

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02015/122404

発行日 平成29年3月30日 (2017. 3. 30)

(43) 国際公開日 平成27年8月20日 (2015. 8. 20)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 4/06 (2006.01)	CO8F 4/06	4J015
CO8F 20/00 (2006.01)	CO8F 20/00 510	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 37 頁)

出願番号 特願2015-562825 (P2015-562825)
 (21) 国際出願番号 PCT/JP2015/053629
 (22) 国際出願日 平成27年2月10日 (2015. 2. 10)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-25589 (P2014-25589)
 (32) 優先日 平成26年2月13日 (2014. 2. 13)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 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
 (74) 代理人 110000796
 特許業務法人三枝国際特許事務所
 (72) 発明者 後藤 淳
 京都府京都市左京区吉田本町36番地1
 国立大学法人京都大学内
 Fターム(参考) 4J015 DA12 DA13

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リビングラジカル重合触媒及びそれを用いた重合体の製造方法

(57) 【要約】

より安全面及びコスト面に優れ、かつ、種々のビニルモノマーに適用可能なリビングラジカル重合触媒並びに該リビングラジカル重合触媒を用いたポリマーの製造方法を提供すること。

ハロゲン化アルカリ金属化合物及びハロゲン化アルカリ土類金属化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有するリビングラジカル重合触媒。

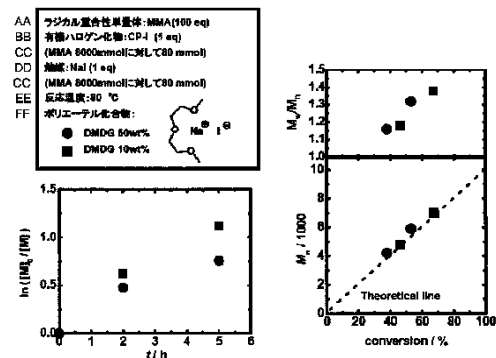


FIG. 1:
 AA Radical polymerizable monomer: MMA(100 eq)
 BB Organic halide: CP-1 (1 eq)
 CC (80 mmol per 8000 mmol of MMA)
 DD Catalyst: NaI (1 eq)
 EE Reaction temperature: 80°C
 FF Polyether compound

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ハロゲン化アルカリ金属化合物及びハロゲン化アルカリ土類金属化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有するリビングラジカル重合触媒。

【請求項 2】

ヨウ化アルカリ金属化合物及びヨウ化アルカリ土類金属化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有する、請求項 1 に記載のリビングラジカル重合触媒。

【請求項 3】

ヨウ化ナトリウム及びヨウ化カリウムからなる群より選ばれる少なくとも一種を含有する、請求項 1 又は 2 に記載のリビングラジカル重合触媒。

【請求項 4】

ラジカル重合性単量体をリビングラジカル重合によって重合させ、重合体を製造する方法であって、

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のリビングラジカル重合触媒を用いてリビングラジカル重合を行う工程を含む、重合体の製造方法。

【請求項 5】

前記触媒の使用量が、ラジカル重合性単量体 1 モルに対して、0.000125 ~ 1 モルである、請求項 4 に記載の製造方法。

【請求項 6】

さらにポリエーテル化合物を添加してリビングラジカル重合反応を行う、請求項 4 又は 5 に記載の重合体の製造方法。

【請求項 7】

前記ポリエーテル化合物の使用量が、前記リビングラジカル重合触媒 1 モルに対して、1 モル以上であり、かつ、ラジカル重合性単量体 100 重量部に対して、1000 重量部以下である、請求項 6 に記載の製造方法。

【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反応に用いられる触媒及びそれを用いた重合体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、ビニルモノマーを重合する手法の一つとして、リビングラジカル重合法が知られている。リビングラジカル重合法では、一般的に得られるビニルポリマーの分子量を制御することが比較的容易である。また、得られるポリマー中に含まれるビニルポリマーの分子量分布をより狭くすることができ、その指標となる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) が 2 以下のポリマーを容易に製造することができる。分子量や分子量分布は、得られるポリマーの物性に影響するため、リビングラジカル重合法により、ポリマーの物性を制御することが期待される。

【0003】

従来、リビングラジカル重合法では、遷移金属錯体系触媒を用いたリビングラジカル重合反応が知られている。遷移金属錯体系触媒では、Cu、Ni、Re、Rh、Ru等の金属を中心金属とし、さらに配位子を設計して、錯体を得る必要がある。遷移金属錯体系触媒を用いる場合、触媒の使用量が多量となり、また、重合反応後に触媒を除くことは困難である。これらの金属は、毒性の高いものが多いため、生体への毒性、環境面等において問題となる可能性があった。さらに、多くの場合において、配位子は、価格が高価であるか、合成に煩雑な工程を要する等の問題を有していた。

【0004】

これらの問題を解決するために、本発明者等は、リビングラジカル重合触媒として、イミダゾリウムアイオダイド等の非金属元素化合物を開発している（特許文献 1）。特許文

10

20

30

40

50

献 1 の触媒は、遷移金属を含まない触媒であるため、安全面ですぐれている上、高価な配位子を使用する必要がないため、コスト面でも優れている。

【 0 0 0 5 】

しかしながら、依然として、より安全面で優れ、かつ、よりコスト面に優れ、また、種々のビニルモノマーに適用可能なリビングラジカル重合触媒の開発が切望されている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 国際公開第 2 0 1 3 / 0 2 7 4 1 9 号

【 発明の概要 】

10

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

本発明は、より安全面及びコスト面に優れ、かつ、種々のビニルモノマーに適用可能なリビングラジカル重合触媒並びに該リビングラジカル重合触媒を用いたポリマーの製造方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 】

【 0 0 0 8 】

本発明者等は、上記課題を達成するために鋭意検討を行った結果、ハロゲン化アルカリ金属又はハロゲン化アルカリ土類金属を含む触媒を使用することにより、リビングラジカル重合反応が進行することを見出した。これらの知見に基づいて、本発明者等はさらに研究を重ね、本発明を完成させた。即ち、本発明は下記項 1 ~ 1 1 に記載の態様を包含するものである。

20

【 0 0 0 9 】

項 1 . ハロゲン化アルカリ金属化合物及びハロゲン化アルカリ土類金属化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有する（好ましくは、ハロゲン化アルカリ金属化合物及びハロゲン化アルカリ土類金属化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種からなる）リビングラジカル重合触媒。

【 0 0 1 0 】

項 2 . ヨウ化アルカリ金属化合物及びヨウ化アルカリ土類金属化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有する（好ましくは、ヨウ化アルカリ金属化合物ヨウ化アルカリ土類金属化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種からなる）、前記項 1 に記載のリビングラジカル重合触媒。

30

【 0 0 1 1 】

項 3 . ヨウ化ナトリウム及びヨウ化カリウムからなる群より選ばれる少なくとも一種を含有する、前記項 1 又は 2 に記載のリビングラジカル重合触媒。

【 0 0 1 2 】

項 4 . ラジカル重合性単量体をリビングラジカル重合によって重合させ、重合体を製造する方法であって、

前記項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のリビングラジカル重合触媒を用いてリビングラジカル重合を行う工程（好ましくは、ラジカル重合性単量体、ドーマント種及び前記項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のリビングラジカル重合触媒を混合し、リビングラジカル重合反応を行う工程）を含む、重合体の製造方法。

40

【 0 0 1 3 】

項 5 . 前記触媒の使用量が、ラジカル重合性単量体 1 モルに対して、0 . 0 0 0 1 2 5 ~ 1 モル（好ましくは 0 . 0 0 0 1 2 5 ~ 0 . 0 5 であり、より好ましくは 0 . 0 0 0 1 2 5 ~ 0 . 0 2 ）である、前記項 4 に記載の製造方法。

【 0 0 1 4 】

項 6 . さらにポリエーテル化合物を添加してリビングラジカル重合反応を行う、前記項 4 又は 5 に記載の重合体の製造方法。

【 0 0 1 5 】

50

項 7 . 前記ポリエーテル化合物の使用量が、前記リビングラジカル重合触媒 1 モルに対して 1 モル以上であり、かつ、ラジカル重合性単量体 1 0 0 重量部に対して 1 0 0 0 重量部以下である、前記項 6 に記載の製造方法。

【 0 0 1 6 】

項 8 . 前記ポリエーテル化合物がジアルコキシポリアルキレングリコール又はクラウンエーテルである、前記項 6 又は 7 に記載の製造方法。

【 0 0 1 7 】

項 9 . さらに溶媒を添加してリビングラジカル重合反応を行う、前記項 4 又は 5 に記載の重合体の製造方法。

【 0 0 1 8 】

10

項 1 0 . 遷移金属触媒を用いない、前記項 4 ~ 9 に記載の製造方法。

【 0 0 1 9 】

項 1 1 . リビングラジカル重合反応触媒としてのハロゲン化アルカリ金属化合物及びハロゲン化アルカリ土類金属化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種（好ましくは、ハロゲン化アルカリ金属化合物及びハロゲン化アルカリ土類金属化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種）の使用。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 0 】

本発明のリビングラジカル重合触媒及び製造方法によれば、遷移金属を必要とせず、分子量分布の狭いポリマーを重合することができるため、より安全に分子量分布の狭いポリマーを製造することができる。

20

【 0 0 2 1 】

また、本発明のリビングラジカル重合触媒及び製造方法によれば、モノマー以外に必要なコスト（例えば、触媒等のコスト）を低減することが可能であるため、より安価に分子量分布の狭いポリマーを製造することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 2 】

【 図 1 】ジエチレングリコールジエチルエーテルの使用量について、それぞれ「反応時間」対「 $\ln([M]_0/[M])$ 」、「重合率」対「 M_w/M_n 」及び「重合率」対「 $M_n/1000$ 」をプロットした図である。

30

【 図 2 】本発明の触媒の使用量について、それぞれ「反応時間」対「 $\ln([M]_0/[M])$ 」、「重合率」対「 M_w/M_n 」及び「重合率」対「 $M_n/1000$ 」をプロットした図である。

【 図 3 】ラジカル開始剤の使用量について、それぞれ「反応時間」対「 $\ln([M]_0/[M])$ 」、「重合率」対「 M_w/M_n 」及び「重合率」対「 $M_n/1000$ 」をプロットした図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 3 】

以下、本発明について詳述する。

【 0 0 2 4 】

40

なお、本発明において、「～を含有する」という用語は、「～を含有する」、「実質的に～からなる」及び「～からなる」を包含する表現である。

【 0 0 2 5 】

本発明において、「アルキル」とは、鎖状又は環状の脂肪族炭化水素（アルカン）から水素原子が 1 つ失われて生ずる 1 価の基をいう。特に、鎖状の脂肪族炭化水素（鎖状アルカン）から水素原子が 1 つ失われて生ずる 1 価の基を「鎖状アルキル」、環状の脂肪族炭化水素（シクロアルカン）から水素原子が 1 つ失われて生ずる 1 価の基を「シクロアルキル」という。アルキル基としては、炭素数 1 ~ 3 0 のアルキル基であることが好ましく、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基であることがより好ましい。同様に、「アルキレン」とは、アルキル基から水素原子をさらに 1 つ失われて生ずる 2 価の基をいう。

50

【0026】

「低級アルキル」又は「低級アルキレン」という場合、炭素数1～10のアルキル基又はアルキレン基であることが好ましく、炭素数1～5のアルキル基又はアルキレン基であることがより好ましく、炭素数1～3のアルキル基又はアルキレン基であることがさらに好ましい。「低級アルキル」は「アルキル」に包含され、「低級アルキレン」は「アルキレン」に包含される。低級アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基が挙げられる。低級アルキレン基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基が挙げられる。

