

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-331762

(P2004-331762A)

(43) 公開日 平成16年11月25日(2004.11.25)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C08F 4/52  
C08F 12/00  
C08F 16/00  
C08F 20/00

F I

C08F 4/52  
C08F 12/00 510  
C08F 16/00 510  
C08F 20/00 510

テーマコード(参考)

4J015

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2003-127908 (P2003-127908)  
(22) 出願日 平成15年5月6日(2003.5.6)

(71) 出願人 503360115  
独立行政法人 科学技術振興機構  
埼玉県川口市本町4丁目1番8号  
(74) 代理人 100110168  
弁理士 宮本 晴視  
(72) 発明者 菅野 修一  
宮城県仙台市青葉区国見ヶ丘5-27-2  
3  
Fターム(参考) 4J015 DA04

(54) 【発明の名称】 トリアルキルホウ素化合物またはボランを重合開始剤とするビニルモノマーのリビング重合法

(57) 【要約】

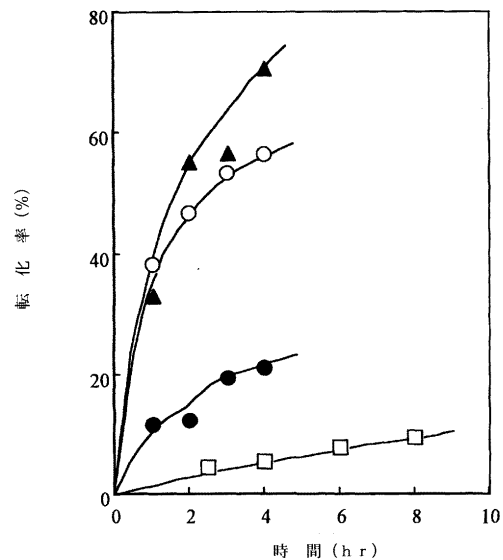
【課題】 温和な条件で進行できる新規なラジカル重合系の提供

【解決手段】 一般式1で表されるホウ素化合物をビニル系モノマーの重合開始剤として用い、 $20 \pm 5\%$ の酸素を含む雰囲気下、例えば、空気雰囲気下、温度 $30 \sim 120$ においてビニル系モノマーをリビング重合する方法。

BR<sub>3</sub> 式1

式中Rは水素又は炭素数2以上4以下のアルキル基を表す。

【選択図】 図5



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

一般式 1 で表されるホウ素化合物をビニル系モノマーの重合開始剤として用い、 $20 \pm 5\%$  の酸素を含む雰囲気下、温度  $30 \sim 120$  においてビニル系モノマーをリビング重合する方法。

BR<sub>3</sub> 式 1

式中 R は水素又は炭素数 2 以上 4 以下のアルキル基を表す。

## 【請求項 2】

R が H であるボラン BH<sub>3</sub> を重合開始剤とし空気雰囲気下でビニル系モノマーを重合する請求項 1 に記載のリビング重合方法。

10

## 【請求項 3】

重合開始剤のボランがテトラヒドロフランと錯体を形成している請求項 2 に記載のビニル系モノマーをリビング重合する方法。

## 【請求項 4】

重合をテトラヒドロフランが共存するバルク状態、ビニル系モノマーを溶解させた溶液状態、またはジグリム、ジオキサンおよびテトラヒドロフランからなるエーテル酸素原子をその分子構造中に有する溶媒から選択される少なくとも 1 種を前記溶液中に配合した溶媒中にビニル系モノマーを溶解させた溶液状態で行う請求項 2 または 3 に記載のビニル系モノマーをリビング重合する方法。

## 【請求項 5】

R がエチル基、n-ブチル基および 2 級-ブチル基から選択される請求項 1 に記載のビニル系モノマーをリビング重合する方法。

20

## 【請求項 6】

重合系にテトラヒドロフランが共存している請求項 1 または 5 に記載のビニル系モノマーをリビング重合する方法。

## 【請求項 7】

R が 2 級-ブチル基であるトリ-sec-ブチルボランを重合開始剤とし、アミン類を配合したトルエン溶媒中で重合を行う請求項 6 に記載のビニル系モノマーをリビング重合する方法。

## 【請求項 8】

R がエチル基のトリエチルボランを重合開始剤とし、ジオキサンあるいはジグリム溶媒中で  $60 \sim 120$  で重合を行う請求項 6 に記載のビニル系モノマーをリビング重合する方法。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、ビニル系モノマー中（バルク系）またはビニル系モノマーを溶解させた溶液にボラン BH<sub>3</sub>、特にテトラヒドロフランと組み合わせた BH<sub>3</sub>-テトラフラン錯体またはトリアルキルホウ素化合物を加え、好ましくはテトラヒドロフラン、ジグリム、ジオキサンなどエーテル酸素原子をその分子構造中に有する溶媒を共存させ、 $20 \pm 5\%$  の酸素を含む雰囲気下、特に大気下で重合する方法に関する。

