

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3554849号  
(P3554849)

(45) 発行日 平成16年8月18日(2004.8.18)

(24) 登録日 平成16年5月21日(2004.5.21)

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

C08G 61/02

F I

C08G 61/02

請求項の数 4 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平7-79456  
 (22) 出願日 平成7年3月10日(1995.3.10)  
 (65) 公開番号 特開平8-245766  
 (43) 公開日 平成8年9月24日(1996.9.24)  
 審査請求日 平成13年7月26日(2001.7.26)

(73) 特許権者 000002901  
 ダイセル化学工業株式会社  
 大阪府堺市鉄砲町1番地  
 (74) 代理人 100090491  
 弁理士 三浦 良和  
 (72) 発明者 山本 尚  
 愛知県愛知郡長久手町長湫上作田35-2  
 審査官 寺坂 真貴子

最終頁に続く

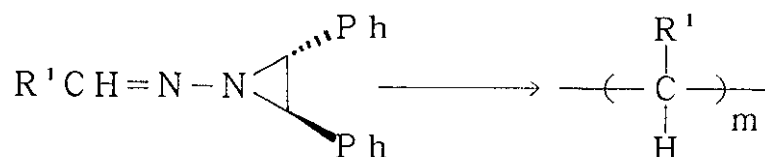
(54) 【発明の名称】 重合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機リチウム化合物を触媒とし、極性非プロトン溶媒または炭化水素溶媒中で下記一般式 [ 1 ] で示されるトランス - 1 - アミノ - 2 , 3 - ジフェニルアジリジンヒドラゾン誘導体を重合させることを特徴とする下記一般式 [ 2 ] で示される重合体の製造方法。

【化1】



[ 1 ]

[ 2 ]

(式中、R<sup>1</sup>はH、アルキル基またはアリールアルキル基であり、Phはハロゲン、低級アルキル基により置換されていてもよいフェニル基であり、mは整数である。)

【請求項2】

10

20

有機リチウム化合物がアルキルリチウムである請求項 1 記載の重合体の製造方法。

【請求項 3】

有機リチウム化合物が *tert*-ブチルリチウムであり、極性非プロトン溶媒がテトラヒドロフランである請求項 1 記載の重合体の製造方法。

【請求項 4】

R<sup>1</sup> がフェネチル基である請求項 3 記載の重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、重合体の新しい製造方法に関する。さらに詳しくは有機リチウム化合物を用いるリビングアニオン重合において、特定のモノマーを特定の溶媒中で重合させることによる、炭素が 1 個ずつ連鎖成長した重合体の新しい製造方法に関する。

10

【0002】

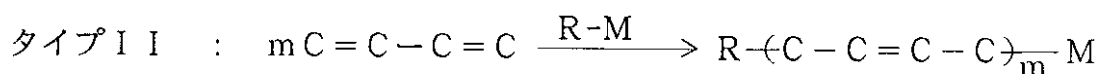
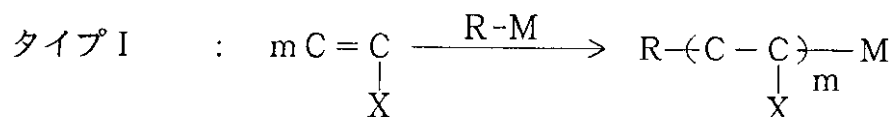
【従来の技術・発明が解決しようとする課題】

アニオン重合は、有機金属開始剤 (R-M) のモノマー化合物への付加形式によって二つに大別できる。殆どの反応は下記の第 1 のタイプ (タイプ I) に示すように炭素 2 個の連鎖成長により達成されるものであり、これにはスチレン系化合物、不飽和カルボニル化合物 (メタクリル酸エステル、ビニルケトン等) へのカルバニオンの逐次付加が関与している。第 2 のタイプ (タイプ II) はカルバニオンの共役ジエン類への複合的な 1, 4 - 付加であり、炭素数 4 ずつ成長した重合体を得られる。しかし、炭素が 1 個ずつ連鎖成長するアニオン重合は知られておらず、これまでに探求されていない第 3 のタイプに位置づけられるべきアニオン重合 (タイプ III) である。

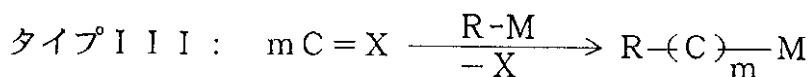
20

【0003】

【化 2】



30



【0004】

本発明者らは、有機リチウム化合物を開始剤とし、特定のモノマーを重合させると、アニオン機構によるリビング重合により前記タイプ III の重合が起こることを見出し、これに基づいて重合体の新しい製造方法を提供する本発明を完成するに至った。

