

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-509860

(P2006-509860A)

(43) 公表日 平成18年3月23日(2006.3.23)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
<b>C08F 4/40</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 8 F 4/40		4 J O 1 5
<b>C08F 12/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 8 F 12/00	5 1 O	4 J O 2 6
<b>C08F 14/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 8 F 14/00	5 1 O	
<b>C08F 20/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 8 F 20/00	5 1 O	
<b>C08F 293/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 8 F 293/00		
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 30 頁)				

(21) 出願番号	特願2004-559076 (P2004-559076)	(71) 出願人	599056437
(86) (22) 出願日	平成15年10月20日 (2003.10.20)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(85) 翻訳文提出日	平成17年6月8日 (2005.6.8)		ズ カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/033335		アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-
(87) 国際公開番号	W02004/052943		1000, セント ポール, スリーエム
(87) 国際公開日	平成16年6月24日 (2004.6.24)		センター
(31) 優先権主張番号	10/316, 336	(74) 代理人	100099759
(32) 優先日	平成14年12月11日 (2002.12.11)		弁理士 青木 篤
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100111903
			弁理士 永坂 友康
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 原子移動ラジカル重合のためのアズラクトン開始剤

## (57) 【要約】

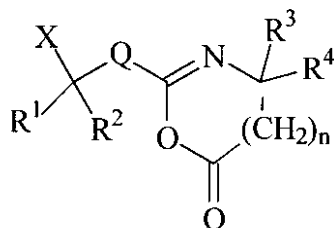
原子移動ラジカル重合のための開始剤が記載されている。開始剤は、テレケリック(コ)ポリマーを提供するためにアズラクトン部分または開環アズラクトン部分を有する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

a) 式

## 【化 1】



10

(式中、XはCl、Brまたは擬似ハロゲン基であり、

R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はそれぞれ独立してX、H、アルキル基、シクロアルキル基、ヘテロ環式基、アレニル基およびアリール基から選択されるか、またはR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>が結合している炭素と合一されたR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は炭素環を形成し、

R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>はそれぞれ独立してアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アレニル基から選択されるか、またはR<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>が結合している炭素と合一されたR<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は炭素環を形成し、

20

Qは、共有結合、( - CH<sub>2</sub> - )<sub>o</sub>、- CO - O - ( CH<sub>2</sub> )<sub>o</sub> - 、- CO - O - ( CH<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> O )<sub>o</sub> - 、- CO - NR<sup>6</sup> - ( CH<sub>2</sub> )<sub>o</sub> - 、- CO - S - ( CH<sub>2</sub> )<sub>o</sub> - から選択された連結基であり、ここで、oは1～12であり、R<sup>6</sup>はH、アルキル基、シクロアルキル基、アレニル基、ヘテロ環式基またはアリール基であり、

nは0または1である)

の化合物

を含む、制御されたラジカル重合開始剤。

## 【請求項 2】

a) 請求項 1 に記載の開始剤および

30

b) 可逆レドックスサイクルに参加する遷移金属化合物

を含む、制御されたラジカル重合開始剤系。

## 【請求項 3】

前記遷移金属化合物は式 [ M L<sub>p</sub> ]<sup>n+</sup> A<sup>-</sup>

(式中、Mは遷移金属であり、

Lは配位子であり、

Aはアニオンであり、

nは1～7の整数であり、

pは1～9の整数である)

の化合物である、請求項 2 に記載の開始剤系。

40

## 【請求項 4】

前記遷移金属は、Cu ( I )、Fe ( II )、Ru ( II ) および Ni ( II ) からなる群から選択される、請求項 3 に記載の開始剤系。

## 【請求項 5】

MはCu<sup>I</sup>であり、AはCl<sup>-</sup>およびBr<sup>-</sup>から選択される、請求項 3 に記載の開始剤系

。

## 【請求項 6】

前記配位子は、

i. 前記遷移金属に結合で配位するAl - 、B - 、N - 、O - 、P - またはS - 含有配位子、

50

i i . 前記遷移金属に 結合で配位する炭素含有配位子および

i i i . 炭素 - 遷移金属 結合で配位するが、ラジカル重合性モノマーと炭素 - 炭素結合を形成しない炭素含有配位子

からなる群から選択される、請求項 3 に記載の開始剤系。

【請求項 7】

1 種以上のオレフィン系不飽和モノマーを付加重合する方法であって、請求項 2 に記載の開始剤系を用いて 1 種以上のオレフィン系不飽和モノマーを付加重合することを含む方法。

【請求項 8】

前記オレフィン系不飽和モノマーは、(メタ)アクリル酸およびそのエステル、フマル酸およびそのエステル、イタコン酸およびそのエステル、無水マレイン酸、スチレン、  
- メチルスチレン、ハロゲン化ビニル、(メタ)アクリロニトリル、ハロゲン化ビニリデン、ブタジエン、不飽和アルキルスルホン酸およびそのエステルならびにそのハロゲン化物、および(メタ)アクリルアミドならびにそれらの混合物から選択される、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

1 種以上の追加のオレフィン系不飽和モノマーを用いる第 2 の重合工程を更に含む、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 10】

前記開始剤は  $10^{-4}$  M ~ 1 M の濃度で存在する、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 11】

開始剤とモノマーのモル比は  $10^{-4}$  : 1 ~  $10^{-1}$  : 1 の開始剤対モノマーである、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 12】

遷移金属化合物対開始剤のモル比は 0 . 001 : 1 ~ 10 : 1 である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 13】

配位子対前記遷移金属化合物のモル比は 0 . 1 : 1 ~ 100 : 1 である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 14】

1 種以上のラジカル(共)重合性モノマーの重合済み単位、  
第 1 のアズラクトン末端基および  
Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>および擬似ハロゲンからなる群から選択された第 2 の末端基を含む、テレケリック(コ)ポリマー。

【請求項 15】

ラジカル(共)重合性モノマーから得られた単位の 2 個以上のブロックを含み、該ブロックコポリマーは、1 端においてアズラクトン残基、および他端において Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>および擬似ハロゲンからなる群から選択されたメンバーを有する、請求項 14 に記載のコポリマー。

【請求項 16】

2 種以上のラジカル(共)重合性モノマーから得られた重合済み単位を含み、該コポリマーは、重合中の前記モノマーの相対的な反応性比および前記モノマーの瞬間濃度に基づいてアズラクトン末端から反対末端までポリマー鎖の長さに沿って異なる組成を有する、請求項 14 に記載の(コ)ポリマー。

【請求項 17】

構造  $A_z - (M^1)_x - X$

(式中、

X は Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>または擬似ハロゲン基であり、

M<sup>1</sup> は、平均重合度 x を有するラジカル(共)重合性モノマー単位から誘導されたモノマー単位であり、

10

20

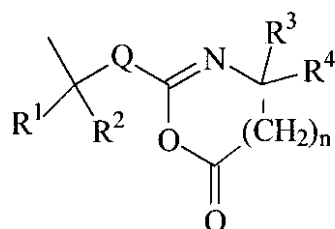
30

40

50

A z は式

【化 2】



10

(式中、 $R^1$ および $R^2$ はそれぞれ独立してX、H、アルキル基、シクロアルキル基、ヘテロ環式基、アレニル基およびアリール基から選択されるか、または $R^1$ および $R^2$ が結合している炭素と合一された $R^1$ および $R^2$ は炭素環を形成し、

$R^3$ および $R^4$ はそれぞれ独立してアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アレニル基から選択されるか、または $R^3$ および $R^4$ が結合している炭素と合一された $R^3$ および $R^4$ は炭素環を形成し、

Qは、共有結合、 $(-CH_2-)_o$ 、 $-CO-O-(CH_2)_o-$ 、 $-CO-O-(CH_2CH_2O)_o-$ 、 $-CO-NR^6-(CH_2)_o-$ 、 $-CO-S-(CH_2)_o-$ から選択された連結基であり、ここで、 $o$ は1~12であり、 $R^6$ はH、アルキル基、シクロアルキル基、アレニル基、ヘテロ環式基またはアリール基であり、

20

$n$ は0または1である)

のアズラクトン基である)

を有する、請求項14に記載の(コ)ポリマー。

【請求項18】

構造Az -  $(M^1)_x(M^2)_x - (M^3)_x \dots (M^4)_x - X$

(式中、

XはCl、Brまたは擬似ハロゲン基であり、

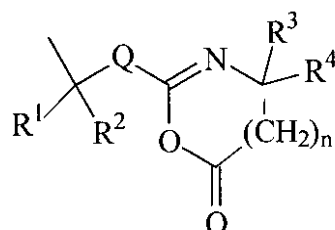
$M^1 \sim M^4$ はそれぞれ平均重合度 $x$ を有するラジカル(共)重合性モノマー単位から誘導されたモノマー単位のポリマーブロックであり、

30

各 $x$ は独立しており、

Azは式

【化3】



40

(式中、 $R^1$ および $R^2$ はそれぞれ独立してX、H、アルキル基、シクロアルキル基、ヘテロ環式基、アレニル基およびアリール基から選択されるか、または $R^1$ および $R^2$ が結合している炭素と合一された $R^1$ および $R^2$ は炭素環を形成し、 $R^3$ および $R^4$ はそれぞれ独立してアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アレニル基から選択されるか、または $R^3$ および $R^4$ が結合している炭素と合一された $R^3$ および $R^4$ は炭素環を形成し、Qは、共有結合、 $(-CH_2-)_o$ 、 $-CO-O-(CH_2)_o-$ 、 $-CO-O-(CH_2CH_2O)_o-$ 、

50

、 $-\text{CO}-\text{NR}^6-(\text{CH}_2)_o-$ 、 $-\text{CO}-\text{S}-(\text{CH}_2)_o-$  から選択された連結基であり、ここで、 $o$  は 1 ~ 12 であり、 $\text{R}^6$  は H、アルキル基、シクロアルキル基、アレニル基、ヘテロ環式基またはアリール基であり、 $n$  は 0 または 1 である) のアズラクトン基である)

を有する、請求項 14 に記載の (コ) ポリマー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、原子移動ラジカル重合 (ATRP) プロセスのための開始剤および開始剤系を提供する。

10

【背景技術】

【0002】

従来のラジカル重合プロセスにおいて、重合性中間体がなくなるか、または不活性にされる時に重合は終わる。ラジカルの発生は本質的に不可逆である。従来のラジカル重合によって生成したポリマーの分子量および多分散性 (分子量分布) を制御するのは難しく、非常に均一で明確な製品を達成することは難しい。末端官能性ポリマー、ブロックコポリマー、スター (コ) ポリマーおよび他の新規トポロジーの調製のような特殊用途において必要な信頼度でラジカル重合プロセスを制御することも難しいことが多い。

【0003】

制御されたラジカル重合プロセスにおいて、ラジカルは可逆的に発生し、不可逆的な連鎖移動および連鎖停止は存在しない。原子移動ラジカル重合 (ATRP)、可逆的な付加切断連鎖移動 (RAFT)、ニトロキシド媒介重合 (NMP) およびイニファータのような 4 種の主要な制御されたラジカル重合法があり、各方法は利点および欠点を有する。

20

【0004】

原子移動ラジカル重合 (ATRP) は、単純で用途が広く効率的な制御されたラジカル重合プロセスと表現されてきた。フリーマントル (M. Freemantle) 著「リビングプロセスの制御に当たって (In Control of a Living Process)」、Chemical and Engineering News, 2002 年 9 月 9 日、頁 36 ~ 40 参照。ATRP プロセスは、典型的には、モノマーの存在下でポリマーラジカルを生成させるために、開始剤としてハロゲン化アルキルおよび触媒として遷移金属錯体を用いる。

