジカルポリマーの製造方法と同様に行うことができる。すなわち、不活性ガスで置換した容器で、ビニルモノマーと式 (2) で表されるリビングラジカル重合開始剤、必要に応じて、アゾ系重合開始剤の混合物に、さらにジテルリド化合物、ジスチピン化合物およびジビスムチン化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物を混合する以外は、上記リビングラジカルポリマーの製造方法と同様である。

40

式 (2) で表されるリビングラジカル重合開始剤とジテルリド化合物、ジスチピン化合物およびジビスムチン化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物の使用量としては、通常、式 (2) で表されるリビングラジカル重合開始剤 1 m o l に対して、ジテルリド化合物、ジスチピン化合物およびジビスムチン化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物を 0 . 1 ~ 1 0 0 m o l、好ましくは、0 . 1 ~ 1 0 m o l、特に好ましくは、0 . 1 ~ 5 m o l とするのが良い。

本発明のリビングラジカル重合開始剤は、優れた分子量制御及び分子量分布制御を非常に温和な条件下で行うことができる。特に、アゾ系重合開始剤と併用した場合、反応時間に関しては、従来のリビングラジカル重合に比べて、短縮することができる。

50

本発明のリビングラジカルポリマーの製造方法では、ビニルモノマーを複数使用することができる。例えば、2種以上のビニルモノマーを同時に反応させるとランダム共重合体を得ることができる。該ランダム共重合体は、モノマーの種類に関係なく、反応させるモノマーの比率（モル比）通りのポリマーを得ることができる。ビニルモノマーAとビニルモノマーBを同時に反応させランダム共重合体を得るとほぼ原料比（モル比）通りのものを得ることができる。また、2種のビニルモノマーを順次反応させるとブロック共重合体を得ることができる。該ブロック共重合体は、モノマーの種類に関係なく、反応させるモノマーの順番によるポリマーを得ることができる。ビニルモノマーAとビニルモノマーBを用いてブロック共重合体を得る場合、反応させる順番によりA-Bのもの、B-Aのものを得ることができる。

10

本発明で得られるリビングラジカルポリマーの分子量は、反応時間及び有機アンチモン化合物の量により調整可能であるが、数平均分子量500~1,000,000のリビングラジカルポリマーを得ることができる。特に数平均分子量1,000~50,000のリビングラジカルポリマーを得るのに好適である。

本発明で得られるリビングラジカルポリマーの分子量分布（ $PD = M_w / M_n$ ）は、1.05~1.50の間で制御される。更に、分子量分布1.05~1.30、更には1.10~1.20、特に1.09~1.20、1.09~1.17、1.09~1.12のより狭いリビングラジカルポリマーを得ることもできる。

本発明で得られるリビングラジカルポリマーの成長末端は、反応性の高い有機スチバニル基であることが確認されている。従って、有機アンチモン化合物をリビングラジカル重合に用いることにより従来のリビングラジカル重合で得られるリビングラジカルポリマーよりも末端基を他の官能基へ変換することが容易である。また、ジテルリド化合物、ジスチピン化合物およびジピスムチン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物を使用した場合、成長末端は、有機テラニル基、有機スチバニル基、有機ピスムタニル基である。

20

これらにより、本発明で得られるリビングラジカルポリマーは、マクロリビングラジカル重合開始剤（マクロイニシエーター）として用いることができる。

即ち、本発明のマクロリビングラジカル重合開始剤を用いて、例えばメタクリル酸メチル-スチレン等のA-Bジブロック共重合体、スチレン-メタクリル酸メチルのB-Aジブロック共重合体、メタクリル酸メチル-スチレン-メタクリル酸メチル等のA-B-Aトリブロック共重合体、メタクリル酸メチル-スチレン-アクリル酸ブチル等のA-B-Cトリブロック共重合体を得ることができる。これは、本発明の式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤、必要に応じて、アゾ系重合開始剤を使用することにより、種々の異なったタイプのビニル系モノマーをコントロールできること、また、リビングラジカル重合開始剤により得られるリビングラジカルポリマーの成長末端に反応性の高いアンチモンが存在していることによるものである。

30

ブロック共重合体の製造方法としては、具体的には次の通りである。

A-Bジブロック共重合体の場合、例えば、メタクリル酸メチル-スチレン共重合体の場合は、上記のリビングラジカルポリマーの製造方法と同様に、まず、メタクリル酸メチルと式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤、必要に応じて、アゾ系重合開始剤並びにジテルリド化合物などを混合し、ポリメタクリル酸メチルを製造後、続いてスチレンを混合して、メタクリル酸メチル-スチレン共重合体を得る方法が挙げられる。

40

A-B-Aトリブロック共重合体やA-B-Cトリブロック共重合体の場合も、上記の方法でA-Bジブロック共重合体を製造した後、ビニルモノマー(A)或いはビニルモノマー(C)を混合し、A-B-Aトリブロック共重合体やA-B-Cトリブロック共重合体を得る方法が挙げられる。

本発明の上記ジブロック共重合体の製造においては、最初のモノマーの単独重合体の製造の時、及び引き続くジブロック共重合体の製造の時の一方又は両方において、式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤、必要に応じて、アゾ系重合開始剤並びにジテルリド化合物などを用いることができる。

また、本発明の上記トリブロック共重合体の製造においては、第1のモノマーの単独重

50

合体の製造の時、その次のジブロック共重合体の製造の時、更に引き続くトリブロック共重合体の製造の時の少なくとも1回以上、式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤、必要に応じて、アゾ系重合開始剤並びにジテルリド化合物などを用いることができる。

上記で、各ブロックを製造後、そのまま次のブロックの反応を開始しても良いし、一度反応を終了後、精製してから次のブロックの反応を開始しても良い。ブロック共重合体の単離は通常の方法により行うことができる。例えば、使用溶媒や残存モノマーを減圧下除去して目的ポリマーを取り出したり、目的ポリマー不溶溶媒を使用して再沈澱処理により目的物を単離することができる。

本発明のリビングラジカル重合開始剤を用いてビニルモノマーを重合し、リビングラジカルポリマーの成長末端を除去することにより酸解離性基含有樹脂を製造することができる。この樹脂は、分子量及び分子量分布($PD = Mw / Mn$)が精密に制御され、レジスト溶剤への溶解性に優れるため、今後更に微細化が進むと予想される半導体デバイスの製造に用いられるレジスト等に好適に使用することができる。

式(2)で表されるリビングラジカル重合開始剤を用いる場合、成長末端に金属原子が残存する。レジストとしての感度、解像度、プロセス安定性等のレジスト特性を向上させるため、この残存金属原子は、樹脂全体に対して25ppm以下であることが好ましい。

分子末端に残存する金属原子は重合体生成後、トリブチルスタナンやチオール化合物などの用いるラジカル還元方法や、さらに活性炭、シリカゲル、活性アルミナ、活性白土、モレキュラーシーブスおよび高分子吸着剤などで吸着する方法、イオン交換樹脂などで金属を吸着させる方法や、また、水洗や適切な溶媒を組み合わせることにより残金属化合物を除去する液々抽出法、特定の分子量以下のもののみを抽出除去する限外ろ過等の溶液状態での精製方法や、また、これらの方法を組み合わせることもできる。

本発明に係る酸解離性基含有樹脂の精製法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。金属等の不純物を除去する方法としては、ゼータ電位フィルターを用いて樹脂溶液中の金属を吸着させる方法や、有機酸やスルホン酸等の酸性水溶液で樹脂溶液を洗浄することで金属をキレート状態にして除去する方法等が挙げられる。また、残留単量体やオリゴマー成分を規定値以下に除去する方法としては、水洗や適切な溶媒を組み合わせることにより残留単量体やオリゴマー成分を除去する液々抽出法、特定の分子量以下のもののみを抽出除去する限外ろ過等の溶液状態での精製方法や、樹脂溶液を貧溶媒へ滴下することで樹脂を貧溶媒中に凝固させることにより残留単量体等を除去する再沈澱法や別した樹脂スラリーを貧溶媒で洗浄する等の固体状態での精製方法がある。また、これらの方法を組み合わせることもできる。

上記再沈澱法に用いられる貧溶媒としては、精製する樹脂の物性等に左右され一概には例示することはできない。適宜、貧溶媒は選定されるものである。

上記酸解離性基含有樹脂に、放射線の照射により酸を発生させる成分である感放射線性酸発生剤を組み合わせることにより感放射線性樹脂組成物が得られる。

この感放射線性樹脂組成物は、該酸解離性基含有樹脂を含むことにより、レジスト溶剤への溶解性に優れ、レジストとしての基本物性に優れ、今後さらに微細化が進むと予想される半導体デバイスの製造に極めて好適に使用することができる。

感放射線性酸発生剤として好ましいものとしては、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム-2-ピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム-2-(3-テトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]ドデカニル)-1,1-ジフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムN,N-ビス(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニル)イミデート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-シクロヘキ

10

20

30

40

50

タンスルホニル)イミデート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムカンファースルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウム-2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウム-2-(3-テトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]ドデカニル)-1,1-ジフルオロエタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウム-N,N-ビス(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニル)イミデート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムカンファースルホネート、N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(2-(3-テトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]ドデカニル)-1,1-ジフルオロエタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-(3-テトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]ドデカニル)-1,1-ジフルオロエタンスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、等が挙げられる。