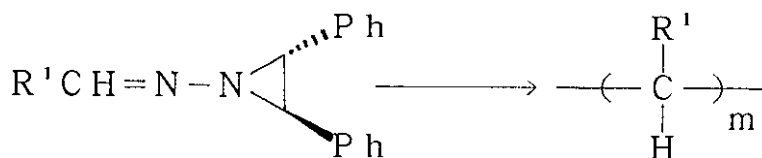
40

【0005】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明によれば、有機リチウム化合物を触媒とし、極性非プロトン溶媒または炭化水素溶媒中で下記一般式 [ 1 ] で示されるトランス - 1 - アミノ - 2, 3 - ジフェニルアジリジンヒドラゾン誘導体を重合させることを特徴とする下記一般式 [ 2 ] で示される重合体の製造方法が提供される。

【化 3】



[1]

[2]

(式中、R<sup>1</sup>はH、アルキル基またはアリールアルキル基であり、Phはハロゲン、低級アルキル基により置換されていてもよいフェニル基であり、mは整数である。)

10

## 【0006】

また本発明によれば、有機リチウム化合物がアルキルリチウムである前記重合体の製造方法が提供される。

また本発明によれば、アルキルリチウムがtert-ブチルリチウムであり、極性非プロトン溶媒がテトラヒドロフランである前記重合体の製造方法が提供される。

また本発明によれば、R<sup>1</sup>がフェネチル基である前記重合体の製造方法が提供される。

以下、本発明を詳しく説明する。

20

## 【0007】

本発明に用いる前記一般式[1]で示されるトランス-1-アミノ-2,3-ジフェニルアジリジンヒドラゾン誘導体において、R<sup>1</sup>のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、アミル基、sec-アミル基、tert-アミル基、イソアミル基等を、またアリールアルキル基としては前記アルキル基の一部がアリール基で置換されたものを例示することができる。またPhがハロゲン、低級アルキル基により置換されていてもよいフェニル基である場合のハロゲンとしては、塩素、フッ素の場合等を挙げることができる。また低級アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基を例示でき、中でもメチル基が好ましい。

30

## 【0008】

本発明に用いる有機リチウム化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム等のアルキルリチウム、フェニルリチウム等の芳香族炭化水素から誘導されるリチウム化合物、1-ブチルシクロヘキシルリチウム等の脂環族炭化水素から誘導されるリチウム化合物を例示することができ、中でもtert-ブチルリチウムを用いることが好ましい。

## 【0009】

本発明で用いる極性非プロトン溶媒としては、テトラヒドロフラン(THF)、DME、ジオキサン等を例示することができ、中でもTHFが好ましい。また本発明で用いる炭化水素溶媒としては、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素を挙げることができ、中でもトルエンが好ましい。

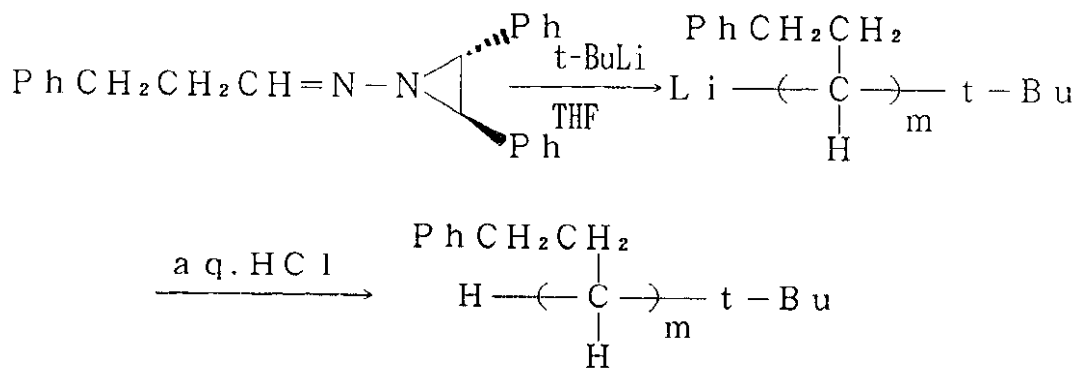
40

## 【0010】

一般式[1]中のR<sup>1</sup>がフェネチル基であり、触媒にtert-ブチルリチウム(t-BuLi)を用いたときの反応式は次のように表すことができる。

## 【0011】

## 【化4】



10

## 【0012】

本発明の製造方法における重合反応においては、一般式 [ 1 ] で示されるトランス - 1 - アミノ - 2 , 3 - ジフェニルアジリジンヒドラゾン誘導体に対し、有機リチウム化合物触媒を通常 1 ~ 10 モル%、好ましくは 2 . 5 ~ 5 モル% 使用する。反応溶媒はトランス - 1 - アミノ - 2 , 3 - ジフェニルアジリジンヒドラゾン誘導体の濃度が 0 . 1 ~ 10 モル / リットル、特に 1 / 3 ~ 1 モル / リットルの範囲になるように使用することが好ましい。