30

【0005】

遷移金属ハロゲン化物およびハロゲン化アルキルの組み合わせに基づく原子移動ラジカル重合系が記載されてきた。「原子移動」とは、遷移金属とポリマー鎖との間のハロゲン原子の移動を意味する。例えば、マティジャスゼウスキ (K. Matyjaszewski) (Macromolecules, 28 巻、1995、頁 7901 ~ 7910 および国際公開第 96/30421 号パンフレット) には、狭い分子量分布および制御された分子量のポリマーをもらたすためにビピリジンおよびハロゲン化アルキルと合わせた  $\text{CuX}$  (ここで  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) の使用が記載されている。ATRP の包括的なレビューは、マティジャスゼウスキ (Matyjaszewski) およびキシア (Xia)、Chem. Rev., 101 巻、頁 2921 ~ 2990、2001 によって提供されている。

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従って、予測可能な分子量および狭い分子量分布 (低い「多分散性」) を有する (コ) ポリマーを提供するラジカル重合プロセスが必要とされている。多様な製品を提供するのに十分に融通がきくが、制御された構造 (すなわち、制御されたトポロジー、組成、立体規則性など) を非常に均一な製品に提供するのに必要な程度を制御できるラジカル重合プロセスに関する更なる要求が強く感じられる。反応性末端基、特に求電子性末端基を通して更なる重合または官能化を始めることができるテレケリック (コ) ポリマーを提供する

50

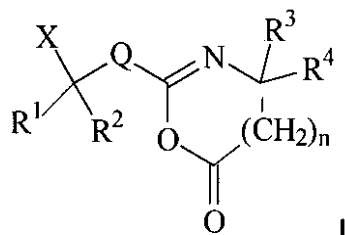
制御されたラジカル重合プロセスが更に必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、式

【化1】



10

(式中、XはCl、Brまたは擬似ハロゲン基であり、

R¹およびR²はそれぞれ独立してX、H、アルキル基、シクロアルキル基、ヘテロ環式基、アレニル基およびアリール基から選択されるか、またはR¹およびR²が結合している炭素と合一されたR¹およびR²は環状炭素を形成し、

R³およびR⁴はそれぞれ独立してアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アレニル基から選択されるか、またはR³およびR⁴が結合している炭素と合一されたR³およびR⁴は炭素環を形成し、

20

Qは、共有結合、 $(-CH_2-)_o$ 、 $-CO-O-(CH_2)_o-$ 、 $-CO-O-(CH_2CH_2O)_o-$ 、 $-CO-NR^6-(CH_2)_o-$ 、 $-CO-S-(CH_2)_o-$ から選択された連結基であり、ここで、oは1~12であり、R⁶はH、アルキル基、シクロアルキル基、またはアリール基であり、nは0または1である)

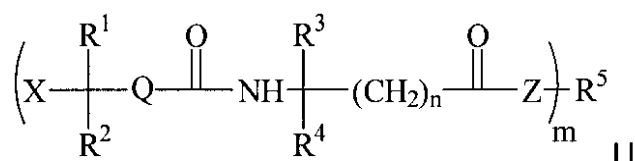
の化合物を含む、原子移動ラジカル重合プロセスのための開始剤を提供する。

【0008】

本発明は、式Iの開始剤の開環反応生成物および1個以上の求核性基を有する脂肪族化合物などの反応性化合物を含む開始剤も提供する。こうした開始剤は一般式

30

【化2】



40

(式中、XはCl、Brまたは擬似ハロゲン基であり、

R¹およびR²はそれぞれ独立してX、H、アルキル基、シクロアルキル基、アレニル基、ヘテロ環式基およびアリール基から選択されるか、またはR¹およびR²が結合している炭素と合一されたR¹およびR²は炭素環を形成し、

R³およびR⁴はそれぞれ独立してアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アレニル基から選択されるか、またはR³およびR⁴が結合している炭素と合一されたR³およびR⁴は炭素環を形成し、

nは0または1であり、

ZはO、SまたはNR⁶であり、ここで、R⁶はH、アルキル基、シクロアルキル基、アレニル基、ヘテロ環式基またはアリール基であり、

50

$R^5$ は有機部分または無機部分であり、 $m$ の原子価を有し、 $R^5$ は、式  $R^5(ZH)_m$  のモノ官能性化合物またはポリ官能性化合物の残基であり、

$Q$ は、共有結合、 $(-CH_2-)_o$ 、 $-CO-O-(CH_2)_o-$ 、 $-CO-O-(CH_2CH_2O)_o-$ 、 $-CO-NR^6-(CH_2)_o-$ 、 $-CO-S-(CH_2)_o-$  から選択された連結基であり、ここで、 $o$ は1～12であり、 $R^6$ はH、アルキル基、シクロアルキル基、アレニル基、ヘテロ環式基またはアリール基であり、 $m$ は少なくとも1、好ましくは少なくとも2の整数である)

を有する。

【0009】

もう一つの態様において、本発明は、上述した開始剤および可逆レドックスサイクルに参加する遷移金属化合物を含む制御されたラジカル重合のための開始剤系を提供する。

10

【0010】

本発明の開始剤および開始剤系は、予測可能な分子量および狭い分子量分布を有する(コ)ポリマーを提供する。有利なことには、開始剤は、第1の末端反応性基および更なる官能化のために用いてもよい第2の末端反応性基を有する新規多反応性付加ポリマーを提供する。本発明は、末端官能化(テレケリック)(コ)ポリマー、ブロックコポリマー、スター(コ)ポリマー、グラフトコポリマーおよび櫛型コポリマーの調製において有用な制御された重合プロセスを更に提供する。本プロセスは、制御されたトポロジーおよび組成を有するこれらの(コ)ポリマーを提供する。

【0011】

20

本発明において得られる分子量および官能基に対する制御によって、コーティング、表面改質、エラストマー、シーラント、潤滑剤、顔料、パーソナルケア組成物、複合材、インキ、接着剤、水処理材料、ヒドロゲル、画像形成材料およびテレケリック材料などの用途のために多くの新規トポロジーを有する多くの材料を合成することが可能になる。

【0012】

もう一つの態様において、本発明は、1種以上のオレフィン系不飽和モノマーを重合する方法であって、アズラクトン開始剤または開環アズラクトン開始剤および可逆レドックスサイクルに参加する遷移金属化合物を含む開始剤系を用いて1種以上のオレフィン系不飽和モノマーを付加重合することを含む方法を提供する。

【0013】

30

エンドポイントによる数値範囲の列举が当該範囲に包含されるすべての数および端数(例えば、1～5は、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4および5を含む)を含むことは理解されるべきである。

【0014】

すべての数およびその端数が「約」という用語によって修飾されるとみなされることが理解されるべきである。

【0015】

本明細書において用いられる「a」が単数と複数の両方を包含することが理解されるべきである。

【0016】

40

本明細書において用いられる一般的な定義は本発明の範囲内で以下の意味を有する。

【0017】

「アルキル」という用語は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、イソプロピル、*t*-ブチル、*s*-ペンチルおよびシクロヘキシルなどの直鎖または分岐、環式または非環式の炭化水素基を意味する。アルキル基は、例えば1～18個の炭素原子、好ましくは1～12個の炭素原子または最も好ましくは1～6個の炭素原子を含む。

【0018】

「アリール」という用語は、6～12個の炭素原子を有する1個の環または2個の縮合環あるいは連鎖環からなることが可能である芳香族化合物からの1個の水素原子の除去後に残る1価残基を意味する。

50

## 【 0 0 1 9 】

「アレニル」という用語は、6～26個の原子を有するアルキル基とアリール基の両方を含む炭化水素のアルキル部分からの水素原子の除去後に残る1価残基を意味する。

## 【 0 0 2 0 】

「アズラクトン」という用語は、式Iの2-オキサゾリン-5-オン基および2-オキサゾリン-6-オン基（nはそれぞれ0および1である）を意味する。

## 【 0 0 2 1 】

「ヘテロ環式基」または「ヘテロ環」という用語は、5～12個の環原子およびS、Nおよび非ペルオキシ酸素から選択された1～3個のヘテロ原子を有する1個の環または2個の縮合環を有する脂環式化合物または芳香族化合物からの1個の水素原子の除去後に残る1価残基を意味する。有用なヘテロ環には、アズラクトン、ピロール、フラン、チオフェン、イミダゾール、ピラゾール、チアゾール、オキサゾール、ピリジン、ピペラジン、ピペリジン、それらの水素添加誘導体および部分水素添加誘導体が挙げられる。

10

## 【 0 0 2 2 】

「多官能性」という用語は1個を上回る同じ官能性反応性基の存在を意味する。

## 【 0 0 2 3 】

「多反応性」という用語は2個以上の異なる官能性反応性基の存在を意味する。

## 【 0 0 2 4 】

「ポリ官能性」という用語は多反応性および多官能性を含む。

## 【 0 0 2 5 】

「酸触媒」または「酸触媒作用」という用語は、ブレンステッド酸化学種またはルイス酸化学種による触媒作用を意味する。

20

## 【 0 0 2 6 】

「分子量」という用語は、特に明記がないかぎり数平均分子量（M<sub>n</sub>）を意味する。

## 【 0 0 2 7 】

「擬似ハロゲン」という用語は、酸-塩基化学作用とレドックス化学作用の両方においてハロゲン化物イオンに似ており、一般に比較的低い塩基度を有するとともにA T R P条件下でラジカルを形成する多原子アニオンを意味する。有用な擬似ハロゲンには、例えば、シアナイド、シアネート、チオシアネート、チオスルフェート、ハロゲン化スルホニルおよびアジドイオンが挙げられる。

30

## 【 0 0 2 8 】

「(コ)ポリマー」という用語はホモポリマーおよびコポリマーを意味する。

## 【 0 0 2 9 】

「(メタ)アクリレート」という用語はメタクリレートとアクリレートの両方を意味する。

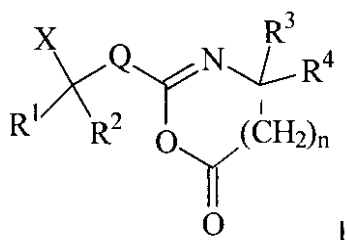
## 【 発明を実施するための最良の形態 】

## 【 0 0 3 0 】

本発明は、制御されたラジカル重合プロセスのための式I

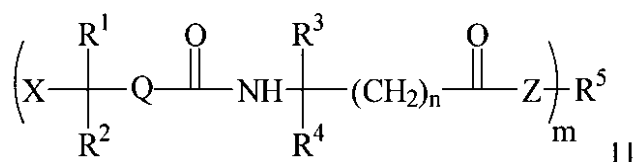
## 【 化 3 】

40





## 【化 4】



の対応する開環開始剤を提供する。

10

式中

XはCl、Brまたは擬似ハロゲン基であり、

R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はそれぞれ独立してX、H、1～18個の炭素原子のアルキル基、3～14個の炭素原子を有するシクロアルキル基、6～12個の環原子を有するアリール基、6～26個の炭素原子を有するアレニル基、5～12個の環原子およびS、Nおよび非ペルオキシOから選択された1～3個のヘテロ原子を有する1個の環または2個の縮合環を有するヘテロ環式基から選択されるか、またはR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>が結合している炭素と合一されたR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は4～12個の環原子を含む炭素環を形成し、

R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>はそれぞれ独立して1～18個の炭素原子を有するアルキル基、3～14個の炭素原子を有するシクロアルキル基、5～12個の環原子を有するアリール基、6～26個の炭素原子および0～3個のS、Nおよび非ペルオキシOヘテロ原子を有するアレニル基から選択されるか、またはR<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>が結合している炭素と合一されたR<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は4～12個の環原子を含む炭素環を形成し、

20

ZはO、NH、SまたはNR<sup>6</sup>であり、ここで、R<sup>6</sup>はH、アルキル基、アリール基およびアレニル基またはヘテロ環式基であり、