40

## 【0002】

## 【従来の技術】

現在、化学技術の開発は、化合物の生産においては、環境に優しいこと、省エネルギーである、精密であることなどが検討されている。また、生産物に関しては、生成物の均一性、特に重合体に関しては分子量、性状などが制御された製品が使用用途との関連で要求されている。

## 【0003】

## 【非特許文献 1】

大津 隆行、高分子、37 巻 3 月号、248 - 251

50

## 【非特許文献2】

A . C . S . S y m p o . S e r i e s . 3 6 ( 1 ) ( 1 9 9 5 ) 2 4 1 - 2 4 2 文 献 3  
: J . A m . C h e m . S o c . 1 9 9 6 , 1 1 8 , 7 0 5 - 7 0 6

## 【非特許文献3】

J . A m . C h e m . S o c . 1 9 9 6 , 1 1 8 , 7 0 5 - 7 0 6

## 【非特許文献4】

東北高分子ミニフォーラム2000：平成12年3月10日、山形大学工学部において開催の予稿集、12 - 14

## 【非特許文献5】

J . F u r u k a w a a n d T . T u r u t a , J . P o l y m . S c i . , 2 8 , 1 0  
2 2 7 - 2 2 9 ( 1 9 5 8 )

## 【0004】

このような中で、単分散に近い分子量を持つポリマー、規則性を持つポリマー、機能性の官能基を持つ調整（制御）されたポリマー類を製造する方法として、モノマーの存在する雰囲気において重合鎖末端に活性ラジカルを安定に、長寿命で維持して、逐次的にモノマー、またはマクロマーを付加する重合に関する技術が研究されてきた（前記文献1参照）。

## 【0005】

そして、Chungらは、9-BBNをアルキル化した、アルキル-9-BBNを開始剤として用いて、種々のビニルモノマーを酸素を過剰酸化を押さえながら、換言すれば酸素供給を微妙に制御しながら後添加することによって、該アルキル-9-BBNを酸化して該モノマーを重合する研究をし、該重合の反応機構にリビングラジカル性を見出し、メタクリル系モノマーなどをリビングラジカル重合する技術を報告している（前記文献2および3）。また、本発明者は、9-BBNをそのまま用いて、種々のビニルモノマーを空気雰囲気の下で重合する技術の研究をし、モノマーのヒドロホウ素化、これに続くヒドロホウ素化合物の自動酸化による重合系を提案した（前記文献4）。

## 【0006】

これに対し、古川、鶴田らは、トリエチルホウ素を、酸素/トリエチルホウ素のモル比が0.016~0.14の範囲となる酸素の存在下において、30で酢酸ビニルの重合を行い、酸素量の増加に伴って重合速度が加速されること、更に、過酸化水素のような過酸化物をスチレン、メタクリル酸メチル、アクリロニトリル、酢酸ビニルなどのビニルモノマー重合系に添加した系で、N<sub>2</sub>雰囲気下において重合し、前記過酸化物の重合に及ぼす影響について検討している。（前記文献5）。

## 【0007】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、前記最近の重合体の製造における化学技術に要求されている分子量などが制御できる新規なリビング重合系を開発し、提供することである。そこで、先ずトリエチルホウ素のようなトリアルキルホウ素を重合触媒とするビニル系モノマーの重合におけるリビング性重合系を検討すべく、基本的技術として、重合系雰囲気の酸素濃度に対する重合特性との相関を調べ、大気の酸素濃度の雰囲気下でのトリアルキルホウ素を重合触媒とするビニル系モノマーの重合、特にバルク重合においてリビング性の重合特性が観察された。更に、ボランBH<sub>3</sub>を重合触媒とするビニル系モノマーの重合において、大気の酸素濃度の雰囲気下での重合、特にテトラヒドロフランとの共存下においてリビング性の重合特性が観察された。これらのことを見出し、前記課題を解決することができた。特に、ボランBH<sub>3</sub>を重合触媒とする系は全く新しいビニル系モノマーの重合系である。

## 【0008】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の基本発明は、(1)前記式1のホウ素化合物をビニル系モノマーの重合開始剤として用い、20%±5%の酸素を含む雰囲気下、例えば、空気雰囲気下、温度30~120においてビニル系モノマーをリビング重合する方法である。(2)好ましくは、R

がHであるボランBH<sub>3</sub>を重合開始剤とし空気雰囲気下でビニル系モノマーを重合する前記(1)に記載のリビング重合方法であり、(3)より好ましくは、重合開始剤のボランがテトラヒドロフランと錯体を形成している前記(2)に記載のビニル系モノマーをリビング重合する方法であり、(4)一層好ましくは、重合をテトラヒドロフランが共存するバルク状態、ビニル系モノマーを溶解させた溶液状態、またはジグリム、ジオキサンおよびテトラヒドロフランからなるエーテル酸素原子をその分子構造中に有する溶媒から選択される少なくとも1種を前記溶液中に配合した溶媒中にビニル系モノマーを溶解させた溶液状態で行う前記(2)または(3)に記載のビニル系モノマーをリビング重合する方法である。