【0027】

「アルコキシ」とは、上記アルキルを有するアルキルオキシ基であり、上記アルキル基を「Alkyl-」と示した場合、「Alkyl-O-」で示される基である。「鎖状アルコキシ」、「シクロアルコキシ」、「低級アルコキシ」も同様に上記鎖状アルキル、シクロアルキル、低級アルキルを有するアルキルオキシ基をいう。

10

【0028】

「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。アリール基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。また、2以上の環が存在する場合、それら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、ピフェニル等を挙げることができる。

【0029】

「ヘテロアリール」とは、アリール基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。ヘテロ元素の例としては、酸素、窒素、硫黄等を挙げることができる。芳香環中のヘテロ原子の数は特に限定されず、1つでも、また同種又は異なるヘテロ原子が2以上含まれていてもよい。

20

【0030】

「ハロゲン（原子）」としては、フッ素（原子）、塩素（原子）、臭素（原子）、ヨウ素（原子）を挙げることができる。

【0031】

「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い、上記アルキル基を「Alkyl-」で示した場合、「Alkyl-CO₂-」で示される基である。

30

【0032】

1. リビングラジカル重合触媒

本発明のリビングラジカル重合触媒は、ハロゲン化アルカリ金属化合物及びハロゲン化アルカリ土類金属化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種（以下、単に「ハロゲン化典型金属化合物」ということもある）を含有する。

【0033】

ハロゲン化アルカリ金属化合物のアルカリ金属原子としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウムが例示できる。ハロゲン化アルカリ土類金属化合物のアルカリ土類金属原子としては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ラジウムが例示できる。これらの中でも、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム等であることが好ましく、特にナトリウム、カリウムであることが好ましい。

40

【0034】

ハロゲン化典型金属化合物に含まれるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を例示することができる。これらの中でも、分子量分布を狭くするという観点より、臭素原子又は沃素原子であることが好ましく、沃素原子であることが特に好ましい。

【0035】

本発明のリビングラジカル重合触媒は、臭化アルカリ金属化合物、ヨウ化アルカリ金属

50

化合物、臭化アルカリ土類金属化合物、又はヨウ化アルカリ土類金属化合物であることがより好ましく、ヨウ化アルカリ金属化合物又はヨウ化アルカリ土類金属化合物であることがさらに好ましく、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化セシウム、ヨウ化マグネシウム、又はヨウ化カルシウムであることが特に好ましい。

【0036】

本発明において、ハロゲン化アルカリ金属化合物及びハロゲン化アルカリ土類金属化合物は、市販品、又は公知の方法により合成したものを使用することができる。市販品を使用する場合、市販品をそのまま用いてもよい。

【0037】

本発明のリビングラジカル重合触媒は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

10

【0038】

本発明のリビングラジカル重合触媒は、上記のとおりハロゲン化典型金属化合物を含む（好ましくは、ハロゲン化典型金属化合物からなる）ため、毒性が非常に少ない。また、本発明のリビングラジカル重合触媒は、非常に安価に入手することが可能であり、重合に用いる単量体の費用と比較して、実質的に無視できる程度の費用となるため、重合体の製造コストを低減することが可能である。従って、本発明のリビングラジカル重合触媒は、工業的な利用に適している。

【0039】

2.リビングラジカル重合反応

20

本発明の重合体の製造方法では、上記リビングラジカル重合触媒を用いて、リビングラジカル重合反応により重合体を製造することができる。以下、本発明において、「リビングラジカル重合」とは、ラジカル重合反応において、連鎖移動反応及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。

【0040】

本発明の重合体の製造方法では、ラジカル重合性単量体及び有機ハロゲン化物（ドーマント種）を無溶媒又は溶媒存在下、上記リビングラジカル重合触媒と共に攪拌することによって、行うことができる。

【0041】

30

また、本発明の製造方法において、さらにラジカル開始剤を添加することにより、反応速度を向上させることができる。

【0042】

後述するように、上記有機ハロゲン化物（ドーマント種）は、反応系中で、アゾ系ラジカル開始剤とハロゲン分子とからの反応により生成させてもよく、この場合、ラジカル重合性単量体、アゾ系ラジカル開始剤及びハロゲン分子を無溶媒又は溶媒存在下、上記リビングラジカル重合触媒と共に攪拌すればよい。

【0043】

本発明の触媒を用いることにより、リビングラジカル重合反応における休止種（例えば、 $Polymer-X$ ）からハロゲンが引き抜かれ、重合反応が進行するものと推測される。

40

【0044】

2.1.ラジカル重合性単量体

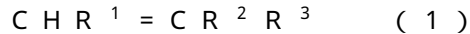
本発明の重合体の製造方法では、単量体として、ラジカル重合性単量体を用いる。ラジカル重合性単量体とは、有機ラジカルの存在下にラジカル重合を行い得る不飽和結合を有する単量体をいう。このような不飽和結合は二重結合であってもよく、三重結合であってもよい。すなわち、本発明の重合方法には、従来から、リビングラジカル重合を行うことが公知である任意の単量体を用いることができる。

【0045】

より具体的には、いわゆるビニル系単量体と呼ばれる単量体を用いることができる。ビ

50

ニル系単量体とは、一般式(1)：



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ水素原子又は有機基を示す。)

で表される単量体の総称である。なお、一般式(1)で表される単量体は、以下において、例示される単量体を包含する。

【0046】

ビニル系単量体としては、スチレン及びその誘導体(R^1 及び R^2 が水素原子、 R^3 が置換基を有していてもよいフェニル基)；アクリル酸(R^1 及び R^2 が水素原子、 R^3 がカルボキシル基)；アクリルアミド(R^1 及び R^2 が水素原子、 R^3 が基- CONH_2)及びその誘導体；アクリレート(アクリル酸エステル又はアクリル酸塩)；メタクリル酸(R^1 が水素原子、 R^2 がメチル基、 R^3 がカルボキシル基) (MAA)；メタクリルアミド(R^1 が水素原子、 R^2 がメチル基、 R^3 が基- CONH_2) (MAAm)及びその誘導体；メタクリレート(メタクリル酸エステル又はメタクリル酸塩)を好適に使用することができる。

10

【0047】

スチレン及びその誘導体の具体例としては、スチレン (St)；o-、m-又はp-メトキシスチレン；o-、m-又はp-t-ブトキシスチレン；o-、m-又はp-クロロメチルスチレン；o-、m-又はp-クロロスチレン；o-、m-又はp-ヒドロキシスチレン；o-、m-又はp-スチレンスルホン酸及びその誘導体；o-、m-又はp-スチレンスルホン酸ナトリウム；o-、m-又はp-スチレンボロン酸およびその誘導体等を挙げることができる。

20

【0048】

アクリルアミド及びその誘導体の具体例としては、アクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド等が挙げられる。

【0049】

アクリレートの具体例としては、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、n-オクチルアクリレート、ノニルアクリレート、デカニルアクリレート、ラウリルアクリレート等のアルキルアクリレート；ベンジルアクリレート等のアリールアルキルアクリレート；テトラヒドロフルフリルアクリレート；グリシジルアクリレート等のエポキシアルキルアクリレート；シクロヘキシルアクリレート等のシクロアルキルアクリレート；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等のアルコキシアルキルアクリレート；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等のヒドロキシアルキルアクリレート；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等のポリアルキレングリコールアクリレート；メトキシテトラエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート等のアルコキシポリアルキ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等のジアルキルアミノアルキルアクリレート；3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート；2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート等を挙げることができる。アルキルアクリレートのアルキル基にフッ素原子が置換したフルオロアルキルアクリレート、アルキルアクリレートのアルキル基にトリス(トリアルキルシロキシ)シリル基が置換した化合物も使用できる。また、2-(N,N-ジエチル-N-メチルアミノ)エチルアクリレート⁺/トリフルオロスルホニルイミニウム(N(CF₃SO₂)₂⁻)塩、2-(N-エチル-N-メチル-N-水素化アミノ)エチルアクリレート⁺/トリフルオロスルホニルイミニウム(N(CF₃SO₂)₂⁻)塩、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアクリレート⁺/フルオロハイドロジェネーション((FH)_nF⁻)塩等のイオン液体製のアクリレートを用いることができる。

30

40

【0050】

50

メタクリルアミド及びその誘導体の具体例としては、メタクリルアミド (M A A m)、N - イソプロピルメタクリルアミド、N, N - ジメチルメタクリルアミド、N - メチロールメタクリルアミド、N - ヒドロキシエチルメタクリルアミド等を挙げることができる。

【0051】

メタクリレートの具体例としては、メチルメタクリレート (M M A)、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、n - オクチルメタクリレート、ノニルメタクリレート、デカニルメタクリレート (L M A)、ラウリルメタクリレート等のアルキルメタクリレート；ベンジルメタクリレート (B z M A) 等のアリールアルキルメタクリレート；テトラヒドロフルフリルメタクリレート；グリシジルメタクリレート等のエポキシアルキルメタクリレート；シクロヘキシルメタクリレート等のシクロアルキルメタクリレート；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等のアルコキシアルキルメタクリレート；2 - ヒドロキシエチルメタクリレート (H E M A)、2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、グリセリンモノメタクリレート等のヒドロキシアルキルメタクリレート；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等のポリアルキレングリコールメタクリレート；メトキシテトラエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート (P E G M A) 等のアルコキシポリアルキ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 (D M A E M A) 等のジアルキルアミノアルキルメタクリレート；3 - (トリメトキシシリル)プロピルメタクリレート等のアルコキシシリルアルキルメタクリレート；3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート；2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピルメタクリレート等を挙げることができる。アルキルメタクリレートのアルキル基にフッ素原子が置換した 2, 2, 3, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロブチルメタクリレート (H F B M A) 等のフルオロアルキルメタクリレート、アルキルメタクリレートのアルキル基にトリス(トリアルキルシロキシ)シリル基が置換した 3 - [[トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピルメタクリレート (M O P E S) 等の化合物も使用できる。また、2 - (N, N - ジエチル - N - メチルアミノ)エチルメタクリレート⁺/トリフルオロスルホニルイミニウム (N (C F₃ S O₂)₂⁻)塩、2 - (N - エチル - N - メチル - N - 水素化アミノ)エチルメタクリレート⁺/トリフルオロスルホニルイミニウム (N (C F₃ S O₂)₂⁻)塩、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムメタクリレート⁺/フルオロハイドロジェネーション ((F H)_nF⁻)塩、N - エチル - N - メチルピロリジニウムメタクリレート⁺/フルオロハイドロジェネーション ((F H)_nF⁻)塩等のイオン液体性のメタクリレートを用いることができる。

【0052】

本発明では、R² 及び R³ が共にカルボキシル基又はカルボキシレートを有する基である場合でも、好適に反応が進行する。具体的には、イタコン酸 (I T A)、イタコン酸ジメチル (M e₂ I T A)、イタコン酸モノブチル (B u I T A) 等のイタコン酸、そのモノアルキルエステル及びそのジアルキルエステルを挙げることができる。

【0053】

本発明には、2つ以上の二重結合(ビニル基、イソプロペニル基等)を有する単量体も使用可能である。具体的には、例えば、ジエン系化合物(例えば、ブタジエン、イソプレン等)、アリル基を2つ有する化合物(例えば、ジアリルフタレート等)、メタクリル基を2つ有する化合物(例えば、エチレングリコールジメタクリレート)、アクリル基を2つ有する化合物(例えば、エチレングリコールジアクリレート)等である。

