

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5697026号
(P5697026)

(45) 発行日 平成27年4月8日(2015.4.8)

(24) 登録日 平成27年2月20日(2015.2.20)

(51) Int.Cl. F I
C O 8 F 4/40 (2006.01) C O 8 F 4/40

請求項の数 17 (全 59 頁)

| | | | |
|---|------------------------------|-----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2010-511029 (P2010-511029) | (73) 特許権者 | 504132272 国立大学法人京都大学 京都府京都市左京区吉田本町36番地1 |
| (86) (22) 出願日 | 平成21年2月6日(2009.2.6) | (74) 代理人 | 100078282 弁理士 山本 秀策 |
| (86) 国際出願番号 | PCT/JP2009/052115 | (74) 代理人 | 100062409 弁理士 安村 高明 |
| (87) 国際公開番号 | W02009/136510 | (74) 代理人 | 100113413 弁理士 森下 夏樹 |
| (87) 国際公開日 | 平成21年11月12日(2009.11.12) | (72) 発明者 | 後藤 淳 京都府宇治市五ヶ庄 国立大学法人京都大学化学研究所内 |
| 審査請求日 | 平成24年1月19日(2012.1.19) | (72) 発明者 | 福田 猛 京都府宇治市五ヶ庄 国立大学法人京都大学化学研究所内 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2008-123817 (P2008-123817) | | |
| (32) 優先日 | 平成20年5月9日(2008.5.9) | | |
| (33) 優先権主張国 | 日本国(JP) | | |
| 特許法第30条第1項適用 国立大学法人京都大学大学院工学研究科、「京都大学大学院工学研究科 高分子化学専攻 修士論文要旨集(平成19年度)」(平成20年2月14日)、表紙、目次、65頁~66頁および91頁に発表 | | | |

最終頁に続く

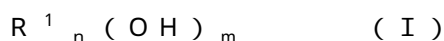
(54) 【発明の名称】 アルコールを触媒として用いた新規リビングラジカル重合法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リビングラジカル重合を行う方法であって、
ラジカル開始剤から生じたラジカルと、触媒前駆体化合物とを反応させて活性化ラジカルを生じさせる工程、および
該活性化ラジカルを用いて、ラジカル反応性不飽和結合を有するモノマーを重合してポリマーを得る工程を含み、
ここで、該触媒前駆体化合物が、炭素に結合した少なくとも1つの水酸基を含み、
該ラジカル開始剤から生じたラジカルは、該触媒前駆体化合物中の該水酸基から水素原子を引き抜いて、該活性化ラジカルを生じさせ、そして
該活性化ラジカルは、該モノマーの重合反応のリビングラジカル触媒として作用し、
ここで、該リビングラジカル重合反応において炭素 - ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化合物が使用され、該有機ハロゲン化合物から与えられるハロゲンが成長鎖の保護基として使用され、

ここで、該触媒前駆体化合物が以下の式(I)で示されるアルコールまたはフェノールであり、



ここで、R¹は、置換もしくは非置換のアルキル基もしくはアルケニル基もしくはアルキニル基であるか、または置換もしくは非置換のアリール基または置換もしくは非置換のヘテロアリール基であり、

n は正の整数であり、

m は正の整数であり、

ここで、該置換基が、アルキル、アルケニル、アルキルカルボキシル、ハロアルキル、アルキルカルボニル、アミノ基、シアノ基、アルコキシ、アリールまたはアルキル置換アリールであり、

R¹ 中の炭素鎖は、鎖状構造もしくは環状構造を有し、

R¹ が環状構造を有する場合、該環状構造は、アリール環もしくはヘテロアリール環に 1 つ以上の環が縮合した縮合環状構造であってもよく、ここで、該アリール環もしくはヘテロアリール環に縮合する 1 つ以上の環状構造は、ヘテロ原子として酸素原子または窒素原子を含むヘテロ環であっても良い、

10

方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の方法であって、前記水酸基が結合する原子が隣接する原子との間に二重結合または三重結合を有し、該水酸基の水素が引き抜かれた後に生じる活性化ラジカルが該二重結合または三重結合との間の共鳴により安定化される、方法。

【請求項 3】

請求項 1 ~ 2 のいずれか 1 項に記載の方法であって、

ここで、前記式 (I) において、

n は 1 ~ 2 の整数であり、

m は 1 ~ 5 の整数であり、

20

ここで、前記 R¹ の置換基が、アルキル、アルケニル、アルキルカルボニル、シアノ基、アルコキシ、アリールまたはアルキル置換アリールであり、

R¹ が環状構造を有する場合、該環状構造は、アリール環もしくはヘテロアリール環に 1 つの環が縮合した縮合環状構造であってもよく、ここで、該アリール環もしくはヘテロアリール環に縮合する 1 つの環状構造は、ヘテロ原子として酸素原子または窒素原子を含むヘテロ環である、方法。

【請求項 4】

リビングラジカル重合を行う方法であって、

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

30

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

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

ここで、該触媒前駆体化合物が、炭素に結合した少なくとも 1 つの水酸基を含み、

該ラジカル開始剤から生じたラジカルは、該触媒前駆体化合物中の該水酸基から水素原子を引き抜いて、該活性化ラジカルを生じさせ、そして

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

ここで、該触媒前駆体化合物が、以下：

40

2, 4, 6 - トリメチルフェノール、2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール、2, 4 - ジメチルフェノール、2 - イソプロピル - 5 - メチルフェノール、2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メトキシフェノール、2, 6 - ジメトキシ - 4 - メチルフェノール、2, 6 - ジメチル - 4 - シアノフェノール、4 - ニトロフェノール、フェノール、ビタミン E、ビタミン C、ヒドロキノン、レゾルシノール、カテコール、4 - t - ブチルカテコール、2 - メトキシヒドロキノン、ヒドロキシヒドロキノン、尿酸、およびモリン水和物からなる群から選択される、

方法。

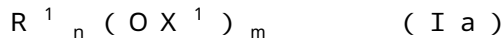
【請求項 5】

リビングラジカル重合のための触媒であって、酸素からなる少なくとも 1 つの中心元

50

素と、該中心元素に結合したハロゲン原子と、該中心元素に結合した炭素原子とを含む化合物からなり、

ここで、該化合物が以下の一般式 (I a) の化合物からなり：



ここで、 R^1 はアルキル、アルキルカルボキシル、ハロアルキル、アルキルカルボニル、アルケニル、アルキニル、アリール、ヘテロアリール、置換アリールまたは置換ヘテロアリールであり、

n は正の整数であり、

m は正の整数であり、

X^1 はハロゲンである、

10

触媒。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の触媒であって、前記中心元素基が結合する原子が、隣接する原子との間に二重結合または三重結合を有し、該中心元素に結合したハロゲン原子が脱離した後に生じる活性化ラジカルが該二重結合または三重結合との間の共鳴により安定化された構造を有する、触媒。

【請求項 7】

請求項 5 または 6 のいずれか 1 項に記載の触媒であって、

ここで、前記一般式 (I a) において、 R^1 はアルキル、アルキルカルボニル、アルケニル、アルキニル、アリール、ヘテロアリール、置換アリールまたは置換ヘテロアリールであり、

20

n は 1 または 2 の整数であり、

m は 1 ~ 5 の整数であり、

X^1 はハロゲンである、

触媒。

【請求項 8】

請求項 5 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の触媒であって、前記ハロゲンがヨウ素または臭素である、触媒。

【請求項 9】

請求項 5 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の触媒であって、前記ハロゲンがヨウ素である、触媒。

30

【請求項 10】

請求項 5 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の触媒であって、

前記化合物がハロゲン化酸素、アルコキシハライドあるいはカルボキシルハライド、または、フェノール系化合物中のフェノール性水酸基の H をハロゲンに置換した化合物である、

触媒。

【請求項 11】

リビングラジカル重合を行う工程を包含する重合方法であって、該リビングラジカル重合工程が、請求項 5 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の触媒の存在下で行われる、方法。

40

【請求項 12】

請求項 1 ~ 4 および 11 のうちのいずれか 1 項に記載の方法であって、触媒濃度が、反応溶液のうちの 0 . 75 重量% 以下である、方法。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 4、11 および 12 のうちのいずれか 1 項に記載の方法であって、反応温度が、20 ~ 100 である、方法。

【請求項 14】

請求項 11 ~ 13 のうちのいずれか 1 項に記載の方法であって、前記リビングラジカル重合反応において炭素 - ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化合物が使用され、該有機ハロゲン化合物から与えられるハロゲンが成長鎖の保護基として使用される、方法。

50

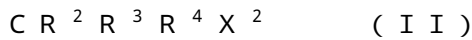
【請求項 15】

請求項 1 ~ 4 および 14 のいずれか 1 項に記載の方法であって、前記有機ハロゲン化物中のハロゲンが結合している炭素に、2 つまたは 3 つの炭素が結合している、方法。

【請求項 16】

請求項 1 ~ 4、14 および 15 のいずれか 1 項に記載の方法であって、

前記炭素 - ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物が、以下の一般式 (I I) を有する化合物であり：



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

10

【請求項 17】

請求項 1 ~ 4、14 および 15 のいずれか 1 項に記載の方法であって、

前記炭素 - ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物が、シリコン基板に固定化された有機ハロゲン化物である、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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

20

【背景技術】

【0002】

従来から、ビニルモノマーを重合してビニルポリマーを得る方法として、ラジカル重合法が周知であったが、ラジカル重合法は一般に、得られるビニルポリマーの分子量を制御することが困難であるという欠点があった。また、得られるビニルポリマーが、様々な分子量を有する化合物の混合物になってしまい、分子量分布の狭いビニルポリマーを得ることが困難であるという欠点があった。具体的には、反応を制御しても、重量分子平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w / M_n) として、2 ~ 3 程度にまでしか減少させることができなかった。

30

【0003】

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

【0004】

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

【0005】

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

40

【0006】

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

【0007】

なお、特許文献 1 は、その請求項 1 において、重合開始剤として、有機ハロゲン化物を用いると記載している。この記載は、ハロゲン化炭化水素がリビングラジカル重合の触媒として作用することを意味するものではない。特許文献 1 の発明においては、遷移金属を

50

中心金属とする金属錯体が、リビングラジカル重合触媒として使用されている。特許文献 1 の発明においては、有機ハロゲン化合物が、本願明細書中で後述するドーマント種として使用されている。

【0008】

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

【0009】

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

【0010】

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

【0011】

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

【0012】

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

【0013】

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

【0014】

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

【0015】

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

【0016】

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

【0017】

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

【0018】

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

【0019】

また、非特許文献3にはリン化合物を用いた触媒が開示されているが、リンと異なる電子配置を有し、リンと顕著に異なる性質を有する酸素を中心元素として用いることについての記載はない。

【特許文献1】特開2002-249505号公報

【特許文献2】特開平11-322822号公報

【特許文献3】特開2007-92014号公報

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

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

【非特許文献3】Polymer Preprints 2007, 56(2), 2452 「ゲルマニウムおよびリン化合物を用いた新しいリビングラジカル重合」高分子学会、第56回高分子討論会

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0020】

本発明は、上記問題点の解決を意図するものであり、リビングラジカル重合のための高

10

20

30

40

50

い活性を有する触媒およびこの触媒を用いた重合法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0021】

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

【0022】

(1) リビングラジカル重合を行う方法であって、

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

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

ここで、該前駆体化合物が、炭素、ケイ素、窒素またはリンに結合した少なくとも1つの水酸基を含み、

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

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

【0023】

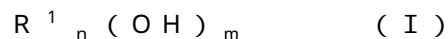
(2) 上記項1に記載の方法であって、前記水酸基が結合する原子が炭素である、方法。

【0024】

(3) 上記項1または2に記載の方法であって、前記水酸基が結合する炭素原子が隣接する炭素原子との間に二重結合または三重結合を有し、該水酸基の水素が引き抜かれた後に生じる活性化ラジカルが該二重結合または三重結合との間の共鳴により安定化される、方法。

【0025】

(4) 上記項1～3のいずれか1項に記載の方法であって、前記触媒前駆体化合物が以下の式(I)で示されるアルコールまたはフェノールであり、



ここで、 R^1 は、置換もしくは非置換の飽和もしくは不飽和のアルキル基もしくはアルケニル基もしくはアルキニル基であるか、または置換もしくは非置換のアリール基または置換もしくは非置換のヘテロアリール基であり、

n は正の整数であり、

m は正の整数であり、

ここで、該置換基が、アルキル、アルケニル、アルキルカルボキシル、ハロアルキル、アルキルカルボニル、アミノ基、シアノ基、アルコキシ、アリールまたはアルキル置換アリールであり、

R^1 中の炭素鎖は、鎖状構造もしくは環状構造を有し、

R^1 が環状構造を有する場合、該環状構造は、アリール環もしくはヘテロアリール環に1つ以上の環が縮合した縮合環状構造であってもよく、ここで、該アリール環もしくはヘテロアリール環に縮合する1つ以上の環状構造は、ヘテロ原子として酸素原子または窒素原子を含むヘテロ環であっても良い、方法。

【0026】

(5) リビングラジカル重合法のための触媒であって、酸素からなる少なくとも1つの中心元素と、該中心元素に結合したハロゲン原子と、該中心元素に結合した炭素原子とを含む化合物からなる、触媒。

【0027】

(6) 上記項5に記載の触媒であって、前記中心元素がハロゲン原子および炭素原子に結合する、触媒。

10

20

30

40

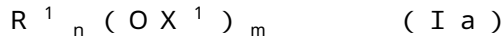
50

【 0 0 2 8 】

(7) 上記項 5 に記載の触媒であって、前記中心元素基が結合する原子が、隣接する原子との間に二重結合または三重結合を有し、該中心元素に結合したハロゲン原子が脱離した後に生じる活性化ラジカルが該二重結合または三重結合との間の共鳴により安定化された構造を有する、触媒。

【 0 0 2 9 】

(8) 上記項 5 に記載の触媒であって、以下の一般式 (I a) の化合物からなる、触媒：



ここで、 R^1 はアルキル、アルキルカルボキシル、ハロアルキル、アルキルカルボニル、アルケニル、アルキニル、アリール、ヘテロアリール、置換アリールまたは置換ヘテロアリールであり、

n は正の整数であり、

m は正の整数であり、

X^1 はハロゲンである。

【 0 0 3 0 】

(9) 上記項 5 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の触媒であって、前記ハロゲンがヨウ素または臭素である、触媒。

【 0 0 3 1 】

(1 0) 上記項 5 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の触媒であって、前記ハロゲンがヨウ素である、触媒。

【 0 0 3 2 】

(1 1) リビングラジカル重合を行う工程を包含する重合方法であって、該リビングラジカル重合工程が、上記項 5 ~ 1 0 のいずれか 1 項に記載の触媒の存在下で行われる、方法。

【 0 0 3 3 】

(1 2) 上記項 1 ~ 4 および 1 1 のいずれか 1 項に記載の方法であって、触媒濃度が、反応溶液のうちの 0 . 7 5 重量% 以下である、方法。

【 0 0 3 4 】

(1 3) 上記項 1 ~ 4、1 1 および 1 2 のいずれか 1 項に記載の方法であって、反応温度が、2 0 ~ 1 0 0 である、方法。

【 0 0 3 5 】

(1 4) 上記項 1 ~ 4 および 1 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載の方法であって、前記リビングラジカル重合反応が炭素 - ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物の存在下において行われる、方法。

【 0 0 3 6 】

(1 5) 上記項 1 4 に記載の方法であって、前記有機ハロゲン化物中のハロゲンが結合している炭素に、2 つまたは 3 つの炭素が結合している、方法。

【 0 0 3 7 】

本発明によれば、さらに、以下の方法が提供される。

【 0 0 3 8 】

(1 6) リビングラジカル重合を行う方法であって、炭素 - ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物および上記項 5 に記載の触媒の存在下で、ラジカル反応性不飽和結合を有するモノマーをラジカル重合反応させる工程を包含する、方法。

【 0 0 3 9 】

この方法によれば、例えば、上記項 1 ~ 4、または 1 1 ~ 1 3 に記載の方法において、前記触媒に加えて、炭素 - ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物の存在下で前記ラジカル重合反応が行われる。

【 0 0 4 0 】

(1 7) 上記項 1 6 に記載の方法であって、前記炭素 - ハロゲン結合を有する有機ハ

10

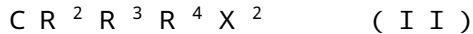
20

30

40

50

ロゲン化合物が、以下の一般式 (I I) を有する化合物であり :



ここで、 R^2 および R^3 は、独立して、ハロゲン、水素またはアルキルであり、 R^4 はハロゲン、水素、アルキル、アリールまたはシアノであり、 X^2 はハロゲンである、そして前記ラジカル反応性不飽和結合を有するモノマーが以下から選択される、方法 : (メタ) アクリル酸エステルモノマー、芳香族不飽和モノマー (スチレン系モノマー)、カルボニル基含有不飽和モノマー、(メタ) アクリロニトリル、(メタ) アクリルアミド系モノマー、ジエン系モノマー、ビニルエステルモノマー、N - ビニルモノマー、(メタ) アクリル酸モノマー、ハロゲン化ビニルモノマー、および 1 - オレフィンモノマー。

【発明の効果】

10

【0041】

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

【0042】

20

さらに、本発明は、下記の長所を有する。

【0043】

(1) 経済性

安価な触媒 (触媒前駆体) が提供される。例えば、2,6-di-*t*-butyl-4-methyl phenol (BHT) は、非常に安価なリン触媒 (触媒前駆体) であるジエチルホスファイトよりも、1kgあたりの単価として、3割程度安価である。

【0044】

(2) 人体および環境への安全性

ビタミンE、ビタミンC、BHTなどのアルコール触媒前駆体は無毒であり、人体に摂取されても害がない。従って、安全性の観点に基づいて生成ポリマーから除去する必要性がない。何らかの理由により、除去する場合であっても、水への溶解性が高いなどの特長により、除去作業が極めて容易である。

30

【0045】

(3) リサイクル性

フェノール樹脂やフェノールを担持したビーズは各種市販されている。これらを触媒 (触媒前駆体) として用いることも可能である。これらのビーズは回収可能であり、さらに、何度も再使用することができる。