#### 【0009】

(5)また好ましくは、Rがエチル基、n-ブチル基および2級-ブチル基から選択される前記(1)に記載のビニル系モノマーをリビング重合する方法であり、(6)より好ましくは、重合系にテトラヒドロフラン、ジグリム、ジオキサンなどエーテル酸素原子をその分子構造中に有する溶媒が共存している前記(1)または(5)に記載のビニル系モノマーをリビング重合する方法であり、一層好ましくは、(7)Rが2級-ブチル基であるトリ-sec-ブチルボランを重合開始剤とし、アミン類を配合したトルエン溶媒中で重合を行う前記(6)に記載のビニル系モノマーをリビング重合する方法、または(8)Rがエチル基のトリエチルボランを重合開始剤とし、ジオキサンあるいはジグリム溶媒中で60~120で重合を行う請求項6に記載のビニル系モノマーをリビング重合する方法である。

#### 【0010】

##### 【本発明の実施の態様】

本発明をより詳細に説明する。

A.本発明は、基本的には前記式1で表されるホウ素化合物、特に、式1のホウ素化合物とテトラヒドロフラン(THF)とを組み合わせたものを重合開始剤として用い、前記重合開始剤を、ビニル系モノマー(バルク状態)または前記ビニル系モノマーを適当な溶媒に溶解させた溶液、特にジグリム、ジオキサンおよびテトラヒドロフランからなるエーテル酸素原子をその分子構造中に有する溶媒から選択される少なくとも1種を前記溶液中に配合した溶媒に加え、大気下、換言すれば、酸素を大気程度の濃度に含む雰囲気下において前記ビニル系モノマーを重合させる方法に関する。

因みに、前記式1のホウ素化合物類はTHFの1.0M%溶液として市販されており、本発明においては重合開始剤として前記市販の製品を用いて実験した。

1.本発明者は、式1の化合物において、Rがエチル基の化合物、すなわちトリエチルボラン(triethylborane=TEB)をラジカル重合開始剤として、メタクリル酸メチル(MMA)、メチルビニルケトン(MVK)、アクリル酸メチル(MA)アクリル酸エチル(EA)、スチレン(St)などのビニルモノマーを、大気雰囲気下で重合して、その重合特性を検討した。

以下の検討において得られたポリマーの数平均分子量M<sub>n</sub>および重量平均分子量M<sub>w</sub>は、THFに溶解し、次のGPC測定条件により決定した。

GPC測定条件；

機種：SHIMAZU CLASS-VP GPC series

カラム：TOSO TSK-GEL (GMH<sub>H</sub>R-N)

溶媒：テトラヒドロフラン

流量：0.8mL/min

カラム温度、40

#### 【0011】

前記ビニルモノマーをジオキサン溶媒(1.0mL)中に溶解し、これに、TEBのTHF溶液(1モル%)を加え、大気(air)下、およびアルゴン(Ar)下で60での重合させた。モノマーなどの添加量はそれぞれ、MMA、4.7mmol、MVK、6.1mmol、MA、5.5mmol、EA、4.7mmol、St、4.3mmolであ

10

20

30

40

50

る。結果を表 1 に示す。

【 0 0 1 2 】

【表 1】

反応時間 (h r)	雰囲気	モノマー	転化率 (%)	$M_n$	$M_w/M_n$
1	大気	MMA	29.6	36500	1.42
2	大気	MMA	45.2	31800	1.54
3	大気	MMA	45.9	35800	1.53
4	大気	MMA	50.0	38800	1.60
4	アルゴン	MMA	6.8	781300	2.90
1	大気	MVK	29.7	26300	1.20
2	大気	MVK	40.7	25900	1.22
3	大気	MVK	49.7	29000	1.26
4	大気	MVK	49.8	25800	1.26
4	アルゴン	MVK	8.6	31200	1.32
1	大気	MA	67.0	26400	1.95
2	大気	MA	80.2	27500	1.88
3	大気	MA	77.9	28200	2.00
4	大気	MA	82.6	24200	1.89
4	アルゴン	MA	39.8	61600	3.57
1	大気	EA	64.8	28400	2.08
2	大気	EA	75.6	29000	2.13
3	大気	EA	77.9	27000	2.02
4	大気	EA	86.3	25800	1.84
4	アルゴン	EA	44.8	72900	3.86
1	大気	St	11.0	9100	1.45
2	大気	St	15.6	11000	1.62
3	大気	St	19.1	11900	1.67
4	大気	St	21.4	13000	1.67
4	アルゴン	St	2.9	109500	2.21

10

20

30

【 0 0 1 3 】

前記結果は、前記ラジカル重合においては大気 ( a i r ) 下の条件が必須であることを証明している。

2 . T E B を用いたスチレン ( S t ) のバルク重合系の重合特性を検討した結果を表 2 に示す。重合系の組成および重合条件は、S t、8 . 7 m m o l、T E B、0 . 0 8 7 m m o l、大気下、6 0 である。また、重合温度条件を変えた検討結果を表 3 に示す。