20

## 【0013】

また反応温度は通常 - 20 ~ 25 、好ましくは - 5 ~ 5 の範囲であり、反応時間はモノマー、反応温度、さらには反応溶媒により異なるが、通常 0 . 1 ~ 10 時間、好ましくは 0 . 2 ~ 0 . 5 時間である。反応後はメタノール等のアルコールまたは塩酸で反応を停止させ、前者の場合は塩酸でさらに処理することにより、目的の重合体を得られる。なお、反応温度を下げると、得られる重合体の収率は上昇し、数平均分子量は低下する傾向にある。

## 【0014】

## 【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。なお、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

30

## 【0015】

## (実施例 1)

水素化ケイ皮アルデヒド トランス - 1 - アミノ - 2 , 3 - ジフェニルアジリジンヒドラゾンを、0 において、THF 中で 5 モル% の tert - ブチルリチウムで 15 分間処理した。その後過剰のメタノールを加えて反応を停止させ、炭化水素重合体であるポリ (フェニルプロピリデン)、すなわち t - Bu [ CH ( CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> Ph ) ]<sub>n</sub> H を収率 47 % で得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) による標準ポリスチレン換算の数平均分子量 (M<sub>n</sub> = 1786) に対する重量平均分子量 (M<sub>w</sub> = 2139) の比 (M<sub>w</sub> / M<sub>n</sub>) は 1 . 20 であった (図 1 に重合体の GPC チャートを、図 2 に標準ポリスチレンの GPC チャートを示す)。<sup>1</sup>H - NMR (チャートを図 3 に示す。以下、同様。)、<sup>13</sup>C - NMR (図 4)、IR スペクトル分析 (図 5) および元素分析により生成重合体が前記ポリ (フェニルプロピリデン) であること、および他の構成成分単位が連鎖中に含まれていないことを確認した。

40

## 【0016】

<sup>1</sup>H - NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 6 . 36 - 7 . 64 (Ph - H), 0 . 47 - 3 . 05 (2 CH<sub>2</sub>, CH, and Bu<sup>t</sup>); <sup>13</sup>C - NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> at 70 ) 143 . 7 (ipso - C), 127 . 6 - 130 . 0 (ortho - C, meta - C), 126 . 5 (para - C), 28 . 0 - 51 . 5 (2 CH, CH, and Bu<sup>t</sup>); IR (KBr) 3205, 2932, 1603, 1495, 14

50

53, 1075, 1030, 907, 749, 698  $\text{cm}^{-1}$ . 元素分析値 C, 91.68; H, 8.32 { (C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>)<sub>m</sub> の計算値: C, 91.47; H, 8.53 }。

【0017】

(実施例2)

t-tert-ブチルリチウムの添加量を2.5モル%とした他は実施例1と同様に行った。得られたポリ(フェニルプロピリデン)のM<sub>n</sub>、M<sub>w</sub>およびM<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>はそれぞれ2496、2936および1.18であった。<sup>1</sup>H-NMRチャートを図6に、GPCチャートを図7(標準ポリスチレンのGPCチャートは図8)に示す。

【0018】

(実施例3)

t-tert-ブチルリチウムの添加量を10モル%とした他は実施例1と同様に行った。得られたポリ(フェニルプロピリデン)のM<sub>n</sub>、M<sub>w</sub>およびM<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>はそれぞれ1215、1733および1.43であった。

【0019】

(実施例4)

t-tert-ブチルリチウムの代わりにn-ブチルリチウムを用いた他は実施例1と同様に行った。得られたポリ(フェニルプロピリデン)のM<sub>n</sub>およびM<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>はそれぞれ1673および1.20であり、収率は43%であった。

【0020】

(実施例5)

t-tert-ブチルリチウムの代わりにフェニルリチウムを用いた他は実施例1と同様に行った。得られたポリ(フェニルプロピリデン)のM<sub>n</sub>およびM<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>はそれぞれ1506および1.33であり、収率は67%であった。

【0021】

(比較例1)

