

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-330446

(P2005-330446A)

(43) 公開日 平成17年12月2日(2005.12.2)

(51) Int.Cl.⁷

C08F 4/52

C08F 12/08

F I

C08F 4/52

C08F 12/08

テーマコード (参考)

4J015

4J100

審査請求 未請求 請求項の数 51 O L (全 69 頁)

(21) 出願番号 特願2004-152519 (P2004-152519)

(22) 出願日 平成16年5月21日(2004.5.21)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成16年5月10日 社団法人高分子学会発行の「高分子学会予稿集53巻1号[2004]」に発表

(71) 出願人 304025345

菅野 修一

宮城県仙台市青葉区国見ヶ丘五丁目27番23号

(71) 出願人 304025334

有限会社アートパテント

宮城県仙台市青葉区上杉五丁目8番61-405号

(74) 代理人 100095359

弁理士 須田 篤

(72) 発明者 菅野 修一

宮城県仙台市青葉区国見ヶ丘五丁目27番23号

Fターム(参考) 4J015 DA04

4J100 AB02P AE03P AL03P CA01 CA27

FA03 FA27 FA28 FA30

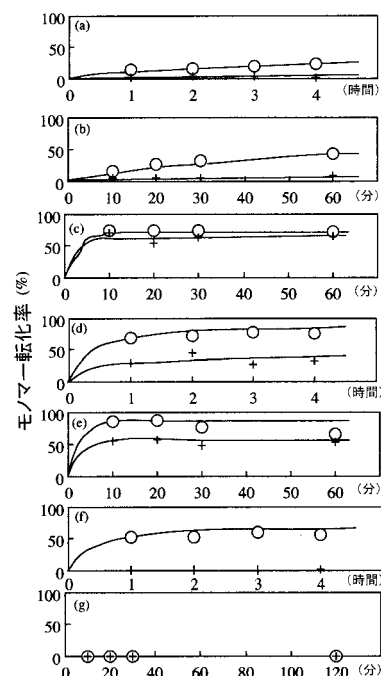
(54) 【発明の名称】 ビニル重合体、リビングラジカル重合体およびそれらの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 空気雰囲気下で製造可能な新規なビニル重合体、リビングラジカル重合体およびそれらの製造方法ならびにリビングラジカル重合体の重合開始剤を提供する。

【解決手段】 空気雰囲気下、40乃至70の範囲でS-アルピンボランを重合開始剤とし、ジオキサンまたはジグリムを溶媒としてスチレンをリビングラジカル重合させ、リビングラジカル重合体を製造する。リビングラジカル重合体の重合開始剤は、S-アルピンボランから成る。ビニル重合体は、重合末端にーピネン構造を有する。

【選択図】 図1 - 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

S - アルピンボランを重合開始剤として、酢酸ビニルを除くビニルモノマーを重合させることを特徴とするビニル重合体製造方法。

【請求項 2】

空気雰囲気下、0 乃至 100 の範囲で S - アルピンボランを重合開始剤として、酢酸ビニルを除くビニルモノマーを重合させることを特徴とするビニル重合体製造方法。

【請求項 3】

S - アルピンボランを重合開始剤として、酢酸ビニルを除くビニルモノマーを重合させて成ることを特徴とするビニル重合体。

10

【請求項 4】

S - アルピンボランを重合開始剤としてスチレンを重合させることを特徴とするリビングラジカル重合体製造方法。

【請求項 5】

空気雰囲気下、0 乃至 100 の範囲で S - アルピンボランを重合開始剤としてスチレンを重合させることを特徴とするリビングラジカル重合体製造方法。

【請求項 6】

空気雰囲気下、40 乃至 70 の範囲で S - アルピンボランを重合開始剤としてスチレンを重合させることを特徴とするリビングラジカル重合体製造方法。

【請求項 7】

空気雰囲気下、S - アルピンボランを重合開始剤とし、ジオキサン、ジグリムまたはテトラヒドロフランを溶媒としてスチレンを重合させることを特徴とするリビングラジカル重合体製造方法。

20

【請求項 8】

S - アルピンボランを重合開始剤としてスチレンを重合させて成ることを特徴とするリビングラジカル重合体。

【請求項 9】

S - アルピンボランから成ることを特徴とするリビングラジカル重合体の重合開始剤。

【請求項 10】

重合末端にーピネン構造を有することを特徴とするビニル重合体。

30

【請求項 11】

ジエチルメトキシボランを重合開始剤として、酢酸ビニルを除くビニルモノマーを重合させることを特徴とするビニル重合体製造方法。

【請求項 12】

空気雰囲気下、0 乃至 100 の範囲でジエチルメトキシボランを重合開始剤として、酢酸ビニルを除くビニルモノマーを重合させることを特徴とするビニル重合体製造方法。

【請求項 13】

ジエチルメトキシボランを重合開始剤として、酢酸ビニルを除くビニルモノマーを重合させて成ることを特徴とするビニル重合体。

【請求項 14】

ジエチルメトキシボランを重合開始剤としてスチレンを重合させることを特徴とするリビングラジカル重合体製造方法。

40

【請求項 15】

空気雰囲気下、0 乃至 100 の範囲でジエチルメトキシボランを重合開始剤としてスチレンを重合させることを特徴とするリビングラジカル重合体製造方法。

【請求項 16】

空気雰囲気下、40 乃至 70 の範囲でジエチルメトキシボランを重合開始剤としてスチレンを重合させることを特徴とするリビングラジカル重合体製造方法。

【請求項 17】

ジエチルメトキシボランを重合開始剤としてスチレンを重合させて成ることを特徴とする

50

リビングラジカル重合体。

【請求項 18】

ジエチルメトキシボランから成ることを特徴とするリビングラジカル重合体の重合開始剤。

【請求項 19】

重合末端にエチル基を有することを特徴とするビニル重合体。

【請求項 20】

ボラン - メチルスルフィド錯体を重合開始剤として、酢酸ビニルを除くビニルモノマーを重合させることを特徴とするビニル重合体製造方法。

【請求項 21】

空気雰囲気下、0 乃至 100 の範囲でボラン - メチルスルフィド錯体を重合開始剤として、酢酸ビニルを除くビニルモノマーを重合させることを特徴とするビニル重合体製造方法。

10

【請求項 22】

ボラン - メチルスルフィド錯体を重合開始剤として、酢酸ビニルを除くビニルモノマーを重合させて成ることを特徴とするビニル重合体。

【請求項 23】

ボラン - メチルスルフィド錯体を重合開始剤としてスチレンを重合させることを特徴とするリビングラジカル重合体製造方法。

【請求項 24】

空気雰囲気下、0 乃至 100 の範囲でボラン - メチルスルフィド錯体を重合開始剤としてスチレンを重合させることを特徴とするリビングラジカル重合体製造方法。

20

【請求項 25】

空気雰囲気下、40 乃至 70 の範囲でボラン - メチルスルフィド錯体を重合開始剤としてスチレンを重合させることを特徴とするリビングラジカル重合体製造方法。

【請求項 26】

ボラン - メチルスルフィド錯体を重合開始剤としてスチレンを重合させて成ることを特徴とするリビングラジカル重合体。

【請求項 27】

ボラン - メチルスルフィド錯体から成ることを特徴とするリビングラジカル重合体の重合開始剤。

30

【請求項 28】

ボラン - N, N - ジエチルアニリン錯体を重合開始剤として、酢酸ビニルを除くビニルモノマーを重合させることを特徴とするビニル重合体製造方法。

【請求項 29】

空気雰囲気下、0 乃至 100 の範囲でボラン - N, N - ジエチルアニリン錯体を重合開始剤として、酢酸ビニルを除くビニルモノマーを重合させることを特徴とするビニル重合体製造方法。

【請求項 30】

ボラン - N, N - ジエチルアニリン錯体を重合開始剤として、酢酸ビニルを除くビニルモノマーを重合させて成ることを特徴とするビニル重合体。

40

【請求項 31】

ボラン - N, N - ジエチルアニリン錯体を重合開始剤としてスチレンを重合させることを特徴とするリビングラジカル重合体製造方法。

【請求項 32】

空気雰囲気下、0 乃至 100 の範囲でボラン - N, N - ジエチルアニリン錯体を重合開始剤としてスチレンを重合させることを特徴とするリビングラジカル重合体製造方法。

【請求項 33】

空気雰囲気下、40 乃至 70 の範囲でボラン - N, N - ジエチルアニリン錯体を重合開始剤としてスチレンを重合させることを特徴とするリビングラジカル重合体製造方法。

50

【請求項 3 4】

ボラン-N, N-ジエチルアニリン錯体を重合開始剤としてスチレンを重合させて成ることを特徴とするリビングラジカル重合体。

【請求項 3 5】

ボラン-N, N-ジエチルアニリン錯体から成ることを特徴とするリビングラジカル重合体の重合開始剤。

【請求項 3 6】

R-アルピンボランを重合開始剤として、酢酸ビニルを除くビニルモノマーを重合させることを特徴とするビニル重合体製造方法。

【請求項 3 7】

空気雰囲気下、0 乃至 100 の範囲で R-アルピンボランを重合開始剤として、酢酸ビニルを除くビニルモノマーを重合させることを特徴とするビニル重合体製造方法。

【請求項 3 8】

R-アルピンボランを重合開始剤として、酢酸ビニルを除くビニルモノマーを重合させて成ることを特徴とするビニル重合体。

【請求項 3 9】

R-アルピンボランを重合開始剤としてスチレンを重合させることを特徴とするリビングラジカル重合体製造方法。

【請求項 4 0】

空気雰囲気下、0 乃至 100 の範囲で R-アルピンボランを重合開始剤としてスチレンを重合させることを特徴とするリビングラジカル重合体製造方法。

【請求項 4 1】

空気雰囲気下、40 乃至 70 の範囲で R-アルピンボランを重合開始剤としてスチレンを重合させることを特徴とするリビングラジカル重合体製造方法。

【請求項 4 2】

R-アルピンボランを重合開始剤としてスチレンを重合させて成ることを特徴とするリビングラジカル重合体。

【請求項 4 3】

R-アルピンボランから成ることを特徴とするリビングラジカル重合体の重合開始剤。

【請求項 4 4】

ボラン-ピリジン錯体を重合開始剤として、酢酸ビニルを除くビニルモノマーを重合させることを特徴とするビニル重合体製造方法。

【請求項 4 5】

空気雰囲気下、0 乃至 100 の範囲でボラン-ピリジン錯体を重合開始剤として、酢酸ビニルを除くビニルモノマーを重合させることを特徴とするビニル重合体製造方法。

【請求項 4 6】

ボラン-ピリジン錯体を重合開始剤として、酢酸ビニルを除くビニルモノマーを重合させて成ることを特徴とするビニル重合体。

【請求項 4 7】

ボラン-ピリジン錯体を重合開始剤としてスチレンを重合させることを特徴とするリビングラジカル重合体製造方法。

【請求項 4 8】

空気雰囲気下、0 乃至 100 の範囲でボラン-ピリジン錯体を重合開始剤としてスチレンを重合させることを特徴とするリビングラジカル重合体製造方法。

【請求項 4 9】

空気雰囲気下、40 乃至 70 の範囲でボラン-ピリジン錯体を重合開始剤としてスチレンを重合させることを特徴とするリビングラジカル重合体製造方法。

【請求項 5 0】

ボラン-ピリジン錯体を重合開始剤としてスチレンを重合させて成ることを特徴とするリビングラジカル重合体。

10

20

30

40

50

【請求項 5 1】

ボラン - ビリジン錯体から成ることを特徴とするリビングラジカル重合体の重合開始剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ビニル重合体、リビングラジカル重合体およびそれらの製造方法ならびにリビングラジカル重合体の重合開始剤に関する。

【背景技術】

【0002】

従来のリビングラジカル重合体およびその製造方法として、9 - ボラビシクロ [3 . 3 . 1] ノナン (9 - B B N) を重合開始剤として空気雰囲気下、60 でアクリル系モノマーをリビングラジカル重合させて成るものが本発明者により開発されている (特許文献 1 参照) 。

また、芳香族溶媒にジオキサン・テトラヒドロフラン・ジエチレングリコールジメチルエーテル (ジグリム) やアミン系の添加剤を共存させたものを用いて、9 - B B N を開始剤として空気雰囲気下でスチレンをリビングラジカル重合させて成るものもまた、本発明者により開発されている (特許文献 2 参照) 。

【0003】

【特許文献 1】特開 2 0 0 2 - 1 9 4 0 1 4 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 4 - 8 3 7 2 7 号公報

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、空気雰囲気下でリビングラジカル重合を可能とする重合開始剤は、本発明者により確認されたもの以外、知られておらず、そのような重合開始剤を用いてビニルモノマーを重合させて成るビニル重合体、リビングラジカル重合体は、知られていない。

【0005】

本発明は、このような従来の課題に着目してなされたもので、空気雰囲気下で製造可能な新規なビニル重合体、リビングラジカル重合体およびそれらの製造方法ならびにリビングラジカル重合体の重合開始剤を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記目的を達成するために、第 1 の本発明は、以下のとおりである。

【0007】

本発明に係るビニル重合体製造方法は、S - アルピンボランを重合開始剤として、酢酸ビニルを除くビニルモノマーを重合させることを特徴とする。

酢酸ビニルを除くビニルモノマーとしては、スチレン、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メチルビニルケトン、その他のビニルモノマーが挙げられる。種々のビニルモノマーのうち酢酸ビニルは、重合せず、使用できない。製造されるビニル重合体は、重合末端に - ピネン構造を有するほかは、材料となるビニルモノマーを用いた通常の重合体と同様の繰返し単位を有する。

40

本発明に係るビニル重合体製造方法は、空気雰囲気下、0 乃至 100 の範囲で S - アルピンボランを重合開始剤として、酢酸ビニルを除くビニルモノマーを重合させることが好ましい。0 乃至 100 の範囲で重合させるのは、0 未満では反応速度が実用的でなく、100 を超える温度では熱重合を起こすためである。本発明において、「空気雰囲気下」とは、20 容量% ± 5 容量% の酸素を含む雰囲気を意味し、地球上で酸素量を調整しない雰囲気下であっても、20 容量% ± 5 容量% の範囲で酸素量を調整した雰囲気下であってもよい。

本発明に係るビニル重合体は、S - アルピンボランを重合開始剤として、酢酸ビニルを除くビニルモノマーを重合させて成ることを特徴とする。

50

本発明に係るリビングラジカル重合体製造方法は、S - アルピンボランを重合開始剤としてスチレンを重合させることを特徴とする。

本発明に係るリビングラジカル重合体製造方法は、空気雰囲気下、0 乃至100 の範囲でS - アルピンボランを重合開始剤としてスチレンを重合させることが好ましい。を特徴とする。

本発明に係るリビングラジカル重合体製造方法は、空気雰囲気下、40 乃至70 の範囲でS - アルピンボランを重合開始剤としてスチレンを重合させることがより好ましい。

本発明に係るリビングラジカル重合体製造方法は、空気雰囲気下、S - アルピンボランを重合開始剤とし、ジオキサン、ジグリムまたはテトラヒドロフランを溶媒としてスチレンを重合させることが好ましい。

本発明に係るリビングラジカル重合体は、S - アルピンボランを重合開始剤としてスチレンを重合させて成ることを特徴とする。

本発明に係るリビングラジカル重合体の重合開始剤は、S - アルピンボランから成ることを特徴とする。

本発明に係るビニル重合体またはリビングラジカル重合体は、重合末端に - ピネン構造を有することを特徴とする。

本発明において、製造されるビニル重合体またはリビングラジカル重合体の数平均分子量 (Mn) は、1000 以上10万程度まで、一般的には数千から2万以下の範囲である。製造されるビニル重合体は、ポリマーのほか、オリゴマーであってもよい。低い分子量で製造することにより、生分解性を高めることができる。

【0008】

上記目的を達成するために、第2の本発明は、以下のとおりである。

【0009】

本発明に係るビニル重合体製造方法は、ジエチルメトキシボランを重合開始剤として、酢酸ビニルを除くビニルモノマーを重合させることを特徴とする。

酢酸ビニルを除くビニルモノマーとしては、スチレン、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メチルビニルケトン、その他のビニルモノマーが挙げられる。種々のビニルモノマーのうち酢酸ビニルは、重合せず、使用できない。製造されるビニル重合体は、重合末端に - ピネン構造を有するほかは、材料となるビニルモノマーを用いた通常の重合体と同様の繰返し単位を有する。

本発明に係るビニル重合体製造方法は、空気雰囲気下、0 乃至100 の範囲でジエチルメトキシボランを重合開始剤として、酢酸ビニルを除くビニルモノマーを重合させることが好ましい。0 乃至100 の範囲で重合させるのは、0 未満では反応速度が実用的でなく、100 を超える温度では熱重合を起こすためである。本発明において、「空気雰囲気下」とは、20容量% ± 5容量%の酸素を含む雰囲気を意味し、地球上で酸素量を調整しない雰囲気下であっても、20容量% ± 5容量%の範囲で酸素量を調整した雰囲気下であってもよい。

本発明に係るビニル重合体は、ジエチルメトキシボランを重合開始剤として、酢酸ビニルを除くビニルモノマーを重合させて成ることを特徴とする。

本発明に係るリビングラジカル重合体製造方法は、ジエチルメトキシボランを重合開始剤としてスチレンを重合させることを特徴とする。

本発明に係るリビングラジカル重合体製造方法は、空気雰囲気下、0 乃至100 の範囲でジエチルメトキシボランを重合開始剤としてスチレンを重合させることが好ましい。

本発明に係るリビングラジカル重合体製造方法は、空気雰囲気下、40 乃至70 の範囲でジエチルメトキシボランを重合開始剤としてスチレンを重合させることがより好ましい。

本発明に係るリビングラジカル重合体は、ジエチルメトキシボランを重合開始剤としてスチレンを重合させて成ることを特徴とする。

10

20

30

40

50

本発明に係るリビングラジカル重合体の重合開始剤は、ジエチルメトキシボランから成ることを特徴とする。

本発明に係るビニル重合体またはリビングラジカル重合体は、重合末端にエチル基を有することを特徴とする。

本発明において、製造されるビニル重合体またはリビングラジカル重合体の数平均分子量 (M_n) は、1000以上10万程度まで、一般的には数千から2万以下の範囲である。製造されるビニル重合体は、ポリマーのほか、オリゴマーであってもよい。低い分子量で製造することにより、生分解性を高めることができる。

【0010】

上記目的を達成するために、第3の本発明は、以下のとおりである。

10

【0011】

本発明に係るビニル重合体製造方法は、ボラン・メチルスルフィド錯体を重合開始剤として、酢酸ビニルを除くビニルモノマーを重合させることを特徴とする。

酢酸ビニルを除くビニルモノマーとしては、スチレン、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メチルビニルケトン、その他のビニルモノマーが挙げられる。種々のビニルモノマーのうち酢酸ビニルは、重合せず、使用できない。製造されるビニル重合体は、材料となるビニルモノマーを用いた通常の重合体と同様の繰返し単位を有する。

本発明に係るビニル重合体製造方法は、空気雰囲気下、0乃至100の範囲でボラン・メチルスルフィド錯体を重合開始剤として、酢酸ビニルを除くビニルモノマーを重合させることが好ましい。0乃至100の範囲で重合させるのは、0未満では反応速度が実用的でなく、100を超える温度では熱重合を起こすためである。本発明において、「空気雰囲気下」とは、20容量%±5容量%の酸素を含む雰囲気を意味し、地球上で酸素量を調整しない雰囲気下であっても、20容量%±5容量%の範囲で酸素量を調整した雰囲気下であってもよい。

20

本発明に係るビニル重合体は、ボラン・メチルスルフィド錯体を重合開始剤として、酢酸ビニルを除くビニルモノマーを重合させて成ることを特徴とする。

本発明に係るリビングラジカル重合体製造方法は、ボラン・メチルスルフィド錯体を重合開始剤としてスチレンを重合させることを特徴とする。

本発明に係るリビングラジカル重合体製造方法は、空気雰囲気下、0乃至100の範囲でボラン・メチルスルフィド錯体を重合開始剤としてスチレンを重合させることが好ましい。

30

本発明に係るリビングラジカル重合体製造方法は、空気雰囲気下、40乃至70の範囲でボラン・メチルスルフィド錯体を重合開始剤としてスチレンを重合させることがより好ましい。

本発明に係るリビングラジカル重合体は、ボラン・メチルスルフィド錯体を重合開始剤としてスチレンを重合させて成ることを特徴とする。

本発明に係るリビングラジカル重合体の重合開始剤は、ボラン・メチルスルフィド錯体から成ることを特徴とする。

本発明において、製造されるビニル重合体またはリビングラジカル重合体の数平均分子量 (M_n) は、1000以上10万程度まで、一般的には数千から2万以下の範囲である。製造されるビニル重合体は、ポリマーのほか、オリゴマーであってもよい。低い分子量で製造することにより、生分解性を高めることができる。