【0054】

本発明には、上述した以外のビニル系単量体を使用することもできる。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、 α -メチルスチレン)、ビニルケト

10

20

30

40

50

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）、アクリロニトリル（AN）、メタクリロニトリル、マレイン酸及びその誘導体（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又は2 - ブテン、1 - ヘキセン、シクロヘキセン）等である。

【0055】

これらのラジカル重合性単量体は単独で使用してもよいし、また、2種以上を併用してもよい。

10

【0056】

本発明の触媒を用いた場合、水酸基を有する単量体であっても、好適に重合反応が進行する。また、カルボキシ基及び/又はカルボキシレート基を2つ有する単量体においても、好適に重合反応が進行する。

【0057】

本発明において、前記ラジカル重合性単量体の使用量としては、用いる触媒の量、有機ハロゲン化物（ドーマント種）の量、目的とする重合体の分子量によって、適宜、設定すればよい。

【0058】

2.2. リビングラジカル重合触媒

20

本発明で用いるリビングラジカル重合触媒は上述したとおりである。

【0059】

本発明の重合体の製造方法において、リビングラジカル重合触媒の使用量は、反応速度の観点よりラジカル重合性単量体 1モルに対して、0.000125以上であることが好ましい。また、リビングラジカル重合触媒の使用量は、ラジカル重合性単量体 1モルに対して、経済的観点より1モル以下であることが好ましく、0.05モル以下であることがより好ましく、0.02モル以下であることが特に好ましい。

【0060】

2.3. 有機ハロゲン化物（ドーマント種）

本発明において、炭素 - ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物（ドーマント種）を添加し、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として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原子が結合した低分子ドーマント種を用いることも可能である。

30

【0061】

ドーマント種として使用される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おり、ドーマント種として作用するものであればよく、特に限定されるものではない。しかし、一般的には有機ハロゲン化物の1分子中にハロゲン原子が1個又は2個含まれているものが好ましい。

【0062】

40

ここで、ドーマント種として使用される有機ハロゲン化物は、ハロゲンが脱離して炭素ラジカルが生成した際に、炭素ラジカルが不安定であることが好ましい。従って、ドーマント種として使用される有機ハロゲン化物としては、ハロゲンが脱離して炭素ラジカルが生成した際に、炭素ラジカルを安定化させる置換基が2つ以上当該炭素ラジカルとなる炭素原子に結合しているものは適さない。ただし、炭素ラジカルを安定化させる置換基が1つ当該炭素ラジカルとなる炭素原子に結合しているものは、適度なラジカル安定性を示すことが多く、ドーマント種として使用可能である。

【0063】

ドーマント種として使用される有機ハロゲン化物のハロゲン原子が結合した炭素原子（以下、便宜上、「有機ハロゲン化物の1位炭素原子」という）が有する水素原子は、2つ

50

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、水素原子を有していないことが特に好ましい。また、有機ハロゲン化物の1位炭素原子に結合している結合しているハロゲン原子の数は、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つであることが特に好ましい。

【0064】

ドーマント種として使用される有機ハロゲン化物の1位炭素原子には、炭素原子が1つ以上結合していることが好ましく、炭素原子が2つ又は3つ結合していることが特に好ましい。

【0065】

ドーマント種として使用される有機ハロゲン化物のハロゲン原子は、好ましくは塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子であり、より好ましくは臭素原子又はヨウ素原子である。分子量分布を狭くするという観点から、最も好ましくはヨウ素原子である。臭素原子も好ましく使用することが可能である。臭素化合物は、一般的にヨウ素化合物に比べて安定であるため、低分子ドーマント種の保存が容易である点、及び生成ポリマーから末端ハロゲンを除去する必要性が比較的低い点が利点として挙げられる。

10

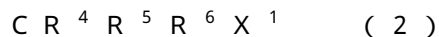
【0066】

また、有機ハロゲン化物中のハロゲン原子は、触媒として用いるハロゲン化典型金属化合物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ハロゲン化典型金属化合物との間で、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、ドーマント種として使用される有機ハロゲン化物のハロゲン原子と、触媒のハロゲン化典型金属化合物中のハロゲン原子とが同一であれば、ドーマント種として使用される有機ハロゲン化物と触媒のハロゲン化典型金属化合物との間でハロゲン原子の交換がより容易であるので、好ましい。

20

【0067】

具体的には、例えば、ドーマント種として使用される有機ハロゲン化物は、一般式(2)：



(式中、 R^4 及び R^5 は同一又は異なって、ハロゲン原子、水素原子、又はアルキル基である。 R^6 はハロゲン原子、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルキルカルボキシル基、又はシアノ基である。 X^1 はハロゲン原子である。 R^6 は R^4 及び R^5 と同一であっても異なってもよい。)

30

で表される化合物である。

【0068】

R^4 及び R^5 は、好ましくは水素原子、又は低級アルキル基であり、より好ましくは水素原子又はメチル基である。

【0069】

X^1 は、ハロゲン原子である。好ましくは、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子である。より好ましくは臭素原子又はヨウ素原子であり、最も好ましくはヨウ素原子である。 $R^4 \sim R^6$ にハロゲン原子が存在する場合、 X^1 はその $R^4 \sim R^6$ のハロゲン原子と同一であってもよく、異なってもよい。また、 X^1 のハロゲン原子は、触媒のハロゲン化典型金属化合物中のハロゲン原子と同じハロゲン原子とすることができるし、異なってもよい。

40

【0070】

上記 $R^4 \sim R^6$ 及び X^1 は、それぞれ、互いに独立して選択されるが、 $R^4 \sim R^6$ のうちハロゲン原子が0又は1つ存在すること(即ち、有機ハロゲン化物として、化合物中に1又は2つのハロゲン原子が存在すること)が好ましい。

【0071】

好ましい実施形態では、低分子ドーマント種として使用される有機ハロゲン化物は、ハロゲン化アルキル又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、アルキルは第2級又は第3級アルキルであることが好ましく、

50

第3級アルキルであることがより好ましい。

【0072】

低分子ドーマント種として使用されるハロゲン化アルキル又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又は3であることが好ましい。従って、低分子ドーマント種として使用される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又はハロゲン化置換イソプロピルである。低分子ドーマント種として使用され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、フェニル基、カルボキシル基、アミド基、エステル基、又はシアノ基等のラジカルを安定化する置換基が挙げられる。

【0073】

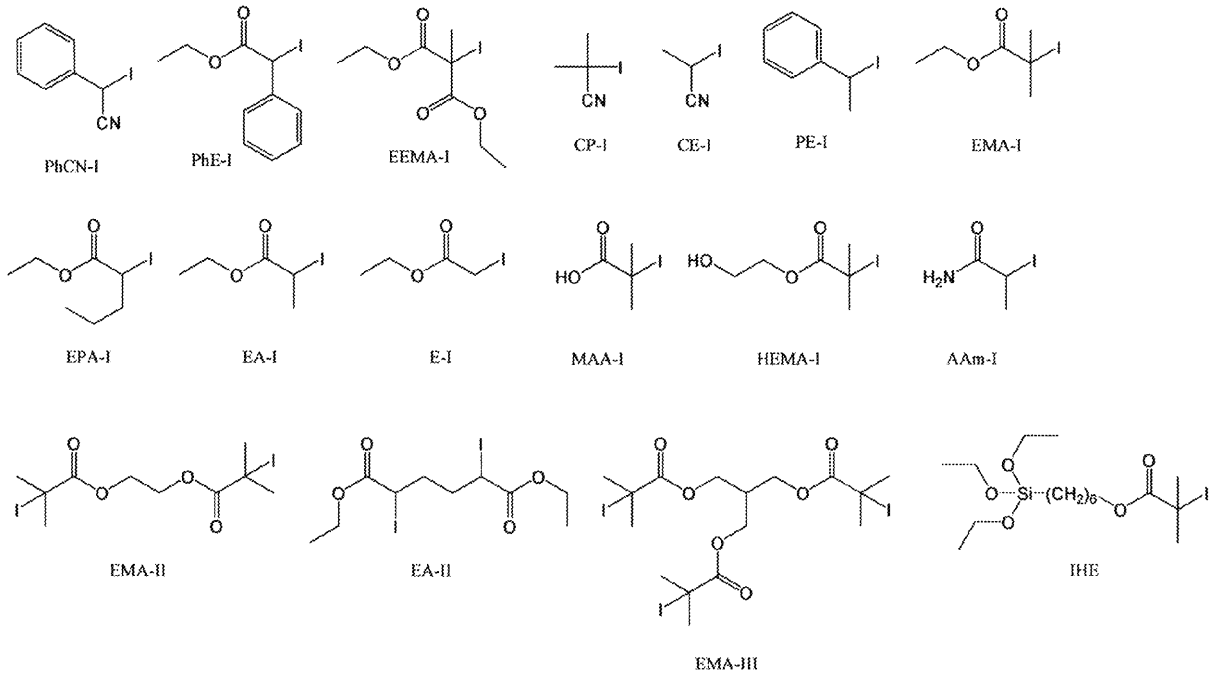
ドーマント種として使用される有機ハロゲン化物の別の具体例としては、例えば、塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、クロロエタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、プロモメチル、ジプロモメタン、プロモホルム、プロモエタン、ジプロモエタン、トリプロモエタン、テトラプロモエタン、プロモトリクロロメタン、ジクロロジプロモメタン、クロロトリプロモメタン、ヨードトリクロロメタン、ジクロロジヨードメタン、ヨードトリプロモメタン、ジプロモジヨードメタン、プロモトリヨードメタン、ヨードホルム、ジヨードメタン、ヨウ化メチル、塩化イソプロピル、塩化 t -ブチル、臭化イソプロピル、臭化 t -ブチル、トリヨードエタン、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-アミジノプロパン、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、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-イミダゾリン-2-イル)プロパン、2-ヨード-2-(2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン、ヨードベンジルシアニド(PhCN-I)、エチル 2-ヨードフェニルアセテート(PhE-I)、ジエチル 2-ヨード-2-メチルマロネート(EEMA-I)、2-ヨード-2-シアノプロパン(CP-I)、1-ヨード-1-シアノエタン(CE-I)、1-ヨード-1-フェニルエタン(PE-I)、エチル 2-ヨードイソブチレート(EMA-I)、エチル 2-ヨードヴァレレート(EPA-I)、エチル 2-ヨードプロピオネート(EA-I)、エチル 2-ヨードアセテート(E-I)、2-ヨードイソ酪酸(MAA-I)、ヒドロキシエチル 2-ヨードイソブチレート(HEMA-I)、2-ヨードプロピオン酸アミド(AAm-I)、エチレングリコール ビス(2-ヨードイソブチレート)(EMA-II)、ジエチル 2,5-ジヨードアジペート(EA-II)、グリセロール トリス(2-ヨードイソブチレート)(EMA-III)、6-(2-ヨード-2-イソブチロキシ)ヘキシルトリエトキシシラン(IHE)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、又は組み合わせて用いてもよい。

【0074】

低分子ドーマント種として使用される有機ハロゲン化物の好ましい具体例としては、例えば、PhCN-I、PhE-I、EEMA-I、CP-I、CE-I、PE-I、EMA-I、EPA-I、EA-I、E-I、MAA-I、HEMA-I、AAm-I、EMA-II、EA-II、EMA-III、又はIHE等が挙げられる。以下にこれらの構造式を示す。

