

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-114803

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月6日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 F 4/26  
2/24  
4/00  
20/14

C 0 8 F 4/26  
2/24  
4/00  
20/14

Z

審査請求 有 請求項の数21 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平9-88556

(22) 出願日 平成9年(1997) 4月7日

(31) 優先権主張番号 9 6 1 0 1 2 4

(32) 優先日 1996年8月12日

(33) 優先権主張国 フランス (F R)

(71) 出願人 594048769

エルフ アトケム エス. エイ.  
フランス国 オーダーセーヌ, ピュト  
ー, ラ デファンス 10, クール ミシュ  
レ 4 アンド 8

(72) 発明者 フィリップ ルコンテ

ベルギー国 5100 ジャンプ プラーセ  
ジョゼフィーネーシャルロッテ 36/22

(72) 発明者 フィリップ ドゥボア

ベルギー国 4260 シプレ (プライヴ)  
ル グランド 1

(74) 代理人 弁理士 平木 祐輔 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 (メタ) アクリル系及びビニル系単量体を制御下でラジカル重合又は共重合する方法並びに該方法によって得られる (共) 重合体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 重合体鎖の分子量の分布を制御でき、しかも低温で、水性媒質中で、かつ工業的規模で実施可能なラジカル重合法又は共重合法、並びに該方法によって得られる (共) 重合体の提供。

【解決手段】 (メタ) アクリル系及び/又はビニル系単量体を以下の物質を含む開始系の存在下で、バルク中、溶液中、乳濁液中、又は懸濁液中でラジカル重合又は共重合させる。

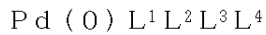
・ブROMOフルオレン以外の少なくとも1つのラジカル発生剤、及びPd(O) L<sup>1</sup> L<sup>2</sup> L<sup>3</sup> L<sup>4</sup> [L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、L<sup>3</sup>、及びL<sup>4</sup>は配位子を表し、配位子は、PRR' R''、P(OR)(OR')(OR'')などを示し、R、R'、R''は、C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>アルキル基を示す。]で表される0酸化状態のパラジウム錯体から成る少なくとも1つの触媒。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (メタ)アクリル系及び／又はビニル系単量体を制御下でラジカル重合又は共重合する方法であって、

0°C程度に低くてもよい温度において、ブロモフルオレン以外の少なくとも1つのラジカル発生剤と、

以下の式(I)：



〔式中、L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、L<sup>3</sup>、及びL<sup>4</sup>はそれぞれ配位子を表し、同じであっても異なってもよく、これらの配位子は、PRR'R''、P(OR)(OR')(OR'')、NRR'R''、ORR'、SRR'、SeRR'、AsRR'R''、及びSbRR'R''から選ばれるキラル配位子(但し、R、R'、R''はそれぞれ独立に、任意に置換されたC<sub>1</sub>~C<sub>14</sub>アルキル基又は任意に置換された芳香族基を表す)であってもよく、これらの配位子のうち少なくとも2つを、1つ又は2つ以上の二価基で互いに連結させることもできる〕で表される0酸化状態のパラジウム錯体から成る少なくとも1つの触媒と、を含む開始系の存在下で、前記単量体の少なくとも1つをバルク中、溶液中、乳濁液中、又は懸濁液中で重合又は共重合させることを特徴とする前記方法。

【請求項2】 前記L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、L<sup>3</sup>、及びL<sup>4</sup>がそれぞれホスフィンPRR'R''〔但し、R、R'、及びR''はそれぞれ独立にC<sub>1</sub>~C<sub>14</sub>アルキル基(SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、COOH、アルコキシ、又はアルキル-S-で置換されていてもよい)又は芳香族基(特に、ハロゲン、アルキル、CF<sub>3</sub>、アルコキシ、NO<sub>2</sub>、又はSO<sub>3</sub><sup>-</sup>から選ばれる少なくとも1つの基で置換されていてもよい)を表し、これらの配位子のうち少なくとも2つを結合させてポリホスフィン(N、P、S、及びOなどのヘテロ原子の少なくとも1つを含んでいてもよい)を形成することが可能である〕を表すことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 前記配位子としてトリフェニルホスフィン、トリス(4-メトキシフェニル)ホスフィン、(4S, 5S)-(+) -O-イソプロピリデン-2, 3-ジヒドロキシ-1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン、又は(R)-(+) -2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチルを使用することを特徴とする請求項1又は2に記載の方法。

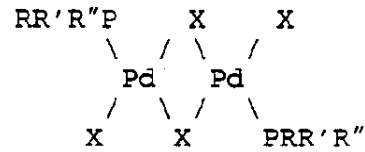
【請求項4】 前記触媒がPd(0)[PPH<sub>3</sub>]<sub>4</sub>であることを特徴とする請求項3記載の方法。

【請求項5】 前記式(I)で表される錯体を、反応混合物中で、パラジウム(II)塩と配位子L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、L<sup>3</sup>、及びL<sup>4</sup>とから、又は配位子L<sup>1</sup>L<sup>2</sup>L<sup>3</sup>L<sup>4</sup>の一部で形成されたパラジウム(II)錯体と該配位子の他の部分とからin situで形成させることを特徴とする請求項1~4のいずれか1つに記載の方法。

【請求項6】 前記パラジウム(II)塩が、PdCl

2、PdBr<sub>2</sub>、PdI<sub>2</sub>、及びパラジウムと有機酸との塩(例えばPd(OAc)<sub>2</sub>など)、並びに式：

【化1】



〔式中、

R、R'、及びR''は請求項1で規定した通りであり、Xはハロゲンを表す〕で表されるパラジウム(II)錯体から選ばれることを特徴とする請求項5記載の方法。

【請求項7】 前記ラジカル発生剤が単官能性であり、かつ以下の化合物群：

(a)式：



〔式中、

Y=C1、Br、I、F、又はH；及びZ=C1又はBr〕で表される化合物；

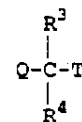
(b)式：



〔式中、R<sup>1</sup>はフェニル基、ベンジル基、ベンズイル基、アルコキシカルボニル基、1-クロロ-1-エトキシカルボニルエチル基、R<sup>2</sup>CO基(但し、R<sup>2</sup>はC<sub>1</sub>~C<sub>14</sub>アルキル基又はアリール基を表す)、アルキル基、メチル基、トリフルオロメチル基、又はニトロ基を表す〕で表される化合物；

(c)式：

【化2】



〔式中、

Qは、塩素原子若しくは臭素原子、又はアセテート基若しくはトリフルオロアセテート基若しくはトリフェート基を表し；R<sup>3</sup>は、水素原子、C<sub>1</sub>~C<sub>14</sub>アルキル基、若しくは芳香族基、又は-CH<sub>2</sub>OH基を表し；Tは、-CO-O-R<sup>5</sup>基(但し、R<sup>5</sup>は水素又はアルキル基若しくは芳香族基を表す)、CN基、-CO-R<sup>6</sup>基(但し、R<sup>6</sup>はC<sub>1</sub>~C<sub>14</sub>アルキル基、フェニル基、又はイソシアネート基を表す)、ヒドロキシル基、ニトロ基、置換又は無置換アミノ基、C<sub>1</sub>~C<sub>14</sub>アルコキシ基、R<sup>7</sup>CO基(但し、R<sup>7</sup>はC<sub>1</sub>~C<sub>14</sub>アルキル基又はアリール基を表す)を表し；R<sup>4</sup>は、R<sup>3</sup>若しくはQの定義の一部を構成する基、又はヒドロキシル基、ニトロ基、置換若しくは無置換アミノ基、C<sub>1</sub>~C<sub>14</sub>アルコキシ基、アシル基、カルボン酸基、又はエステル基などの官能基を表す〕で表される化合物；

(d) α位がハロゲン化されたラクトン又はラクタム化

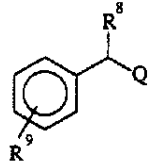
合物；

(e) N-ハロスクシンイミド及びN-ハロフタルイミド；

(f) ハロゲン化アルキルスルホニル及びハロゲン化アリーレンスルホニル；

(g) 式：

【化3】



〔式中、

$R^8$ は水素原子、 $C_1 \sim C_{14}$ アルキル基、又はカルボン酸基、エステル基、ニトリル基、若しくはケトン基を表し； $R^9$ は水素原子、 $C_1 \sim C_{14}$ アルキル基、ヒドロキシル基、アシル基、置換若しくは無置換アミン基、ニトロ基、 $C_1 \sim C_{14}$ アルコキシ基、又はスルホネート基を表し；Qは上記の通りである〕で表される化合物；

