

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年3月7日(07.03.2019)



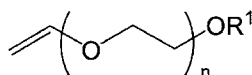
(10) 国際公開番号

WO 2019/044221 A1

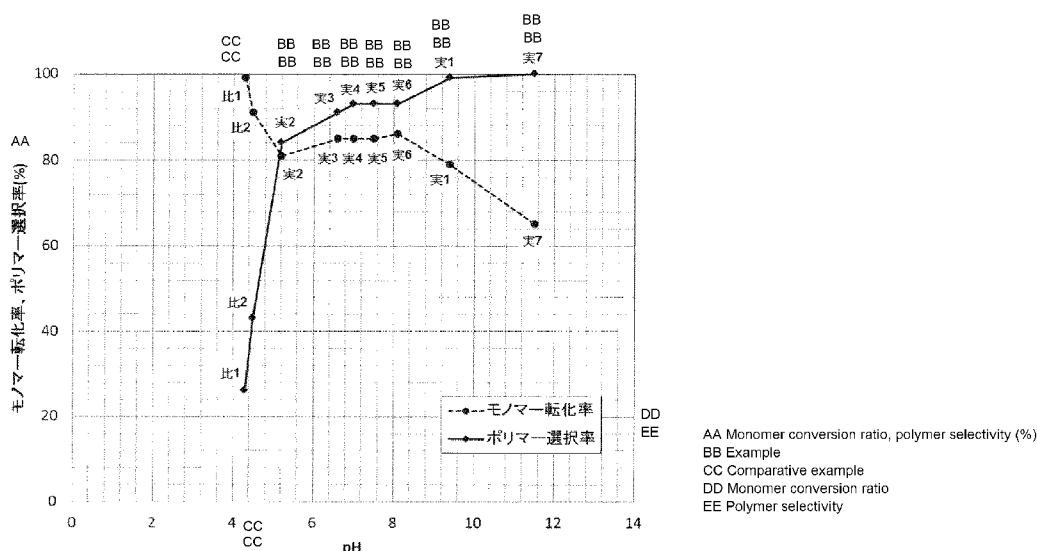
- (51) 国際特許分類:
C08F 16/26 (2006.01) C08F 2/38 (2006.01)
C08F 2/04 (2006.01) C08F 4/04 (2006.01)
C08F 2/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/026759
- (22) 国際出願日: 2018年7月17日(17.07.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2017-167740 2017年8月31日(31.08.2017) JP
- (71) 出願人: 丸善石油化学株式会社 (MARUZEN PETROCHEMICAL CO., LTD.)
- [JP/JP]; 〒1048502 東京都中央区入船二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 杉原 伸治 (SUGIHARA Shinji); 〒9108507 福井県福井市文京3丁目9番1号 国立大学法人福井大学内 Fukui (JP). 遠藤 雅大 (ENDO Masahiro); 〒2908503 千葉県市原市五井南海岸3番地 丸善石油化学株式会社 研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 永井 浩之, 外 (NAGAI Hiroshi et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1丁目6番6号 日本生命丸の内ビル 協和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING OXYETHYLENE CHAIN-CONTAINING VINYL ETHER POLYMER BY RADICAL POLYMERIZATION

(54) 発明の名称: ラジカル重合によるオキシエチレン鎖含有ビニルエーテルポリマーの製造方法



(1)



(57) Abstract: [Problem] To provide a stable and efficient method for producing an oxyethylene chain-containing vinyl ether polymer where decomposition of monomers and formation of polyacetal can be suppressed. [Solution] This method for producing an oxyethylene chain-containing vinyl ether polymer includes a step of polymerizing a vinyl ether represented by formula (1) (where R¹ is an alkyl group having 1 to 3 carbon atoms and n is an integer of 1 to 10) at pH 5 or more, in the presence of water as a polymerization solvent, a basic compound as an additive,

[続葉有]

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

and an organic azo-based compound as a radical polymerization initiator.

(57) 要約: [課題] モノマーの分解やポリアセタールの生成を抑制できる、安定的かつ効率的なオキシエチレン鎖含有ビニルエーテルポリマーの製造方法の提供。 [解決手段] 本発明のオキシエチレン鎖含有ビニルエーテルポリマーの製造方法は、下記式(1): (式中、 R^1 は、炭素数1~3のアルキル基を示し、 n は1~10の整数である。)で示されるビニルエーテルを、重合溶媒として水、添加剤として塩基性化合物、およびラジカル重合開始剤として有機アゾ系化合物の存在下、pH5以上で重合させる工程を含んでなる。

明 細 書

発明の名称：

ラジカル重合によるオキシエチレン鎖含有ビニルエーテルポリマーの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ラジカル重合によるオキシエチレン鎖含有ビニルエーテルポリマーの製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] オキシエチレン鎖含有ビニルエーテルポリマーは接着剤、塗料、潤滑剤の配合成分として用いられる。また、熱刺激応答性や生体適合性といった特徴を有し、その特徴を利用した分散剤、金属回収樹脂、抗血栓性材料などに応用可能である。

[0003] ビニルエーテルは一般的に電子供与性の置換基を有するため、カチオン重合によってビニルエーテルポリマーを得られることが知られている。しかしながら、カチオン重合は通常0℃以下の低温下で行われるため、工業的スケールでは重合時の反応熱により温度制御が容易ではない。更に、カチオン重合で用いられる開始剤は水で失活するため、無水状態かつ不活性ガス中で反応させる必要がある。したがって、ビニルエーテルポリマーを、カチオン重合により工業的に安価かつ効率的に製造することは困難である。

[0004] 従来、ビニルエーテルモノマーはラジカル重合性が低く、ラジカル重合によってビニルエーテルポリマーを得ることは困難であった。しかし、近年の研究により、反応条件を適切に設定することで、特定のビニルエーテルモノマーではラジカル重合が進行し、ビニルエーテルポリマーを得られることが知られている（特許文献1、2）。

[0005] 例えば、特許文献1には、バルク重合または水溶媒中で、開始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）を用い、2-ヒドロキシエチルビニルエーテルや4-ヒドロキシブチルビニルエーテルなどのヒドロ