【0046】

(4) 天然物の有効利用

ビタミンE、ビタミンC、カテキン、フラボノイド、ポリフェノールなどの多様な天然物を触媒 (触媒前駆体) として利用することができる。

40

【0047】

(5) モノマー汎用性

様々な種類のモノマーにおいてリビングラジカル重合を行うことが可能となる。

【0048】

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

【図面の簡単な説明】

【0049】

【図1A】スチレン重合 (スチレン / PE - I / VR110 または BPB / TI (100

50

))におけるモノマー濃度の時間変化を示す。黒丸は、表1のentry 1の値を示す。白丸は、表1のentry 2の値を示す。

【図1B】スチレン重合(スチレン/PE-I/VR110またはBPB/TI(100))における M_n および M_w/M_n 対Conversion(重合率)のプロットを示す。 M_n では、Theoretical lineと記載された理論値と整合する結果が得られている。

【図2A】スチレン重合(スチレン/PE-I/VR110/R-OH(100))におけるモノマー濃度の時間変化を示す。黒丸は表2のentry 1の値を示す。白丸は表2のentry 6の値を示す。黒四角は表2のentry 23の値を示す。白四角は表2のentry 27の値を示す。黒三角は表2のentry 31の値を示す。

【図2B】スチレン重合(スチレン/PE-I/VR110/R-OH(100))における M_n および M_w/M_n 対Conversion(重合率)のプロットを示す。 M_n では、Theoretical lineと記載された理論値と整合する結果が得られている。

【図3A】スチレン重合(スチレン/PE-I/BPB/R-OH(100))におけるモノマー濃度の時間変化を示す。黒丸は表2のentry 2の値を示す。白丸は表2のentry 7の値を示す。黒四角は表2のentry 24の値を示す。白四角は表2のentry 28の値を示す。黒三角は表2のentry 32の値を示す。

【図3B】スチレン重合(スチレン/PE-I/BPB/R-OH(100))における M_n および M_w/M_n 対Conversion(重合率)のプロットを示す。 M_n では、Theoretical lineと記載された理論値と整合する結果が得られている。

【図4A】MMA重合(MMA/CP-I/PERKADOX16/R-OH(80))におけるモノマー濃度の時間変化を示す。黒丸は表5のentry 1の値を示す。白丸は表5のentry 3の値を示す。黒四角は表5のentry 5の値を示す。白四角は表5のentry 6の値を示す。黒三角は表5のentry 10の値を示す。

【図4B】MMA重合(MMA/CP-I/PERKADOX16/R-OH(80))における M_n および M_w/M_n 対Conversion(重合率)のプロットを示す。 M_n では、Theoretical lineと記載された理論値と整合する結果が得られている。

【図5】実施例16のグラフトポリマーを示す。図(A)は、シリコン基板へのIHEの固定化の際のパターニングを示す。丸い部分がIHEの先端のヨウ素が存在する部分である。図(B)は、ビタミンEを用いて重合した後の顕微鏡写真であり、濃厚ポリマーブラシが形成されたことを示している。色の濃い四角いスポットがグラフトポリマーの存在する部分である。

【図6】本発明の概念を示す模式図であり、本発明のリビングラジカル重合の鍵となる反応を示す。この図においては、触媒のラジカルがA \cdot で示され、そのラジカルにヨウ素が結合した化合物がAと黒丸との結合した図として示されている。この触媒は、従来技術に比べて桁違いに安価であり、超高活性であるため極めて少ない触媒量で使用する事が可能であり、触媒を製造する際に精製が不要であるかあるいは精製が必要な場合であってもその精製は容易であり、低毒性あるいは無毒であるために人体および環境に対する安全性が高いという特徴を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0050】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0051】

(一般的用語)

以下に本明細書において特に使用される用語を説明する。

【0052】

本明細書において「アルキル」とは、鎖状または環状の脂肪族炭化水素(アルカン)か

10

20

30

40

50

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

【0053】

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

10

【0054】

本明細書において「アルケニル」とは、二重結合を有する鎖状または環状の脂肪族炭化水素(アルケン)から水素原子が一つ失われて生ずる1価の基をいう。二重結合を1つ有する鎖状アルケンの場合は、一般に $C_k H_{2k-1}$ で表される(ここで、 k は正の整数である)。二重結合の数は1つであってもよく、2つ以上であってもよい。二重結合の数に上限は特にないが、10以下であってもよく、あるいは5以下であってもよい。二重結合と単結合とが交互に繰り返される構造が好ましい。鎖状のアルケニルは、直鎖または分枝鎖であり得る。環状のアルケニルは、環状構造のみから構成されてもよく、環状構造にさらに鎖状構造が結合した構造であってもよい。また、二重結合は、環状構造部分に存在してもよく、鎖状構造部分に存在してもよい。アルケニルの炭素数は、任意の自然数であり得る。好ましくは1~30であり、より好ましくは1~20である。

20

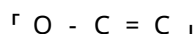
【0055】

アルケニルは、比較的炭素数の少ないもの、すなわち低級アルケニルであってもよい。この場合、炭素数は、好ましくは、 C_{2-10} であり、より好ましくは、 C_{2-5} であり、さらに好ましくは、 C_{2-3} である。アルケニルの具体例としては、例えば、ビニルなどがある。

【0056】

好ましい実施形態において、アルケニルはその炭素鎖中の末端の炭素に二重結合を有する。好ましくは、この二重結合を有する末端炭素が上記触媒化合物または触媒前駆体化合物中の中心元素の酸素と結合する。すなわち、酸素が炭素に結合し、その炭素が次の炭素に二重結合で結合する構造：

30



を触媒化合物または触媒前駆体化合物が有するようにアルケニルを選択することが好ましい。

【0057】

好ましい実施形態において、アルケニルは式： $-CR^7=CR^8R^9$ で示される。 R^7 、 R^8 、 R^9 は水素でもよく、アルキル基でもよく、その他の置換基(例えば、アルケニル、アルキルカルボキシル、ハロアルキル、アルキルカルボニル、アミノ基、シアノ基、アルコキシ、アリールまたはアルキル置換アリール)であってもよい。 R^7 、 R^8 、 R^9 がすべて水素の場合、この基はビニル基である。

40

【0058】

本明細書において「アルキニル」とは、三重結合を有する鎖状または環状の脂肪族炭化水素(アルキン)から水素原子が一つ失われて生ずる1価の基をいう。三重結合を1つ有する鎖状アルキンの場合は、一般に $C_k H_{2k-3}$ で表される(ここで、 k は正の整数である)。三重結合の数は1つであってもよく、2つ以上であってもよい。三重結合の数に上限は特にないが、10以下であってもよく、あるいは5以下であってもよい。三重結合と単結合とが交互に繰り返される構造が好ましい。鎖状のアルキニルは、直鎖または分枝鎖であり得る。環状のアルキニルは、環状構造のみから構成されてもよく、環状構造にさらに鎖状構造が結合した構造であってもよい。また、三重結合は、環状構造部分に存在してもよく、鎖状構造部分に存在してもよい。アルキニルの炭素数は、任意の自然数であ

50

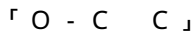
り得る。好ましくは1～30であり、より好ましくは1～20である。

【0059】

アルキニルは、比較的炭素数の少ないもの、すなわち低級アルキニルであってもよい。この場合、炭素数は、好ましくは、 C_{2-10} であり、より好ましくは、 C_{2-5} であり、さらに好ましくは、 C_{2-3} である。

【0060】

好ましい実施形態において、アルキニルはその炭素鎖中の末端の炭素に三重結合を有する。好ましくは、この三重結合を有する末端炭素が上記触媒化合物または触媒前駆体化合物中の中心元素の酸素と結合する。すなわち、酸素が炭素に結合し、その炭素が次の炭素に三結合で結合する構造：



を触媒化合物または触媒前駆体化合物が有するようにアルキニルを選択することが好ましい。

【0061】

好ましい実施形態において、アルキニルは式： $-\text{C} \equiv \text{C} \text{R}^{10}$ で示される。 R^{10} は水素でもよく、アルキル基でもよく、その他の置換基（例えば、アルケニル、アルキルカルボキシル、ハロアルキル、アルキルカルボニル、アミノ基、シアノ基、アルコキシ、アリーールまたはアルキル置換アリーール）であっても良い。

【0062】

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

【0063】

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

【0064】

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

【0065】

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

【0066】

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

【0067】

本明細書において「低級アルキルカルボニル」とは、炭素数の比較的少ないアルキルカ

10

20

30

40

50

ルボニル基を意味する。好ましくは、 C_{1-10} であり、より好ましくは、 C_{1-5} であり、さらに好ましくは、 C_{1-3} である。

【0068】

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

【0069】

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

【0070】

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

【0071】

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

【0072】

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

本明細書において「ヘテロアリール」とは、アリールの芳香環の環骨格を構成する元素に、炭素以外のヘテロ元素を含む基をいう。ヘテロ原子の例としては、具体的には、酸素、窒素、イオウなど挙げられる。芳香環中のヘテロ原子の数は特に限定されず、例えば、1つのみのヘテロ原子を含んでもよく、2つまたは3つあるいは4つ以上のヘテロ原子が含まれてもよい。

【0073】

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

本明細書において「置換ヘテロアリール」とは、ヘテロアリールに置換基が結合して生ずる基をいう。

【0074】

本明細書において「ハロゲン」とは、周期表7B族に属するフッ素(F)、塩素(Cl)、臭素(Br)、ヨウ素(I)などの元素の1価の基をいう。好ましくは、臭素またはヨウ素であり、より好ましくはヨウ素である。

【0075】

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

【0076】

リビングラジカル重合の特徴としては、モノマーと重合開始剤の濃度比を調節すること

10

20

30

40

50

により任意の平均分子量をもつ重合体の合成ができること、また、生成する重合体の分子量分布が極めて狭いこと、ブロック共重合体へ応用できること、などが挙げられる。なお、リビングラジカル重合は「LRP」と略される場合もある。

【0077】

本明細書において「中心元素」とは、触媒となる化合物を構成する原子のうち、ハロゲン原子と結合して主に触媒作用を担う原子を意味する。従来技術において使用される「中心金属」との用語と同じ意味であるが、本発明において用いられる酸素は一般には金属に分類されないから、誤解を避けるために、従来技術における用語「中心金属」の代わりに、「中心元素」との用語を用いる。

【0078】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0079】

(触媒)

本発明においては、リビングラジカル重合法のための触媒として、中心元素が酸素である化合物を用いる。

【0080】

好ましくは、中心元素の酸素は、炭素、ケイ素、窒素またはリンに結合している。より好ましくは、中心元素の酸素は、炭素に結合している。中心元素が結合する原子は隣接する原子(例えば、炭素)との間に二重結合または三重結合を有することが好ましい。すなわち、中心元素の酸素が結合する原子は、アルケニル基(例えば、ビニル基)、アルキニル基、またはアリール基(例えば、フェニル基)のいずれかの基の不飽和結合を有する炭素であることが好ましい。また、アルケニル基またはアルキニル基の場合には、その末端に二重結合または三重結合が存在することが好ましく、その末端炭素に中心元素の酸素が結合することが特に好ましい。なお、このような構造が好ましいことは、後述する触媒前駆体化合物でも同様である。

【0081】

上述したような二重結合または三重結合の炭素に中心元素の酸素が結合した触媒または触媒前駆体化合物の酸素が酸素ラジカルになった場合には、共鳴安定化により、酸素ラジカルが安定になり、リビングラジカル重合触媒としての性能が良好になると考えられる。

【0082】

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

【0083】

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

【0084】

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

【0085】

中心元素として酸素を用いた触媒化合物の多くは導電性を有さない。そのため、例えば、ポリマー中に導電性物質が残存することが望ましくない用途(例えば、レジストや有機ELなどの電子材料)に用いられるポリマーの場合には、導電性を有さない酸素化合物を触媒として用いることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0086】

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

【0087】

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

【0088】

(触媒中のハロゲン原子)

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

【0089】

(触媒中のハロゲン以外の基)

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

【0090】

このような基は、有機基であってもよく、無機基であってもよい。有機基としては、アリール、置換アリール、アルケニル基(例えば、ビニル基)、アルキニル基、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基など)、エステル基(脂肪族カルボン酸エステルなど)、アルキルカルボニル基(メチルカルボニル基など)、ハロアルキル基(トリフルオロメチル基など)などが挙げられる。1つの好ましい実施形態では、アリール、置換アリール、アルケニル基(例えば、ビニル基)、またはアルキニル基である。

【0091】

また、無機基としては、水酸基、アミノ基、シアノ基などが挙げられる。

【0092】

有機基として、アリールまたは置換アリールを有する触媒化合物は、ラジカルの活性がより高くなる傾向にあり、好ましい。

【0093】

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

【0094】

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

【0095】

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

10

20

30

40

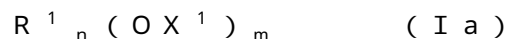
50

【 0 0 9 6 】

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

【 0 0 9 7 】

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



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

10

【 0 0 9 8 】

ここで、 R^1 は鎖状であってもよく、環状であってもよく、鎖状構造と環状構造の両方を有してもよい。

【 0 0 9 9 】

また、 R^1 が置換アリールである場合、その置換基としては、アルキル、アルコキシ、シアノが好ましく、より好ましくは低級アルキル、低級アルコキシおよびシアノである。

【 0 1 0 0 】

n は正の整数である。例えば、1であってもよく、2であってもよく、3以上の整数であってもよい。1つの実施形態では1～10であり、別の実施形態では1～5であり、また別の実施形態では1～3であり、さらに別の実施形態では1～2である。

20

【 0 1 0 1 】

また、一般式（I a）において、 X^1 はハロゲンであり、

m は正の整数である。例えば、1であってもよく、2であってもよく、3以上の整数であってもよい。1つの実施形態では1～10であり、別の実施形態では1～5であり、また別の実施形態では1～3であり、さらに別の実施形態では1～2である。

【 0 1 0 2 】

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

30

【 0 1 0 3 】

また一般式（I a）において、通常、酸素原子Oは R^1 と X^1 と両方に結合している。

【 0 1 0 4 】

（酸素を中心元素とする触媒化合物）

酸素を中心元素とする触媒化合物の具体例としては、上記定義に該当する任意の公知の化合物が使用可能である。酸素を中心元素とする触媒化合物の好ましい具体例としては、ハロゲン化酸素（例えば、ヨウ化酸素）、アルコキシハライドあるいはカルボキシルハライド（ R^1OX 、例えば、ヨウ化安息香酸（PhCOOI））、フェノール系化合物中のフェノール性水酸基のHをハロゲンに置換した化合物（例えば、ヨウ化チモール）などが挙げられる。

40

【 0 1 0 5 】

触媒化合物は、好ましくは、ラジカル反応性二重結合を有さないものである。

【 0 1 0 6 】

（酸素を中心元素とする触媒前駆体化合物）

酸素を中心元素とする触媒の前駆体となる化合物は、上記触媒化合物中の酸素原子に結合したハロゲンを水素に置換した化合物であり、ハロゲンを水素に置換すること以外は、上述した触媒化合物についての説明が、そのまま触媒前駆体化合物にもあてはまる。

【 0 1 0 7 】

酸素を中心元素とする触媒の前駆体となる化合物としては、上記触媒化合物中の酸素原

50

子に結合したハロゲンを水素に置換した任意の化合物が使用可能である。すなわち、炭素、ケイ素、窒素またはリンに水酸基が結合した構造を有する任意の化合物が使用可能である。

【0108】

触媒前駆体化合物は、好ましくは、芳香族環にOHが結合した構造を有するフェノール系化合物、または脂肪族基の炭素にOHが結合した構造を有する脂肪族アルコール系化合物である。

【0109】

前駆体化合物の水酸基が結合した原子（以下、便宜上、「1位原子」という）は、好ましくは、炭素、窒素またはリンであり、より好ましくは炭素である。1位原子には、当該水酸基以外には、炭素および水素から選択される原子のみが結合していることが好ましい。1位原子に隣接する原子（以下、便宜上、「2位原子」という）は好ましくは、炭素である。2位原子には、炭素、酸素および水素から選択される原子のみが結合していることが好ましい。また、1位原子と2位原子との間に二重結合が存在することが好ましい。好ましい実施形態では、2つの2位原子が存在し、そのうちの1つの2位原子と1位原子との間に二重結合が存在する化合物を触媒前駆体化合物として使用することができる。例えば、1位原子が炭素であり、2位原子として2つの炭素原子が存在し、そのうちの1つの炭素と1位原子の炭素との間に二重結合が存在する化合物を触媒前駆体化合物として使用することができる。また、2つ以上の2位原子が存在することが好ましく、1つの2位原子と1位原子との間の二重結合と、もう1つの2位炭素と1位炭素との間の単結合とが、共役系の一部となっていることが好ましい。例えば、1位原子が炭素であり、2つの炭素が2位原子として存在し、1つの2位原子と1位原子との間の二重結合と、もう1つの2位原子と1位原子との間の単結合とが、共役系の一部となっていることが好ましい。

【0110】

従って、前駆体化合物としては、芳香族環に水酸基が結合した構造を有するフェノール系化合物が好ましく、例えば、アリールまたは置換アリールに水酸基が結合した化合物が好ましい。ここで、アリールとしては、フェニルまたはビフェニルが好ましい。ここで、置換アリール中の置換基は、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基などが好ましい。低級アルキル基および低級アルコキシ基がより好ましい。

【0111】

触媒前駆体化合物は、好ましくは、ラジカル反応性二重結合を有さないものである。芳香族二重結合（例えば、ベンゼン環の二重結合）のように、ラジカルとの反応性が低い二重結合を触媒前駆体化合物が有しても良い。脂肪族二重結合であっても、ビタミンC中の二重結合のように、ラジカルとの反応性が低い二重結合は、触媒前駆体として使用することに支障がない。従って、ビタミンCは、触媒前駆体として使用できる。一般に、水酸基と結合した二重結合は、ラジカルとの反応性は無い。例えば、ビニルアルコール（ $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{OH}$ ）は、ラジカル重合性モノマーではない。水酸基と結合した三重結合も同様に、ラジカル反応性はなく、そのような化合物は、ラジカル重合性モノマーではない。

【0112】

他方、水酸基から離れた位置にのみ二重結合または三重結合を有する化合物（すなわち、1位炭素が二重結合または三重結合を有さず、2位炭素またはそれ以上に離れた炭素が二重結合または三重結合を有する化合物）は、触媒前駆体化合物としての性能が比較的高くない傾向にある。従って、水酸基から離れた位置にのみ二重結合または三重結合を有する化合物以外の化合物を触媒前駆体化合物として選択することが好ましい。