【 0 0 1 4 】

【表 2】

反応時間 (h r)	転化率 (%)	$M_n$	$M_w/M_n$
1	12.3	9000	1.45
2	13.5	9900	1.55
3	19.5	11300	1.56
4	23.5	13100	1.58

40

【 0 0 1 5 】

【表 3】

反応時間 (h r)	温度 (°C)	転化率 (%)	$M_n$	$M_w/M_n$
2	30	11.8	13200	1.43
4	30	19.6	15600	1.39
6	30	24.8	17100	1.40
8	30	29.0	18600	1.41
1	60	12.3	9000	1.45
2	60	13.5	9900	1.55
3	60	19.5	11300	1.56
4	60	23.5	13100	1.58
1	80	36.1	13300	1.80
2	80	41.1	14800	2.08
3	80	43.8	15000	2.18
4	80	48.3	18700	2.24

10

## 【0016】

上記各検討結果は、前記本発明の課題の解決手段を明確に示している。

3. TEBを用いたスチレン (St) の溶媒を変えた場合の重合系の重合特性を表4に示す。重合系の組成および重合条件は、溶媒配合量は、St、4.3 mmol、TEB、0.043 mmol、大気下、60、溶媒 1.0 mLである。

20

## 【0017】

## 【表4】

反応時間 (h r)	溶媒	転化率 (%)	$M_n$	$M_w/M_n$
1	THF	9.0	8500	1.43
2	THF	11.5	10500	1.73
3	THF	17.4	13100	1.74
1	ジオキサン	11.0	9100	1.45
2	ジオキサン	15.6	11000	1.62
3	ジオキサン	19.1	11900	1.67
4	ジオキサン	21.4	13000	1.67
1	ベンゼン	11.7	8800	1.46
2	ベンゼン	14.0	9500	1.75
3	ベンゼン	15.9	11300	1.85
4	ベンゼン	20.6	11400	1.91

30

## 【0018】

表4の結果は、ラジカル重合特性が使用溶媒により異なることを示している。

4. TEBを用いたスチレン (St) を重合温度80でバルク重合する系に、p-クロロアニリンを配合した場合のリビング性への効果の検討結果を表5に示す。重合系の組成、重合条件は、p-クロロアニリン配合量、0.26 mmol、St、8.7 mmol、TEB、0.087 mmol、大気下である。

40

## 【0019】

## 【表5】

反応時間 (h r)	転化率 (%)	$M_n$	$M_w/M_n$
1	32.2	10600	1.84
2	34.7	12200	1.86
3	38.0	11700	1.89
4	40.5	13800	1.82

## 【0020】

前記表5の結果は、バルク重合における重合温度80 で重合する系へのp-クロロアニリンの配合はリビング重合特性影響することが理解される。 10

B・Rがn-ブチルである式1のホウ素化合物トリブチルボラン(TBB)をラジカル重合開始剤として用いて、Stの重合を温度を30、60 に変え、バルク重合した場合の重合特性を表6に示す。重合条件は、St、8.7 mmol、TBB、0.087 mmol、大気下である。

## 【0021】

## 【表6】

反応時間 (h r)	温度 (°C)	転化率 (%)	$M_n$	$M_w/M_n$
2	30	6.8	10000	1.62
4	30	10.4	13200	1.51
5	30	12.3	13400	1.51
8	30	16.2	15800	1.52
1	60	20.1	7000	1.70
2	60	34.3	9600	1.75
3	60	40.2	10400	1.88
4	60	42.4	11600	1.91
6	60	45.8	17400	1.79

20

## 【0022】

C・Rが2級-ブチル基である式1のホウ素化合物トリ-sec-ブチルボラン(TsBB)をラジカル重合開始剤として用いた場合。 30

1・Rが2級-ブチル基である式1のホウ素化合物トリ-sec-ブチルボラン(TsBB)をラジカル重合開始剤として用いて、Stをバルク重合した場合の重合特性を表7に示す。重合条件は、St、8.7 mmol、TsBB、0.087 mmol、大気下、60 である。4c=連鎖移動剤1-ドデカンチオールを0.26 mmol添加して4時間重合した場合を示す。

表8に、表に示す各種の溶媒を用いて重合した場合に重合特性を示す。重合系の組成および重合条件は、St、4.3 mmol、TsBB、0.043 mmol、溶媒、1.0 ml、大気下、60 である。4c=連鎖移動剤1-ドデカンチオールを0.13 mmol 40  
添加して4時間重合した場合を示す。