ベンズアルデヒド 1-アミノ-2-フェニルアジリジンヒドラゾンをを用いたt-ブチルリチウムを10モル%用いた他は実施例1と同様に行った。得られた重合体はH-(CHPhCH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(CHPh)<sub>y</sub>-t-Bu(x/y=55:45, 量比xとyが示す各構造単位の結合はランダムである)で示される共重合体であり、収率は77%であった。<sup>1</sup>H-NMRチャートを図9に、GPCチャートを図10(標準ポリスチレンのGPCチャートは図11)に、IRチャートを図12にそれぞれ示す。M<sub>n</sub>=4717; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>=1.14; 元素分析値C, 92.69; H, 7.63(計算値C, 92.69; H, 7.31)。

【0022】

(比較例2)

ベンズアルデヒド 1-アミノ-2-フェニルアジリジンヒドラゾンを、-78において、トルエン中で10モル%のt-ブチルリチウムで12時間処理した。その後過剰のメタノールを加えて反応を停止させた。得られた重合体はアゾ基を含むt-Bu-(CHPh)<sub>x</sub>(CHPh-N=N-CH<sub>2</sub>CHPh)<sub>y</sub>-H(x/y=62:38, 量比xとyが示す各構造単位の結合はランダムである)の共重合体で、収率は43%であった。<sup>1</sup>H-NMRチャートを図13に、GPCチャートを図14(標準ポリスチレンのGPCチャートは図15)に、IRチャートを図16にそれぞれ示す。M<sub>n</sub>=4786; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>=1.25; 元素分析値C, 85.02; H, 6.45; N, 7.53(計算値C, 81.05; H, 6.35; N, 12.60)。

【0023】

(実施例6)

トルエンを溶媒に用いた他は実施例3と同様に行った。その結果、実施例1と同様にポリ(フェニルプロピリデン)を収率49%で得た。M<sub>n</sub>=1127; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>=1.36; 元素分析値C, 90.42; H, 9.58(計算値C, 91.47; H, 8.53)。

【0024】

10

20

30

40

50

## (実施例7)

アセトアルデヒド トランス - 1 - アミノ - 2 , 3 - ジフェニルアジリジンヒドラゾン ( 2 . 3 g , 9 . 7 m m o l ) の無水 T H F ( 2 9 m l ) 溶液に t - ブチルリチウムの 2 M ペンタン溶液 0 . 2 4 m l ( 0 . 4 8 5 m m o l ) を 0 において、アルゴン雰囲気下で素早く加えた。得られた濃紺溶液を 1 5 分間攪拌後、1 N 塩酸 ( 1 m l ) を加えて反応を停止させ、反応混合物を分液ロートに移し、エーテル ( 1 0 0 m l ) で抽出し、有機層を水洗し  $MgSO_4$  で乾燥した。セライト層を通して濾過し、減圧下に溶媒を蒸去し、粗重合体とトランススチルベンを合計収率 9 7 % ( 1 . 9 9 g ) で得た。図 1 7 に重合体 t - Bu - ( CHCH<sub>3</sub> )<sub>n</sub> - H と ( E ) - スチルベンの <sup>1</sup>H - NMR チャートを、図 1 8 ~ 2 0 に MS ( FD ) チャートをそれぞれ示す。

10

## 【0025】

<sup>1</sup>H - NMR ( 3 0 0 M H z , C D C l<sub>3</sub> ) ( E ) - スチルベン : 7 . 2 0 - 7 . 5 1 ( 1 0 H , m , Ph - H ) , 7 . 0 9 ( 2 H , s , 2 CH = ) ; 重合体 : 1 . 2 2 - 1 . 8 4 ( CH , CH<sub>2</sub> ) , 0 . 3 - 1 . 2 2 ( Me , t - Bu ) ; MS ( FD ) m / z : 4 7 8 ( 1 5 m e r ) , 4 5 0 ( 1 4 m e r ) , 4 2 2 ( 1 3 m e r ) , 3 9 4 ( 1 1 m e r ) , 3 6 6 ( 1 1 m e r ) 。

## 【0026】

## 【発明の効果】

本発明により、新しいタイプのリビングアニオン重合方法による重合体を製造する方法が提供される。この方法に依れば、使用モノマーや反応条件を選ぶことにより、従来得ることが困難であった重合体を容易に製造することが出来ることとなった。