キシ基含有ビニルエーテルポリマーを得る方法が開示されている。しかし、A I B Nを用いた重合はモノマー転化率が低く、効率的に重合を行うことができなかった。

[0006] また、特許文献1にはアルコール溶媒中で、開始剤として2, 2'-アゾビスイソ酪酸メチル(MA I B)などの非ニトリルアゾ系開始剤を用いた条件で重合を行うことにより、ヒドロキシ基含有ビニルエーテルのモノマー転化率を向上させた例も開示されている。ただし、この条件では、アルコール系溶媒と非ニトリルアゾ系開始剤を用いた場合であっても、溶媒として用いるアルコールの種類によってはポリアセタールが生成し、目的とするヒドロキシ基含有ビニルエーテルポリマーの収率が著しく低下することが確認されている。

[0007] 特許文献2には、特許文献1で開示された条件を改良し、ヒドロキシ基含有ビニルエーテルについて、水溶媒中で、開始剤としてMA I Bを用いることにより、高転化率でビニルエーテルの単独ポリマーを得られる重合例が開示されている。

[0008] 一方、オキシエチレン鎖含有ビニルエーテルに関しては、特許文献1にヒドロキシ基含有ビニルエーテルとの共重合例が記載されているが、単独重合については条件が確立されていない。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特許第5936184号公報

特許文献2：特開2017-014438号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 特許文献2に開示されている条件下でオキシエチレン鎖含有ビニルエーテルの単独重合を行った場合、オキシエチレン鎖含有ビニルエーテルモノマーの分解が発生し、ポリマーの収率が著しく低下することが確認され、オキシ

エチレン鎖含有ビニルエーテルモノマーの効率的な重合を行うことができなかった。

[0011] 本発明は、上記現状を鑑みてなされたものであり、オキシエチレン鎖含有ビニルエーテルポリマーの製造方法において、モノマーの分解やポリアセタールの生成を抑制し、安定的かつ効率的な当該ポリマーの製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

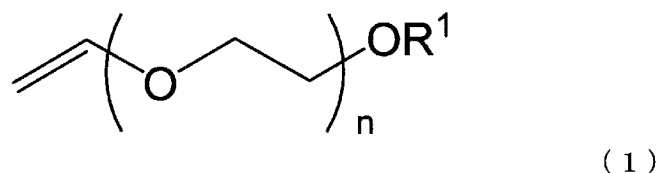
[0012] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定の重合条件下でオキシエチレン鎖含有ビニルエーテルをラジカル重合させることにより、モノマーの分解やポリアセタールの生成を抑制することができ、更に高いモノマー転化率およびポリマー選択率でオキシエチレン鎖含有ビニルエーテルポリマーが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0013] すなわち、本発明は、以下の<1>～<7>を提供するものである。

<1>オキシエチレン鎖含有ビニルエーテルポリマーの製造方法であって、

下記式（1）：

[化1]



（式中、 R^1 は、炭素数1～3のアルキル基を示し、 n は1～10の整数である。）

で示されるビニルエーテルを、重合溶媒として水、添加剤として塩基性化合物、およびラジカル重合開始剤として有機アゾ系化合物の存在下、pH5以上で重合させる工程を含んでなる、製造方法。

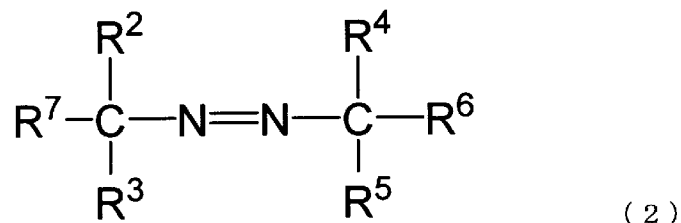
<2>前記塩基性化合物の使用量が、前記ビニルエーテルに対して、0.

0.1～0.5 mol %である、＜1＞に記載の製造方法。

＜3＞前記塩基性化合物がアルカリ金属水酸化物またはアミン化合物である、＜1＞または＜2＞に記載の製造方法。

＜4＞前記有機アゾ系化合物が、下記式（2）：

[化2]



（式中、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^5$ は、それぞれ独立して水素原子またはアルキル基を示し、 R^6 および R^7 は、それぞれ独立してニトリル基、置換基を有していてもよいアルコキシ部分を有するエステル基、または置換基を有していてもよいアルキルアミノ部分を有するアミド基を示す。）

で示される化合物である、＜1＞～＜3＞のいずれかに記載の製造方法。

＜5＞前記有機アゾ系化合物がアゾエステル化合物である、＜1＞～＜4＞のいずれかに記載の製造方法。

＜6＞前記ビニルエーテルポリマーの重合平均分子量が3000～50000の範囲内である、＜1＞～＜5＞のいずれかに記載の製造方法。

＜7＞ポリマー選択率が70%以上である、＜1＞～＜6＞のいずれかに記載の製造方法。

発明の効果

[0014] 本発明のオキシエチレン鎖含有ビニルエーテルポリマーの製造方法によれば、特定の重合条件下でオキシエチレン鎖含有ビニルエーテルをラジカル重合させることにより、モノマーの分解やポリアセタールの生成を抑制することができ、更に高いモノマー転化率およびポリマー選択率で当該ポリマーが得られる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]実施例1～7、比較例1～2における、モノマー（MOVE）転化率とポリマー（PMOVE）選択率を示す図である。

発明を実施するための形態

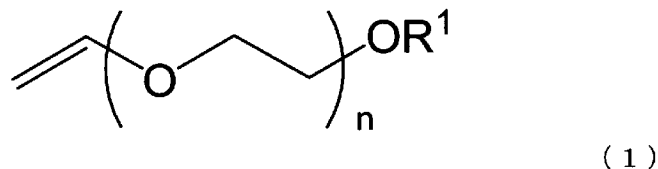
[0016] <オキシエチレン鎖含有ビニルエーテルポリマーの製造方法>

本発明のオキシエチレン鎖含有ビニルエーテルポリマーの製造方法は、特定の条件下でオキシエチレン鎖含有ビニルエーテルをラジカル重合する工程を含むことを特徴とする。以下、当該ラジカル重合工程について、詳細に説明する。