【0113】

また、本発明の1つの実施形態においては、前駆体化合物として、酸化防止剤としての性能を有する水酸基含有化合物を用いることが好ましい。ただし、酸化防止剤に関しては、一般に、水酸基の近くに大きい置換基が存在することが重要であると考えられているが、本発明の前駆体化合物については、そのような限定はなく、水酸基の近くに大きい置換基が存在する必要はない。例えば、無置換のフェノールのように、水酸基以外に置換基を

10

20

30

40

50

有さない化合物であっても本発明においては前駆体化合物として好適に用いることができる。

【0114】

また、本発明の1つの実施形態においては、前駆体化合物として、ケイ素、窒素またはリンに結合した水酸基（すなわち、Si-OH、N-OH、P-OH）を有する化合物を用いることもできる。

【0115】

（触媒の製造方法）

本発明の触媒として使用される化合物は、その多くは公知化合物であり、試薬販売会社などから市販されているものをそのまま用いることが可能であり、あるいは、公知の方法により合成することが可能である。また、ビタミン類などの天然物中に存在する化合物は、その天然物から抽出するなどの方法により入手することもできる。

【0116】

触媒として、酸素に有機基R¹（例えば、アルキル、アルコキシ、アリールまたは置換アリール）が結合したものをを用いる場合、このような化合物としては市販されているものをを用いることができる。またはこのような化合物は公知の方法により合成することができる。例えば、R¹OHにIClを反応させる方法により、ROIが合成されるなど、酸素にハロゲンおよび有機基R¹が結合した化合物を合成することができる。あるいは、Tetrahedron Letters 21, 2005-2008 (1980)に記載された方法、Tetrahedron Letters 25, 1953-1956 (1984)、あるいはTetrahedron Letters 30, 4791-4794 (1989)に記載された方法により、酸素にハロゲンおよび有機基R¹が結合した化合物を合成することができる。

【0117】

（触媒の使用量）

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

【0118】

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

【0119】

具体的には、例えば、好ましい実施形態では、反応溶液1リットルに対して、触媒使用量を10ミリモル（mM）以下とすることが可能である。さらに好ましい実施形態では、反応溶液1リットルに対して、触媒使用量を5ミリモル以下とすることが可能であり、2ミリモル以下とすることも可能である。さらには、1ミリモル以下とすることも可能であり、0.5ミリモル以下とすることも可能である。重量基準では、触媒使用量を反応溶液のうちの1重量%以下とすることが可能である。好ましい実施形態では、0.75重量%以下とすることが可能であり、また0.70重量%以下とすることも可能であり、さらに好ましい実施形態では、0.5重量%以下とすることが可能であり、0.2重量%以下とすることも可能であり、さらには0.1重量%以下とすることも可能であり、0.05重量%以下と

10

20

30

40

50

することも可能である。すなわち、溶媒として効果を奏するよりも「格段に」少ない量とすることが可能である。

【0120】

なお、フェノール系化合物、すなわちフェノール性水酸基を有する化合物を触媒前駆体化合物として用いる場合、モノマーの種類によっては、その使用量が多過ぎる場合には、フェノール系化合物が重合禁止剤として作用してしまう場合があり得る。例えば、スチレンなどを重合する場合にフェノール系化合物の量が多過ぎると、重合反応が進まなくなってしまう。従って、触媒前駆体系化合物の使用量としては、重合禁止剤としての効果が発現しない程度の少量とすることが好ましい。なお、アクリレートやメタクリレートなどのモノマーの場合には、フェノール系化合物は有効な重合禁止剤とならないので、フェノール系化合物の使用量がある程度多くても重合禁止効果による不利益はない。

10

【0121】

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

【0122】

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

20

30

【0123】

（保護基）

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

【0124】

（有機ハロゲン化物（ドーマント種））

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

40

【0125】

有機ハロゲン化物は、分子中に少なくとも1個の炭素-ハロゲン結合を有してドーマント種として作用するものであればよく特に限定されるものではない。しかし、一般的には

50

有機ハロゲン化物の1分子中にハロゲン原子が1個または2個含まれているものが好ましい。

【0126】

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

10

【0127】

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

【0128】

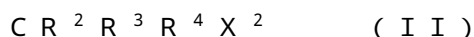
有機ハロゲン化物のハロゲン原子は、触媒中のハロゲン原子と同一であってもよく、異なってもよい。異種のハロゲン原子であっても、有機ハロゲン化物と触媒の化合物との間で、互いにハロゲン原子を交換することが可能であるからである。ただし、有機ハロゲン化物のハロゲン原子と、触媒中のハロゲン原子とが同一であれば、有機ハロゲン化物と触媒の化合物との間でのハロゲン原子の交換がより容易であるので、好ましい。

20

【0129】

1つの実施形態において、有機ハロゲン化物は、以下の一般式(II)を有する。

【0130】



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

【0131】

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

30

【0132】

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

【0133】

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

40

【0134】

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

【0135】

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

【0136】

ハロゲン化アルキルまたはハロゲン化置換アルキルにおいてアルキルの炭素数は2また

50

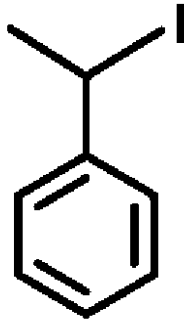
は3であることが好ましい。従って、有機ハロゲン化物は、さらに好ましくは、ハロゲン化置換エチルまたはハロゲン化置換イソプロピルであるハロゲン化置換アルキルにおける置換基としては、例えば、フェニルまたはシアノなどが挙げられる。

【0137】

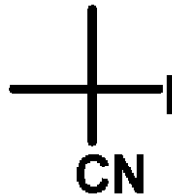
有機ハロゲン化物の好ましい具体例としては、例えば、以下の、 $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{Ph})\text{I}$ 、および $\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{CN})\text{I}$ などである。

【0138】

【化13】



(PE-I)



(CP-I)

10

20

有機ハロゲン化物の別の具体例としては、例えば、塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、クロロエタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、プロモメチル、ジプロモメタン、プロモホルム、プロモエタン、ジプロモエタン、トリプロモエタン、テトラプロモエタン、プロモトリクロロメタン、ジクロロジプロモメタン、クロロトリプロモメタン、ヨードトリクロロメタン、ジクロロジヨードメタン、ヨードトリプロモメタン、ジプロモジヨードメタン、プロモトリヨードメタン、ヨードホルム、ジヨードメタン、ヨウ化メチル、塩化イソプロピル、塩化t-ブチル、臭化イソプロピル、臭化t-ブチル、トリヨードエタン、ヨウ化エチル、ジヨードプロパン、ヨウ化イソプロピル、ヨウ化t-ブチル、プロモジクロロエタン、クロロジプロモエタン、プロモクロロエタン、ヨードジクロロエタン、クロロジヨードエタン、ジヨードプロパン、クロロヨードプロパン、ヨードジプロモエタン、プロモヨードプロパン、2-ヨード-2-ポリエチレングリコシルプロパン、2-ヨード-2-アミノプロパン、2-ヨード-2-シアノブタン、2-ヨード-2-シアノ-4-メチルペンタン、2-ヨード-2-シアノ-4-メチル-4-メトキシペンタン、4-ヨード-4-シアノ-ペンタン酸、メチル-2-ヨードイソブチレート、2-ヨード-2-メチルプロパンアミド、2-ヨード-2,4-ジメチルペンタン、2-ヨード-2-シアノブタノール、4-メチルペンタン、シアノ-4-メチルペンタン、2-ヨード-2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド、4-メチルペンタン、2-ヨード-2-メチル-N-(1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド、4-メチルペンタン、2-ヨード-2-(2-イミダソリン-2-イル)プロパン、2-ヨード-2-(2-(5-メチル-2-イミダソリン-2-イル)プロパン)等が挙げられる。これらのハロゲン化物は単独で用いてもよく、または組合せて用いてもよい。

30

40

【0139】

本発明の方法において、有機ハロゲン化物は、溶媒として使用されるものではないので、溶媒としての効果を奏するほど大量に用いる必要はない。したがって、有機ハロゲン化物の使用量は、いわゆる「溶媒量」(すなわち溶媒としての効果を達成するのに必要な量)よりも少ない量とすることができる。本発明の方法において、有機ハロゲン化物は、上述した通り、成長鎖にハロゲンを保護基として提供するために使用されるので、反応系中の成長鎖に十分な量のハロゲンを提供できれば充分である。具体的には、例えば、本発明の方法における有機ハロゲン化物の使用量は、重合反応系中におけるラジカル重合開始剤

50

1モル当たり0.05モル以上であることが好ましく、より好ましくは0.5モル以上であり、さらに好ましくは1モル以上である。また、重合系中におけるラジカル重合開始剤1モル当たり100モル以下であることが好ましく、より好ましくは30モル以下であり、さらに好ましくは5モル以下である。さらに、ビニル系単量体の1モル当たり0.001モル以上であることが好ましく、より好ましくは0.005モル以上である。また、ビニル系単量体の1モル当たり0.5モル以下であることが好ましく、より好ましくは0.4モル以下であり、さらに好ましくは0.3モル以下であり、特に好ましくは0.2モル以下であり、最も好ましくは0.1モル以下である。さらに、必要に応じて、ビニル系単量体の1モル当たり0.07モル以下、0.05モル以下、0.03モル以下、0.02モル以下もしくは0.01モル以下とすることも可能である。

10

【0140】

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

【0141】

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

20

【0142】

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

【0143】

(モノマー)

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

30

【0144】

より具体的には、いわゆるビニルモノマーと呼ばれるモノマーを用いることができる。ビニルモノマーとは、一般式「 $CH_2 = CR^5R^6$ 」で示されるモノマーの総称である。

【0145】

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

【0146】

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

40

50

【0147】

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

【0148】

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

10

【0149】

上記ビニルモノマーの一般式において R^5 が水素であり、 R^6 がフェニルで示されるモノマーはスチレンであり、本発明に好適に使用可能である。 R^6 がフェニルまたはフェニル誘導体で示されるモノマーは、スチレン誘導体といい、本発明に好適に使用可能である。具体的には、*o*-、*m*-、*p*-メトキシスチレン、*o*-、*m*-、*p*-*t*-ブトキシスチレン、*o*-、*m*-、*p*-クロロメチルスチレン、*o*-、*m*-、*p*-クロロスチレン、*o*-、*m*-、*p*-ヒドロキシスチレン、*o*-、*m*-、*p*-スチレンスルホン酸等が挙げられる。また、 R^6 が芳香族である、ビニルナフタレン等が挙げられる。

20

【0150】

上記ビニルモノマーの一般式において R^5 が水素であり、 R^6 がアルキルであるモノマーはアルキレンであり、本発明に好適に使用可能である。

【0151】

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

30

【0152】

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

40

【0153】

これらは単独で使用してもよいし、また2種類以上併用してもよい。

【0154】

なお、本発明においては、ヒドロキシル基およびラジカル重合性二重結合の両方を有するモノマー（例えば、2-ヒドロキシメチルメタクリレート）も、カルボキシル基および

50

ラジカル重合性二重結合の両方を有するモノマー（例えば、アクリル酸）も、モノマーとして使用できる。これらの化合物では、ラジカル重合性二重結合と水酸基が少なくとも一つ以上の元素（例えば、炭素）を介して離れている。ラジカル重合性二重結合と直接結合しない水酸基は、ラジカルとの反応性が低い。一方、水酸基と直接結合しないラジカル重合性二重結合は、ラジカルとの反応性が高い。そのため、これらの化合物では、水酸基とラジカルとの反応よりも、二重結合とラジカルとの反応が、優先的に生じることになり、これらの化合物はリビングラジカル重合においてモノマーとして作用するが、実質的に触媒前駆体として作用しない。したがって、これらの化合物は本発明においては、触媒前駆体ではなく、モノマーとして分類される。

【0155】

10

他方、二重結合と直接結合した水酸基は、ラジカルとの反応性が高い。一方、水酸基と直接結合した二重結合は、ラジカルとの反応性がない（あるいは非常に低い）。ビタミンCは、その分子中に1つの二重結合および4つの水酸基を有するが、ビタミンC中の二重結合は、水酸基と直接結合しているため（芳香族二重結合に近い性質を示すものであり）、その二重結合とラジカルとの反応性はない（あるいは非常に低い）。そのため、ビタミンCにおいては、二重結合とラジカルとの反応性よりも、水酸基とラジカルとの反応性の方が著しく高いため、ビタミンCは、モノマーとして作用せず、触媒前駆体として作用する。

【0156】

20

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

【0157】

（ラジカル反応開始剤）

本発明のリビングラジカル重合方法においては、必要に応じて、必要量のラジカル反応開始剤を用いる。このようなラジカル反応開始剤としては、ラジカル反応に使用する開始剤として公知の開始剤が使用可能である。例えば、アゾ系のラジカル反応開始剤および過酸化物系のラジカル開始剤などが使用可能である。アゾ系のラジカル反応開始剤の具体例としては、例えば、アゾビス（イソブチロニトリル）が挙げられる。過酸化物としては、有機酸化物が好ましい。過酸化物系のラジカル開始剤の具体例としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、*t*-butyl peroxybenzoate (BPB)、di(4-tert-butylcyclohexyl) peroxydicarbonate (PERKADOX 16) が挙げられる。

30

【0158】

ラジカル開始剤の使用量は特に限定されないが、好ましくは、反応液1リットルに対して、1ミリモル以上であり、より好ましくは、5ミリモル以上であり、さらに好ましくは、10ミリモル以上である。また、好ましくは、反応液1リットルに対して、500ミリモル以下であり、より好ましくは、100ミリモル以下であり、さらに好ましくは、50

40

【0159】

（溶媒）

モノマーなどの反応混合物が反応温度において液体であれば、必ずしも溶媒を用いる必要はない。必要に応じて、溶媒を用いてもよい。溶媒としては、従来、リビングラジカル重合に用いられていた溶媒をそのまま使用することが可能である。溶媒を用いる場合には、その使用量は重合反応が適切に行われる限り特に限定されないが、モノマー100重量部に対して1重量部以上用いることが好ましく、10重量部以上用いることがより好ましく、50重量部以上用いることがさらに好ましい。溶媒の使用量が少なすぎる場合には、反応溶液の粘度が高くなりすぎる場合がある。また、モノマー100重量部に対して20

50

00重量部以下とすることが好ましく、1000重量部以下とすることがより好ましく、500重量部以下とすることがさらに好ましい。溶媒の使用量が多すぎる場合には、反応溶液のモノマー濃度が薄くなりすぎる場合がある。

【0160】

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

【0161】

(その他の添加剤等)

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

10

【0162】

(原料組成物)

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

【0163】

1つの実施形態では、原料組成物は、上述した各種原料以外の原料を含まない。例えば、環境問題などの観点から、原料組成物は、遷移金属を含む原料を実質的に含まないことが好ましい。1つの好ましい実施形態では、原料組成物は、開始剤、触媒、触媒前駆体化合物、ラジカル反応性不飽和結合を有するモノマー、溶媒、および炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化合物以外の原料を実質的に含まない。また、原料組成物は、リビングラジカル重合に無関係な材料(例えば、エピスルフィド化合物など)を実質的に含まないことが好ましい。例えば、リビングラジカル重合に無関係な材料(例えば、エピスルフィド化合物など)の含有量を、ラジカル反応性不飽和結合を有するモノマー100重量部に対して、1重量部以下とすることが好ましく、0.1重量部以下とすることがより好ましく、0.01重量部以下とすることがさらに好ましく、0.001重量部以下とすることが特に好ましい。リビングラジカル重合に無関係な材料の含有量を0重量部とすること、すなわち、まったく含まないことも可能である。

20

30

さらに、酸素を中心元素とする触媒または触媒前駆体の利点をできるだけ生かしたい場合には、原料組成物は、酸素を中心元素とする触媒および触媒前駆体以外のリビングラジカル重合触媒または触媒前駆体を実質的に含まない組成物とすることが可能である。例えば、酸素を中心元素とする触媒および触媒前駆体以外のリビングラジカル重合触媒または触媒前駆体(例えば、遷移金属錯体、ホウ素化合物など)の含有量を、ラジカル反応性不飽和結合を有するモノマー100重量部に対して、1重量部以下とすることが好ましく、0.1重量部以下とすることがより好ましく、0.01重量部以下とすることがさらに好ましく、0.001重量部以下とすることがいっそう好ましく、0.0001重量部以下とすることが特に好ましい。酸素を中心元素とする触媒および触媒前駆体以外のリビングラジカル重合触媒または触媒前駆体(例えば、遷移金属錯体、ホウ素化合物など)の含有量を0重量部とすること、すなわち、まったく含まないことも可能である。

40

なお、本願明細書において、以下、「実質的に含まない」と記載する場合には、一般に、その物質の含有量が、ラジカル反応性不飽和結合を有するモノマー100重量部に対して、1重量部以下とすることが好ましく、0.1重量部以下とすることがより好ましく、0.01重量部以下とすることがさらに好ましく、0.001重量部以下とすることがいっそう好ましく、0.0001重量部以下とすることが特に好ましい。含有量を0重量部とすること、すなわち、まったく含まないことも可能である。

【0164】

1つの実施形態では、原料組成物は、開始剤と、触媒または触媒前駆体と、ラジカル反応性不飽和結合を有するモノマーと、炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化合物を含

50

み、さらに溶媒を含んでもよい。

【0165】

(触媒を含む原料組成物)

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

【0166】

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

【0167】

(触媒前駆体化合物を含む原料組成物)

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

【0168】

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

【0169】

(反応温度)

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

【0170】

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

【0171】

(反応時間)

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

10

20

30

40

50

日以下である。

【0172】

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

【0173】

（雰囲気）

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

【0174】

（前駆体）

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

【0175】

上記触媒化合物から重合反応の際に発生する活性化ラジカルと同様の活性化ラジカルを生成させることができる化合物は、前駆体に該当する。例えば、酸素の水素化物は前駆体に該当する。すなわち、ラジカル開始剤が分解して生成したラジカルや、それに由来するポリマーラジカルが、酸素の水素化物の水素を引き抜けば酸素化合物の活性化ラジカルを発生させることができ、リビングラジカル重合を行うことができる。

【0176】

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

【0177】

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

【0178】

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

【0179】

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

【0180】

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

【0181】

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

【0182】

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

【0183】

(反応メカニズム)