## 【0023】

## 【表7】

反応時間 (h r)	転化率 (%)	$M_n$	$M_w/M_n$
1	23.6	8100	1.64
2	27.6	8400	1.88
3	29.4	8900	1.99
4	34.7	9800	2.05
4c	16.7	2000	2.36

c = 連鎖移動剤 1-ドデカンチオール添加

10

【0024】

【表8】

反応時間 (h r)	溶媒	転化率 (%)	$M_n$	$M_w/M_n$
1	ジオキサン	10.3	7300	1.51
2	ジオキサン	15.9	7600	1.59
3	ジオキサン	20.9	9600	1.58
4	ジオキサン	24.1	10400	1.60
4c	ジオキサン	24.1	5700	2.33
1	THF	5.5	7200	1.42
2	THF	10.4	8900	1.34
3	THF	14.5	9800	1.31
4	THF	17.9	10500	1.32
1	ジグリム	7.2	8300	1.44
2	ジグリム	12.3	9900	1.41
3	ジグリム	15.1	11500	1.38
4	ジグリム	18.9	11600	1.40
1	トルエン	10.1	5900	1.52
2	トルエン	11.9	6200	1.58
3	トルエン	16.4	7000	1.75
4	トルエン	18.8	8300	1.71
1	ベンゼン	6.4	5900	1.62
2	ベンゼン	12.5	6800	1.65
3	ベンゼン	16.6	7400	1.65
4	ベンゼン	20.0	7800	1.74

c = 連鎖移動剤 1-ドデカンチオール添加

20

30

【0025】

2. TsBB をラジカル重合開始剤として用い、スチレン (St) をジオキサン溶媒中でラジカル重合した場合の重合温度との相関を表9に示す。重合条件は、St、4.3 mmol、TsBB、0.043 mmol、ジオキサン、1.0 mL、大気下である。

40

【0026】

【表9】



反応時間 (h r)	温度 (°C)	転化率 (%)	$M_n$	$M_w/M_n$
1	40	4.3	6000	1.21
2	40	6.2	6700	1.30
3	40	8.0	7300	1.30
4	40	11.4	7600	1.36
1	60	10.3	7300	1.51
2	60	15.9	7600	1.59
3	60	20.9	9600	1.58
4	60	24.1	10400	1.60
1	80	22.5	9400	1.50
2	80	35.0	11700	1.59
3	80	41.6	12300	1.69
4	80	42.5	12600	1.73
1	100	54.1	10500	1.43
2	100	65.6	15200	1.35
3	100	78.2	18000	1.46
4	100	84.1	12300	1.51

10

## 【0027】

3. TsBBを用いたスチレン (St) を溶媒トルエン溶媒中、100 でのラジカル重合する系に、0.13 mmol のピリジン添加した場合のリビング性への効果を検討した場合を表10に示す。重合条件は、St、4.3 mmol、TsBB、0.043 mmol、トルエン、1.0 mL、大気下である。

20

## 【0028】

## 【表10】

反応時間 (h r)	ピリジン mmol	転化率 (%)	$M_n$	$M_w/M_n$
1	なし	35.9	10100	1.66
2	なし	49.2	11500	1.76
3	なし	61.0	12100	1.86
4	なし	64.6	12600	2.00
1	0.13	29.7	17500	1.76
2	0.13	41.2	20100	1.76
3	0.13	50.0	22600	1.93
4	0.13	57.0	25400	1.99

30

## 【0029】

表10の結果から溶媒トルエンにアミンの一種であるピリジンを配合することによりリビング重合特性を改善することがわかった。

40

D. 式1においてRがHの場合ボランBH<sub>3</sub>、特にボランBH<sub>3</sub>-THF錯体を開始剤として、ビニル系モノマーをラジカル重合する場合。

1. ボランBH<sub>3</sub>、特にボランBH<sub>3</sub>-THF錯体を、ビニル系モノマーをラジカル重合する場合の重合開始剤として用い、重合温度が30、60、80および100において、St、8.7 mmol、BH<sub>3</sub> 0.087 mmol、大気下で重合した場合の重合特性を、表11に示す。

## 【0030】

## 【表11】

反応時間 (hr)	温度 (°C)	転化率 (%)	$M_n$	$M_w/M_n$
2.5	30	4.5	6000	1.57
4	30	5.4	8000	1.50
6	30	7.9	10000	1.35
8	30	9.5	10700	1.33
1	60	11.5	5800	1.65
2	60	12.2	7900	1.68
3	60	17.5	9600	1.59
4	60	21.1	10100	1.64
1	80	38.3	14700	1.59
2	80	46.8	17300	1.64
3	80	53.4	18100	1.88
4	80	56.5	18900	2.20
1	100	33.1	19700	2.56
2	100	55.4	18600	3.28
3	100	56.7	19300	3.63
4	100	70.8	15500	4.27

10

## 【0031】

2. ボラン $BH_3$ 、特にボラン $BH_3$ -THF錯体を、ビニル系モノマーをラジカル重合する場合の重合開始剤として用い、表12に記載の各種の溶媒を用いた場合の重合特性を検討した。重合条件は、St、4.3mmol、 $BH_3$ 、0.043mmol、大気下、60、溶媒、1.0mLである。

20

## 【0032】

## 【表12】

反応時間 (hr)	溶媒	転化率 (%)	$M_n$	$M_w/M_n$
1	ジグリム	7.2	8500	1.36
2	ジグリム	8.6	9100	1.55
3	ジグリム	13.3	10800	1.63
4	ジグリム	14.4	12200	1.71
1	トルエン	7.4	5900	1.45
2	トルエン	11.8	10500	1.53
3	トルエン	12.3	9400	1.78
4	トルエン	13.8	10000	1.85
1	DMF	2.4	27200	1.50
2	DMF	3.9	28300	1.60
3	DMF	4.4	31100	1.58
4	DMF	3.8	19000	1.81
1	四塩化炭素	6.7	5900	1.85
2	四塩化炭素	7.9	4400	1.36
3	四塩化炭素	12.6	5100	1.43
4	四塩化炭素	14.4	4800	1.48