本発明において、感放射線性酸発生剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

感放射線性酸発生剤の使用量は、レジストとしての感度および現像性を確保する観点から、酸解離性基含有樹脂100重量部に対して、通常、0.1~20重量部、好ましくは0.1~7重量部である。この場合、感放射線性酸発生剤の使用量が0.1重量部未満では、感度および現像性が低下する傾向があり、一方20重量部をこえると、放射線に対する透明性が低下して、矩形のレジストパターンを得られ難くなる傾向がある。

【発明を実施するための最良の形態】

以下に参考例、実施例、試験例を挙げ、本発明を具体的に説明するが、何らこれに限定されるものではない。

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが何らこれらに限定されるものではない。また、実施例及び比較例において、各種物性測定は以下の方法で行った。

有機アンチモン化合物及びリピングラジカルポリマーの同定

有機アンチモン化合物、¹H-NMR及びMSの測定結果から同定した。また、リピングラジカルポリマーの分子量及び分子量分布は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)を用いて求めた。使用した測定機は以下の通りである。

¹H-NMR: Varian Gemini 2000 (300 MHz for ¹H)、JEOL JNM-A400 (400 MHz for ¹H)

¹³C-NMR: Varian Gemini 2000、JEOL JNM-A400 MS(HRMS): JEOL JMS-300

10

20

30

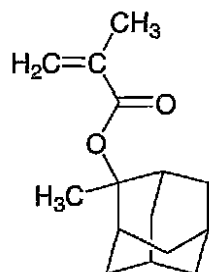
40

50

分子量及び分子量分布：液体クロマトグラフ Shimadzu LC-10（カラム：Shodex K-804L + K-805L、ポリスチレンスタンダード：TOSOH TSK Standard、ポリメタクリル酸メチルスタンダード：Shodex Standard M-75）

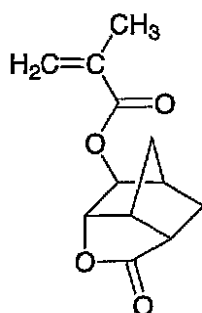
また、実施例 85 および実施例 86 で使用したアダマンタン系モノマー MADM およびノルボルネン系モノマー NBLM は、下記の構造式を示す。

アダマンタン系モノマー MADM



10

ノルボルネン系モノマー NBLM



20

合成例 1 トリメチルスチバニルジプロマイドの合成

ジエチルエーテル 900 ml にマグネシウム 37.7 g (1.55 mol) とヨウ化メチル 235.4 g (1.65 mol) を仕込み、ヨウ化メチルマグネシウム溶液を調製する。三塩化アンチモン 114 g (0.5 mol) を THF 100 ml に溶解した液を 0 で、ゆっくり滴下する (40 分間)。その後 1.5 時間室温で撹拌した。副製した塩を濾別し溶媒を濃縮後、減圧下 (20 - 30、200 - 300 mmHg) で蒸留した。得られ液に撹拌しながら、臭素を加えた (臭素による着色が見られるまで)。得られた沈殿物を冷却したエーテルで数回洗浄後、室温で減圧乾燥することで白色固体 115.6 g (収率 71%) を得た。

30

$^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ により目的物であることを確認した。

IR (KBr) 3007, 1792, 1720, 1394, 874, 669, 569

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 2.64 (s, 9H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3); 26.57

40

合成例 2 ジメチルスチバニルプロマイドの合成

トリメチルスチバニルジプロマイド 16.3 g (50 mmol) を減圧下 (50 mmHg) で 180 に加熱する。その後蒸留することで、黄色油状物のジメチルスチバニルプロマイド 9.27 g (収率 90.0%) を得た。

IR (neat) 2995, 2912, 1400, 1202, 1020, 843, 768, 517

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 1.58 (s, 6H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) 8.61

HRMS (EI) m/z: Calcd for $\text{C}_2\text{H}_6\text{BrSb}(\text{M})^+$, 229.8691; Found 229.8663.

50

合成例 3 (ジメチルジテルリド)

金属テルル〔Aldrich製、商品名：Tellurium(-40 mesh)〕3.19 g (25 mmol)をTHF 25 mlに懸濁させ、メチルリチウム(関東化学株式会社製、ジエチルエーテル溶液) 25 ml (28.5 mmol)を0 でゆっくり加えた(10分間)。この反応溶液を金属テルルが完全に消失するまで攪拌した(10分間)。この反応溶液に、塩化アンモニウム溶液 20 mlを室温に加え、1時間攪拌した。有機層を分離し、水層をジエチルエーテルで3回抽出した。集めた有機層を芒硝で乾燥後、減圧濃縮し、黒紫色油状物 2.69 g (9.4 mmol; 収率75%)を得た。

MS (HRMS)、¹H-NMRによりジメチルジテルリドであることを確認した。

HRMS (EI) m/z: Calcd for C₂H₆Te₂ (M)⁺, 289.8594; Found 289.8593

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) 2.67 (s, 6H)

合成例 4 (テトラメチルジスチピン)

マグネシウム(削り状) 465 mg (19.4 mmol)をTHF 25 mlに懸濁させ、合成例2で製造したジメチルスチバニルプロマイド 4.42 g (19.0 mmol)のTHF溶液を室温でゆっくり加えた。その後この反応液を70 で、1時間攪拌した後、溶媒を減圧濃縮し、得られたオイル状物に、脱揮したヘキサン 20 mlを加え、溶解した部分を集める。集めた溶液を減圧下で濃縮し、続いて減圧蒸留(室温、0.1 mmHg)しオイル状物 0.30 g (1.9 mmol; 収率10%)を得た。¹H-NMRよりテトラメチルジスチピンであることを確認した。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) 0.98 (s)

【実施例】

実施例 1 2-ジメチルスチバニル-2-メチルプロピオン酸エチルの合成

イソ酪酸エチル 3.48 g (30 mmol)をTHF 50 mlに加え -78 に冷却し、これにリチウムイソプロピルアミド(Aldrich製、2.0 Mヘプタン・THF・エチルベンゼン溶液) 16.5 ml (33 mmol)をゆっくり滴下した(10分間)。この反応液を -78 に保ちながら攪拌した(1時間)。この溶液にジメチルスチバニルプロマイド 6.9 g (29.8 mmol)を0 で加え、その後2時間室温で攪拌した。反応終了後、減圧下で溶媒を濃縮し、続いて減圧蒸留して、無色油状物 3.98 g (収率50.0%)を得た。b.p. 53-55 / 1.6-1.8 mmHg、MS (HRMS)、¹H-NMR、¹³C-NMRにより目的物であることを確認した。

IR (neat) 2980, 2909, 2864, 1697, 1468, 1384, 1252, 1136, 1032, 770, 515

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) 0.76 (s, 6H, SbMe₂), 1.26 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 1.43 (s, 6H), 4.11 (q, J = 7.2 Hz, 2H)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) -1.51, 14.89, 23.59, 31.56, 59.84, 176.67

HRMS (CI) m/z: Calcd for C₈H₁₈O₂Sb (M+H)⁺, 267.0345; Found 267.0362

実施例 2 2-メチル-2-ジメチルスチバニル-プロピオニトリルの合成

イソブチロニトリル 2.07 g (30 mmol)をTHF 50 mlに加え -78 に冷却し、これにリチウムイソプロピルアミド(Aldrich製、2.0 Mヘプタン・THF・エチルベンゼン溶液) 16.5 ml (33 mmol)をゆっくり滴下した(15分間)。この反応液を -78 に保ちながら攪拌した(1時間)。この溶液にジメチルスチバニルプロマイド 6.9 g (29.8 mmol)を0 で加え、その後2時間室温で攪拌した。反応終了後、減圧下で溶媒を濃縮し、続いて減圧蒸留して、無色油状物 2.3 g (収率35.0%)を得た。b.p. 55-57 / 3 mmHg、MS (HRMS)、¹H-NMRにより目的物であることを確認した。

IR (Nujol) 2860, 2206, 1713, 1452, 1371, 1211,

1 1 2 1 , 1 0 1 6 , 9 3 3 , 7 7 5 , 7 2 1 , 6 6 5 , 5 1 7

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 0.95 (s, 6H, SbMe_2), 1.50 (s, 6H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) - 0.43, 14.51, 25.22, 126.11

HRMS (EI) m/z: Calcd for $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NSb}(\text{M})^+$, 219.0008; Found 219.0028.