【0075】

【化 1】



10

【0076】

20

本発明の方法において、ドーマント種として使用される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程、大量に用いる必要はない。従って、ドーマント種として使用される有機ハロゲン化物の使用量は、いわゆる「溶媒量」（即ち、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。

【0077】

本発明の方法において、ドーマント種として使用される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ため、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、本発明の方法においてドーマント種として使用される有機ハロゲン化物の触媒に対する使用量は、重合反応系中における触媒としてのハロゲン化典型金属化合物 1 モル当たり 0.001 モル以上であることが好ましく、0.01 モル以上であることがより好ましく、0.03 モル以上であることが特に好ましい。また、ドーマント種として使用される有機ハロゲン化物は、重合系中における触媒としてのハロゲン化典型金属化合物 1 モル当たり 1000 モル以下であることが好ましく、300 モル以下であることがより好ましく、100 モル以下であることが特に好ましい。

30

【0078】

さらに、本発明の方法において、ドーマント種として使用される有機ハロゲン化物のラジカル重合性単量体（モノマー）に対する使用量は、目的とするポリマー鎖の長さによって適宜設定することができる。一般的には、例えば、ラジカル重合性単量体（モノマー） 1 モル当たり 0.0001 モル以上である。また、例えば、ラジカル重合性単量体（モノマー） 1 モル当たり 1 モル以下である。

40

【0079】

前記ドーマント種として使用される有機ハロゲン化物は、その多くの化合物が公知化合物であり、試薬販売会社等から市販されている試薬等をそのまま用いることが可能である。または、従来公知の合成方法を用いて合成してもよい。

【0080】

ドーマント種として使用される有機ハロゲン化物は、その原料を仕込み、有機ハロゲン化物を *in situ*（即ち、反応溶液中）で生成させ、それをこの重合法の有機ハロゲン化物として使用することもできる。例えば、後述するアゾ系ラジカル開始剤（例えば、

50

アゾビス(イソブチロニトリル)とハロゲン分子(例えば、ヨウ素分子(I_2))とを原料として仕込み、その両者の反応により有機ハロゲン化物(例えば、ヨウ化アルキルであるCP-I)を*in situ*で生成させ、それをこの重合法のドーマント種として使用することができる。

【0081】

ドーマント種として使用される有機ハロゲン化物としては、無機又は有機固体表面や、無機又は有機分子表面等の表面に固体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、無機又は有機微粒子表面、顔料表面等に固定化した有機ハロゲン化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等が利用できる。

10

【0082】

また、ドーマント種としては、ハロゲン化アルキル部位を複数有する化合物を用いることもできる。ハロゲン化アルキル部位を2つ有する化合物からは、例えば、2種類のモノマーAとモノマーBのブロック共重合を行うと、BAB型のトリブロック共重合体が合成できる。さらに、ハロゲン化アルキル部位を複数有する化合物としては、有機化合物中のアルキルにハロゲンが結合した構造を有する化合物を好ましく使用できるが、必要に応じて、無機化合物に複数のハロゲン化アルキル部位が結合した構造を有する化合物を使用することもできる。ハロゲン化アルキル部位を複数有する化合物は分子量の低い化合物であってもよく、分子量の高い化合物であってもよい。即ち、高分子又は超分子の化合物を使用することもできる。また、ハロゲン化アルキル部位を複数有する化合物として、反応溶液中に溶解しない化合物を、固体のまま用いて、その固体表面から高分子鎖を成長させることもできる。このように、ハロゲン化アルキル部位を複数有する化合物として、多様な構造を有する化合物を使用することが可能である。そして、多様な構造を有する化合物を使用することにより、星型、くし型、表面グラフト化型等の多様な分岐高分子を合成できる。

20

【0083】

また、ハロゲン化アルキル部位を末端を持った高分子化合物を用いてブロック共重合体を合成することもできる。この方法によれば、例えば、リビングラジカル重合以外の方法で合成された高分子と、リビングラジカル重合で合成された高分子のブロック共重合体も合成できる。

30

【0084】

2.4.ラジカル開始剤

本発明の方法において、必要に応じて、ラジカル開始剤を少量添加することで、重合反応の促進を図ることができる。ラジカル開始剤を使用すれば、反応溶液中のラジカルの量が増えるため、重合速度を上昇させることができると推測される。

【0085】

ラジカル開始剤としては、ラジカル反応に使用する公知のラジカル開始剤を使用することができる。例えば、アゾ系ラジカル開始剤、過酸化物系ラジカル開始剤等が挙げられる。アゾ系ラジカル開始剤の具体例としては、アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(V65)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)(V70)ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)(V601)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)(V59)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)(V40)、2,2'-アゾビス[N-(2-プロペニル)-2-メチルプロピオンアミド](VF096)、2,2'-アゾビス(N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド)(VAm110)が挙げられる。過酸化物系ラジカル開始剤の具体例としてはベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、t-ブチルパーオキシベンゾエート(BPB)、ジ(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカルボネート(PERKADOX16)、過酸化二硫酸カリウムが挙げられる。

40

【0086】

50

ラジカル開始剤の使用量は、特に限定されないが、反応液 1 リットルに対して、500 ミリモル以下であることが好ましい。

【0087】

2.5. ポリエーテル化合物

本発明の製造方法において、必要に応じて、ポリエーテル化合物を添加することが好ましい。ポリエーテル化合物を添加することにより、本発明の触媒によるリビングラジカル重合反応を促進することができる。ポリエーテル化合物が本発明のリビングラジカル重合反応を促進する理由としては、ポリエーテル化合物が本発明の触媒が含むアルカリ金属カチオン又はアルカリ土類金属カチオンを一時的に補足する機能を有しているためであると推測される。

10

【0088】

このようなポリエーテル化合物としては、ジエチレングリコールジメチルエーテル（メチルジグリム；DMDG）、ジエチレングリコールジエチルエーテル（エチルジグリム）、トリエチレングリコールジメチルエーテル（メチルトリグリム）、トリエチレングリコールジエチルエーテル（エチルトリグリム）等のジアルコキシポリアルキレングリコール；12-クラウン-4、15-クラウン-5、18-クラウン-6等のクラウンエーテル等が挙げられる。クラウンエーテルは、触媒に含まれるアルカリ金属又はアルカリ土類金属の種類により、適した環を有するクラウンエーテルを選択でき、例えば、リチウムでは12-クラウン-4、ナトリウムでは15-クラウン-5、カリウムでは18-クラウン-6を選択すればよい。中でも、安価に入手可能な点で、ジエチレングリコールジメチルエーテル（メチルジグリム；DMDG）、ジエチレングリコールジエチルエーテル（エチルジグリム）、トリエチレングリコールジメチルエーテル（メチルトリグリム）、トリエチレングリコールジエチルエーテル（エチルトリグリム）等が好ましい。

20

【0089】

前記ポリエーテル化合物は、少量添加しても、溶媒量添加してもよい。前記ポリエーテル化合物を溶媒量添加する場合、ポリエーテル化合物を後述する溶媒に代えて用いてもよい。具体的なポリエーテル化合物の使用量の上限は、溶媒量で用いることもでき、例えば、ラジカル重合性単量体 100 重量部に対して、10000 重量部以下とすることが好ましく、2000 重量部以下とすることがより好ましく、1000 重量部以下とすることがさらに好ましく、500 重量部以下とすることが特に好ましい。ポリエーテル化合物の使用量の下限は、特に限定されないが、例えば、使用する触媒に含まれるアルカリ金属原子及びアルカリ土類金属原子 1 モルに対して、1 モル以上が好ましい。

30

【0090】

2.6. 溶媒

ラジカル重合性単量体等が反応温度において固体である等、反応混合物が溶液にならない場合、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。具体的には、水；エタノール等のアルコール；エチレンカーボネート（EC）等のカーボネート；酢酸ブチル等のエステル；N,N-ジメチル 2-メトキシエチルアミド（DMMEA）、ジメチルホルムアミド（DMF）等のアミド等を例示することができる。また、上述したポリエーテル化合物を溶媒として用いてもよい。

40

【0091】

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。しかしながら、反応溶液の粘度が高くなり、反応溶液が攪拌できなくなることを防ぐ点で、溶媒を用いる場合、ラジカル重合性単量体 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好ましく、50 重量部以上用いることがさらに好ましい。また、反応溶液のラジカル重合性単量体濃度が薄くなり、反応速度が低下することを防ぐ点で、ラジカル重合性単量体 100 重量部に対して、10000 重量部以下とすることが好ましく、2000 重量部以下とすることがより好ましく、10

50

00重量部以下とすることがさらに好ましく、500重量部以下とすることが特に好ましい。

【0092】

上記溶媒は、ラジカル重合性単量体と混ざり合う溶媒であっても、混ざり合わない溶媒であってもよい。ラジカル重合性単量体と混ざり合う溶媒を用いることにより、均一な溶媒系において重合反応を行うことができる。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モノマーとした場合、水を溶媒とすることで、乳化重合や分散重合、懸濁重合を行うことができる。

【0093】

2.7. その他の添加剤

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、重合抑制剤等が挙げられる。

【0094】

2.8. 反応条件

本発明の方法における反応温度は、リビングラジカル重合反応が進行する限り特に限定されない。例えば、10以上であることが好ましく、20以上であることがより好ましく、30以上であることがさらに好ましく、40以上であることがいっそう好ましく、50以上であることが特に好ましい。また、130以下であることが好ましく、120以下であることがより好ましく、110以下であることがさらに好ましく、105以下であることがいっそう好ましく、100以下であることが特に好ましい。

【0095】

反応温度を130以下とすることで、生成するポリマーの分子量が目的よりも低くなりすぎること 방지、加熱するための設備コストや運用コストを軽減することもできる。また、反応温度を10以上とすることで、反応混合物の準備及び保管を室温に近い温度において行うことができる。これらの観点から、反応温度は室温より少し高く、かつ、過度に高すぎない範囲（例えば、30以上100以下）であれば、実用的な意味において非常に好ましい。

【0096】

本発明においては、このように比較的低い温度で反応を行うことが可能である。上述のように低い温度（特に80以下）で反応を行うことにより、副反応であるドーマント種末端からのヨウ素脱離を抑制しながら反応を行うことができるので、分子量の高いポリマーを合成するのに非常に有利である。

【0097】

本発明の方法における反応時間は特に限定されず、目的とする重合体の分子量や触媒量によって適宜設定すればよい。一般的には、例えば、15分以上であることが好ましく、30分以上であることが好ましく、1時間以上であることがさらに好ましい。また、反応時間の上限は特に限定されないが、一般的には、運用効率の点において、5日以下であることが好ましく、3日以下であることが好ましく、2日以下であることが好ましく、1日以下であることが特に好ましい。

【0098】

本発明の方法では、重合反応は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等の不活性雰囲気下で反応を行ってもよい。

【0099】

本発明の方法で製造されるポリマーは、単独重合体（ホモポリマー）であっても、共重合体（コポリマー、ターポリマー等）であってもよい。また、共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体のいずれでもよい。

【0100】

本発明の方法により、ブロック共重合体を製造する場合、各ブロックのモノマーを順次重合することで所望のブロック共重合体を製造することができる。

10

20

30

40

50

【0101】

例えば、2種類のブロックからなるブロック共重合体の場合、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、いずれか一方のブロックを重合する際に、他の方法を用いてもよいが、第1のブロックを重合する工程及び第2のブロックを重合する工程の双方に本発明の方法を用いることが好ましい。より具体的には、第1のブロックを重合した後、得られた第1のブロック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、2種のブロックからなるブロック共重合体を製造することができる。第1のブロックポリマーは、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、また第1のブロックポリマーを単離精製せずに、第1のブロックポリマーの重合途中又は完結後に、第1の重合を行った反応系に第2のモノマーを添加することにより、第2のブロックの重合に供することもできる。