[0017] <モノマー成分>

本発明に用いられるオキシエチレン鎖含有ビニルエーテルは、下記式（1）で表される。

[化3]



（式中、 R^1 は、炭素数1～3のアルキル基を示し、 n は1～10の整数である。）

[0018] 式（1）において、 R^1 で示されるアルキル基の炭素数は、1～3であり、好ましくは1または2である。アルキル基は、直鎖状でも分岐状でもよく、具体的には、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。これらの中でも、アルキル基としては、メチル基、エチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

[0019] 式（1）において、 n は1～10の整数であり、1～6の整数が好ましく、1～4の整数がより好ましく、1～3の整数が特に好ましい。

[0020] 式（1）で表されるビニルエーテルモノマーとしては、例えば、2-メトキシエチルビニルエーテル、2-エトキシエチルビニルエーテル、2-（2-メトキシエトキシ）エチルビニルエーテル、2-（2-エトキシエトキシ）

）エチルビニルエーテル、2－（2－（2－エトキシエトキシ）エトキシ）エチルビニルエーテル、2－（2－（2－（2－メトキシエトキシ）エトキシ）エトキシ）エチルビニルエーテル、2－（2－（2－（2－エトキシエトキシ）エトキシ）エトキシ）エチルビニルエーテル等が挙げられる。

[0021] ＜重合溶媒＞

本発明においては、重合溶媒として水を用いることを必須とする。また、重合溶媒として、本発明の効果を損なわない範囲で水溶性有機溶媒を併用してもよい。ここで、水溶性とは、25℃における水への溶解度（水100gに対する溶質の量）が、1g以上であることを意味する。

[0022] 水の使用量は、特に限定されないが、オキシエチレン鎖含有ビニルエーテル100質量部に対して、5～2000質量部であり、好ましくは10～1000質量部である。また、重合溶媒全量に対する水の量は、10質量%以上100質量%以下であり、好ましくは20質量%以上であり、より好ましくは50質量%以上である。

[0023] 上記の水溶性有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどの1価アルコール系溶媒；エチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールなどの多価アルコール系溶媒；セロソルブ、メチルセロソルブ、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのエーテルアルコール類；N，N－ジメチルホルムアミド、N－メチルピロリドンなどのアミド類；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；およびテトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテルなどが挙げられ、これらのうち1種を単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0024] ＜添加剤＞

本発明では、重合時のpHを5以上とするため、添加剤として塩基性化合物を添加することを必須とする。重合時のpHは、5以上14以下であることが好ましく、6以上12以下であることがより好ましい。重合時のpHが5未満（酸性～弱酸性程度）であった場合は、反応系中の水素イオンによっ

て、オキシエチレン鎖含有ビニルエーテルが加水分解反応を起こし、アルコールとアルデヒドに分解することにより、ポリマーの収率が著しく低下するため、塩基性化合物の添加が必要となる。

[0025] また、塩基性化合物のカチオン種として、ビニルエーテルと相互作用可能なサイズの小さいカチオン種が存在することにより、カチオン種がビニルエーテルモノマーの酸素原子から電子を引き付け、ビニル基のラジカル重合性を向上させると考えられる。このことから、本発明の重合条件下では、ラジカル重合性の低いオキシエチレン鎖含有ビニルエーテルにおいても、ラジカル重合が進行するものと考えられる。

[0026] 塩基性化合物の使用量は、特に限定されないが、オキシエチレン鎖含有ビニルエーテル 1 mol に対して、0.01～0.5 mol % であり、好ましくは 0.05～0.2 mol % である。

[0027] ビニルエーテルの加水分解抑制とラジカル重合性向上の効果を併せ持つ塩基性化合物として、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物やアンモニア、トリエチルアミンなどのアミン化合物などが挙げられる。本発明においては、これらのうち 1 種を単独で用いても 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

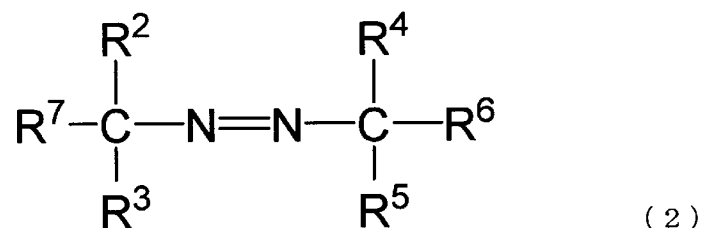
[0028] <ラジカル重合開始剤>

本発明において、ラジカル重合開始剤は有機アゾ系化合物であれば、従来公知のものを用いることができる。

[0029] ラジカル重合開始剤の使用量は、オキシエチレン鎖含有ビニルエーテル 1 mol に対して、好ましくは 0.1～50 mol % であり、より好ましくは 0.2～20 mol % であり、更に好ましくは 1～10 mol % である。

[0030] 本発明において、有機アゾ系化合物は、下記式 (2) :

[化4]



(式中、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^5$ は、それぞれ独立して水素原子またはアルキル基を示し、 R^6 および R^7 は、それぞれ独立してニトリル基、置換基を有していてもよいアルコキシ部分を有するエステル基、または置換基を有していてもよいアルキルアミノ部分を有するアミド基を示す。)

で示される化合物を用いてもよい。

[0031] 上記の有機アゾ系化合物としては、例えば2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)等のアゾニトリル化合物；2, 2'-アゾビスイソ酪酸メチル等のアゾエステル化合物；2, 2'-アゾビス[2-(3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシルエチル]-プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス[N-(2-プロペニル)-2-メチルプロピオンアミド]等のアゾアミド化合物；2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)などを挙げることができる。これらの中でも、ポリアセタール化抑制の観点から、アゾエステル化合物を用いることが好ましい。