R<sup>5</sup>は有機部分または無機部分であり、mの原子価を有し、

mは少なくとも1、好ましくは1～8、最も好ましくは少なくとも2の整数であり、

Qは、共有結合、( - CH<sub>2</sub> - )<sub>o</sub>、- CO - O - ( CH<sub>2</sub> )<sub>o</sub> -、- CO - O - ( CH<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> O )<sub>o</sub> -、- CO - NR<sup>6</sup> - ( CH<sub>2</sub> )<sub>o</sub> -、- CO - S - ( CH<sub>2</sub> )<sub>o</sub> - から選択された連結基であり、ここで、oは1～12であり、R<sup>6</sup>はH、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であり、nは0または1である。

30

## 【0031】

本発明は、式Iおよび/またはIIの開始剤および可逆レドックスサイクル、例えば、  
【数1】



に参加する遷移金属化合物を含む制御されたラジカル重合のための開始剤系も提供する。  
有用な遷移金属化合物は一般式 [ M L<sub>p</sub> ]<sup>n+</sup> A<sup>-</sup> を有する。

40

式中、Mは一般に低原子価状態の遷移金属であり、Lは配位子であり、A<sup>-</sup>はアニオンであり、nは1～7、好ましくは1～3の整数値を有する遷移金属上の形式電荷であり、pは1～9、好ましくは1～2の数値を有する遷移金属上の配位子の数である。

## 【0032】

有用な遷移金属M<sup>n+</sup>には、Cu、Fe、Ru、Cr、Mo、Pd、Ni、Pt、Mn、Rh、Re、Co、V、Zn、Au、NbおよびAgの低原子価状態が挙げられる。好ましい低原子価金属には、Cu(I)、Fe(II)、Co(II)、Ru(II)およびNi(II)が挙げられる。これらの同じ金属の他の原子価状態を用いてもよく、活性低原子価状態は現場 ( in situ ) で発生してもよい。

50

## 【 0 0 3 3 】

有用なアニオン $A^-$ には、ハロゲン、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 $NO_3^{2-}$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $HPO_4^{2-}$ 、 $PF_6^-$ 、トリフレート、ヘキサフルオロホスフェート、メタンスルホネート、アリアルスルホネート、 $CN^-$ およびアルキルカルボキシレートならびにアリアルカルボキシレートが挙げられる。

## 【 0 0 3 4 】

配位子 $L$ は、適する溶媒に遷移金属を可溶化させるとともに適切な反応性および選択性のために遷移金属のレドックス電位を調節するために用いられる。配位子は、酸化付加/還元排除などの2電子プロセスでなく所望の1電子原子移動プロセスを受けるように金属錯体を導くことが可能である。配位子は、異なるモノマー、溶媒の存在下で、または異なる温度で錯体の安定性を更に強化することが可能である。酸性モノマーおよび遷移金属を強く錯化するモノマーは、配位子の適切な選択によっていっそう効率的に重合することが可能である。

## 【 0 0 3 5 】

有用な配位子には、結合を通して遷移金属に配位することができる1個以上の窒素原子、酸素原子、リン原子および/または硫黄原子を有する配位子、結合を通して遷移金属に配位することができる2個以上の炭素原子を含む配位子および $\mu$ 結合または結合を通して遷移金属に配位することができる配位子が挙げられる。

## 【 0 0 3 6 】

有用な配位子は、結合を通して遷移金属に配位することができる1個以上の窒素原子、酸素原子、リン原子および/または硫黄原子を有する配位子を含み、約30までの炭素原子およびアルミニウム、硼素、窒素、硫黄、非ペルオキシ酸素、リン、砒素、セレン、アンチモンおよびテリウムから選択された10個までのヘテロ原子を好ましくは含む一座化合物および多座化合物によって提供される。ここで、金属原子に添加すると、0個、1個または2個の水素原子を失った後に、多座化合物は、好ましくは、金属 $M^{n+}$ と合わせて4員、5員または6員の飽和環または不飽和環を形成する。適する一座化合物または一座基の例は、一酸化炭素；、エタノール、ブタノールおよびフェノールなどのアルコール、ピリジン、ニトロソニウム（すなわち $NO^+$ ）；、アンモニア、ホスフィン、トリメチルアミン、トリメチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルアミン、トリフェニルホスフィン、トリフェニルアルシン、トリブチルホスフィットなどの第Vb族元素の化合物、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル、フェニルイソニトリル、ブチルイソニトリルなどのイソニトリル、エトキシメチルカルベン、ジチオメチルカルベンなどのカルベン基、メチリデンおよびエチリデンなどのアルキリデンである。

## 【 0 0 3 7 】

適する多座化合物または多座基には、ジピリジル、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1,2-ビス(ジフェニルアルシノ)エタン、ビス(ジフェニルホスフィノ)メタン；、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ヘキサメチルトリスアミノエチルアミン、ジエチレントリアミン、1,3-ジイソシアノプロパンおよびヒドリドトリピラゾリルボレートなどのポリアミン；、グリコール酸、乳酸、サリチル酸などのヒドロキシカルボン酸、カテコールおよび2,2'-ジヒドロキシビフェニルなどの多価フェノール、エタノールアミン、プロパノールアミンおよび2-アミノフェノールなどのヒドロキシアミン、ジエチルジチオカルバメート、ジベンジルジチオカルバメートなどのジチオカルバメート、エチルキサントラン、フェニルキサントランなどのキサントラン、ビス(パーフルオロメチル)-1,2-ジチオレンなどのジチオレン、アラニン、グリシンおよびo-アミノ安息香酸などのアミノカルボン酸、オキサリアミド、ビューレットなどのジカルボン酸ジアミン、2,4-ペンタンジオンなどのジケトン、2-ヒドロキシアセトフェノンなどのヒドロキシケトン、サリチルアルドキシムなどのアルファヒドロキシオキシム、ベンジルオキシムなどのケトキシム、1,10-フェナントリン、ボルフィリン、クリプタンド、および18-クラウン-6などのクラウンエーテルならびにジメチルグリオキシムなどのグリオキシムが挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【0038】

結合を通して遷移金属に配位することができる適する他の配位子は、例えば、 $F^-$ 、 $OH^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ および $H^-$ などの無機基ならびに例えば $CN^-$ 、 $SCN^-$ 、アセトキシ、ホルミルオキシおよびベンゾイルオキシなどの有機基である。配位子は、ポリマーの単位、例えば、ポリ(エチレンアミン)のアミノ基、ポリ(4-ビニルフェニルジフェニルホスフィン)のホスフィノ基、ポリ(アクリル酸)のカルボン酸基、およびポリ(4-ビニルフェニルイソニトリル)のイソニトリル基であることも可能である。

## 【0039】

結合を通して遷移金属に配位することができる2個以上の炭素原子を含む有用な配位子は、到達可能な不飽和基、すなわち、エチレン系- $C=C$ -基、アセチレン系- $C\equiv C$ -基、または化合物の全分子量に無関係に到達可能な電子を有する芳香族基を有するあらゆるモノマー化合物またはポリマー化合物によって提供される。

## 【0040】

100個未満の炭素原子(単量体の時)、好ましくは60個未満の炭素原子および窒素、硫黄、非ペルオキシ酸素、燐、砒素、セレン、硼素、アルミニウム、アンチモン、テルル、珪素、ゲルマニウムおよび錫から選択された0~10個のヘテロ原子を有する直鎖または環式のエチレン系化合物およびアセチレン系化合物は結合配位子の実例である。こうした配位子は、エチレン、アセチレン、プロピレン、メチルアセチレン、1-ブテン、2-ブテン、ジアセチレン、ブタジエン、1,2-ジメチルアセチレン、シクロブテン、ペンテン、シクロペンテン、ヘキセン、シクロヘキセン、1,3-シクロヘキサジエン、シクロペンタジエン、1,4-シクロヘキサジエン、シクロヘプテン、1-オクテン、4-オクテン、3,4-ジメチル-3-ヘキセンおよび1-デセン、<sup>3</sup>-アリルノルボルナジエン、<sup>3</sup>-ペンテニルノルボルナジエン、<sup>5</sup>-シクロヘキサジエニル、シクロヘプタトリエン、シクロオクタテトラエンなどの配位子、ならびに例えば<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル、ベンゼン、メシチレン、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン、ヘキサメチルベンゼン、フルオレン、ナフタレン、アントラセン、クリセン、ピレン、<sup>7</sup>-シクロヘプタトリエニル、トリフェニルメタン、パラシクロファン、1,4-ジフェニルブタン、<sup>5</sup>-ピロール、<sup>5</sup>-チオフエン、<sup>5</sup>-フラン、ピリジン、ガンマピコリン、キナルジン、ベンゾピラン、チオクロム、ベンゾキサジン、インドール、アクリジン、カルバゾール、トリフェニレン、シラベンゼン、アルサベンゼン、スチバベンゼン、2,4,6-トリフェニルホスファベンゼン、<sup>5</sup>-セレノフェン、ジベンゾスタンピン、<sup>5</sup>-テルロフェン、フェノチアジン、セレナントレン、フェノキサホスフィン、フェンアルサジン、フェンアテルラジン、<sup>5</sup>-メチルシクロペンタジエニル、<sup>5</sup>-ペンタメチルシクロペンタジエニルおよび1-フェニルボラベンゼンなどの25個までの環および100個までの炭素原子ならびに窒素、硫黄、非ペルオキシ酸素、燐、砒素、セレン、硼素、アルミニウム、アンチモン、テルル、珪素、ゲルマニウムおよび錫から選択された10個までのヘテロ原子を有する置換および非置換の炭素環式芳香族配位子ならびにヘテロ環式芳香族配位子である。適する他の芳香族化合物は、多くの化学ハンドブックのいずれかを調べるにより見つけることが可能である。

## 【0041】

好ましい配位子には、非置換および置換のピリジンおよびビピリジン；、テトラメチルエチレンジアミンおよびヘキサメチルトリスアミノエチルアミンなどの多座アミンを含む第3級アミン、アセトニトリル；、 $(CH_3O)_3P$ などのホスフィット、1,10-フェナントリン、ポルフィリン、クリプタンドならびに18-クラウン-6などのクラウンエーテルが挙げられる。最も好ましい配位子は、多座アミン、ビピリジンおよびホスフィットである。有用な配位子および本発明の開始剤系において有用な配位子-金属錯体は、マティジャスゼウスキ(Matyjaszewski)およびキシア(Xia)、Chem. Rev., 101巻、頁2921~2990、2001に記載されている。