20

## 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の重合体のGPCチャートである。

【図2】標準ポリスチレンのGPCチャートである。

【図3】実施例1の重合体の<sup>1</sup>H - NMRチャートである。

【図4】実施例1の重合体の<sup>13</sup>C - NMRチャートである。

【図5】実施例1の重合体のIRチャートである。

【図6】実施例2の重合体の<sup>1</sup>H - NMRチャートである。

【図7】実施例2の重合体のGPCチャートである。

【図8】標準ポリスチレンのGPCチャートである。

30

【図9】比較例1の重合体の<sup>1</sup>H - NMRチャートである。

【図10】比較例1の重合体のGPCチャートである。

【図11】標準ポリスチレンのGPCチャートである。

【図12】比較例1の重合体のIRチャートである。

【図13】比較例2の重合体の<sup>1</sup>H - NMRチャートである。

【図14】比較例2の重合体のGPCチャートである。

【図15】標準ポリスチレンのGPCチャートである。

【図16】比較例2の重合体のIRチャートである。

【図17】実施例7の重合体と(E) - スチルベンの<sup>1</sup>H - NMRチャートである。

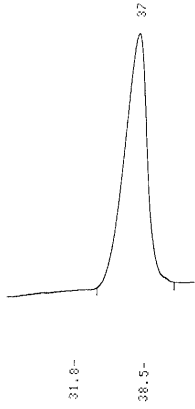
【図18】比較例7の重合体のMS ( FD ) チャートである。

40

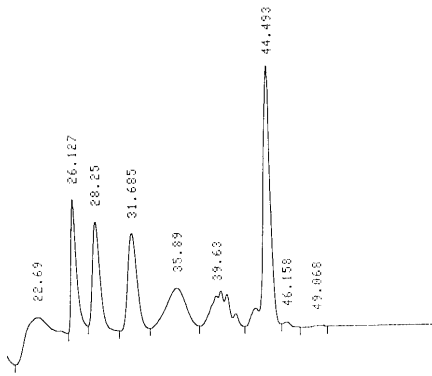