[0032] <オキシエチレン鎖含有ビニルエーテルポリマー>

本発明において、オキシエチレン鎖含有ビニルエーテルポリマーの重量平均分子量(Mw)および分子量分布(Mw/Mn)は、その用途に応じて適

宜設定され得るものであり、特に限定されない。例えば、重量平均分子量（ M_w ）は、高分子性を発現させる観点から、好ましくは3000～50000の範囲内であり、より好ましくは4000～30000の範囲内である。また、分子量分布（ M_w/M_n ）は、ポリマーの性質を均一化する観点から、好ましくは1.5超2.0未満であり、より好ましくは1.55以上1.90以下である。

なお、本明細書中、重量平均分子量（ M_w ）および分子量分布（ M_w/M_n ）は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）による測定値であり、後述する測定条件にて測定することができる。

[0033] 本発明において、モノマー転化率は、特に限定されないが、好ましくは40%以上であり、より好ましくは50%以上であり、さらに好ましくは60%以上である。

本発明において、ポリマー選択率は、特に限定されないが、好ましくは70%以上であり、より好ましくは80%以上であり、さらに好ましくは90%以上である。

ここで、「モノマー転化率」とは、重合開始前のモノマー全量に対する重合中（または重合後）のモノマーの消費率を、後述する測定条件でガスクロマトグラフィー（GC）により測定したモノマーのピーク面積から算出したものである（したがって、転化率に関しては、モノマーのポリマー化とモノマー分解の区別はつけていない）。

また、「ポリマー選択率」とは、消費されたモノマーに対するポリマーの生成率を表し、GCにおけるアルコール（モノマー分解物）のピーク面積からモノマーの分解率を算出し、 $[\text{ポリマー選択率}(\%)] = [100(\%)] - [\text{モノマー分解率}(\%)]$ として導出したものである。

[0034] <重合工程>

本発明による製造方法において、重合工程の反応温度（重合温度）は重合開始剤の種類に応じて適宜選択すればよく、段階的に温度を変えて反応（重合）させてもよい。一般的には50～100℃の範囲が好ましく、60～9

0℃が特に好ましい。

[0035] 重合工程の反応時間は、試薬の種類、量、反応温度によって異なるが、好ましくは2～90時間であり、より好ましくは2～50時間であり、更に好ましくは3～30時間である。

[0036] 重合方法は特に制限されないが、例えば、あらかじめ反応器にモノマー、重合溶媒、添加剤、重合開始剤を仕込んでおき、昇温することによって重合を開始させることができる。また、加熱したモノマーまたはモノマー溶液に、重合開始剤を添加して重合を開始してもよい。重合開始剤の添加は逐次添加でも一括添加でもよい。また、これらを組み合わせて、あらかじめ重合開始剤の一部を反応器に仕込んでおき、その後残部を反応系に逐次添加してもよい。逐次添加の場合、操作は煩雑になるが重合反応を制御しやすい。ただし、モノマーに添加剤を加える前に溶媒と混合させた場合、モノマーの加水分解が進行するため、添加剤はあらかじめモノマーと混合しておくことが好ましい。

[0037] 反応終了後、得られたオキシエチレン鎖含有ビニルエーテルポリマーは、公知の操作、処理方法により処理し、単離することができる。

実施例

[0038] 以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例における測定は、次の測定方法に従った。

[0039] pHはメトラートレド（株）製Seven2Goを使用し、重合開始前の仕込液に電極を浸すことで測定した。

[0040] 重合反応におけるモノマー転化率、ポリマー選択率の算出はガスクロマトグラフィー（GC）を用いて行った。

<条件>

カラム：DB-1（アジレントテクノロジー（株）製）

昇温プログラム：50℃5分保持→10℃／分で昇温→250℃5分保持

キャリアガス：窒素

カラム流速：0.95 ml / 分

[0041] ホモポリマーおよび共重合体の重量平均分子量 (M_w) および分子量分布 (M_w/M_n) の分析は、ゲルパーミネーションクロマトグラフィー (GPC) を用いて行った。

<条件>

カラム：Shodex GPC LF804×3 (昭和電工 (株) 製)

溶媒：テトラヒドロフラン

測定温度：40℃

流速：1.0 ml / 分

検量線：標準ポリスチレンスタンダード

[0042] 実施例1：ポリ(2-メトキシエチルビニルエーテル)の製造(水酸化リチウム添加0.10 mol %)

フラスコへ攪拌子と2-メトキシエチルビニルエーテル(以下、「MOVE」と記載する)50g(490 mmol)と2,2'-アゾビスイソ酪酸メチル(和光純薬工業(株)製「V-601」、以下、「MAB」と記載する)5.6g(24.5 mmol、モノマーに対して5 mol %)、イオン交換水44.4g、水酸化リチウム0.012g(0.50 mmol、モノマーに対して0.10 mol %)を加えて栓をした。この仕込液のpHは9.4であった。MABが溶解するまで攪拌を行い、70℃に予熱しておいたウォーターバスにフラスコをつけ、7時間攪拌しながら加熱し、重合した。重合終了後、氷浴でフラスコを冷却して重合を停止し、ポリ(2-メトキシエチルビニルエーテル)(以下、「PMOVE」と記載する)の水溶液を得た。MOVEの転化率は79%、うちポリマーに転化した割合(以下、「ポリマー選択率」と記載する)は99%であり、PMOVEの M_w は7710、 M_w/M_n は1.59であった。

[0043] 実施例2：ポリ(2-メトキシエチルビニルエーテル)の製造(水酸化リチウム添加0.05 mol %)

水酸化リチウムの添加量を0.0060g (0.25mmol、モノマーに対して0.05mol%)にした以外は実施例1と同様にしてPMOVEを合成した。仕込液のpHは5.2であった。MOVEの転化率は81%、ポリマー選択率は84%であり、PMOVEのMwは5000、Mw/Mnは1.56であった。

[0044] 実施例3：ポリ（2-メトキシエチルビニルエーテル）の製造（水酸化リチウム添加0.06mol%）

水酸化リチウムの添加量を0.0072g (0.30mmol、モノマーに対して0.06mol%)にした以外は実施例1と同様にしてPMOVEを合成した。仕込液のpHは6.6であった。MOVEの転化率は85%、ポリマー選択率は91%であり、PMOVEのMwは5220、Mw/Mnは1.68であった。