本発明は特に理論に束縛されないが、その推定されるメカニズムを説明する。

【0184】

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

【0185】

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

【0186】

しかしながら、予期せぬことに、本発明によれば、酸素を中心元素とする触媒を用いることにより、図5の模式図に示すように、触媒化合物と反応中間体との間でハロゲンを交換しながら、極めて効率よく重合反応が進行する。これは、中心元素とハロゲンとの結合が、反応中間体とのハロゲンの交換を行う上で適切であることによると考えられる。従って、基本的には、この中心元素とハロゲンとの結合を有する化合物であれば、中心元素およびハロゲン以外の置換基を有する化合物であっても、良好にリビングラジカル重合を触媒できると考えられる。

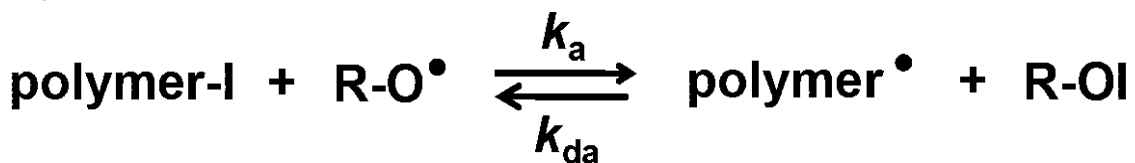
【0187】

以下のスキーム1に、本発明の触媒を用いた場合の反応式を示す。

(スキーム1)

【0188】

【化14】

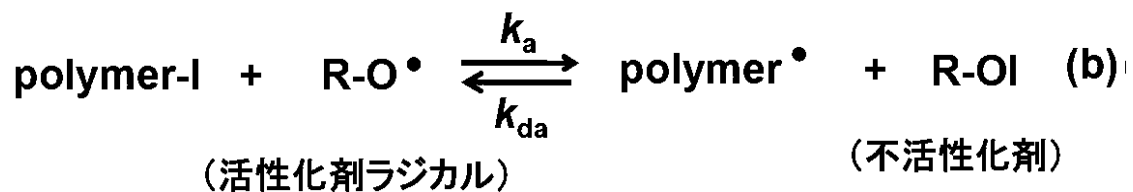


また、前駆体 (R-OH (アルコール)) を用いる場合には、上述したメカニズムに基づく反応の前に、あるいはその反応と同時に、前駆体から活性化ラジカル (R-O·) を生じさせる工程が行われる。具体的には、ラジカル開始剤 (例えば、過酸化物) の分解により生じたラジカル、あるいはそれから生成した成長ラジカル (いずれも R'· で表記する) が前駆体の水素原子を引き抜くことにより、活性化ラジカルを得ることができる(スキーム2(a))。

(スキーム2)

【0189】

【化15A】



【0190】

10

(生成ポリマーの末端に結合するハロゲンの除去)

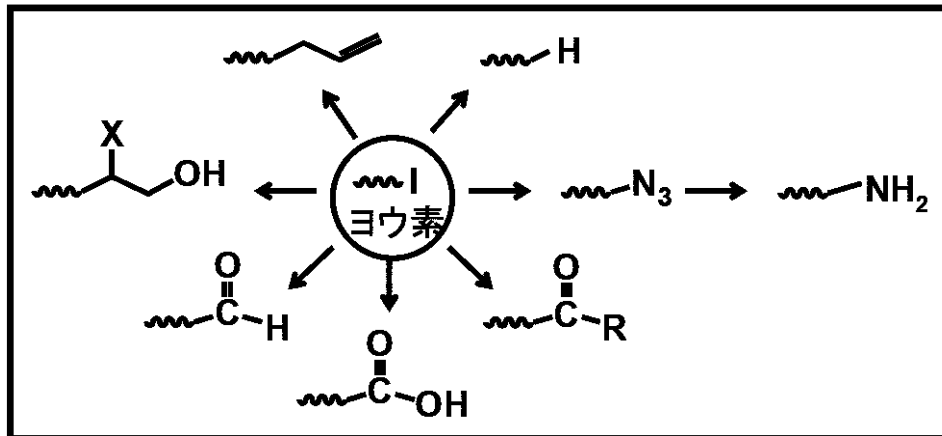
本発明の方法で得られる生成ポリマーは、末端にハロゲン（例えば、ヨウ素）を有する。このポリマーを製品に使用する際には、必要があれば、末端のハロゲンを除去して、使用することもできる。また、末端のハロゲンを積極的に利用し、これを別の官能基に変換して、新たな機能を引き出すこともできる。末端のハロゲンの反応性は、一般に高く、非常に様々な反応により、その除去や変換ができる。例えば、ハロゲンがヨウ素である場合のポリマー末端の処理方法の例を以下のスキーム3に示す。これらのスキームに示す反応などにより、ポリマー末端を利用することができる。また、ハロゲンがヨウ素以外である場合についても、同様にポリマー末端を官能基に変換することができる。

【0191】

20

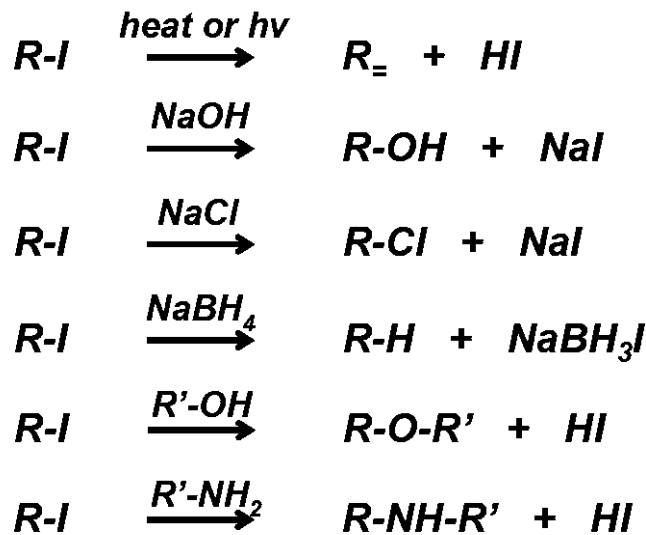
(スキーム3)

【化15B】

末端ヨウ素の変換

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

10

末端ヨウ素の簡易除去・変換

20

30

(ポリマーの用途)

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

40

【0192】

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

【0193】

本発明のリビングラジカル重合方法により得られるポリマーは、また、ポリマー中に残

50

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

【0194】

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

10

【0195】

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

【0196】

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

【0197】

また、本発明の方法で多分岐ポリマーを合成すれば、潤滑剤として有用である。

20

【0198】

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

【0199】

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

【0200】

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

30

【0201】

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

【0202】

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

【0203】

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

40

【0204】

本発明の触媒は、その触媒の中心元素が酸素であるという特徴を有する。酸素では、p軌道（あるいはそのs軌道との混成軌道）に位置する電子（ラジカル）が反応に寄与する。d軌道の電子が反応に寄与する遷移金属とは全く異なる。本発明らの研究の結果、酸素のp軌道に位置するラジカルは、リビングラジカル重合の際にハロゲン化アルキル（ドーマント種）からハロゲンを引き抜く力が極めて高いことがわかった。そして、このp軌道のラジカルは、一般に、遷移金属のラジカルに比べてもドーマント種からハロゲンを引き抜く力が格段に高いことがわかった。従って、このように強力なp軌道ラジカルを生成できる酸素は、強力な触媒となることができる。

50

【実施例】

【0205】

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

【0206】

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

【0207】

(用いた化合物)

まず、実施例で用いた主な化合物の構造を以下に記載する。

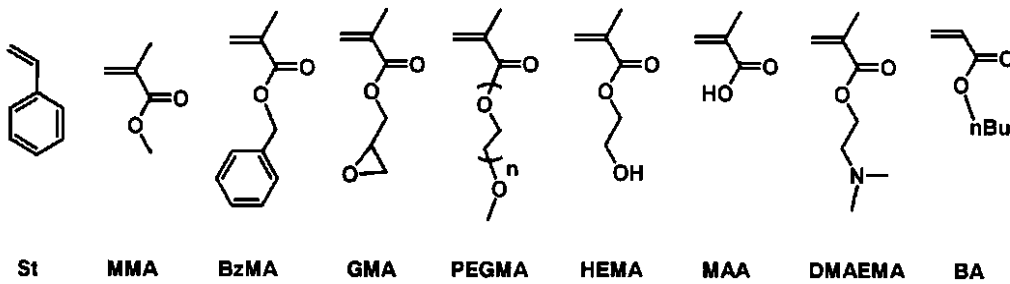
10

【0208】

(モノマー)

【0209】

【化16】

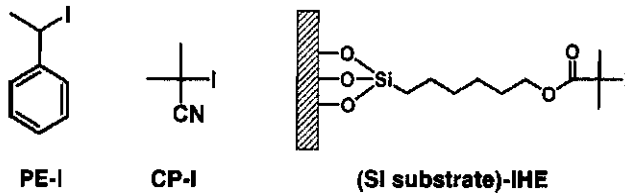


20

(有機ハロゲン化化合物)

【0210】

【化17】

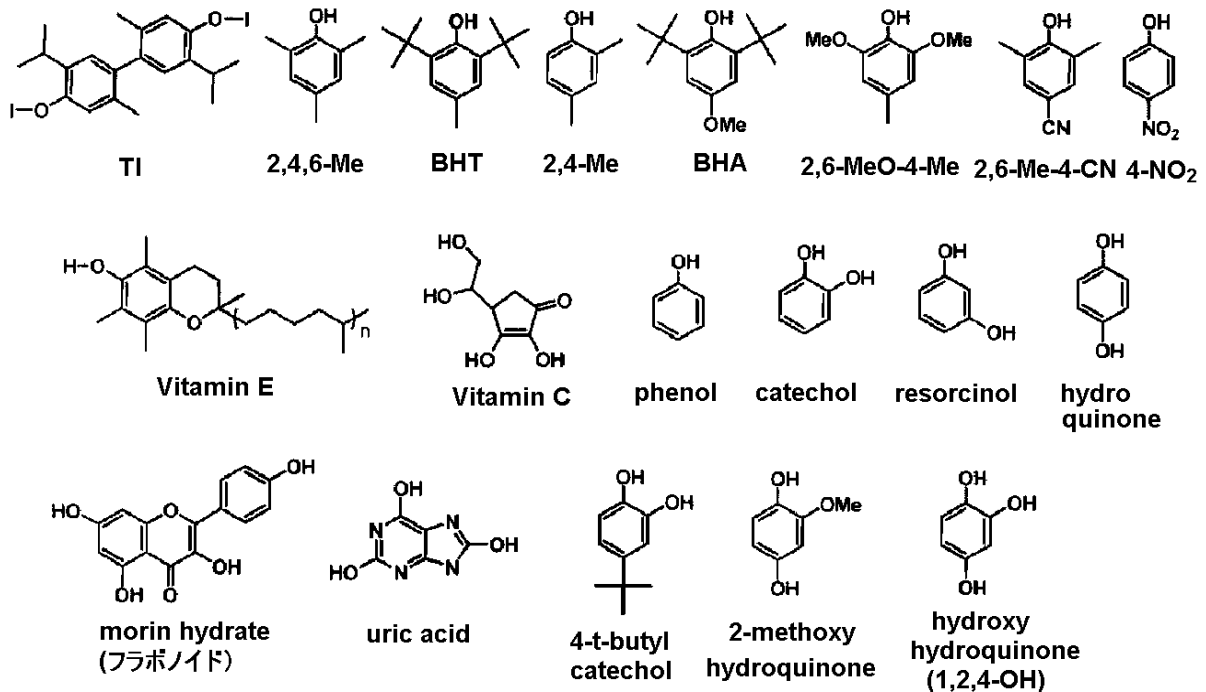


30

(触媒)

【0211】

【化18】



10

20

(実施例1および比較例1)

【ヨウ化チモール(触媒)を用いたスチレン(St)の単独重合】

ハロゲン化アルキルとして、80 mMの1-phenylethyl iodide (PE-I; 化学構造式は上述のとおり)を用いた。触媒として5 mMのヨウ化チモール(TI; 化学構造式は上述のとおり)を用いた。ラジカル開始剤として10 mMの2,2'-azobis(2,4,4-trimethylpentane) (VR110)を用いた。これらの材料を2 gのスチレン(St)に溶解して上記濃度の反応溶液とした。モノマー濃度は8 M(バルク)であった。これらの材料の溶解性は良好であり、均一な溶液が形成された。アルゴンにて残存酸素を置換し、この反応溶液を100℃に加熱することにより重合反応を行った。

30

【0212】

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

【0213】

表1に示すとおり、反応材料および反応条件を変更しながら、entries 1-4ならびにentry C1の実験を行った。entries 1-4の実験が実施例1の実験であり、entry C1の実験が比較例1の実験である。表1および下記のすべての表(表1-17)において、PDIは M_w/M_n の比を示す。また、 M_n は、得られたポリマーの数平均分子量である。

40

【0214】

$M_{n,theo}$ は、以下の式:

【数1】

$$M_{n,theo} = ([M]_0 / [R-I]_0) \times (\text{モノマーの分子量}) \times (\text{重合率}) / 100$$

で算出される理論値である。なお、 $[M]_0$ および $[R-I]_0$ はそれぞれ、モノマーと

50

ヨウ化アルキルの初期濃度（仕込み濃度）を表す。また、convは、モノマーの転化率（重合率）である。

【0215】

この重合では、VR110の解裂により生じた成長ラジカル（ $\text{polymer}\cdot$ ）が、不活性化剤TIのヨウ素を引き抜き、活性化ラジカルであるチモールラジカル（アルコールラジカル $\text{R}\cdot\text{O}\cdot$ ）がin situで（ポリマー-ヨウ素付加体（ $\text{polymer}\cdot\text{I}$ ）とともに）生成する（スキーム1）。活性化反応はチモールラジカルによる。結果を表1（entry 1）および図1AおよびB（ ）に示す。図1Aの縦軸の[M]はモノマー濃度を表す。[M]₀は初期モノマー濃度（重合時間ゼロでのモノマー濃度）を表す。例えば、24hで、重合率は59%となり、M_nおよびPDIはそれぞれ5100、1.32であった。M_nは重合率にほぼ比例し、PDIは重合初期から1.3程度と小さく、活性化頻度は十分高いと言える。ラジカル開始剤として、より解裂の速いt-butyl peroxybenzoate（BPB）を用いることにより、例えば、7時間で重合率は76%と大きく増大し、M_nおよびPDIはそれぞれ8500、1.29であった（表1（entry 2）および図1AおよびB（ ））。このように、PDIを制御したまま、重合速度をあげることができた。さらに、触媒の量を5mMから2mMに下げ、さらに温度を100 から80 に下げても（entry 3）、分子量分布は制御された（PDI = 1.34）。2mMの量は、TIの分子量（約560）を考慮すると、スチレンモノマー溶液中の約0.135重量%に相当する。この量は、後述する非特許文献1に記載された実験例において使用された触媒の量（8.9重量%）に比べて、およそ65分の1である。このように極めて少量でリビングラジカル重合反応を行えることから、触媒の活性が極めて高いことが確認された。ハロゲン化アルキルとして、PE-Iに代え、CP-I（化学構造式は上述のとおり）を用いることもできた（entry 4）。

【0216】

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

【0217】

【表1】

ヨウ化チモール（触媒）を用いたスチレン（St）の単独重合

| entry | モノマー （[R-I] ₀ に 対する 当量） | R-I | I | 触媒 | 温度 （°C） | [R-I] ₀ / [I] ₀ / [触媒] ₀ （mM） | 時間 （h） | 重合 率 （%） | M _n （M _{n,theo} ） | PDI |
|-------|---|------|-------|----|------------|---|-----------|----------------|---------------------------------------|------|
| 1 | St(100 eq) | PE-I | VR110 | TI | 100 | 80/80/5 | 2 | 8.8 | 1800 (880) | 1.35 |
| | | | | | | | 4 | 20 | 2400 (2000) | 1.38 |
| | | | | | | | 7 | 44 | 4200 (4400) | 1.34 |
| | | | | | | | 24 | 59 | 5100 (5900) | 1.32 |
| 2 | St(100 eq) | | BPB | | | 80/40/5 | 2 | 19 | 2400 (1900) | 1.29 |
| | | | | | | | 4 | 48 | 5400 (4800) | 1.38 |
| | | | | | | | 7 | 76 | 8500 (7600) | 1.29 |
| 3 | St(100 eq) | | BPO | | 80 | 80/40/2 | 7 | 71 | 7900 (7100) | 1.34 |
| 4 | St(100 eq) | CP-I | VR110 | | 100 | 80/80/5 | 7 | 60 | 6800 (6000) | 1.41 |
| C1 | St(100 eq) | PE-I | DCP | なし | 100 | 80/20/0 | 4 | 41 | 4200 (4100) | 1.55 |

モノマー：スチレン（St）

モノマー濃度：8M（バルク）

ハロゲン化アルキル（R-I）：1-phenylethyl iodide（PE-

I)、2-ヨード-2-シアノプロピル(CP-I)

ラジカル開始剤(I): 2,2'-azobis(2,4,4-trimethylpentane)(VR110)、t-butyl peroxybenzoate(BPB)、過酸化ベンゾイル(BPO)

触媒: ヨウ化チモール(TI)

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

【0218】

(実施例2)

[アルコール(前駆体型触媒)を用いたスチレン(S_t)の単独重合]

表2(entr_{ies} 1-40)に示すように、反応材料および反応条件を変更した以外は、実施例1と同様に、スチレン(S_t)の重合を行った。

【0219】

実施例1と同様の系で、ただし、酸素のヨウ化物であるヨウ化チモール(TI)に代わり、酸素の水素化物であるアルコールR-OHを触媒の前駆体として使用した(スキーム2)。この重合では、ラジカル開始剤の解裂により生成したラジカル、あるいはそれに由来して生成した成長ラジカル(polymer·)がR-OHの水素を引き抜き、活性化ラジカルであるR-O·が生成する(スキーム2a)。この酸素ラジカル作用により可逆的活性化が成立する(スキーム2b)。

【0220】

本実施例では、触媒(化学構造式は上述したとおり)として、2,4,6-trimethyl phenol(2,4,6-Me)、2,6-di-t-butyl-4-methyl phenol(2,6-tBu-4-Me(BHT))、2,4-dimethyl phenol(2,4-Me)、2-isopropyl-5-methyl phenol(2-iPr-5-Me)、2,6-di-t-butyl-4-methoxy phenol(2,6-tBu-4-MeO(BHA))、2,6-dimethoxy-4-methyl(2,6-MeO-4-Me)、2,6-dimethyl-4-cyano phenol(2,6-Me-4-CN)、4-nitro phenol(4-NO₂)、フェノール、ビタミンE、ビタミンC、ヒドロキノン、レゾルシノール、カテコール、ヒドロキシヒドロキノン、尿酸、モリン水和物を用いた。これらの酸素の水素化物は、ヨウ化物(TIなど)に比べて、水や光に対する安定性が高く、重合溶液の調製に際して、より簡便な操作をもたらさう。そして、極めて安価である。