## 【0042】

重合してもよいオレフィン系不飽和モノマーの例には、エチル(メタ)アクリレート、

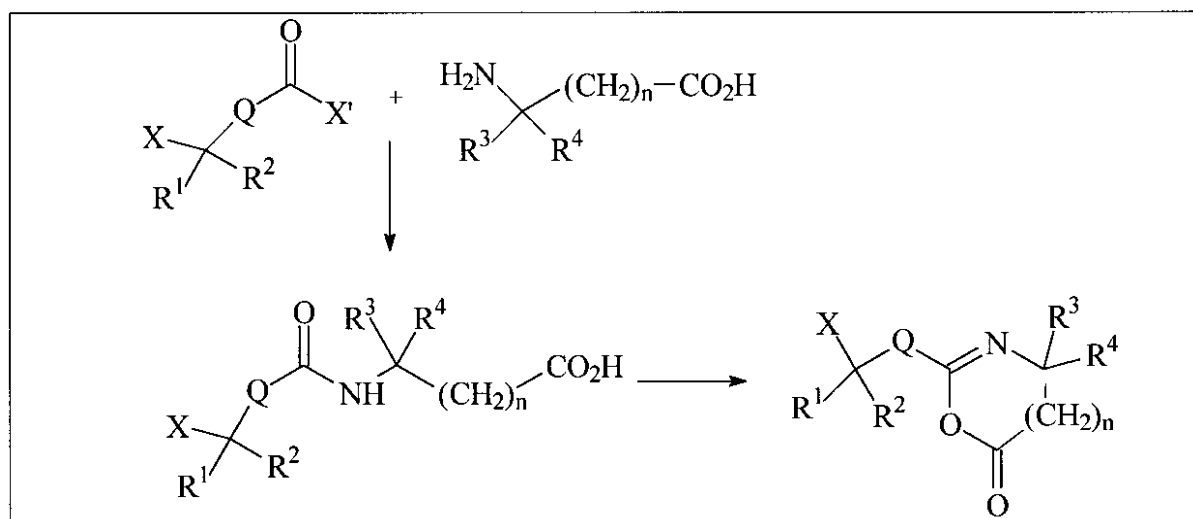
プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレートおよび他のアルキルメタクリレートなどの（メタ）アクリレート、また、グリシジル（メタ）アクリレート、トリメトキシシリルプロピル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレートを含む官能化（メタ）アクリレート、フルオロアルキル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、フマル酸（およびエステル）、イタコン酸（およびエステル）、無水マレイン酸、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、塩化ビニルおよび弗化ビニルなどのハロゲン化ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ハロゲン化ビニリデン、ブタジエン、不飽和アルキルスルホン酸または不飽和アルキルスルホン酸誘導体、2-ビニル-4,4-ジメチルアズラクトン、および（メタ）アクリルアミドまたはその誘導体が挙げられる。こうしたモノマーの混合物を用いてもよい。

10

## 【0043】

式Iの開始剤は、以下に示されたような一般化シーケンスを用いて調製してもよい。

## 【化5】



20

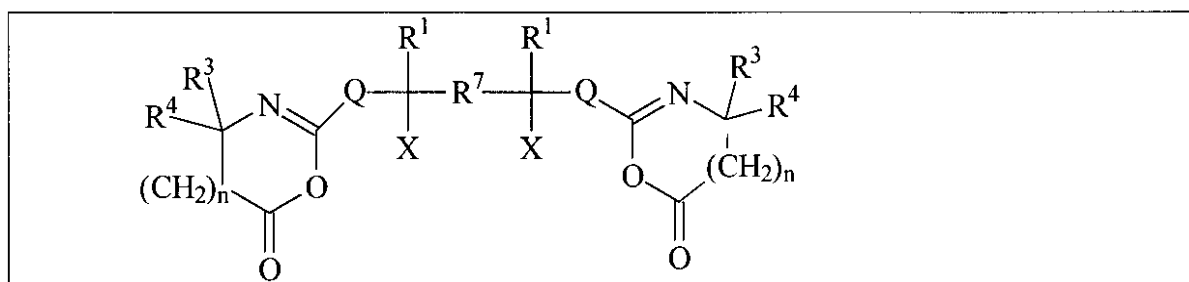
30

## 【0044】

上の機構において、アミノ酸は、一般に水性塩基にアミノ酸を溶解させ、その後、界面反応条件下でハロゲン化アシル化合物で処理することにより最初にアシル化される。環化は、無水酢酸およびピリジンによる処理によって、カルボジイミドによる処理によって、または混合された無水カルボン酸-無水炭酸を通して進む好ましくはクロロ蟻酸エチルおよびトリアルキルアミンによる処理によって行ってもよい。アズラクトンの調製に関する更なる詳細は、「ポリアズラクトン（Polyazlactones）」、「ポリマー科学および工学エンサイクロペディア（Encyclopedia of Polymer Science and Engineering）」、11巻、第2版、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ（John Wiley and Sons）、頁558～571（1988）において見ることができる。上の反応機構に関して、ハロゲン化ジアシル出発材料を用いて二量体アズラクトン開始剤またはビスアズラクトン開始剤を製造してもよいことは明らかであろう。その幾つかの例を以下で示す。これらのビスアズラクトン開始剤は以下の一般式を有する。

40

## 【化 6】



10

式中、

XはCl、Brまたは擬似ハロゲン基であり、

R<sup>1</sup>はX、H、1～18個の炭素原子のアルキル基、3～14個の炭素原子を有するシクロアルキル基、6～12個の環原子を有するアリール基、6～26個の炭素原子を有するアレニル基、5～12個の環原子およびS、Nおよび非ペルオキシOから選択された1～3個のヘテロ原子を有する1個の環または2個の縮合環を有するヘテロ環式基から選択され、

R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>はそれぞれ独立して1～18個の炭素原子を有するアルキル基、3～14個の炭素原子を有するシクロアルキル基、5～12個の環原子を有するアリール基、6～26個の炭素原子および0～3個のS、Nおよび非ペルオキシOヘテロ原子を有するアレニル基から選択されるか、またはR<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>が結合している炭素と合一されたR<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は4～12個の環原子を含む炭素環を形成し、

R<sup>7</sup>は1～18個の炭素原子の二価アルキレン基、3～14個の炭素原子を有するシクロアルキレン基、6～12個の環原子を有するアリール基または6～26個の炭素原子を有するアレニル基であり、

Qは、共有結合、( -CH<sub>2</sub>- )<sub>o</sub>、-CO-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>o</sub>-、-CO-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>o</sub>-、-CO-NR<sup>6</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>o</sub>-、-CO-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>o</sub>-から選択された連結基であり、ここで、oは1～12であり、R<sup>6</sup>はH、アルキル基、シクロアルキル基、アレニル基、ヘテロ環式基またはアリール基であり、nは0または1である。

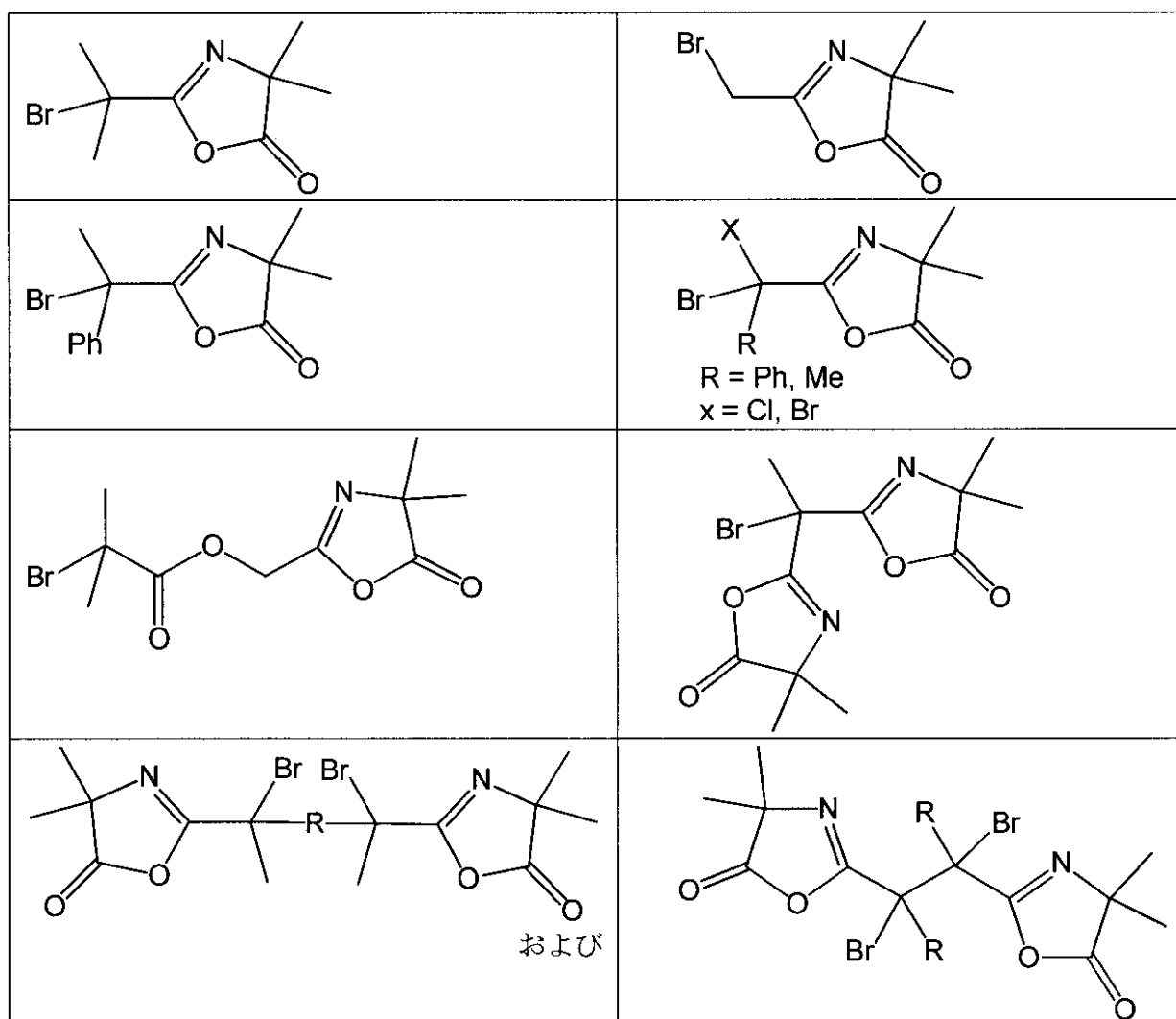
## 【0045】

有用なアズラクトン開始剤には、以下の化合物が挙げられる。

20

30

## 【化 7】



## 【0046】

上で描いた化合物を式 I に記載されたように修正してもよいことは言うまでもないであろう。例えば、塩素、弗素または擬似ハロゲン基の代わりに臭素原子を用いてもよい。

## 【0047】

式 I の開環アズラクトン化合物は、以下で示すように式 I のアズラクトンカルボニルへの式  $R^5(ZH)_m$  の化合物の求核性付加によって製造してもよい。以下の機構において、 $R^5$  は、式 I のアズラクトン部分と反応できる 1 個または複数個の求核性 - ZH 基を有する無機基または有機基である。 $R^5(ZH)_m$  は水であってもよい。

## 【0048】

有機である場合、 $R^5$  は、 $m$  の原子価を有する高分子有機基または非高分子有機基であってもよく、求核性基 - 置換化合物  $R^5(ZH)_m$  (式中、Z は - O - 、 - S - または - N  $R^6$  であり、ここで、 $R^6$  は H、アルキル、シクロアルキルまたはアリール、ヘテロ環式基、アレニルであることが可能であり、 $m$  は、少なくとも 1、好ましくは少なくとも 2 である) の残基である。有機部分  $R^5$  は、一価および多価のヒドロカルビル (すなわち、1 ~ 30 個の炭素原子および任意に酸素、窒素または硫黄の 0 ~ 4 個のカテナリーヘテロ原子を有する脂肪族化合物およびアリール化合物) 主鎖、ポリオレフィン主鎖、ポリオキシアルキレン主鎖、ポリエステル主鎖、ポリオレフィン主鎖、ポリアクリレート主鎖またはポリシロキサン主鎖から好ましくは選択され、20,000 までの分子量を有する。無機 R