[0045] 実施例4：ポリ（2-メトキシエチルビニルエーテル）の製造（水酸化リチウム添加0.07mol%）

水酸化リチウムの添加量を0.0084g (0.35mmol、モノマーに対して0.07mol%)にした以外は実施例1と同様にしてPMOVEを合成した。仕込液のpHは7.0であった。MOVEの転化率は85%、ポリマー選択率は93%であり、PMOVEのMwは4910、Mw/Mnは1.67であった。

[0046] 実施例5：ポリ（2-メトキシエチルビニルエーテル）の製造（水酸化リチウム添加0.08mol%）

水酸化リチウムの添加量を0.0096g (0.40mmol、モノマーに対して0.08mol%)にした以外は実施例1と同様にしてPMOVEを合成した。仕込液のpHは7.5であった。MOVEの転化率は85%、ポリマー選択率は93%であり、PMOVEのMwは5240、Mw/Mnは1.73であった。

[0047] 実施例6：ポリ（2-メトキシエチルビニルエーテル）の製造（水酸化リチウム添加0.09mol%）

水酸化リチウムの添加量を0.0108 g (0.45 mmol、モノマーに対して0.09 mol%)にした以外は実施例1と同様にしてPMOVEを合成した。仕込液のpHは8.1であった。MOVEの転化率は86%、ポリマー選択率は93%であり、PMOVEのMwは5390、Mw/Mnは1.70であった。

[0048] 実施例7：ポリ（2-メトキシエチルビニルエーテル）の製造（水酸化リチウム添加0.20 mol%）

水酸化リチウムの添加量を0.024 g (1.0 mmol、モノマーに対して0.20 mol%)にした以外は実施例1と同様にしてPMOVEを合成した。仕込液のpHは11.5であった。MOVEの転化率は65%、ポリマー選択率は100%であり、PMOVEのMwは7670、Mw/Mnは1.72であった。

[0049] 比較例1：ポリ（2-メトキシエチルビニルエーテル）の製造（添加剤無し）

添加剤を加えなかったこと以外は実施例1と同様にしてPMOVEを合成した。仕込液のpHは4.3であった。MOVEの転化率は99%、ポリマー選択率は26%であり、PMOVEのMwは3070、Mw/Mnは1.41であった。

[0050] 比較例2：ポリ（2-メトキシエチルビニルエーテル）の製造（水酸化リチウム添加0.01 mol%）

水酸化リチウムの添加量を0.0012 g (0.050 mmol、モノマーに対して0.01 mol%)にした以外は実施例1と同様にしてPMOVEを合成した。仕込液のpHは4.5であった。MOVEの転化率は91%、ポリマー選択率は43%であり、PMOVEのMwは2900、Mw/Mnは1.33であった。

[0051] 実施例1～7、比較例1～2における、モノマー転化率とポリマー選択率を図1に示す。

[0052] 実施例1～7、比較例1～2の結果から、オキシエチレン鎖含有ビニルエー

テルの重合において、塩基性化合物を添加し、重合開始前の仕込液のpHを5以上とした場合にモノマーの分解が抑制され、ポリマー選択率が大幅に向上することが確認された。

[0053] 実施例8：ポリ（2-メトキシエチルビニルエーテル）の製造（水酸化リチウム添加0.20mol%、MAlB1mol%）

水酸化リチウムの添加量を0.024g（1.0mmol、モノマーに対して0.20mol%）、MAlBを1.1g（4.9mmol、モノマーに対して1mol%）にした以外は実施例1と同様にしてPMOVEを合成した。仕込液のpHは11.3であった。MOVEの転化率は43%、ポリマー選択率は100%であり、PMOVEのMwは13770、Mw/Mnは1.53であった。

[0054] 実施例8の結果から、開始剤の使用量を減らすことで、ポリマーの分子量が増大することを確認した。

[0055] 実施例9：ポリ（2-メトキシエチルビニルエーテル）の製造（水酸化リチウム添加0.20mol%、MAlB0.2mol%、重合時間変更）

水酸化リチウムの添加量を0.024g（1.0mmol、モノマーに対して0.20mol%）、MAlBを0.22g（1.0mmol、モノマーに対して0.2mol%）にした以外は実施例1と同様にしてPMOVEを合成した。ここで、重合時間を7時間、24時間、87時間の3種類実施した。仕込液のpHは11.5であった。MOVEの転化率はそれぞれ10%（7時間）、30%（24時間）、86%（87時間）であり、ポリマー選択率はいずれも100%であった。各PMOVEのMwは18560（7時間）、21200（24時間）、20000（87時間）であり、Mw/Mnは1.60（7時間）、1.70（24時間）、1.67（87時間）であった。

[0056] 実施例9の結果から、開始剤の使用量をより減らすことで、ポリマーの分子量をさらに増大させることができ、その際、重合時間を長くすることで、重合率を高めることが可能であることを確認した。

[0057] 実施例 10：ポリ（2-メトキシエチルビニルエーテル）の製造（水酸化ナトリウム添加0.10mol%）

添加剤を水酸化ナトリウム0.020g（0.50mmol、モノマーに対して0.10mol%）にした以外は実施例1と同様にしてPMOVEを合成した。仕込液のpHは9.6であった。MOVEの転化率は76%、ポリマー選択率は99%であり、PMOVEのMwは7560、Mw/Mnは1.60であった。

[0058] 実施例 11：ポリ（2-メトキシエチルビニルエーテル）の製造（アンモニア添加0.10mol%）

添加剤を25%アンモニア水0.033g（アンモニア含有量0.50mmol、モノマーに対して0.10mol%）にした以外は実施例1と同様にしてPMOVEを合成した。仕込液のpHは9.4であった。MOVEの転化率は88%、ポリマー選択率は83%であり、PMOVEのMwは4480、Mw/Mnは1.58であった。