実施例 3 (1-ジメチルスチバニル-エチル)ベンゼンの合成

トリメチルスチバニルプロマイド 9.8 g (30 mmol) を液体アンモニア 100 ml に懸濁させ、 -78°C に冷却し、これに金属ナトリウム 2.87 g (125 mmol) をゆっくり加える (10 分間)。この反応液を -78°C に保ちながら、攪拌し (1 時間)、次いで臭化アンモニウム 2.94 g (30 mmol) をゆっくり加えた。1 時間攪拌した後、溶媒を留去し、次いで THF 100 ml を加えた。この反応液に (1-プロモエチル)ベンゼン 6.11 g (33 mmol) を加えて 4 時間攪拌した。反応終了後、減圧下で溶媒を濃縮し、続いて減圧蒸留して、無色油状物 3.28 g (収率 43%) を得た。b.p. 53-57 / 1.3 mmHg) MS (HRMS)、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ により目的物であることを確認した。

IR (neat) 2980, 2903, 2864, 1599, 1491, 1450, 1375, 1202, 1013, 764, 698, 665, 515

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 0.53 と 0.63 (s, 6H, SbMe_2), 1.60 (d, $J = 7.2\text{ Hz}$, 3H), 2.99 (q, $J = 7.2\text{ Hz}$, 1H), 7.02-7.06 (m, 3H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) - 2.62, -2.09, 18.79, 29.78, 124.78, 126.45, 128.35, 146.51

HRMS (EI) m/z: Calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Sb}(\text{M})^+$, 256.0212; Found 256.0207

実施例 4

窒素置換したグローブボックス内で、スチレン 1.04 g (10 mmol) と実施例 1 で合成した 2-ジメチルスチバニル-2-メチルプロピオン酸エチル 26.7 mg (0.10 mmol) を 100 で 48 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているメタノール 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリスチレン (収率 82%) を得た。

GPC 分析 (ポリスチレン標準サンプルの分子量を基準) により、 $M_n = 7700$ 、 $PDI = 1.14$ であった。

実施例 5 ~ 9

窒素置換したグローブボックス内で、スチレンと実施例 1 で合成した 2-ジメチルスチバニル-2-メチルプロピオン酸エチル 26.7 mg (0.10 mmol) と 2,2'-アゾビス (イソブチロニトリル) (大塚化学株式会社製、商品名: AIBN、以下同様) 8.21 mg (0.05 mmol) を表 1 に記載の通り反応させた。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているメタノール 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリスチレンを得た。

GPC 分析 (ポリスチレン標準サンプルの分子量を基準) による結果を表 1 に示した。

【表 1】

〔表 1〕

	スチレン (mmol)	反応条件 (°C/h)	収率 (%)	Mn	PD
実施例 5	10	60/19	99	8700	1.17
実施例 6	20	60/24	99	15800	1.22
実施例 7	50	60/36	80	24800	1.15
実施例 8	70	60/36	76	41200	1.16
実施例 9	100	60/36	65	49400	1.23

10

実施例 10

窒素置換したグローブボックス内で、スチレン 1.04 g (10 mmol) と実施例 2 で合成した 2 - メチル - 2 - ジメチルスチバニル - プロピオニトリル 22.0 mg (0.10 mmol) と 2, 2' - アゾビス (イソブチロニトリル) 8.21 mg (0.05 mmol) を 60 で 14 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているメタノール 200 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリスチレン (収率 95%) を得た。

GPC 分析 (ポリスチレン標準サンプルの分子量を基準) により、Mn = 9000、PD = 1.17 であった。

20

実施例 11

窒素置換したグローブボックス内で、スチレン 1.04 g (10 mmol) と実施例 3 で合成した (1 - ジメチルスチバニル - エチル) ベンゼン 25.7 mg (0.10 mmol) と 2, 2' - アゾビス (イソブチロニトリル) 16.42 mg (0.10 mmol) を 60 で 13 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているメタノール 200 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリスチレン (収率 99%) を得た。

GPC 分析 (ポリスチレン標準サンプルの分子量を基準) により、Mn = 9300、PD = 1.22 であった。

30

実施例 12

窒素置換したグローブボックス内で、アクリル酸 n - ブチル [stabilized with Hydroquinone methyl ether (MEHQ)] 1.28 g (10 mmol) と実施例 1 で合成した 2 - ジメチルスチバニル - 2 - メチルプロピオン酸エチル 26.7 mg (0.10 mmol) と 2, 2' - アゾビス (イソブチロニトリル) 4.93 mg (0.03 mmol) を 60 で 1 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリアクリル酸 n - ブチル (収率 96%) を得た。

GPC 分析 (ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準) により、Mn = 12400、PD = 1.13 であった。

40

実施例 13

窒素置換したグローブボックス内で、メタクリル酸メチル [(stabilized with Hydroquinone (HQ))] 1.00 g (10 mmol) と実施例 1 で合成した 2 - ジメチルスチバニル - 2 - メチルプロピオン酸エチル 26.7 mg (0.10 mmol) と 2, 2' - アゾビス (イソブチロニトリル) 4.93 mg (0.03 mmol) を 60 で 4 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリメタクリル酸メチル (収率 100%) を得た。

GPC 分析 (ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準) により、Mn = 11000、PD = 1.24 であった。

50

実施例 14

窒素置換したグローブボックス内で、メタクリル酸メチル (stabilized with HQ) 1.00 g (10 mmol) と実施例 2 で合成した 2 - メチル - 2 - ジメチルスチバニル - プロピオン酸エチル 22.0 mg (0.10 mmol) と 2, 2' - アゾビス (イソブチロニトリル) 16.42 mg (0.10 mmol) を 60 で 4 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリメタクリル酸メチル (収率 99%) を得た。

GPC 分析 (ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準) により、 $M_n = 12700$ 、 $PD = 1.25$ であった。

10

実施例 15

窒素置換したグローブボックス内で、メタクリル酸メチル (stabilized with HQ) 1.00 g (10 mmol) と実施例 3 で合成した (1 - ジメチルスチバニル - エチル) ベンゼン 25.7 mg (0.10 mmol) と 2, 2' - アゾビス (イソブチロニトリル) 8.21 mg (0.05 mmol) を 60 で 2 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリメタクリル酸メチル (収率 92%) を得た。

GPC 分析 (ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準) により、 $M_n = 10700$ 、 $PD = 1.21$ であった。

20

実施例 16

窒素置換したグローブボックス内で、N - イソプロピルアクリルアミド (和光純薬工業株式会社製) 1.13 g (10 mmol) と実施例 1 で合成した 2 - ジメチルスチバニル - 2 - メチルプロピオン酸エチル 26.7 mg (0.10 mmol) と 2, 2' - アゾビス (イソブチロニトリル) 8.21 mg (0.05 mmol) を 60 で 12 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ N - イソプロピルアクリルアミド (収率 99%) を得た。

GPC 分析 (ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準) により、 $M_n = 15600$ 、 $PD = 1.07$ であった。

30

実施例 17

窒素置換したグローブボックス内で、N - イソプロピルアクリルアミド (上記と同じ) 3.39 g (50 mmol) と実施例 1 で合成した 2 - ジメチルスチバニル - 2 - メチルプロピオン酸エチル 26.7 mg (0.10 mmol) と 2, 2' - アゾビス (イソブチロニトリル) 8.21 mg (0.05 mmol) を 60 で 12 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ N - イソプロピルアクリルアミド (収率 99%) を得た。

GPC 分析 (ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準) により、 $M_n = 34200$ 、 $PD = 1.20$ であった。

40

実施例 18

窒素置換したグローブボックス内で、アクリロニトリル (和光純薬工業株式会社製) 0.53 g (10 mmol) と実施例 1 で合成した 2 - ジメチルスチバニル - 2 - メチルプロピオン酸エチル 26.7 mg (0.10 mmol) と 2, 2' - アゾビス (イソブチロニトリル) 8.21 mg (0.05 mmol) と N, N - ジメチルホルムアミド (DMF) 1.35 ml を 60 で 6 時間攪拌した。反応終了後、溶媒および残ったモノマーを真空ポンプを用いて減圧下で留去することによりポリアクリロニトリル (収率 98%) を得た。

GPC 分析 (ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準) により、 $M_n = 17600$ 、 $PD = 1.14$ であった。

50

実施例 19

窒素置換したグローブボックス内で、1-ビニル-2-ピロリドン（和光純薬工業株式会社製）1.11g（10mmol）と実施例1で合成した2-ジメチルスチバニル-2-メチルプロピオン酸エチル 26.7mg（0.10mmol）と2,2'-アゾビス（イソブチロニトリル）8.21mg（0.05mmol）を60で0.5時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5mlに溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 250ml中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ1-ビニル-2-ピロリドン（収率99%）を得た。

GPC分析（ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準）により、 $M_n = 10800$ 、 $PD = 1.14$ であった。

実施例 20

窒素置換したグローブボックス内で、1-ビニル-2-ピロリドン（和光純薬工業株式会社製）3.33g（30mmol）と実施例1で合成した2-ジメチルスチバニル-2-メチルプロピオン酸エチル 26.7mg（0.10mmol）と2,2'-アゾビス（イソブチロニトリル）8.21mg（0.05mmol）を60で0.7時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5mlに溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 250ml中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ1-ビニル-2-ピロリドン（収率99%）を得た。

GPC分析（ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準）により、 $M_n = 30600$ 、 $PD = 1.21$ であった。

実施例 21

窒素置換したグローブボックス内で、1-ビニル-2-ピロリドン（和光純薬工業株式会社製）5.55g（50mmol）と実施例1で合成した2-ジメチルスチバニル-2-メチルプロピオン酸エチル 26.7mg（0.10mmol）と2,2'-アゾビス（イソブチロニトリル）8.21mg（0.05mmol）を60で1時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5mlに溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 250ml中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ1-ビニル-2-ピロリドン（収率99%）を得た。

GPC分析（ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準）により、 $M_n = 38100$ 、 $PD = 1.26$ であった。

実施例 22

窒素置換したグローブボックス内で、酢酸ビニル（和光純薬工業株式会社製）0.22g（2.5mmol）と実施例1で合成した2-ジメチルスチバニル-2-メチルプロピオン酸エチル 26.7mg（0.10mmol）と2,2'-アゾビス（イソブチロニトリル）2.00mg（0.0125mmol）を60で5時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5mlに溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 250ml中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ酢酸ビニル（収率92%）を得た。

GPC分析（ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準）により、 $M_n = 2800$ 、 $PD = 1.26$ であった。