10

【0102】

3種類以上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順次行うことで、所望の共重合体を得ることができる。そして、全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。

【0103】

ドーマント種として、ハロゲン化アルキル部位を複数有する化合物を用いることもできる。ハロゲン化アルキル部位を2つ有する化合物からは、例えば、モノマーAとモノマーBのブロック共重合を行うと、BABのトリブロック共重合体が合成できる。さらに、ハロゲン化アルキル部位を複数有する無機/有機の低分子/高分子/超分子/固体からは、星型、くし型、表面グラフト化型等の多様な分岐高分子を合成することもできる。

20

【0104】

また、ハロゲン化アルキル部位を末端を持った高分子化合物から、ブロック共重合体が合成できる。これにより、例えば、リビングラジカル重合以外の方法で合成された高分子と、リビングラジカル重合で合成された高分子のブロック共重合体も合成できる。

【0105】

3. 重合体 (ポリマー)

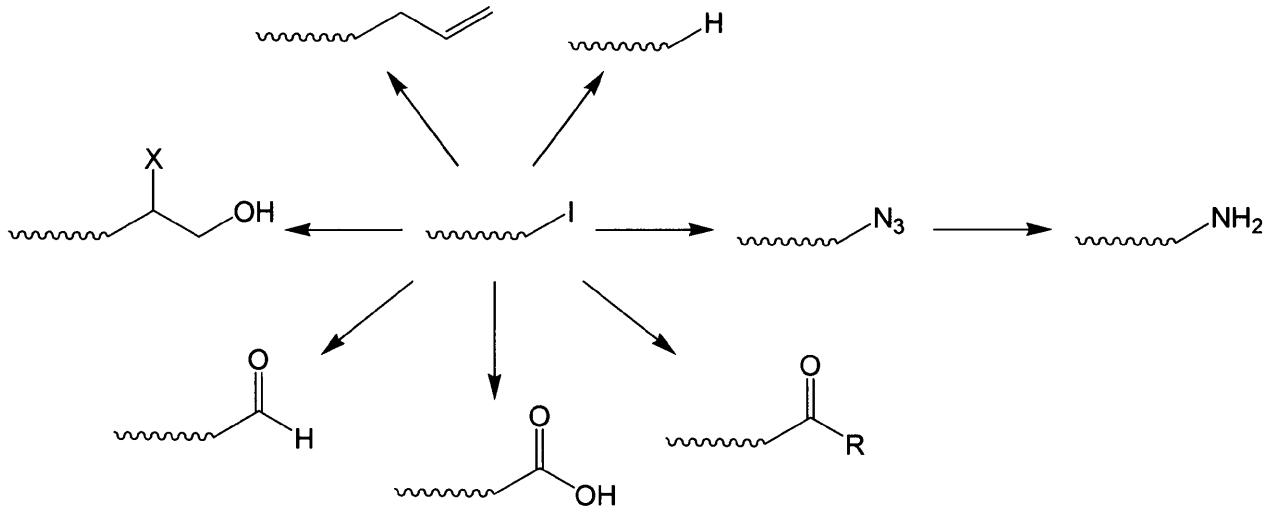
本発明の方法により製造された重合体は、その末端にハロゲン原子 (例えば、ヨウ素) を有する。そのため、必要に応じて、末端のハロゲンを除去して、重合体として使用することができる。また、末端のハロゲン原子を公知の反応又はそれと類似する反応により、他の官能基に変換することで、新たな機能を付与することもできる。末端のハロゲンの反応性は、一般的に高いため、様々な反応によりその除去や変換ができる。例えば、Handbook of Radical Polymerization; Wiley & Sons: New York, 2002に記載された反応が挙げられる。末端のハロゲン原子がヨウ素である場合の重合体末端の処理方法の例を以下のスキームにて示す。これらのスキームに示す反応等により、重合体末端を利用することができる。重合体末端のハロゲン原子がヨウ素以外の場合も、同様に重合体末端を官能基に変換することができる。

30

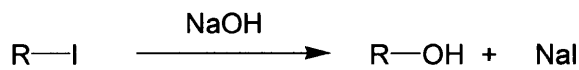
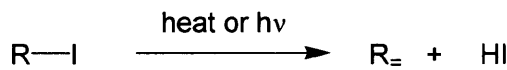
【0106】

40

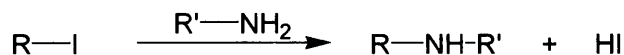
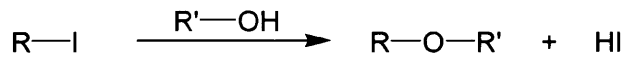
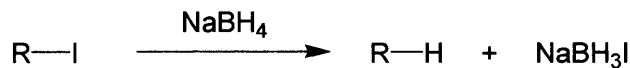
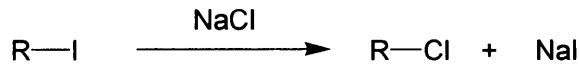
【化2】



10



20



30

【0107】

上述した本発明の触媒及び重合体の製造方法に依れば、分子量分布の狭い重合体を得られる。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 と数平均分子量との比 (M_w / M_n) が 1.5 以下の重合体を得ることが可能であり、さらに反応材料配合及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 以下の重合体を得ることが可能となる。

【0108】

本発明の製造方法により得られる重合体の分子量（数平均分子量、重量平均分子量）は特に限定されず、目的に応じて適宜反応条件を設定することで所望の分子量（数平均分子量、重量平均分子量）に近い重合体を得ることができる。

40

【0109】

本発明の触媒及び重合体の製造方法によって得られる重合体は、各種用途に使用可能である。例えば、従来より、重合体を用いられているレジスト、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、化粧品等）、エラストマー（自動車材料、工業用品、スポーツ用品、電線被覆材、建築資材等）、コーティング（粉体塗装等）等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。

【0110】

50

本発明の触媒及び重合体の製造方法によって得られる重合体は、また、ポリマー中に残存する触媒量が少ないという点においても各種用途に有利に使用可能である。即ち、従来の遷移金属系の触媒等に比べて触媒量が少なくすることが可能であるため、得られる樹脂の純度が高くなり、高純度の樹脂が必要とされる用途に適している。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、除去しなくてもよい。特に本発明の触媒は、ハロゲン化典型金属化合物であるため、毒性等が低く、除去する必要性は極めて低い。

【0111】

各種用途に応じて、ポリマーは成形されたり、溶媒又は分散媒に溶解又は分散させることがあるが、成形された後のポリマー、若しくは溶解又は分散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ポリマーの製造方法により得られたポリマーの範囲に含まれるものである。

10

【0112】

本発明の製造方法を用いて合成した重合体は分子量分布が狭く、重合体中の残存触媒量が少なく、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。

【0113】

本発明の触媒は、ハロゲン化典型金属化合物を含有しており、ラジカル重合反応の成長末端の可逆的活性化を触媒できる

【実施例】

【0114】

以下、実施例及び比較例を挙げ、本発明を具体的に説明するが、本発明はこの実施例によって何ら限定されるものではない。

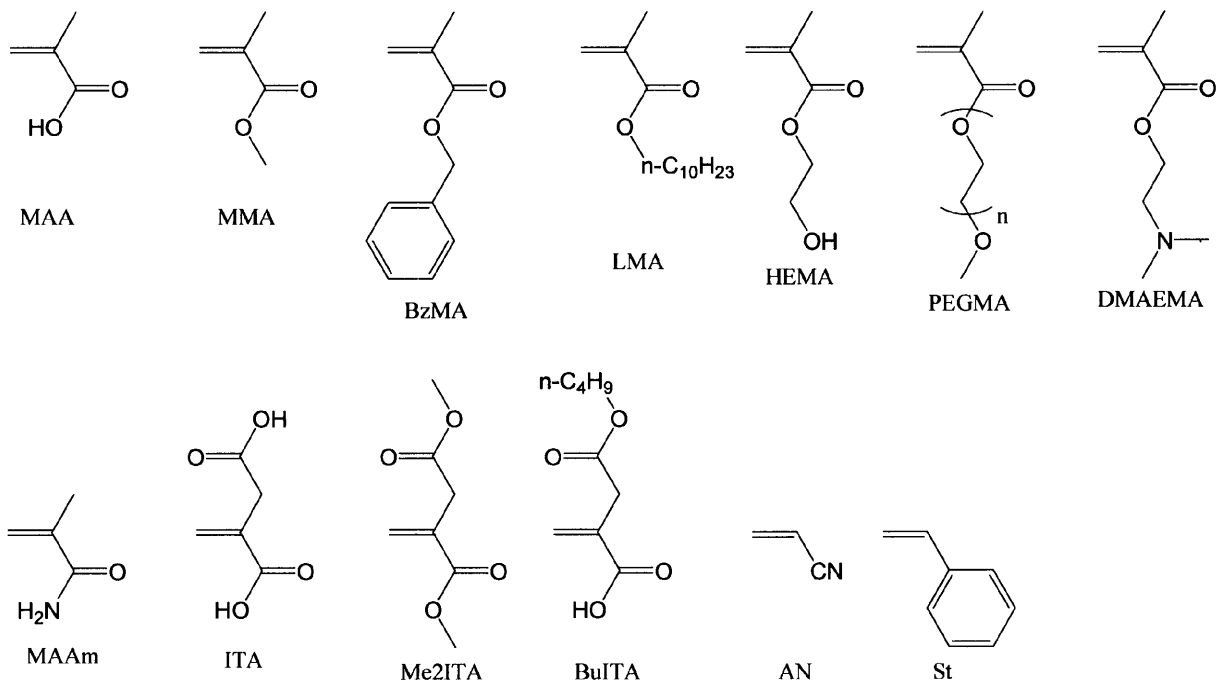
20

【0115】

なお、以下の実施例及び比較例において、下記モノマー化合物についてそれぞれ略称を用いた。

【0116】

【化3】

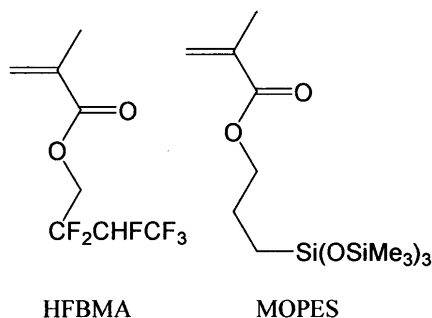


30

40

【0117】

【化 4】



10

【 0 1 1 8 】

溶媒又はポリエーテル化合物として、以下の略称を用いた。

D M D G : ジエチレングリコールジメチルエーテル

E C : エチレンカーボネート

D M M E A : N , N - ジメチル 2 - メトキシエチルアミド

D M F : ジメチルホルムアミド

なお、溶媒又はポリエーテル化合物の使用量は、別段の記載がない限り、ラジカル重合性単量体に対する重量比で記載した。

20

【 0 1 1 9 】

以下の実施例において、ラジカル開始剤及び有機ハロゲン化物に用いた略称は上述のとおりである。触媒は、ヨウ化ナトリウム（和光純薬社製、純度：99.9%）、ヨウ化カリウム（ナカライテスク社製、純度：99.5%）、ヨウ化セシウム（和光純薬社製、純度：95%）、ヨウ化マグネシウム（アルドリッチ社製、純度：98%）、及びヨウ化カルシウム（アルドリッチ社製、純度：99%）を用いた。