【0221】

2,4,6-Meを触媒として用いたスチレンの重合結果を表2(entr_{ies} 1-5)および図2AおよびB()と図3AおよびB()に示す。5mMという少量の触媒で、 M_n は重合率にほぼ比例し、PDIは重合初期から1.2程度と小さく、重合はよく制御された。ラジカル開始剤には、2,2'-azobis(2,4,4-trimethylpentane)(VR110)(表2(entr_y 1,3)および図2AおよびB)や、t-butyl peroxybenzoate(BPB)(表2(entr_y 2,4)および図3AおよびB)を用いることができた。BPBの分解はVR110より速く、BPBを用いると、重合をより高速で行うことができ、例えば、7時間で、重合率は65%と高重合率に達し、 M_n およびPDIはそれぞれ6500、1.15であった。このように、PDIを制御したまま、重合を高速で行うことができた。ハロゲン化アルキルとして、PE-I(entr_{ies} 1,2)およびCP-I(entr_{ies} 3-5)を用いることが有効であった。重合は、100において制御され(entr_{ies} 1-4)、そしてまた、より低い温度、すなわち80においても制御された(entr_y 5)。

【0222】

2,4,6-Me(entr_{ies} 1-5)よりも嵩高い2,6-tBu-4-Me(BHT)(entr_{ies} 6-9)や、嵩高さの小さい2,4-Me(entr_{ies}

10

20

30

40

50

s 5と6)を用いても、分子量分布を高度に制御することができた(PDI = 1.19 - 1.43)。また、2-iPr-5-Me(チモール)(entry 13)を用いることもできた。電子供与基をもつ2,6-tBu-4-MeO(BHA)(entries 14-16)や2,6-MeO-4-Me(entries 17-19)、また、電子吸引基をもつ2,6-Me-4-CN(entries 20,21)や4-NO₂(entry 22)を用いることもできた。BHTやBHAは食品添加物にも広く利用される、汎用で極めて安全性の高い化合物である。さらに、構造が最もシンプルな無置換のフェノール(entries 23-26)や、天然物で無毒のチモール(香草のタイムの香り成分)(上記(entry 13))、ビタミンE(entries 27-30)やビタミンC(entries 31-34)を用いることもできた。いずれの触媒を用いた場合も、BPBを用いると、重合を高速で行うことができ、例えば、7時間で、重合率は68-84%に達した。

10

さらに、水酸基を複数有する化合物を用いることができた。上述のビタミンCのほかに、例えば、水酸基を2つ有する化合物として、hydroquinone(entry 35)、resorcinol(entry 36)、catechol(entry 37)、および4-t-butyl hydroquinone(entry 38)を使用することができ、いずれも2.5mM(水酸基濃度は5mM)の微量で、PDI = 1.16 - 1.25の分子量分布の狭いポリマーが得られた。水酸基を3つ有する化合物として、例えば、hydroxyhydroquinone(entry 39)およびUric acid(尿酸)(entry 40)を利用することができ、水酸基を5つ有する化合物として、天然フラボノールのMorin hydrate(entry 41)を利用することができた。

20

以上のように、18種のアルコール(酸素の水素化物)を触媒として用いることにより、スチレンの重合の制御に成功した。なお、重合に適したアルコールはこの18種に限らない。

【0223】

(表2)

【表 2 A】

アルコール（前駆体型触媒）を用いたスチレン（St）の単独重合

| entry | モノマー 〔R-I〕 ₀ に対する 当量 | R-I | I | 触媒 | 温度 (°C) | 〔R-I〕 ₀ / 〔I〕 ₀ / 〔触媒〕 ₀ (mM) | 時間 (h) | 重 合 率 (%) | M _n (M _{n,theo}) | PD1 |
|-------|--|------|-------|------------------------|------------|---|-----------|--------------------|---------------------------------------|------|
| 1 | St (100 eq) | PE-I | VR110 | 2, 4, 6-Me | 100 | 80/80/5 | 2 | 17 | 2000 (1700) | 1.20 |
| | | | | | | | 4 | 28 | 2800 (2800) | 1.17 |
| | | | | | | | 7 | 38 | 3500 (3800) | 1.17 |
| | | | | | | | 24 | 50 | 4000 (5000) | 1.17 |
| 2 | St (100 eq) | PE-I | BPB | 2, 4, 6-Me | 100 | 80/40/5 | 2 | 7 | 1000 (700) | 1.18 |
| | | | | | | | 4 | 33 | 3300 (3300) | 1.20 |
| | | | | | | | 7 | 65 | 6500 (6500) | 1.15 |
| | | | | | | | 24 | 94 | 8500 (9400) | 1.18 |
| 3 | St (100 eq) | CP-I | VR110 | 2, 4, 6-Me | 100 | 80/80/5 | 2 | 14 | 1700 (1400) | 1.17 |
| | | | | | | | 4 | 25 | 2600 (2500) | 1.15 |
| | | | | | | | 7 | 36 | 3800 (3600) | 1.19 |
| | | | | | | | 24 | 52 | 5000 (5200) | 1.24 |
| 4 | St (100 eq) | CP-I | BPB | 2, 4, 6-Me | 100 | 80/40/5 | 4 | 38 | 4400 (3800) | 1.31 |
| | | | | | | | 7 | 76 | 7700 (7600) | 1.25 |
| 5 | St (100 eq) | CP-I | AIBN | 2, 4, 6-Me | 80 | 80/40/5 | 3 | 55 | 6500 (5500) | 1.45 |
| 6 | St (100 eq) | PE-I | VR110 | 2, 6-tBu-4-Me (BHT) | 100 | 80/80/5 | 2 | 14 | 1800 (1400) | 1.26 |
| | | | | | | | 4 | 24 | 2600 (2400) | 1.23 |
| | | | | | | | 7 | 33 | 3500 (3300) | 1.22 |
| | | | | | | | 24 | 51 | 4300 (5100) | 1.23 |
| 7 | St (100 eq) | PE-I | BPB | 2, 6-tBu-4-Me (BHT) | 100 | 80/40/5 | 4 | 55 | 5300 (5500) | 1.43 |
| | | | | | | | 7 | 70 | 6600 (7000) | 1.36 |
| | | | | | | | 24 | 92 | 7400 (9200) | 1.35 |
| 8 | St (100 eq) | CP-I | VR110 | 2, 6-tBu-4-Me (BHT) | 100 | 80/80/5 | 2 | 14 | 1800 (1400) | 1.19 |
| | | | | | | | 4 | 35 | 4200 (3500) | 1.26 |
| | | | | | | | 24 | 76 | 8500 (7600) | 1.35 |
| 9 | St (100 eq) | CP-I | BPB | 2, 6-tBu-4-Me (BHT) | 100 | 80/40/5 | 7 | 68 | 8700 (7100) | 1.34 |
| 10 | St (100 eq) | PE-I | VR110 | 2, 4-Me | 100 | 80/80/5 | 2 | 19 | 2500 (1900) | 1.41 |
| | | | | | | | 4 | 30 | 3600 (3000) | 1.35 |
| | | | | | | | 7 | 40 | 4300 (4000) | 1.31 |
| | | | | | | | 24 | 53 | 4900 (5300) | 1.30 |
| 11 | St (100 eq) | PE-I | BPB | 2, 4-Me | 100 | 80/40/5 | 4 | 49 | 5800 (4900) | 1.41 |
| | | | | | | | 7 | 77 | 8600 (7700) | 1.29 |
| 12 | St (100 eq) | CP-I | VR110 | 2, 4-Me | 100 | 80/80/5 | 2 | 14 | 2000 (1400) | 1.23 |
| | | | | | | | 4 | 27 | 3200 (2700) | 1.24 |
| | | | | | | | 7 | 40 | 4200 (4000) | 1.25 |
| | | | | | | | 24 | 68 | 4900 (6800) | 1.25 |
| 13 | St (100 eq) | CP-I | VR110 | 2-iPr-5-Me | 100 | 80/80/5 | 2 | 18 | 2200 (1800) | 1.20 |
| | | | | | | | 4 | 28 | 3200 (2800) | 1.17 |
| | | | | | | | 7 | 36 | 4100 (3600) | 1.14 |
| | | | | | | | 24 | 59 | 4700 (5900) | 1.27 |

【表 2 B】

アルコール(前駆体型触媒)を用いたスチレンの単独重合(つづき)

| entry | モノマー ([R-1] ₀ に に対する 当量) | R-I | I | 触媒 | 温度 (°C) | [R-1] ₀ / [I] ₀ / [触媒] ₀ (mM) | 時間 (h) | 重 合 率 (%) | M _n (M _{n,theo}) | PDI |
|-------|--|------|-------|----------------------------|------------|---|-----------|--------------------|---------------------------------------|------|
| 14 | St (100 eq) | PE-I | VR110 | 2,6-tBu-4- MeO (BHA) | 100 | 80/80/5 | 2 | 11 | 2000 (1100) | 1.38 |
| | | | | | | | 4 | 24 | 2800 (2400) | 1.35 |
| | | | | | | | 7 | 45 | 4000 (4500) | 1.29 |
| | | | | | | | 24 | 55 | 4900 (5500) | 1.26 |
| 15 | St (100 eq) | PE-I | BPB | 100 | 80/40/5 | 4 | 50 | 5300 (5000) | 1.35 | |
| | | | | | | 7 | 77 | 7800 (7700) | 1.26 | |
| 16 | St (100 eq) | CP-I | VR110 | | | 80/80/5 | 24 | 50 | 5700 (5000) | 1.27 |
| 17 | St (100 eq) | PE-I | VR110 | 2,6-MeO-4- Me | 100 | 80/80/5 | 2 | 19 | 2700 (1900) | 1.47 |
| | | | | | | | 4 | 31 | 3600 (3100) | 1.44 |
| | | | | | | | 7 | 42 | 4300 (4200) | 1.37 |
| | | | | | | | 24 | 57 | 5000 (5700) | 1.37 |
| 18 | St (100 eq) | PE-I | BPB | 100 | 80/40/5 | 2 | 18 | 2500 (1800) | 1.38 | |
| | | | | | | 4 | 42 | 5000 (4200) | 1.29 | |
| | | | | | | 7 | 74 | 7500 (7400) | 1.21 | |
| 19 | St (100 eq) | CP-I | VR110 | | | 80/80/5 | 7 | 37 | 3800 (3700) | 1.15 |
| 20 | St (100 eq) | PE-I | VR110 | 2,6-Me-4- CN | 100 | 80/80/5 | 2 | 16 | 2200 (1600) | 1.45 |
| | | | | | | | 4 | 29 | 2900 (2900) | 1.38 |
| | | | | | | | 7 | 37 | 3700 (3700) | 1.32 |
| | | | | | | | 24 | 48 | 4400 (4800) | 1.31 |
| 21 | St (100 eq) | PE-I | BPB | 100 | 80/40/5 | 4 | 56 | 5000 (5600) | 1.40 | |
| | | | | | | 7 | 83 | 6900 (8300) | 1.29 | |
| 22 | St (100 eq) | CP-I | VR110 | 4-NO ₂ | | 80/80/5 | 7 | 36 | 3500 (3700) | 1.17 |
| 23 | St (100 eq) | PE-I | VR110 | フェノール | 100 | 80/80/5 | 2 | 16 | 1800 (1600) | 1.26 |
| | | | | | | | 4 | 27 | 2700 (2700) | 1.24 |
| | | | | | | | 7 | 39 | 3500 (3900) | 1.22 |
| | | | | | | | 24 | 51 | 4100 (5100) | 1.23 |
| 24 | St (100 eq) | PE-I | BPB | 100 | 80/40/5 | 4 | 69 | 6100 (6900) | 1.32 | |
| | | | | | | 7 | 80 | 8100 (8000) | 1.27 | |
| 25 | St (100 eq) | CP-I | VR110 | 100 | 80/80/5 | 2 | 12 | 2300 (1200) | 1.35 | |
| | | | | | | 4 | 24 | 3300 (2400) | 1.34 | |
| | | | | | | 7 | 36 | 4200 (3600) | 1.35 | |
| | | | | | | 24 | 57 | 4900 (5700) | 1.38 | |
| 26 | St (100 eq) | PE-I | BPB | 100 | 80/40/5 | 4 | 51 | 6500 (5100) | 1.37 | |
| | | | | | | 7 | 80 | 9000 (8000) | 1.28 | |

10

20

30

40

【表 2 C】

アルコール(前駆体型触媒)を用いたスチレンの単独重合(つづき)

| entry | モノマー ([R-I] ₀ に対する 当量) | R-I | I | 触媒 | 温度 (°C) | [R-I] ₀ / [I] ₀ / [触媒] ₀ (mM) | 時間 (h) | 重合 率 (%) | M _n (M _{n,theo}) | PDI |
|-------|--|------|-------|-----------------------------|------------|---|-----------|----------------|---------------------------------------|------|
| 27 | St (100 eq) | PE-I | VR110 | ビタミン E | 100 | 80/80/5 | 2 | 8 | 1500 (800) | 1.25 |
| | | | | | | | 4 | 20 | 2200 (2000) | 1.30 |
| | | | | | | | 7 | 32 | 3200 (3200) | 1.25 |
| | | | | | | | 24 | 50 | 4300 (5000) | 1.23 |
| 28 | St (100 eq) | | BPB | | | 80/40/5 | 2 | 31 | 3300 (3100) | 1.42 |
| | | | | | | | 4 | 59 | 5600 (5900) | 1.29 |
| | | | | | | | 7 | 81 | 8100 (8100) | 1.20 |
| 29 | St (100 eq) | CP-I | VR110 | | | 80/80/5 | 2 | 8 | 1100 (800) | 1.24 |
| | | | | | | | 4 | 16 | 2200 (1600) | 1.21 |
| | | | | | | | 7 | 30 | 3400 (3000) | 1.23 |
| | | | | | | | 24 | 56 | 4700 (5600) | 1.22 |
| 30 | St (100 eq) | | BPB | | | 80/40/5 | 4 | 63 | 8500 (6300) | 1.42 |
| | | | | | | | 7 | 84 | 10000 (8400) | 1.27 |
| 31 | St (100 eq) | PE-I | VR110 | ビタミン C | | 80/80/5 | 2 | 11 | 1600 (1100) | 1.18 |
| | | | | | | | 4 | 26 | 2500 (2600) | 1.16 |
| | | | | | | | 7 | 34 | 3000 (3400) | 1.15 |
| | | | | | | | 24 | 44 | 3500 (4400) | 1.20 |
| 32 | St (100 eq) | | BPB | | | 80/40/5 | 2 | 31 | 3200 (3100) | 1.40 |
| | | | | | | | 4 | 50 | 5100 (5000) | 1.30 |
| | | | | | | | 7 | 69 | 6500 (6900) | 1.23 |
| 33 | St (100 eq) | CP-I | VR110 | | | 80/80/5 | 2 | 15 | 1800 (1500) | 1.13 |
| | | | | | | | 4 | 26 | 2900 (2600) | 1.13 |
| | | | | | | | 7 | 37 | 3800 (3700) | 1.14 |
| 34 | St (100 eq) | | BPB | | | 80/40/5 | 4 | 49 | 7000 (4900) | 1.45 |
| | | | | | | | 7 | 73 | 10300 (7300) | 1.31 |
| 35 | St (100 eq) | | VR110 | Hydroqui none | | 80/80/2.5 | 2 | 14 | 1900 (1400) | 1.17 |
| | | | | | | | 4 | 26 | 3100 (2600) | 1.16 |
| | | | | | | | 7 | 36 | 4000 (3600) | 1.17 |
| | | | | | | | 24 | 60 | 5100 (6000) | 1.23 |
| 36 | St (100 eq) | | VR110 | resorcin ol | | 80/80/2.5 | 2 | 15 | 1800 (1500) | 1.21 |
| | | | | | | | 4 | 26 | 3000 (2600) | 1.17 |
| | | | | | | | 7 | 39 | 4000 (3900) | 1.18 |
| | | | | | | | 24 | 57 | 4700 (5700) | 1.19 |
| 37 | St (100 eq) | | VR110 | Catechol | | 80/80/2.5 | 2 | 13 | 1600 (1300) | 1.23 |
| | | | | | | | 4 | 21 | 2700 (2100) | 1.17 |
| | | | | | | | 7 | 32 | 3500 (3200) | 1.18 |
| | | | | | | | 24 | 54 | 4800 (5400) | 1.25 |
| 38 | St (100 eq) | | VR110 | 4-t- butyl catechol | | 80/80/2.5 | 4 | 14 | 2000 (1400) | 1.23 |
| | | | | | | | 7 | 24 | 2700 (2400) | 1.25 |
| | | | | | | | 24 | 48 | 3600 (4800) | 1.28 |
| 39 | St (100 eq) | | VR110 | Hydroxy hydroqui none | | 80/80/1.67 | 4 | 11 | 1900 (1100) | 1.26 |
| | | | | | | | 7 | 20 | 2500 (2000) | 1.26 |
| | | | | | | | 24 | 39 | 4400 (3900) | 1.18 |
| 40 | St (100 eq) | | VR110 | Uric acid | | 80/80/1.67 | 2 | 13 | 1600 (1300) | 1.29 |
| | | | | | | | 4 | 22 | 2600 (2200) | 1.21 |
| | | | | | | | 7 | 36 | 4100 (3600) | 1.16 |
| | | | | | | | 24 | 46 | 5300 (4600) | 1.19 |

10

20

30

40

50

【表 2 D】

アルコール（前駆体型触媒）を用いたスチレンの単独重合（つづき）

| entry | モノマー （ $[R-I]_0$ に対する 当量） | R-I | I | 触媒 | 温度 （ $^{\circ}\text{C}$ ） | $[R-I]_0/$ $[I]_0/$ $[触媒]_0$ （mM） | 時間 （h） | 重合率 （%） | $M_n(M_{n,theo})$ | PDI |
|-------|------------------------------------|------|-------|------------------|------------------------------|--|-----------|------------|-------------------|------|
| 41 | St (100 eq) | CP-I | VR110 | Morin hydrate | 100 | 80/80/1 | 2 | 18 | 2500 (1800) | 1.12 |
| | | | | | | | 4 | 29 | 3800 (2900) | 1.17 |
| | | | | | | | 7 | 34 | 4700 (3400) | 1.13 |
| | | | | | | | 24 | 43 | 5500 (4300) | 1.14 |