実施例 23

窒素置換したグローブボックス内で、スチレン 0.686g（6.6mmol）、メタクリル酸メチル（上記と同じ）0.33g（3.3mmol）、実施例1で合成した2-ジメチルスチバニル-2-メチルプロピオン酸エチル 26.7mg（0.10mmol）および2,2'-アゾビス（イソブチロニトリル）8.21mg（0.05mmol）を60で15時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 3mlに溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 200ml中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ（スチレン-r-メタクリル酸メチル）のランダム共重合体 0.94g（収率：92.5%）を得た。

GPC分析（ポリスチレン標準サンプルの分子量を基準）により、 $M_n = 12000$ 、

10

20

30

40

50

PD = 1.18であった。

実施例 24

窒素置換したグローブボックス内で、スチレン 0.52 g (5.0 mmol)、メタクリル酸メチル (上記と同じ) 0.50 g (5.0 mmol)、実施例 1 で合成した 2-ジメチルスチバニル-2-メチルプロピオン酸エチル 26.7 mg (0.10 mmol) および 2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) 8.21 mg (0.05 mmol) を 60 で 15 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 3 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 200 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ(スチレン-r-メタクリル酸メチル)のランダム共重合体 0.92 g (収率: 90.2%) を得た。

GPC 分析 (ポリスチレン標準サンプルの分子量を基準) により、 $M_n = 13500$ 、 $PD = 1.16$ であった。

実施例 25

窒素置換したグローブボックス内で、スチレン 0.343 g (3.3 mmol)、メタクリル酸メチル (上記と同じ) 0.66 g (6.6 mmol)、実施例 1 で合成した 2-ジメチルスチバニル-2-メチルプロピオン酸エチル 26.7 mg (0.10 mmol) および 2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) 8.21 mg (0.05 mmol) を 60 で 15 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 3 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 200 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ(スチレン-r-メタクリル酸メチル)のランダム共重合体 0.91 g (収率: 91.0%) を得た。

GPC 分析 (ポリスチレン標準サンプルの分子量を基準) により、 $M_n = 12800$ 、 $PD = 1.17$ であった。

実施例 26

窒素置換したグローブボックス内で、メタクリル酸メチル (上記と同じ) 0.50 g (5.0 mmol)、1-ビニル-2-ピロリドン 0.555 g (5.0 mmol)、実施例 1 で合成した エチル 2-ジメチルスチバニル-2-メチル-プロピオネート 26.7 mg (0.10 mmol) および 2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) 8.21 mg (0.05 mmol) を 60 で 27 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 3 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 200 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ(メタクリル酸メチル-r-1-ビニル-2-ピロリドン)のランダム共重合体 0.88 g (収率: 81.9%) を得た。

GPC 分析 (ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準) により、 $M_n = 15200$ 、 $PD = 1.23$ であった。

実施例 27

窒素置換したグローブボックス内で、スチレン 0.52 g (5.0 mmol)、1-ビニル-2-ピロリドン 0.555 g (5.0 mmol)、実施例 1 で合成した 2-ジメチルスチバニル-2-メチルプロピオン酸エチル 26.7 mg (0.10 mmol) および 2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) 8.21 mg (0.05 mmol) を 60 で 15 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 3 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 200 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ(スチレン-r-1-ビニル-2-ピロリドン)のランダム共重合体 0.93 g (収率: 88.2%) を得た。

GPC 分析 (ポリスチレン標準サンプルの分子量を基準) により、 $M_n = 18300$ 、 $PD = 1.15$ であった。

実施例 28

窒素置換したグローブボックス内で、スチレン 1.04 g (10 mmol) と実施例 1 で合成した 2-ジメチルスチバニル-2-メチルプロピオン酸エチル 53.4 mg (0.20 mmol) を 110 で 24 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているメタノール 300 ml 中に注いだ。沈殿したポリ

マーを吸引る過、乾燥することによりポリスチレンマクロイニシエーターを得た。

GPC分析(ポリスチレン標準サンプルの分子量を基準)により、 $M_n = 4400$ 、 $PD = 1.05$ であった。

実施例 29

窒素置換したグローブボックス内で、1-ビニル-2-ピロリドン 0.64 g (5.7 mmol)、実施例 28 で合成したポリスチレンマクロイニシエーター 0.23 g (0.05 mmol)、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) 2.3 mg (0.014 mmol) および N,N-ジメチルホルムアミド(DMF) 1 ml を 60 で 8 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているジエチルエーテル 300 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引る過、乾燥することによりポリ(スチレン-b-1-ビニル-2-ピロリドン)のブロック共重合体を得た。

10

GPC分析(ポリスチレン標準サンプルの分子量を基準)により、 $M_n = 27100$ 、 $PD = 1.05$ であった。

実施例 30

窒素置換したグローブボックス内で、メタクリル酸メチル(上記と同じ) 2.00 g (20 mmol) と実施例 1 で合成した 2-ジメチルスチバニル-2-メチルプロピオン酸エチル 106.8 mg (0.40 mmol) を 100 で 48 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 300 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引る過、乾燥することによりポリメタクリル酸メチルマクロイニシエーターを得た。

20

GPC分析(ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準)により、 $M_n = 4700$ 、 $PD = 1.27$ であった。

実施例 31

窒素置換したグローブボックス内で、1-ビニル-2-ピロリドン 0.50 g (4.4 mmol)、実施例 30 で合成したポリメタクリル酸メチルマクロイニシエーター 0.19 g (0.04 mmol)、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) 1.8 mg (0.011 mmol) および N,N-ジメチルホルムアミド(DMF) 1 ml を 60 で 8 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 300 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引る過、乾燥することによりポリ(メタクリル酸メチル-b-1-ビニル-2-ピロリドン)のブロック共重合体を得た。

30

GPC分析(ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準)により、 $M_n = 20500$ 、 $PD = 1.30$ であった。

実施例 32

窒素置換したグローブボックス内で、メタクリル酸メチル(上記と同じ) 1.00 g (10 mmol) と実施例 1 で合成した 2-ジメチルスチバニル-2-メチルプロピオン酸エチル 26.7 mg (0.10 mmol) を 100 で 48 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引る過、乾燥することによりポリメタクリル酸メチル(収率 77%)を得た。

40

GPC分析(ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準)により、 $M_n = 8,800$ 、 $PD = 1.31$ であった。

実施例 33

窒素置換したグローブボックス内で、メタクリル酸メチル(上記と同じ) 1.00 g (10 mmol) と実施例 1 で合成した 2-ジメチルスチバニル-2-メチルプロピオン酸エチル 26.7 mg (0.10 mmol) と 2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) 3.29 mg (0.02 mmol) を 60 で 4 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引る過、乾燥することによりポリメタクリル酸メチル(収率 99%)を得た。

50

GPC分析(ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準)により、 $M_n = 9,000$ 、 $PD = 1.23$ であった。

実施例34

窒素置換したグローブボックス内で、メタクリル酸メチル(上記と同じ) 1.00 g (10 mmol)と実施例1で合成した 2-ジメチルスチバニル-2-メチルプロピオン酸エチル 26.7 mg (0.10 mmol)と2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) 8.2 mg (0.05 mmol)を60 で3.5時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 mlに溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 250 ml中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリメタクリル酸メチル(収率92%)を得た。

10

GPC分析(ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準)により、 $M_n = 10,000$ 、 $PD = 1.30$ であった。

実施例35

窒素置換したグローブボックス内で、メタクリル酸メチル(上記と同じ) 1.00 g (10 mmol)と実施例1で合成した 2-ジメチルスチバニル-2-メチルプロピオン酸エチル 26.7 mg (0.10 mmol)と2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) 16.42 mg (0.10 mmol)を60 で3.5時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 mlに溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 250 ml中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリメタクリル酸メチル(収率94%)を得た。

20

GPC分析(ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準)により、 $M_n = 9,600$ 、 $PD = 1.32$ であった。

実施例36

窒素置換したグローブボックス内で、メタクリル酸メチル(上記と同じ) 2.00 g (20 mmol)と実施例1で合成した 2-ジメチルスチバニル-2-メチルプロピオン酸エチル 53.4 mg (0.20 mmol)と2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) 16.4 mg (0.10 mmol)とトルエン 2 g(和光純薬工業株式会社製)を60 で20時間攪拌した。反応終了後、テトラヒドロフラン 4 mlに溶解した後、その溶液を攪拌しているメタノール300 ml中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリメタクリル酸メチル(収率100%)を得た。

30

GPC分析(ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準)により、 $M_n = 12,700$ 、 $PD = 1.24$ であった。

実施例37

窒素置換したグローブボックス内で、メタクリル酸メチル(上記と同じ) 1.00 g (10 mmol)と実施例1で合成した 2-ジメチルスチバニル-2-メチルプロピオン酸エチル 26.7 mg (0.10 mmol)と2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) 8.2 mg (0.05 mmol)とポパール(日本合成化学株式会社製、ケン化度88%、商品名:GH-17) 9 mgと窒素バブリングにより十分に脱気した蒸留水3 gからなる混合液を調製し、120秒間超音波を照射し均一分散した。分散液を60 で20時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 10 mlに溶解した後、その溶液を攪拌しているメタノール 300 ml中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリメタクリル酸メチル(収率94%)を得た。

40

GPC分析(ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準)により、 $M_n = 9,700$ 、 $PD = 1.29$ であった。