【 0 1 2 0 】

また、分子量分布指数（P D I）は、

$$P D I = M w / M n$$

により示される数値である。ここで、M w は重量平均分子量、M n は数平均分子量であり、それぞれゲル浸透クロマトグラフィ（G P C ; S h o d e x 社製 G P C - 1 0 1）を用い、テトラヒドロフラン（T H F）またはジメチルホルムアミド（D M F）を溶出液として求めた値である。なお、M M A の単独重合では、標準ポリメチルメタクリレート（P M M A）換算分子量、S t の単独重合では、標準ポリスチレン（P S t）換算分子量、他の重合では、多角光散乱（M A L L S）検出器を併用して決定した分子量をそれぞれ重量平均分子量、数平均分子量とした。

30

【 0 1 2 1 】

実施例において、別段の記載がない限り、各試薬のモル比は、M M A 1 L の室温でのモル数である 8 0 0 0 m m o l より、ラジカル重合性単量体の使用量（ランダム共重合の場合、その総量）を 8 0 0 0 で統一して、各試薬のモル比を記載した。

40

【 0 1 2 2 】

その他、以下の表及び図等において、以下の表記を用いている。

[M] ₀ : 重合性単量体の初期濃度

[R - X] ₀ : 有機ハロゲン化物の初期濃度

[X ₂] ₀ : ハロゲン分子の初期濃度

M n , t h e o は、以下の数式で定義されるように、ラジカル重合性単量体の初期濃度、ドーマント種の初期濃度、ラジカル重合性単量体の分子量及び重合率（ラジカル重合性単量体の転化率；conversion）より求められる理論値である。

【 0 1 2 3 】

$$M n , t h e o = ([M]_0 / [R-X]_0) \times (\text{ラジカル重合性単量体の分子量}) \times (\text{重合率}) / 100$$

50

なお、式中 $[M]_0$ 及び $[R-X]_0$ は上述のとおりである。沃素等のハロゲン(X_2)とラジカル開始剤とを用いて、系中にて、有機ハロゲン化物($R-X$)を発生させる場合、発生する有機ハロゲン化物の理論量濃度(即ち、 $2 \times [X_2]_0$)を $[R-X]_0$ として $M_n, the o$ を求めた。

【0124】

実施例 1

ドーマント種となるハロゲン化アルキルとして、2-ヨード-2-シアノプロパン(CP-I)を用いた。触媒として、ヨウ化ナトリウムを用いた。これらの材料をMMA 3gに溶解した。使用したMMA、CP-I及びヨウ化ナトリウムのモル比は、8000:80:80であった。その後、MMAに対して50重量%のジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG)を溶媒として加えて希釈した。溶解時の反応溶液は均一であった。アルゴンにて残存酸素を置換し、この反応溶液を80℃に加熱することにより重合反応を行った。反応時間は、120分間又は300分間であった。実験結果を表1に示す。

10

【0125】

実施例 2 ~ 12

モノマー、触媒、溶媒又はポリエーテル化合物、試薬の使用量、温度、及び反応時間を下記表1に記載のものとした以外は、実施例1と同様の方法により重合反応を行った。実験結果を表1に示す。実施例6では、ヨウ化ナトリウム 1モルに対して1モルの15crow n-5をポリエーテル化合物として用いた。

20

【0126】

【表 1】

実施例	モノマー (M)	有機ハロゲン化合物 (R-X)	ラジカル開始剤 (I)	触媒 (XA)	溶媒又はポリエーテル化合物	各試薬のモル比率 (M/R-X/I/XA)	重合条件		重合率 (%)	Mn	Mn,theo	PDI
							温度 (°C)	時間 (min)				
1	MMA	CP-I	-	NaI	DMDG 50wt%	8000/80/0/80	80	120	37.9	4200	3800	1.16
2	MMA	CP-I	-	NaI	DMDG 10wt%	8000/80/0/80	80	300	53.0	5900	5300	1.32
3	MMA	CP-I	-	NaI	DMDG 10wt%	8000/80/0/160 DMDG 10 wt%	60	240	37.2	3600	3700	1.12
4	MMA	CP-I	-	KI	DMDG 50wt%	8000/80/0/80	90	120	26.6	3800	2700	1.20
5	MMA	CP-I	-	NaI	DMDG 10wt%	8000/80/0/40	70	300	37.5	5200	3800	1.30
6	MMA	CP-I	-	NaI	15crown-5 (NaI 1モルに対して1モル)	8000/80/0/40	70	120	22.9	2900	2300	1.33
								300	47.1	5000	4700	1.21
								120	28.6	3400	2900	1.32
								300	63.6	6700	6400	1.21
7	AN	CP-I	-	NaI	DMDG 10wt% +EC 50wt%	8000/80/0/160	75	240	30.5	2900	1600	1.06
								1320	100.0	17000	6000	1.22
8	AN	CP-I	-	KI	DMDG 10 wt% +EC 50wt%	8000/80/0/160	75	240	31.9	3200	1700	1.08
								1320	100.0	16000	6000	1.18
9	AN	CP-I	-	KI	DMDG 10wt% +EC 50wt%	8000/40/0/160	75	1440	100.0	17000	12000	1.34
10	AN	CP-I	-	KI	EC 50wt%	8000/80/0/160	75	240	29.2	2300	1500	1.07
								1440	100.0	10000	8800	1.15
11	AN	CP-I	-	KI	EC 50wt%	8000/40/0/160	75	1440	100.0	25000	12000	1.32
								120	20.4	4100	3600	1.27
								240	40.0	5900	7000	1.20
12	BzMA	CP-I	-	NaI	DMDG 10wt%	8000/80/0/160	60	300	48.9	7800	8600	1.18
								1320	80.3	11000	14000	1.29

10

20

30

【 0 1 2 7 】

実施例 1 3

ドーマント種となるハロゲン化アルキルとして、2 - ヨード - 2 - シアノプロパン (CP-I) を用いた。触媒として、ヨウ化ナトリウムを用いた。さらに、ラジカル開始剤として、V 6 5 (和光純薬社製) を用いた。これらの材料を MMA 3 g に溶解した。使用した MMA、CP-I、V 6 5 及びヨウ化ナトリウムのモル比は、8000 : 80 : 10 : 10 であった。その後、MMA に対して 10 重量 % のジエチレングリコールジメチルエーテル (DMDG) を溶媒として加えて希釈した。溶解時の反応溶液は均一であった。アルゴンにて残存酸素を置換し、この反応溶液を 60 に加熱することにより重合反応を行った。反応時間は、120 分間又は 300 分間であった。実験結果を表 2 に示す。

40

【 0 1 2 8 】

実施例 1 4 ~ 3 5

モノマー、触媒、ラジカル開始剤、溶媒又はポリエーテル化合物、試薬の使用量、温度

50

、及び反応時間を下記表 2 及び 3 に記載のものとした以外は、実施例 1 3 と同様の方法により重合反応を行った。なお、実施例 3 5 は、2 種のモノマーを用いたランダム共重合である。2 種以上のモノマーを使用する場合、その使用割合はモノマー欄にモル比で示した。実験結果を表 2 及び表 3 に示す。

【 0 1 2 9 】

【表 2】

実施例	モノマー (M)	有機ハロ ゲン化物 (R-X)	ラジカル 開始剤 (I)	触媒 (XA)	溶媒又はポリエー テル化合物	各試薬のモル比率 (M/R-X/I/XA)	重合条件		重合率 (%)	Mn	Mn,theo	PDI
							温度 (°C)	時間 (min)				
13	MMA	CP-I	V65	NaI	DMDG 10wt%	8000/80/10/10	60	120	3700	3700	1.20	
14	MMA	CP-I	V65	NaI	DMDG 10wt%	8000/20/10/10	60	300	7600	8800	1.17	
15	MMA	CP-I	V65	NaI	DMDG 10wt%	8000/80/20/1	60	120	6000	17000	1.31	
16	MMA	CP-I	V65	MgI ₂	DMDG 10wt%	8000/80/20/80	60	300	10000	38000	1.37	
17	MMA	CP-I	V65	MgI ₂	DMDG 10wt%	8000/80/10/2	60	120	3200	5200	1.28	
18	MMA	CP-I	V65	MgI ₂	DMDG 10wt%	8000/80/20/1	60	300	7200	9100	1.22	
19	MMA	CP-I	V65	CaI ₂	DMDG 10wt%	8000/80/10/80	60	120	3500	2800	1.28	
20	MMA	CP-I	V65	CeI	DMDG 30wt%	8000/80/20/10	60	300	8700	6400	1.18	
21	AN	CP-I	AIBN	NaI	EC 50wt%	8000/80/1/160	75	300	4600	7100	1.36	
22	AN	CP-I	AIBN	KI	EC 50wt%	8000/80/0.5/160	75	300	12000	2200	1.15	
23	BzMA	CP-I	V65	NaI	DMDG 10wt%	8000/80/10/20	60	120	9300	11000	1.21	
24	BzMA	CP-I	V65	NaI	DMDG 10wt%	8000/80/10/10	60	300	13000	15000	1.17	
25	BzMA	CP-I	V65	NaI	DMDG 10wt%	8000/20/5/10	60	120	23000	8300	1.18	
								300	12000	15000	1.16	
								300	23000	25000	1.20	
								300	50000	59000	1.26	

【 0 1 3 0 】

10

20

30

40

【表 3】

実施例	モノマー (M)	有機ハロ ゲン化物 (R-X)	ラジカル 開始剤 (I)	触媒 (XA)	溶媒又はポリエー テル化合物	各試薬のモル比率 (M/R-X/I/XA)	重合条件		重合率 (%)	Mn	Mn,theo	PDI
							温度 (°C)	時間 (min)				
26	DMAEMA	CP-I	V70	NaI	DMDG 10wt%	8000/80/20/80	50	120	65.7	8100	10000	1.29
27	HEMA	CP-I	V70	NaI	DMDG 10wt%	8000/80/20/80	50	300	87.0	10000	14000	1.30
28	HEMA	CP-I	V70	NaI	-	8000/80/10/10	50	60	93.4	15000	12000	1.26
29	PEGMA	CP-I	V65	NaI	-	8000/80/10/20	60	120	65.0	7700	19000	1.18
30	PEGMA	CP-I	V65	NaI	-	8000/80/10/160	60	300	81.8	9400	25000	1.24
31	PEGMA	CP-I	V65	NaI	-	8000/40/10/40	60	120	76.5	9000	23000	1.20
32	PEGMA	CP-I	V70	NaI	水 20wt%	8000/80/20/20	40	300	100.0	12000	30000	1.37
33	LMA	CP-I	V65	NaI	DMDG 25wt%	8000/80/20/20	60	120	56.3	16000	34000	1.19
34	St	CP-I	AIBN	NaI	DMDG 10wt%	8000/80/40/10	80	300	73.0	21000	44000	1.33
35	MMA/MAA (7200:800)	CP-I	V70	NaI	-	8000/80/120/10	50	120	100.0	20000	30000	1.42
								300	43.3	8500	11000	1.19
								300	80.4	14000	20000	1.16
								300	73.2	6500	7600	1.40
									MMA:86.3 MAA:85	1500	4700	1.24
								300	MMA:91.3 MAA:88	1600	3600	1.24

10

20

30

【0131】

実施例 36

40

ドーマント種となるハロゲン化アルキルとして、エチレングリコール ビス(2-ヨードイソブチレート) (EMA-II)を用いた。触媒として、ヨウ化ナトリウムを用いた。さらに、ラジカル開始剤として、V65を用いた。これらの材料をMMA 3gに溶解した。使用したMMA、EMA-II、V65及び触媒のモル比は、8000:80:20:80であった。その後、MMAに対して50重量%のジエチレングリコールジメチルエーテル (DMDG)を溶媒として加えて希釈した。溶解時の反応溶液は均一であった。アルゴンにて残存酸素を置換し、この反応溶液を60 に加熱することにより重合反応を行った。反応時間は、120分間又は300分間であった。実験結果を表4に示す。