30

40

## 【0033】

3. ボラン $BH_3$ 、特にボラン $BH_3$ -THF錯体を、ビニル系モノマーをラジカル重合する場合の重合開始剤として用い、表13に記載の各種の溶媒を用い、100での重合特性を検討した。他の重合条件は、St、4.3mmol、 $BH_3$ 、0.043mmol、大気下、溶媒、1.0mLである。

## 【0034】

## 【表13】

50

反応時間 (hr)	溶媒	転化率 (%)	$M_n$	$M_w/M_n$
1	ジグリム	39.7	17700	1.62
2	ジグリム	50.7	18500	1.81
3	ジグリム	53.9	20000	1.93
4	ジグリム	60.7	20900	1.86
1	ジオキサン	34.6	13200	1.86
2	ジオキサン	46.2	15200	2.03
3	ジオキサン	53.8	18000	2.00
4	ジオキサン	64.2	19400	1.92

10

## 【0035】

前記表13の結果から、重合系に用いる溶媒により、重合温度を変えることによりラジカル重合性を変えることができることを示している。

## 【0036】

## 【実施例】

ここでの説明は、前記検討例から本発明の原理をより詳細に説明するためのものであり、本発明を限定するものではない。

## 【0037】

## 実施例1

TEBの1.0モルTHF溶液(Aldrich社製)を開始剤とし使用し、St 8.7 mmolにTEB 0.087 mmolを加え、60 ( )で、大気雰囲気下( )およびアルゴン雰囲気下( )の各条件でラジカル重合させた。重合時間(hr)と転化率(%)との相関を図1に示す。大気下においてラジカル重合が活発に進行することがわかる。詳細データは前記表2に示されている。

20

## 【0038】

## 実施例2

前記実施例1における大気下におけるラジカル重合を、重合温度を95 ( )、80 ( )、60 (実施例1と同じ、 )および30 ( )の各条件でラジカル重合させた。重合時間(hr)と転化率(%)との相関を図2に示す。リビング性は重合温度により異なり、ラジカル重合が活発に進行する高温においては工夫が必要であることがわかる。

30

## 【0039】

## 実施例3

TEBの1.0モルTHF溶液(Aldrich社製)を開始剤とし使用し、これを、St 4.3 mmol、TEB 0.043 mmolおよび溶媒ジオキサン1.0 mLの重合系に加え、大気雰囲気下で100 ( )、80 ( )、60 ( )および30 ( )の各温度で重合した。その結果を図3に示す。

## 【0040】

## 実施例4

TBBの1.0モルTHF溶液(Aldrich社製)を開始剤とし使用し、St 8.7 mmolにTBB 0.087 mmolを加え、温度60 ( )、30 ( )および0 ( )で、大気雰囲気下の各条件でラジカル重合させた。重合時間(hr)と転化率(%)との相関を図4に示す。

40

## 【0041】

## 実施例5

BH<sub>3</sub>-THF錯体の1.0モルTHF溶液(Aldrich社製)を開始剤とし使用し、St 8.7 mmolにBH<sub>3</sub> 0.087 mmolを加え、30 ( )、60 ( )、80 ( )および100 ( )の各温度で、大気雰囲気下の各条件でラジカル重合させた。重合時間(hr)と転化率(%)との相関を図5に示す。

## 【0042】

50

【発明の効果】

以上述べたように、前記式1のホウ素化合物をラジカル重合開始剤として用いることにより、大気雰囲気下という温和な条件において、ビニル系モノマーのリビングラジカル重合系を提供できたこと、特にボランBH<sub>3</sub>-THF錯体をラジカル重合触媒とする全く新しいビニル系モノマーのリビングラジカル重合系を提供できたという、優れた効果がもたらされた。

【図面の簡単な説明】

【図1】TEBを開始剤として使用した大気雰囲気下( )およびアルゴン雰囲気下( )の各条件でのStのバルク重合における、重合時間(hr)と転化率(%)との相関

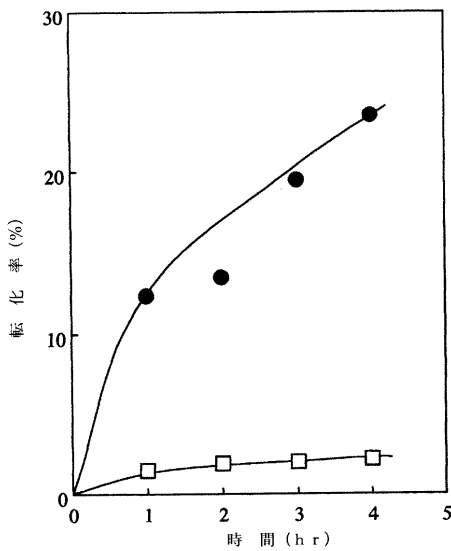
【図2】TEBを開始剤として使用し、大気雰囲気下、重合温度95( )、80( )、60( )および30( )の各条件でのStのバルク重合における重合時間(hr)と転化率(%)との相関