実施例38

窒素置換したグローブボックス内で、メタクリル酸メチル(上記と同じ) 1.00 g (10 mmol)と実施例1で合成した 2-ジメチルスチバニル-2-メチルプロピオン酸エチル 26.7 mg (0.10 mmol)と合成例4で合成した テトラメチルジスチピン 30.3 mg (0.10 mmol)と2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) 3.29 mg (0.02 mmol)を60 で14時間攪拌した。反応終了後、ク

50

クロロホルム 3 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 200 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリメタクリル酸メチル（収率 85%）を得た。

GPC 分析（ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準）により、 $M_n = 8,100$ 、 $PD = 1.07$ であった。

実施例 39

窒素置換したグローブボックス内で、メタクリル酸メチル（上記と同じ） 2.00 g（20 mmol）と実施例 1 で合成した 2 - ジメチルスチバニル - 2 - メチルプロピオン酸エチル 53.4 mg（0.20 mmol）と合成例 3 で合成した ジメチルジテルリド 28.5 mg（0.10 mmol）とトルエン 2 g（上記と同じ）を 90 で 48 時間攪拌した。反応終了後、テトラヒドロフラン 4 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているメタノール 300 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリメタクリル酸メチル（収率 95%）を得た。

GPC 分析（ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準）により、 $M_n = 10,600$ 、 $PD = 1.08$ であった。

実施例 40

窒素置換したグローブボックス内で、メタクリル酸メチル（上記と同じ） 2.00 g（20 mmol）と実施例 1 で合成した 2 - ジメチルスチバニル - 2 - メチルプロピオン酸エチル 53.4 mg（0.20 mmol）と 2, 2' - アゾビス（イソブチロニトリル） 16.4 mg（0.10 mmol）と合成例 3 で合成した ジメチルジテルリド 28.5 mg（0.10 mmol）とトルエン 2 g（和光純薬工業株式会社製）を 60 で 20 時間攪拌した。反応終了後、テトラヒドロフラン 4 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているメタノール 300 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリメタクリル酸メチル（収率 100%）を得た。

GPC 分析（ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準）により、 $M_n = 12,500$ 、 $PD = 1.08$ であった。

実施例 41

窒素置換したグローブボックス内で、メタクリル酸メチル（上記と同じ） 1.00 g（10 mmol）と実施例 1 で合成した 2 - ジメチルスチバニル - 2 - メチルプロピオン酸エチル 26.7 mg（0.10 mmol）と 2, 2' - アゾビス（イソブチロニトリル） 8.2 mg（0.05 mmol）と合成例 3 で合成した ジメチルジテルリド 14.3 mg（0.05 mmol）とポパール（上記と同じ） 9 mg と窒素パブリングにより十分に脱気した蒸留水 3 g からなる混合液を調製し、120 秒間超音波を照射し均一分散した。分散液を 60 で 20 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 10 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているメタノール 300 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリメタクリル酸メチル（収率 94%）を得た。

GPC 分析（ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準）により、 $M_n = 10,200$ 、 $PD = 1.28$ であった。

実施例 42

窒素置換したグローブボックス内で、メタクリル酸メチル（上記と同じ） 1.00 g（10 mmol）と実施例 2 で合成した 2 - メチル - 2 - ジメチルスチバニル - プロピオニトリル 22.0 mg（0.10 mmol）を 100 で 24 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリメタクリル酸メチル（収率 99%）を得た。

GPC 分析（ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準）により、 $M_n = 8,300$ 、 $PD = 1.50$ であった。

実施例 43

窒素置換したグローブボックス内で、メタクリル酸メチル（上記と同じ） 1.00 g（10 mmol）と実施例 2 で合成した 2 - メチル - 2 - ジメチルスチバニル - プロピ

10

20

30

40

50

オニトリル 22.0 mg (0.10 mmol) と 2, 2' - アゾビス (イソブチロニトリル) 8.2 mg (0.05 mmol) を 60 で 3.5 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリメタクリル酸メチル (収率 86%) を得た。

GPC 分析 (ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準) により、 $M_n = 12,100$ 、 $PD = 1.37$ であった。

実施例 44

窒素置換したグローブボックス内で、メタクリル酸メチル (上記と同じ) 1.00 g (10 mmol) と実施例 3 で合成した (1 - ジメチルスチバニル - エチル) ベンゼン 25.7 mg (0.10 mmol) を 100 で 24 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリメタクリル酸メチル (収率 84%) を得た。

GPC 分析 (ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準) により、 $M_n = 9,400$ 、 $PD = 1.21$ であった。

実施例 45

窒素置換したグローブボックス内で、メタクリル酸メチル (上記と同じ) 1.00 g (10 mmol) と実施例 3 で合成した (1 - ジメチルスチバニル - エチル) ベンゼン 25.7 mg (0.10 mmol) と 2, 2' - アゾビス (イソブチロニトリル) 16.42 mg (0.10 mmol) を 60 で 1.5 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリメタクリル酸メチル (収率 95%) を得た。

GPC 分析 (ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準) により、 $M_n = 11,600$ 、 $PD = 1.21$ であった。

実施例 46

窒素置換したグローブボックス内で、1 - ビニル - 2 - ピロリドン (上記と同じ) 2.22 g (20.0 mmol) と実施例 1 で合成した 2 - ジメチルスチバニル - 2 - メチルプロピオン酸エチル 106.8 mg (0.40 mmol) を 110 で 60 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 300 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ 1 - ビニル - 2 - ピロリドン (収率 63%) を得た。

GPC 分析 (ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準) により、 $M_n = 3,000$ 、 $PD = 1.06$ であった。

実施例 47

窒素置換したグローブボックス内で、1 - ビニル - 2 - ピロリドン (上記と同じ) 0.33 g (3.0 mmol) と実施例 1 で合成した 2 - ジメチルスチバニル - 2 - メチルプロピオン酸エチル 26.7 mg (0.10 mmol) と 2, 2' - アゾビス (イソブチロニトリル) 4.10 mg (0.025 mmol) を 60 で 1 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ 1 - ビニル - 2 - ピロリドン (収率 97%) を得た。

GPC 分析 (ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準) により、 $M_n = 3,100$ 、 $PD = 1.07$ であった。

実施例 48

窒素置換したグローブボックス内で、1 - ビニル - 2 - ピロリドン (上記と同じ) 1.39 g (12.5 mmol) と実施例 1 で合成した 2 - ジメチルスチバニル - 2 - メチルプロピオン酸エチル 26.7 mg (0.10 mmol) と 2, 2' - アゾビス (イソブチロニトリル) 8.21 mg (0.05 mmol) を 60 で 1 時間攪拌した。反

10

20

30

40

50

反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ 1 - ビニル - 2 - ピロリドン (収率 96%) を得た。

GPC 分析 (ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準) により、 $M_n = 14,200$ 、 $PD = 1.12$ であった。

実施例 49

窒素置換したグローブボックス内で、1 - ビニル - 2 - ピロリドン (上記と同じ) 2.22 g (20.0 mmol) と実施例 1 で合成した 2 - ジメチルスチバニル - 2 - メチルプロピオン酸エチル 26.7 mg (0.10 mmol) と 2,2' - アゾビス (イソブチロニトリル) 8.21 mg (0.05 mmol) を 60 で 1 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ 1 - ビニル - 2 - ピロリドン (収率 100%) を得た。

GPC 分析 (ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準) により、 $M_n = 28,300$ 、 $PD = 1.09$ であった。

実施例 50

窒素置換したグローブボックス内で、1 - ビニル - 2 - ピロリドン (上記と同じ) 7.77 g (70.0 mmol) と実施例 1 で合成した 2 - ジメチルスチバニル - 2 - メチルプロピオン酸エチル 26.7 mg (0.10 mmol) と 2,2' - アゾビス (イソブチロニトリル) 8.21 mg (0.05 mmol) を 60 で 2 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 15 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 550 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ 1 - ビニル - 2 - ピロリドン (収率 99%) を得た。

GPC 分析 (ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準) により、 $M_n = 61,300$ 、 $PD = 1.27$ であった。

実施例 51

窒素置換したグローブボックス内で、1 - ビニル - 2 - ピロリドン (上記と同じ) 11.1 g (100.0 mmol) と実施例 1 で合成した 2 - ジメチルスチバニル - 2 - メチルプロピオン酸エチル 26.7 mg (0.10 mmol) と 2,2' - アゾビス (イソブチロニトリル) 8.21 mg (0.05 mmol) を 60 で 2 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 20 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 750 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ 1 - ビニル - 2 - ピロリドン (収率 93%) を得た。

GPC 分析 (ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準) により、 $M_n = 83,500$ 、 $PD = 1.29$ であった。

実施例 52

窒素置換したグローブボックス内で、1 - ビニル - 2 - ピロリドン (上記と同じ) 2.0 g (18.0 mmol) と実施例 1 で合成した 2 - ジメチルスチバニル - 2 - メチルプロピオン酸エチル 17.8 mg (0.07 mmol) と 4,4' - アゾビス (4 - シアノバレリアン酸) (大塚化学株式会社製、商品名: ACVA) 9.3 mg (0.03 mmol) と蒸留水 2.0 g を 60 で 6 時間攪拌した。反応終了後、吸引ろ過、乾燥することによりポリ 1 - ビニル - 2 - ピロリドン (収率 100%) を得た。

GPC 分析 (ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準) により、 $M_n = 25,900$ 、 $PD = 1.12$ であった。

実施例 53

窒素置換したグローブボックス内で、1 - ビニル - 2 - ピロリドン (上記と同じ) 11.1 g (100.0 mmol) と実施例 2 で合成した 2 - メチル - 2 - ジメチルスチバニル - プロピオニトリル 22.0 mg (0.10 mmol) と 2,2' - アゾビス (イソブチロニトリル) 4.10 mg (0.025 mmol) を 60 で 1.5 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン

250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ1-ビニル-2-ピロリドン(収率94%)を得た。

GPC分析(ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準)により、 $M_n = 11,800$ 、 $PD = 1.10$ であった。

実施例54

窒素置換したグローブボックス内で、1-ビニル-2-ピロリドン(上記と同じ) 1.11 g (10.0 mmol) と実施例2で合成した 2-メチル-2-ジメチルスチバニル-プロピオン酸エチル 22.0 mg (0.10 mmol) と2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) 8.21 mg (0.05 mmol) を60 で0.8時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ1-ビニル-2-ピロリドン(収率95%)を得た。

GPC分析(ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準)により、 $M_n = 10,700$ 、 $PD = 1.12$ であった。

実施例55

窒素置換したグローブボックス内で、1-ビニル-2-ピロリドン(上記と同じ) 1.11 g (10.0 mmol) と実施例3で合成した(1-ジメチルスチバニル-エチル)ベンゼン 25.7 mg (0.10 mmol) と2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) 4.10 mg (0.025 mmol) を60 で4時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ1-ビニル-2-ピロリドン(収率94%)を得た。

GPC分析(ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準)により、 $M_n = 11,100$ 、 $PD = 1.12$ であった。

実施例56

窒素置換したグローブボックス内で、1-ビニル-2-ピロリドン(上記と同じ) 1.11 g (10.0 mmol) と実施例3で合成した(1-ジメチルスチバニル-エチル)ベンゼン 25.7 mg (0.10 mmol) と2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) 8.21 mg (0.05 mmol) を60 で0.5時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ1-ビニル-2-ピロリドン(収率100%)を得た。

GPC分析(ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準)により、 $M_n = 12,700$ 、 $PD = 1.10$ であった。

実施例57

窒素置換したグローブボックス内で、N-イソプロピルメタクリルアミド(和光純薬工業株式会社製) 1.27 g (10 mmol) と実施例1で合成した2-ジメチルスチバニル-2-メチルプロピオン酸エチル 26.7 mg (0.10 mmol) と2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) 16.4 mg (0.10 mmol) とN,N-ジメチルホルムアミド(DMF) 3 ml を60 で6時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 3 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 200 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリN-イソプロピルメタクリルアミド(収率94%)を得た。

GPC分析(ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準)により、 $M_n = 24,100$ 、 $PD = 1.39$ であった。

実施例58

窒素置換したグローブボックス内で、N,N-ジメチルアクリルアミド(和光純薬工業株式会社製) 0.99 g (10 mmol) と実施例1で合成した2-ジメチルスチバニル-2-メチルプロピオン酸エチル 26.7 mg (0.10 mmol) と2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) 4.1 mg (0.025 mmol) を60 で20時

間攪拌した。反応終了後、溶媒および残ったモノマーを真空ポンプを用いて減圧下で留去することによりポリN, N - ジメチルアクリルアミド (収率 91%) を得た。

GPC分析 (ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準) により、 $M_n = 10,100$ 、 $PD = 1.22$ であった。

実施例 59

窒素置換したグローブボックス内で、N, N - ジメチルアクリルアミド (和光純薬工業株式会社製) 0.99 g (10 mmol) と実施例 1 で合成した 2 - ジメチルスチバニル - 2 - メチルプロピオン酸エチル 26.7 mg (0.10 mmol) と 2, 2' - アゾビス (イソブチロニトリル) 8.21 mg (0.50 mmol) を 60 で 20 時間攪拌した。反応終了後、溶媒および残ったモノマーを真空ポンプを用いて減圧下で留去することによりポリN, N - ジメチルアクリルアミド (収率 89%) を得た。

GPC分析 (ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準) により、 $M_n = 8,400$ 、 $PD = 1.29$ であった。

実施例 60

窒素置換したグローブボックス内で、N, N - ジメチルアクリルアミド (和光純薬工業株式会社製) 0.99 g (10 mmol) と実施例 2 で合成した 2 - メチル - 2 - ジメチルスチバニル - プロピオニトリル 22.0 mg (0.10 mmol) と 2, 2' - アゾビス (イソブチロニトリル) 4.1 mg (0.025 mmol) を 60 で 30 時間攪拌した。反応終了後、溶媒および残ったモノマーを真空ポンプを用いて減圧下で留去することによりポリN, N - ジメチルアクリルアミド (収率 96%) を得た。

GPC分析 (ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準) により、 $M_n = 10,700$ 、 $PD = 1.25$ であった。

実施例 61

窒素置換したグローブボックス内で、N, N - ジメチルアクリルアミド (和光純薬工業株式会社製) 0.99 g (10 mmol) と実施例 2 で合成した 2 - メチル - 2 - ジメチルスチバニル - プロピオニトリル 22.0 mg (0.10 mmol) と 2, 2' - アゾビス (イソブチロニトリル) 8.21 mg (0.50 mmol) を 60 で 20 時間攪拌した。反応終了後、溶媒および残ったモノマーを真空ポンプを用いて減圧下で留去することによりポリN, N - ジメチルアクリルアミド (収率 95%) を得た。

GPC分析 (ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準) により、 $M_n = 8,700$ 、 $PD = 1.27$ であった。

実施例 62

窒素置換したグローブボックス内で、N, N - ジメチルアクリルアミド (和光純薬工業株式会社製) 0.99 g (10 mmol) と実施例 3 で合成した (1 - ジメチルスチバニル - エチル) ベンゼン 25.7 mg (0.10 mmol) と 2, 2' - アゾビス (イソブチロニトリル) 4.1 mg (0.025 mmol) を 60 で 30 時間攪拌した。反応終了後、溶媒および残ったモノマーを真空ポンプを用いて減圧下で留去することによりポリN, N - ジメチルアクリルアミド (収率 95%) を得た。

GPC分析 (ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準) により、 $M_n = 11,400$ 、 $PD = 1.20$ であった。

実施例 63

窒素置換したグローブボックス内で、N, N - ジメチルアクリルアミド (和光純薬工業株式会社製) 0.99 g (10 mmol) と実施例 3 で合成した (1 - ジメチルスチバニル - エチル) ベンゼン 25.7 mg (0.10 mmol) と 2, 2' - アゾビス (イソブチロニトリル) 8.21 mg (0.50 mmol) を 60 で 20 時間攪拌した。反応終了後、溶媒および残ったモノマーを真空ポンプを用いて減圧下で留去することによりポリN, N - ジメチルアクリルアミド (収率 95%) を得た。

GPC分析 (ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準) により、 $M_n = 10,200$ 、 $PD = 1.24$ であった。

実施例 64

10

20

30

40

50

窒素置換したグローブボックス内で、スチレン（上記と同じ） 2.08 g (20 mmol) と実施例 1 で合成した 2 - ジメチルスチバニル - 2 - メチルプロピオン酸エチル 26.7 mg (0.10 mmol) を 110 で 24 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているメタノール 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリスチレンマクロイニシエーターを得た。

GPC 分析（ポリスチレン標準サンプルの分子量を基準）により、 $M_n = 24,200$ 、 $PD = 1.11$ であった。

実施例 6 5

窒素置換したグローブボックス内で、1 - ビニル - 2 - ピロリドン 0.25 g (2.2 mmol)、実施例 6 4 で合成した ポリスチレンマクロイニシエーター 0.20 g (0.011 mmol)、2, 2' - アゾビス（イソブチロニトリル） 0.4 mg (0.003 mmol) および N, N - ジメチルホルムアミド（DMF） 1 ml を 60 で 24 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているジエチルエーテル 300 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ（スチレン - b - 1 - ビニル - 2 - ピロリドン）のブロック共重合体（収率 77%）を得た。

GPC 分析（ポリスチレン標準サンプルの分子量を基準）により、 $M_n = 50,900$ 、 $PD = 1.27$ であった。

実施例 6 6

窒素置換したグローブボックス内で、1 - ビニル - 2 - ピロリドン 0.99 g (8.9 mmol)、実施例 6 4 で合成した ポリスチレンマクロイニシエーター 0.33 g (0.018 mmol)、2, 2' - アゾビス（イソブチロニトリル） 0.7 mg (0.004 mmol) および N, N - ジメチルホルムアミド（DMF） 1.5 ml を 60 で 21 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているジエチルエーテル 300 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ（スチレン - b - 1 - ビニル - 2 - ピロリドン）のブロック共重合体（収率 63%）を得た。

GPC 分析（ポリスチレン標準サンプルの分子量を基準）により、 $M_n = 74,100$ 、 $PD = 1.28$ であった。

実施例 6 7

窒素置換したグローブボックス内で、1 - ビニル - 2 - ピロリドン（上記と同じ） 2.12 g (20 mmol) と実施例 1 で合成した 2 - ジメチルスチバニル - 2 - メチルプロピオン酸エチル 106.8 g (0.40 mmol) を 100 で 60 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ 1 - ビニル - 2 - ピロリドンマクロイニシエーターを得た。

GPC 分析（ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準）により、 $M_n = 2,800$ 、 $PD = 1.06$ であった。

実施例 6 8

窒素置換したグローブボックス内で、実施例 6 7 で合成した ポリ 1 - ビニル - 2 - ピロリドンマクロイニシエーター 0.20 g (0.07 mmol) および N, N - ジメチルホルムアミド（DMF） 1 ml の溶液、2, 2' - アゾビス（イソブチロニトリル） 2.9 mg (0.018 mmol) およびスチレン 0.74 g (7.1 mmol) を 60 で 8 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているジエチルエーテル 300 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ（1 - ビニル - 2 - ピロリドン - b - スチレン）のブロック共重合体（収率 14%）を得た。