40

【0012】

上記目的を達成するために、第4の本発明は、以下のとおりである。

【0013】

本発明に係るビニル重合体製造方法は、ボラン・N,N-ジエチルアニリン錯体を重合開始剤として、酢酸ビニルを除くビニルモノマーを重合させることを特徴とする。

酢酸ビニルを除くビニルモノマーとしては、スチレン、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メチルビニルケトン、その他のビニル

50

モノマーが挙げられる。種々のビニルモノマーのうち酢酸ビニルは、重合せず、使用できない。製造されるビニル重合体は、材料となるビニルモノマーを用いた通常のコモonomer重合体と同様の繰返し単位を有する。

本発明に係るビニル重合体製造方法は、空気雰囲気下、0乃至100の範囲でボラン-N, N-ジエチルアニリン錯体を重合開始剤として、酢酸ビニルを除くビニルモノマーを重合させることが好ましい。0乃至100の範囲で重合させるのは、0未満では反応速度が実用的でなく、100を超える温度では熱重合を起こすためである。本発明において、「空気雰囲気下」とは、20容量%±5容量%の酸素を含む雰囲気を意味し、地球上で酸素量を調整しない雰囲気下であっても、20容量%±5容量%の範囲で酸素量を調整した雰囲気下であってもよい。

10

本発明に係るビニル重合体は、ボラン-N, N-ジエチルアニリン錯体を重合開始剤として、酢酸ビニルを除くビニルモノマーを重合させて成ることを特徴とする。

本発明に係るリビングラジカル重合体製造方法は、ボラン-N, N-ジエチルアニリン錯体を重合開始剤としてスチレンを重合させることを特徴とする。

本発明に係るリビングラジカル重合体製造方法は、空気雰囲気下、0乃至100の範囲でボラン-N, N-ジエチルアニリン錯体を重合開始剤としてスチレンを重合させることが好ましい。

本発明に係るリビングラジカル重合体製造方法は、空気雰囲気下、40乃至70の範囲でボラン-N, N-ジエチルアニリン錯体を重合開始剤としてスチレンを重合させることがより好ましい。

20

本発明に係るリビングラジカル重合体は、ボラン-N, N-ジエチルアニリン錯体を重合開始剤としてスチレンを重合させて成ることを特徴とする。

本発明に係るリビングラジカル重合体の重合開始剤は、ボラン-N, N-ジエチルアニリン錯体から成ることを特徴とする。

本発明において、製造されるビニル重合体またはリビングラジカル重合体の数平均分子量(M_n)は、1000以上10万程度まで、一般的には数千から2万以下の範囲である。製造されるビニル重合体は、ポリマーのほか、オリゴマーであってもよい。低い分子量で製造することにより、生分解性を高めることができる。

【0014】

上記目的を達成するために、第5の本発明は、以下のとおりである。

30

【0015】

本発明に係るビニル重合体製造方法は、R-アルピンボランを重合開始剤として、酢酸ビニルを除くビニルモノマーを重合させることを特徴とする。

酢酸ビニルを除くビニルモノマーとしては、スチレン、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メチルビニルケトン、その他のビニルモノマーが挙げられる。種々のビニルモノマーのうち酢酸ビニルは、重合せず、使用できない。製造されるビニル重合体は、重合末端にーピネン構造を有するほかは、材料となるビニルモノマーを用いた通常のコモonomer重合体と同様の繰返し単位を有する。

本発明に係るビニル重合体製造方法は、空気雰囲気下、0乃至100の範囲でR-アルピンボランを重合開始剤として、酢酸ビニルを除くビニルモノマーを重合させることが好ましい。0乃至100の範囲で重合させるのは、0未満では反応速度が実用的でなく、100を超える温度では熱重合を起こすためである。本発明において、「空気雰囲気下」とは、20容量%±5容量%の酸素を含む雰囲気を意味し、地球上で酸素量を調整しない雰囲気下であっても、20容量%±5容量%の範囲で酸素量を調整した雰囲気下であってもよい。

40

本発明に係るビニル重合体は、R-アルピンボランを重合開始剤として、酢酸ビニルを除くビニルモノマーを重合させて成ることを特徴とする。

本発明に係るリビングラジカル重合体製造方法は、R-アルピンボランを重合開始剤としてスチレンを重合させることを特徴とする。

本発明に係るリビングラジカル重合体製造方法は、空気雰囲気下、0乃至100の

50

範囲で R - アルピンボランを重合開始剤としてスチレンを重合させることが好ましい。

本発明に係るリビングラジカル重合体製造方法は、空気雰囲気下、40 乃至 70 の範囲で R - アルピンボランを重合開始剤としてスチレンを重合させることがより好ましい。

本発明に係るリビングラジカル重合体は、R - アルピンボランを重合開始剤としてスチレンを重合させて成ることを特徴とする。

本発明に係るリビングラジカル重合体の重合開始剤は、R - アルピンボランから成ることを特徴とする。

本発明において、製造されるビニル重合体またはリビングラジカル重合体の数平均分子量 (M_n) は、1000 以上 10 万程度まで、一般的には数千から 2 万以下の範囲である。製造されるビニル重合体は、ポリマーのほか、オリゴマーであってもよい。低い分子量で製造することにより、生分解性を高めることができる。

10

【0016】

上記目的を達成するために、第 6 の本発明は、以下のとおりである。

【0017】

本発明に係るビニル重合体製造方法は、ボラン - ピリジン錯体を重合開始剤として、酢酸ビニルを除くビニルモノマーを重合させることを特徴とする。

酢酸ビニルを除くビニルモノマーとしては、スチレン、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メチルビニルケトン、その他のビニルモノマーが挙げられる。種々のビニルモノマーのうち酢酸ビニルは、重合せず、使用できない。製造されるビニル重合体は、材料となるビニルモノマーを用いた通常のコモonomer 重合体と同様の繰返し単位を有する。

20

本発明に係るビニル重合体製造方法は、空気雰囲気下、0 乃至 100 の範囲でボラン - ピリジン錯体を重合開始剤として、酢酸ビニルを除くビニルモノマーを重合させることが好ましい。0 乃至 100 の範囲で重合させるのは、0 未満では反応速度が実用的でなく、100 を超える温度では熱重合を起こすためである。本発明において、「空気雰囲気下」とは、20 容量% ± 5 容量% の酸素を含む雰囲気を意味し、地球上で酸素量を調整しない雰囲気下であっても、20 容量% ± 5 容量% の範囲で酸素量を調整した雰囲気下であってもよい。

本発明に係るビニル重合体は、ボラン - ピリジン錯体を重合開始剤として、酢酸ビニルを除くビニルモノマーを重合させて成ることを特徴とする。

30

本発明に係るリビングラジカル重合体製造方法は、ボラン - ピリジン錯体を重合開始剤としてスチレンを重合させることを特徴とする。

本発明に係るリビングラジカル重合体製造方法は、空気雰囲気下、0 乃至 100 の範囲でボラン - ピリジン錯体を重合開始剤としてスチレンを重合させることが好ましい。

本発明に係るリビングラジカル重合体製造方法は、空気雰囲気下、40 乃至 70 の範囲でボラン - ピリジン錯体を重合開始剤としてスチレンを重合させることがより好ましい。

本発明に係るリビングラジカル重合体は、ボラン - ピリジン錯体を重合開始剤としてスチレンを重合させて成ることを特徴とする。

40

本発明に係るリビングラジカル重合体の重合開始剤は、ボラン - ピリジン錯体から成ることを特徴とする。

本発明において、製造されるビニル重合体またはリビングラジカル重合体の数平均分子量 (M_n) は、1000 以上 10 万程度まで、一般的には数千から 2 万以下の範囲である。製造されるビニル重合体は、ポリマーのほか、オリゴマーであってもよい。低い分子量で製造することにより、生分解性を高めることができる。

第 1 乃至第 6 の本発明に係るビニル重合体製造方法により、前述の本発明に係るビニル重合体を製造することができる。

第 1 乃至第 6 の本発明に係るリビングラジカル重合体製造方法により、前述の本発明に係るリビングラジカル重合体を製造することができる。

50

第1乃至第6の本発明に係るリビングラジカル重合体の重合開始剤は、前述の本発明に係るリビングラジカル重合体製造方法に用いられて、前述の本発明に係るリビングラジカル重合体を製造可能にする。

第1乃至第6の本発明に係るビニル重合体またはリビングラジカル重合体は、例えば、樹脂成形用の充填材として利用可能である。第1乃至第6の本発明に係るビニル重合体またはリビングラジカル重合体は、生分解性樹脂に充填されて成形されてもよい。生分解性樹脂としては、ポリ乳酸その他の脂肪族ポリエステル樹脂を用いることができる。生分解性樹脂には、シリコン系化合物、金属塩、金属水酸化塩、りん系化合物その他の難燃化合物が含まれていてもよい。また、生分解性樹脂には、ガラス繊維またはカーボン繊維が含まれていてもよい。第1乃至第6の本発明に係るビニル重合体またはリビングラジカル重合体は、生分解性樹脂に充填されて成形された場合、廃棄後、生分解性樹脂が微生物の作用で自然に分解し、分散可能である。

10

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、空気雰囲気下で製造可能な新規なビニル重合体、リビングラジカル重合体およびそれらの製造方法ならびにリビングラジカル重合体の重合開始剤を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

第1の本発明を実施するための最良の形態について、以下に詳細を説明する。

20

本実施の最良の形態は、S-アルピンボランを開始剤とする空気雰囲気下でのビニルモノマーのラジカル重合に関する。

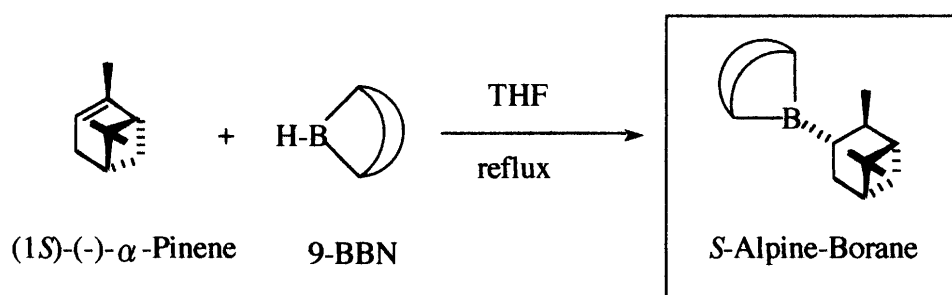
図1-1乃至図1-10は、本発明の実施の形態を示している。

1. 空気雰囲気下60℃において、S-AlpBは酢酸ビニルを除くスチレン・メタクリル酸メチル・アクリル酸メチル・アクリル酸エチル・アクリル酸ブチル・メチルビニルケトンの重合を開始した。モノマーの種類によって程度の差はあるものの、これらの反応はアルゴン雰囲気下で抑制される傾向が認められた。特に、空気雰囲気下でのSt(スチレン)の重合はリビング的な重合挙動が認められたため、種々検討をした。得られた結果から、この重合は特殊なラジカル機構で進むことが示唆された。

S-アルピンボランの合成の反応式を以下に示す。

30

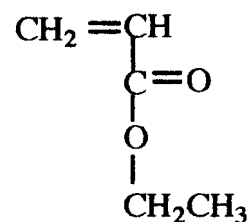
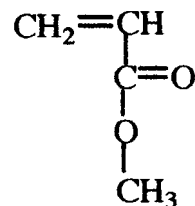
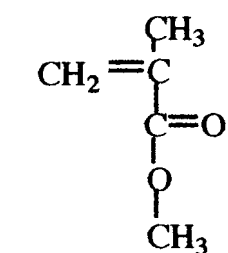
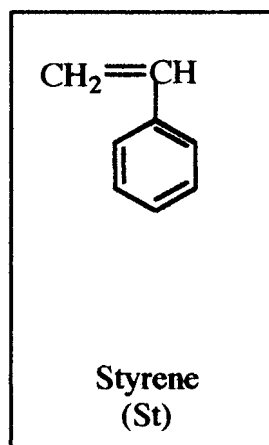
【化1-1】



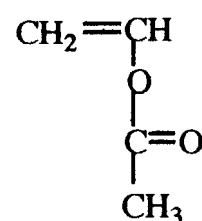
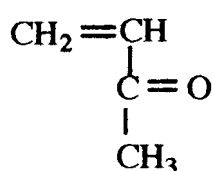
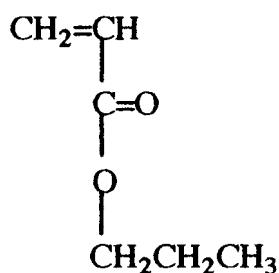
40

また、種々のビニルモノマーの構造式を以下に示す。

【化 1 - 2】



10

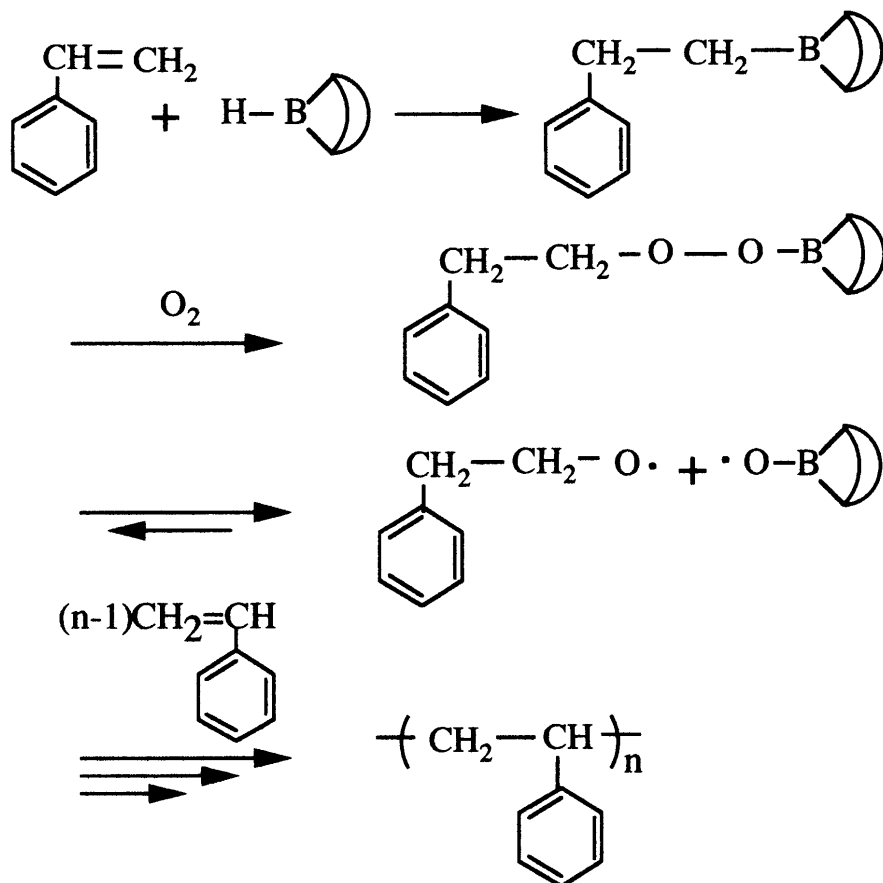


20

2. アルキルボランのビニル重合開始能については半世紀以上前から種々検討され、現在では酸素または過酸化物を共触媒として用いた低温ラジカル重合開始剤としての取り扱いが一般的になっている。一方、近年リビング重合の研究分野の発展には著しいものがあり、イオン重合のみならずラジカル重合でもリビング性発現のための種々の手法について、おびただしい数の論文が発表されつつある。これまで本発明者は、一官能性のアルキルボランである 9 - ボラビシクロ [3 . 3 . 1] ノナン (9 - B B N) (9-borabicyclo[3.3.1]nonane) を開始剤に用いた空気雰囲気下で進行する新規なリビングラジカル重合について報告している。その反応式を以下に示す。

30

【化 1 - 3】



10

20

本実施の形態では、9-BBNと α -ピネンから合成され、これまでラジカル重合開始剤として報告例の見あたらないS-アルピンボラン(S-AlpB)のさまざまなビニルモノマーに対する重合開始能について基礎的な検討を行った。

3. 60 において、S-AlpBは酢酸ビニル(VAc)を除くスチレン(St)・メタクリル酸メチル(MMA)・アクリル酸メチル(MA)・アクリル酸エチル(EA)・アクリル酸ブチル(BA)・メチルビニルケトン(MVK)などビニルモノマーの重合を開始した。その結果を図1-1に示す。 30

図1-1は、S-アルピンボランを開始剤とする種々のビニルモノマーのバルク重合におけるタイムコンバージョンを示すグラフである(モノマー:S-アルピンボラン=100:1(モル比), 60 , () 空気雰囲気下, (+) アルゴン雰囲気下, ビニルモノマー; (a) St 8.7 mmol, (b) MMA 9.4 mmol, (c) MA 11.0 mmol, (d) EA 9.4 mmol, (e) BA 7.0 mmol, (f) MVK 12.2 mmol, (g) VAc 10.8 mmol.)。

モノマーの種類によって程度の差はあるものの、いずれのモノマーの重合も空気雰囲気下で速やかに進むのに対して、アルゴン雰囲気下で抑制される傾向が認められた。

4. 図1-2は、S-アルピンボランを開始剤とするStのバルク重合を示すグラフである(St 8.7 mmol, S-アルピンボラン 0.087 mmol, 空気雰囲気下, 60 .)。 40

空気雰囲気下60 におけるS-AlpBを開始剤とするStのバルク重合は、重合時間と共に転化率が大きくなるのはもちろん、生成ポリマー分子量が増大するリビング的傾向を示した。さらにこの空気雰囲気下の重合は、ラジカル重合禁止剤である2,6-ジ-第三ブチル-p-クレゾール(BHT)の添加でリビング的傾向が消失すると同時に重合が著しく抑制された。また、ラジカル連鎖移動剤として知られる1-ドデカンチオール(1-DT)の添加でポリマーではなくオリゴマーしか生成しなかった。一方、アルゴン雰囲気下で得られたポリマーの分子量は転化率が極端に小さいにもかかわらず、空気雰囲気下で得られたポリマーと比較して著しく大きかった。表1-1は、S-アルピンボランを開始剤とするStのバルク重合aを示す。

【表 1 - 1】

時間 (時間)	雰囲気	BHT (mmol)	1-DT (mmol)	転化率 (%)	\overline{Mn}^b	$\overline{Mw}/\overline{Mn}^b$
1	Air	(Nil)	(Nil)	13.7	12700	1.89
2	Air	(Nil)	(Nil)	16.1	13700	2.40
3	Air	(Nil)	(Nil)	19.2	14300	2.04
4	Air	(Nil)	(Nil)	23.6	16100	2.32
4	Argon	(Nil)	(Nil)	2.7	165200	2.86
1	Air	0.26	(Nil)	4.0	12000	1.78
2	Air	0.26	(Nil)	4.7	10200	2.08
3	Air	0.26	(Nil)	3.6	10100	2.09
4	Air	0.26	(Nil)	5.5	10900	2.06
4	Air	(Nil)	0.26	14.4	1800	1.73

^aSt 8.7 mmol, S-alpine-borane 0.087 mmol, 60 °C.

^bDetermined by GPC with standard polystyrenes (eluent:THF).