[0059] 実施例 12：ポリ（2-メトキシエチルビニルエーテル）の製造（トリエチルアミン添加0.10mol%）

添加剤をトリエチルアミン0.050g（0.50mmol、モノマーに対して0.10mol%）にした以外は実施例1と同様にしてPMOVEを合成した。仕込液のpHは9.4であった。MOVEの転化率は85%、ポリマー選択率は85%であり、PMOVEのMwは4460、Mw/Mnは1.69であった。

[0060] 比較例 3：ポリ（2-メトキシエチルビニルエーテル）の製造（塩化リチウム添加0.10mol%）

添加剤を塩化リチウム0.021g（0.50mmol、モノマーに対して0.10mol%）にした以外は実施例1と同様にしてPMOVEを合成した。仕込液のpHは4.4であった。MOVEの転化率は99%、ポリマー選択率は24%であり、PMOVEのMwは2860、Mw/Mnは1.40であった。

[0061] 比較例 4 : ポリ (2-メトキシエチルビニルエーテル) の製造 (臭化リチウム添加 0.10 mol %)

添加剤を臭化リチウム 0.043 g (0.50 mmol、モノマーに対して 0.10 mol %) にした以外は実施例 1 と同様にして PMOVE を合成した。仕込液の pH は 4.2 であった。MOVE の転化率は 99%、ポリマー選択率は 23% であり、PMOVE の Mw は 2840、Mw/Mn は 1.37 であった。

[0062] 比較例 5 : ポリ (2-メトキシエチルビニルエーテル) の製造 (ヨウ化リチウム添加 0.10 mol %)

添加剤をヨウ化リチウム 0.066 g (0.50 mmol、モノマーに対して 0.10 mol %) にした以外は実施例 1 と同様にして PMOVE を合成した。仕込液の pH は 4.3 であった。MOVE の転化率は 99%、ポリマー選択率は 21% であり、PMOVE の Mw は 2810、Mw/Mn は 1.37 であった。

[0063] 比較例 6 : ポリ (2-メトキシエチルビニルエーテル) の製造 (硫酸リチウム添加 0.05 mol %)

添加剤を硫酸リチウム 0.028 g (0.25 mmol、モノマーに対して 0.05 mol %) にした以外は実施例 1 と同様にして PMOVE を合成した。仕込液の pH は 4.4 であった。MOVE の転化率は 99%、ポリマー選択率は 22% であり、PMOVE の Mw は 2650、Mw/Mn は 1.31 であった。

[0064] 比較例 7 : ポリ (2-メトキシエチルビニルエーテル) の製造 (塩化ナトリウム添加 0.10 mol %)

添加剤を塩化ナトリウム 0.029 g (0.50 mmol、モノマーに対して 0.10 mol %) にした以外は実施例 1 と同様にして PMOVE を合成した。仕込液の pH は 4.4 であった。MOVE の転化率は 99%、ポリマー選択率は 25% であり、PMOVE の Mw は 2150、Mw/Mn は 1.42 であった。

[0065] 実施例10～12、比較例3～7の結果から、添加剤は水中で塩基となる塩基性化合物でなければ、オキシエチレン鎖含有ビニルエーテルモノマーの分解抑制効果を発現しないことが確認された。

[0066] 実施例13：ポリトリエチレングリコールモノメチルビニルエーテルの製造
(水酸化リチウム添加0.10mol%)

フラスコへ攪拌子とトリエチレングリコールモノメチルビニルエーテル（以下、「TEGMVE」と記載する）50g（263mmol）とMAIB 3.0g（13mmol、モノマーに対して5mol%）、イオン交換水46.9g、水酸化リチウム0.0063g（0.26mmol、モノマーに対して0.10mol%）を加えて栓をした。仕込液のpHは9.4であった。MAIBが溶解するまで攪拌を行い、70℃に予熱しておいたウォーターバスにフラスコをつけ、7時間攪拌しながら加熱し、重合した。重合終了後、氷浴でフラスコを冷却して重合を停止し、ポリトリエチレングリコールモノメチルビニルエーテル（以下、「PTEGMVE」と記載する）の水溶液を得た。TEGMVEの転化率は89%、ポリマー選択率は90%であり、PTEGMVEのMwは6650、Mw/Mnは1.55であった。

[0067] 実施例14：ポリトリエチレングリコールモノメチルビニルエーテルの製造
(水酸化ナトリウム添加0.10mol%)

添加剤を水酸化ナトリウム0.011g（0.26mmol、モノマーに対して0.10mol%）にした以外は実施例13と同様にしてPTEGMVEを合成した。仕込液のpHは9.4であった。TEGMVEの転化率は90%、ポリマー選択率は94%であり、PTEGMVEのMwは6890、Mw/Mnは1.59であった。

[0068] 実施例15：ポリトリエチレングリコールモノメチルビニルエーテルの製造
(アンモニア添加0.20mol%)

添加剤を25%アンモニア水0.035g（0.52mmol、モノマーに対して0.20mol%）にした以外は実施例13と同様にしてPTEGMVEを合成した。仕込液のpHは9.9であった。TEGMVEの転化率

は 91%、ポリマー選択率は 87%であり、PTEGMVE の Mw は 6720、Mw/Mn は 1.53 であった。

[0069] 実施例 16：ポリトリエチレングリコールモノメチルビニルエーテルの製造（トリエチルアミン添加 0.10 mol%）

添加剤をトリエチルアミン 0.050 g（0.26 mmol、モノマーに対して 0.10 mol%）にした以外は実施例 13 と同様にして PTEGMVE を合成した。仕込液の pH は 10.0 であった。TEGMVE の転化率は 93%、ポリマー選択率は 82%であり、PTEGMVE の Mw は 6160、Mw/Mn は 1.57 であった。

[0070] 比較例 8：ポリトリエチレングリコールモノメチルビニルエーテルの製造（添加剤なし）

添加剤を加えなかったこと以外は実施例 13 と同様にして PTEGMVE を合成した。仕込液の pH は 5.5 であった。TEGMVE の転化率は 98%、ポリマー選択率は 22%であり、PTEGMVE の Mw は 3370、Mw/Mn は 1.45 であった。