10

20

30

40

50

<sup>5</sup>は、表面上に1個または複数個の-ZH基を有するシリカ、アルミナまたはガラスを含んでもよい。

【0049】

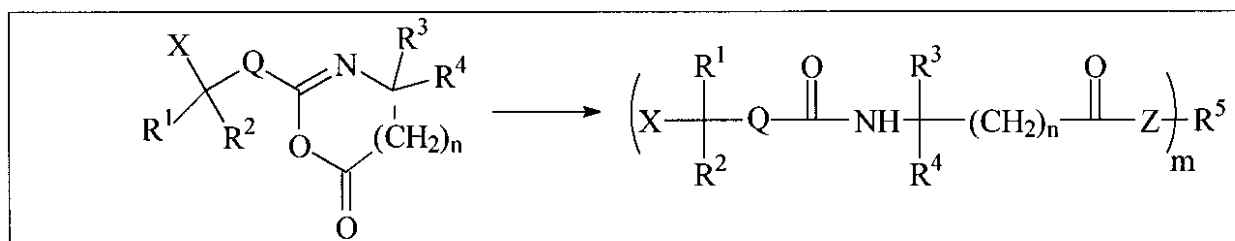
一実施形態において、 $R^5$ は、1～30個の炭素原子を有する非高分子の脂肪族部分、脂環式部分、芳香族部分またはアルキル置換芳香族部分を含む。もう一つの実施形態において、 $R^5$ は、反応性-ZH側基または反応性-ZH末端基を有するポリオキシアルキレンポリマー、ポリエステルポリマー、ポリオレフィンポリマー、ポリアクリレートポリマーまたはポリシロキサンポリマーを含む。有用なポリマーには、例えば、ヒドロキシル末端、チオール末端またはアミノ末端のポリエチレンまたはポリプロピレン、ヒドロキシエチルアクリレートポリマーおよびコポリマーなどの、反応性官能側基を有するヒドロキシル末端、チオール末端またはアミノ末端のポリ(アルキレンオキシド)およびポリアクリレートが挙げられる。

10

【0050】

$R^5(ZH)_m$ の官能基の性質に応じて、縮合反応を行うために触媒を添加してもよい。通常、第1級アミン基は効果的な速度を達成するために触媒を必要としない。トリフルオロ酢酸、エタンスルホン酸およびトルエンスルホン酸などの酸触媒はヒドロキシル基および第2級アミンと合わせると効果的である。

【化8】



20

【0051】

化合物  $R^5(ZH)_m$  に関して、 $m$ は少なくとも1であるが、好ましくは少なくとも2である。ポリ官能性化合物の多-ZH基は同じかまたは異なってもよい。多官能性化合物は式Iのアズラクトン化合物と反応して、式II(式中、 $m$ は少なくとも2である)のポリ官能性開始剤を生成することが可能である。こうしたポリ官能性開始剤は、グラフト(コ)ポリマーおよびスター(コ)ポリマーならびに他の有用なトポロジーの調製を可能にする。

30

【0052】

式  $R^5(ZH)_m$  の有用なアルコールには、脂肪族および芳香族のモノアルコールおよびポリオールが挙げられる。有用なモノアルコールには、メタノール、エタノール、オクタノール、デカノールおよびフェノールが挙げられる。本発明において有用なポリオールには、1～30個の炭素原子、少なくとも2個のヒドロキシル基を有する脂肪族または芳香族のポリオールが挙げられる。有用なポリオールの例には、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、1,3-ペンタンジオール、2,2-オキシジエタノールヘキサジオールポリ(ペンチレンアジベートグリコール)、ポリ(テトラメチレンエーテルグリコール)、ポリ(エチレングリコール)、ポリ(カプロラクトンジオール)、ポリ(1,2-ブチレンオキシドグリコール)、トリメチロイルエタン、トリメチロイルプロパン、トリメチロイルアミノエタン、エチレングリコール、2-ブテン-1,4-ジオール、ペンタエリトリール、ジペンタエリトリールおよびトリペンタエリトリールが挙げられる。「ポリオール」という用語は、ポリオールとジイソシアネートまたはポリイソシアネートの反応生成物(ポリオール対-NCOのモル比は1:1)あるいはポリオールとジカルボン酸またはポリカルボン酸の反応生成物(ポリオール対-COOHの

40

50

モル比は 1 : 1 ) などの上述したポリオール誘導体も含む。

【0053】

式  $R^5(ZH)_m$  の有用なアミンには、脂肪族および芳香族のモノアミンおよびポリアミンが挙げられる。いかなる第 1 級アミンまたは第 2 級アミンも用いてよい。但し、第 1 級アミンは第 2 級アミンより好ましい。有用なモノアミンには、例えば、メチル - エチル - 、プロピル - 、ヘキシル - 、オクチル - 、ドデシル - 、ジメチル - 、メチルエチル - 、およびアニリンが挙げられる。「ジアミンまたはポリアミン」という用語は、少なくとも 2 個の非第 3 級アミン基を含む有機化合物を意味する。脂肪族、芳香族、脂環式およびオリゴマーのジアミンおよびポリアミンはすべて本発明の実施技術において有用と考えられる。4, 4' - メチレンジアニリン、3, 9 - ビス(3 - アミノプロピル) - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカンおよびポリオキシエチレンジアミンは有用なジアミンまたはポリアミンのクラスを代表する。今挙げたものなどの多くのジアミンおよびポリアミンは市販されており、例えば、テキサス州ヒューストンのハンツマン・ケミカル(Huntsman Chemical(Houston, TX))から入手できるものである。最も好ましいジアミンまたはポリアミンには、脂肪族または芳香族のジアミンまたはポリアミン、より詳しくは、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンおよびドデカンジアミンなどの 2 個の第 1 級アミノ基を有する化合物が挙げられる。

10

【0054】

式  $R^5(ZH)_m$  の有用なチオールには、脂肪族および芳香族のモノチオールおよびポリチオールが挙げられる。有用なアルキルチオールには、メチルチオール、エチルチオールおよびブチルチオール、ならびに 2 - メルカプトエタノール、3 - メルカプト - 1, 2 - プロパンジオール、4 - メルカプトブタノール、メルカプトウンデカノール、2 - メルカプトエチルアミン、2, 3 - ジメルカプトプロパノール、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、2 - クロロエタンチオール、2 - アミノ - 3 - メルカプトプロピオン酸、ドデシルメルカプタン、チオフエノール、2 - メルカプトエチルエーテルおよびペンタエリトリールテトラチオグリコレートが挙げられる。有用な可溶性高分子量チオールには、ポリエチレングリコールジ(2 - メルカプトアセテート)、モートン・チオコール(Morton Thiokol Inc. (ニュージャージー州トレントン(Trenton, NJ)))によって供給される LP - 3 (商標) 樹脂、プロダクツ・リサーチ・アンド・ケミカル(Products Research & Chemical Corp. (カリフォルニア州グレンダーレ(Glendale, CA)))によって供給される「パーマポール(Parmapol)」P3 (商標) 樹脂および 2 - メルカプトエチルアミンとカプロラクタムの付加体などの化合物が挙げられる。

20

30

【0055】

本発明は、式 I のアズラクトン開始剤が式  $R^5(ZH)_m$  (式中、m は少なくとも 2 である) の多反応性化合物または多官能性化合物によって開環されている式 II の多官能性開始剤を提供する。こうした多官能性開始剤は、分岐(コ)ポリマー、スター(コ)ポリマーおよびグラフト(コ)ポリマーならびに他のトポロジーを製造するために用いてもよい。最初に式 I の開始剤を用いてモノマーを重合して少なくとも一端でアズラクトン基を有するポリマーを生成させ、そして、後でポリマーを式  $R^5(ZH)_m$  (式中、m は少なくとも 2 である) のポリ官能性化合物と反応させることによって、こうした(コ)ポリマーを調製してもよいことも明らかであろう。

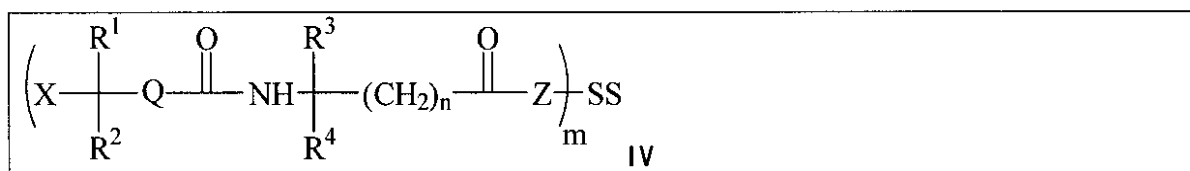
40

【0056】

もう一つの実施形態において、多官能性開始剤は、複数の開始剤部分を表面上に有する固体担体を含んでもよい。こうした開始剤 - 官能化担体は、(式 II に対応する)以下の一般構造を有する。



## 【化 9】



式中、X、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、Z、nおよびmは式I Iのために前に記載された通りであり、SSは $R^5$ に対応する固体担体である。固体担体材料は、大きな有機化合物または小さい有機化合物を構築するために式Iの開始剤分子を共有結合させることが可能な官能基を含む。有用な官能基には、-ZHに対応するヒドロキシル官能基、アミノ官能基およびチオ官能基が挙げられる。

10

## 【0057】

担体材料は有機または無機であることが可能である。担体材料は、固体、ゲル、ガラスなどの形を取ることが可能である。担体材料は、例えば、複数の粒子（例えば、ビーズ、ペレットまたは微小球）、繊維、メンブレン（例えば、シートまたはフィルム）、ディスク、環、チューブまたはロッドの形を取ることが可能である。好ましくは、担体材料は複数の粒子またはメンブレンの形を取る。担体材料は、膨潤性または非膨潤性および多孔質または非孔質であることが可能である。

20

## 【0058】

担体材料は、従来の固相合成において使用できる高分子材料であることが可能である。担体材料は、固相合成の過程に起きる合成反応において用いられる溶媒または他の化合物に一般に不溶性であるように選択される。

## 【0059】

使用可能な既存担体材料の例は、フィールズ（G. B. Fields）ら、Int. J. Peptide Protein Res.、35、161（1990）およびフィールズ（G. B. Fields）ら著「合成ペプチド（Synthetic Peptides）」：「ユーザーズガイド（User's Guide）、グラント（G. A. Grant）編、頁77～183、ニューヨーク州ニューヨークのW. H. フリーマン・アンド・カンパニー（W. H. Freeman and Co.（New York, NY））（1992）に記載されている。担体材料は、ポリスチレン、ポリアルキレン、ナイロン、ポリスルホン、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリイミド、ポリウレタンなどの有機高分子材料の形態を取り、ヒドロキシル、アミノまたはチオール置換基を表面上に有する。既存担体材料について、好ましい担体材料はポリスチレンである。

30

## 【0060】

本重合において、開始剤、遷移金属化合物および配位子の量および相対割合は、原子移動ラジカル重合（ATRP）を行うのに効果的な量および相対割合である。本発明開始剤系（開始剤／遷移金属化合物／配位子系）による開始剤効率、一般に非常に良好（少なくとも50%、好ましくは80%を上回る、より好ましくは90%を上回る）である。従って、開始剤の量は、開始剤濃度が $10^{-4}$  M～1 M、好ましくは $10^{-3}$ ～ $10^{-1}$  Mであるように選択することが可能である。あるいは、開始剤は、モノマーを基準として $10^{-4}$ ：1～ $10^{-1}$ ：1、好ましくは $10^{-3}$ ：1～ $5 \times 10^{-2}$ ：1のモル比で存在することが可能である。開始剤系は、開始剤、遷移金属化合物およびラジカル重合性モノマーの間の反応において形成されたラジカルの一部を可逆的に失活させるのに十分な量において遷移金属化合物のレドックス共役を重合中に発生させる。

40

## 【0061】

開始剤を基準とした遷移金属化合物のモル割合は、一般に選択されたモノマーを重合す

50

るために有効であるモル割合であるが、0.001:1~10:1、好ましくは0.1:1~5:1、より好ましくは0.3:1~2:1、最も好ましくは0.9:1~1.1:1であってもよい。均一系において重合を行うと、遷移金属化合物対開始剤のモル割合が0.0001:1程度に低いように遷移金属と配位子の濃度を減らすことを可能にする場合がある。