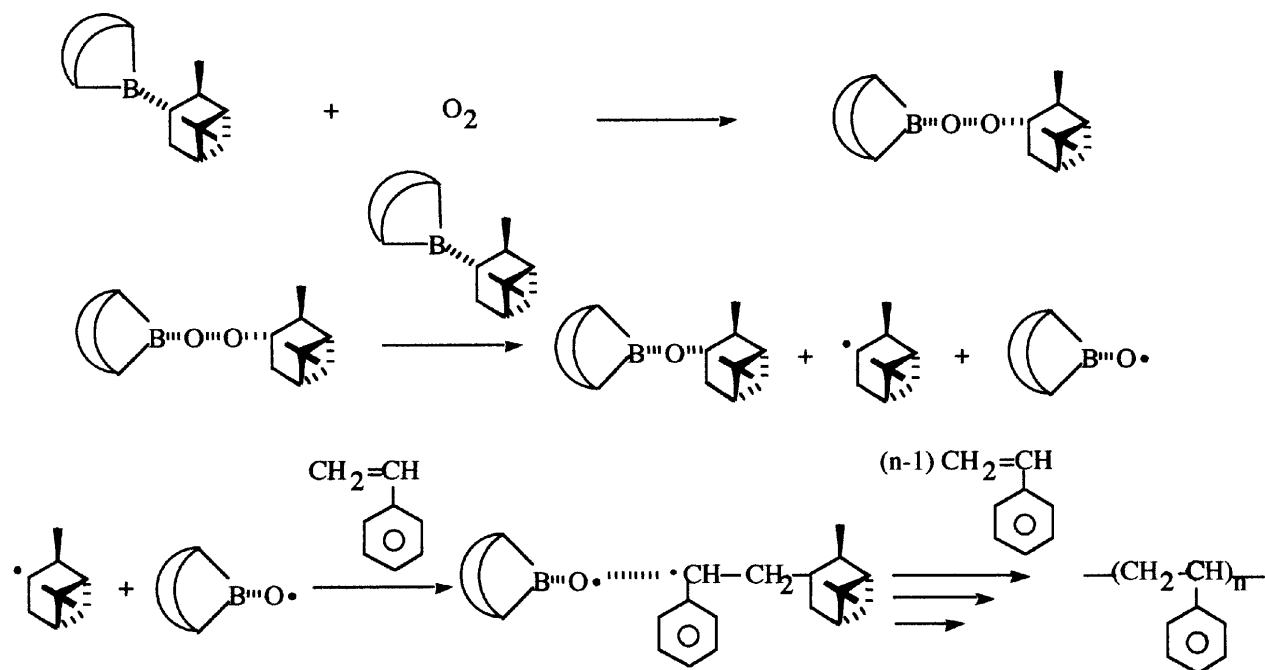
5 . この空気雰囲気下のバルク重合は0 から70 の温度範囲で進行することを確認したが、重合時間と共に生成ポリマーの分子量が増大するというリビング的重合挙動は、重合温度が40 ・60 の場合にのみ認められた。 20

図 1 - 3 は、S-アルピンボランを開始剤とするStのバルク重合における重合温度の影響を示すグラフである (St 8.7 mmol, S-アルピンボラン 0.087 mmol, 空気雰囲気下)。図 1 - 4 は、S-アルピンボランを開始剤とするStのバルク重合を示すグラフである (St 8.7 mmol, S-アルピンボラン 0.087 mmol, 空気雰囲気下, 40)。

6 . 得られた結果からこの重合は、S-AlpBが空気中の酸素と反応し、過酸化物を生成する過程を経て、この過酸化物と他のS-AlpBとの反応から発生する -ピネンラジカルが重合を開始すると推定した。そして、生長末端はハウ素を含む酸素中心ラジカルが、ドーマント種を形成することにより、リビング性を発現していると思われる。 30

S-アルピンボランを開始剤とするStの重合の反応式を以下に示す。

【化 1 - 4】



10

20

7. S-AlpBを開始剤とする60 におけるStの溶液重合の初期重合速度(R_p)は、溶媒によってさほど変わらないものの、リビング的重合挙動を示すのはジオキサンを溶媒として用いた場合だけであった。

図 1 - 5 は、S-アルピンボランを開始剤とする60 でのStの重合における重合溶媒の影響の表と関連付けて示す、生成ポリ(St)の転化率増加に伴うGPC溶出曲線の変化を示すグラフである (St 4.3 mmol, S-アルピンボラン 0.043 mmol, ジオキサン 1.0 ml, 空気雰囲気下, 60). (a)10.4 % (PDI=1.40), (b)16.8 % (PDI=1.40), (c)20.0 % (PDI=1.39), (d)24.4 % (PDI=1.48))。

8. ところが、重合温度を70 にするとジオキサンはもちろんジグリムを溶媒として用いた場合もリビング的重合挙動を示した。

30

図 1 - 6 は、S-アルピンボランを開始剤とする70 でのStの重合における重合溶媒の影響の表と関連付けて示す、S-アルピンボランを開始剤とするStの重合を示すグラフである (St 4.3 mmol, S-アルピンボラン 0.043 mmol, 溶媒 1.0 ml, 空気雰囲気下, 70)。

9. ルイス酸であるS-AlpBに対するルイス塩基であるアミン類の配位が重合反応に影響を及ぼすことが予想された。事実、アミン類のpKaに対して明確な相関は認められないものの、重合系に対するアミン類の添加でこの重合は効果的に抑制された。各種アミン類の化学式を以下に示す。

【化 1 - 5】

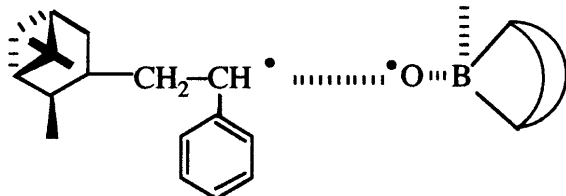
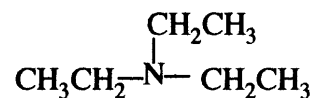
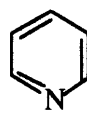
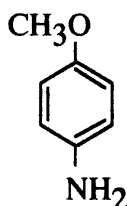
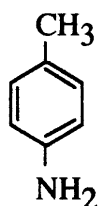
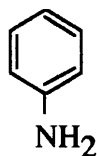
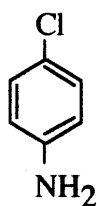
p-Chloroaniline

Aniline

p-Toluidine*p*-Anisidine

Pyridine

Triethylamine



10

また、表 - 2 に、ベンゼンを溶媒に用いたS-アルピンボランを開始剤とするStの重合におけるアミンの影響を示す。

【表 1 - 2】

反応時間 (時間)	アミン ^b	<i>pKa</i>	転化率 (%)
2	(Nil)	—	15.6
2	<i>p</i> -Chloroaniline	4.00	12.2
2	Aniline	4.65	12.2
2	<i>p</i> -Toluidine	5.08	10.7
2	<i>p</i> -Anisidine	5.31	9.3
2	Pyridine	5.42	11.4
2	Triethylamine	10.72	6.0

20

^aSt 4.3 mmol, S-alpine-borane 0.043 mmol, benzene 1.0 ml, under air, 60°C.

^b 0.13 mmol.

30

10. アニリンを添加した例を示したように、アミン類を添加した場合には、重合は抑制されるもののリビング的な重合挙動は保持された。これは、アミンの窒素原子ローンペアが生長末端ドーマント種を形成しているホウ素原子の空軌道に弱く配位することで、リビング性発現のための適度な安定性に寄与しているということを示唆している。

40

図 1 - 7 は、ジオキサンを溶媒に用いたS-アルピンボランを開始剤とするStの重合を示すグラフである (St 4.3 mmol, S-アルピンボラン 0.043 mmol, ジオキサン 1.0 ml, 空気雰囲気下, 60°C, アニリン; () 無添加, () 0.13 mmol, () 0.26 mmol, () 0.39 mmol)。

図 1 - 8 は、ジオキサンを溶媒に用いたS-アルピンボランを開始剤とするStの重合におけるアニリンの影響を示すグラフである (St 4.3 mmol, S-アルピンボラン 0.043 mmol, ジオキサン 1.0 ml, アニリン 0.26 mmol, 空気雰囲気下, 60°C)。

50

11. 先にも述べたように、ジオキサン溶媒中では、リビング的重合挙動を示したことからこの重合は、一般的なラジカル重合とは異なることが明らかであるが、ここで得られた結果からもそのことが裏付けられた。つまりRpはモノマー濃度に依存しないことがわかった。一方、テトラヒドロフラン（THF）を溶媒として用いた場合は先にも述べたように、リビング性は示さなかったので、通常のラジカル重合と同様に二分子停止が起こる可能性があると思われたが、RpはS-AlpBの1.19次となった。Rpが開始剤濃度の0.5次より大きくなるということは、一分子停止反応が起こっていることが示唆され、その意味で通常のラジカル重合と違うことが分かった。しかし、詳しい停止反応機構については不明である。

図1-9は、S-アルピンボランを開始剤とするStの重合におけるモノマー濃度の影響を示すグラフである（S-アルピンボラン 0.043 mmol, 溶媒 ジオキサン, 空気雰囲気下, 60℃, St: () 1.74 mmol, () 4.3 mmol, () 6.1 mmol, () 8.7 mmol, (+) 10.4 mmol）。

図1-10は、S-アルピンボランを開始剤とするStの重合における重合速度の開始剤濃度依存性を示すグラフである（St 4.3 mmol, THF 1.0 ml, 空気雰囲気下, 60℃）。

12. S-AlpBがラジカル重合開始能のあることを初めて明らかにした。空気雰囲気下60℃において、S-AlpBはVAcを除いてSt・MMA・MA・EA・BA・MVKなどビニルモノマーの重合を開始した。これらの重合は、アルゴン雰囲気下で抑制される傾向が認められた。特に、空気雰囲気下60℃におけるS-AlpBを開始剤とするStのバルク重合は、重合時間と共に生成ポリマー分子量が増大するリビング的傾向を示した。この重合は、BHTの添加でリビング的傾向が消失すると同時に重合が著しく抑制された。また、1-DTを添加するとオリゴマーを生成した。得られた結果からこの重合は、S-AlpBが空気中の酸素と反応し過酸化物を生成する過程を経て、この過酸化物と他のS-AlpBとの反応から発生する β -ピネンラジカルが重合を開始し、生長末端はハウ素原子を含む酸素中心ラジカルが、ドーマント種を形成していると推定した。さまざまな溶媒を用いた60℃におけるこの重合のRpは、溶媒の種類によってさほど変わらないものの、リビング的重合挙動を示すのはジオキサンを溶媒として用いた場合だけであった。しかし、重合温度を70℃にするとジオキサンはもちろんだいぶんジグリムを溶媒として用いた場合もリビング的重合挙動を示したことから、溶媒分子の酸素原子ローンペアや重合温度が生長末端のリビング性発現に寄与していることが示唆された。さらに、重合系に対するアミン類の添加でこの重合は抑制されるもののリビング的な重合挙動は保持された。この事実も、アミンの窒素原子ローンペアが生長末端ドーマント種を形成しているハウ素原子の空軌道に弱く配位することで、リビング性発現のための適度な安定性に寄与していることを示唆している。一方、動力学的な検討結果も推定重合機構を支持する結果となった。

【0020】

第2の本発明を実施するための最良の形態について、以下に詳細を説明する。

本実施の最良の形態は、空気雰囲気下でのジエチルメトキシボランを開始剤とするスチレンの特殊なラジカル重合に関する。

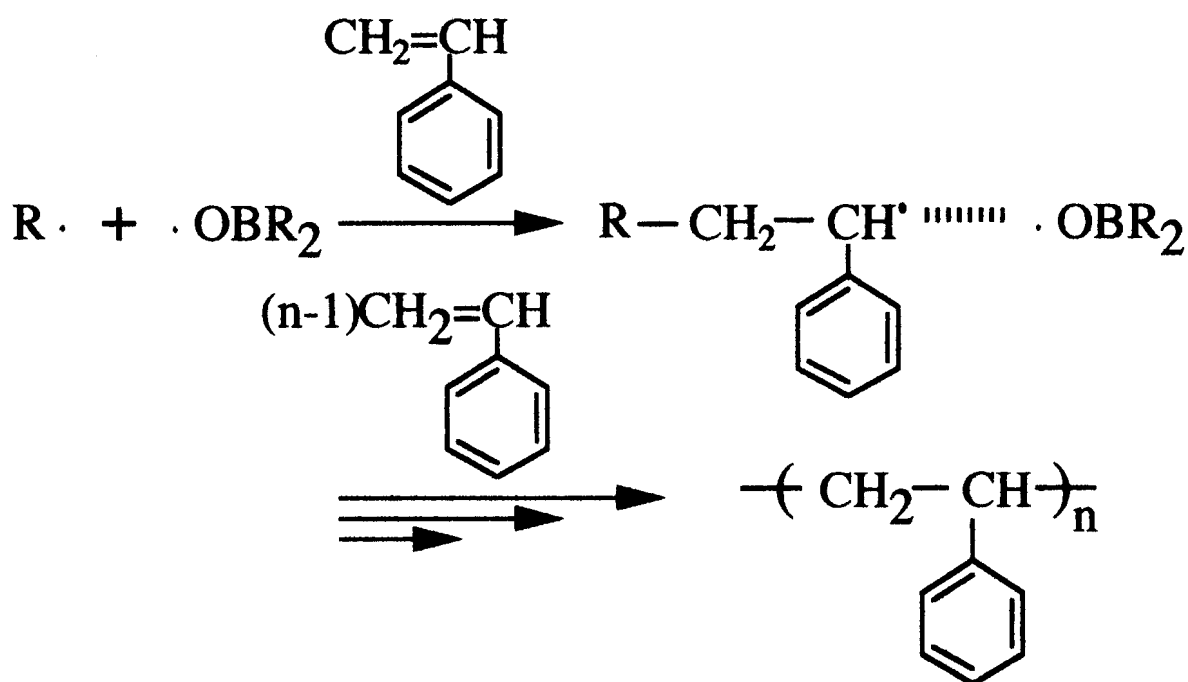
図2-1乃至図2-6は、本発明の実施の形態を示している。

1. 空気雰囲気下60℃においてジエチルメトキシボラン(DEMB)はスチレンを重合した。この重合は空気雰囲気下において速やかに進行するものの、アルゴン雰囲気下においては極めて進行しにくかった。しかし、アルゴン雰囲気下の重合においては転化率が低いにもかかわらず高分子量のポリマーが生成することがわかった。このことは、空気雰囲気下の重合とアルゴン雰囲気下の重合で反応機構が異なることを示唆しているが、アルゴン雰囲気下の重合については重合速度が極めて遅いことから今回詳しい検討はしていない。一方、空気雰囲気下Stの重合においては重合時間と共に転化率の増加はもちろんだいぶん、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー溶出曲線の高分子側への明確なシフトが認められ、リビング性を有する可能性があると判断した。ラジカル重合禁止剤あるいはラジカル重合抑制剤として知られる2,6-ジ-第三ブチル-p-クレゾールは重合を抑制する傾向が認められた。さらに、ラジカル連鎖移動剤である1-ドデカンチオールは生成ポリマーの分子量は著しく減少しオリゴマーしか出来なかった。得られた結果はこの重合が特殊なラジカル機

構で進むことを示唆した。この重合はラジカル重合であるにもかかわらず、温和な反応条件下、空気雰囲気下で進行することは、グリーンケミストリーの観点からも非常に興味深い。一方、重合機構としてはDEMBが空気中の酸素で酸化された過酸化物を経て生成するエチルラジカルが重合を開始し、ホウ素原子を含む酸素中心ラジカルが末端ドーマント種を形成すると推定した。この推定重合機構を検証するために、重合温度の影響や溶媒効果あるいは各種のアミン類の添加効果について検討を行った。

2. これまで本発明者はトリアルキルボランを開始剤とする空気雰囲気下温和な重合温度で進む特殊なラジカル重合法について報告してきた。その反応式を以下に示す。

【化2-1】



そこでは、トリアルキルボランが空気中の酸素と反応し生成する過酸化物を経て発生するアルキルラジカルが重合を開始し、生長末端はホウ素を含む酸素中心ラジカルが、ドーマント種を形成することによって、リビング的重合挙動を発現すると推定した。本実施の形態においては、トリアルキルボランの一つのアルキル基がアルコキシ基によって置換されたトリアルキルボラン類似化合物であるジエチルメトキシボラン (DEMB) のスチレン (St) に対する重合開始能について基礎的な検討を行った。

3. 古典的なラジカル重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を用いた60におけるメタクリル酸メチ (MMA)・アクリル酸メチル (MA) の重合結果を示すように、通常のラジカル重合はアルゴン雰囲気下で速やかに進むが、空気雰囲気下では著しく反応が抑制される。これは、空気雰囲気下では酸素がラジカル重合禁止剤として働く為であり、従って一般的なラジカル重合は、空気雰囲気下では行わない。

図2-1は、AIBNを開始剤とする種々のビニルモノマーのバルク重合におけるタイムコンバージョンを示すグラフである (モノマー:AIBN=100:1(モル比), 60, () 空気雰囲気下, () アルゴン雰囲気下)。

4. 一方、DEMBを用いたStの重合は、空気雰囲気下60で速やかに進行したが、アルゴ

10

20

30

40

50

ン雰囲気下ではほとんど進まなかった。また、この空気雰囲気下の重合は2,6-ジ-第三ブチル-p-クレゾール(BHT)の添加で誘導期がみられるのと同時に著しく抑制された。

図2-2は、ジエチルメトキシボランを開始剤とするStのバルク重合を示すグラフである(St 8.7 mmol, ジエチルメトキシボラン 0.087 mmol, 60℃, (○) 空気雰囲気下 / BHT 無添加, (△) アルゴン雰囲気下 / BHT 無添加, (□) 空気雰囲気下 / BHT 0.26 mmol.)。

5. この空気雰囲気下の重合においては、重合時間と共にモノマー転化率が増加するのはもちろん、生成ポリマーが増大するリビング的な傾向が認められた。また、ラジカル連鎖移動剤である1-ドデカンチオール(1-DT)の添加でオリゴマーしか生成しなかった。

表2-1は、ジエチルメトキシボランを開始剤とするStのバルク重合aを示す。図2-3は、生成ポリ(St)の転化率増加に伴うGPC溶出曲線の変化を示すグラフである(St 8.7 mmol, ジエチルメトキシボラン 0.087 mmol, 空気雰囲気下, 60℃, (a)19.6% (PDI=1.41), (b)24.0% (PDI=1.58), (c)26.1% (PDI=1.85), (d)29.8% (PDI=1.95))。

10

【表2-1】

反応時間 (時間)	雰囲気	1-DT (mmol)	転化率 (%)	\overline{Mn}^b	$\overline{Mw}/\overline{Mn}^b$
1	Air	(Nil)	19.6	13500	1.41
2	Air	(Nil)	24.0	17100	1.58
3	Air	(Nil)	26.1	18500	1.85
4	Air	(Nil)	29.8	19600	1.95
1	Air	0.26	11.3	—	—
2	Air	0.26	16.7	—	—
3	Air	0.26	19.1	—	—
4	Air	0.26	19.5	1300	3.33
1	Argon	(Nil)	2.0	—	—
2	Argon	(Nil)	2.1	—	—
3	Argon	(Nil)	2.2	—	—
4	Argon	(Nil)	2.8	343200	2.52

20

30

^aSt 8.7 mmol, DEMB 0.087 mmol, under air, 60℃.

^bDetermined by GPC with standard polystyrenes (eluent:THF).

6. この空気雰囲気下のバルク重合は0℃から70℃の温度範囲で進行するが、0℃・20℃では重合速度が著しく小さかった。また、リビング的な重合挙動を示すのは40℃・60℃・70℃の場合であった。

図2-4は、ジエチルメトキシボランを開始剤とするStのバルク重合における重合温度の影響を示すグラフである(St 8.7 mmol, ジエチルメトキシボラン 0.087 mmol, 空気雰囲気下, 重合温度; (○) 0℃, (△) 20℃, (□) 40℃, (◇) 60℃, (●) 70℃)。

40

表2-2は、ジエチルメトキシボランを開始剤とするStのバルク重合における重合温度の影響を示す。

【表 2 - 2】

反応時間 (分)	温度 (℃)	転化率 (%)	\overline{Mn}^b	$\overline{Mw}/\overline{Mn}^b$
10	70	6.0	24200	1.28
20	70	7.5	26000	1.30
30	70	10.6	27400	1.30
60	70	13.5	29000	1.54
60 ^c	70	0.0	—	—
60 ^d	70	10.4	1600	1.48
60	40	3.3	19400	1.36
120	40	6.6	22500	1.36
180	40	8.2	23000	1.55
240	40	10.2	24100	1.55

^aSt 8.7 mmol, DEMB 0.087 mmol.^bDetermined by GPC with standard polystyrenes (eluent:THF).^cAdded 0.26 mmol BHT.^dAdded 0.26 mmol 1-DT.