(h) 式：

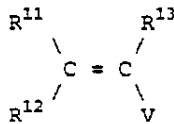
$R^{10} - CO - W$

〔式中、

$R^{10}$ は $C_1 \sim C_{14}$ アルキル基又はアリール基を表し；Wはハロゲン又は擬ハロゲン化物を表す〕で表される化合物；

(i) 式：

【化4】



〔式中、

$R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、及び $R^{13}$ はそれぞれ独立に $C_1 \sim C_{14}$ アルキル基又はアリール基を表し；Vはハロゲン、アセテート基、トリフルオロアセテート基、又はトリフレート基を表す〕で表される化合物；

(j) 式：

$Ar - U$

〔式中、

Arは $C_6H_5$ などの芳香族基を表すが、求電子性基又は求核性基によって、オルト位、メタ位、又はパラ位が置換されていてもよい；Uはハロゲンを表す〕で表される芳香族ハロゲン化物；から選ばれることを特徴とする請求項1～6のいずれか1つに記載の方法。

【請求項8】 前記ラジカル発生剤が多官能性であり、かつメチレン単位の鎖によって、又はベンゼン環によって、請求項7で規定された化合物群(c)～(j)に含まれる少なくとも2つの単官能性ラジカル発生基を連結させたものから構成されるか、又はクロロ酢酸の無水物

及びクロロジフルオロ酢酸の無水物などの無水酢酸、並びに請求項7で規定された化合物群(a)及び(b)に属するトリ若しくはテトラハロメタン及びトリクロロメチル化合物から選ばれることを特徴とする請求項1～6のいずれか1つに記載の方法。

【請求項9】 前記ラジカル発生剤が四塩化炭素、トリクロロ酢酸エチル、臭化イソ酪酸エチル、又は2-クロロ-2-トリクロロメチルプロピオン酸メチルであることを特徴とする請求項7記載の方法。

【請求項10】 前記重合をルイス塩基及びルイス酸から選ばれる少なくとも1つの活性化剤の存在下で行うことを特徴とする請求項1～9のいずれか1つに記載の方法。

【請求項11】 前記単量体(1種又は複数種)の前記ラジカル発生剤(1種又は複数種)に対するモル比が1～100,000であることを特徴とする請求項1～10のいずれか1つに記載の方法。

【請求項12】 前記パラジウムの前記ラジカル発生剤(1種又は複数種)に対するモル比が0.01～100であることを特徴とする請求項1～11のいずれか1つに記載の方法。

【請求項13】 前記パラジウム(II)塩の前記配位子に対するモル比が0.05～20であることを特徴とする請求項5～12のいずれか1つに記載の方法。

【請求項14】 前記重合又は共重合を $0^\circ C \sim 130^\circ C$ の温度で行うことを特徴とする請求項1～13のいずれか1つに記載の方法。

【請求項15】 前記重合可能な、又は共重合可能な単量体がメタクリレート、アクリレート、ビニル芳香族誘導体、酢酸ビニル、及び塩化ビニルから選ばれる少なくとも1つの単量体を含むことを特徴とする請求項1～14のいずれか1つに記載の方法。

【請求項16】 前記単量体がメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、アクリロニトリル、及びスチレンから成る群より選ばれることを特徴とする請求項15記載の方法。

【請求項17】 重合された第1の単量体を含む重合混合物中へ、場合によっては適切な開始系を新たに添加して、第2の単量体を導入することによってブロック共重合を行うことを特徴とする請求項1～16のいずれか1つに記載の方法。

【請求項18】 少なくとも1つの乳化剤の存在下において乳濁液又は懸濁液のいずれかの水性媒質中で前記重合又は共重合を行うことを特徴とする請求項1～17のいずれか1つに記載の方法。

【請求項19】 前記乳化剤が、アニオン界面活性剤〔例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、及びそれらの混合物など〕、又は非イオン界面活性剤〔例えば、グリコールエステル、ソルビタン及びポリエチレン

グリコールのエステル、脂肪酸とポリエチレングリコールとのエステル、及び脂肪アルコールとポリエチレングリコールとのエーテル〕から選ばれることを特徴とする請求項18記載の方法。

【請求項20】 次の溶剤類：芳香族炭化水素、塩素化炭化水素、環状エーテル、エステル、及びケトンに属する有機溶剤又は有機溶剤混合物の存在下で、前記重合又は共重合を行うことを特徴とする請求項1～17のいずれか1つに記載の方法。

【請求項21】 分子量 $M_n$ が400～10,000,000g/モルで、かつ多分散度 $M_w/M_n$ （以下同じ）が2未満であることを特徴とする、請求項1～20のいずれか1つで規定される方法によって得られる重合体又は共重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、(メタ)アクリル系及び/又はビニル系（例えばビニル芳香族化合物など）単量体を制御下でラジカル重合又は共重合する方法並びに該方法によって得られる重合体又は共重合体に関する。

【0002】

【従来の技術】ラジカル重合は工業的に最も広く利用される重合方法の一つであるが、こうして利用される理由は、重合できる単量体が多岐に渡ること（市販の単量体の70%）、容易に実施できること、及びいくつかの合成法（乳化、懸濁、バルク、溶液）を採用できることである。しかしながら、従来のラジカル重合では、重合体鎖のサイズ及び分子量の分布を制御するのは困難である。こうして調製される重合体には非常に高重量及び非常に低重量の鎖が含まれるため（多分散度が大きい）、得られる物質の性質を制御できない。更に、単量体を逐次添加すると単独重合体の混合物が得られる。

【0003】アニオン重合法及びカチオン重合法それ自体は正確な工程制御が可能であるが、これらの重合法に必要な反応条件を必ずしも工業規模で実現できるわけではない。更に、こうした方法を使用したのでは重合できない単量体も多い。現在、特に $RuCl_2(PPh_3)_3$ 錯体（P=リン及びPh=フェニル）とアルミニウムアルコールとの併用及び $CuCl/2, 2'$ -ビピリジン錯体の利用によって、(メタ)アクリル系又はビニル芳香族系単量体を制御下でラジカル重合させる例が2、3存在するが、これらの触媒系は活性化剤が存在しない場合には100℃を超える温度においてのみ重合活性を示すに過ぎないことが分かった。しかしながら、温度が高い場合には熱によって自発的に反応が開始されてしまい、重合の制御が特に難しくなる。

【0004】スチレンとメタクリル酸メチルとの並発共重合は、室温においてプロモフルオレンの存在下でパラジウムテトラキス（トリフェニルホスフィン）Pd(P

$Ph_3$ )<sub>4</sub>を使用して行われてきた。しかしながら、重合体への転化率は非常に低く、このように著しく低い転化率（2%）ではこの共重合をリビング共重合とは呼べない（J.K.Stille, K.S.Y.Lau, J. Amer. Chem. Soc. 98, 5841(1976)）。

【0005】Otsuは、0酸化状態の活性金属及びハロゲン化合物を含む系を使用したスチレン、メタクリル酸メチル、及びブタジエンの重合に強い興味を示してきた（T.Otsu, Polym. Lett. 5, 835, 1967, Polym. Lett. 5, 697, 1967 又は J. Polym. Sci. Part A1 8, 785, 1970 又は J. Polym. Sci. Part A1 6, 3075, 1968 又は J. Macromol. Sci. Chem. A3(2), 177, 1969 又は J. Polym. Sci. Part A1 7, 387, 1969 又は J. Polym. Sci. Part A1 7, 3269, 1969）。種々の金属を使用することが可能であり、こうした金属としてはNi、Pd、Co、Fe、Cu、Pt、及びRhが挙げられる。こうした金属が活性状態で存在するときに、最良の重合結果が得られる。例えば、ニッケルの場合には、ラニーニッケル又は水素流で新しく還元させたニッケルを使用することが必要である。パラジウムの場合（J. Polym. Sci. Part A1 6, 3075, 1968）には、この金属を活性炭上に析出させる。木炭に担持させた金属パラジウムを用いて60℃においてメタクリル酸メチルを重合させる場合、3時間後における重合収率は18.7%を超えない。前記引用文献のどれを見ても、重合反応のリビング特性についての記述は全くない。

【0006】最近、Otsuは還元ニッケル及びハロゲン化アルキルを使用する系を再度利用して、メタクリル酸メチル若しくはスチレンの重合又はこれら2つの単量体のブロック共重合体の合成を行った（T.Otsu, Chem. Express 5, 801, 1990 又は T.Otsu, Mem. Fac. Eng., Osaka City Univ. 30, 103, 1989を参照されたい）。Otsuは、この種の系はリビング系であると述べているが、多分散度の値は示されていない。更に、スチレン重合の場合には、双峰分布が得られる。この双峰性は、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体の場合にも見られる（T.Otsu, Mem. Fac. Eng., Osaka City Univ. 30, 103, 1989を参照されたい）。