10

モノマー：スチレン（St）

モノマー濃度：8 M（バルク）

ハロゲン化アルキル（R-I）：1-phenylethyl iodide（PE-I）、2-ヨード-2-シアノプロピル（CP-I）

ラジカル開始剤（I）：2,2'-azobis(2,4,4-trimethylpentane)（VR110）、t-butyl peroxybenzoate（BPB）

触媒：2,4,6-trimethyl phenol（2,4,6-Me）、2,6-di-t-butyl-4-methyl phenol（2,6-tBu-4-Me（BHT））、2,4-dimethyl phenol（2,4-Me）、2-isopropyl-5-methyl phenol（2-iPr-5-Me）、2,6-di-t-butyl-4-methoxy phenol（2,6-tBu-4-MeO（BHA））、2,6-dimethoxy-4-methyl（2,6-MeO-4-Me）、2,6-dimethyl-4-cyano phenol（2,6-Me-4-CN）、4-nitro phenol（4-NO₂）、フェノール、ビタミンE、ビタミンC、ヒドロキノン、レゾルシノール、カテコール、4-t-ブチルカテコール、ヒドロキシヒドロキノン、尿酸、モリン水和物

20

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

30

【0225】

（実施例 3）

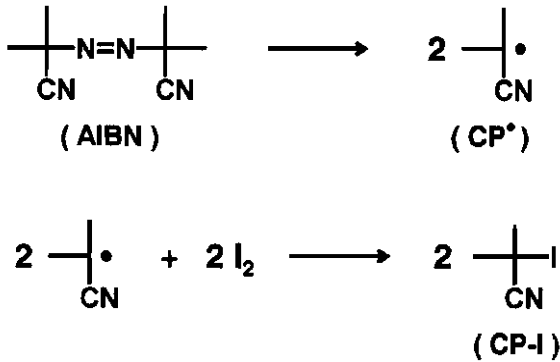
[ハロゲン化アルキルの in situ 合成を利用したスチレン（St）のアルコール（前駆体型触媒）を用いた単独重合]

実施例 2 と同様の系で実験を行った。ただし、ヨウ化アルキルとして単離精製した 2-ヨード-2-シアノプロピル（CP-I）に代え、その原料となるアゾビス（イソブチロニトリル）（AIBN）とヨウ素（I₂）を仕込み化合物として使い、スチレン（St）のバルク単独重合を、2,4,6-Me を触媒（前駆体）として用いて 80 で行った（表 3）。CP-I の生成過程をスキーム 4 に示す。AIBN の分解により、2-シアノプロピルラジカル（CP・）が生成する。CP・は I₂ と反応し、CP-I を与える。AIBN は、I₂ との反応が完了したのち、その残存分が（成長ラジカルを与える）ラジカル開始剤として作用する。AIBN が（I₂ と反応しうる）フリーの CP・ を与える効率は 60% 程度であり、AIBN は、I₂ に比べ過剰に（2 当量）添加した。

40

（スキーム 4）

【化19】



10

表3 (entry 1) に示す条件では、最初の0.5時間は、重合が進行しなかった。この間にAIBNの一部が分解し、分解生成物がヨウ素と反応してCP-Iが生成した。0.5時間でI₂はすべて消費された。その後、このCP-Iと、残存したAIBN、および触媒(前駆体)として用いた2,4,6-Meを含む重合がスタートし、分子量分布の狭いポリマーが得られた。その分子量は、I₂から定量的にCP-Iの生成したとき(40mMのI₂から80mMのCP-Iが生成したとき)の理論値とほぼ一致した。

【表3】

ハロゲン化アルキルの in situ 合成を利用した
スチレン (St) のアルコール (前駆体型触媒) を用いた単独重合

20

| entry | モノマー ([R-I] ₀ に対する 当量) | R-I | I | 触媒 | 温度 (°C) | [R-I] ₀ / [I] ₀ / [触媒] ₀ (mM) | 時間 (h) | 重合 率 (%) | M _n (M _{n,theo}) | PDI |
|-------|--|----------------|------|----------|------------|---|-----------|----------------|---------------------------------------|------|
| 1 | St (100 eq) | I ₂ | AIBN | 2,4,6-Me | 80 | 40/80/5 | 0.5 | 0 | - | - |
| | | | | | | | 1 | 29 | 3900 (2900) | 1.49 |
| | | | | | | | 2 | 48 | 5300 (4800) | 1.47 |
| | | | | | | | 3 | 61 | 6400 (6100) | 1.42 |

30

モノマー：スチレン (St)

モノマー濃度：8M (バルク)

ラジカル開始剤 (I)：アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)

触媒：2,4,6-trimethyl phenol (2,4,6-Me)

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

【0226】

(実施例4)

【ヨウ化チモール (触媒) を用いたメタクリル酸メチル (MMA) の単独重合】

40

スチレン (実施例1) に代え、MMAの重合を行った。この実験では、ハロゲン化アルキルとして2-ヨード-2-シアノプロピル (CP-I：化学構造式は上述のとおり) を用いた。重合は、ラジカル開始剤に2,2'-azobis (2,4,4-trimethyl pentane) (VR110) を、触媒にヨウ化チモール (TI) を用いて95で行った。モノマー濃度は8Mであった。結果を表4 (entry 1) に示す。CP-Iを80mM、VR110を40mM、触媒を15mM用いたところ、例えば、4hで、重合率は37%となり、M_n = 3800、PDI = 1.37の分子量分布の狭いポリマーが得られた。このように、TIを用いてMMAの重合を制御することができた。

【0227】

【表 4】

ヨウ化チモール(触媒)を用いたメタクリル酸メチル (MMA) の単独重合

| entry | モノマー ([R-I] ₀ に対 する当量) | R-I | I | 触 媒 | 温度 (°C) | [R-I] ₀ /[I] ₀ / [触媒] ₀ (mM) | 時 間 (h) | 重 合 率 (%) | M _n (M _{n,theo}) | PDI |
|-------|---|------|-------|--------|------------|---|---------------|--------------------|---------------------------------------|------|
| 1 | MMA (100 eq) | CP-I | VR110 | TI | 95 | 80/40/15 | 2 | 26 | 3200 (2600) | 1.30 |
| | | | | | | | 4 | 37 | 3800 (3700) | 1.37 |

モノマー：メタクリル酸メチル (MMA)

モノマー濃度：8 M (バルク)

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

ラジカル開始剤 (I)：2, 2'-azobis(2, 4, 4-trimethylpentane) (VR110)

触媒：ヨウ化チモール (TI)

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

【0228】

(実施例 5)

[アルコール(前駆体型触媒)を用いたメタクリル酸メチル(MMA)の単独重合]

アルコールを触媒(前駆体)として用いて、メタクリル酸メチル(MMA)の重合を行った(表5および図4AおよびB)。ヨウ化アルキルとして2-ヨード-2-シアノプロピル(CP-I)(80mM)を、ラジカル開始剤としてdi(4-tert-butylcyclohexyl) peroxydicarbonate (PERKADOX16)(80mM)を、触媒として2, 4, 6-trimethylphenol(2, 4, 6-Me)(10mM)を用いて80 で重合を行ったところ、例えば、30分で、重合率は79%と高重合率に達し、M_n = 6900、PDI = 1.30の分子量分布の狭いポリマーが得られた(表5(entry 1)および図4AおよびB)。このように、重合を高速で行いながら、分子量分布の良好な制御に成功した。なお、表5の重合時間の単位は分であることを留意いただきたい。

【0229】

同様に、2, 6-di-tert-butyl-4-methylphenol(2, 6-tBu-4-Me(BHT))(entry 2)や2, 6-di-tert-butyl-4-methoxyphenol(2, 6-tBu-4-MeO(BHA))(entries 3, 4)、また無置換のフェノール(entry 5)、さらには天然物のビタミンE(entries 6-9)やビタミンC(entry 10)を用いて、分子量分布を制御することもできた。複数の水酸基をもつ化合物として、例えば、二つの水酸基をもつhydroquinone(entry 11)、catechol(entry 12)、および2-methoxyhydroquinone(entry 13)を用いることもできた。CP-Iの濃度を下げることにより、M_nを上げることもできた(entry 9)。また、いずれの触媒を用いた場合も、PERKADOX16や2, 2'-azobis(4-methoxy-2, 4-dimethylvaleronitrile)(V70)を用いることにより、重合を高速で行うことができ、実施例の条件では、いずれの場合も、1時間以内に重合率は59%以上に達した。以上のように、9種のアルコール(酸素の水素化物)を触媒として用いて、MMAの重合の制御に成功した。なお、重合に適したアルコールはこの9種に限らない。

【0230】

10

20

30

40

【表5】

アルコール(前駆体型触媒)を用いたメタクリル酸メチル(MMA)の単独重合

| entry | モノマー ([R-I] ₀ に 対する 当量) | R-I | I | 触媒 | 温度 (°C) | [R-I] ₀ / [I] ₀ / [触媒] ₀ (mM) | 時間 (分) | 重合 率 (%) | M _n (M _{n,theo}) | PDI | | | | | |
|-------|---|-----------|----------------|----------------|------------|---|-----------------------------|----------------|--|----------|----------------|-----------------|------------------|----------------|------|
| 1 | MMA (100 eq) | CP-I | PERKA DOX16 | 2, 4, 6-Me | 80 | 80/80/10 | 10 | 24 | 4500 (2400) | 1.43 | | | | | |
| | | | | | | | 15 | 67 | 5300 (6700) | 1.36 | | | | | |
| | | | | | | | 30 | 79 | 6900 (7900) | 1.30 | | | | | |
| 2 | MMA (100 eq) | | | | | | 2, 6-tBu-4-Me (BHT) | | 80/80/10 | 15 | 100 | 8300 (10000) | 1.36 | | |
| 3 | MMA (100 eq) | | | | | | 2, 6-tBu-4- MeO (BHA) | 80/80/10 | 15 | 24 | 3600 (2400) | 1.23 | | | |
| | | | | 30 | | 52 | | | 5200 (5200) | 1.21 | | | | | |
| | | | | 60 | | 80 | | | 7000 (8000) | 1.23 | | | | | |
| 4 | MMA (100 eq) | | | | | V70 | | 80/40/10 | 30 | 59 | 7500 (5900) | 1.29 | | | |
| 5 | MMA (100 eq) | | | PERKA DOX16 | | フェノール | | 80/80/10 | 10 | 60 | 6400 (6000) | 1.45 | | | |
| | | | | | | | | | 15 | 87 | 7700 (8700) | 1.40 | | | |
| 6 | MMA (100 eq) | | | | | | | | ビタミンE | 80/80/10 | 10 | 34 | 3900 (3400) | 1.41 | |
| | | | | | | | | | | | 15 | 45 | 4600 (4500) | 1.34 | |
| | | | | | | | | | | | 30 | 69 | 6500 (6900) | 1.23 | |
| 7 | MMA (100 eq) | | | | | | | | 80/40/10 | | 15 | 60 | 4800 (6000) | 1.38 | |
| 8 | MMA (100 eq) | 80/160/20 | | | | | | | 6 | | 29 | 3200 (2900) | 1.33 | | |
| | | | | | | | | | 10 | | 46 | 4400 (4600) | 1.24 | | |
| | | | | | | | | | 30 | | 80 | 6800 (8000) | 1.22 | | |
| 9 | MMA (200 eq) | | 40/40/5 | | | | | | | | 30 | 61 | 10000 (12200) | 1.40 | |
| | | | | | | | | | | | 60 | 72 | 12000 (14400) | 1.35 | |
| 10 | MMA (100 eq) | | | | 80/80/10 | | | | | | ビタミンC | 10 | 63 | 5300 (6300) | 1.46 |
| | | | | | | | | | | | | 15 | 87 | 7200 (8700) | 1.33 |
| 11 | MMA (100 eq) | | | | | | hydroquinone | | 80/80/10 | | 15 | 65 | 5100 (6500) | 1.46 | |
| 12 | MMA (100 eq) | | | | | | catechol | | 80/80/10 | | 15 | 85 | 6000 (8500) | 1.43 | |
| 13 | MMA (100 eq) | | | | | | 2-methoxy hydroquinone | | 80/80/10 | 10 | 87 | 5500 (8700) | 1.40 | | |

モノマー：メタクリル酸メチル(MMA)

モノマー濃度：8M(バルク)

ハロゲン化アルキル(R-I)：2-ヨード-2-シアノプロピル(CP-I)

10

20

30

40

50

ラジカル開始剤 (I) : di(4-tert-butylcyclohexyl) peroxydicarbonate (PERKADOX16)、2,2'-azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile) (V70)

触媒 : 2,4,6-trimethyl phenol (2,4,6-Me)、2,6-di-tert-butyl-4-methyl phenol (2,6-tBu-4-Me (BHT))、2,6-di-tert-butyl-4-methoxy phenol (2,6-tBu-4-MeO (BHA))、フェノール、ビタミンE、ビタミンC、hydroquinone、catechol、2-methoxy hydroquinone M_n および PDI : テトラヒドロフラン (THF) を溶出液とするゲル浸透クロマトグラフィ (GPC) を用いて得たポリメタクリル酸メチル (PMMA) 換算分子量と分子量分布指数。

10

【0231】

(実施例6)

[アルコール(前駆体型触媒)を用いたメタクリル酸ベンジル(BzMA)の単独重合]

アルコールを触媒(前駆体)として用いて、メタクリル酸ベンジル(BzMA)の重合を行った(表6)。ヨウ化アルキルとして2-ヨード-2-シアノプロピル(CP-I)(80mM)を、ラジカル開始剤としてdi(4-tert-butylcyclohexyl) peroxydicarbonate (PERKADOX16)(80mM)を、触媒としてcatechol(30mM)を、catecholから生成する酸素中心ラジカルをヨウ素化して重合の制御能を高めるための添加剤として I_2 (3mM)を用いて80で重合を行ったところ、例えば、30分で、重合率は60%と高重合率に達し、 $M_n = 12600$ 、PDI = 1.17の分子量分布の狭いポリマーが得られた(表6 (entry 1))。また、添加剤 I_2 の濃度を1mMに減らしても、分子量分布を制御(PDI = 1.31)することができた(entry 2)。catecholの濃度を30mMから、10mM(entry 3)、さらには5mM(entry 4)へと減らしても、良好な分子量分布の制御が達成された。例えば、entry 3の条件では、10分で、重合率は83%と高重合率に達し、 $M_n = 11600$ 、PDI = 1.32の分子量分布の狭いポリマーが得られた。このように、重合を高速で行いながら、分子量分布の良好な制御に成功した。なお、表6の重合時間の単位は分であることに留意いただきたい。

20

30

【表6】

アルコール(前駆体型触媒)を用いたメタクリル酸ベンジル(BzMA)の単独重合

| entry | モノマー ([R-I] ₀ に に対する 当量) | R-I | I | 触媒 | 温度 (°C) | [R-I] ₀ / [I] ₀ / [触媒] ₀ / [I ₂] ₀ (mM) | 時間 (分) | 重合 率 (%) | M_n ($M_{n,theo}$) | PDI |
|-------|--|------|----------------|--------------|------------|--|-----------|----------------|---------------------------|------|
| 1 | BzMA (100 eq) | CP-I | PERKAD OX16 | catec hol | 80 | 80/80/30/3 | 30 | 52 | 12600 (10400) | 1.17 |
| 2 | BzMA (100 eq) | | | | | 80/80/30/1 | 10 | 59 | 8300 (8800) | 1.31 |
| 3 | BzMA (100 eq) | | | | | 80/80/10/2 | 10 | 83 | 3600 (2400) | 1.23 |
| 4 | BzMA (100 eq) | | | | | 80/80/5/1 | 10 | 64 | 7700 (11300) | 1.28 |

40

モノマー : メタクリル酸ベンジル (BzMA)

モノマー濃度 : 8 M (バルク)

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

50

ラジカル開始剤 (I) : di (4 - tert - butyl cyclohexyl) peroxydicarbonate (PERKADOX 16)

触媒 : catechol

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

【 0 2 3 2 】

(実施例 7)

[アルコール (前駆体型触媒) を用いたメタクリル酸グリシジル (GMA) の単独重合]

アルコールを触媒 (前駆体) として用いて、メタクリル酸グリシジル (GMA) の重合を行った (表 7)。ヨウ化アルキルとして 2 - ヨード - 2 - シアノプロピル (CP - I) (80 mM) を、ラジカル開始剤として di (4 - tert - butyl cyclohexyl) peroxydicarbonate (PERKADOX 16) (80 mM) を、触媒として catechol (10 mM) を、重合の制御能を高めるための添加剤として I_2 (1 mM) を用いて 80 で重合を行ったところ、 $M_n = 6700$ 、 $PDI = 1.39$ の分子量分布の狭いポリマーが得られた (表 7 (entry 1))。

【 表 7 】

アルコール (前駆体型触媒) を用いたメタクリル酸グリシジル (GMA) の単独重合

| entry | モノマー ($[R-1]_0$ に対する 当量) | R-I | I | 触媒 | 温度 ($^{\circ}C$) | $[R-1]_0 / [I]_0 / [触媒]_0 / [I_2]_0$ (mM) | 時間 (分) | 重合率 (%) | M_n ($M_{n,theo}$) | PDI |
|-------|---------------------------------|------|------------|----------|-----------------------|---|-----------|------------|---------------------------|------|
| 1 | BzMA (100 eq) | CP-I | PERKADOX16 | catechol | 80 | 80/80/10/1 | 35 | 45 | 6700 (6400) | 1.39 |

モノマー : メタクリル酸グリシジル (GMA)

モノマー濃度 : 8 M (バルク)

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

ラジカル開始剤 (I) : di (4 - tert - butyl cyclohexyl) peroxydicarbonate (PERKADOX 16)

触媒 : catechol

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

【 0 2 3 3 】

(実施例 8)

[アルコール (前駆体型触媒) を用いたメタクリル酸ポリエチレンオキシド (PEGMA) の単独重合]

アルコールを触媒 (前駆体) として用いて、メタクリル酸ポリエチレンオキシド (PEGMA) (分子量 (M . W .) = 246) の重合を行った (表 8)。ヨウ化アルキルとして 2 - ヨード - 2 - シアノプロピル (CP - I) (80 mM) を、ラジカル開始剤として di (4 - tert - butyl cyclohexyl) peroxydicarbonate (PERKADOX 16) (80 mM) を、触媒として catechol (10 mM) を用いて 80 で重合を行ったところ、 $M_n = 10200$ 、 $PDI = 1.18$ の分子量分布の狭いポリマーが得られた (表 8 (entry 1))。