10

20

7. この重合は60 において、ジオキサン・テトラヒドロフラン(THF)・ジグリム・ベンゼン・トルエン・N,N - ジメチルホルムアミドなどの溶媒中でも速やかに進行し、バルク重合同様ラジカル的な反応挙動を示した。さらにTHFを溶媒として用いた場合には、リビング的な重合挙動を示した。

図2 - 5 は、THFを溶媒として用いたジエチルメトキシボランを開始剤とするStの重合を示すグラフである(St 4.3 mmol, THF 1.0ml, ジエチルメトキシボラン 0.043 mmol, 60 . () 空気雰囲気下/ 添加剤なし, () 空気雰囲気下/ ヒドロキノン 0.13mmol, () アルゴン雰囲気下/ 添加剤なし, () 空気雰囲気下/ BHT 0.13 mmol)。

表2 - 3 は、THFを溶媒として用いたジエチルメトキシボランを開始剤とするStの重合を示す。

30

【表 2 - 3】

時間 (時間)	雰囲気	1-DT (mmol)	転化率 (%)	\overline{Mn}^b	$\overline{Mw}/\overline{Mn}^b$
1	Air	(Nil)	7.0	11800	1.37
2	Air	(Nil)	9.8	13200	1.40
3	Air	(Nil)	10.9	13900	1.48
4	Air	(Nil)	12.6	14500	1.62
4	Argon	(Nil)	2.8	56900	3.48
4	Air	0.13	5.0	2200	1.40

^aSt 4.3 mmol, DEMB 0.043 mmol, THF 1.0 ml, 60 °C.^bDetermined by GPC with standard polystyrenes (eluent:THF).

40

8. 重合温度70 の場合は、トルエンを溶媒として用いた場合にリビング的な重合挙動が認められた。

図2 - 6 は、ジエチルメトキシボランを開始剤とするStの重合における重合溶媒の影響の表と関連付けて示す、生成ポリ(St)の転化率増加に伴うGPC溶出曲線の変化を示すグラフである(St 4.3 mmol, ジエチルメトキシボラン 0.043 mmol, トルエン1.0 ml, 空気雰

50

【表 2 - 4】

反応時間 (時間)	アミン ^b	<i>pKa</i>	転化率 (%)
4	(Nil)	—	29.5
4	<i>p</i> -Chloroaniline	4.00	26.9
4	Aniline	4.65	16.7
4	<i>p</i> -Toluidine	5.08	15.2
4	<i>p</i> -Anisidine	5.31	9.9
4	Pyridine	5.42	11.0
4	Triethylamine	10.72	3.4

^aSt 8.7 mmol, DEMB 0.087 mmol, under air, 60°C.^b 0.13 mmol.

10

【表 2 - 5】

反応時間 (時間)	アミン ^b	<i>pKa</i>	転化率 (%)
4	(Nil)	—	14.8
4	<i>p</i> -Chloroaniline	4.00	10.4
4	Aniline	4.65	10.1
4	<i>p</i> -Toluidine	5.08	6.9
4	<i>p</i> -Anisidine	5.31	6.9
4	Pyridine	5.42	11.4
4	Triethylamine	10.72	1.6

^aSt 4.3 mmol, DEMB 0.043 mmol, dioxanee 1.0 ml, under air, 60°C.^b 0.26 mmol.

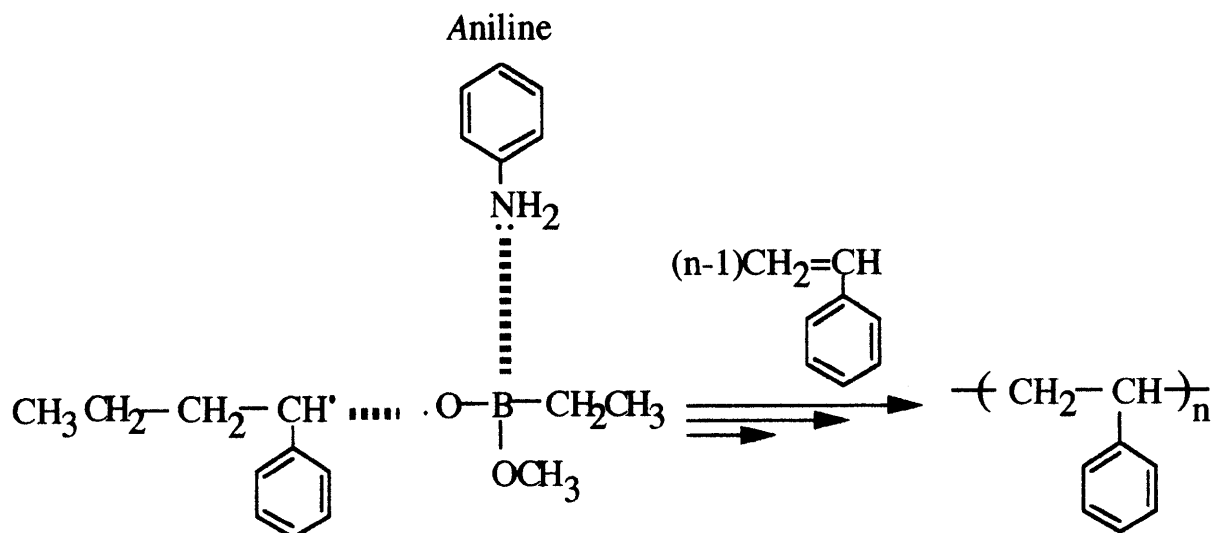
20

30

1 1 . アミンを添加した場合には、リビング性を発現する場合もある。これは、アミンの窒素原子ローンペアがホウ素原子の空軌道に弱く配位することでリビング性の発現をコントロールしているということを示唆している。

その反応式を以下に示す。

【化 2 - 4】



10

表 2 - 6 は、ベンゼンを溶媒に用いたジエチルメトキシボランを開始剤とする St の重合におけるアミンの影響を示す。

【表 2 - 6】

反応時間 (分)	アニリン (mmol)	転化率 (%)	\overline{M}_n^b	$\overline{M}_w/\overline{M}_n^b$
10	(Nil)	3.2	8500	1.27
20	(Nil)	6.0	7800	1.26
30	(Nil)	9.5	8100	1.29
60	(Nil)	12.8	8800	1.40
10	0.13	2.1	12600	1.30
20	0.13	3.9	12800	1.38
30	0.13	6.2	14600	1.37
60	0.13	6.3	14800	1.65

20

30

^aSt 4.3 mmol, DEMB 0.043 mmol, benzene 1.0 ml, under air, 70°C.

^bDetermined by GPC with standard polystyrenes (eluent: THF).

40

12. 工業的に大量生産されているポリマーの多くはラジカル重合法によって合成されている。しかし、ラジカル重合法は空気など酸素が共存する雰囲気下では、著しく抑制されてしまう。加えて、ラジカル重合法は高温高压を必要とする場合もあり、環境や省エネを考慮した場合、まだまだ改良の余地のある重合法といえる。一方、このような事実とは対照的に、DEMBは空気雰囲気下60 においてStを重合したが、アルゴン雰囲気下では重合開始能は非常に小さかった。いずれにしても、DEMBがビニル重合開始能のあることを今回初めて明らかにした。この空気雰囲気下の重合は、ラジカル重合禁止剤あるいはラジカル重合抑制剤として知られるBHTの添加で抑制されることやラジカル連鎖移動剤である1-DTの

50

添加で生成ポリマーの分子量が著しく減少しオリゴマーしか出来なかったことから、ラジカル機構で進むことが示唆された。さらに、空気雰囲気下の重合においては重合時間と共に転化率が増加するのはもちろん、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーの溶出曲線が高分子側へ明確にシフトすることから、リビング性を有する可能性のあることが示唆された。つまり、この重合は新規なリビングラジカル重合である可能性もある。その重合機構は、DEMBが空気中の酸素と反応し生成した過酸化物を経て発生するエチルラジカルが重合を開始し、生長末端はホウ素を含む酸素中心ラジカルが、ドーマント種を形成すると推定した。ルイス酸であるDEMBに対するルイス塩基である各種のアミン類の添加効果は推定重合機構を支持した。この重合が温和な反応条件下、空気雰囲気下で進行するリビングラジカル重合であることが明確になれば、ポリマーの分子設計の観点はもちろん、グリーンケミストリーの観点からも非常に興味深い。

10

【0021】

第3の本発明を実施するための最良の形態について、以下に詳細を説明する。

本実施の最良の形態は、空気雰囲気下におけるボラン-メチルスルフィド錯体を開始剤とするスチレンの重合に関する。

図3-1乃至図3-8は、本発明の実施の形態を示している。

1. ボラン-メチルスルフィド錯体(BMS)にビニル重合開始能のあることを明らかにした。BMSを開始剤とする空気雰囲気下60におけるスチレンのバルク重合は速やかに進行したが、アルゴン雰囲気下では著しく抑制された。この空気雰囲気下の重合は、ラジカル重合禁止剤である2,6-ジ-第三ブチル-p-クレゾールの添加で抑制され、ラジカル連鎖移動剤として知られる1-ドデカンチオールによって生成Stポリマー分子量が著しく小さくなった。さらに、この重合が0から70の温度範囲で進行することを確認したが、重合時間と共に生成Stポリマーの分子量が増大するというリビング的傾向は、重合温度が40・60・70の場合に認められた。得られた結果から、この重合はBMSとStのヒドロホウ素化反応にはじまり、空気中の酸素分子が関与して生成する過酸化物を経て生成するラジカルによって開始される反応であると推定した。ところで、通常のラジカル重合においては、ラジカルが溶媒和されないために重合反応は溶媒の影響を受けにくいことが知られている。しかし、このBMSを開始剤とするStの60の溶液重合においては、リビング的重合挙動を示すのはジグリムを溶媒として用いた場合だけであった。また、重合温度を70にするとジグリムはもちろんジオキサン・ベンゼン・トルエンを溶媒として用いた場合もリビング的重合挙動を示したことから、重合末端ドーマント種は重合温度はもちろん、重合溶媒の影響も受けやすいことが示唆された。一方、一般的なラジカル重合における停止反応は二分子停止反応が優先的に起こるとされていることから、その初期重合速度(R_p)は開始剤濃度の0.5次となることが多い。空気雰囲気下60におけるこのStのバルク重合において、 R_p はBMS濃度の0.46次となった。これは、一次ラジカル停止を示唆する。

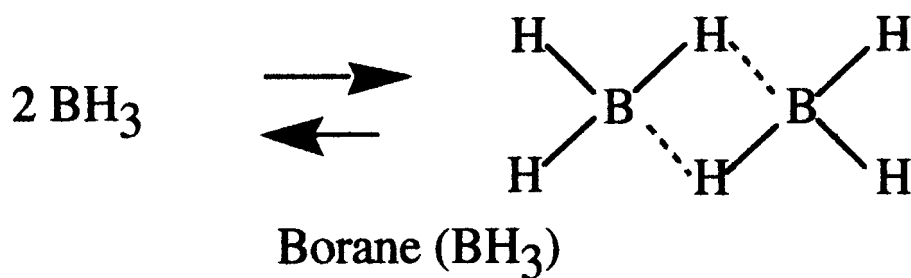
20

30

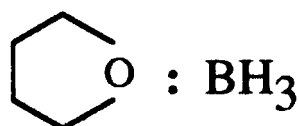
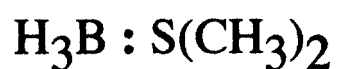
2. ボラン(BH_3)は常温常圧において気体であり二量体のジボランとして存在している。加えて、空気中の酸素や湿気に対してすばやく反応するため実験室レベルでも扱いにくい化合物である。それにもかかわらず、有機合成反応試剤として重要視されており、還元反応やヒドロホウ素化試薬として使用されている。一方、テトラヒドロフラン(THF)溶液中では単量体として調製可能で、THFの錯体(BH_3 -THF)として比較的容易に扱える。反応式を以下に示す。

40

【化 3 - 1】



10

Borane Tetrahydrofuran Complex ($\text{BH}_3\text{-THF}$)

20

Borane Methyl Sulfide Complex (BMS)

一方、最近、本発明者は、 $\text{BH}_3\text{-THF}$ が空気雰囲気下しかも比較的温和な反応温度 (30 ~ 100)で進行する特殊なラジカル重合の開始剤となりうることを初めて明らかにした。しかしながら、 $\text{BH}_3\text{-THF}$ が室温において不安定であることも知られていることから、同じくボランの錯体でありながら室温でも安定であり、これまで重合開始剤として報告例の見あたらないボラン-メチルスルフィド錯体(BMS)を開始剤に用いて、主にスチレンの重合について基礎的な検討を行った。

3. 60 において、BMSは酢酸ビニル(VAc)・メチルビニルケトン(MVK)を除くスチレン(St)・メタクリル酸メチル(MMA)・アクリル酸エチル(EA)の重合を開始した。特にStの重合については、空気雰囲気下で速やかに進むものの、アルゴン雰囲気下で抑制される傾向が顕著だった。

図3-1は、ボラン-メチルスルフィド錯体を開始剤とする種々のビニルモノマーのバルク重合におけるタイムコンバージョンを示すグラフである(モノマー:ボラン-メチルスルフィド錯体 = 100:1(モル比), 60 , () 空気雰囲気下, (+) アルゴン雰囲気下, ビニルモノマー; (a)St 9.0 mmol, (b)MMA 9.4 mmol, (c)EA 9.4 mmol, (d)MVK 12.2 mmol, (e)VAc 10.8 mmol)。

4. BMSを開始剤とする空気雰囲気下60 におけるStの重合は、反応時間と共に生成Stポリマーの分子量が増大するというリビング的傾向を示した。またこの空気雰囲気下の重合は、ラジカル重合禁止剤あるいはラジカル連鎖移動剤としてそれぞれ知られる2,6-ジ-第三ブチル-p-クレゾール(BHT)や1-ドデカンチオール(1-DT)の添加で重合反応が抑制されたり生成Stポリマー分子量が著しく小さくなった。一方、アルゴン雰囲気下で得られたStポリマーの分子量は転化率が小さいにもかかわらず、空気雰囲気下で得られたポリマーと比較して著しく大きかった。表3-1は、ボラン-メチルスルフィド錯体を開始剤とするStのバルク重合aを示す。

【表 3 - 1】

時間 (時間)	雰囲気	BHT (mmol)	1- DT (mmol)	転化率 (%)	\overline{Mn}^b	$\overline{Mw}/\overline{Mn}^b$
1	air	(nil)	(nil)	20.3	10700	1.82
2	air	(nil)	(nil)	28.1	12900	1.64
3	air	(nil)	(nil)	30.7	14200	1.79
4	air	(nil)	(nil)	34.4	14800	1.98
1	argon	(nil)	(nil)	2.8	—	—
2	argon	(nil)	(nil)	3.5	—	—
3	argon	(nil)	(nil)	3.9	—	—
4	argon	(nil)	(nil)	4.0	51000	2.12
1	air	(nil)	0.26	22.0	1300	3.06
2	air	(nil)	0.26	31.5	1700	4.58
3	air	(nil)	0.26	32.3	1700	5.05
4	air	(nil)	0.26	32.1	1600	5.56
1	air	0.26	(nil)	14.9	11400	1.55
2	air	0.26	(nil)	16.5	12000	1.66
3	air	0.26	(nil)	18.5	12700	1.57
4	air	0.26	(nil)	19.2	13900	1.74

10

20

^aSt 8.7 mmol, BMS 0.087 mmol, under air, 60 °C.

^bDetermined by GPC with standard polystyrenes (eluent:THF).

5 . この空気雰囲気下のバルク重合は0 から70 の温度範囲で進行することを確認したが、重合時間と共に生成Stポリマーの分子量が増大するというリビング的傾向は、重合温度が40 ・ 60 ・ 70 の場合に認められた。

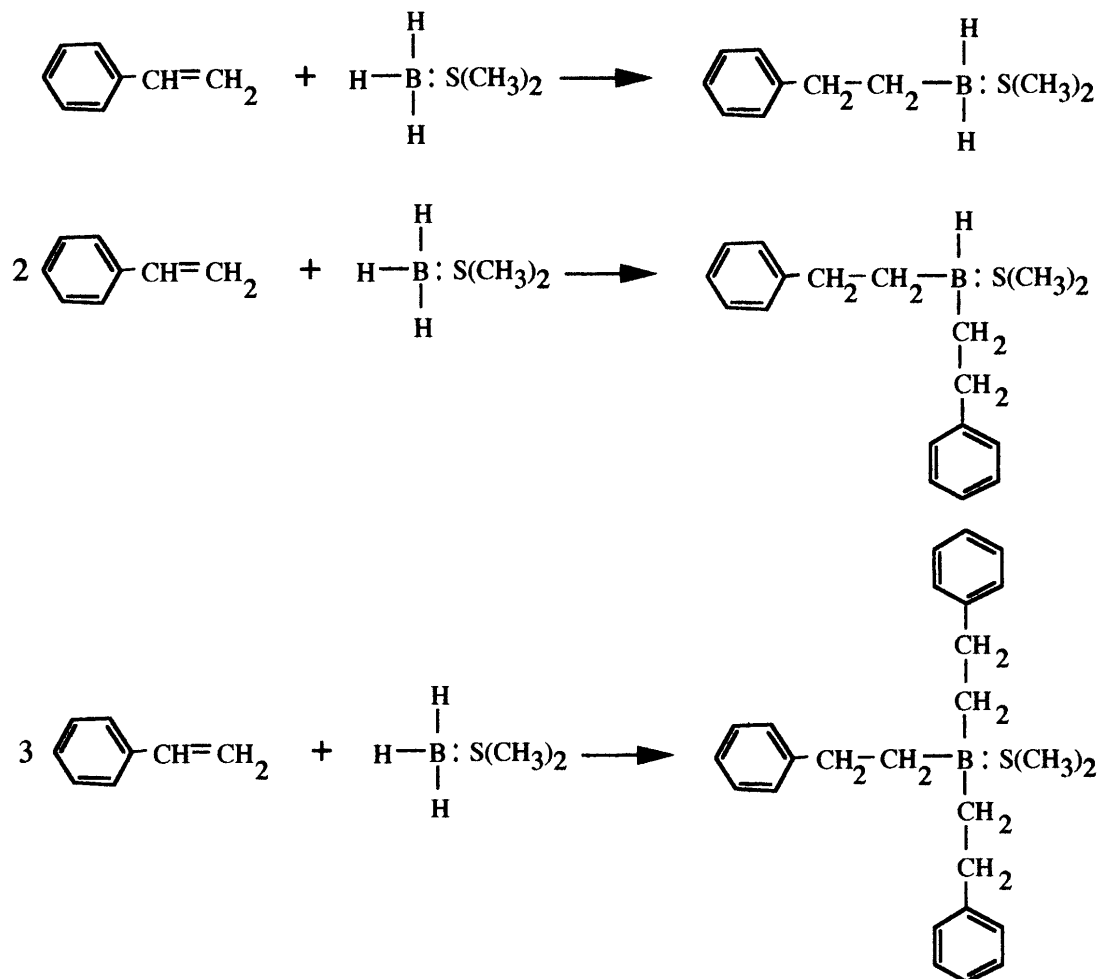
30

図 3 - 2 は、ボラン-メチルスルフィド錯体を開始剤とするStのバルク重合における重合温度の影響の表と関連付けて示す、生成ポリ(St)の転化率増加に伴うGPC溶出曲線の変化を示すグラフ(左下)(St 8.7 mmol, ボラン-メチルスルフィド錯体 0.087 mmol, 空気雰囲気下, 0 . (a) 7.2 % (PDI=1.75), (b) 7.5 % (PDI=2.47), (c) 10.4 % (PDI=2.84))および生成ポリ(St)の転化率増加に伴うGPC溶出曲線の変化を示すグラフ(右下)(St 8.7 mmol, ボラン-メチルスルフィド錯体 0.087 mmol, 空気雰囲気下, 70 . (a) 10.5 % (PDI=1.79), (b) 15.4 % (PDI=1.88), (c) 20.9 % (PDI=1.80), (d) 21.5 % (PDI=2.03))である。