#### 【0062】

同様に、遷移金属化合物を基準とした配位子のモル割合は、一般に選択されたモノマーを重合するために有効であるモル割合であるが、選択された配位子が占める遷移金属化合物上の配位座の数に応じて異なることが可能である。配位子の量は、遷移金属化合物上の配位座対配位子が占める配位座の比が0.1:1~100:1、好ましくは0.2:1~10:1、より好ましくは0.5:1~3:1、最も好ましくは0.5:1~2:1であるように選択してもよい。溶媒またはモノマーが配位子として機能することが可能である。

10

#### 【0063】

本重合は、塊状でまたは溶媒中で行うことが可能である。好ましくは有機である溶媒は、重合性モノマーへの開始剤および開始剤系の溶解を助けるため、および加工助剤として用いることが可能である。好ましくは、こうした溶媒はアズラクトン基と反応性ではない。少量の溶媒中の遷移金属錯体の濃縮溶液を調製して重合性組成物の調製を単純化することが有利な場合がある。適する溶媒には、ジエチルエーテル、エチルプロピルエーテル、ジプロピルエーテル、メチル *t*-ブチルエーテル、ジ-*t*-ブチルエーテル、グリム（ジメトキシエタン）、ジグリム、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル、テトラヒドロフランおよびジオキサンなどの環式エーテル、アルカン、シクロアルカン；ベンゼン、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレンなどの芳香族炭化水素溶媒、ハロゲン化炭化水素溶媒、アセトニトリル、ブチロラクトンおよびバレロラクトンなどのラクトン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノンおよびシクロヘキサノンなどのケトン、テトラメチレンスルホン、3-メチルスルホラン、2,4-ジメチルスルホラン、ブタジエンスルホン、メチルスルホン、エチルスルホン、プロピルスルホン、ブチルスルホン、メチルビニルスルホン、2-(メチルスルホニル)エタノールおよび2,2'-スルホニルジエタノールなどのスルホン、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートおよびビニレンカーボネートなどの環式カーボネート、酢酸エチル、「メチル・セロソルブ（Methyl Cellosolve）」（商標）および蟻酸メチルなどのカルボン酸エステル、ならびに塩化メチレン、ニトロメタン、アセトニトリル、グリコールスルフィットおよび1,2-ジメトキシエタン（グリム）、こうした溶媒の混合物ならびに超臨界溶媒（CO<sub>2</sub>など）の他の溶媒が挙げられる。本重合は、既知の懸濁重合プロセス、乳化重合プロセスおよび沈殿重合プロセスにより行ってもよい。

20

30

#### 【0064】

重合反応は、開始剤中の基の反応性をモノマーと調和させ、休止化学種、例えば休止ポリマー鎖における結合破壊および結合形成のエネルギーと遷移金属化学種を調和させることにより制御してもよい。開始剤の反応性とモノマーとの調和は置換基のラジカル安定化作用に応じてある程度異なる。従って、モノマーがハロゲン化アルケンである場合、R<sup>1</sup>および/またはR<sup>2</sup>がより低級のアシル基である開始剤を選択してもよい。他方、アレニル安定化モノマーまたはエステル安定化モノマー（例えば、（メタ）アクリレート、アクリロニトリルまたはスチレン）を重合したい場合、R<sup>1</sup>および/またはR<sup>2</sup>の一つがアリールまたはアレニルである類似基によって安定化される開始剤を選択してもよい。開始剤とモノマー上の置換基のこうした調和は、開始剤とモノマーの相対的反応性の有益な均衡を提供する。

40

#### 【0065】

好ましくは、モノマー、開始剤、遷移金属化合物および配位子は、開始の速度がポリマーラジカルへのX基の伝播および/または移動の速度より1,000倍以上（好ましくは

50

100倍以上)遅いように選択される。本願において、「伝播」とは、ポリマー-モノマー付加体ラジカルを形成するためのポリマーラジカルとモノマーの反応を意味する。

【0066】

重合は、-78~200、好ましくは0~160、最も好ましくは20~140の温度で行ってもよい。反応は、モノマーをポリマーに少なくとも10% (好ましくは少なくとも50%、より好ましくは少なくとも75%、最も好ましくは少なくとも90%を転化するのに十分な時間の長さにわたり行うのがよい。典型的には、反応時間は、数分から5日、好ましくは30分から3日、最も好ましくは1~24時間である。

【0067】

重合は、0.1~100気圧、好ましくは1~50気圧、最も好ましくは大気圧(密封容器内で行われる場合、圧力は直接的に測定可能でない場合があるけれども)の圧力で行ってもよい。窒素またはアルゴンなどの不活性ガスを用いてもよい。

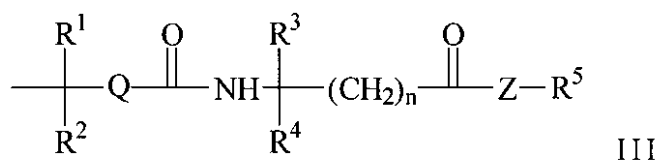
【0068】

必要ならば、重合プロセスは、得られたポリマーを溶媒、モノマーおよび開始剤系から単離する工程を更に含んでもよく、開始剤系の開始剤および遷移金属錯体を回収し再循環する工程を更に含んでもよい。遷移金属は、遷移金属錯体の不溶性である溶媒の添加、選択された溶媒への遷移金属錯体の溶解度を下げる配位子の添加、シリカ、アルミナまたは「セライト(Celite)」による濾過、および遠心分離を含む技術上知られている多くの技術によって単離してもよい。シリカとの接触などの多くの分離技術がアズラクトン基の開環をもたらしうるので、多くの場合、遷移金属錯体の分離の前にアズラクトン末端基を更に官能化することが好ましい。従って、上述したように遷移金属錯体の単離の前に、最初に製品(コ)ポリマーを式 $R^5(ZH)_m$ の化合物と反応させて末端アズラクトン基を官能化することが好ましい。

【0069】

本発明の方法により得られる(コ)ポリマーは、(前述したように)1種以上のラジカル(共)重合性モノマーの重合済み単位、式Iの開始剤から誘導された第1のアズラクトン末端基およびXから誘導された基から選択された第2の末端基を含むテレケリック(コ)ポリマーと表現してもよい。あるいは、式IIの開始剤を用いる時、第1の末端基「Az」は、式IIIのアズラクトン基の開環残基を含む。

【化10】



式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、Z、Qおよびnは前に定義された通りである。

【0070】

こうした(コ)ポリマーは、一般式 $Az-(M^1)_x(M^2)_x-(M^3)_x \dots (M^y)_x-X$ を有し、式中、XはCl、Brまたは擬似ハロゲン基であり、 $M^1 \sim M^y$ はそれぞれ平均重合度xを有するラジカル(共)重合性モノマー単位から誘導された重合済みモノマー単位であり、Azはアズラクトン基または式IIIの開環アズラクトン基である。更に、ポリマー製品は、更なる重合(または官能化)を開始させるために必要な官能基「X」をポリマーの一端で保持する。ポリマー製品は、他端で開始剤のアズラクトン部分または開環アズラクトン部分のいずれかを更に含み、それは、必要に応じて更に反応させるか、または官能化させてもよい。2個の末端部分が異なる官能基および反応性を有するので、各末端は独立して官能化してもよい。

【0071】

末端「X」基は末端「Az」基とは独立して官能化してもよい。例えば、XがBrである場合、末端臭素は、 $\text{Bu}_3\text{SnH}$ による処理によって水素に還元してもよく、トリメチルシリルビニルエーテルによる処理によってアシル基に転化してもよく、 $\text{NaN}_3$ による処理によってアジドに転化してもよい。アジドは、次に、 $\text{LiAlH}_4$ による還元によってアミンに転化してもよい。末端ハロゲン化物基を他の官能基に転化させる他の方法は技術上知られており、Chem. Rev. 101巻、頁2921～2990、2001を参照することができる。

#### 【0072】

本発明は、ランダムコポリマー、ブロックコポリマー、多ブロックコポリマー、スターコポリマー、傾斜コポリマー、ランダム過分岐コポリマーおよび樹枝状コポリマー、なら

10

#### 【0073】

ATRPが「リビング」重合または「制御された」重合であるので、ATRPは望みに応じて開始し終了することが可能である。従って、一実施形態において、一旦第1のモノマーが初期重合工程で消費されると、その後、第2のモノマーを添加して、第2の重合工程において成長するポリマー鎖上に第2のブロックを形成させることが可能である。同じかまたは異なるモノマーによる追加の重合を行って、多ブロックコポリマーを調製することが可能である。後続のポリマー工程は重合の第1の工程と同じ開始剤系を用いてもよい

20

#### 【0074】

ATRPがラジカル重合であるので、ブロックを本質的にいかなる順序でも調製することが可能である。逐次重合工程がイオン重合において必要であるように最小安定化ポリマー中間体から最高安定化ポリマー中間体に流れなければならないブロックコポリマーの調製に必ずしも限定されない。従って、ポリアクリロニトリルブロックまたはポリ(メタ)アクリレートブロックを最初に調製し、その次に、スチレンブロックまたはブタジエンブロックをポリアクリロニトリルブロックまたはポリ(メタ)アクリレートブロックに結合するなどの多ブロックコポリマーを調製することが可能である。

#### 【0075】

更に、連結基は、本ブロックコポリマーの異なるブロックを接続するために必須ではない。逐次のブロックを形成させるために単純に逐次のモノマーを添加することが可能である。更に、本ATRPプロセスによって製造された(コ)ポリマーを最初に単離し、その次に、(成長するポリマー鎖の反応性を新たなモノマーと「調和」させるために)異なる開始剤/触媒系を用いてポリマーを追加モノマーと反応させることも可能である(場合によって有利である)。こうした場合、末端「X」基を有する製品ポリマーは、追加のモノマーの更なる重合のための新たな開始剤として機能する。新規開始剤がポリマーの末端で反応性基「Az」を提供するので、2個のポリマーブロックを接続するために連結基を用いてもよい。例えば、一実施形態において、本発明により調製され1端でアズラクトン基を有するポリマーは、求核性末端基を有する第2のポリマーブロックと反応することが可能である。

30

40

#### 【0076】

ランダムコポリマーは本発明の開始剤を用いて製造することが可能である。こうしたコポリマーは、用いられるモノマーの各々約0～100重量%の範囲内の2種以上のモノマーを用いてもよい。製品コポリマーは用いられるモノマーのモル量およびモノマーの相対的な反応性の関数である。

#### 【0077】

本発明はグラフトコポリマーまたは「櫛形」コポリマーも提供する。ここで、ヒドロキシ基、アミノ基またはチオ基などの求核性官能側基を有する第1の(コ)ポリマーが提供される。有用な「コ」ポリマーの例には、ヒドロキシエチルアクリレート「コ」ポリマー

50

が挙げられる。次に、第 1 の (コ) ポリマーの反応性官能基は式 I のアズラクトン開始剤と反応して、側鎖の開環開始剤部分を有する (コ) ポリマーを生成させ、反応生成物は式 II (式中、 $R^5$  は第 1 の (コ) ポリマーの残基である) の構造を有する。その後、この製品 (コ) ポリマーを開始剤として用い前述したモノマーを重合して、櫛形 (コ) ポリマーを製造してもよい。あるいは、第 1 の (コ) ポリマーを本発明のテレケリック (コ) ポリマーと反応させてもよく、それによって反応性「Az」末端基は第 1 の (コ) ポリマーの反応性側基と反応する。