GPC 分析（ポリスチレン標準サンプルの分子量を基準）により、 $M_n = 11,900$ 、 $PD = 1.12$ であった。

10

20

30

40

50

実施例 69

窒素置換したグローブボックス内で、実施例 67 で合成した ポリ 1 - ビニル - 2 - ピロリドンマクロイニシエーター 228 mg (0.08 mmol)、2, 2' - アゾビス (イソブチロニトリル) 3.3 mg (0.02 mmol) およびアクリル酸 n - ブチル (上記と同じ) 1.04 g (8.1 mmol) を 60 で 6 時間攪拌した。反応終了後、N, N - ジメチルホルムアミド (DMF) 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 300 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ (1 - ビニル - 2 - ピロリドン - b - アクリル酸 n - ブチル) のブロック共重合体 (収率 94%) を得た。

GPC 分析 (ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準) により、 $M_n = 19,000$ 、 $PD = 1.15$ であった。

10

実施例 70

窒素置換したグローブボックス内で、実施例 67 で合成した ポリ 1 - ビニル - 2 - ピロリドンマクロイニシエーター 134 mg (0.046 mmol)、2, 2' - アゾビス (イソブチロニトリル) 1.9 mg (0.011 mmol) およびアクリロニトリル (上記と同じ) 0.244 g (4.6 mmol) を 60 で 8 時間攪拌した。反応終了後、N, N - ジメチルホルムアミド (DMF) 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているエーテル 300 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ (1 - ビニル - 2 - ピロリドン - b - アクリロニトリル) のブロック共重合体 (収率 99%) を得た。

20

GPC 分析 (ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準) により、 $M_n = 34,600$ 、 $PD = 1.07$ であった。

実施例 71

窒素置換したグローブボックス内で、1 - ビニル - 2 - ピロリドン (上記と同じ) 2.33 g (22 mmol) と実施例 1 で合成した 2 - ジメチルスチバニル - 2 - メチルプロピオン酸エチル 106.8 g (0.40 mmol) を 100 で 60 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ 1 - ビニル - 2 - ピロリドンマクロイニシエーターを得た。GPC 分析 (ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準) により、 $M_n = 3,000$ 、 $PD = 1.06$ であった。

30

実施例 72

窒素置換したグローブボックス内で、実施例 71 で合成した ポリ 1 - ビニル - 2 - ピロリドンマクロイニシエーター 0.14 g (0.046 mmol) および N, N - ジメチルホルムアミド (DMF) 1 ml の溶液、2, 2' - アゾビス (イソブチロニトリル) 1.9 mg (0.012 mmol) およびメタクリル酸メチル 0.46 g (4.6 mmol) を 60 で 8 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているジエチルエーテル 300 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ (1 - ビニル - 2 - ピロリドン - b - メタクリル酸メチル) のブロック共重合体 (収率 88%) を得た。

GPC 分析 (ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準) により、 $M_n = 20,400$ 、 $PD = 1.18$ であった。

40

実施例 73

窒素置換したグローブボックス内で、実施例 71 で合成した ポリ 1 - ビニル - 2 - ピロリドンマクロイニシエーター 183 mg (0.065 mmol)、2, 2' - アゾビス (イソブチロニトリル) 2.7 mg (0.016 mmol) および N - イソプロピルアクリルアミド (上記と同じ) 0.734 g (6.4 mmol) を 60 で 6 時間攪拌した。反応終了後、N, N - ジメチルホルムアミド (DMF) 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 300 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ (1 - ビニル - 2 - ピロリドン - b - N - イソプロピルアクリルアミド) のブロック共重合体 (収率 99%) を得た。

50

GPC分析(ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準)により、 $M_n = 4,800$ 、 $PD = 1.07$ であった。

実施例74

窒素置換したグローブボックス内で、スチレン(上記と同じ) 1.04 g (10 mmol)と実施例1で合成した 2-ジメチルスチバニル-2-メチルプロピオン酸エチル 66.8 mg (0.25 mmol)を110 で24時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 mlに溶解した後、その溶液を攪拌しているメタノール 250 ml中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリスチレンマクロイニシエーターを得た。

GPC分析(ポリスチレン標準サンプルの分子量を基準)により、 $M_n = 4,100$ 、 $PD = 1.04$ であった。

実施例75

窒素置換したグローブボックス内で、実施例74で合成した ポリスチレンマクロイニシエーター 188 mg (0.046 mmol)、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) 1.9 mg (0.011 mmol)、メタクリル酸メチル(上記と同じ) 0.46 g (4.6 mmol)およびN,N-ジメチルホルムアミド(DMF) 1 mlを60 で9時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 mlに溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 300 ml中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ(スチレン-b-メタクリル酸メチル)のブロック共重合体(収率89%)を得た。

GPC分析(ポリスチレン標準サンプルの分子量を基準)により、 $M_n = 11,000$ 、 $PD = 1.17$ であった。

実施例76

窒素置換したグローブボックス内で、実施例74で合成した ポリスチレンマクロイニシエーター 204 mg (0.050 mmol)、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) 2.0 mg (0.012 mmol)、アクリロニトリル(上記と同じ) 0.26 g (5.0 mmol)およびN,N-ジメチルホルムアミド(DMF) 1 mlを60 で6時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 mlに溶解した後、その溶液を攪拌しているメタノール 300 ml中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ(スチレン-b-アクリロニトリル)のブロック共重合体(収率82%)を得た。

GPC分析(ポリスチレン標準サンプルの分子量を基準)により、 $M_n = 27,800$ 、 $PD = 1.20$ であった。

実施例77

窒素置換したグローブボックス内で、スチレン(上記と同じ) 0.54 g (5 mmol)と実施例1で合成した 2-ジメチルスチバニル-2-メチルプロピオン酸エチル 26.7 mg (0.10 mmol)を110 で24時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 mlに溶解した後、その溶液を攪拌しているメタノール 250 ml中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリスチレンマクロイニシエーターを得た。

GPC分析(ポリスチレン標準サンプルの分子量を基準)により、 $M_n = 5,400$ 、 $PD = 1.07$ であった。

実施例78

窒素置換したグローブボックス内で、実施例77で合成した ポリスチレンマクロイニシエーター 264 mg (0.049 mmol)、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) 0.9 mg (0.005 mmol)、アクリル酸 n-ブチル(上記と同じ) 0.62 g (4.9 mmol)およびN,N-ジメチルホルムアミド(DMF) 1 mlを60 で4時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 mlに溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 300 ml中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ(スチレン-b-アクリル酸 n-ブチル)のブロック共重合体(収率94%)

)を得た。

GPC分析(ポリスチレン標準サンプルの分子量を基準)により、 $M_n = 13,300$ 、 $PD = 1.23$ であった。

実施例79

窒素置換したグローブボックス内で、実施例77で合成したポリスチレンマクロイニシエーター 249 mg (0.046 mmol)、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) 1.8 mg (0.011 mmol)、N-イソプロピルアクリルアミド(上記と同じ) 0.52 g (4.6 mmol)およびN,N-ジメチルホルムアミド(DMF) 1 mlを60 で6時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 mlに溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 300 ml中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ(スチレン-b-N-イソプロピルアクリルアミド)のブロック共重合体(収率99%)を得た。

10

GPC分析(ポリスチレン標準サンプルの分子量を基準)により、 $M_n = 34,500$ 、 $PD = 1.05$ であった。

実施例80

窒素置換したグローブボックス内で、メタクリル酸メチル(上記と同じ) 0.5 g (5 mmol)と実施例1で合成した2-ジメチルスチバニル-2-メチルプロピオン酸エチル 26.7 mg (0.10 mmol)を110 で24時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 mlに溶解した後、その溶液を攪拌しているメタノール 250 ml中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリメタクリル酸メチルマ

20

クロイニシエーターを得た。
GPC分析(ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準)により、 $M_n = 4,700$ 、 $PD = 1.27$ であった。

実施例81

窒素置換したグローブボックス内で、実施例80で合成したポリメタクリル酸メチルマクロイニシエーター 230 mg (0.055 mmol)、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) 0.9 mg (0.005 mmol)、アクリル酸n-ブチル(上記と同じ) 0.70 g (5.5 mmol)およびN,N-ジメチルホルムアミド(DMF) 1 mlを60 で3時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 mlに溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 300 ml中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ(メタクリル酸メチル-b-アクリル酸n-ブチル)のブロック共重合体(収率97%)を得た。

30

GPC分析(ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準)により、 $M_n = 20,600$ 、 $PD = 1.25$ であった。

実施例82

窒素置換したグローブボックス内で、実施例80で合成したポリメタクリル酸メチルマクロイニシエーター 66 mg (0.016 mmol)、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) 0.6 mg (0.004 mmol)、N-イソプロピルアクリルアミド(上記と同じ) 0.18 g (1.6 mmol)およびN,N-ジメチルホルムアミド(DMF) 1 mlを60 で3時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 mlに溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 300 ml中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ(メタクリル酸メチル-b-N-イソプロピルアクリルアミド)のブロック共重合体(収率96%)を得た。

40

GPC分析(ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準)により、 $M_n = 21,600$ 、 $PD = 1.15$ であった。