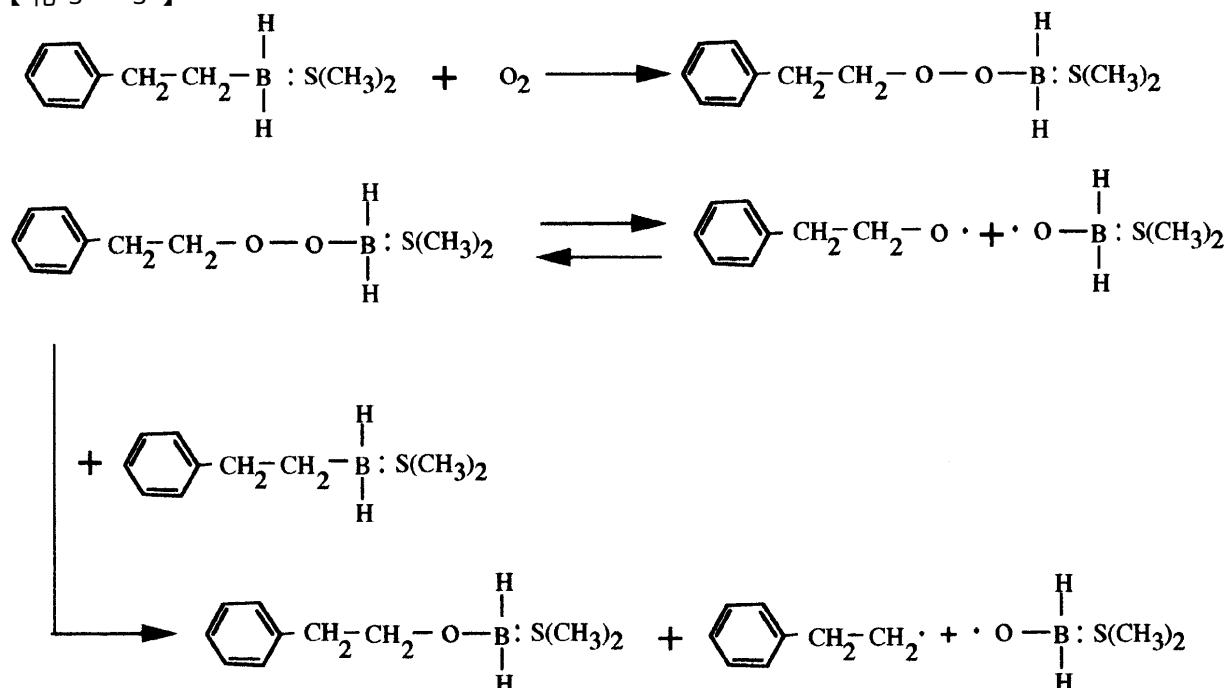
6 . この重合はBMSとStのヒドロホウ素化反応〔化 3 - 2〕にはじまり、空気中の酸素分子が関与する〔化 3 - 3〕で生成する二種類のラジカルによって開始される反応であると推定した。その反応式を以下に示す。

40

【化 3 - 2】



【化 3 - 3】



7. BMSを開始剤とするStの60 の溶液重合でリビング的重合挙動を示すのはジグリムを溶媒として用いた場合だけであった。

図 3 - 3 は、ボラン-メチルスルフィド錯体を開始剤とする St の重合における重合溶媒

の影響の表と関連付けて示す、生成ポリ(St)の転化率増加に伴うGPC溶出曲線の変化を示すグラフである(St 4.3 mmol, ボラン-メチルスルフィド錯体 0.043 mmol, ジグリム 1.0 ml, 空気雰囲気下, 60 . (a) 5.4 % (PDI=1.43), (b) 18.7 % (PDI=1.41), (c) 24.1 % (PDI=1.45), (d) 27.8 % (PDI=1.55))。

8 . ところが、重合温度を70 にするとジグリムはもちろんジオキサン・ベンゼン・トルエンを溶媒として用いた場合もリビング的重合挙動を示した。

図3-4は、ボラン-メチルスルフィド錯体を開始剤とするStの重合における重合溶媒の影響の表と関連付けて示す、生成ポリ(St)の転化率増加に伴うGPC溶出曲線の変化を示すグラフである(St 4.3 mmol, ボラン-メチルスルフィド錯体 0.043 mmol, ベンゼン 1.0 ml, 空気雰囲気下, 70 , (a) 5.8 % (PDI=1.45), (b) 7.4 % (PDI=1.52), (c) 11.5% (PDI=1.60), (d) % 14.7 (PDI=1.65))。

9 . BMSはルイス酸とはいえないものの、BMSのボラン分子に対するルイス塩基であるアミン類の配位が重合反応に影響を及ぼすことが予想された。事実、アミン類はpKaが大きくなるに従って、効果的に重合を抑制した。以下に構造式を示す。

【化3-4】

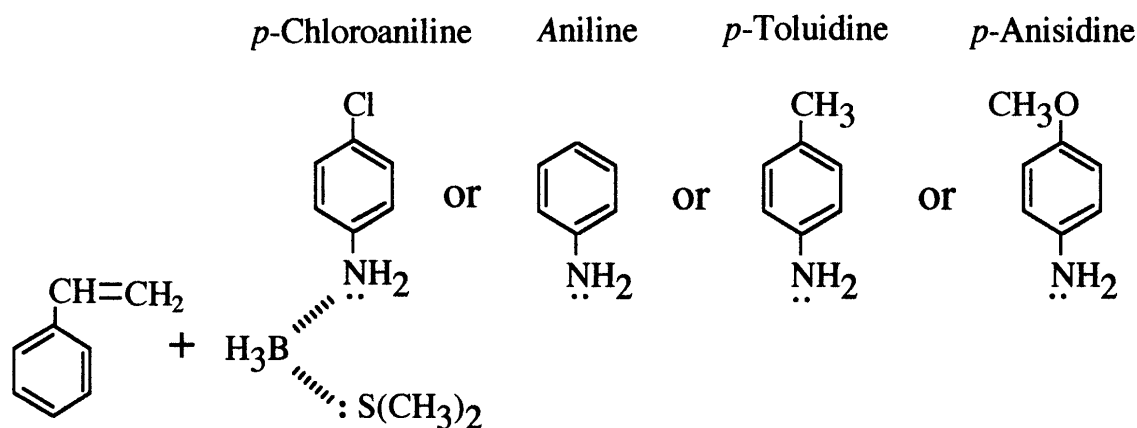


表3-2は、ボラン-メチルスルフィド錯体を開始剤とするStの重合におけるアミンの影響を示す。

【表 3 - 2】

アミン ^b	<i>pKa</i>	反応時間 (時間)	転化率 (%)
(Nil)	—	4	34.4
<i>p</i> -Chloroaniline	4.00	4	30.0
Aniline	4.65	4	28.8
<i>p</i> -Toluidine	5.08	4	26.2
<i>p</i> -Anisidine	5.31	4	26.1
Pyridine	5.42	4	1.2
Triethylamine	10.72	4	0.0

^aSt 8.7 mmol, BMS 0.087 mmol, under air, 60 °C.

^b0.26 mmol.

10. 通常のラジカル重合の初期重合速度(Rp)はモノマー濃度の1.0次になる。THFを溶媒として用いた空気雰囲気下60 °Cにおけるこの重合において、RpはSt濃度の2.75次となり通常のラジカル重合とは明らかに異なる結果が得られた。つまりこの重合においては、開始反応にモノマーが関与するということが示唆され、推定重合を支持する結果が得られた。

Rpについて、以下の式が成立する。

$$R_p = k [St]^2 \cdot 7.5 [BMS]^x$$

図3-5は、ボラン-メチルスルフィド錯体を開始剤とするStの重合におけるモノマー濃度の影響を示すグラフである(ボラン-メチルスルフィド錯体 0.087 mmol, 溶媒 THF, 空気雰囲気下, 60 °C, St: () 8.7mmol, () 9.6 mmol, () 10.4 mmol)。

図3-6は、ボラン-メチルスルフィド錯体を開始剤とするStの重合における重合速度のモノマー濃度依存性を示すグラフである(ボラン-メチルスルフィド錯体 0.087 mmol, 溶媒 THF, 空気雰囲気下, 60 °C)。

11. 一般的なラジカル重合における停止反応は二分子停止反応が優先的に起こるとされている。それ故、そのRpは開始剤濃度の0.5次となることが多い。空気雰囲気下60 °CにおけるこのStのバルク重合において、RpはBMS濃度の0.46次となった。これは、一次ラジカル停止反応を示唆するが、この重合が空気雰囲気下で行われていることに加えて、リビング的傾向を有することなども考慮すると、停止反応については不明である。

Rpについて、以下の式が成立する。

$$R_p = k [St]^x [BMS]^0 \cdot 4.6$$

図3-7は、ボラン-メチルスルフィド錯体を開始剤とするStの重合における重合速度の開始剤濃度依存性を示すグラフである(St 8.7 mmol, 空気雰囲気下, 60 °C, ボラン-メチルスルフィド錯体: () 0.043 mmol, () 0.087 mmol, () 0.131 mmol)。

図3-8は、ボラン-メチルスルフィド錯体を開始剤とするStのバルク重合における重合速度の開始剤濃度依存性を示すグラフである(St 8.7 mmol, 空気雰囲気下, 60 °C)。

12. BMSは60 °Cにおいて、VAc・MVKを除くSt・MMA・EAのバルク重合を開始した。特にStのバルク重合については、空気雰囲気下で速やかに進むものの、アルゴン雰囲気下で抑制される傾向が顕著だった。このStの重合においては、BHTや1-DTの添加でそれぞれ重合反

10

20

30

40

50

応が抑制されたり生成Stポリマー分子量が著しく小さくなる一方で、反応時間と共に生成Stポリマーの分子量が増大する傾向を示したことから、新規なリビングラジカル重合の可能性が示唆された。この重合の反応機構は次のように推定した。つまり、BMSとStのヒドロホウ素化生成物が、空気中の酸素分子と反応して発生する過酸化物を経て生成する酸素中心ラジカルあるいはアルキルラジカルによって開始され、生長末端ドーマント種はホウ素原子を含む酸素中心ラジカルによって形成されているものと思われる。このStのバルク重合は0 から70 の温度範囲で進行することを確認したが、重合時間と共に生成Stポリマーの分子量が増大するリビング的傾向は、重合温度が40 ・ 60 ・ 70 の場合に認められた。また、60 の溶液重合において、リビング的重合挙動を示すのはジグリムを溶媒として用いた場合だけであったが、重合温度を70 にするとジグリムはもちろんジオキサン・ベンゼン・トルエンを溶媒として用いた場合もリビング的重合挙動を示した。このように、重合末端ドーマント種は重合温度や重合溶媒の影響を受けやすいことが示唆された。一方、空気雰囲気下60 におけるこのStのバルク重合において、RpはBMS濃度の0.46次となった。一般的なラジカル重合においては、二分子停止反応に起因してRpは開始剤濃度の0.5次となることが多いが、この場合は一次ラジカル停止反応を示唆した。しかし、この重合がリビング的傾向を有することや空気雰囲気下で行われていることに考慮すると、重合機構を含めてさらなる検討が必要である。

10

【0022】

第4の本発明を実施するための最良の形態について、以下に詳細を説明する。

実施の最良の形態は、ビニル重合開始剤としてのボラン-N,N-ジエチルアニリン錯体に
関する。

20

図4-1乃至図4-8は、本発明の実施の形態を示している。

1. 本発明者は種々のボラン錯体の空気雰囲気下での重合開始能について検討をおこなっており、ボラン-テトラヒドロフラン錯体及びボラン-メチルスルフィド錯体にビニル重合開始能のあることを最近見出し報告した。これらの検討の一環としてボラン-N,N-ジエチルアニリン錯体(BDEA)を開始剤に用いた場合の空気雰囲気下でのビニルモノマーに対する重合開始能について検討をおこなった。もちろん、BDEAのビニル重合開始剤としての報告例は見当たらない。

BDEAは、60 という温和な反応温度で酢酸ビニルを除くアクリル酸エチル・アクリル酸ブチル・メタクリル酸メチル・スチレン(St)のバルク重合を促進した。この重合は、
空気雰囲気下では速やかに進むものの、アルゴン雰囲気下では重合が抑制される傾向が認められた。この傾向が最も顕著だったのがStをモノマーとして用いた場合であったため、本実施の形態ではStの重合挙動について詳しく検討した。このBDEAを開始剤に用いた空気雰囲気下におけるStのバルク重合はラジカル連鎖移動剤である1-ドデカンチオールを添加すると生成ポリマーの分子量が著しく小さくなる傾向が認められた。またラジカル連鎖移動定数の大きいことで知られる四酸化炭素を溶媒として用いた場合も生成ポリマーの分子量は小さくなった。ところで、このバルク重合で最も注目すべきなのは、重合時間と共に生成ポリマーの分子量が増大するリビング的傾向が認められたことであり、新規なリビングラジカル機構で進んでいることを示唆した。このバルク重合は0 ~ 70 という比較的
広い温和な温度範囲で進むものの、反応温度を0 ・ 20 ・ 40 にした場合はリビング的
傾向は消失した。一方この重合は様々な溶媒中でも速やかに進み、60 においてはテトラ
ヒドロフラン・ベンゼン・トルエンを溶媒として用いた場合にリビング性が認められ
た。また、通常のラジカル重合の初期重合速度(Rp)は、開始剤濃度の0.5次、モノマー濃
度の1.0次になるが、このStの重合において、RpはBDEAの0.59次、Stの1.40次となり通常の
ラジカル重合とは明らかに異なる結果が得られた。つまり、ここでは一分子停止反応及び
、開始反応にモノマーが関与するということが示唆された。

30

40

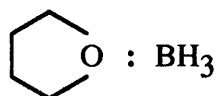
2. ボラン-テトラヒドロフラン錯体(BH₃-THF)やボラン-メチルスルフィド錯体(BMS)はオレフィンに付加することによりヒドロホウ素化反応が起こり、モノアルキルボランを形成し、数段階の反応を経てジアルキルボランやトリアルキルボランを生成することが知られている。ところで、本発明者は最近これらBH₃-THFやBMSが ビニル重合開始能のあること

50

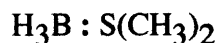
を明らかにし、ラジカル機構で反応が進むことを報告している。またモノマーにスチレンを用いた場合は、リビング的重合挙動を示すことも見出した。本実施の形態では同じ種類のボラン化合物であるボラン-ジエチルアニリン錯体(BDEA)にも空気雰囲気下でのビニルモノマーに対する重合開始能があり、その反応がラジカル機構で進むと推定し、種々の検討をおこなった。

構造式を以下に示す。

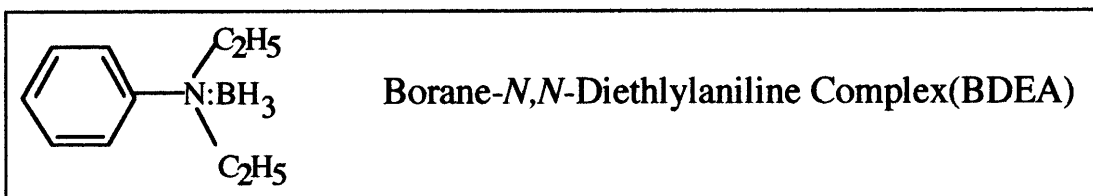
【化 4 - 1】



Borane Tetrahydrofuran Complex (BH₃-THF)



Borane Methylsulfide Complex (BMS)



Borane-*N,N*-Diethylaniline Complex(BDEA)

モノマーとしては、アクリル酸メチル(MA)・アクリル酸エチル(EA)・アクリル酸ブチル(BA)・酢酸ビニル(VAc)・スチレン(St)・メタクリル酸メチル(MMA)を用い、それぞれの重合挙動を検討した。特にStはラジカル連鎖移動定数が小さく、他のモノマーよりも取り扱いやすく、工業的にも生産量が非常に多いため、ここではStの重合挙動について詳しく検討した。温度は比較的温和な0 から70 の範囲でおこなった。ところで、この検討は近年重要視されているグリーンケミストリーの概念を重視し、これまであまり考えられなかった空気雰囲気下、しかも温和な反応温度で重合が進行するということが一つのポイントとなっており、実用化を前提とした場合のメリットは大きい。

3. BDEAはVAcを除くEA・BA・MMAなどのビニル重合開始能があることがわかった。60におけるこれらの重合は空気雰囲気下では、速やかに進むものの、アルゴン雰囲気下では抑制された。またラジカル重合禁止剤あるいはラジカル連鎖移動剤として知られる2,6-ジ-第三ブチル-p-クレゾール(BHT)や1-ドデカンチオール(1-DT)の添加で重合が禁止されたり生成ポリマー分子量が著しく小さくなった。

図 4 - 1 は、ボラン-N,N-ジエチルアニリン錯体を開始剤とするMMAのバルク重合を示すグラフである(MMA 9.4 mmol, ボラン-N,N-ジエチルアニリン錯体 0.094 mmol, 60 , () 空気雰囲気下, () アルゴン雰囲気下, () 空気雰囲気下 / 1-ドデカンチオール 0.28 mmol, () 空気雰囲気下 / BHT 0.28 mmol)。

表 4 - 1 は、ボラン-N,N-ジエチルアニリン錯体を開始剤とする種々のビニルモノマーの重合を示す。

【表 4 - 1】

	モノマー	時間 (分)	雰囲気	添加剤	転化率 (%)	\overline{Mn}^f	$\overline{Mw}/\overline{Mn}^f$
1	EA ^b	30	Air	nil	14.5	685000	2.68
2	EA ^b	30	Argon	nil	(trace)	—	—
3	EA ^b	30	Air	BHT	0	—	—
4	EA ^b	30	Air	1-DT	10.9	3600	1.34
1	BA ^c	30	Air	nil	15.0	16500	1.57
2	BA ^c	30	Argon	nil	3.7	992000	2.96
3	BA ^c	30	Air	BHT	(trace)	—	—
4	BA ^c	30	Air	1-DT	6.5	4000	1.38
1	VAc ^d	360	Air	nil	(trace)	—	—
2	VAc ^d	360	Argon	nil	0	—	—
1	MMA ^e	60	Air	nil	26.8	93600	2.30
2	MMA ^e	60	Argon	nil	3.6	909900	2.88
3	MMA ^e	60	Air	1-DT	2.9	11000	1.46
4	MMA ^e	60	Air	BHT	(trace)	—	—

10

20

^aMolar ration of monomer to BDEA ; 100, 60 °C. ^bEA 9.4 mmol. ^cBA 7.0 mmol.

^dVAc 10.8 mmol. ^eMMA 9.4 mmol.

^fDetermined by GPC with standard polystyrenes (eluent:THF).

4 . BDEAを開始剤とする60 におけるStの重合は前述のビニルモノマーと同様の傾向を示した。注目すべきは、空気雰囲気下の重合において重合時間と共に生成ポリマーの分子量が増大するというリビング的傾向が認められたことである。この重合は、0 から70 の温和な温度条件で進むがリビング的傾向が認められたのは、60 と70 の場合だけであった。

30

図 4 - 2 は、ボラン-N,N-ジエチルアニリン錯体を開始剤とするStのバルク重合を示すグラフである (St 8.7 mmol, ボラン-N,N-ジエチルアニリン錯体 0.087 mmol, 60 , () 空気雰囲気下, () アルゴン雰囲気下)。

表 4 - 2 は、ボラン-N,N-ジエチルアニリン錯体を開始剤とするStのバルク重合における重合温度の影響を示す。

【表 4 - 2】

反応時間 (時間)	温度 (°C)	転化率 (%)	\overline{Mn}^b	$\overline{Mw}/\overline{Mn}^b$
24	0	10.3	11000	1.38
48	0	16.5	11900	1.54
72	0	19.1	12900	1.72
96	0	20.2	12400	2.04
2	20	9.7	3100	2.53
4	20	13.2	7800	1.43
6	20	14.9	6700	1.78
8	20	15.3	7500	1.83
1	40	10.9	5500	1.71
2	40	13.3	5400	2.09
3	40	14.1	6300	2.43
4	40	16.4	6600	2.59
1	60	20.2	8100	1.90
2	60	24.9	8500	2.34
3	60	26.6	10600	2.22
4	60	27.0	12000	2.27
4 ^c	60	26.2	1600	5.95
4 ^d	60	3.3	24100	2.21
1/6	70	12.3	5900	1.78
1/3	70	18.8	6400	1.78
1/2	70	24.4	7900	1.89
1	70	28.0	8700	2.02

^aSt 8.7 mmol, BDEA 0.087 mmol, under air. ^bDetermined by GPC with standard polystyrenes (eluent:THF). ^cAdded 0.26 mmol 1-DT. ^dUnder argon.

10

20

30

40

5 . 一般的なラジカル重合においては、ラジカルが溶媒和されないことから、重合速度は溶媒によって影響を受けないとされている。BDEAを開始剤とする60におけるStの溶液重合においては、四塩化炭素(CCl₄)を除きほぼ同様の重合速度となった。しかし、リビング性を発現するのはテトラヒドロフラン(THF)・ベンゼン・トルエンを溶媒として用いた場合だけであった。

図4-3は、ボラン-N,N-ジエチルアニリン錯体を開始剤とするStの重合における重合溶媒の影響を示すグラフである(St 8.7 mmol, ボラン-N,N-ジエチルアニリン錯体 0.087 mmol, 溶媒 2.0 ml, 空気雰囲気下, 60, 溶媒; () THF, () ジオキサン, () ジグリム, () ベンゼン, () トルエン, () 四塩化炭素)。

表4-3は、ボラン-N,N-ジエチルアニリン錯体を開始剤とするStの重合における重合溶媒の影響を示す。

【表 4 - 3】

反応時間 (時間)	溶媒	転化率 (%)	\overline{Mn}^b	$\overline{Mw}/\overline{Mn}^b$
1	THF	7.2	6400	1.76
2	THF	10.4	8100	1.60
3	THF	14.2	11500	1.40
4	THF	24.0	11900	1.36
1	Toluene	9.8	6100	1.37
2	Toluene	14.9	6600	1.66
3	Toluene	16.7	7500	1.76
4	Toluene	16.7	9500	1.66
1	Benzene	11.7	6100	1.55
2	Benzene	15.5	6500	1.62
3	Benzene	18.2	7500	1.68
4	Benzene	19.4	7900	1.80
1	CCl ₄	4.1	5700	1.43
2	CCl ₄	6.6	4200	1.54
3	CCl ₄	8.9	4400	1.48
4	CCl ₄	11.5	4300	1.58

^aSt 8.7 mmol, BDEA 0.087 mmol, solvent 2.0 ml, under air, 60 °C.