【図19】比較例7の重合体のMS ( FD ) チャートである。

【図20】比較例7の重合体のMS ( FD ) チャートである。

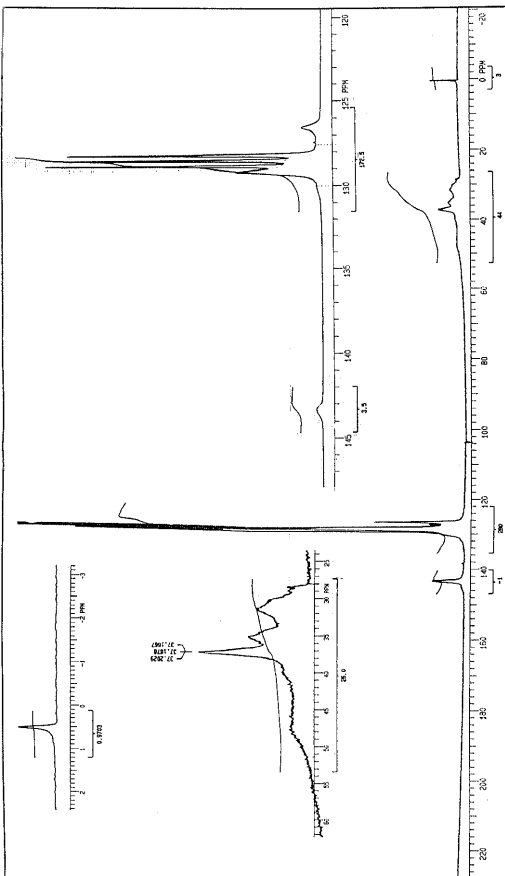
【 図 1 】



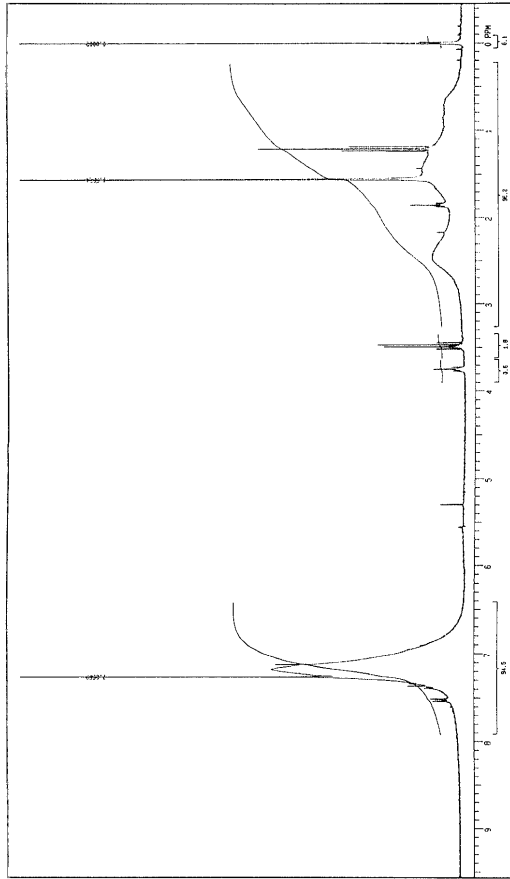
【 図 2 】



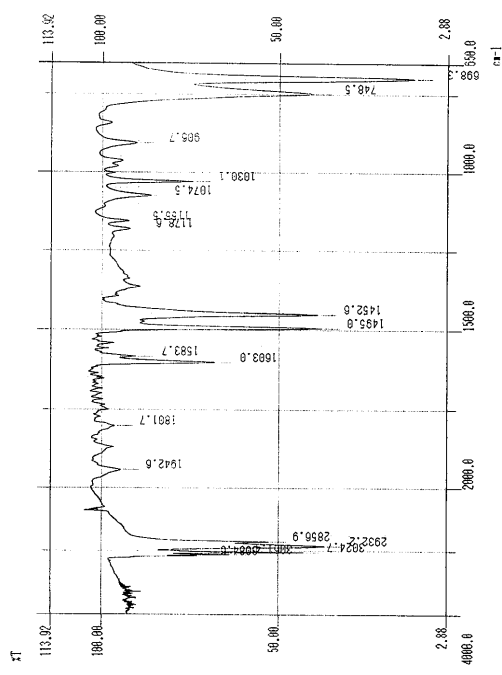
【 図 4 】



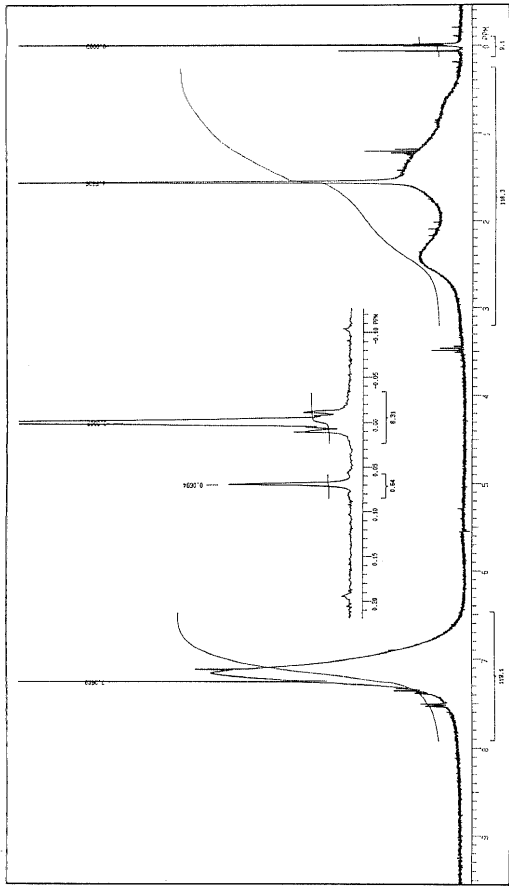
【 図 3 】



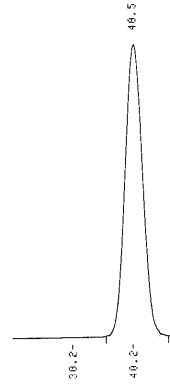
【 図 5 】



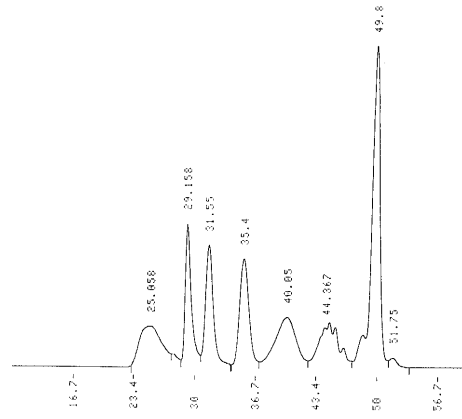
【 図 6 】



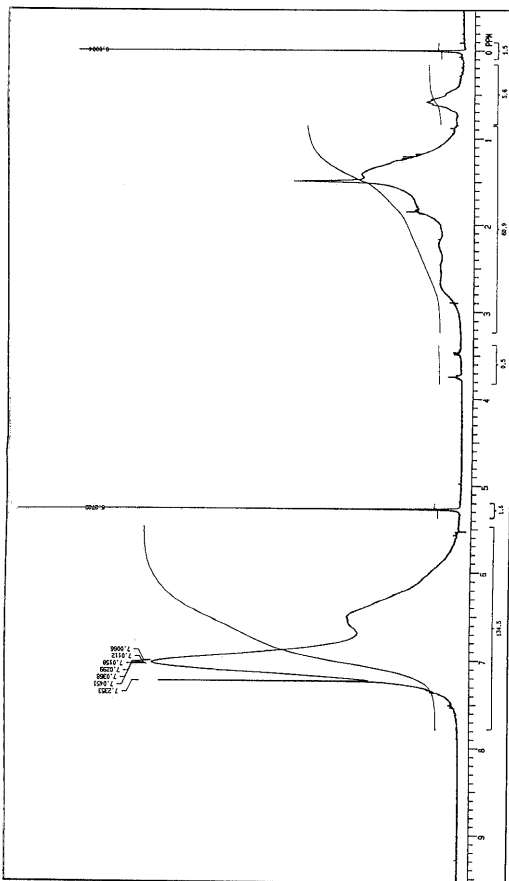
【 図 7 】



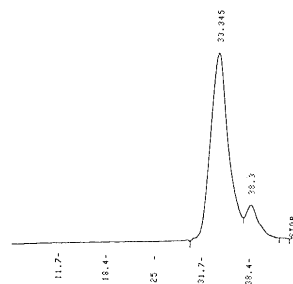
【 図 8 】



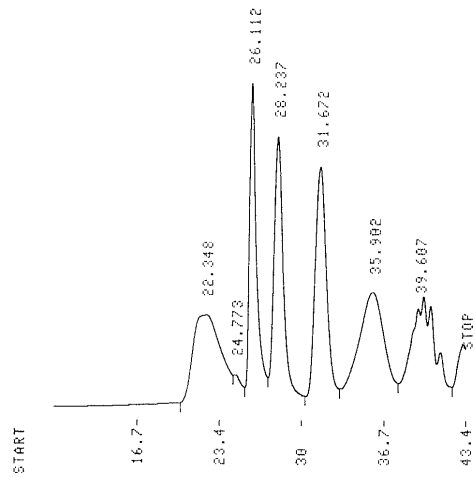
【 図 9 】



【 図 10 】

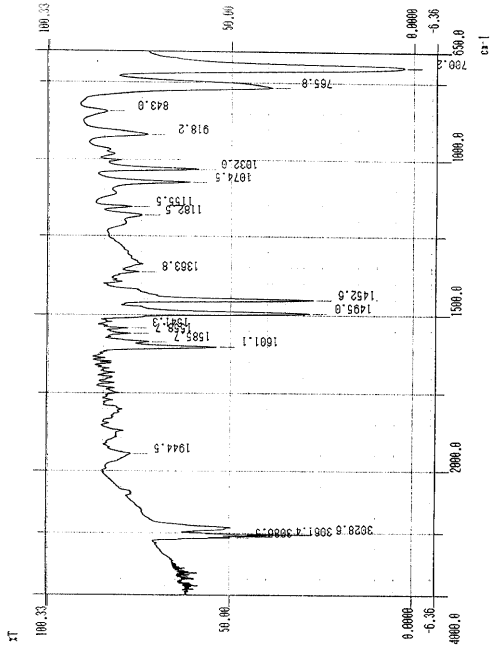


【 図 11 】

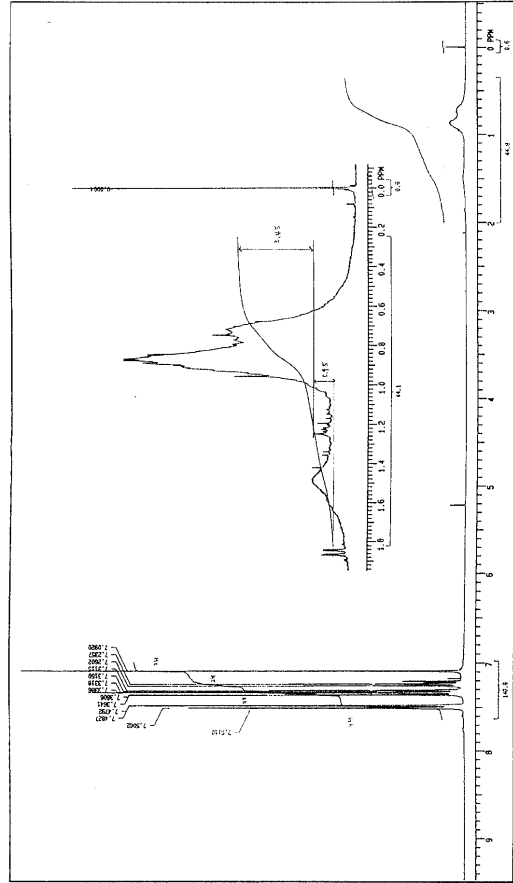




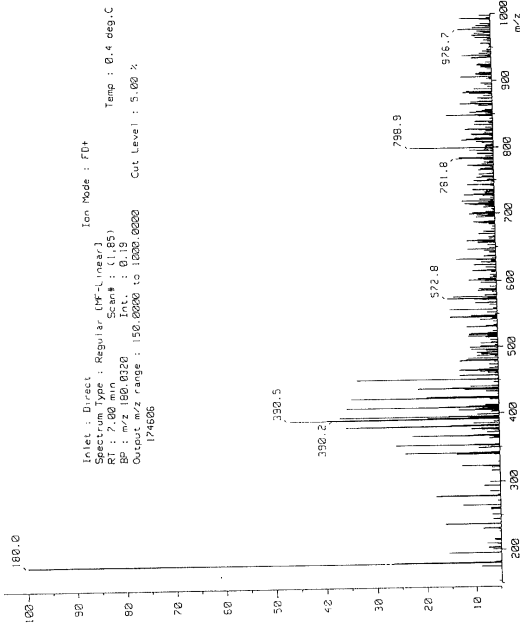
【 16 】



【 17 】