#### 【0078】

傾斜コポリマーまたは勾配付コポリマーは、添加される 2 種以上のモノマーの割合を制御することにより ATRP を用いて製造することが可能である。例えば、第 1 のモノマーの第 1 のブロックまたはオリゴマーを調製することが可能であり、その後、第 1 のモノマーと第 2 の異なるモノマーの混合物を例えば 1 : 1 ~ 9 : 1 の第 1 のモノマー対第 2 のモノマーの割合で添加することが可能である。すべてのモノマーの転化が完了した後、第 1 のモノマー - 第 2 のモノマー混合物の逐次添加は第 1 のモノマー対第 2 のモノマーの割合が異なる後続の「ブロック」を提供することが可能である。従って、本発明は、2 種以上のラジカル (共) 重合性モノマーから得られるコポリマーであって、重合中のモノマーの相対的な反応性比およびモノマーの瞬間濃度に基づいてアズラクトン末端から反対末端までポリマー鎖の長さに沿って異なる組成を有するコポリマーを提供する。

#### 【実施例】

#### 【0079】

特に注記がない限りすべての試薬はアルドリッチ (Aldrich) (ウィスコンシン州ミルウォーキー (Milwaukee, WI)) から購入し、引渡し状態で用いた。アルミナカラム (これもアルドリッチ (Aldrich) によって供給されたもの) に通すことにより重合性試薬の禁止剤を使用前に除去した。溶媒はニュージャージー州ギブスタウンの EM サイエンス (EM Science (Gibbstown (NJ))) から購入した。

#### 【0080】

##### 用語解説

「bpy」はビピリジルを意味する。

「MMA」はメチルメタクリレートを意味する。

「PMMA」はポリ (メチルメタクリレート) を意味する。

「P」は多分散性指数を意味する。

「ブromo - ジ - メチルアズラクトン」は 2 - (1 - ブromo - 1 - メチルエチル) - 4, 4 - ジメチル - 4H - オキサゾール - 5 - オンを意味する。

「3x 開始剤」は 2 - (1 - ブromo - 1 - メチルエチル) - 2 - メチルプロピオン酸 2, 2 - ビス [2 - (1 - ブromo - 1 - メチルエチル) - 2 - メチルプロピオニルオキシメチル] - プチルエステルを意味する。

「DBU」は 1, 8 - ジアザビシクロ [5.4.0] ウンデク - 7 - エンを意味する。

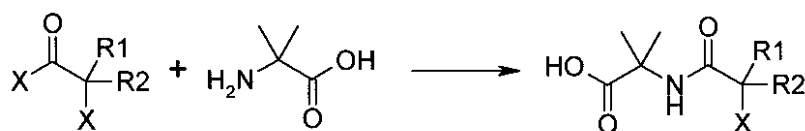
「GPC」はゲル透過クロマトグラフィを意味する。

#### 【0081】

##### 実施例 1

2 - (2 - ブromoプロピオニルアミノ) - 2 - メチルプロピオン酸の調製

#### 【化 11】



$X = \text{Br}$ 、 $R^1 = \text{H}$ 、 $R^2 = \text{CH}_3$

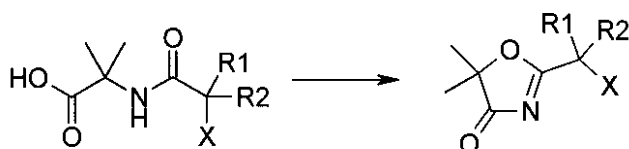
- 12 に冷却された 2 - アミノイソ酪酸 (52.08 g、0.51 モル)、水酸化ナトリウム (20.20 g、0.51 モル)、200 mL の水および 50 mL のクロロホルムの攪拌している混合物に 150 mL のクロロホルム中の 2 - プロモプロピオニルプロミド (100 g、0.46 モル) の溶液を 15 分にわたり添加した。添加中に温度を -15 ~ -12 の間で維持した。その後、反応混合物を放置して室温に暖め、沈殿した固形物を濾過した。固形物を 700 mL の高温トルエンと混合し、その後、冷却した。その後、白色固形物を濾過し、真空下で乾燥させた。77.60 g (70%) の収量を得た。

【0082】

#### 実施例 2

2 - (1 - プロモメチル) - 4, 4 - ジメチル - 4H - オキサゾール - 5 - オンの調製

【化 12】



$X = \text{Br}$ 、 $R^1 = \text{H}$ 、 $R^2 = \text{CH}_3$

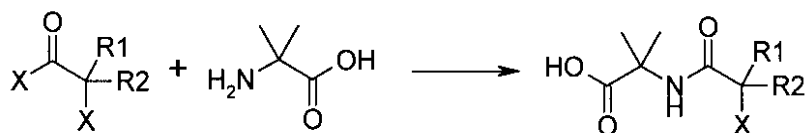
5 に冷却された 2 - (2 - プロモプロピオニルアミノ) - 2 - メチルプロピオン酸 (50.00 g、0.21 モル)、トリエチルアミン (23.37 g、0.23 モル) および 150 mL のアセトンの攪拌している混合物に 40 mL のアセトン中のクロロ蟻酸エチル (25.07 g、0.23 モル) の溶液を滴下した。完全に添加後、混合物を放置して室温に暖め、2 時間にわたり攪拌した。混合物を濾過し、固形物をエーテルで洗浄した。その後、真空下で溶媒を除去し、残留物を濾過した。濾液を減圧下で蒸留して、無色油 (沸点 1 mmHg で 63 ~ 64 ) を生じさせた。34.73 g (75%) の収量を得た。

【0083】

#### 実施例 3

2 - (2 - クロロアセチルアミノ) - 2 - メチルプロピオン酸の調製

【化 13】



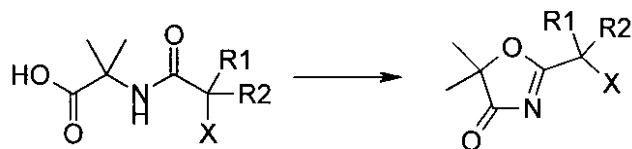
$X = \text{Cl}$ 、 $R^1 = R^2 = \text{H}$

5 に冷却された 2 - アミノイソ酪酸 (165.8 g、1.61 モル)、水酸化ナトリウム (64.4 g、1.61 モル) および 800 mL の水の攪拌している混合物に 143 mL の水中のクロロアセチルクロリド (200 g、1.77 モル) および水酸化ナトリウム (70.8 g、1.77 モル) の 2 つの別個の溶液を添加した。添加中に温度を 5 ~ 10 の間で維持した。その後、反応混合物を放置して室温に暖め、溶液を 165 mL の水性濃 HCl で酸性化した。沈殿した固形物を濾過し、真空下で乾燥させた。180.4 g (62%) の収量を得た。

【0084】

#### 実施例 4

2 - (クロロメチル) - 4, 4 - ジメチル - 4 H - オキサゾール - 5 - オンの調製  
【化 1 4】



10

$X = Cl, R^1 = R^2 = H$

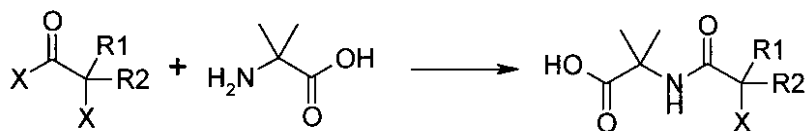
氷浴で冷却された 2 - (2 - クロロアセチルアミノ) - 2 - メチルプロピオン酸 (18.04 g、0.10 モル)、トリエチルアミン (11.13 g、0.11 モル) および 100 mL のアセトンの攪拌している混合物にクロロ蟻酸エチル (10.52 mL、0.11 モル) を 10 分にわたり添加した。反応混合物を放置して室温に暖め、2 時間にわたり攪拌した。その後、混合物を濾過し、濾液を真空下で濃縮した。ヘキサン (20 mL) を残留物に添加し、混合物を濾過した。真空下で溶媒を除去した後、残留物を減圧下 (沸点 7 mmHg で 59 ~ 60 ) で蒸留して、無色油を生じさせた。13.18 g (82%) の収量を得た。

20

【0085】

実施例 5

2 - (2 - ブロモ - 2 - メチルプロピオニルアミノ) - 2 - メチルプロピオン酸の調製  
【化 1 5】



30

$X = Br, R^1 = CH_3, R^2 = CH_3$

85 mL のクロロホルム中の 2 - ブロモイソブチリルブロミド (57.0 g、0.25 モル) の溶液を滴下しつつ、2 - アミノイソ酪酸 (28.5 g、0.28 モル)、水酸化ナトリウム (11.1 g、0.28 モル)、115 mL の水および 30 mL のクロロホルムの攪拌している混合物を -10 に冷却し、激しく攪拌した。添加が完了した時、反応フラスコを冷浴から取り出し、放置して室温に暖めた。混合物を 15 時間にわたり攪拌した。その後、濃 HCl (10 mL) を混合物に添加し、攪拌を更に 30 分にわたり続けた。白色固形物 (32.0 g) を濾過除去し、濾液の水相と有機相を分離した。有機相を硫酸マグネシウム上で乾燥させ、濾過し、減圧下で蒸発させて、白色固形物 (21.0 g) を残した。2 つの固形物部分を組み合わせ、トルエンから再結晶化して、白色固形物として 27.1 g (43%) の標記化合物を生じさせた。IR スペクトルおよび NMR スペクトルは所望の製品に一致した。

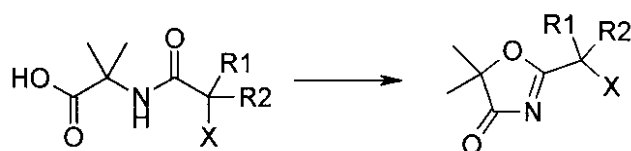
40

【0086】

実施例 6

2 - (1 - ブロモ - 1 - メチルエチル) - 4, 4 - ジメチル - 4 H - オキサゾール - 5 - オンの調製

## 【化 16】



$X = Br, R^1 = CH_3, R^2 = CH_3$

200 mL のアセトン中の 2 - ( 2 - ブロモ - 2 - メチルプロピオニルアミノ ) - 2 - メチルプロピオン酸 ( 67.9 g、0.27 モル ) およびトリエチルアミン ( 30.0 g、0.30 モル ) の攪拌している混合物に 50 mL のアセトン中のクロロ蟻酸エチル ( 32.4 g、0.30 モル ) の溶液を - 15 で滴下した。添加が完了した時、混合物を室温で 2 時間にわたり攪拌し、白色固形物を濾過除去し、100 mL のエーテルで洗浄した。組み合わせた濾液の体積を減圧で約 200 mL に減らし、約 5 の冷蔵庫内で一晩冷却した。分離した少量の白色固形物を濾過によって除去し、溶媒を減圧で蒸発させた。残留物を 300 mL のエーテルに溶解させ、濾過し、溶媒を蒸発させて、標記化合物 ( 61.5 g、98% ) を残した。IR スペクトルおよび NMR スペクトルは所望の製品に一致した。

10

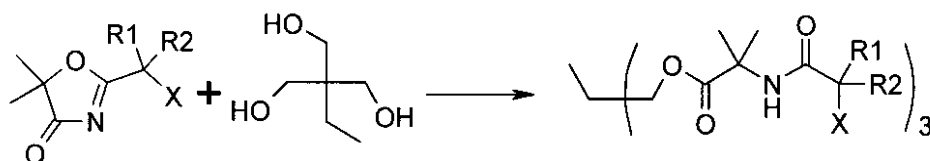
20

## 【0087】

## 実施例 7

2 - ( 2 - ブロモ - 2 - メチルプロピオニルアミノ ) - 2 - メチルプロピオン酸 2, 2 - ビス - [ 2 - ( 2 - ブロモ - 2 - メチルプロピオニルアミノ ) - 2 - メチルプロピオニルオキシメチル ] - ブチルエステルの調製