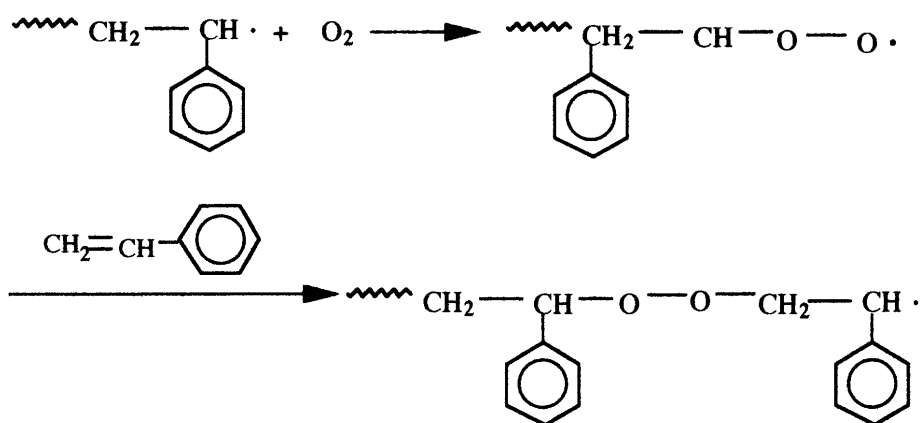
^bDetermined by GPC with standard polystyrenes (eluent:THF).

6. 溶液重合において重合温度を60 から70 の上げると、ジオキサンを溶媒として用いた場合にも重合にリビング的傾向が認められた。

図4-4は、ジオキサンを溶媒に用いたボラン-N,N-ジエチルアニリン錯体を開始剤とするStの重合における重合温度の影響の表と関連付けて示す、生成ポリ(St)の転化率増加に伴うGPC溶出曲線の変化を示すグラフである(St 8.7 mmol, ボラン-N,N-ジエチルアニリン 0.087 mmol, ジオキサン 2.0 ml, 空気雰囲気下, 70 °C, (a) 4.5 % (PDI=1.48), (b) 6.5 % (PDI=1.50), (c) 10.1 % (PDI=1.44), (d) 13.6 % (PDI=1.45))。

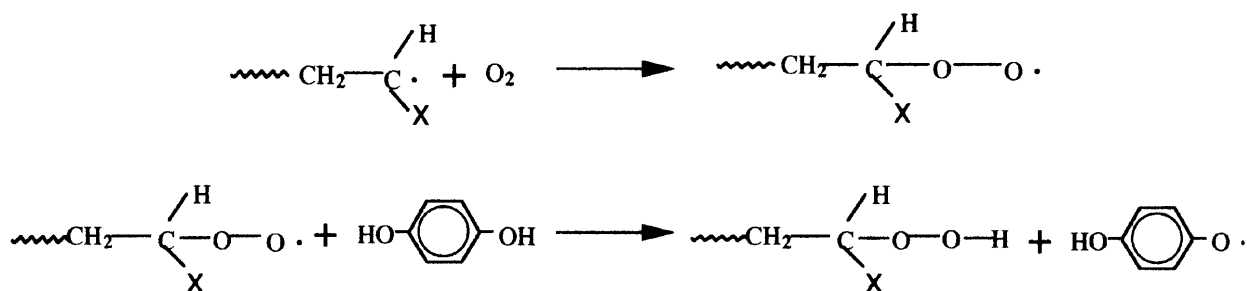
7. 空気中の重合ということで、〔化4-2〕(Stのラジカル重合におけるモノマーとしての酸素分子の役割を示す反応式)に示すように空気中の酸素分子が生成Stポリマーに取り込まれることで、Stのホモポリマーとはならないことが懸念された。そこで、〔化4-3〕(ラジカル重合におけるヒドロキノン/酸素系の禁止剤あるいは遅延剤としての役割を示す反応式)に反応機構を示すように、酸素中心ラジカルを効果的にトラップするヒドロキノン(HQ)の添加効果について検討した。つまり、酸素分子が生成Stポリマーに取り込まれているとすれば、HQの添加で重合反応は抑制されるはずである。

【化 4 - 2】



10

【化 4 - 3】



20

8. HQはStには不溶なため、HQが溶解するTHFを溶媒として用い、HQの添加効果について検討した。BDEAを開始剤とする60におけるStのTHF溶液重合は、バルク重合同様に空気雰囲気下で進むラジカル反応であることが示唆された。さらに、HQの添加で、重合時間に伴い分子量が増加するリビング的傾向は消失するものの、重合反応が抑制されることはなかったため、Stホモポリマーが生成していることが示唆された。

30

図4-5は、THFを溶媒に用いたボラン-N,N-ジエチルアニリン錯体を開始剤とするStの重合を示すグラフである（St 8.7 mmol, ボラン-N,N-ジエチルアニリン錯体 0.087 mmol, THF 2.0 ml, 60, () 空気雰囲気下, () アルゴン雰囲気下, () 空気雰囲気下 / BHT 0.26 mmol, () 空気雰囲気下 / ヒドロキノン 0.26 mmol）。

表4-4は、THFを溶媒に用いたボラン-N,N-ジエチルアニリン錯体を開始剤とするStの重合を示す。

【表 4 - 4】

時間 (時間)	雰囲気	BHT (mmol)	HQ (mmol)	転化率 (%)	\overline{Mn}^b	$\overline{Mw}/\overline{Mn}^b$
1	Argon	(nil)	(nil)	0.7	—	—
2	Argon	(nil)	(nil)	1.5	—	—
3	Argon	(nil)	(nil)	1.6	—	—
4	Argon	(nil)	(nil)	2.2	30300	1.85
1	Air	0.26	(nil)	1.6	—	—
2	Air	0.26	(nil)	1.5	—	—
3	Air	0.26	(nil)	1.4	9800	1.54
4	Air	0.26	(nil)	1.5	—	—
1	Air	(nil)	0.26	6.1	9100	1.41
2	Air	(nil)	0.26	10.3	8900	1.49
3	Air	(nil)	0.26	14.4	10900	1.62
4	Air	(nil)	0.26	17.0	8900	1.49

^aSt 8.7 mmol, BDEA 0.087 mmol, THF 2.0 ml, under air, 60 °C.

^bDetermined by GPC with standard polystyrenes (eluent:THF).

10

20

9. ボラン分子はルイス酸であるが、BDEAはボラン分子のホウ素原子空軌道にジエチルアニリン分子の窒素原子ローンペアが配位した構造になっているため、ルイス酸とはいえない。しかし、ルイス塩基であるさまざまなアミン類は、ボランに対するジエチルアニリンとの競合効果で、重合反応に影響を及ぼすことが予想された。事実、ピリジンやトリエチルアミンという強力な塩基を添加すると重合は著しく抑制された。これは、BDEAの安定性が失われたためと推定した。

図 4 - 6 は、ジオキサンを溶媒に用いたボラン-N,N-ジエチルアニリン錯体を開始剤とするStの重合におけるアニリンの影響を示すグラフである (St 8.7 mmol, ボラン-N,N-ジエチルアニリン錯体 0.087 mmol, ジオキサン 2.0 ml, 空気雰囲気下, 70 °C, (○) アニリン無添加, (●) アニリン 0.52 mmol, (▲) アニリン 0.78 mmol)。

30

表 4 - 5 は、ボラン-N,N-ジエチルアニリン錯体を開始剤とするStのバルク重合におけるアミンの影響を示す。

【表 4 - 5】

アミン ^b	<i>pKa</i>	反応時間 (時間)	転化率 (%)
(Nil)	—	1	28.0
<i>p</i> -Chloroaniline	4.00	1	27.1
Aniline	4.65	1	27.8
<i>p</i> -Toluidine	5.08	1	26.4
<i>p</i> -Anisidine	5.31	1	26.6
Pyridine	5.42	1	1.8
Triethylamine	10.72	1	1.1

40

^aSt 8.7 mmol, BDEA 0.087 mmol, under air, 70 °C.

^b0.26 mmol.

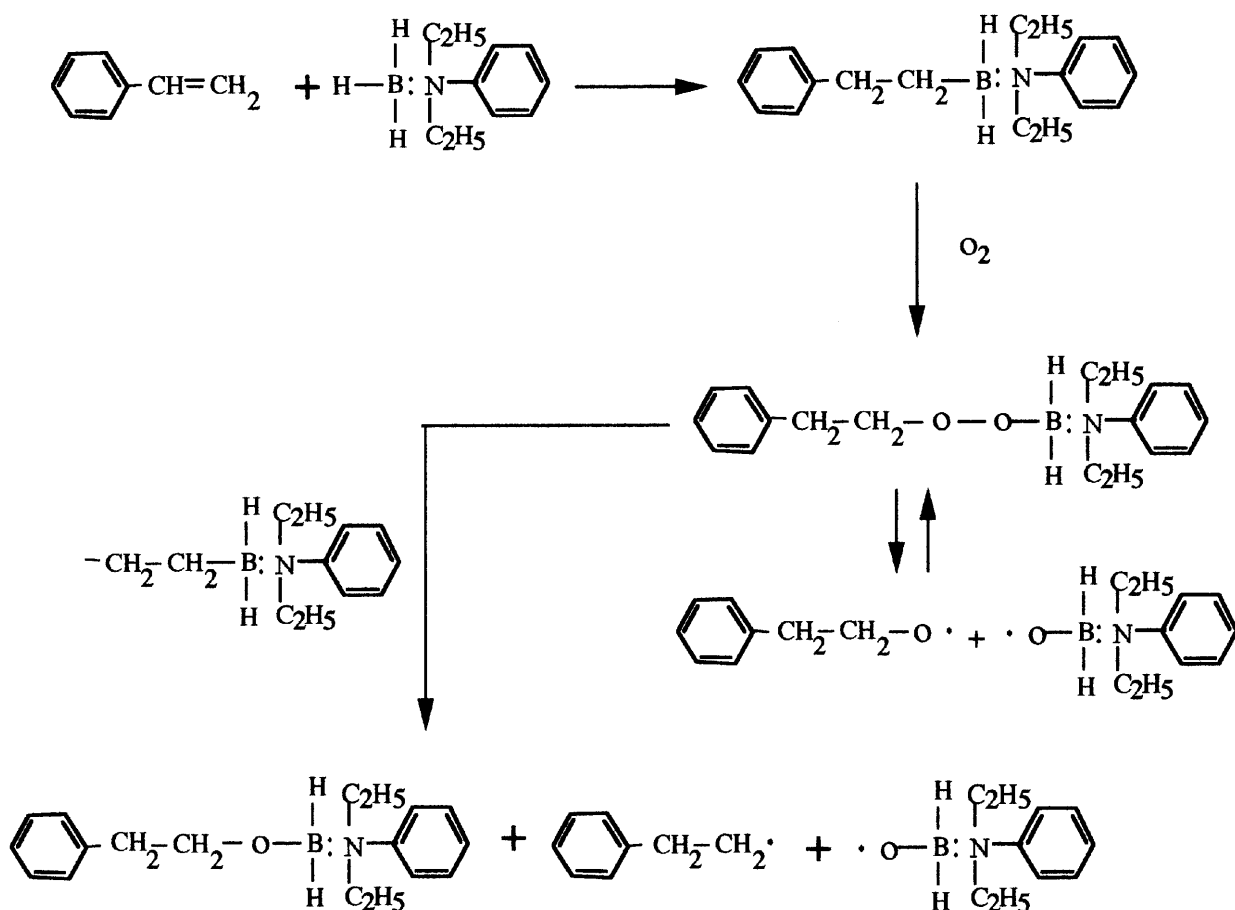
10. 得られた結果から、次のように重合機構を推定した。StとBDEAのヒドロホウ素化反応生成物が空気中の酸素によって自動酸化され、過酸化物が生成する。この過酸化物が

50

ホモリシスで解裂した酸素中心ラジカル、あるいはこの過酸化物とヒドロホウ素化反応生成物から発生するアルキルラジカルが重合を開始するという反応機構である。

反応式を以下に示す。

【化 4 - 4】



10

20

30

1 1 . 通常のラジカル重合の初期重合速度 (R_p) は開始剤濃度の 0.5 次、モノマー濃度の 1.0 次になる。この重合において、 R_p は BDEA の 0.59 次、St の 1.40 次となり通常ラジカル重合とは明らかに異なる結果が得られた。つまり、ここでは一分子停止反応及び、開始反応にモノマーが関与するということが示唆された。停止反応については不明であるが、推定重合を支持する結果が得られた。

R_p について、以下の式が成立する。

$$R_p = k [\text{BDEA}]^{0.59} [\text{St}]^{1.40}$$

図 4 - 7 は、ボラン-N,N-ジエチルアニリン錯体を開始剤とする St のバルク重合における重合速度の開始剤濃度依存性を示すグラフである (St 8.7 mmol, 空気雰囲気下, 60 °C)。

40

図 4 - 8 は、ボラン-N,N-ジエチルアニリン錯体を開始剤とする St の重合における重合速度のモノマー濃度依存性を示すグラフである (ボラン-N,N-ジエチルアニリン 0.087 mmol, 溶媒 THF, 空気雰囲気下, 60 °C)。

1 2 . St・EA・BA・MMA に対する BDEA のビニル重合開始能をはじめて明らかにした。この重合反応の特徴は空気雰囲気下では速やかに進み、アルゴン雰囲気下では著しく抑制されることである。空気雰囲気下での St の重合にラジカル連鎖移動剤である 1-DT を添加すると生成 St ポリマーの分子量が著しく小さくなった。またラジカル連鎖移動定数の大きい CCl_4 を溶媒として用いた場合も同様の傾向が認められた。このことからこの重合がラジカル機構で進んでいることが示唆された。さらに重合時間と共にモノマー転化率が増加するのはもちろん、生成 St ポリマー分子量が増大するというリビング的重合挙動が認められた。こ

50

のリビング的重合挙動が認められたのは重合温度が60・70の場合であり、0・20・40では認められなかった。空気雰囲気下60におけるStの溶媒重合では、THF・トルエン・ベンゼンを用いた場合にリビング的重合挙動が認められた。これら溶液重合の反応温度を70に上げると、ジオキサンを用いた場合もリビング的重合挙動を示した。得られた結果は末端ドーマント種が重合温度や重合溶媒の影響を非常に受けやすいことを示唆している。また、BDEAはボランのホウ素空軌道にジエチルアニリンの窒素ローンペアが配位した構造になっているため、ルイス酸とはいえないが、ルイス塩基であるさまざまなアミン類は、ルイス酸であるボランに対するルイス塩基であるジエチルアニリンとの競合効果で、重合反応に影響を及ぼすことが予想された。事実、ピリジンやトリエチルアミンという強力な塩基を添加すると重合は著しく抑制された。これは、BDEAの安定性が失われたためと推定した。一方、重合機構を明確にするため速度論的検討をおこなったところ、初期重合速度は開始剤濃度の0.59次、モノマー濃度の1.40次となった。一般的なラジカル重合の場合、 R_p は開始剤濃度の0.50次、モノマー濃度の1.0次となるが、ここで得られた結果は通常とは異なる特殊なラジカル機構で重合が進行していることを示唆した。

10

【0023】

第5の本発明を実施するための最良の形態について、以下に詳細を説明する。

本実施の最良の形態は、空気雰囲気下におけるR-アルピンボランを開始剤とするスチレンの特異的なラジカル重合に関する。

図5-1乃至図5-10は、本発明の実施の形態を示している。

1. R-アルピンボラン(R-AlpB)は空気雰囲気下60においてスチレンを重合したが、アルゴン雰囲気下ではほとんど重合しなかった。さらに、この重合はラジカル重合禁止剤である2,6-ジ-第三-ブチル-p-クレゾール(BHT)の添加で著しく抑制されることに加えて、重合時間と共に生成Stポリマー分子量が増大する傾向が認められた。これらのことは、このStのバルク重合が空気雰囲気下で進行する新規なリビングラジカル重合であることを示唆した。また、重合時間と共に生成Stポリマー分子量が増大するリビング的重合挙動は0

20

の場合を除き20・40・70でも認められた。さらに60においては、ベンゼン・トルエンを溶媒として用いた場合を除き、テトラヒドロフラン・ジオキサン・ジグリム・N,N-ジメチルホルムアミドを溶媒として用いた場合も、バルク重合同様に重合時間と共に生成Stポリマー分子量が増大するリビング的重合挙動が認められた。得られた結果から、このStの重合は、これまで本発明者が検討してきたトリエチルボラン・トリブチルボラン・トリ-sec-ブチルボラン等のトリアルキルボランを開始剤として用いた場合と基本的には同様の反応機構で進んでいると推定した。つまり、空気中に含まれる酸素とR-AlpBから過酸化物を生成し、この生成物と他のR-AlpBから発生する β -ピネンラジカルが重合を開始し、ホウ素原子を含む酸素中心ラジカルが、末端ドーマント種を形成しているものと考えられる。重合系に対するアミンの添加効果や動力学的な検討結果は、推定重合機構を支持した。一方、この重合が酸素共存下でのStのラジカル重合ということで、酸素分子がコモノマーとして生成ポリマーに取り込まれStのホモポリマーが生成しないことが懸念されたが、BHTが重合反応を著しく抑制するのに対して、酸素中心ラジカルを効果的にトラップするヒドロキノンが重合反応を抑制しないことはStホモポリマーの生成を示唆した。

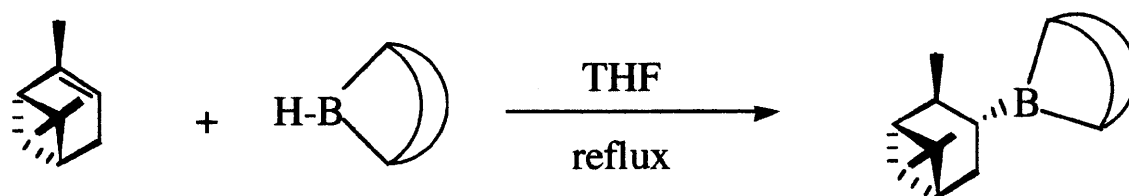
30

2. 本発明者はこれまで、様々なアルキルボランを開始剤とする空気雰囲気下比較的温和な反応温度(0~70)で進むラジカル重合を報告してきた。一例をあげれば9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナン(9-BBN)というジアルキルボランの特殊なラジカル開始能について明らかにした。本研究ではこの9-BBNと β -ピネンから合成される、R-アルピンボラン(R-AlpB)に着目し重合開始剤として種々検討を行った。R-AlpBは特殊な還元剤としては報告があるものの、ラジカル重合開始剤としての検討はされていない。ちなみに、これまで本発明者はR-AlpBと光学異性体の関係にあるS-アルピンボランの特殊なラジカル重合開始能について検討し報告した。

40

R-アルピンボランの合成の反応式を以下に示す。

【化 5 - 1】

(1*R*)-(+)- α -Pinene 9-BBN*R*-Alpine-Borane

10

R-AlpBを重合開始剤とするスチレン (St)・メタクリル酸メチル(MMA)・アクリル酸メチル(MA)・アクリル酸エチル(EA)・アクリル酸ブチル(BA)・酢酸ビニル(VAc)のビニル重合を試みた。なかでも、ラジカル連鎖移動定数が小さく、生産量が多いという観点から工業的にも重要なビニルモノマーとしてStの重合について詳しく検討した。従来のラジカル重合においては、空気中の酸素がパイラジカルとして重合を抑制することから、一般的に空気雰囲気下での重合は行わないのが通常である。一方、グリーンケミストリーを重視した場合には、よりシンプルな反応条件が望まれ、その意味でこの重合が空気雰囲気下、温和な反応温度で重合が進むということは興味深い。

3. 空気雰囲気下60℃においてR-AlpBはMMA・MA・EA・BAの重合をすみやかに開始した。この空気雰囲気下の重合は、MMAの重合を除き、ラジカル重合禁止剤の2,6-ジ-第三-ブチル-p-クレゾール(BHT)を添加しても反応が抑制される傾向は認められなかったが、アルゴン雰囲気下では明確に反応が抑制された。一方、VAcの重合については、空気雰囲気中ではまったく進まなかったが、アルゴン雰囲気中ではすみやかに進行した。モノマーによって重合挙動は異なるものの、R-AlpBがビニル重合開始能のあることを確認した。

20

表5-1は、R-アルピンボランを開始剤とする種々のビニルモノマーのバルク重合を示す。

【表 5 - 1】

ビニルモノマー	時間 (分)	雰囲気	BHT (mmol)	転化率 (%)	\overline{Mn}^b	$\overline{Mw}/\overline{Mn}^b$
MMA ^c	30	Air	(Nil)	31.9	14800	1.09
MMA ^c	30	Argon	(Nil)	1.6	148900	2.47
MMA ^c	30	Air	0.28	17.9	8300	1.23
MA ^d	10	Air	(Nil)	46.9	37000	1.89
MA ^d	10	Argon	(Nil)	0.0	—	—
MA ^d	10	Air	0.33	63.6	34400	2.43
EA ^e	10	Air	(Nil)	50.0	30600	1.90
EA ^e	10	Argon	(Nil)	11.2	26800	6.24
EA ^e	10	Air	0.28	70.4	46700	2.81
BA ^f	20	Air	(Nil)	56.5	36800	2.30
BA ^f	20	Argon	(Nil)	42.9	32400	5.37
BA ^f	20	Air	0.21	68.1	57700	2.81
VAc ^g	60	Air	(Nil)	0.0	—	—
VAc ^g	60	Argon	(Nil)	21.6	51500	3.41

^aMolar ratio of monomer to *R*-alpine-borane: 100, 60 °C.