【0007】ビニル系単量体用の開始剤であるハロゲン化アルキルの存在下で、 $Ni[P(OR)_3]_4$ （K.Hargreaves, J. Polym. Sci. Polym. Chem. 26, 465(1988)）又は $Ni(CO)_4$ （C.H. Bamford, Trans. Farad. Soc. 66, 2598(1970)）などの（0）酸化状態の他のニッケル錯体が試験されたが、リビング特性についての記述がない。更に、乳化重合又は懸濁重合の場合には、その重合法のほとんどが水性媒質中で実施されるため、100℃未満の温度で操作してこうした乳濁液又は懸濁液の安定性を確保する必要がある。確かに温度を低くすることはできるが、その場合にはルイス酸を存在させる必要があるため、非水性媒質中で操作することになる。

【0008】また、標準的な重合条件下で触媒が水によ

って分解しないようにする必要がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、上記の欠点を克服すること、及び工業的に容認しうる合成条件下でイオン重合や配位重合に対するのと同じような制御が行え、従って所定の長さを有する完全に規定された、しかもこれまでに合成できなかった単体重合体及びランダム又は純粋ブロック共重合体の合成が可能ならジカル重合を行うことである。

【0010】一般的には、本発明の目的は、(メタ)アクリル系及び／又はビニル系単量体をラジカル重合又は共重合する方法を導入することであり、重合体鎖の成長を制御できるとともに、前述の単量体(1種又は複数種)のすべてが消費されるまで、バルク、溶液、乳濁液、又は懸濁液中で該重合を行うことを特徴とする。これを行うには、再結合及び不均化による停止反応を回避又は少なくとも制限すると同時に、重合又は共重合が速やかに開始されるように促す必要がある。

【0011】従って、本発明の本質的な目的の1つは、従来技術の大幅な修正を必要とせず、工業的かつ経済的に容認しうる条件下で、構造選択性、立体選択性、並びに分子量及びその分布の制御に関する製品化要件に見合った重合体及び共重合体の製造を可能にする触媒及び開始剤を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するために、本発明では、(メタ)アクリル系及び／又はビニル系単量体を制御下でラジカル重合又は共重合する方法を提供し、該方法は、0°C程度に低くてもよい温度において以下の物質を含む開始系の存在下で、前記単量体の少なくとも1つをバルク中、溶液中、乳濁液中、又は懸濁液中で重合又は共重合させることを特徴とする：プロモフルオレン以外の少なくとも1つのラジカル発生剤、及び以下の式(I)：



〔式中、 $\text{L}^1$ 、 $\text{L}^2$ 、 $\text{L}^3$ 、及び $\text{L}^4$ はそれぞれ配位子を表し、同じであっても異なってもよい。これらの配位子は、 $\text{PRR}'\text{R}''$ 、 $\text{P}(\text{OR})(\text{OR}')(\text{OR}'')$ 、 $\text{NRR}'\text{R}''$ 、 $\text{ORR}'$ 、 $\text{SRR}'$ 、 $\text{SeR}'$ 、 $\text{AsRR}'\text{R}''$ 、及び $\text{SbRR}'\text{R}''$ から選ばれるキラル配位子であってもよい。但し、 $\text{R}$ 、 $\text{R}'$ 、 $\text{R}''$ はそれぞれ独立に、任意に置換された $\text{C}_1\sim\text{C}_{14}$ アルキル基又は任意に置換された芳香族基を表す。更に、これらの配位子のうち少なくとも2つを、1つ又は2つ以上の二価の基で互いに連結させることもできる。こうした二価の基としては、例えば、メチレン基( $-\text{CH}_2-$ )、エチレン基( $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ )、及びトリメチレン基( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ )などのアルキレン基が挙げられるが、これらの基自体が、例えば $\text{C}_1\sim\text{C}_{14}$ アルキル基又はアリール基で置換されていてもよい。〕で

表される0酸化状態のパラジウム錯体から成る少なくとも1つの触媒。

【0013】

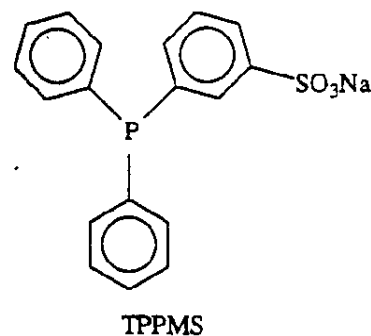
【発明の実施の形態】配位子の構造にキラリティーを持たせて、立体規則性重合体を得ることが可能である。特に、 $\text{L}^1$ 、 $\text{L}^2$ 、 $\text{L}^3$ 、及び $\text{L}^4$ はそれぞれホスフィン $\text{PRR}'\text{R}''$ を表す。但し、 $\text{R}$ 、 $\text{R}'$ 、及び $\text{R}''$ はそれぞれ独立に $\text{C}_1\sim\text{C}_{14}$ アルキル基( $\text{SO}_3^-$ 、 $\text{COOH}$ 、アルコキシ、又はアルキル-S-で置換されていてもよい)又は芳香族基(特に、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、若しくは $\text{F}$ などのハロゲン、アルキル、 $\text{CF}_3$ 、アルコキシ、 $\text{NO}_2$ 、又は $\text{SO}_3^-$ から選ばれる少なくとも1つの置換基で置換されていてもよい)を表す。更に、これらの配位子のうち少なくとも2つを結合させてポリホスフィン( $\text{N}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{S}$ 、及び $\text{O}$ などの少なくとも1つのヘテロ原子を含んでいてもよい)を形成することが可能である。

【0014】 $\text{R}$ 、 $\text{R}'$ 、及び $\text{R}''$ の定義の一部を形成する任意に置換されたアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、 $n$ -ブチル、及び $\text{NCCH}_2\text{CH}_2-$ が挙げられ、また任意に置換された芳香族基としては、例えば、フェニル、1-ナフチル、 $p$ - $\text{FC}_6\text{H}_4$ 、 $m$ - $\text{ClC}_6\text{H}_4$ 、 $o$ - $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ 、 $p$ - $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ 、 $p$ - $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$ 、2,4,6-トリメトキシフェニル、 $\text{C}_6\text{F}_5$ 、 $o$ - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ 、 $p$ - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ 、及び $m$ - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ が挙げられる。対応する配位子としては、特に、トリフェニルホスフィン及びトリス(4-メトキシフェニル)ホスフィンが挙げられる。

【0015】また、トリフェニルホスフィンモノスルホン酸ナトリウム(TPPMS)又はトリフェニルホスフィントリスルホン酸ナトリウム(TPPTS)：

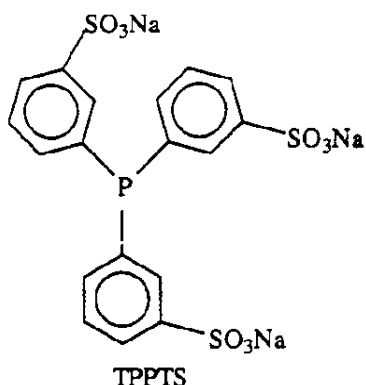
【0016】

【化5】



【0017】

【化6】

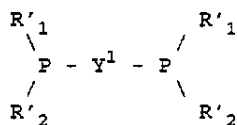


【0018】などの溶解を目的とする基を有するモノホスフィン、及び(S)-(+)ネオメンチルジフェニルホスフィン((S)-NMDPP)(CAS番号=43077-29-8)などのキラルモノホスフィンを挙げることも可能である。更に、O-SMe-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-P-Ph<sub>2</sub>及びO-SMe-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-PPh-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-SMeを挙げることも可能である。

【0019】ポリホスフィンとしては、以下の一般式：

【0020】

【化7】

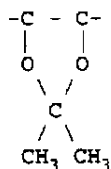


【0021】〔式中、R'<sub>1</sub>及びR'<sub>2</sub>はそれぞれ独立にアルキル、置換アルキル、COOH又はNH<sub>2</sub>官能基を有するアルキル、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>などのアリール又は置換アリールを表し、Y<sup>1</sup>は、アルキレン、置換アルキレン；アリーレン、置換アリーレン；ビナフチル；1,2-シクロペンチル；