[0071] 比較例 9：ポリトリエチレングリコールモノメチルビニルエーテルの製造（塩化リチウム添加 0.10 mol%）

添加剤を塩化リチウム 0.11 g（0.26 mmol、モノマーに対して 0.10 mol%）にした以外は実施例 13 と同様にして PTEGMVE を合成した。仕込液の pH は 5.4 であった。TEGMVE の転化率は 100%、ポリマー選択率は 24%であり、PTEGMVE の Mw は 3500、Mw/Mn は 1.50 であった。

[0072] 実施例 13～16、比較例 8～9 の結果から、MOVE 以外のオキシエチレン鎖含有ビニルエーテルについても、モノマーの分解を抑制しつつ、ラジカル重合を進行させるためには塩基性化合物の添加による pH の調整が必要であることが確認された。

[0073]

[表1]

	モノマー	添加剤		重合開始剤 使用量 (mol%)	pH	モノマー 転化率 (%)	ポリマー 選択率 (%)	重合体	
		種類	使用量 (mol%)					重量平均分子量 Mw	分子量分布 Mw/Mn
実施例 1	MOVE	LiOH	0.1	5	9.4	79	99	7710	1.59
実施例 2	MOVE	LiOH	0.05	5	5.2	81	84	5000	1.56
実施例 3	MOVE	LiOH	0.06	5	6.6	85	91	5220	1.68
実施例 4	MOVE	LiOH	0.07	5	7.0	85	93	4910	1.67
実施例 5	MOVE	LiOH	0.08	5	7.5	85	93	5240	1.73
実施例 6	MOVE	LiOH	0.09	5	8.1	86	93	5390	1.70
実施例 7	MOVE	LiOH	0.2	5	11.5	65	100	7670	1.72
実施例 8	MOVE	LiOH	0.2	1	11.3	43	100	13770	1.53
実施例 9	MOVE	LiOH	0.2	0.2	11.5	86(87h)	100(87h)	20000(87h)	1.67(87h)
実施例 10	MOVE	NaOH	0.1	5	9.6	76	99	7560	1.60
実施例 11	MOVE	NH ₃ aq	0.1	5	9.4	88	83	4480	1.58
実施例 12	MOVE	TEA	0.1	5	9.4	85	85	4460	1.69
実施例 13	TEGMVE	LiOH	0.1	5	9.4	89	90	6650	1.55
実施例 14	TEGMVE	NaOH	0.1	5	9.4	90	94	6890	1.59
実施例 15	TEGMVE	NH ₃ aq	0.2	5	9.9	91	87	6720	1.53
実施例 16	TEGMVE	TEA	0.1	5	10.0	93	82	6160	1.57
比較例 1	MOVE	—	0	5	4.3	99	26	3070	1.41
比較例 2	MOVE	LiOH	0.01	5	4.5	91	43	2900	1.33
比較例 3	MOVE	LiCl	0.1	5	4.4	99	24	2860	1.40
比較例 4	MOVE	LiBr	0.1	5	4.2	99	23	2840	1.37
比較例 5	MOVE	LiI	0.1	5	4.3	99	21	2810	1.37
比較例 6	MOVE	Li ₂ SO ₄	0.05	5	4.4	99	22	2650	1.31
比較例 7	MOVE	NaCl	0.1	5	4.4	99	25	2150	1.42
比較例 8	TEGMVE	—	0	5	5.5	98	22	3370	1.45
比較例 9	TEGMVE	LiCl	0.1	5	5.4	100	24	3500	1.50

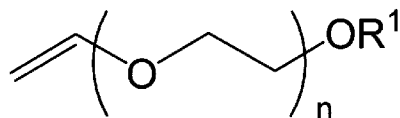
請求の範囲

[請求項1] オキシエチレン鎖含有ビニルエーテルポリマーの製造方法であって、

、

下記式（１）：

[化1]



（１）

（式中、R¹は、炭素数１～３のアルキル基を示し、nは１～１０の整数である。）

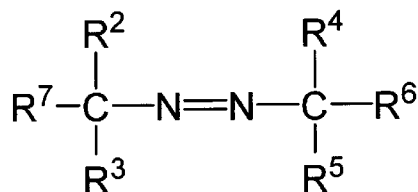
で示されるビニルエーテルを、重合溶媒として水、添加剤として塩基性化合物、およびラジカル重合開始剤として有機アゾ系化合物の存在下、pH５以上で重合させる工程を含んでなる、製造方法。

[請求項2] 前記塩基性化合物の使用量が、前記ビニルエーテルに対して、０．０１～０．５ｍｏｌ％である、請求項１に記載の製造方法。

[請求項3] 前記塩基性化合物がアルカリ金属水酸化物またはアミン化合物である、請求項１または２に記載の製造方法。

[請求項4] 前記有機アゾ系化合物が、下記式（２）：

[化2]



（２）

（式中、R²～R⁵は、それぞれ独立して水素原子またはアルキル基を示し、R⁶およびR⁷は、それぞれ独立してニトリル基、置換基を有していてもよいアルコキシ部分を有するエステル基、または置換基