【表 8】

アルコール(前駆体型触媒)を用いたメタクリル酸ポリエチレンオキシド (PEGMA) の単独重合

| entry | モノマー ($[R-I]_0$ に対する 当量) | R-I | I | 触媒 | 温度 (°C) | $[R-I]_0 / [I]_0 / [触媒]_0$ (mM) | 時間 (分) | 重合率 (%) | M_n ($M_{n,theo}$) | PDI |
|-------|--------------------------------------|------|----------------|----------|------------|------------------------------------|-----------|------------|---------------------------|------|
| 1 | PEGMA (M.W. = 246) (100 eq) | CP-I | PERKAD OX16 | catechol | 80 | 80/80/10 | 10 | 45 | 10200 (11000) | 1.18 |

10

モノマー：メタクリル酸グリシジル (PEGMA)

モノマー濃度：8 M (バルク)

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

ラジカル開始剤 (I)：di(4-tert-butylcyclohexyl) peroxydicarbonate (PERKADOX16)

触媒：catechol

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

20

【0234】

(実施例 9)

【アルコール(前駆体型触媒)を用いたメタクリル酸 2-ヒドロキシエチル (HEMA) の単独重合】

アルコールを触媒(前駆体)として用いて、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル (HEMA) (4 M) の溶液重合を行った(表 9)。ヨウ化アルキルとして 2-ヨード-2-シアノプロピル (CP-I) (40 mM) を、ラジカル開始剤として di(4-tert-butylcyclohexyl) peroxydicarbonate (PERKADOX16) (40 mM) を、触媒として catechol (15 mM) を、溶媒としてメチルエチルケトン (MEK) (35 vol%) および 1-プロパノール (15 vol%) を含む溶液重合(モノマー 50 vol%) を 80 で行ったところ、 $M_n = 7000$ 、PDI = 1.36 の分子量分布の狭いポリマーが得られた(表 9 (entry 1))。

30

【表 9】

アルコール(前駆体型触媒)を用いた
メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル (HEMA) の単独重合

| entry | モノマー ($[R-I]_0$ に対する 当量) | 溶媒 | R-I | I | 触媒 | 温度 (°C) | $[R-I]_0 / [I]_0 / [触媒]_0$ (mM) | 時間 (分) | 重合率 (%) | M_n ($M_{n,theo}$) | PDI |
|-------|---------------------------------|---------------------------------------|------|----------------|----------|------------|------------------------------------|-----------|------------|---------------------------|------|
| 1 | HEMA (100 eq) | MEK/ 1-propanol (35/15 vol%) | CP-I | PERKAD OX16 | catechol | 80 | 40/40/15 | 10 | 57 | 7000 (7400) | 1.36 |

40

モノマー：メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル (HEMA)

50

モノマー濃度：4 M (50 vol%) (溶液重合)

溶媒：メチルエチルケトン (MEK) (35 vol%)、1-プロパノール (15 vol%)

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

ラジカル開始剤 (I)：di(4-tert-butylcyclohexyl) peroxydicarbonate (PERKADOX16)

触媒：catechol

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

10

【0235】

(実施例10)

[アルコール(前駆体型触媒)を用いたメタクリル酸メチル(MMA)とメタクリル酸2-ヒドロキシエチル(HEMA)のランダム共重合]

アルコールを触媒(前駆体)として用いて、メタクリル酸メチル(MMA)とメタクリル酸2-ヒドロキシエチル(HEMA)のランダム共重合を溶液重合(総モノマー濃度4Mとした)で行った(表10)。モノマーの組成はそれぞれ、50モル%とした。ヨウ化アルキルとして2-ヨード-2-シアノプロピル(CP-I)(40mM)を、ラジカル開始剤としてdi(4-tert-butylcyclohexyl) peroxydicarbonate (PERKADOX16)(40mM)を、触媒としてcatechol(15mM)を、溶媒としてメチルエチルケトン(MEK)(35vol%)および1-プロパノール(15vol%)を含む溶液重合(モノマー50vol%)を80で行ったところ、 $M_n = 5000$ 、PDI = 1.27の分子量分布の狭いポリマー(ランダム共重合体)が得られた(表10(entry 1))。

20

【表10】

アルコール(前駆体型触媒)を用いたメタクリル酸メチル(MMA)とメタクリル酸2-ヒドロキシエチル(HEMA)のランダム共重合

| entry | モノマー ([R-I] ₀ に対する 当量) | 溶媒 | R-I | I | 触媒 | 温度 (°C) | [R-I] ₀ / [I] ₀ / [触媒] ₀ (mM) | 時間 (分) | 重合率 (%) | M_n ($M_{n,theo}$) | PDI |
|-------|--|---------------------------------------|------|------------|----------|------------|---|-----------|------------|---------------------------|------|
| 1 | MMA/HEMA (50/50 eq) | MEK/ 1-propanol (35/15 vol%) | CP-I | PERKADOX16 | catechol | 80 | 40/40/15 | 10 | 71 | 5000 (8200) | 1.27 |

30

モノマー：メタクリル酸メチル(MMA)、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル(HEMA)

40

モノマー濃度：4 M (50 vol%) (溶液重合)

溶媒：メチルエチルケトン (MEK) (35 vol%)、1-プロパノール (15 vol%)

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

ラジカル開始剤 (I)：di(4-tert-butylcyclohexyl) peroxydicarbonate (PERKADOX16)

触媒：catechol

M_n および PDI：ジメチルホルムアミド (DMF) を溶出液とするゲル浸透クロマトグラフィ (GPC) を用いて得たポリ(メタクリル酸メチル) (PMMA) 換算分子量と分子量分布指数。

50

【0236】

(実施例11)

[アルコール(前駆体型触媒)を用いたメタクリル酸メチル(MMA)とメタクリル酸(MAA)のランダム共重合]

アルコールを触媒(前駆体)として用いて、メタクリル酸メチル(MMA)とメタクリル酸(MAA)のランダム共重合を行った(表11)。モノマーの組成はそれぞれ、75モル%、25モル%とした。ヨウ化アルキルとして2-ヨード-2-シアノプロピル(CP-I)(80mM)を、ラジカル開始剤としてdi(4-tert-butylcyclohexyl) peroxydicarbonate(PERKADOX16)(80mM)を、触媒としてcatechol(20mM)を用いて80 で重合を行ったところ、 $M_n = 3400$ 、 $PDI = 1.38$ の分子量分布の狭いポリマー(ランダム共重合体)が得られた(表11(entry 1))。

【表11】

アルコール(前駆体型触媒)を用いたメタクリル酸メチル(MMA)とメタクリル酸(MAA)のランダム共重合

| entry | モノマー ([R-I] ₀ に 対する 当量) | R-I | I | 触媒 | 温度 (°C) | [R-I] ₀ / [I] ₀ / [触媒] ₀ (mM) | 時間 (分) | 重 合 率 (%) | M_n ($M_{n,theo}$) | PDI |
|-------|---|------|----------------|--------------|------------|---|-----------|--------------------|---------------------------|------|
| 1 | MMA/MAA (75/25 eq) | CP-I | PERKAD OX16 | catec hol | 80 | 80/80/20 | 10 | 24 | 3400 (2400) | 1.38 |

モノマー：メタクリル酸メチル(MMA)，メタクリル酸(MAA)

モノマー濃度：8M(バルク)

ハロゲン化アルキル(R-I)：2-ヨード-2-シアノプロピル(CP-I)

ラジカル開始剤(I)：di(4-tert-butylcyclohexyl) peroxydicarbonate(PERKADOX16)

触媒：catechol

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

【0237】

(実施例12)

アルコール(前駆体型触媒)を用いたアクリル酸n-ブチル(BA)とスチレン(St)のランダム共重合

アクリル酸n-ブチル(BA)とスチレン(St)のランダム共重合を、アルコールを触媒(前駆体)として用いて行った(表5)。ヨウ化アルキルとして1-phenylethyl iodide(PE-I)を、ラジカル開始剤としてt-butyl peroxybenzoate(BPB)を、触媒として2,4,6-trimethylphenol(2,4,6-Me)を用い、100 で重合を行った。5mMの触媒で、分子量分布の狭いポリマー(ランダム共重合体)が得られた(表12(entry 1))。

【0238】

【表 1 2】

アルコール（前駆体型触媒）を用いたアクリル酸 n-ブチル（BA）と
スチレン（St）のランダム共重合

| entry | モノマー ([R-I] ₀ に対 する当量) | R-I | I | 触媒 | 温度 (°C) | [R-I] ₀ /[I] ₀ / [触媒] ₀ (mM) | 時間 (h) | 重 合 率 (%) | M _n (M _{n,theo}) | PDI |
|-------|---|------|-----|----------|------------|---|-----------|--------------------|---------------------------------------|------|
| 1 | BA/St (22/78 eq) | PE-I | BPB | 2,4,6-Me | 100 | 80/40/5 | 4 | 45 | 6700 (4900) | 1.42 |
| | | | | | | | 7 | 62 | 8700 (6800) | 1.31 |

モノマー：アクリル酸 n-ブチル（BA）、スチレン（St）

10

モノマー濃度：8 M（バルク）

ハロゲン化アルキル（R-I）：1-phenylethyl iodide（PE-I）

ラジカル開始剤（I）：t-butyl peroxybenzoate（BPB）

触媒：2,4,6-trimethyl phenol（2,4,6-Me）

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

【0239】

（実施例 13）

[アルコール（前駆体型触媒）を用いたアクリル酸 n-ブチル（BA）とメタクリル酸メチル（MMA）のランダム共重合]

20

アクリル酸 n-ブチル（BA）とメタクリル酸メチル（MMA）のランダム共重合を、アルコールを触媒（前駆体）として用いて行った（表 13）。ヨウ化アルキルとして 2-ヨード-2-シアノプロピル（CP-I）を、ラジカル開始剤として di(4-tert-butylcyclohexyl) peroxydicarbonate（PERKADOX16）を、触媒としてビタミン E を用い、80 で重合を行った結果、分子量分布の狭いポリマー（ランダム共重合体）が得られた（表 13（entry 1））。なお、表 13 の重合時間の単位は分であることに留意いただきたい。

【0240】

30

【表 1 3】

アルコール（前駆体型触媒）を用いたアクリル酸 n-ブチル（BA）と
メタクリル酸メチル（MMA）のランダム共重合

| entry | モノマー ([R-I] ₀ に対 する当量) | R-I | I | 触媒 | 温度 (°C) | [R-I] ₀ /[I] ₀ / [触媒] ₀ (mM) | 時間 (分) | 重 合 率 (%) | M _n (M _{n,theo}) | PDI |
|-------|---|------|----------------|----------|------------|---|-----------|--------------------|---------------------------------------|------|
| 1 | BA/MMA (10/90 eq) | CP-I | PERKA DOX16 | 2,4,6-Me | 80 | 80/80/10 | 6 | 19 | 3600 (1900) | 1.46 |
| | | | | | | | 15 | 47 | 5100 (4700) | 1.33 |
| | | | | | | | 30 | 87 | 8200 (8700) | 1.43 |

モノマー：アクリル酸 n-ブチル（BA）、メタクリル酸メチル（MMA）

40

モノマー濃度：8 M（バルク）

ハロゲン化アルキル（R-I）：2-ヨード-2-シアノプロピル（CP-I）

ラジカル開始剤（I）：di(4-tert-butylcyclohexyl) peroxydicarbonate（PERKADOX16）

触媒：ビタミン E

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

【0241】

（実施例 14）

50

[アルコール(前駆体型触媒)を用いたメタクリル酸メチル(MMA)(単独重合:第一ブロック)と、メタクリル酸ベンジル(BzMA)(単独重合:第二ブロック)のブロック共重合]

アルコールを触媒(前駆体)として用いて、メタクリル酸ベンジル(BzMA)の重合を行った。ヨウ化アルキルとしてポリメタクリル酸メチル-ヨウ素付加体(PMMA-I)($M_n = 2700$ および $PDI = 1.15$)(80mM)を、ラジカル開始剤としてdi(4-tert-butylcyclohexyl) peroxydicarbonate(PERKADOX16)(80mM)を、触媒としてcatechol(10mM)を、重合の制御能を高めるための添加剤として I_2 (2mM)を用いて80で重合を行ったところ、10分で、重合率は84%と高重合率に達し、 $M_n = 12300$ 、 $PDI = 1.33$ の狭い分子量分布を有すブロックコポリマー(PMMA-b-PBzMA)が得られた(表14(entry 1))。なお、ここでPBzMAは、ポリベンジルメタクリレートである。

10

【表14】

アルコール(前駆体型触媒)を用いたメタクリル酸メチル(MMA)(単独重合:第一ブロック)と、メタクリル酸ベンジル(BzMA)(単独重合:第二ブロック)のブロック共重合

| entry | モノマー ([R-I] ₀ に対する 当量) | R-I | I | 触媒 | 温度 (°C) | [R-I] ₀ / [I] ₀ / [触媒] ₀ / [I ₂] ₀ (mM) | 時間 (分) | 重合 率 (%) | M _n (M _{n,theo}) | PDI |
|-------|--|---|--------------------|----------|------------|--|-----------|----------------|--|------|
| 1 | BzMA (100 eq) | PMMA-I (M _n =2700, PDI=1.15) | PERK ADOX 16 | catechol | 80 | 80/80/10 /2 | 10 | 94 | 12300 (14800) | 1.33 |

20

モノマー:メタクリル酸ベンジル(BzMA)

モノマー濃度:8M(バルク)

ハロゲン化アルキル(R-I):ポリメタクリル酸メチル-ヨウ素付加体(PMMA-I)($M_n = 2700$ および $PDI = 1.15$)

ラジカル開始剤(I):di(4-tert-butylcyclohexyl) peroxydicarbonate(PERKADOX16)

30

触媒:catechol

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

【0242】

(実施例15)

[アルコール(前駆体型触媒)を用いたメタクリル酸メチル(MMA)(単独重合:第一ブロック)と、メタクリル酸ベンジル(BzMA)(単独重合:第二ブロック)のブロック共重合-MMAとBzMAの逐次添加]

40

メタクリル酸メチル(MMA)の単独重合を第一ブロックとし、MMAおよびメタクリル酸ベンジル(BzMA)のランダム共重合を第二ブロックとするブロック共重合を、アルコールを触媒(前駆体)として用いて行った。第一ブロックとして、MMA(6M)の溶液重合(トルエン25vol%)を、ヨウ化アルキルとして2-ヨード-2-シアノプロピル(CP-I)(60mM)を、ラジカル開始剤としてdi(4-tert-butylcyclohexyl) peroxydicarbonate(PERKADOX16)(60mM)を、触媒としてcatechol(7.5mM)を、重合の制御能を高めるための添加剤として I_2 (1.5mM)を用いて80で10分重合をおこなったところ、重合率は21%となり、 $M_n = 3400$ 、 $PDI = 1.29$ のポリメタクリル酸メチル-ヨウ素付加体(PMMA-I)が生成した。この溶液に(PMMA-Iを単離精

50

製することなく)、BzMAとPERKADOX16(BzMAの0.005当量)を添加し、80 で重合を行った。これにより、第二ブロックとして、MMA(第一ブロック時の未重合モノマー)とBzMAのランダム共重合が生じ、分子量分布の狭いPMMA-ブロック-(PMMA-ランダム-PBzMA)が生成した(表15(entry 1))。なお、PBzMAはポリメタクリル酸ベンジルを表す。

【表15】

アルコール(前駆体型触媒)を用いたメタクリル酸メチル(MMA)
(単独重合:第一ブロック)と、メタクリル酸ベンジル(BzMA)
(単独重合:第二ブロック)のブロック共重合
-MMAとBzMAの逐次添加

| entry | 第一モノマー ([R-1] ₀ に対する当量) | 第二モノマー ([R-1] ₀ に対する当量) | R-1 | I | 触媒 | 温度(°C) | [R-1] ₀ / [I] ₀ / [触媒] ₀ / [I] ₂ ₀ (mM) (第一ブロック) | 時間(分) | 重合率(%) | M _n (M _{n,theo}) | PDI |
|-------|---------------------------------------|---------------------------------------|------|----------------|-----|--------|---|-------|--------|--|------|
| 1 | MMA (100当量) (25 vol%トルエン) | BzMA (100当量) | CP-1 | PERKADOX 16 | NIS | 80 | 60/60/7.5 /1.5 | 10 | 21 | 3400 (2100) | 1.29 |
| | | | | | | | | +10 | +37 | 9700 (13600) | 1.37 |

10

20

モノマー:メタクリル酸メチル(MMA)、メタクリル酸ベンジル(BzMA)
モノマー濃度:第一モノマーの重合において、6M(溶液重合(75vol%モノマー))

溶媒:第一モノマーの重合において、トルエン(25vol%)

ハロゲン化アルキル(R-1):2-ヨード-2-シアノプロピル(CP-1)

ラジカル開始剤(I):di(4-tert-butylcyclohexyl)peroxydicarbonate(PERKADOX16)

触媒:catechol

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

30

【0243】

(実施例16)

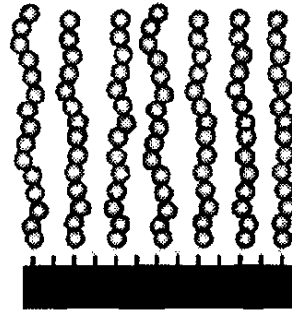
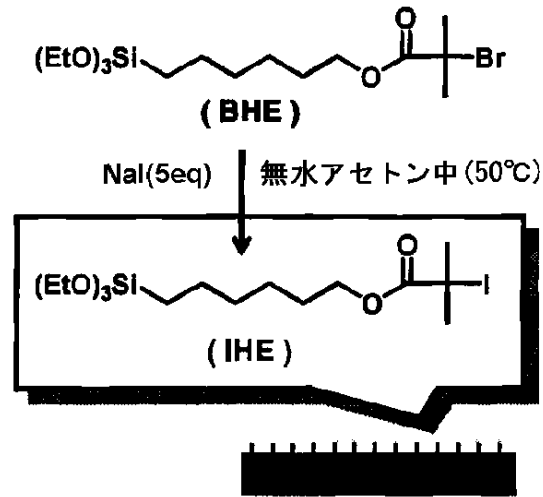
[アルコール(前駆体型触媒)を用いたメタクリル酸ベンジル(BzMA)のシリコン基板表面からの表面グラフト重合]