-(CR'<sub>3</sub>R'<sub>4</sub>)<sub>n</sub>-Z-(CR'<sub>5</sub>R'<sub>6</sub>)<sub>m</sub>-。但し、R'<sub>3</sub>~R'<sub>6</sub>はそれぞれ独立にH又はアルキルを表し、n及びmはそれぞれ0~3の整数を表し、Z=ピリジル、フェニレン、又は以下の式で表される化合物である；

【0022】

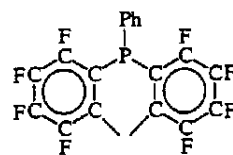
【化8】



【0023】-[(CR'<sub>7</sub>R'<sub>8</sub>)<sub>p</sub>-T]<sub>q</sub>-(CR'<sub>9</sub>R'<sub>10</sub>)<sub>r</sub>-。但し、R'<sub>7</sub>~R'<sub>10</sub>はそれぞれ独立にH又はアルキルを表し、p、q、及びrは1~5の整数を表し、T=-O-、-S-、-NR'<sub>11</sub>-、-PR'<sub>12</sub>-(R'<sub>11</sub>、R'<sub>12</sub>=C<sub>1</sub>~C<sub>14</sub>アルキル又はアリール)である；

【0024】

【化9】



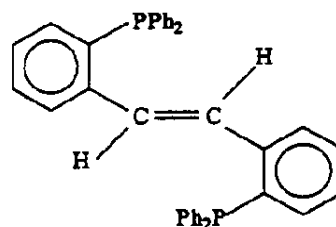
【0025】；及び

-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH=CH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-；

を表す〕で表される化合物が挙げられる。特に、以下の化合物が挙げられる：ジホスフィン。例えば：Me<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>；Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>；Ph<sub>2</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>；Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>PPh<sub>2</sub>、n=3~14；(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>；重合における立体特異性に寄与しうるキラルジホスフィン。例えば：(4R,5R)-(-)-O-イソプロピリデン-2,3-ジヒドロキシ-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン((R,R)-DIOP)(CAS番号=37002-48-5)；(4S,5S)-(+)-O-イソプロピリデン-2,3-ジヒドロキシ-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン((S,S)-DIOP)；(R)-(+)-2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフチル((R)-BINAP)(CAS番号=76189-55-4)；(S)-(-)-2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフチル((S)-BINAP)(CAS番号=76189-56-5)；(2S,3S)-(-)-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン((S,S)-CHIRAPHOS)(CAS番号=648976-28-2)；(2S,4S)-(-)-2,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ペンタン((S,S)-BDPP)(CAS番号=77876-39-2)；R-(+)-1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン((R)-PROPHOS)(CAS番号=67884-32-6)；式：

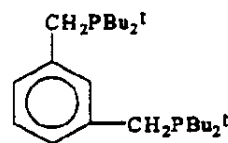
【0026】

【化10】



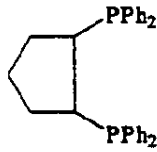
【0027】

【化11】



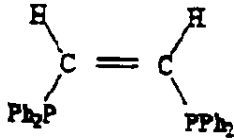
【0028】

【化12】



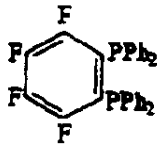
【0029】

【化13】



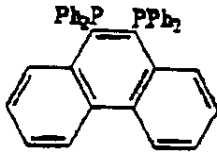
【0030】

【化14】



【0031】

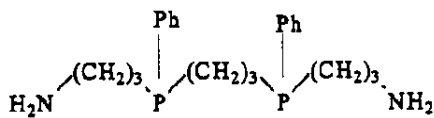
【化15】



【0032】で表されるジホスフィン；ヘテロ原子を含むジホスフィン。例えば： $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ； $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ； $\text{Ph}(\text{CH}_2\text{COOH})\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{COOH})\text{Ph}$ ； $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{S}(\text{CH}_2)_m\text{S}(\text{CH}_2)_p\text{PPh}_2$  ( $n$ 、 $m$ 、及び $p$ はそれぞれ独立に2又は3を表す)；式：

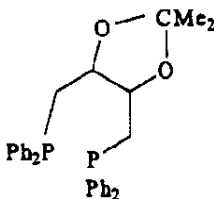
【0033】

【化16】



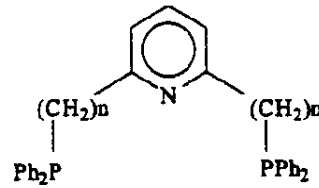
【0034】

【化17】



【0035】

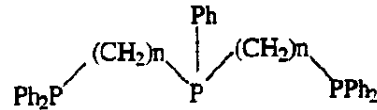
【化18】



【0036】で表されるジホスフィン；トリホスフィン。例えば以下の式で表される化合物：

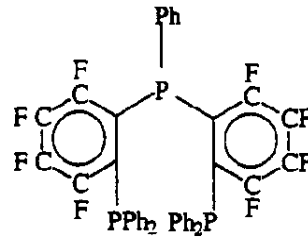
【0037】

【化19】

 $n = 2, 3$ 

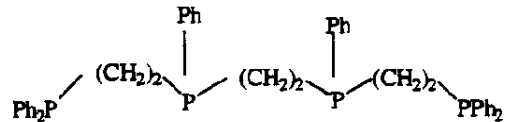
【0038】

【化20】



【0039】

【化21】

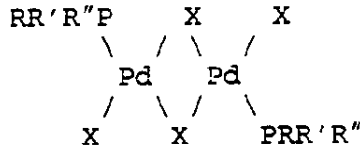
 $R = \text{Me}, \text{Ph}$  $n = 0, 1, 2$ 

【0040】但し、 $\text{PPh}_2$ は $\text{PPhMe}$ 又は $\text{PMe}_2$ で置き換え可能である。また、配位子はホスフィット類 $\text{P}(\text{OR})(\text{OR}')(\text{OR}'')$ から選ぶことが可能である。 $R$ 、 $R'$ 、及び $R''$ は、例えば、 $n$ -ブチル、イソプロピル、エチル、メチル、 $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2-$ 、及び $\text{C}_6\text{H}_4$ からそれぞれ独立に選ばれる。式(I)で表される錯体は、反応混合物中へ直接導入するか、又はこの反応混合物中で、パラジウム(II)塩と配位子 $\text{L}^1$ 、 $\text{L}^2$ 、 $\text{L}^3$ 、及び $\text{L}^4$ とから、若しくは配位子 $\text{L}^1\text{L}^2\text{L}^3\text{L}^4$ の一部で形成されたパラジウム(II)錯体と該配位子の他の部分とからin situで形成させることが可能である。

【0041】パラジウム(II)塩は、 $\text{PdCl}_2$ 、 $\text{PdBr}_2$ 、 $\text{PdI}_2$ 、及びパラジウムと有機酸との塩(例えば $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ など)、並びに式：

【0042】

【化22】



【0043】〔式中、

・R、R'、及びR''は上で規定した通りであり、

・XはCl又はBrなどのハロゲンを表す〕

で表されるパラジウム(II)錯体から選ばれる。触媒はラジカル発生剤としては働かないので、そうした化合物と併用することが必須となる。ラジカル発生剤と上述のパラジウム種との反応により、制御下での重合が行えるようになる。こうすると、単量体(場合によっては最初の単量体とは異なる単量体)の追加分を添加することによって、重合を継続させることが可能となる。この単量体が最初の単量体と異なる場合、しかも最初の単量体が消費されてからこの単量体を添加する場合には、ブロック共重合体を得られる。この単量体を最初の単量体と同時に添加する場合は、共重合がランダムに行われるため、ランダム共重合体を得られる。ブロック共重合体の調製に対しては、2種以上の触媒の混合物を使用することが考えられ、その際は異なる触媒(但し、本発明の範囲内で規定されたタイプの触媒であって、既に存在する触媒よりもこの触媒の方が活性が高くなるようにする必要がある)の存在下で単量体の第2の仕込分を添加する。このようにこの操作を繰り返すことによって、所望の新しいブロックを個々に調製することができる。

【0044】本発明によると、特に好適なラジカル発生剤はハロゲン含有化合物であり、このハロゲン含有化合物中の1つ又は複数のハロゲンに対して $\alpha$ 位にある炭素原子は求核的効果及び/又は求電子的効果によって活性化されている。中でも以下に示す化合物が好適である。ラジカル発生剤が単官能性である場合は、以下の化合物群からラジカル発生剤を選ぶことができる：