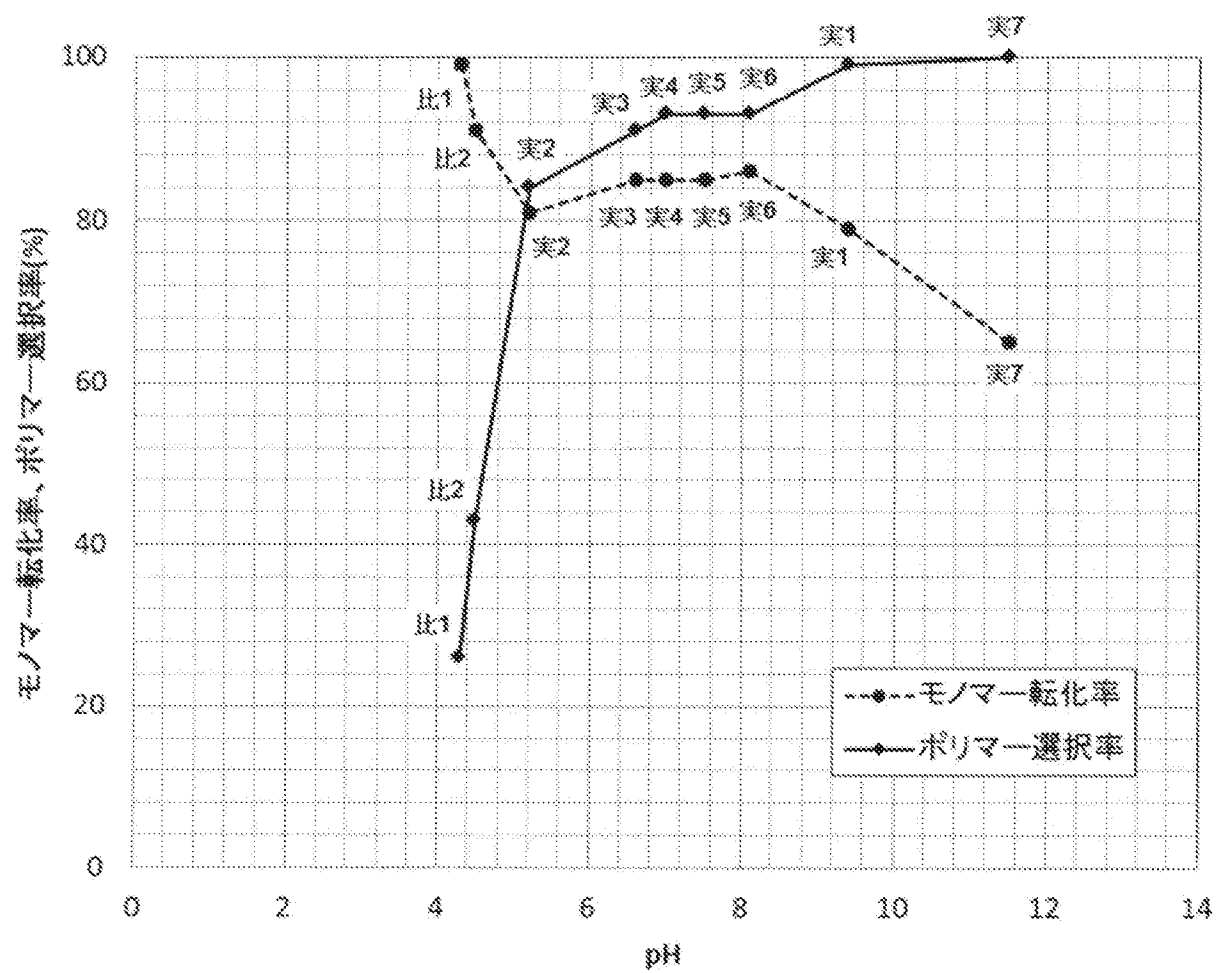
を有していてもよいアルキルアミノ部分を有するアミド基を示す。)で示される化合物である、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項5] 前記有機アゾ系化合物がアゾエステル化合物である、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項6] 前記ビニルエーテルポリマーの重合平均分子量が 3 0 0 0 ～ 5 0 0 0 0 の範囲内である、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項7] ポリマー選択率が 7 0 % 以上である、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/026759

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C08F16/26(2006.01)i, C08F2/04(2006.01)i, C08F2/10(2006.01)i, C08F2/38(2006.01)i, C08F4/04(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)

Int. Cl. C08F16/00-16/38, C08F2/00-2/60, C08F4/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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.
A	JP 2013-166829 A (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION UNIVERSITY OF FUKUI, MARUZEN PETROCHEMICAL CO., LTD.) 29 August 2013, [description] & US 2015/0005467 A1, [description] & WO 2013/121910 A1 & EP 2816065 A1 & TW 201402616 A	1-7
A	JP 2017-014438 A (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION UNIVERSITY OF FUKUI, MARUZEN PETROCHEMICAL CO., LTD.) 19 January 2017, [description] & WO 2017/006817 A1 & EP 3318583 A1, [description] & TW 201706317 A & KR 10-2018-0019077 A & CN 107835825 A	1-7
A	WO 2013/099427 A1 (MARUZEN PETROCHEMICAL CO., LTD.) 04 July 2013, [description] (Family: none)	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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

20.09.2018

Date of mailing of the international search report

02.10.2018

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/JP2018/026759

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 2016-050266 A (KYUSHU UNIVERSITY, OSAKA UNIVERSITY, MARUZEN PETROCHEMICAL CO., LTD.) 11 April 2016, [description] (Family: none)	1-7
A	JP 2009-510175 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 12 March 2009, [description] & US 2008/0221293 A1, [description] & WO 2007/037469 A1 & EP 1928930 A1 & CN 101273078 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08F16/26(2006.01)i, C08F2/04(2006.01)i, C08F2/10(2006.01)i, C08F2/38(2006.01)i, C08F4/04(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. C08F16/00-16/38, C08F2/00-2/60, C08F4/04

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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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
A	JP 2013-166829 A（国立大学法人福井大学／丸善石油化学株式会社） 2013.08.29, [明細書全体] & US 2015/0005467 A1, [明細書全体] & WO 2013/121910 A1 & EP 2816065 A1 & TW 201402616 A	1-7
A	JP 2017-014438 A（国立大学法人福井大学／丸善石油化学株式会社） 2017.01.19, [明細書全体] & WO 2017/006817 A1 & EP 3318583 A1, [明細書全体] & TW 201706317 A & KR 10-2018-0019077 A & CN 107835825 A	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「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

20.09.2018

国際調査報告の発送日

02.10.2018

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）

横山 法緒

4 J

6191

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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 2013/099427 A1 (丸善石油化学株式会社) 2013. 07. 04, [明細書全体] (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2016-050266 A (国立大学法人九州大学／国立大学法人大阪大学／丸善石油化学株式会社) 2016. 04. 11, [明細書全体] (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2009-510175 A (株式会社日本触媒) 2009. 03. 12, [明細書全体] & US 2008/0221293 A1, [明細書全体] & WO 2007/037469 A1 & EP 1928930 A1 & CN 101273078 A	1-7