【図3】TEBを開始剤として使用し、大気雰囲気下、ジオキサン溶媒中における100( )、80( )、60( )および30( )の各温度でのStの重合時間(hr)と転化率(%)との相関

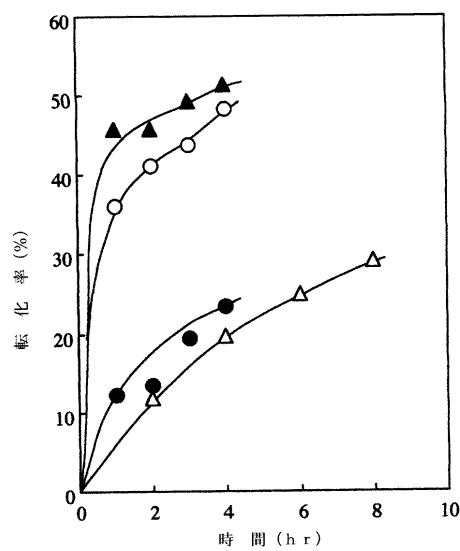
【図4】TBBを開始剤として使用した大気雰囲気下での、重合温度60( )、30( )および0( )でのStのバルク重合における重合時間(hr)と転化率(%)との相関

【図5】BH<sub>3</sub>-THF錯体を開始剤として使用した大気雰囲気下での、30( )、60( )、80( )および100( )の各温度でのStのバルク重合における重合時間(hr)と転化率(%)との相関

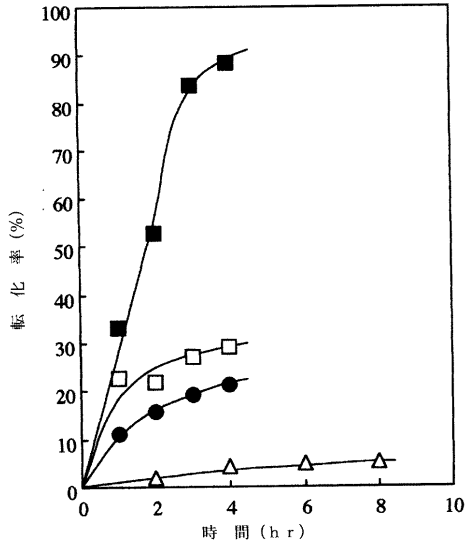
【図1】



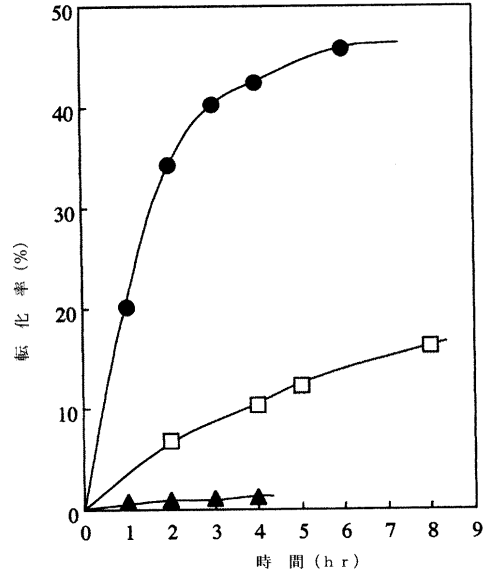
【図2】



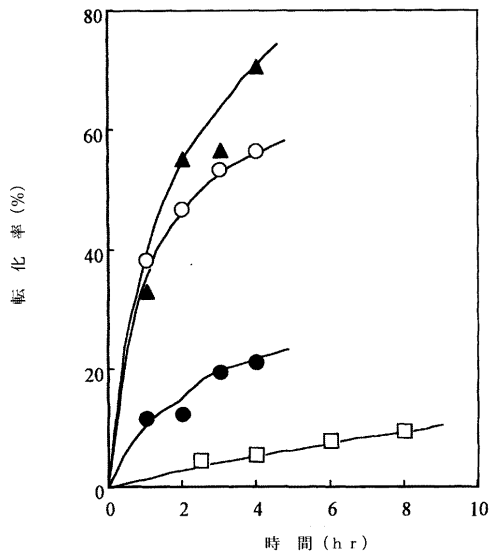
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



## 【手続補正書】

【提出日】平成15年6月27日(2003.6.27)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0003】