## 【化 17】



30

$R^1, R^2 = CH_3, X = Br$

2 - ( 1 - ブロモ - 1 - メチルエチル ) - 4, 4 - ジメチル - 4 H - オキサゾール - 5 - オン ( 17.3 g、74 ミリモル )、トリメチロールプロパン ( 3.30 g、24.6 ミリモル ) およびトリフルオロ酢酸 ( 0.10 g、0.9 ミリモル ) の混合物を密封容器内で 75 で 17 時間にわたり加熱した。得られた製品である白色固形物を水性エタノールから 2 回再結晶化して、白色固形物として標記化合物 ( 12.7 g、62% ) を生じさせた。IR スペクトルおよび NMR スペクトルは所望の製品に一致した。

40

## 【0088】

## 実施例 8

## メチルメタクリレートの制御された重合

手動攪拌、 $N_2$  出入口および熱電対が装着された 50 mL 三口反応容器内で、MMA ( 21.025 g、210 ミリモル )、プロモ - ジ - メチルアズラクトン ( 0.94 g、4 ミリモル ) および b p y ( 1.88 g、12 ミリモル ) を攪拌し、30 分にわたり  $N_2$  でパージした。J - K e m デジタル温度コントローラによって電力供給された油浴を介して溶液を 70 に加熱もした。不活性雰囲気内で貯蔵され秤量された  $CuCl$  ( 0.392 g、4 ミリモル ) を添加して、用いられた試薬のモル比がモノマー : 開始剤 :  $CuCl$

50



：配位子 = 1 0 5 : 2 : 2 : 6 になるようにした。この比を用いて転化率 1 0 0 % での最終ポリマーの理論  $M_n$  は約 5 , 3 0 0 g / モルであった。反応を放置して 7 0 分にわたり進めた。

【 0 0 8 9 】

時間が経過するにつれてゴム隔壁を通して混合物のアリコートを取るためにシリンジを用いた。アリコートを大過剰のメタノール中で直ちに冷やした。その後、沈殿物を濾過し、乾燥させ、GPC のために提出した。

【 0 0 9 0 】

MMA の重合の結果を表 8 . 1 に示しており、図 8 . 1 にプロットしている。

【 0 0 9 1 】

10

【表 1】

表 8 . 1

ブロモジメチルアズラクトンを用いる MMA の ATRP に関する GPC データ

時間 (分)	$M_w (10^{-3})$	$M_n (10^{-3})$	P
10	1.87	1.73	1.08
20	2.86	2.45	1.17
30	2.97	2.38	1.25
40	3.29	2.57	1.28
50	3.51	2.71	1.29
60	3.95	3.05	1.29
70	5.10	3.90	1.31

20

【 0 0 9 2 】

表 1 のデータは、分子量が経時的に着実に増加し、多分散性が、より低い転化率で 1 . 1 を上回り、より高い転化率で 1 . 3 に高まることを実証している。これらの特徴は、リビング / 制御された重合プロセスを示唆している。

30

【 0 0 9 3 】

実施例 9

ポリ (メチルメタクリレート) PMMA スターポリマーを合成するための多官能性開始剤の使用

手動攪拌、 $N_2$  出入口および熱電対が装着された 1 0 0 m L 三口反応容器内に MMA ( 2 1 . 0 2 5 g、2 1 0 ミリモル)、3 x 開始剤 ( 1 . 1 1 5 g、4 ミリモル)、トルエン ( 4 6 g、固形物 3 3 重量%) および b p y ( 1 . 8 8 g、1 2 ミリモル) を投入した。溶液を攪拌し、3 0 分にわたり  $N_2$  でパージし、その後、J - K e m デジタル温度コントローラによって電力供給された油浴を介して 5 0 に加熱した。不活性雰囲気内で貯蔵され秤量された  $CuCl$  ( 0 . 3 9 2 g、4 ミリモル) を添加して、用いられた試薬のモル比がモノマー : 開始剤 :  $CuCl$  : 配位子 = 1 0 5 : 2 : 2 : 6 になるようにした。この比を用いて転化率 1 0 0 % での最終ポリマーの理論  $M_n$  は約 1 6 , 0 0 0 g / モルまたは約 5 , 3 0 0 g / モル / アームであった。反応を放置して 6 時間にわたり進めた。

40

【 0 0 9 4 】

得られたポリ (MMA) スターポリマーの GPC により決定した  $M_n$  は 1 6 , 4 0 0 であった。それは理論値によく匹敵した。更に、スターポリマーは 1 . 2 4 の多分散性 P を有していた。

【 0 0 9 5 】

実施例 1 0

官能性開始剤を用いて化学変性を通してスターポリマーをもたらす

50

直鎖 P M M A アームを実施例 8 で教示された方法により合成し、G P C を用いてポリマーの  $M_n$  が 10,300 g / モル ( $P = 1.18$ ) であることを確認した。9 ドラムのガラスバイアル内で、3.00 g ( $2.91 \times 10^{-4}$  モル) の官能性 P M M A アームを含む 33 重量 % トルエン溶液にトリスアミノエチルアミン (0.0142 g、 $9.7 \times 10^{-5}$  モル) を添加した。バイアルに蓋をし、バイアルを加熱されたシェーカー浴に 60 で 16 時間にわたり入れた。得られたスターポリマーは、G P C により決定して 34,900 g / モルの  $M_n$  および  $P = 1.10$  を有していた。

【0096】

#### 実施例 11

官能性開始剤を用いて化学変性を通してスターポリマーをもたらす

10

直鎖 P M M A アームを実施例 1 で教示された方法により合成し、G P C を用いてポリマーの  $M_n$  が 10,300 g / モル ( $P = 1.18$ ) であることを確認した。

【0097】

9 ドラムのガラスバイアル内で、官能性 P M M A (3.00 g、 $2.91 \times 10^{-4}$  モル) アームを含む 33 重量 % トルエン溶液にトリスアミノエチルアミン (0.0142 g、 $9.7 \times 10^{-5}$  モル) を添加した。触媒量の D B U を添加して反応の完了を助けた。バイアルに蓋をし、バイアルを加熱されたシェーカー浴に 60 で 16 時間にわたり入れた。得られたスターポリマーは、G P C により決定して 30,500 g / モルの  $M_n$  および  $P = 1.11$  を有していた。

【0098】

20

#### 実施例 12

官能性開始剤を用いてブロックコポリマーを合成する

3 アーム P M M A マクロ - 開始剤を実施例 9 で教示された方法により合成した。マクロ - 開始剤は、37,000 g / モルの  $M_w$  および 18,800 g / モルの  $M_n$  を有していた。手動攪拌、 $N_2$  出入口および熱電対が装着された 100 mL 三口反応容器内で、3 アーム P M M A マクロ - 開始剤 (9.69 g、0.515 ミリモル)、n - ブチルアクリレート (10.92 g、0.085 モル)、トルエン (40 g、固形物 33 重量 %) および b p y (0.724 g、4.6 ミリモル) を攪拌し、30 分にわたり  $N_2$  でパージした。J - K e m デジタル温度コントローラによって電力供給された油浴により溶液を 70 に加熱した。不活性雰囲気内で貯蔵され秤量された C u C l (0.1529 g、1.5 ミリモル) を添加して、用いられた試薬のモル比がモノマー : 開始剤 : C u C l : 配位子 = 120 : 1 : 3 : 9 になるようにした。反応を放置して 8 時間にわたり進めた。中程度の転化後に、ブロックコポリマーは 50,700 g / モルの  $M_w$  および 26,300 g / モルの  $M_n$  を有することを G P C によって決定した。

30

【0099】

#### 実施例 13

I R 分光分析によるリアルタイムで制御された重合

「リアクト (React)」I R 1000 (メリーランド州ミラースビルのア S I アプライドシステムズ (A S I Applied Systems (Millersville, MD)) 赤外線分光計をシリコン A T R プローブに装着して、リアルタイムで且つ現場 (in situ) で I R スペクトルを提供した。データを処理して、システムの動的パラメータを与えた。溶液に I R プローブを導入したことを除き、手順は従来の実験室規模の重合に似ている。I R 分光計は、設定間隔で溶液を走査し、スペクトルを貯蔵して、種々の化学種の出現および消失に関連した定量的データを得た。スペクトルは、アズラクトンが開環されておらず、反応性のままであったことも示している。特に、アクリレート関連モノマー中の炭素 - 炭素二重結合伸縮振動の強度は、溶液中のモノマーの濃度に直接比例している。従って、時間対強度を記録すると、ビニル重合に関する動的情報を提供することが可能である。

40

【0100】

手動攪拌、 $N_2$  出入口および熱電対ならびに I R プローブが装着された 250 mL 三口

50

反応容器内で、メチルメタクリレート ( 26 . 4 g )、( 2 - ブロモ - ジ - メチルアズラクトン ( 1 . 153 g )、トルエン ( 26 . 4 g ) および b p y ( 2 . 1 g ) を攪拌し、30 分にわたり  $N_2$  でパージした。J - K e m デジタル温度コントローラによって電力供給された油浴を介して溶液を 70 に加熱もした。初期 I R スキャンを反応の開始点として取った。不活性雰囲気内で貯蔵され秤量された  $CuCl$  ( 0 . 4953 g ) をスペクトルが完了した直後に添加した。

【 0 1 0 1 】

$1640\text{ cm}^{-1}$  のビニルピークの強度を 8 時間の全反応時間にわたって 30 秒 ~ 5 分の間隔で監視した。340 分に至るデータに関する時間対  $\ln ( M_0 / M )$  のプロット ( ここで、 $M_0$  はモノマーの初期濃度であり、 $M$  は時間  $t$  の濃度である ) は、 $R^2 = 0 . 9998$  である直線をもたらした。この点を超えて、反応は 95 % 未満完了した。これは、重合がモノマーにおいて一次であることを示している。

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 03/33335
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C08F4/00 C08F4/40		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96/30421 A (MATYJASZENSKI K.) 3 October 1996 (1996-10-03) cited in the application	
A	WO 02/24761 A (CIBA SPECIALITY CHEMICALS HOLDING INC.) 28 March 2002 (2002-03-28)	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document 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 "S" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  29 April 2004		Date of mailing of the international search report  12/05/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 spo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Cauwenberg, C

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No.  
Filing No. US 03/33335

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9630421	A	03-10-1996	US 5763548 A	09-06-1998
			AU 720512 B2	01-06-2000
			AU 5306996 A	16-10-1996
			BR 9604887 A	30-11-1999
			CA 2216853 A1	03-10-1996
			CN 1183107 A	27-05-1998
			EP 0817806 A1	14-01-1998
			JP 3040172 B2	08-05-2000
			JP 10509475 T	14-09-1998
			TW 520380 B	11-02-2003
			US 6407187 B1	18-06-2002
			WO 9630421 A1	03-10-1996
			US 2002193538 A1	19-12-2002
			US 6512060 B1	28-01-2003
			US 6541580 B1	01-04-2003
WO 0224761	A	28-03-2002	AU 1695002 A	02-04-2002
			CA 2422058 A1	28-03-2002
			WO 0224761 A1	28-03-2002
			EP 1320555 A1	25-06-2003
			US 2004019164 A1	29-01-2004

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA, GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ, EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,M N,MW,MX,MZ,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA ,ZM,ZW

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 レワンドウスキー, ケビン エム.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
ス 3 3 4 2 7

(72)発明者 ファンスラー, ドゥアン ディー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
ス 3 3 4 2 7

(72)発明者 ガッドム, パブ エヌ.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
ス 3 3 4 2 7

(72)発明者 ヘイルマン, スティーブン エム.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
ス 3 3 4 2 7

(72)発明者 クレプスキー, ラリー アール.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
ス 3 3 4 2 7

(72)発明者 ロスコー, スティーブン ビー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
ス 3 3 4 2 7

(72)発明者 ウェンドランド, マイケル エス.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
ス 3 3 4 2 7

F ターム(参考) 4J015 CA04

4J026 HA11 HA24 HA32 HA38 HB11 HB24 HB32 HB38 HB45 HE05