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

(スキーム5:ビタミンEを用いた表面開始グラフト重合)

40

【化20】



$[MMA]_0 = 6.0 \text{ M (100 eq)}$ at 80°C
 $[CP-I]_0 = 60 \text{ mM (1 eq)}$
 $[PERKADOX16]_0 = 60 \text{ mM (1 eq)}$ CC(C)(C)C#N
 $[\text{vitamin E}]_0 = 10 \text{ mM (0.17 eq)}$ (CP-I)
 In toluene (25 vol%)

グラフト厚み = 13 nm

$\sigma = 0.47 \text{ chains/nm}^2$
 (仮定: $M_{n, \text{free polymer}} = M_{n, \text{graft polymer}}$)

| t / min | M_n^a | M_w/M_n^a |
|------------------|---------|-------------|
| 8 | 13000 | 1.45 |

^a フリーポリマーの M_n および M_w/M_n

低分散度の濃厚ポリマーブラシ
の合成に成功

シリコン基板を、IHE (1 wt%) と NH_3 (1 wt%) のテトラヒドロフラン (THF) 溶液に、12 時間浸漬し、シリコン基板表面に IHE を固定化した。

モノマーとしてメタクリル酸ベンジル (BzMA) (3 g (6 M))、溶媒としてトルエン (1 g)、ヨウ化アルキルとして 2-ヨード-2-シアノプロピル (CP-I) (0.0585 g (60 mM))、ラジカル開始剤として di(4-tert-butylcyclohexyl) peroxydicarbonate (PERKADOX16) (0.120 g (60 mM))、および触媒としてビタミン E (0.0161 g (10 mM)) を含む溶液に、IHE を固定化したシリコン基板を浸漬し、 80°C で 8 分加熱した (表 16 (entry 1))。溶液中で生成したフリーの (基板に固定化されていない) ポリマーの M_n は 13000、PDI は 1.45 となり、分子量分布の狭いポリマーが得られた。

基板表面から成長したグラフトポリマーの膜厚は 13 nm であった。フリーポリマーとグラフトポリマーの分子量と分子量分布は、ほぼ等しいことが既往の事例で分かっており、これより、グラフトポリマーの表面密度は 0.48 chains/nm^2 と算出された。この表面密度は、濃厚領域に達する非常に高いものである。以上により、分子量分布の制御された濃厚ポリマーブラシ (濃厚領域にあるグラフトポリマー層) の作成に成功した。また、シリコン基板に IHE を固定化する際に、パターンニング (図 5 (a)) をほどこすことにより (図 5 (a) の丸が IHE を表す)、濃厚ポリマーブラシの二次元パターン形成をすることができた (図 5 (b))。

10

20

30

40

【表 16】

アルコール（前駆体型触媒）を用いたメタクリル酸ベンジル（BzMA）のシリコン基板表面からの表面グラフト重合

| entry | モノマー （ $[R-I]_0$ に対する 当量） | 溶媒 | R-I | I | 触媒 | 温度 （°C） | $[R-I]_0/$ $[I]_0/$ $[触媒]_0$ （mM） | 時間 （分） | 重合率 （%） | M_n （ $M_{n,theo}$ ） | PDI | σ （chains/ nm ² ） |
|-------|------------------------------------|------|---|--------------------|-----------------------|------------|--|-----------|------------|---------------------------|------|---|
| 1 | BzMA （100 eq） | トルエン | CP-I および シリコン 基板上に 固定化さ れた IHE | PERK ADOX 16 | ビ タ ミ ン E | 80 | 60/60/ 10 | 8 | 80 | 13000 （14000） | 1.45 | 0.48 |

10

モノマー：メタクリル酸ベンジル（BzMA）

モノマー濃度：6 M（溶液重合（モノマー 75 vol %））

溶媒：トルエン

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

ラジカル開始剤（I）：di(4-tert-butylcyclohexyl) peroxydicarbonate（PERKADOX 16）

触媒：ビタミンE

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

20

【0244】

（比較例 2）

以下の配合を用いた以外は、実施例 1 と同様に、重合実験を行った。

モノマー：スチレン、8.0 M（1 g）

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

（以下の表中では「PEB」と略す）

触媒：CuBr 5 mM（0.00071 g）

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

（以下の表中では「dHbipy」と略す）

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

30

40

【0245】

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

【0246】

【表 17】

銅錯体による重合結果

| No. | XA | [PEB] ₀ /[CuBr/2dHbipy] ₀ (mM) | T (°C) | t (h) | 重合率 (%) | M _n | PDI |
|-----|------|---|-----------|----------|------------|----------------|------|
| 1 | CuBr | 80/5 | 80 | 2 | 1.8 | 1200 | 1.40 |
| | | | | 4 | 3.5 | 1300 | 1.40 |
| | | | | 8 | 6.0 | 1400 | 1.38 |

PEB : 1 - フェニルエチルプロミド

dHbipy : CuBr をモノマー (スチレン) に溶かすための配位子。

10

この結果、実施例 1 におけるスチレンの重合率と比較して、重合率がかなり低かった。また、反応後の M_n は 1200 ~ 1400 であって著しく低く、高分子量のポリスチレンが得られなかった。また M_w / M_n の値 (PDI) も、実施例 1 における本発明の触媒における値よりもかなり大きくなっている。従って、遷移金属触媒の活性が、本発明の触媒の活性に比べて著しく劣ることが理解される。

【0247】

この比較例 2 の結果と、実施例 1 の結果との対比からも理解されたとおり、本発明の触媒は、先行技術における遷移金属錯体触媒に比べて、著しく活性が高い。

【0248】

20

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

【0249】

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

:

スチレン 8.7 M (1 g)

1 - フェニルエチルプロミド 87 mM (0.016 g)

CuBr 87 mM (0.013 g)

4,4'-ジ-(5-ノニル)-2,2'-ビピリジン 174 mM (0.076 g)

30

この反応溶液を 110 で 7 時間加熱して、ポリマーを得ている。モノマー 1 g に対して、錯体化合物を 0.089 g、すなわち、モノマーに対して 8.9 重量% という多量の触媒を用いている。

【0250】

本発明においては、この例と比較して、触媒使用量を格段に減らすことができ、反応温度を 10 ~ 40 下げることができ、かつ、配位子を用いる必要もない。

【0251】

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

40

【産業上の利用可能性】

【0252】

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

50

しく経済性に優れる。

【0253】

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

10

【0254】

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

【0255】

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

20

【0256】

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

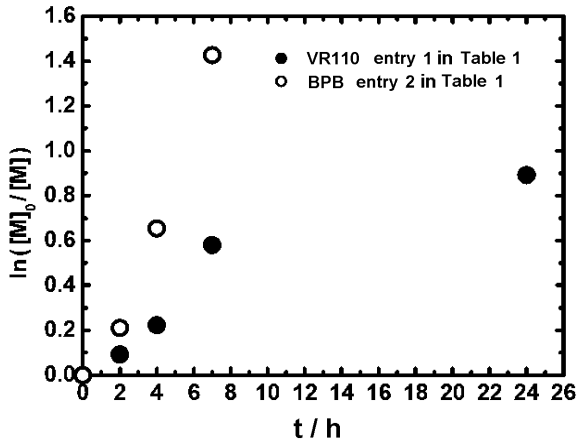
30

【0257】

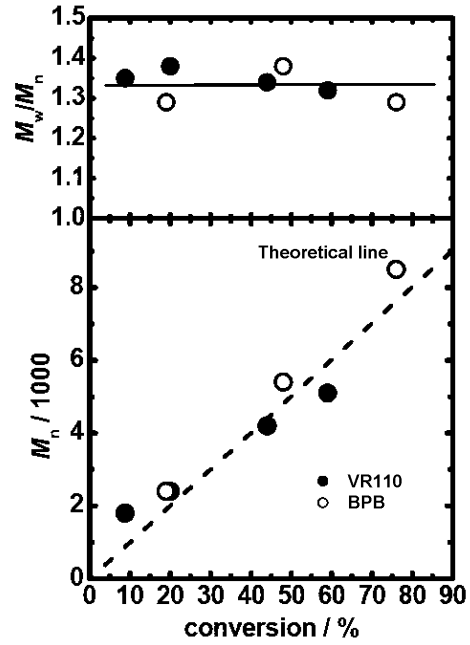
さらに、触媒の低毒性（あるいは無毒性）、高溶解性（配位子が不要）、温和な反応条件、無着色・無臭（重合反応後の処理が不要）といったゲルマニウム触媒がもつ利点を、本発明の酸素を中心元素とする触媒および触媒前駆体もすべて保持している。そして、ゲルマニウム触媒において達成されている少触媒量をさらに下回る（例えば1/3の）触媒量で重合の制御が可能である。ゲルマニウム触媒（ヨウ化物）はやや水分と光に弱いですが、酸素を中心元素とする触媒および触媒前駆体は水分と光に極めて強く、重合操作をさらに容易にする。このように、本発明は、従来法にはない高い環境安全性と、従来法をはるかに凌ぐ優れた経済性と高い簡便性を併せも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

40

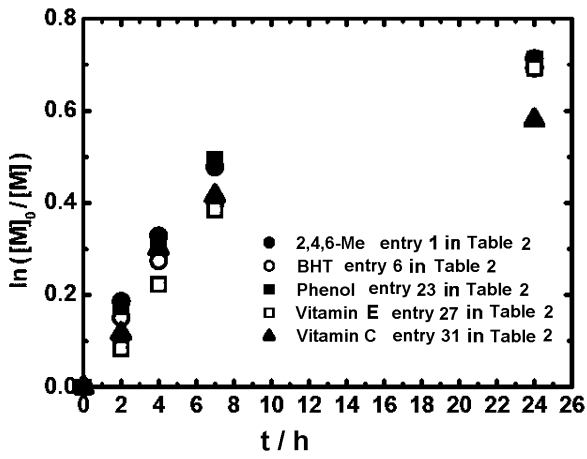
【 1 A 】



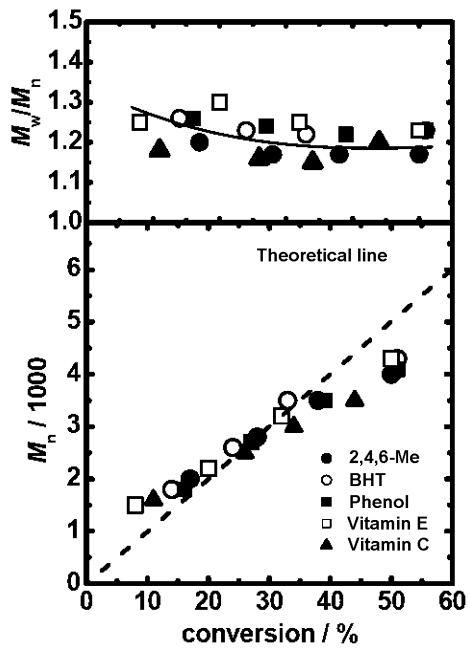
【 1 B 】



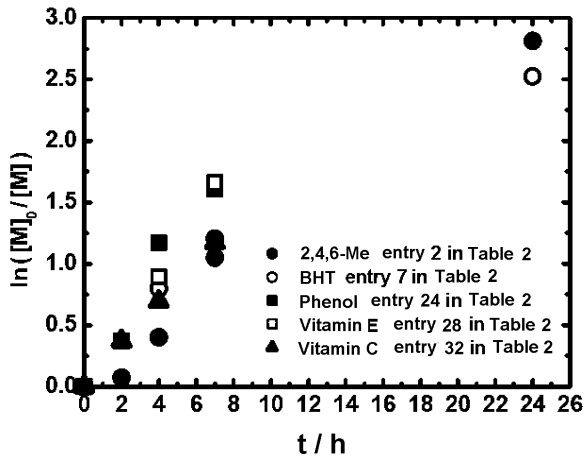
【 2 A 】



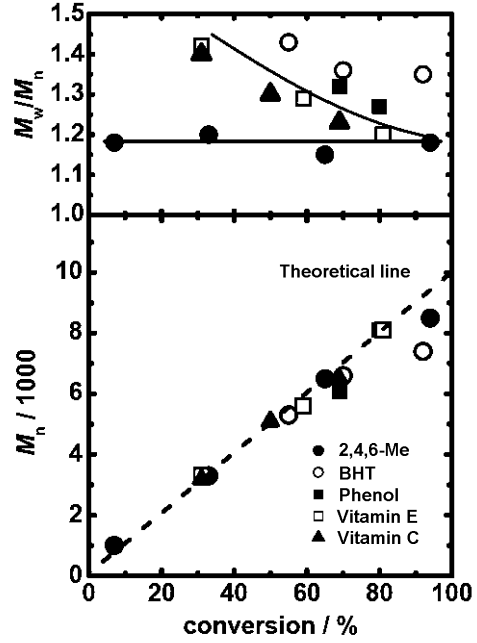
【 2 B 】



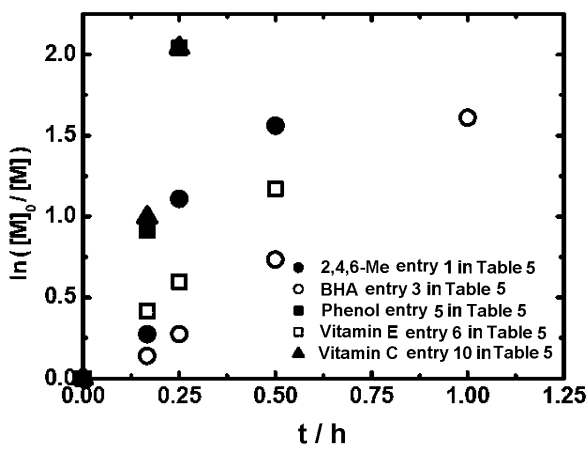
【 3 A 】



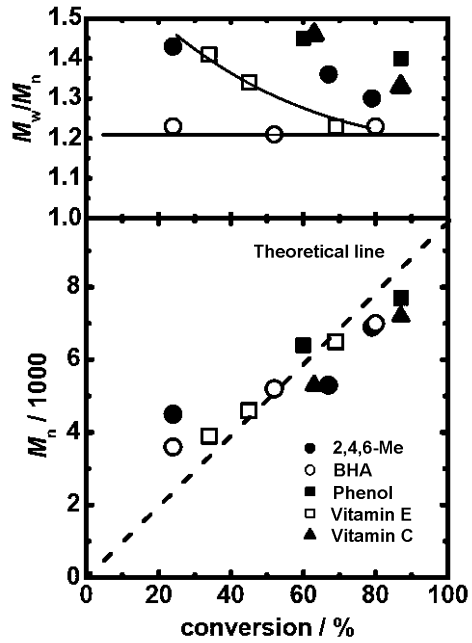
【 3 B 】



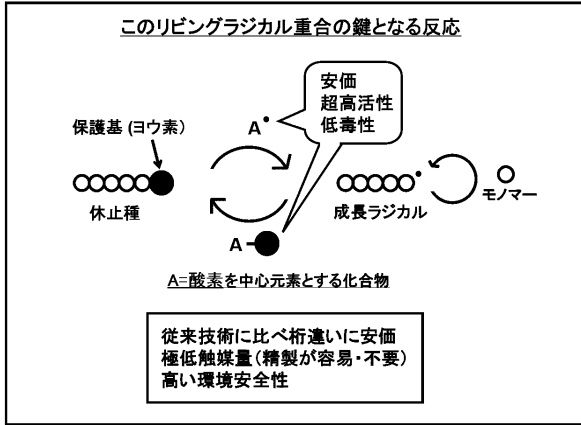
【 4 A 】



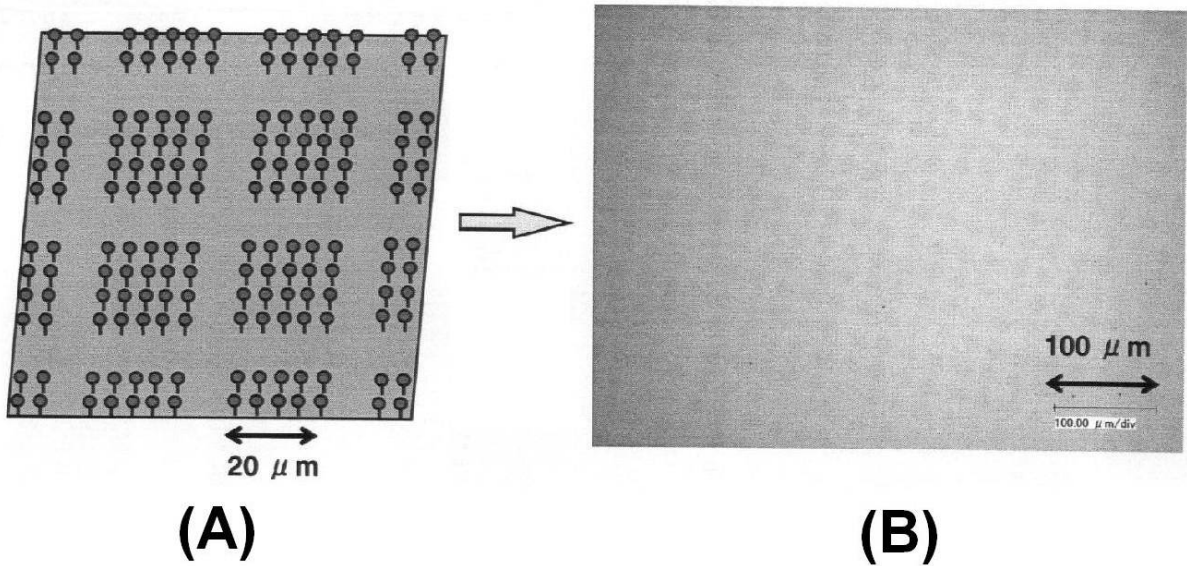
【 4 B 】



【 図 6 】



【 図 5 】



フロントページの続き

特許法第30条第1項適用 平成20年2月14日国立大学法人京都大学で開催された京都大学大学院工学研究科 高分子化学専攻 修士論文発表会で発表

(72)発明者 辻井 敬巨
京都府宇治市五ヶ庄 国立大学法人京都大学化学研究所内

審査官 松元 洋

(56)参考文献 特公昭47-013366(JP,B1)
ANDO,T. et al, Amino alcohol additives for the fast living radical polymerization of methyl methacrylate with RuCl₂, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2003年, Vol.41, No.22, p.3597-3605

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 4/00 - 4/58
C08F 4/72 - 4/82
CA/REGISTRY(STN)