^bDetermined by GPC with standard polystyrenes (eluent:THF).

^cMMA 9.4 mmol. ^dMA 11.0 mmol. ^eEA 9.4 mmol.

^fBA 7.0 mmol. ^gVAc 10.8 mmol.

10

20

30

4. *R*-AlpBは空気雰囲気下60 °CにおいてすみやかにStを重合した。この重合はラジカル重合禁止剤のBHTの添加で著しく抑制された。またこの重合は、アルゴン雰囲気下ではほとんど進まなかった。ここで最も注目すべき点は、空気雰囲気下の重合において重合時間と共に生成Stポリマー分子量が増大することである。

図5-1は、*R*-アルピンボランを開始剤とするStのバルク重合を示すグラフである (St 8.7 mmol, *R*-アルピンボラン 0.087 mmol, 空気雰囲気下, 60 °C)。

表2は、*R*-アルピンボランを開始剤とするStのバルク重合aを示す。

【表 5 - 2】

反応時間 (時間)	雰囲気	BHT (mmol)	転化率 (%)	\overline{Mn}^b	$\overline{Mw}/\overline{Mn}^b$
1	Air	(Nil)	7.3	14700	2.15
2	Air	(Nil)	10.8	18600	1.92
3	Air	(Nil)	14.1	23000	1.88
4	Air	(Nil)	20.0	25800	1.90
1	Argon	(Nil)	3.1	—	—
2	Argon	(Nil)	4.6	—	—
3	Argon	(Nil)	5.2	—	—
4	Argon	(Nil)	5.7	149100	2.58
1	Air	0.26	2.5	—	—
2	Air	0.26	3.4	—	—
3	Air	0.26	3.9	—	—
4	Air	0.26	4.9	15800	3.38

^aSt 8.7 mmol, *R*-alpine-borane 0.087 mmol, 60 °C.

^bDetermined by GPC with standard polystyrenes (eluent:THF).

10

20

5 . この空気雰囲気下における *R*-AlpB を開始剤とする St の重合は、0 から 70 の広い温度範囲ですみやかに進行し、反応温度が上昇するにしたがって初期重合速度が速くなる傾向が認められた。さらに 0 の場合を除いて、重合時間と共に生成 St ポリマー分子量が増大するリビング的な重合挙動が認められた。

図 5 - 2 は、*R*-アルピンボランを開始剤とする St のバルク重合における重合温度の影響を示すグラフである (St 8.7 mmol , *R*-アルピンボラン 0.087 mmol , 空気雰囲気下 . 重合温度 ; () 70 , () 60 , () 40 , () 20 , () 0) 。

表 5 - 3 は、*R*-アルピンボランを開始剤とする St のバルク重合における重合温度の影響を示す。

【表 5 - 3】

反応時間 (時間)	温度 (℃)	転化率 (%)	\overline{Mn}^b	$\overline{Mw}/\overline{Mn}^b$
0.2	70	4.8	11900	1.99
0.3	70	7.2	13900	1.97
0.5	70	9.8	17800	1.86
1	70	11.9	19100	2.22
1	60	7.3	14700	2.15
2	60	10.8	18600	1.92
3	60	14.1	23000	1.88
4	60	20.0	25800	1.90
1	40	6.5	11000	1.65
2	40	10.2	14300	1.77
3	40	10.5	15700	1.79
4	40	13.8	16200	1.79
2	20	4.2	8000	1.62
6	20	8.4	10200	1.55
8	20	12.1	12100	1.57
3	0	1.9	9400	1.84
4	0	2.4	8800	1.51
6	0	4.4	8900	1.51

^aSt 8.7 mmol, *R*-alpine-borane 0.087 mmol, under air.

^bDetermined by GPC with standard polystyrenes (eluent:THF).

10

20

30

40

50

6. 空気雰囲気下60℃において*R*-AlpBを開始剤とするStの重合を様々な溶媒を用いて行ったところ、一般的なラジカル重合と同様に初期重合速度(Rp)はほとんど変わらないものの、溶媒によってレベルオフの程度が異なる傾向が認められた。最も重合が進むテトラヒドロフラン(THF)を溶媒として用いた場合は、48時間で転化率が70.2%に達した。

7. また、ベンゼン・トルエンを溶媒として用いた場合を除き、重合時間と共に生成Stポリマー分子量が増大するリビング的重合挙動が認められた。

図5-3は、*R*-アルピンボランを開始剤とするStの重合における重合溶媒の影響を示すグラフである(St 4.3 mmol, *R*-アルピンボラン 0.043 mmol, 溶媒 1.0 ml, 空気雰囲気下, 60℃, 溶媒; () THF, () ジオキサン, () ジグリム, () *N,N*-ジメチルホルムアミド, () トルエン, () ベンゼン)。

図5-4は、THFを溶媒に用いた*R*-アルピンボランを開始剤とするStの重合を示すグラフである(St 4.3 mmol, *R*-アルピンボラン 0.043 mmol, THF 1.0 ml, 空気雰囲気下, 60℃)。

図5-5は、生成ポリ(St)の転化率増加に伴うGPC溶出曲線の変化を示すグラフである(St 4.3 mmol, *R*-アルピンボラン 0.043 mmol, THF 1.0 ml, 空気雰囲気下, 60℃, (a)9.7% (PDI=1.34), (b)15.0% (PDI=1.33), (c)17.7% (PDI=1.34), (d)21.9% (PDI=1.36), (e)30.1% (PDI=1.51), (f)58.3% (PDI=1.89), (g)70.2% (PDI=2.07))。

8. THFを溶媒として用いた空気雰囲気下60℃における重合では、BHTは重合を著しく抑制する傾向が認められたが、ヒドロキノン(HQ)が重合を抑制する傾向は認められなかった。酸素共存下でのStのラジカル重合といことで、酸素分子がコモノマーとして生成Stポリマーに取り込まれStホモポリマーが生成しないことも予想されたが、酸素中心ラジカルを効果的にトラップするHQが重合を禁止しないことはStホモポリマーの生成を示唆した。

図5-6は、THFを溶媒に用いた*R*-アルピンボランを開始剤とするStの重合におけるラジカル重合禁止剤の影響を示すグラフである(St 4.3 mmol, *R*-アルピンボラン 0.043 mmol, THF 1.0 ml, 空気雰囲気下, 60℃, () ラジカル重合禁止剤無添加, () BHT 0.1

3 mmol, () ヒドロキノン 0.13 mmol)。

表 4 は、THFを溶媒に用いたR-アルピンボランを開始剤とするStの重合におけるBHTあるいはヒドロキノンの影響を示す。

【表 5 - 4】

反応時間 (時間)	BHT (mmol)	HQ (mmol)	転化率 (%)	\overline{Mn}^b	$\overline{Mw}/\overline{Mn}^b$
1	(Nil)	(Nil)	9.7	10000	1.34
2	(Nil)	(Nil)	15.0	10400	1.33
3	(Nil)	(Nil)	17.7	11400	1.34
4	(Nil)	(Nil)	21.9	12500	1.36
1	(Nil)	0.13	7.3	11500	1.45
2	(Nil)	0.13	11.6	10500	1.43
3	(Nil)	0.13	16.8	11700	1.39
4	(Nil)	0.13	21.9	12900	1.36
1	0.13	(Nil)	2.4	—	—
2	0.13	(Nil)	2.6	—	—
3	0.13	(Nil)	2.5	—	—
4	0.13	(Nil)	2.6	8900	1.57

^aSt 4.3 mmol, S-alpine-borane 0.043 mmol, THF 1.0 ml, 60 °C.

^bDetermined by GPC with standard polystyrenes (eluent:THF).

9. ルイス酸であるR-AlpBに対する、ルイス塩基である各種アミンの添加効果について検討した。アミン添加で重合がレベルオフする傾向が認められたが、p-クロロアニリンを添加した例を示したように、重合反応にリビング的傾向が顕著になる場合も認められた。

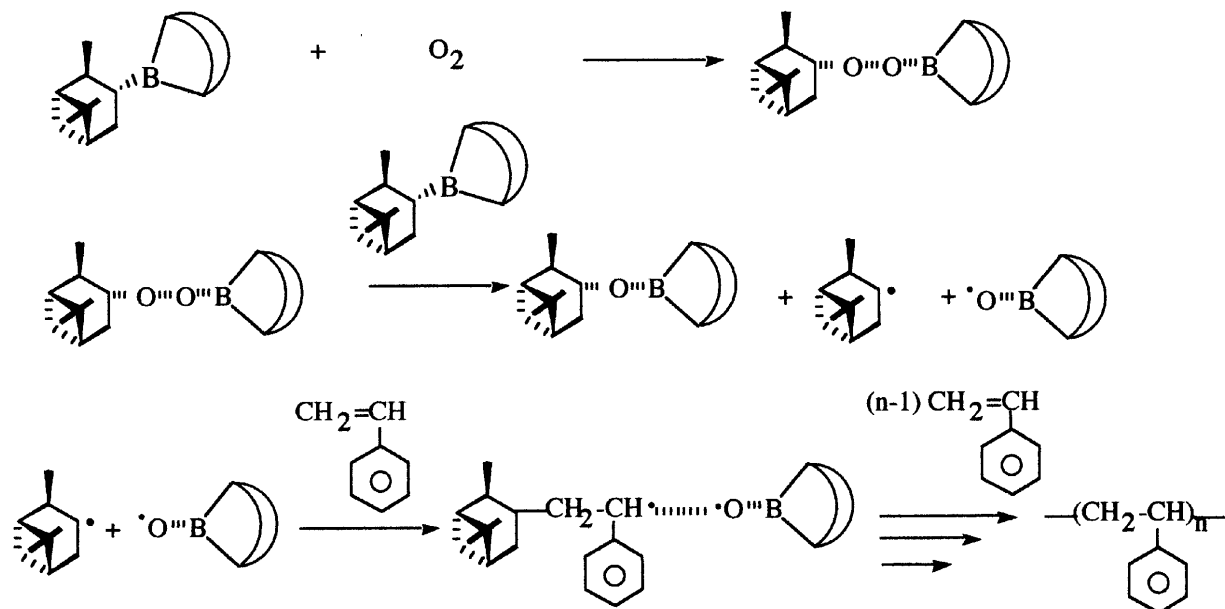
図 5 - 7 は、R-アルピンボランを開始剤とするStのバルク重合におけるアミンの影響を示すグラフである (St 8.7 mmol, R-アルピンボラン 0.087 mmol, アミン 0.26 mmol, 空気雰囲気下, 60 °C, アミン; () 無添加, () p-クロロアニリン, () アニリン, () p-トルイジン, () p-アニシジン, () ピリジン, (+) トリエチルアミン)。

図 5 - 8 は、R-アルピンボランを開始剤とするStのバルク重合を示すグラフである (St 8.7 mmol, R-アルピンボラン 0.087 mmol, p-クロロアニリン 0.26 mmol, 空気雰囲気下, 60 °C)。

10. 得られた結果から次のような重合機構を推定した。空気中に含まれる酸素とR-AlpBから過酸化物を生成し、この生成物と他のR-AlpBから発生する-ピネンラジカルが重合を開始し、ホウ素原子を含む酸素中心ラジカルが、末端ドーマント種を形成しているものと考えられる。

R-アルピンボランを開始剤とするStの重合の反応式を以下に示す。

【化 5 - 2】



10

1 1 . 空気雰囲気下60 におけるR-AlpBを開始剤とするStの重合におけるRpは、開始剤濃度の0.84次、モノマー濃度の0.72次となった。通常のラジカル重合とは明らかに異なる結果である。開始剤濃度が0.5次より大きくなることから、一分子停止反応が示唆されるが、リビング的の反応挙動を示すことに加えて空気雰囲気下の重合ということで詳しい停止機構については不明である。

20

図 5 - 9 は、R-アルピンボランを開始剤とするStのバルク重合における重合速度の開始剤濃度依存性を示すグラフである (St 8.7 mmol, 空気雰囲気下, 60)。

図 5 - 10 は、R-アルピンボランを開始剤とするStの重合における重合速度のモノマー濃度依存性を示すグラフである (R-アルピンボラン 0.043 mmol, 溶媒 ジグリム, 空気雰囲気下, 60)。

1 2 . 空気雰囲気下60 におけるR-AlpBのSt・MMA・MA・EA・BAに対するビニル重合開始能を明らかにした。これらの重合は、アルゴン雰囲気下では明確に反応が抑制された。本実施の形態では、特に St の重合について詳しく検討した。このStのバルク重合はラジカル重合禁止剤である BHT を 添加 すると著しく抑制されたことから、ラジカル機構で進むことが示唆された。さらに、20 から70 の温度範囲において重合時間の経過とともに転化率が増加するのはもちろん、生成ポリマーの分子量が明らかに増大する傾向が認められたことから、この重合はリビング性を有すると判断した。また溶媒として トルエン・ベンゼン以外のTHF・ジオキサン・ジグリム・DMFを用いた溶液重合においてもモノマー 転化率の増加に伴う分子量の増大傾向が認められたことから、リビング性を有することが示唆された。具体的には、THF溶媒中60 において重合時間48時間で70.2%の高収量となりリビング性も消失しないことがわかった。ルイス塩基であるアミン添加効果については、アミン配位の強さであるpKaが大きくなるにつれて重合が抑制されることがわかった。このことはR-AlpBのホウ素原子空軌道にアミン類の窒素原子ローンペアが配位し、電子対ドナーアクセプターの関係から一種の錯体を形成し、重合反応に影響を与えることが示唆された。特に、p-クロロアニリンを添加した場合にはリビング性を顕著に示し、生長末端ドーマント種が適度な安定性を保ち重合していくことが示唆された。重合機構を推定するために動力的検討を行い、Rpはモノマー濃度の0.72次、開始剤濃度の0.84次となった。開始剤濃度の0.5次を越えていることから1分子停止が起こっていると考えられるが、この重合は、空気雰囲気下で行われている特殊なラジカル重合であり、なおかつリビング性を有することを考慮すると、停止反応そのものについては明らかではない。得られた結果を総合してこの重合がリビング性を有する特殊なラジカル重合機構で進むと推定した。

30

40

50

【 0 0 2 4 】

第 6 の本発明を実施するための最良の形態について、以下に詳細を説明する。

本実施の最良の形態は、空気雰囲気下でのビニル重合開始剤としてのボラン-ピリジン錯体に関する。

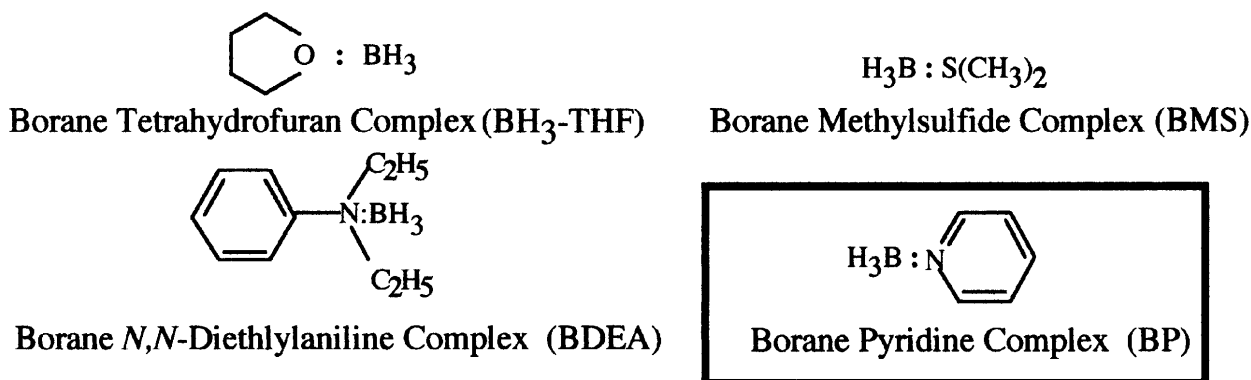
図 6 - 1 乃至図 6 - 8 は、本発明の実施の形態を示している。

1 . ボラン-ピリジン錯体(BP)は空気雰囲気下、60 あるいは70 において速やかにスチレンを重合した。しかし、アルゴン雰囲気下では重合が抑制された。さらに、空気雰囲気下において2,6-ジ-第三-ブチル-p-クレゾールの添加で誘導期が観察されると同時に反応が抑制されたので、この重合はラジカル機構で進んでいることが示唆された。一方、空気雰囲気下60 におけるこの重合では、重合時間に伴う生成ポリマー分子量の増加傾向は認められなかったが、70 においては重合時間に伴う生成ポリマー分子量の増加傾向が認められたことは、この重合が反応温度によってリビング性を発現する可能性のあることを示唆した。一方、アルゴン雰囲気下で得られたポリマーの分子量は、転化率が小さいにもかかわらず、空気雰囲気下で得られたポリマーと比較して大きくなったことは、空気雰囲気下とアルゴン雰囲気下において、重合機構が異なる事を示唆した。ここで空気雰囲気下における反応機構については、次のように推定した。つまり、これまで本発明者が新規なラジカル重合開始剤として種々検討してきたボラン-テトラヒドロフラン錯体・ボラン-メチルスルフィド錯体・ボラン-N,N-ジエチルアニリン錯体などのボラン錯体を用いた場合と類似の反応機構であると思われる。そこでは、StとBPのヒドロホウ素化反応生成物が空気中の酸素によって自動酸化され、過酸化物が生成する。この過酸化物がホモリシスで解裂した酸素中心ラジカル、あるいはこの過酸化物とヒドロホウ素化反応生成物から発生するアルキルラジカルが重合を開始する。ところで、60 におけるこの重合はテトラヒドロフラン・ジグリム・ジオキサン溶媒中で速やかに進行するが、ラジカル連鎖移動定数の大きい四塩化炭素溶媒中で抑制された。また、トルエンやベンゼン溶媒中で重合がほとんど進まなかったことは通常のラジカル重合と大きく異なった。これはBPがトルエンやベンゼン溶媒中では著しく不安定になるためと思われる。また、アミンの添加で重合が加速される場合もある。

2 . 本発明者はこれまで、ボラン-テトラヒドロフラン錯体(BH₃-THF)・ボラン-メチルスルフィド錯体(BMS)・ボラン-ジエチルアニリン錯体(BDEA)等のボラン錯体を用いた種々のビニルモノマーに対する重合開始能について検討してきた。