(a)式：



〔式中、Y=Cl、Br、I、F、又はH；及びZ=Cl又はBr〕で表される化合物。例えば、四塩化炭素、クロロホルム、四臭化炭素、及びプロモトリクロロメタンなど；

(b)式：



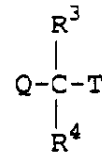
〔式中、R<sup>1</sup>はフェニル基、ベンジル基、ベンゾイル基、アルコキシカルボニル基、1-クロロ-1-エトキシカルボニルエチル基、R<sup>2</sup>CO基(但し、R<sup>2</sup>はC<sub>1</sub>~C<sub>14</sub>アルキル基又はアリール基)、アルキル基、メチル基、トリフルオロメチル基、又はニトロ基を表す〕で表される化合物。例えば、 $\alpha, \alpha, \alpha$ -トリクロロトル

エン、 $\alpha, \alpha, \alpha$ -トリクロロアセトフェノン、トリクロロ酢酸エチル、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロ-2-フェニルエタン、トリクロロメチルメシチレン、1, 1, 1-トリクロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタン、トリクロロニトロメタン、及び2-クロロ-2-トリクロロメチルプロピオン酸メチルなど；

(c)式：

【0045】

【化23】



【0046】〔式中、Qは、塩素原子若しくは臭素原子、又はアセテート基(-O-CO-CH<sub>3</sub>)若しくはトリフルオロアセテート基(-O-CO-CF<sub>3</sub>)若しくはトリフレート基(O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>)を表し；・R<sup>3</sup>は、水素原子、C<sub>1</sub>~C<sub>14</sub>アルキル基、若しくは芳香族基(例えば、ベンゼン型、アントラセン型、又はナフタレン型の基)、又は-CH<sub>2</sub>OH基を表し；Tは、-CO-O-R<sup>5</sup>基(但し、R<sup>5</sup>は水素又はアルキル基若しくは芳香族基を表す)、CN基、-CO-R<sup>6</sup>基(但し、R<sup>6</sup>はC<sub>1</sub>~C<sub>14</sub>アルキル基、フェニル基、又はイソシアネート基を表す)、ヒドロキシル基、ニトロ基、置換又は無置換アミノ基、C<sub>1</sub>~C<sub>14</sub>アルコキシ基、R<sup>7</sup>CO基(但し、R<sup>7</sup>はC<sub>1</sub>~C<sub>14</sub>アルキル基又はアリール基を表す)を表し；R<sup>4</sup>は、R<sup>3</sup>若しくはQの定義の一部を構成する基、又はヒドロキシル基、ニトロ基、置換若しくは無置換アミノ基、C<sub>1</sub>~C<sub>14</sub>アルコキシ基、アシル基、カルボン酸基、又はエステル基などの官能基を表す〕で表される化合物。例えば、2-ブロモプロピオン酸、2-ブロモブタン酸、2-ブロモヘキサン酸、ブロモアセトニトリル、2-ブロモアロピオニトリル、2-ブロモイソブチロフェノン、並びにクロロアセチルイソシアネート、2-ブロモ-2-ニトロ-1, 3-プロパンジオール、及び2-ブロモ-2-ニトロプロパンなど；

(d)  $\alpha$ 位がハロゲン化されたラクトン又はラクタム化合物。例えば、 $\alpha$ -ブロモ- $\alpha$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン又は $\alpha$ -ブロモ- $\gamma$ -バレロラクトン、ハロゲン化ラウリルラクタム又はハロゲン化カプロラクタムなど；

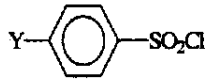
(e) N-ハロスクシンイミド(例えばN-ブロモスクシンイミドなど)及びN-ハロフタルイミド(例えばN-ブロモフタルイミドなど)；

(f) ハロゲン化(塩化及び臭化)アルキルスルホニル(但し、アルキル残基は特にC<sub>1</sub>~C<sub>14</sub>である)、並び

【0047】



【化24】

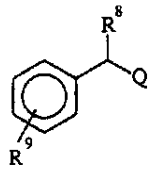


【0048】〔式中、Y=Me、Cl、OMe、又はNO<sub>2</sub>〕で表される化合物を含むハロゲン化アリーレンスルホンル；

(g) 式：

【0049】

【化25】



【0050】〔式中、R<sup>8</sup>は水素原子、C<sub>1</sub>~C<sub>14</sub>アルキル基、又はカルボン酸基、エステル基、ニトリル基、若しくはケトン基を表し；R<sup>9</sup>は水素原子、C<sub>1</sub>~C<sub>14</sub>アルキル基、ヒドロキシル基、アシル基、置換若しくは無置換アミン基、ニトロ基、C<sub>1</sub>~C<sub>14</sub>アルコキシ基、又はスルホネート(SO<sub>3</sub><sup>-</sup>Na<sup>+</sup>又はK<sup>+</sup>)基を表し；Qは上記の通りである〕で表される化合物；

(h) 式：

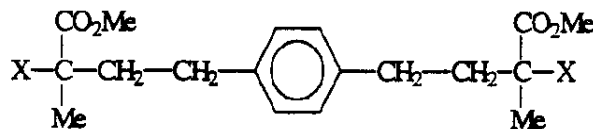
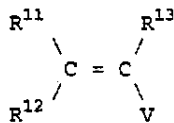
R<sup>10</sup>-CO-W

〔式中、R<sup>10</sup>はC<sub>1</sub>~C<sub>14</sub>アルキル基又はアリール基を表し；Wはハロゲン(好ましくはCl及びBr)、又はN<sub>3</sub>若しくはSCNなどの擬ハロゲン化物を表す〕で表される化合物；

(i) 式：

【0051】

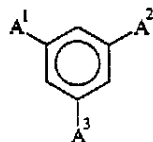
【化26】



【0057】で表される二官能性開始剤を挙げることにも可能である。多官能性ラジカル発生剤は、ベンゼン環によって、例えば、式：

【0058】

【化29】



【0052】〔式中、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、及びR<sup>13</sup>はそれぞれ独立にC<sub>1</sub>~C<sub>14</sub>アルキル基又はアリール基を表し；Vはハロゲン化物基(好ましくはCl又はBr)、又は同様にアセテート基、トリフルオロアセテート基、若しくはトリフレート基を表す〕で表される化合物；

(j) 式：

Ar-U

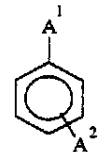
〔式中、ArはC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-などの芳香族基を表す。但し、NO<sub>2</sub>、NO<sub>3</sub>、若しくはSO<sub>3</sub>などの求電子性基、又はアルキル基若しくは-ONa基などの求核性基によって、メタ位、オルト位、又はパラ位が置換されていてもよい；Uはハロゲン(好ましくはCl又はBr)を表す〕で表される芳香族ハロゲン化物。

【0053】二官能性及びそれより大きい官能性を有するラジカル発生剤の使用も考えられる。二官能性ラジカル発生剤は、式：

A<sup>1</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-A<sup>2</sup>(但し、pは1~14の整数を表す)及び

【0054】

【化27】



【0055】で表されるような、メチレン単位の鎖によって、又はベンゼン環によって、上述の化合物群(c)~(j)に含まれる2つの単官能性ラジカル発生剤A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>を連結したのから構成することが可能である。例えば、式：

【0056】

【化28】

【0059】に対応するベンゼン環によって、上述の化合物群(c)~(j)に含まれる少なくとも3つの単官能性ラジカル発生剤A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、及びA<sup>3</sup>を互いに連結したのから構成することが可能である。その他の二官能性ラジカル発生剤としては、上述の化合物群(a)及び(b)に含まれるトリ又はテトラハロメタン及びトリクロロメチル化誘導体が挙げられるが、更に、これと同じトリ又はテトラハロメタンを多官能性ラジカル発生剤としても使用することもできる。

【0060】上述の化合物以外の二官能性ラジカル発生

剤を利用することもできる。特に、クロロ酢酸の無水物及びクロロジフルオロ酢酸の無水物などの無水酢酸類に属するラジカル発生剤、並びに過酸化物及びアゾ化合物などの従来のラジカル重合用のラジカル発生剤が利用できる。従来のラジカル発生剤の代表的な例としては、特に、過酸化ジベンゾイル及び2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルが挙げられる。

【0061】特に有利なラジカル発生剤としては、四塩化炭素、トリクロロ酢酸エチル、臭化イソ酪酸エチル、及び2-クロロ-2-トリクロロメチルプロピオン酸メチルが挙げられる。特に、乳化重合用としては、トリクロロ酢酸ナトリウム、トリクロロ酢酸カリウム、クロロジフルオロ酢酸ナトリウム、クロロジフルオロ酢酸カリウム、及びクロロ酢酸ナトリウムが利用可能である。