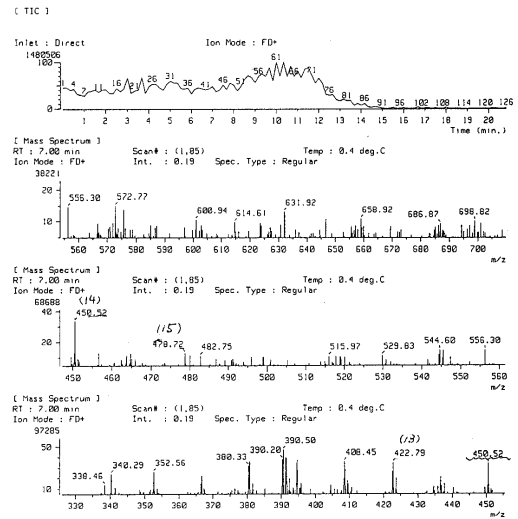


【 18 】



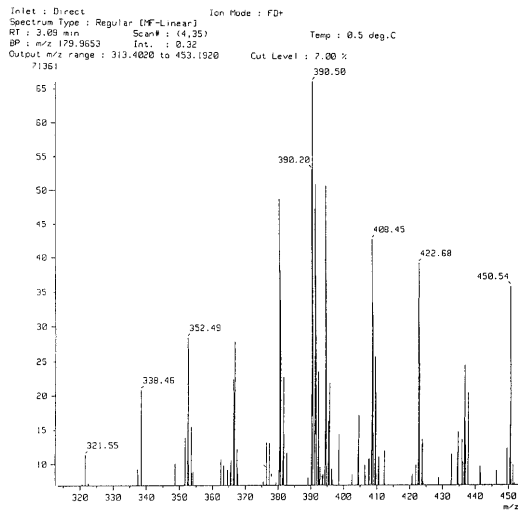
Inlet : Direct  
 Spectrum Type : Regular (HF-Linear) Ion Mode : FID+  
 RT : 7.00 min Scan : (1.85) Temp : 0.4 deg.C  
 BP : m/z 180-1020 Int. : 0.19  
 Count Range : 150-6500 to 1000-6000 Cut Level : 5.00 %  
 174608

【 19 】



( TIC )  
 Inlet : Direct Ion Mode : FID+  
 RT : 7.00 min Scan : (1.85) Temp : 0.4 deg.C  
 Ion Mode : FID+ Int. : 0.19 Spec. Type : Regular  
 38221  
 555.38 572.77 580.94 514.61 631.92 658.92 686.87 696.82  
 560 570 580 590 600 610 620 630 640 650 660 670 680 690 700 m/z  
 [ Mass Spectrum ]  
 RT : 7.00 min Scan : (1.85) Temp : 0.4 deg.C  
 Ion Mode : FID+ Int. : 0.19 Spec. Type : Regular  
 68688 (14)  
 450.52 (15)  
 478.72 482.75 515.97 529.83 544.68 555.38  
 450 460 470 480 490 500 510 520 530 540 550 560 m/z  
 [ Mass Spectrum ]  
 RT : 7.00 min Scan : (1.85) Temp : 0.4 deg.C  
 Ion Mode : FID+ Int. : 0.19 Spec. Type : Regular  
 97285 (13)  
 338.45 340.29 352.56 380.33 390.20 390.50 406.45 422.79 450.52  
 330 340 350 360 370 380 390 400 410 420 430 440 450 m/z

【 20 】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭62-115037(JP,A)

特開平04-306215(JP,A)

Maruoka, Keiji et.al., "Novel Anionic Oligomerization by a New, Sequential Generation of Organolithium Compounds", *Macromolecules*, 1996年, 29(9), p.3328-3329

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

CA(STN)

REGISTRY(STN)