【非特許文献1】

大津 隆行、高分子、37巻3月号、248-251

【非特許文献2】

T. C. Chung, H. L. Luand W. Janvikul, A. C. S. Sympo. Series. 36(1) (1995) 241-242

【非特許文献3】

T. C. Chung, W. Janvikuland H. L. Lu J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 705-706

【非特許文献4】

菅野 修一、東北高分子ミニフォーラム2000：平成12年3月10日、山形大学工学部において開催の予稿集、12-14

【非特許文献5】

J. Furukawa and T. Tsuruta, J. Polym. Sci., 28, 227-229 (1958)

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0005】

そして、Chungらは、9-BBNをアルキル化した、アルキル-9-BBNを開始剤として用いて、種々のビニルモノマーを酸素の過剰酸化を押さえながら、換言すれば酸素供給を微妙に制御しながら後添加することによって、該アルキル-9-BBNを酸化して該モノマーを重合する研究をし、該重合の反応機構にリビングラジカル性を見出し、メタクリル系モノマーなどをリビングラジカル重合する技術を報告している（前記文献2および3）。また、本発明者は、9-BBNをそのまま用いて、種々のビニルモノマーを空気雰囲気の下で重合する技術の研究をし、モノマーのヒドロホウ素化、これに続くヒドロホウ素化合物の自動酸化による重合系を提案した（前記文献4）。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

【本発明の実施の態様】

本発明をより詳細に説明する。

A. 本発明は、基本的には前記式1で表されるホウ素化合物、特に、式1のホウ素化合物とテトラヒドロフラン（THF）とを組み合わせたものを重合開始剤として用い、前記重合開始剤を、ビニル系モノマー（バルク状態）または前記ビニル系モノマーを適当な溶媒に溶解させた溶液、特にジグリム、ジオキサンおよびテトラヒドロフランからなるエーテ

ル酸素原子をその分子構造中に有する溶媒から選択される少なくとも1種を前記溶液中に配合した溶媒に加え、大気下、換言すれば、酸素を大気程度の濃度に含む雰囲気下において前記ビニル系モノマーを重合させる方法に関する。

因みに、前記式1のホウ素化合物類はTHFの1.0M%溶液として市販されており、本発明においては重合開始剤として前記市販の製品を用いて実験した。

1. 本発明者は、式1の化合物において、Rがエチル基の化合物、すなわちトリエチルボラン (triethylborane = TEB) をラジカル重合開始剤として、メタクリル酸メチル (MMA)、メチルビニルケトン (MVK)、アクリル酸メチル (MA) アクリル酸エチル (EA)、スチレン (St) などのビニルモノマーを、大気雰囲気下で重合して、その重合特性を検討した。

以下の検討において得られたポリマーの数平均分子量  $M_n$  および重量平均分子量  $M_w$  は、THFに溶解し、次のGPC測定条件により決定した。

GPC測定条件；

機種：SHIMADZU CLASS-VP GPC series

カラム：TOSO TSK-GEL (GMH<sub>H</sub>R-N)

溶媒：テトラヒドロフラン

流量：0.8 mL/min

カラム温度、40

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0021】

【表6】

反応時間 (hr)	温度 (°C)	転化率 (%)	$M_n$	$M_w/M_n$
2	30	6.8	10000	1.62
4	30	10.4	13200	1.51
5	30	12.3	13400	1.51
8	30	16.2	15800	1.52
1	60	20.1	7000	1.70
2	60	34.3	9600	1.75
3	60	40.2	10400	1.88
4	60	42.4	11600	1.91
6	60	45.8	17400	1.79

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0027】

3. TsBBを用いたスチレン (St) をトルエン溶媒中、100 でのラジカル重合する系に、0.13 mmol のピリジン添加した場合のリビング性への効果を検討した場合を表10に示す。重合条件は、St、4.3 mmol、TsBB、0.043 mmol、トルエン、1.0 mL、大気下である。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0030】

【表11】

反応時間 (hr)	温度 (°C)	転化率 (%)	$M_n$	$M_w/M_n$
2.5	30	4.5	6000	1.57
4	30	5.4	8000	1.50
6	30	7.9	10000	1.35
8	30	9.5	10700	1.33
1	60	11.5	5800	1.65
2	60	12.2	7900	1.68
3	60	17.5	9600	1.59
4	60	21.1	10100	1.64
1	80	38.3	14700	1.59
2	80	46.8	17300	1.64
3	80	53.4	18100	1.88
4	80	56.5	18900	2.20
1	100	33.1	19700	2.56
2	100	55.4	18600	3.28
3	100	56.7	19300	3.63
4	100	70.8	15500	4.27

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0039】

実施例4

TBBの1.0モルTHF溶液(Aldrich社製)を開始剤とし使用し、St 8.7 mmolにTBB 0.087 mmolを加え、温度60 ( )、30 ( )および0 ( )で、大気雰囲気下の各条件でラジカル重合させた。前記表6に示した重合時間 (hr) と転化率 (%) からの相関を図4に示す。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0040】

実施例5

BH<sub>3</sub>-THF錯体の1.0モルTHF溶液(Aldrich社製)を開始剤とし使用し、St 8.7 mmolにBH<sub>3</sub> 0.087 mmolを加え、30 ( )、60 ( )、80 ( )および100 ( )の各温度で、大気雰囲気下の各条件でラジカル重合させた。前記表11に示した重合時間 (hr) と転化率 (%) からの相関を図5に示す。