【0132】

実施例 37 ~ 38

50

モノマー、触媒、ラジカル開始剤、溶媒、試薬の使用量、温度及び反応時間を下記表 4 に記載のものとした以外は、実施例 3 6 と同様の方法により重合反応を行った。実験結果を表 4 に示す。

【 0 1 3 3 】

実施例 3 9

ドーマント種となるハロゲン化アルキルとして、E M A - I I を用いた。触媒として、ヨウ化ナトリウムを用いた。さらに、ラジカル開始剤として、A I B N を用いた。これらの材料を L M A 3 g に溶解した。使用した L M A、E M A - I I、A I B N 及び触媒のモル比は、8 0 0 0 : 4 0 : 1 5 : 8 0 であった。その後、L M A に対して 4 0 重量 % の N , N - ジメチル 2 - メトキシエチルアミド (D M M E A) を溶媒として加えて希釈した。溶解時の反応溶液は均一であった。アルゴンにて残存酸素を置換し、この反応溶液を 7 0 に加熱し、3 6 0 分間反応させた。その後、精製をせずに、さらに、M M A 1 . 3 1 g、A I B N (M M A 8 0 0 0 m m o l に対して 1 0 m m o l)、D M M E A (M M A に対して重量基準で 4 0 重量 %) を添加し、さらに 7 0 に加熱し、2 4 0 分間反応を行った。実験結果を表 4 に示す。なお、表中、上段は第 1 ブロックの重合で用いた試薬、下段は第 2 ブロックの重合においてさらに添加した試薬を示す。このようにして、L M A と M M A のブロック共重合体を得た。

【 0 1 3 4 】

【表 4】

実施例	モノマー (M)	有機ハロ ゲン化物 (R-X)	ラジカル 開始剤 (I)	触媒 (XA)	溶媒又はポリエー テル化合物	各試薬のモル比率 (M/R-X/I/XA)	重合条件		重合率 (%)	Mn	Mn,theo	PDI
							温度 (°C)	時間 (min)				
36	LMA	EMA-II	V65	NaI	DMDG 50wt%	8000/80/20/80	70	180	68.7	14000	17000	1.38
								300	78.2	14000	20000	1.40
37	LMA	EMA-II	AIBN	NaI	DMMEA 25wt%	8000/40/20/80	70	300	93.2	38000	47000	1.33
								120	39.0	17000	20000	1.31
38	LMA	EMA-II	AIBN	NaI	DMMEA 50wt%	8000/40/15/80	70	300	88.1	28000	45000	1.36
								360	78.5	29000	40000	1.33
39	LMA +MMA	EMA-II	AIBN	NaI	DMMEA 40wt%	8000/40/15/80	70	240	64.3	36000	33000	1.38

10

20

30

【0135】

実施例 40

40

ハロゲンとしてヨウ素 (I_2) を用い、ラジカル開始剤として V70 (和光純薬社製) を用いた。触媒として、ヨウ化ナトリウムを用いた。これらの材料を MMA 3g に溶解した。使用した MMA、ヨウ素、V70 及び触媒のモル比は、8000:40:70:10 であった。その後、MMA に対して 10 重量% の DMDG を溶媒として加えて希釈した。溶解時の反応溶液は均一であった。アルゴンにて残存酸素を置換し、この反応溶液を 65 に加熱することにより重合反応を行った。反応時間は、120 分間又は 300 分間であった。実験結果を表 5 に示す。

【0136】

実施例 41 ~ 66

モノマー、触媒、ラジカル開始剤、溶媒、試薬の使用量、温度及び反応時間を下記表 5

50

及び表 6 に記載のものとした以外は、実施例 40 と同様の方法により重合反応を行った。
 なお、実施例 61 から 66 は、2 種のモノマーを用いたランダム共重合である。2 種以上のモノマー、又はラジカル開始剤を使用する場合、その使用割合はモノマー欄又はラジカル開始剤の欄にモル比で示した。実験結果を表 5 及び表 6 に示す。

【 0 1 3 7 】

【表 5】

実施例	モノマー (M)	ドナーメント種		触媒 (XA)	溶媒又はポリエーテル化合物	各試薬のモル比率 (MFX/ITXA)	重合条件		重合率 (%)	Mn	Mn,theo	PDI
		X ₂	ラジカル開始剤 (I)				温度 (°C)	時間 (min)				
40	MMA	I ₂	V70	NaI	DMDG 10wt%	8000/40/70/10	65	120	79.4	6800	8000	1.17
41	MMA	I ₂	V65	NaI	DMDG 10wt%	8000/40/70/10	65	300	90.0	7500	9000	1.19
42	MMA	I ₂	V65	NaI	DMDG 50wt%	8000/40/90/10	65	300	88.9	8600	8900	1.17
43	MMA	I ₂	V70/V65 (70:30)	NaI	DMDG 50wt%	8000/40/100/10	65	120	20.9	2500	2100	1.13
44	MMA	I ₂	V70/V65 (35:20)	NaI	DMDG 50wt%	8000/20/55/10	65	300	71.4	6100	7100	1.25
45	MMA	I ₂	V65	NaI	DMDG 50wt%	8000/10/25/10	65	300	64.9	5500	6500	1.24
46	MMA	I ₂	V65	MgI ₂	DMDG 10wt%	8000/40/80/10	60	390	82.1	6500	8200	1.27
47	MMA	I ₂	V65	CaI ₂	DMDG 10wt%	8000/40/80/10	60	390	62.3	9200	12000	1.39
48	MMA	I ₂	V65	CeI	DMDG 30wt%	8000/40/80/10	60	390	81.8	11000	16000	1.43
49	AN	I ₂	V70	KI	EC 50wt%	8000/40/50/160	75	240	26.4	9600	11000	1.28
50	BzMA	I ₂	V70/V65 (70:20)	NaI	DMDG 50wt%	8000/40/90/10	60	1440	68.9	18000	28000	1.46
51	BzMA	I ₂	V70/V65 (70:30)	NaI	DMDG 50wt%	8000/40/100/10	65	120	87.8	10000	8800	1.17
52	BzMA	I ₂	V70/V65 (35:20)	NaI	DMDG 50wt%	8000/20/55/10	60	300	84.4	11000	8400	1.23
53	BzMA	I ₂	V70/V65 (17.5:10)	NaI	DMDG 50wt%	8000/10/27.5/10	60	120	54.9	7000	5500	1.16
54	DMAEMA	I ₂	V70	NaI	DMDG 10wt%	8000/40/40/80	50	300	72.1	6400	3800	1.36
55	HEMA	I ₂	V70	NaI	DMDG 10wt%	8000/40/80/10	50	180	100.0	18000	6000	1.30
56	LMA	I ₂	V70/V65 (70:20)	NaI	DMDG 25wt%	8000/40/90/80	65	300	57.0	12000	20000	1.36
57	LMA	I ₂	V70/V65 (70:30)	NaI	DMDG 50wt%	8000/40/100/80	65	300	76.9	15000	27000	1.46

【 0 1 3 8 】

10

20

30

40

【表 6】

実施例	モノマー (M)	ドーマン種		触媒 (XA)	溶媒又はポリエーテル化合物	各試薬のモル比率 (M/X ₂ /I/XA)	重合条件		重合率 (%)	Mn	Mn,theo	PDI
		X ₂	ラジカル開始剤 (I)				温度 (°C)	時間 (min)				
58	LMA	I ₂	V70/V65 (70:20)	NaI	DMDG 50wt%	8000/40/90/80	65	120	61.4	9500	16000	1.19
			300					81.3	12000	21000	1.21	
59	LMA	I ₂	V70/V65 (35:10)	NaI	DMDG 25wt%	8000/20/45/10	65	120	54.6	20000	28000	1.26
			300					79.0	27000	40000	1.26	
60	St	I ₂	AIBN	NaI	DMDG 10wt%	8000/40/100/10	80	300	78.6	7000	8200	1.43
			120					MMA:60.2 MAAm:23.9	7500	4200	1.45	
61	MAAm/MMA (4000:4000)	I ₂	V70/V65 (80:30)	NaI	DMF 80wt%	8000/40/160/80	60	300	MMA:86.7 MAAm:47.0	8700	7700	1.46
			120					MMA:65.5 MAAm:28.0	12000	10000	1.49	
62	MAAm/MMA (4000:4000)	I ₂	V70/V65 (40:30)	NaI	DMF 80wt%	8000/20/120/80	60	300	MMA:89.2 MAAm:51.0	12000	17000	1.47
			120					MMA:41.0 ITA:20	4700	1100	1.22	
63	ITA/MMA (800:7200)	I ₂	V70	NaI	DMF 60wt%	8000/40/160/80	50	300	MMA:47.6 ITA:24	4400	1300	1.26
			120					MMA:38.5 Me ₂ ITA:17.9	3000	1400	1.16	
64	Me ₂ ITA/MMA (4000:4000)	I ₂	V70	NaI	DMF 60wt%	8000/40/160/80	50	300	MMA:55.1 Me ₂ ITA:28.3	4500	2700	1.26
			120					MMA:43.2 BuITA:24	3500	1300	1.16	
65	BuITA/MMA (800:7200)	I ₂	V70	NaI	DMF 60wt%	8000/40/160/80	50	300	MMA:52.9 BuITA:28	3600	1500	1.20
			120					MMA:55.4 MAA:52	1500	1600	1.21	
66	MMA/MAA (7200:800)	I ₂	V70	NaI	-	8000/40/120/10	50	300	MMA:75.9 MAA:72	1600	3600	1.23
			120									

10

20

30

【0139】

40

以上の実施例を元に、ジエチレングリコールジエチルエーテル (DMDG) の使用量が 10% 及び 50% の場合において、それぞれ「反応時間」対「 $\ln([M]_0/[M])$ 」、「重合率」対「 M_w/M_n 」、「重合率」対「 $M_n/1000$ 」をプロットし、図 1 に示す。

【0140】

以上の実施例を元に、ラジカル重合性単量体 8000 mmol に対する触媒の使用量が 5 mmol、10 mmol 及び 80 mmol の場合において、それぞれ「反応時間」対「 $\ln([M]_0/[M])$ 」、「重合率」対「 M_w/M_n 」、「重合率」対「 $M_n/1000$ 」をプロットし、図 2 に示す。

【0141】

以上の実施例を元に、ラジカル重合性単量体 8000 mmol に対するラジカル開始剤

50

(V65)の使用量が5mmol及び10mmolの場合において、それぞれ「反応時間」対「 $\ln([M]_0/[M])$ 」、「重合率」対「 M_w/M_n 」、「重合率」対「 $M_n/1000$ 」をプロットし、図3に示す。

【0142】

実施例67~72

モノマー、触媒、溶媒又はポリエーテル化合物、試薬の使用量、温度、及び反応時間を下記表7に記載のものとした以外は、実施例1と同様の方法により重合反応を行った。実験結果を表7に示す。実施例69~72では、ヨウ化ナトリウム又はヨウ化カリウム 1モルに対して1モルのクラウンエーテルをポリエーテル化合物として用いた。