実施例83

窒素置換したグローブボックス内で、実施例80で合成したポリメタクリル酸メチルマクロイニシエーター 146 mg (0.035 mmol)、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) 1.4 mg (0.009 mmol)、アクリロニトリル(上記と同じ) 0.18 g (3.5 mmol)およびN,N-ジメチルホルムアミド(DMF) 1

50

mlを60 で8時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 mlに溶解した後、その溶液を攪拌しているメタノール 300 ml中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ(メタクリル酸メチル-b-アクリロニトリル)のブロック共重合体(収率62%)を得た。

GPC分析(ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準)により、 $M_n = 25,400$ 、 $PD = 1.31$ であった。

実施例84

窒素置換したグローブボックス内で、N-イソプロピルメタクリルアミド(上記と同じ) 0.64 g (6 mmol)、N-イソプロピルアクリルアミド(上記と同じ) 0.57 g (5 mmol)、実施例1で合成した 2-ジメチルスチバニル-2-メチルプロピオン酸エチル 26.7 mg (0.10 mmol)、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) 16.4 mg (0.10 mmol)およびN,N-ジメチルホルムアミド(DMF) 3 mlを60 で18時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 3 mlに溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 200 ml中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ(N-イソプロピルメタクリルアミド-r-N-イソプロピルアクリルアミド(収率95%))を得た。

GPC分析(ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準)により、 $M_n = 24,100$ 、 $PD = 1.39$ であった。

実施例85

窒素置換したグローブボックス内で、アダマンタン系モノマーMADM 0.8 g (3.41 mmol)とノルボルネン系モノマーNB LM 1.2 g (5.40 mmol)と実施例1で合成した 2-ジメチルスチバニル-2-メチルプロピオン酸エチル 53.4 mg (0.20 mmol)と2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) 8.2 mg (0.05 mmol)とトルエン 2 g(上記と同じ)を60 で6時間攪拌した。反応終了後、トリブチルスズヒドライド(Aldrich製) 436.5 mg (1.5 mmol)とAIBN 24.8 mg (0.15 mmol)をトルエン 2 mlに溶解した溶液を添加し、60 で2時間攪拌した。反応終了後、THF 2 mlで希釈後、攪拌しているメタノール 300 ml中に注いだ。沈殿したポリマーを室温で吸引ろ過、得られたポリマーを2-ブタノン 10 mlに再溶解し、活性アルミナ(和光純薬工業株式会社製)で作製したカラムに通した。その後でメタノール 100 ml中に注いだ。沈殿したポリマーを室温で吸引ろ過乾燥することによりポリ(MADM-r-NB LM)を得た(1.9 g 収率95%)。

この樹脂は、GPC分析(ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準)により、 $M_n = 7,700$ 、 $PD = 1.38$ であった。また、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解した。

実施例86

窒素置換したグローブボックス内で、アダマンタン系モノマーMADM 0.8 g (3.41 mmol)とノルボルネン系モノマーNB LM 1.2 g (5.40 mmol)と実施例1で合成した 2-ジメチルスチバニル-2-メチルプロピオン酸エチル 53.4 mg (0.20 mmol)と2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) 8.2 mg (0.05 mmol)と合成例3で合成したジメチルジテルリド 57.1 mg (0.20 mmol)と2-ブタノン 2 gを60 で6時間攪拌した。反応終了後、トリブチルスズヒドライド(上記と同じ) 523.8 mg (1.8 mmol)とAIBN 29.8 mg (0.18 mmol)を2-ブタノン 2 mlに溶解した溶液を添加し、60 で2時間攪拌する。反応終了後、2-ブタノン 2 mlで希釈後、攪拌しているメタノール 300 ml中に注いだ。沈殿したポリマーを室温で吸引ろ過、得られたポリマーを2-ブタノン10 mlに再溶解し、活性アルミナ(上記と同じ)で作製したカラムに通した。その後でメタノール 100 ml中に注いだ。沈殿したポリマーを室温で吸引ろ過乾燥することによりポリ(MADM-r-NB LM)を得た(1.84 g 収率92%)。

この樹脂は、GPC分析(ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準)によ

10

20

30

40

50

り、 $M_n = 8,800$ 、 $PD = 1.21$ であった。また、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解した。

【産業上の利用可能性】

本発明によれば、温和な条件下で、精密な分子量及び分子量分布 ($PD = M_w / M_n$) の制御を可能とする、リビングラジカル重合開始剤として有用な有機アンチモン化合物、その製造方法、それを用いるポリマーの製造方法及びポリマーを提供する。また、本発明の重合方法により得られるリビングラジカルポリマーは、末端基を他の官能基へ変換することが容易であり、更に、マクロモノマーの合成、架橋点としての利用、相容化剤、ブロックポリマーの原料等として用いることができる。

本発明の酸解離性基含有樹脂はレジスト溶剤への溶解性に優れるため、今後更に微細化が進むと予想される半導体デバイスの製造に用いられるレジスト等に好適に使用することができる。

【手続補正書】

【提出日】平成18年4月21日(2006.4.21)

【手続補正1】

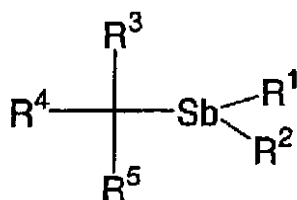
【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項1】式(1)で表される有機アンチモン化合物。



(1)

(式中、 R^1 及び R^2 は、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル基、アリール基、置換アリール基又は芳香族ヘテロ環基を示す。 R^3 及び R^4 は、水素原子又は $C_1 \sim C_8$ のアルキル基を示す。 R^5 は、アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基、オキシカルボニル基又はシアノ基を示す。ただし、 R^3 及び R^4 が共に水素原子の場合を除く。)

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2005/012016
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ C07F9/90, C08F4/72, 297/00, C08L57/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. ⁷ C07F9/90, C08F4/72, 297/00, C08L57/06		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	FR 1587586 A (SPOLEK PRO CHEMICKOU A HUTNI VYROBU NARODNI PODNIK), 20 March, 1970 (20.03.70), Example 5 & DE 1806388 A & NL 6815573 A	1 3-37
A	JP 43-16733 B1 (Emu Ando Tei Kemikarusu Inc.), 15 July, 1968 (15.07.68), Descriptions; page 1, left column, lines 4 to 9 (Family: none)	2
A	JP 44-3565 B1 (Emu Ando Tei Kemikarusu Inc.), 14 February, 1969 (14.02.69), Claims (Family: none)	1
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 08 August, 2005 (08.08.05)		Date of mailing of the international search report 23 August, 2005 (23.08.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/012016

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ANDO Fumio, et al., Insertion of Ketene and Diphenylketene to the Pnictogen-Heteroatom Bonds, Bull.Chem.Soc.Jpn., 1987, Vol.60, pages 1564 to 1566	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/012016

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

It is recognized that a technical feature common to the inventions described in claims 1 and 2 and the inventions described in claims 3 to 37 is organic antimony compounds represented by formula (I). The compounds having such structures, however, are publicly known, as described in Example 5 in FR 1587586 A.

Accordingly, the inventions described in claims 1 and 2 and the inventions described in claims 3 to 37 are not in a technical relationship involving a common special technical feature which expressly states contribution to the prior art and thus are not found to be so linked as to form a single general inventive concept.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2005/012016									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ C07F9/90, C08F4/72, 297/00, C08L57/06											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ C07F9/90, C08F4/72, 297/00, C08L57/06											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2005年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2005年	日本国実用新案登録公報	1996-2005年	日本国登録実用新案公報	1994-2005年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2005年										
日本国実用新案登録公報	1996-2005年										
日本国登録実用新案公報	1994-2005年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus (STN), REGISTRY (STN)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号									
X A	FR 1587586 A (SPOLEK PRO CHEMICKOU A HUTNI VYROBU NARODNI PODNIK) 1970.03.20, 実施例 5 & DE 1806388 A & NL 6815573 A	1 3-37									
A	JP 43-16733 B1 (エム・アンド・テイ・ケミカルス・インコーポレ ーテッド) 1968.07.15, 明細書1頁左欄4-9行 (ファミリーなし)	2									
A	JP 44-3565 B1 (エム・アンド・テイ・ケミカルス・インコーポレイ テッド) 1969.02.14, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。											
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 08.08.2005		国際調査報告の発送日 23.8.2005									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JJP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 関 美祝 電話番号 03-3581-1101 内線 3443	4H 9045								

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (2004年1月)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2005/012016

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	ANDO Fumio, et al., Insertion of Ketene and Diphenylketene to the Pnictogen-Heteroatom Bonds, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1987, Vol. 60, p. 1564-1566	1

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2005/012016

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1乃至2に記載された発明と、請求の範囲3乃至37に記載された発明の共通の技術的特徴は、式(1)で表される有機アンチモン化合物と認められるところ、このような構造を有する化合物は、FR 1587586 Aの実施例5に記載されているように公知である。

したがって、請求の範囲1乃至2に記載された発明と、請求の範囲3乃至37に記載された発明とは、先行技術に対して行う貢献を明示する共通の特別な技術的特徴を含む技術的な関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

様式PCT/ISA/210 (第1ページの続葉(2)) (2004年1月)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 亀島 隆

日本国徳島県徳島市川内町加賀須野4 6 3 大塚化学株式会社内

(72)発明者 河野 和浩

日本国徳島県徳島市川内町加賀須野4 6 3 大塚化学株式会社内

Fターム(参考) 4H050 AA01 AA03 AB40 WB11 WB21

4J015 AA01 CA15 DA10

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。