【0062】本発明による重合は、活性化剤の存在下で行うのが有利である。こうした活性化剤としては、ルイス塩基(OH、Et<sub>3</sub>N、CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>)又はルイス酸(例えば、Me-Al-(OAr)<sub>2</sub>(本明細書の実施例3を参照されたい)又はAl(OiPr)<sub>3</sub>などのアルミニウムアルコラート)のいずれかを使用できる。活性化剤の働きは、重合速度を増大させること(例えば、ルイス酸の場合では、成長するポリ(メタクリル酸メチル)鎖の最後のC=O結合上へルイス酸を配位させると重合速度が増大する)、又は重合の制御性を改良することである(例えば、塩基の添加によって制御する。塩基の働きは、パラジウムを0酸化状態に保つこと、又はパラジウムを0酸化状態のパラジウムへ還元することである)。

【0063】重合体鎖の長さは、(メタ)アクリル系又はビニル系の単量体(1種又は複数種)とラジカル発生剤とのモル比によって予め決まるので、この比を1~100, 000、有利な範囲としては50~2, 000とする。パラジウムとラジカル発生剤(1種又は複数種)とのモル比については、その値を0.01~100、有利な範囲としては0.05~20とするのが一般的である。パラジウム(II)塩と配位子とのモル比は、化合物(I)をin situで生成させる場合、0.05~20の間で変化させることが可能である。

【0064】重合又は共重合の温度は極めて重要な因子であり、これによって本発明の方法と現在知られている触媒系を使用する方法とが区別される。公知の触媒を使用する方法では、活性化剤が存在しない場合、約100℃未満の温度において触媒が不活性となる。例えば、50℃において活性化剤が存在しない場合には、CuCl/2, 2'-ビピリジン触媒では重合が起こらず、RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>触媒では数日間反応させても重合しない。大気圧下で温度を0℃まで低下させても合成中に活性を保持できるような触媒はほとんどないので、本発明では温和な反応条件が特徴であると考えられる。この利点は特に重要であり、重合又は共重合反応の立体制御

が温度の低下によって促進されるため、こうした場合には益々その重要性が増大する。その他に、バルク中(即ち、純粋な単量体(1種又は複数種)中)での反応条件と、溶液中、乳濁液中、又は懸濁液中での反応条件とは一般に同じである。いかなる反応方法を利用するにしても、温度及びすべてのモル比を同じにすることが可能である。純粋な単量体中で危険を伴わずに操作できることは、勿論、従来のラジカル重合に対する改良点である。停止反応が存在しないので、重合又は共重合反応中は常に活性中心の濃度が一定である。従って、従来のラジカル重合に見られた高熱かつ突然の発熱(即ち、トロムスドルフ(Trommsdorf)効果)は生じない。勿論、このことによって製造方法が著しい前進を遂げたことになる。なぜなら、こうした反応条件下で行われる重合又は共重合では、制御が全くできなくなるという危険性がもはや存在しないからである。一般に、本発明の重合又は共重合は、0℃~130℃、有利な範囲としては40℃~90℃の温度で、触媒の活性をまったく低下させることなく行われる。

【0065】本発明の開始系は水との相容性があるので、水性媒質中において、乳化剤の存在下又は不存在下で、重合又は共重合反応を行うことができる。従って、水性媒質中での重合は、懸濁液(水不溶性ラジカル発生剤)中、又は少なくとも1つの乳化剤を存在させた乳濁液(水溶性ラジカル発生剤)中のいずれか一方で行われる。乳化剤としてはアニオン界面活性剤〔例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、及びそれらの混合物など〕、又は非イオン界面活性剤〔例えば、グリコールエステル、ソルビタン及びポリエチレングリコールのエステル(例えば、ソルビタンポリエチレングリコールモノラウリン酸エステル、モノパルミチン酸エステル、モノオレイン酸エステル、及びステアリン酸エステルなど)、脂肪酸とポリエチレングリコールとのエステル(例えば、ポリエチレングリコールステアリン酸エステルなど)、及び脂肪アルコールとポリエチレングリコールとのエーテル(例えば、ポリエチレングリコールステアリルエーテル及びセチルエーテルなど)など〕が挙げられる。

【0066】本発明の重合又は共重合反応を溶液中で行う場合には、勿論、以下の溶剤群に属する有機溶剤又は有機溶剤混合物の存在下で反応を行うこともできる：  
芳香族(非極性非プロトン性)炭化水素：ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン；  
塩素化(極性非プロトン性)炭化水素：塩化メチレン、クロロベンゼン；  
環状(極性非プロトン性)エーテル：テトラヒドロフラン、ジオキサン；  
エステル(極性)：酢酸エチル、酢酸シクロヘキシル；  
ケトン(極性)：メチルエチルケトン、シクロヘキサノ

ン。  
パラジウム塩又は化合物(I)と相互作用しないか、又は相互作用しても非常に僅かであって妨害ラジカルが生じない場合には、塩素化溶剤を利用することができる。

【0067】重合又は共重合させる単量体がアクリル系単量体(メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、アクリロニトリル)及びビニル芳香族系単量体(例えば、スチレン型単量体など)の場合には、上述の有機溶剤は特に好適である。ある場合には、特にメタクリル酸n-ブチル及びスチレンを重合するときは、ヘキサシクロヘキサンを使用でき、酢酸ビニル及びアクリロニトリルを重合するときは、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、又はアセトンを使用できる。

【0068】一般的には、本発明の重合法及び共重合法は、単独重合法及びランダム共重合法と同じように実施される。ブロック共重合体(星形ブロック共重合体を含む)を調製するために、第1の単量体を重合した後、第1の単量体とは異なる単量体を添加する時点で、実験条件を変えることができる。例えば、温度を上昇又は下降させて、第2の仕込分を溶剤と共に添加するようにできる。マクロモノマー又は $\alpha$ 、 $\omega$ -官能化(テレケリック)重合体を調製するときも、これと同じタイプの実験条件の変化を考慮に入れることが可能である。

【0069】本発明の重合又は共重合開始系の存在下で重合及び共重合可能な単量体としては、(メタ)アクリル系単量体及びビニル系単量体(ビニル芳香族化合物、酢酸ビニルなどのビニルエステル、塩化ビニル)が挙げられる。本発明の開始系はまた、エチレン、ブテン、ヘキセン、及び1-オクテンなどのオレフィン系単量体(場合によってはフッ素化されていてもよい)の(共)重合に対しても好適である。更にまた、ブタジエン及びイソプレンなどの共役二重結合を含む単量体の(共)重合に対しても好適である。

【0070】本発明の範囲内にあるアクリル系単量体は、次の中から選ばれる単量体を意味するものとする：アクリル酸の第一級、第二級、又は第三級アルキルエステル(但し、アルキル基は1~18個の炭素原子を有し、例えば、少なくとも1つのハロゲン原子(例えばフッ素原子など)及び/又は少なくとも1つのヒドロキシル基で置換されていてもよい。特に次の例が挙げられる：アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ノニル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸イソデシル)、並びにアクリル酸フェニル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸アルキルチオアルキル又はアルコキシアルキル、アクリロニトリル、及びジアルキルアクリルアミド。

【0071】本発明の範囲内にあるメタクリル系単量体は、次の中から選ばれる単量体を意味するものとする：メタクリル酸アルキル(但し、アルキル基は1~18個の炭素原子を有し、例えば、少なくとも1つのハロゲン原子(例えばフッ素原子など)及び/又は少なくとも1つのヒドロキシル基で置換されていてもよい。次に例を挙げる：メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸2,2,2-トリフルオロエチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸sec-ブチル、メタクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸n-アミル、メタクリル酸i-アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸i-オクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、及びメタクリル酸ヒドロキシブチル)、並びにメタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ノルボルニル、メタクリロニトリル、及びジアルキルメタクリルアミド。

【0072】本発明の範囲内にあるビニル芳香族系単量体は、エチレン不飽和性を有する芳香族系単量体を意味するものとする。例えば、次の例が挙げられる：スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、4-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メトキシスチレン、2-ヒドロキシメチルスチレン、4-エチルスチレン、4-エトキシスチレン、3,4-ジメチルスチレン、2-クロロスチレン、3-クロロスチレン、4-クロロ-3-メチルスチレン、3-tert-ブチルスチレン、2,4-ジクロロスチレン、2,6-ジクロロスチレン、及び1-ビニルナフタレン。

【0073】本発明に従って、上で規定した金属錯体と重合用ラジカル発生剤とを適切に組み合わせることにより、従来のラジカル重合法では今まで合成することができなかった完全に規定かつ制御された単独重合体並びにブロック共重合体及びランダム共重合体、更にまた星形共重合体並びにマクロモノマー及び $\alpha$ 、 $\omega$ -官能化(テレケリック)重合体がうまく得られることを見出した。