【0143】

【表7】

実施例	モノマー (M)	有機ハロゲン化合物 (R-X)	ラジカル開始剤 (I)	触媒 (XA)	溶媒又はポリエーテル化合物	各試薬のモル比率 (MR-X/IXA)	重合条件		重合率 (%)	Mn	Mn,theo	PDI
							温度 (°C)	時間 (min)				
67	MMA	CP-1	-	NaI	DMDG 10wt%	8000/800/40	70	120	20.1	2300	2000	1.22
								180	30.5	3200	3000	1.19
								240	38.4	4100	3700	1.16
								300	45.9	4700	4500	1.20
								360	51.0	5000	5000	1.22
								480	57.3	5300	5600	1.27
68	MMA	CP-1	-	NaI	DMDG 3wt%	8000/800/40	70	120	13.4	2000	1300	1.33
								180	20.3	2600	2000	1.27
								240	25.8	3100	2500	1.24
								300	30.0	3600	2900	1.21
								360	33.6	4000	3300	1.21
								480	38.3	4400	3700	1.23
69	MMA	CP-1	-	NaI	18crown-6 (NaI 1モルに対して1モル)	8000/800/40	70	60	31.1	3700	3000	1.17
								120	58.9	5800	5700	1.14
								180	74.6	7500	7300	1.16
								240	83.1	8200	7600	1.16
								120	21.0	2400	2000	1.39
								180	31.6	3500	3100	1.24
70	MMA	CP-1	-	NaI	12crown-4 (NaI 1モルに対して1モル)	8000/800/40	70	240	41.9	4400	4100	1.19
								300	49.7	5200	4800	1.19
								360	53.3	5700	5200	1.21
								480	59.6	6500	5800	1.25
								60	22.4	3100	2200	1.34
								120	48.4	4700	4700	1.23
71	MMA	CP-1	-	KI	18crown-6 (KI 1モルに対して1モル)	8000/800/40	70	180	65.6	6600	6400	1.18
								240	75.3	7500	7300	1.19
								300	79.3	7900	7600	1.22
								360	82.2	8500	8000	1.24
								120	15.6	2000	1500	1.35
								180	27.7	3100	2700	1.21
72	MMA	CP-1	-	KI	15crown-5 (KI 1モルに対して1モル)	8000/800/40	70	240	37.4	4200	3600	1.18
								300	45.8	5000	4400	1.17
								360	55.0	5800	5300	1.19
								483	66.1	7400	6400	1.25
								120	15.6	2000	1500	1.35
								180	27.7	3100	2700	1.21

【0144】

実施例73~78

モノマー、触媒、ラジカル開始剤、溶媒又はポリエーテル化合物、試薬の使用量、温度

10

20

30

40

50

、及び反応時間を下記表 8 に記載のものとした以外は、実施例 1 3 と同様の方法により重合反応を行った。実験結果を表 8 に示す。

【 0 1 4 5 】

【表 8】

実施例	モノマー (M)	有機ハロ ゲン化物 (R-X)	ラジカル 開始剤 (I)	触媒 (XA)	溶媒又はポリエー テル化合物	各試薬のモル比率 (MR-X/IXA)	重合条件		重合率 (%)	Mn	Mn,theo	PDI
							温度 (°C)	時間 (min)				
73	MMA	CP-I	V65	NaI	DMDG 10wt%	8000/80/20/40	60	60	19.6	2400	1900	1.19
								120	47.1	4800	4600	1.14
								180	93.4	9000	9100	1.14
74	MMA	CP-I	V70	NaI	1,4-dioxane 40wt%	8000/80/20/10	45	33.0	4200	3200	1.35	
							360	47.0	4800	4600	1.36	
75	PEGMA	CP-I	V70	NaI	水 20wt%	8000/80/20/160	40	100.0	17000	30000	1.31	
76	HEMA	CP-I	V70	NaI	DMDG 40wt%	8000/80/20/10	50	80.5	12000	10000	1.37	
77	HEMA	CP-I	V70	NaI	エタノール 25wt%	8000/80/20/10	40	66.6	7400	8600	1.23	
78	HEMA	CP-I	V70	NaI	酢酸ブチル 25wt%	8000/80/20/10	40	96.7	9500	12600	1.36	

10

20

30

【 0 1 4 6 】

実施例 7 9 ~ 8 2

モノマー、触媒、ラジカル開始剤、溶媒、試薬の使用量、温度及び反応時間を下記表 9 に記載のものとした以外は、実施例 4 0 と同様の方法により重合反応を行った。なお、2 種以上のラジカル開始剤を使用する場合、その使用割合はラジカル開始剤の欄にモル比で示した。実験結果を表 9 に示す。

【 0 1 4 7 】

40

【表 9】

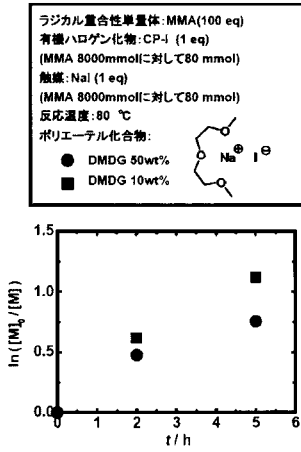
実施例	モノマー (M)	有機ハロ ゲン化物 (R-X)	ラジカル 開始剤 (I)	触媒 (XA)	溶媒又はポリマー エーテル化合物	各試薬のモル比率 (M/R-X/I/XA)	重合条件		重合率 (%)	Mn	Mn,theo	PDI
							温度 (°C)	時間 (min)				
79	PEGMA	I ₂	V70	NaI	水 20wt%	8000/40/120/20	40	300	74.9	19000	22000	1.31
80	PEGMA	I ₂	V70	NaI	水 50wt%	8000/40/120/20	40	300	30.7	9400	9200	1.21
81	HFEMA	I ₂	V70/V65 (400:100)	NaI	エタノール 30wt%	8000/200/500/20	60	240	94.3	3200	—	1.19
82	MOPEES	I ₂	V70/V65 (400:100)	NaI	エタノール 30wt%	8000/200/500/20	60	240	89.1	5400	—	1.41

10

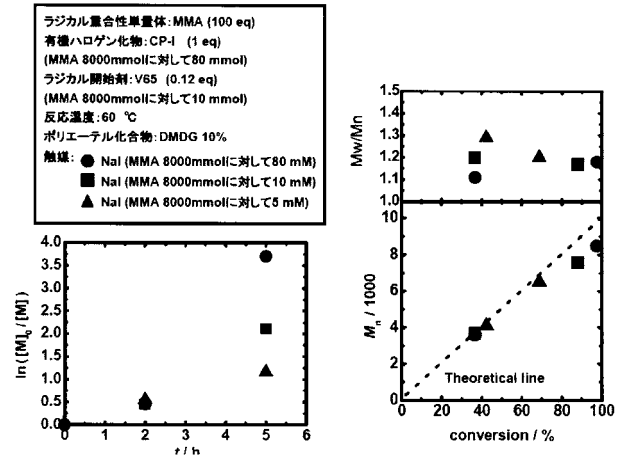
20

30

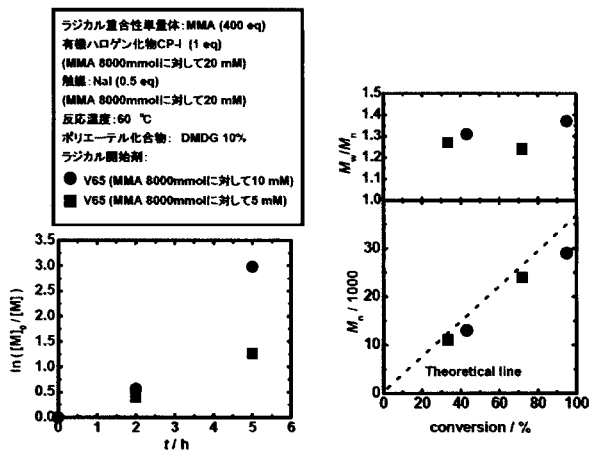
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



【手続補正書】

【提出日】平成27年7月8日(2015.7.8)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

ハロゲン化アルカリ金属化合物及びハロゲン化アルカリ土類金属化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種からなるリビングラジカル重合触媒。

【請求項2】

ヨウ化アルカリ金属化合物及びヨウ化アルカリ土類金属化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種からなる、請求項1に記載のリビングラジカル重合触媒。

【請求項3】

ヨウ化ナトリウム及びヨウ化カリウムからなる群より選ばれる少なくとも一種からなる、請求項1又は2に記載のリビングラジカル重合触媒。

【請求項4】

ラジカル重合性単量体をリビングラジカル重合によって重合させ、重合体を製造する方法であって、請求項1～3のいずれか1項に記載のリビングラジカル重合触媒を用いてリビングラジカル重合を行う工程を含む、重合体の製造方法。

【請求項5】

前記触媒の使用量が、ラジカル重合性単量体 1モルに対して、0.000125～1モルである、請求項4に記載の製造方法。

【請求項6】

さらにポリエーテル化合物を添加してリビングラジカル重合反応を行う、請求項4又は5に記載の重合体の製造方法。

【請求項7】

前記ポリエーテル化合物の使用量が、前記リビングラジカル重合触媒1モルに対して、1モル以上であり、かつ、ラジカル重合性単量体 100重量部に対して、10000重量部以下である、請求項6に記載の製造方法。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2015/053629
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08F4/40(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F4/00-4/40 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2015 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2004/0014910 A1 (Eastman Kodak Co.), 22 January 2004 (22.01.2004), claims; paragraphs [0029] to [0030]; examples 7 to 13, 16; table 2 (Family: none)	1-7
A	US 6306995 B1 (Eastman Kodak Co.), 23 October 2001 (23.10.2001), claims; column 5, line 14 to column 7, line 11; examples (Family: none)	1-7
A	WO 2009/136510 A1 (Kyoto University), 12 November 2009 (12.11.2009), claims; examples & US 2011/0124832 A1	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 09 April 2015 (09.04.15)		Date of mailing of the international search report 21 April 2015 (21.04.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/053629

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-92014 A (Kyoto University), 12 April 2007 (12.04.2007), claims; examples & US 2007/0049715 A1 & CA 2552631 A & KR 10-2006-0015678 A	1-7

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 5 / 0 5 3 6 2 9									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08F4/40(2006.01)i											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08F4/00-4/40											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2015年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2015年	日本国実用新案登録公報	1996-2015年	日本国登録実用新案公報	1994-2015年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2015年										
日本国実用新案登録公報	1996-2015年										
日本国登録実用新案公報	1994-2015年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus/REGISTRY (STN)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
X	US 2004/0014910 A1 (Eastman Kodak Company) 2004.01.22, 特許請求の範囲, [0029]-[0030], 実施例 7-13, 16, 表 2 (ファミリーなし)	1-7									
A	US 6306995 B1 (Eastman Kodak Company) 2001.10.23, 特許請求の範囲, 第 5 欄 14 行-第 7 欄 11 行, 実施例 (ファミリーなし)	1-7									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。											
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献									
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの									
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの									
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 09.04.2015		国際調査報告の発送日 21.04.2015									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号		特許庁審査官 (権限のある職員) 藤本 保	4 J 9 5 5 2								
		電話番号 03-3581-1101 内線 3457									

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 5 / 0 5 3 6 2 9
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2009/136510 A1 (国立大学法人京都大学) 2009. 11. 12, 特許請求 の範囲, 実施例 & US 2011/0124832 A1	1-7
A	JP 2007-92014 A (国立大学法人京都大学) 2007. 04. 12, 特許請求の 範囲, 実施例 & US 2007/0049715 A1 & CA 2552631 A & KR 10-2006-0015678 A	1-7

フロントページの続き

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

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