【0074】従って、本発明はまた、上述の方法によって得られる、分子量が制御され、かつ多分散度が小さい重合体又は共重合体に関する。本発明の方法によって得られる(メタ)アクリル系及びビニル系単量体の重合体並びに共重合体は、分子量Mnが400~10,000,000g/モルで、分散度Mw/Mnは特に小さく、2未満、一般的には1.5未満、特に1.05~1.5である。これはラジカル重合における著しい進歩である。なぜなら、ごく最近までは、分子量分布、即ち多分散度Mw/Mnを1.5未満にすることなど、考えられなかったからである。更に、本発明の方法には顕著な構造選択性がある。即ち、本発明の方法によって、成長中の単量体単位の配向を巧みに制御できる。そのう

え、鎖の配列は優先的に頭-尾配向をとり、従来のラジカル重合の場合のような頭-頭配向はもはや存在しない。このため、こうして調製される重合体及び共重合体の熱安定性が向上する。停止反応が存在しないため、頭-頭鎖配列を生じる他のいかなる可能性もなくなる。

【0075】公知のラジカル及びイオン重合法並びに共重合法と比較して、本発明の方法には以下の利点がある：

優れた分子制御：小さい $M_w/M_n$ 。およそ $M_w/M_n = 1.1$ まで；理論値 $M_n$ と実験値 $M_n$ との、ラジカル発生剤に依存する良好な相関；ブロック共重合体（星形ブロック共重合体を含む）の調製が可能； $0^\circ\text{C} \sim 130^\circ\text{C}$ の温和な温度条件及び常圧；反応時間が反応混合物の濃度に依存する。実際に、単量体の濃度を低くすると、重合速度が遅くなる。濃厚な混合物（[単量体] $>6$ モル/l）では、重合が2時間以内に終了する。より希薄な混合物では、一般的には24時間反応させた後で重合を停止させる。

【0076】水性媒質との相容性がある（使用する触媒が水の存在下で劣化しないため）。乳化重合及び懸濁重合が可能；立体制御が可能。即ち、キラル触媒を使用することによってヘテロタクチック性、シンジオタクチック性、又はアイソタクチック性の制御が可能；重合体又は共重合体を得るための優れた合成制御。これらの分子量は $400 \sim 10,000,000$  g/molの範囲にある；停止反応（再結合及び不均化）が存在しないため、重合体及び共重合体の熱分解抵抗性が改良される。このことは特に熱重量分析によって示される。

【0077】通常の重合法では得難い新しい物質の調製。例えば、純ブロック共重合体、特定のランダム共重合体、及び枝分かれの多い重合体など。これらの重合体は、処方制御がなされた接着剤、耐衝撃添加剤、乳化剤、及び界面活性剤として使用できる。

【0078】

【実施例】本発明の方法に従って得られる重合体の調製に関する実施例を以下に示す。但し、これらに限定される訳ではない。

（実施例1）

メタクリル酸メチル（MMA）の重合  
224 mg ( $1.0 \times 10^{-3}$ モル)の酢酸パラジウム  
[Pd(OAc)<sub>2</sub>]及び1.048 g ( $4.0 \times 10$

Pd(OAc) <sub>2</sub>	224 mg ( $1.0 \times 10^{-3}$ モル)
PPh <sub>3</sub>	1.048 g ( $4.0 \times 10^{-3}$ モル)
H <sub>2</sub> O	3.4 ml
MMA	1.87 g
CCl <sub>4</sub>	15.4 mg ( $1.0 \times 10^{-4}$ モル)
重合時間	24時間
油浴温度	70°C
収率	84%
Mn(実験値)	23,000 g/mol (PMMA標準)

<sup>-3</sup>モル)のトリフェニルホスフィン（PPh<sub>3</sub>）（事前に無水エタノールから再結晶させたもの）を丸底フラスコへ秤取る。フラスコは窒素でガスシールする（減圧-窒素パージ）。窒素パージされたシリンジを用いて、3.4 mlのトルエンを添加する。トルエンは使用する前に脱気し、水素化カルシウムを用いて蒸留する。窒素パージされたシリンジを用いて、1.87 gのメタクリル酸メチル（MMA）を添加する。MMAは予め脱気し、水素化カルシウムを用いて蒸留しておく。MMAは暗所中-30°Cで保存する。15.4 mg ( $1.0 \times 10^{-4}$ モル)の四塩化炭素を1 mlのトルエンへ加えた溶液を、窒素パージされたシリンジを用いて添加する。温度70°Cの油浴中へフラスコを入れ、マグネチックスターラーで24時間攪拌する。次にフラスコを開けてトルエンを添加し、反応混合物を希釈する。この希釈物を濾過し、次に減圧下で再濃縮する。こうして得られた重合体溶液をメタノール又はヘプタンなどの非溶剤中へ注いで沈殿させる。濾過及び洗浄を行った後、減圧下60°Cにおいて一定重量となるまで重合体を乾燥させる。

【0079】得られたポリ（メタクリル酸メチル）（PMMA）の収率は76%である。

Mn(実験値) = 16,000 g/mol (PMMA標準)

Mn(理論値) = 11,900 g/mol

$M_w/M_n = 1.8$

後者の値は、次のようにして得られる。立体排除クロマトグラフィー（SEC）を行うと、溶液中におけるサイズ（流体力学的体積）に従って、PMMA高分子を分離できる。次に、これらをPMMA用の溶剤（THF移動相）を用いて溶離する。最も大きい分子が最初に流出し、最も小さい分子はカラム（固定相）の孔の中に長時間滞留するために最後に流出する。既知の絶対重量（別の方法で決定する）のPMMA又はポリスチレンも（標準として）注入し、検量線を作成できるようにする。この検量線を用いて重合体の相対分子量（Mn(実験値)）を決定するとともに、その重合体のサイズ及び重量分布又は多分散度（ $M_w/M_n$ ）を求める。

【0080】（実施例2）

MMA重合

手順は実施例1と同じであるが、トルエンの代わりに水を使用する。

Mn (理論値)	15,700 g/モル
Mw/Mn	1.4

(実施例3)

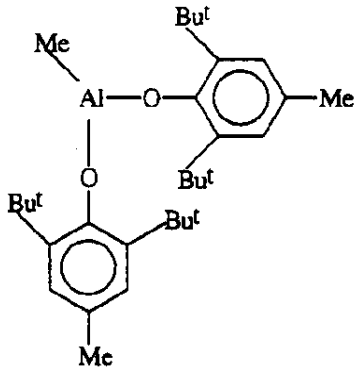
【0082】で表されるルイス酸を添加する。

MMA重合

手順は実施例1と同じであるが、MMAを反応混合物へ  
添加した後、窒素パージされたシリンジを用いて、式：

【0081】

【化30】



Pd(OAc) <sub>2</sub>	11.22 mg (5.0 × 10 <sup>-5</sup> モル)
PPh <sub>3</sub>	52.4 mg (2.0 × 10 <sup>-4</sup> モル)
トルエン	15.2 ml
MMA	1.87 g
ルイス酸	96.0 mg (2.0 × 10 <sup>-4</sup> モル)
CCl <sub>4</sub>	15.4 mg (1.0 × 10 <sup>-4</sup> モル)
重合時間	24時間
油浴温度	20℃
収率	38%
Mn (実験値)	23,700 g/モル (PMMA標準)
Mn (理論値)	7,100 g/モル
Mw/Mn	1.35
シンジオタクチックPMMA含有率	70%

(実施例4)

リフェニルホスフィンの代わりに錯体Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>  
を使用する。

MMA重合

手順は実施例1と同じであるが、酢酸パラジウム及びト

【0083】

Pd[PPh <sub>3</sub> ] <sub>4</sub>	1.155 g (1.0 × 10 <sup>-3</sup> モル)
トルエン	3.4 ml
MMA	1.87 g
CCl <sub>4</sub>	15.4 mg (1.0 × 10 <sup>-4</sup> モル)
重合時間	24時間
油浴温度	70℃
収率	60%
Mn (実験値)	30,000 g/モル (PMMA標準)
Mn (理論値)	11,200 g/モル
Mw/Mn	1.45

(実施例5~9) 実施例1に記載した実験条件の中で、  
MMAとCCl<sub>4</sub>とのモル比を変化させる。下記の表1  
には、関係式：

MMAの分子量  
から求めたMn(理論値)の関数としてMn(実験値)  
が示されている。

Mn(理論値) = [MMA] / [CCl<sub>4</sub>] × 転化率 ×

実施例	モル比	収率
-----	-----	----

【表1】

Mn(理論値)	Mn(実験値)
---------	---------

	[MMA]/[CCl <sub>4</sub> ]	(%)	(g/モル)	(g/モル)
5	180	64	11,500	16,000
6	487	94	45,800	68,000
7	974	78	76,000	66,000
8	1398	70	98,000	109,000
9	1950	61	119,000	117,000

Mn (実験値) が実質的に Mn (理論値) に対して直線的に変化することが分かる。

種々の重合時間を採用した。結果を表2に報告する。

【表2】

(実施例10) 実施例1に記載した実験条件において、

重合時間 (時間)	転化率 (%)	Mn (実験値) (g/モル)
0.5	44	11,000
1	55	16,000
2	68	18,000
263	77	25,000

Mn (実験値) の量が実質的に転化率に対して直線的に変化する。

87gのMMAを反応混合物へ再度添加する。24時間マグネチックスターラーで攪拌した後、実施例1の手順に従って重合体を沈殿させる。

(実施例11) 手順は実施例1と同じであるが、50°Cで反応を行うとともに、24時間重合を行った後で1.

【0084】

Pd(OAc) <sub>2</sub>	224mg (1.0×10 <sup>-3</sup> モル)
PPh <sub>3</sub>	1.048g (4.0×10 <sup>-3</sup> モル)
トルエン	8.4ml
MMA	1.87gを2回添加
CCl <sub>4</sub>	15.4mg (1.0×10 <sup>-4</sup> モル)
重合時間	24時間×2
油浴温度	50°C
収率	75%
繰返前 Mn (実験値)	34,500g/モル (PMMA標準)
Mw/Mn	1.4
収率	60%
繰返後 Mn (実験値)	48,600g/モル (PMMA標準)
Mw/Mn	1.8

新たに単量体を添加した後で分子量Mn (実験値) が増加したことが分かる。

間重合を行った後、酢酸パラジウムとトルフェニルホスフィンとの混合物をメタクリル酸n-ブチル (nBuMA) を含有するトルエン中へ懸濁させた懸濁液を添加する。

【0085】実施例11から、本発明の系を用いて開始されるMMAの重合はリビング重合であることが分かる。

【0086】

(実施例12) 手順は実施例11と同じであるが、3時

	第1ブロック: MMA重合	第2ブロック: MMA重合体とnBuMAとの共重合
Pd(OAc) <sub>2</sub>	224mg (1.0×10 <sup>-3</sup> モル)	224mg (1.0×10 <sup>-3</sup> モル)
PPh <sub>3</sub>	1.048g (4.0×10 <sup>-3</sup> モル)	1.048g (4.0×10 <sup>-3</sup> モル)
トルエン	1.2ml	1.0ml
MMA	1ml (0.936g)	
CCl <sub>4</sub>	15.4mg (1.0×10 <sup>-4</sup> モル)	
nBuMA		1ml

		( $6.3 \times 10^{-3}$ モル)
時間	3時間	24時間
油浴温度	50°C	50°C
転化率	69%	73%
M <sub>n</sub> (実験値)	19,200 g/モル	27,300 g/モル
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	1.5	1.7

この共重合体中のブロック配列の比は、<sup>1</sup>H NMR測定から65%PMMA/35%PNBuMAである。

【0087】(実施例13)

MMA重合

手順は実施例1と同じであるが、PPh<sub>3</sub>の代わりに

Pd(OAc) <sub>2</sub>	22.4 mg ( $1.0 \times 10^{-4}$ モル)
(S, S)-DIOP	99.7 mg ( $2.0 \times 10^{-4}$ モル)
トルエン	1.7 ml
MMA	0.749 g ( $7.48 \times 10^{-3}$ モル)
CCl <sub>4</sub>	1.54 mg ( $1.0 \times 10^{-5}$ モル)
重合時間	24時間
油浴温度	70°C
収率	71%
M <sub>n</sub> (実験値)	47,000 g/モル (PMMA標準)
M <sub>n</sub> (理論値)	53,100 g/モル
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	2.3

(実施例14)

MMA重合

手順は実施例1と同じであるが、PPh<sub>3</sub>の代わりに

(R)-(+) - 2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィ

Pd(OAc) <sub>2</sub>	22.4 mg ( $1.0 \times 10^{-4}$ モル)
(R)-BINAP	124.5 mg ( $2.0 \times 10^{-4}$ モル)
トルエン	1.7 ml
MMA	0.749 g ( $7.48 \times 10^{-3}$ モル)
CCl <sub>4</sub>	1.54 mg ( $1.0 \times 10^{-5}$ モル)
重合時間	24時間
油浴温度	70°C
収率	42%
M <sub>n</sub> (実験値)	26,400 g/モル (PMMA標準)
M <sub>n</sub> (理論値)	31,400 g/モル
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	2.2

(実施例15) 手順は実施例1と同じであるが、PPh<sub>3</sub>の代わりにトリス(4-メトキシフェニル)ホスフィ

ンを使用する。

【0088】

(4S, 5S) - (+) - O-イソプロピリデン-2, 3-ジヒドロキシ-1, 4-ビス(ジフェニルホスフィ

ノ)ブタン((S, S)-DIOP)を使用する。

【0089】

ノ)-1, 1'-ビナフチル((R)-BINAP)を使用する。

【0090】

Pd(OAc) <sub>2</sub>	56 mg ( $2.5 \times 10^{-4}$ モル)
P(pMeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	352 mg ( $1.0 \times 10^{-3}$ モル)
トルエン	1.95 ml
MMA	0.936 g ( $9.36 \times 10^{-3}$ モル)
CCl <sub>4</sub>	3.85 mg ( $2.5 \times 10^{-5}$ モル)
重合時間	24時間
油浴温度	70°C
収率	100%
M <sub>n</sub> (実験値)	36,700 g/モル (PMMA標準)
M <sub>n</sub> (理論値)	37,400 g/モル
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	1.8

## (実施例16)

MMA重合

手順は実施例1と同じであるが、 $CCl_4$ の代わりにC $Cl_3-CCl(Me)CO_2Me$ を使用する。

【0091】

Pd(OAc) <sub>2</sub>	224mg (1.0×10 <sup>-3</sup> モル)
PPh <sub>3</sub>	1.048g (4.0×10 <sup>-3</sup> モル)
トルエン	3.4ml
MMA	1.872g (18.72×10 <sup>-3</sup> モル)
$CCl_3-CCl(Me)CO_2Me$	23.99mg (1.0×10 <sup>-4</sup> モル)
重合時間	24時間
油浴温度	70℃
収率	100%
Mn(実験値)	20,400g/モル(PMMA標準)
Mn(理論値)	18,500g/モル
Mw/Mn	1.77

(実施例17) 手順は実施例2(水性媒質中の重合)と同じであるが、「Tween 80」の商品名でICI社から市販されている界面活性剤ソルビタンポリエチレ

ングリコールモノオレエートの存在下で重合を行う。

【0092】

Pd(OAc) <sub>2</sub>	224mg (1.0×10 <sup>-3</sup> モル)
PPh <sub>3</sub>	1.048g (4.0×10 <sup>-3</sup> モル)
水	6.3ml
Tween 80	189mg
MMA	1.872g (18.72×10 <sup>-3</sup> モル)
$CCl_4$	15.4mg (1.0×10 <sup>-4</sup> モル)
重合時間	24時間
油浴温度	70℃
収率	86%
Mn(実験値)	33,500g/モル(PMMA標準)
Mn(理論値)	16,100g/モル
Mw/Mn	1.54

## 【0093】

【発明の効果】本発明のラジカル重合法又は共重合法には、反応条件が温和であること(0~130℃)、水性媒質が利用できること、優れた立体選択性があること、停止反応が存在しないことなど多くの特徴があり、従来方法では得難いような分布の規定された単重合体、

ブロック共重合体、ランダム共重合体、テレケリック重合体、マクロモノマーなどが調製できる。こうして調製される高分子化合物は多分散度が小さく(Mw/Mnが2未満)、熱分解抵抗性を示すなど優れた性質があるため、接着剤、耐衝撃添加剤、界面活性剤などへ効果的に利用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 ロバート ジェローム  
ベルギー国 4180 テイルフルドソ  
ルビエール 6

(72)発明者 フィリップ ティシー  
ベルギー国 4121 ヌーヴィルアン  
コンドローズ アヴェニュー ドゥ  
ボアインペリアル ド ローニャック 85  
(72)発明者 ティエリー セニンガー  
フランス国 57700 ハイアンジュ シテ  
ィー ベル ヴ 152