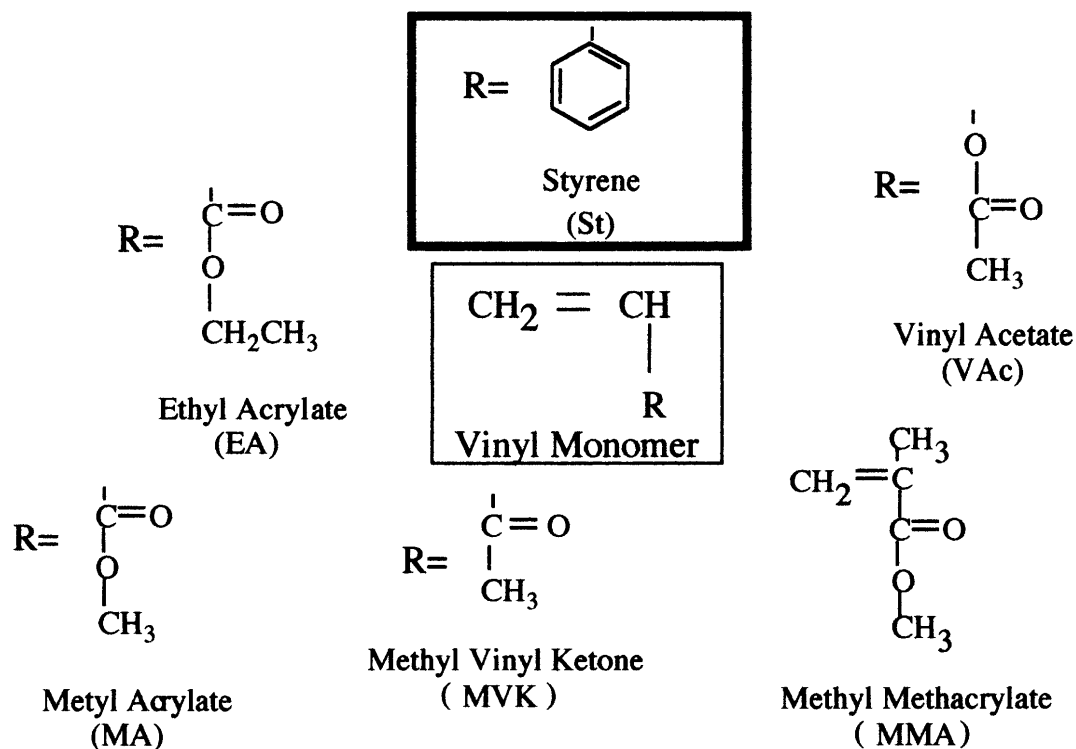
ボラン錯体の構造式を以下に示す。

【 化 6 - 1 】



種々のビニルモノマーの構造式を以下に示す。

【化 6 - 2】



10

20

本研究では、ボラン-ピリジン錯体 (BP) のスチレンに対する特殊なラジカル重合開始能について検討した。この重合は、60 ~ 70 程度の比較的温和な温度でしかも空気雰囲気下で反応が進むことから、グリーンポリマーケミストリーの観点からも非常に興味深い。さらに、溶媒によって重合挙動が異なったり、重合温度を変えることでリビング的な重合挙動を示すなど、興味深い現象が明らかになった。

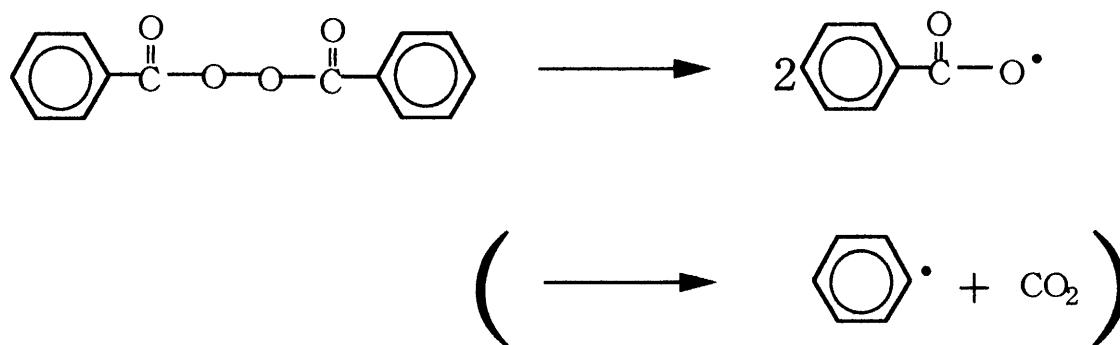
3. アクリル酸エステル類の重合結果を示したように、通常ラジカル重合開始剤であるBPOを用いた重合は、不活性ガス雰囲気下では進むものの、空気中では、著しく抑制される。これは、空気中の酸素バイラジカルが、ラジカル重合禁止剤として働くからである。その反応式を以下に示す。

30

図 6 - 1 は、過酸化ベンゾイルを開始剤とするアクリル酸エチルのバルク重合を示すグラフである (アクリル酸エチル 9.4 mmol, 過酸化ベンゾイル 0.094 mmol, 60 , () 空気雰囲気下, () アルゴン雰囲気下)。

図 6 - 2 は、過酸化ベンゾイルを開始剤とするアクリル酸ブチルのバルク重合を示すグラフである (アクリル酸ブチル 7.0 mmol, 過酸化ベンゾイル 0.07 mmol, 60 , () 空気雰囲気下, () アルゴン雰囲気下)。

【化 6 - 3】



40

4. 一方、BH₃-THF・BMS・BDEAなどのボラン錯体に、ビニル重合開始能のあることを本発

50

明者は初めて明らかにした。これらの重合は、通常のラジカル重合と異なり、空気雰囲気下で速やかに進行するのに対してアルゴン雰囲気下では著しく抑制された。

図 6 - 3 は、ボラン錯体を開始剤とする St のバルク重合におけるタイムコンバージョンを示すグラフである (モノマー:ボラン錯体 = 100:1 (モル比), 60 , () 空気雰囲気下, () アルゴン雰囲気下)。

5 . しかもこの重合は、重合時間と共に転化率が 増大するのはもちろん、生成ポリマーの分子量が増大するリビング的傾向が認められた。また、アルゴン雰囲気下で得られたポリマーの分子量は転化率が小さいにもかかわらず、生成ポリマー分子量が空気雰囲気下で得られたポリマーと比較して大きくなった。このことは、空気中と不活性ガス中において、重合機構が異なる事を示唆した。

表 6 - 1 は、ボラン錯体を開始剤とする St のバルク重合 a を示す。

【表 6 - 1】

反応時間 (時間)	雰囲気	転化率 (%)	\overline{Mn}^e	$\overline{Mw}/\overline{Mn}^e$
1 ^b	Air	11.5	5800	1.65
2 ^b	Air	12.2	7900	1.68
3 ^b	Air	17.5	9600	1.59
4 ^b	Air	21.1	10100	1.64
4 ^b	Argon	1.8	42500	2.04
1 ^c	Air	20.3	10700	1.82
2 ^c	Air	28.1	12900	1.64
3 ^c	Air	30.7	14200	1.79
4 ^c	Air	34.4	14800	1.98
4 ^c	Argon	4.0	51000	2.11
1 ^d	Air	20.2	8100	1.90
2 ^d	Air	24.9	8500	2.34
3 ^d	Air	26.6	10600	2.22
4 ^d	Air	27.0	12000	2.27
4 ^d	Argon	3.3	24100	2.21

^aMolar ratio of initiator to monomer ; 100, 60 °C

^bSt 8.7 mmol, BH₃-THF 0.087 mmol.

^cSt 8.7 mmol, BMS 0.087 mmol.

^dSt 8.7 mmol, BDEA 0.087 mmol.

^eDetermined by GPC with standard polystyrenes (eluent:THF).

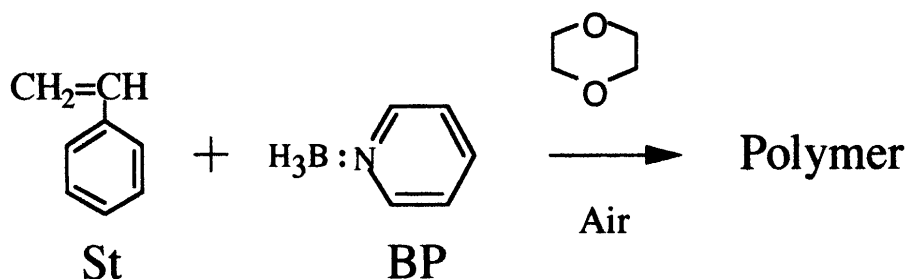
6 . 空気雰囲気下、BP も 60 あるいは 70 において 速やかに St を重合した。しかし、アルゴン雰囲気下では重合が抑制された。さらに、空気雰囲気下における重合は 2,6-ジ-第三-ブチル-p-クレゾール (BHT) の添加で誘導期が観察されると同時に抑制されたので、この重合もラジカル機構で進んでいることが示唆された。その反応式を以下に示す。

図 6 - 4 は、ジオキサンを溶媒として用いたボラン-ピリジン錯体を開始剤とする St の

重合を示すグラフである (St 17.4 mmol, ジオキサン 2.0ml, ボラン-ピリジン錯体 0.174 mmol, 60 , () 空気雰囲気下/ 添加剤なし, () 空気雰囲気下/ BHT 0.52 mmol, () アルゴン雰囲気下/ 添加剤なし)。

図 6 - 5 は、ジオキサンを溶媒として用いたボラン-ピリジン錯体を開始剤とする St の重合を示すグラフである (St 17.4 mmol, ジオキサン 2.0ml, ボラン-ピリジン錯体 0.174 mmol, 70 , () 空気雰囲気下/ 添加剤なし, () アルゴン雰囲気下/ 添加剤なし, () 空気雰囲気下/ BHT 0.52 mmol)。

【化 6 - 4】



7 . 60 におけるこの重合では、重合時間に伴う生成ポリマー分子量の増加傾向は認められなかった。

表 6 - 2 は、ジオキサンを溶媒として用いたボラン-ピリジン錯体を開始剤とする St の重合を示す。

図 6 - 6 は、生成ポリ(St)の転化率増加に伴う GPC 溶出曲線の変化を示すグラフである (St 17.4 mmol, ボラン-ピリジン錯体 0.174 mmol, ジオキサン 2.0 ml, 空気雰囲気下, 60 , (a) 5.8 % (PDI=1.48), (b) 10.6 % (PDI=1.50), (c) 14.9 % (PDI=1.66), (d) 18.3 % (PDI=1.51))。

【表 6 - 2】

時間 (時間)	雰囲気	1-DT (mmol)	転化率 (%)	\overline{M}_n^b	$\overline{M}_w/\overline{M}_n^b$
1	Air	(Nil)	5.8	22600	1.48
2	Air	(Nil)	10.6	23400	1.50
3	Air	(Nil)	14.9	18800	1.66
4	Air	(Nil)	18.3	21400	1.51
1	Argon	(Nil)	5.9	—	—
2	Argon	(Nil)	5.3	—	—
3	Argon	(Nil)	7.2	—	—
4	Argon	(Nil)	8.0	28600	2.92
1	Air	0.56	0.2	—	—
2	Air	0.56	0.7	—	—
3	Air	0.56	16.1	30.490	1.66

^aSt 17.4 mmol, BP 0.174 mmol, dioxane 2.0 ml, 60 °C.

^bDetermined by GPC with standard polystyrenes (eluent:THF).

8 . しかし、70 では重合時間に伴う生成ポリマー分子量の増加傾向が認められ、さらに、1-ドデカンチオール(1-DT)の添加で生成ポリマー分子量が小さくなったことは、この重合のラジカル反応性とリビング性が示唆された。また、アルゴン下で得られたポリマーの分子量が大きいことは、他のボラン錯体を開始剤とした場合と同様だった。

表 3 は、ジオキサンを溶媒として用いたボラン-ピリジン錯体を開始剤とする St の重合を示す。

図 6 - 7 は、生成ポリ(St)の転化率増加に伴う GPC 溶出曲線の変化を示すグラフである (St 17.4 mmol, ボラン-ピリジン錯体 0.174 mmol, ジオキサン 2.0 ml, 空気雰囲気下, 70 °C, (a) 2.1 % (PDI=1.44), (b) 4.7 % (PDI=1.48), (c) 8.0 % (PDI=1.52), (d) 14.4 % (PDI=1.47))。

【表 6 - 3】

反応時間 (分)	雰囲気	1-DT (mmol)	転化率 (%)	\overline{Mn}^b	$\overline{Mw}/\overline{Mn}^b$
10	Air	(Nil)	2.1	16000	1.44
30	Air	(Nil)	4.7	20200	1.48
60	Air	(Nil)	8.0	20700	1.52
120	Air	(Nil)	14.4	21200	1.47
10	Argon	(Nil)	1.7	—	—
30	Argon	(Nil)	2.1	—	—
60	Argon	(Nil)	2.8	—	—
120	Argon	(Nil)	3.6	84600	3.04
10	Air	0.52	0.0	—	—
30	Air	0.52	0.3	—	—
60	Air	0.52	1.5	—	—
120	Air	0.52	9.0	2000	1.49

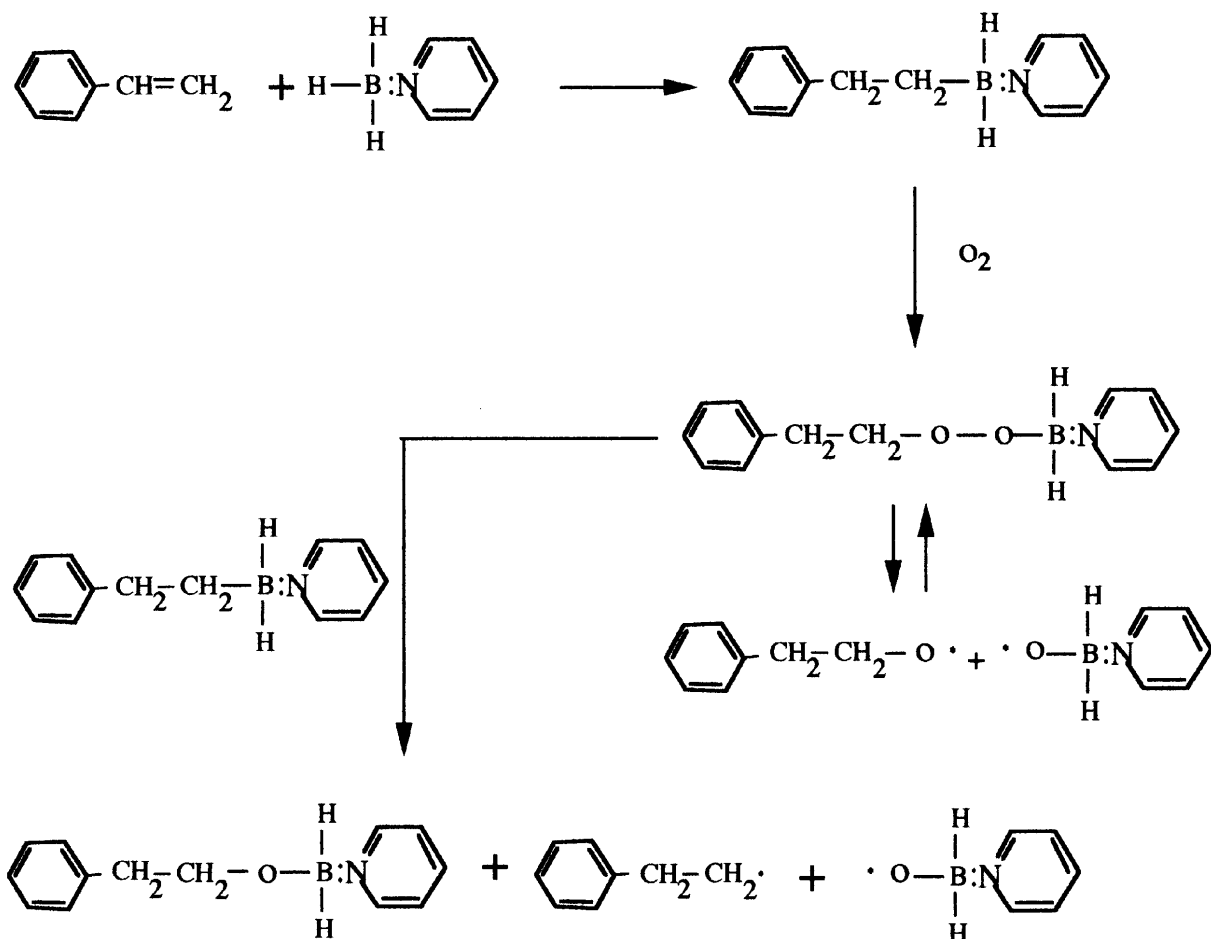
^aSt 17.4 mmol, BP 0.174 mmol, dioxane 2.0 ml, 70 °C.

^bDetermined by GPC with standard polystyrenes (eluent: THF).

9. 得られた結果から、次のように重合機構を推定した。St と BP のヒドロホウ素化反応生成物が空気中の酸素によって自動酸化され、過酸化物が生成する。この過酸化物がホモリシスで解裂した酸素中心ラジカル、あるいはこの過酸化物とヒドロホウ素化反応生成物から発生するスチレンラジカルが重合を開始するという反応機構である。

その反応式を以下に示す。

【化 6 - 5】



10

20

10. この重合はジオキサン溶媒中で速やかに進行することは先に述べたとおりであるが、テトラヒドロフラン (THF)・ジグリム・トルエン・四塩化炭素などの溶媒を用いた場合の重合挙動を検討したところ、トルエンやベンゼン中では重合が著しく抑制されたことは通常のラジカル重合と大きく異なる結果であった。これは、BPがトルエンやベンゼン中で著しく不安定になるためと推定している。

30

図 6 - 8 は、ボラン-ピリジン錯体を開始剤とする St の重合における重合溶媒の影響を示すグラフである (St 17.4 mmol, ボラン-ピリジン錯体 0.174 mmol, 溶媒 2.0 ml, 空気雰囲気下, 60℃, 溶媒; () ジオキサン, () THF, () ジグリム, () 四塩化炭素, () トルエン, (+) ベンゼン)。

表 6 - 4 は、ボラン-ピリジン錯体を開始剤とする St の重合を示す。

【表 6 - 4】

反応時間 (時間)	溶媒	転化率 (%)	\overline{Mn}^b	$\overline{Mw}/\overline{Mn}^b$
1	Diglyme	3.0	56100	1.85
2	Diglyme	5.0	39000	1.97
3	Diglyme	7.4	39600	1.64
4	Diglyme	10.2	38700	1.61
1	THF	3.2	30000	1.52
2	THF	6.4	27000	1.33
3	THF	9.9	26600	1.35
4	THF	12.4	25800	1.36
4	CCl ₄	2.0	14600	1.39

10

^aSt 17.4 mmol, BP 0.174 mmol, 60 °C.

^bDetermined by GPC with standard polystyrenes (eluent:THF).

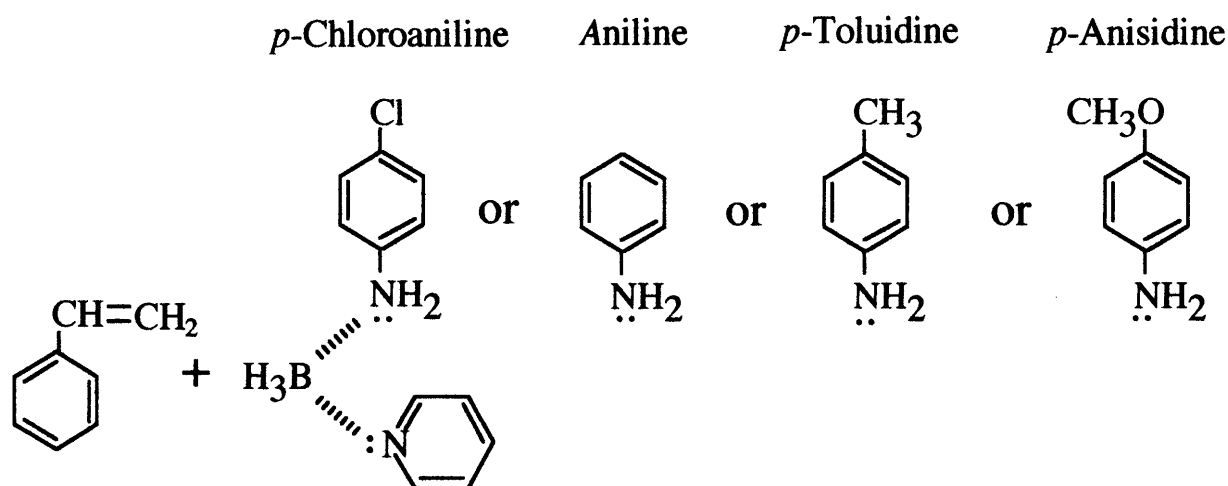
1 1 . 通常のアルキルボランは ルイス酸であるため、ルイス塩基であるアミンが配位することで 重合反応が抑制されることを本発明者は明らかにしているが、BPの場合は、ボランにピリジンがすでに 配位している構造のために 第三成分として、種々のアミンを添加しても 重合反応が抑制される傾向は認められなかった。むしろ、アミンの添加で 重合が加速されているようにさえ 見えることについては、ピリジンとの競合効果があると推定している。

20

構造式を以下に示す。

表 5 は、ジオキサンを溶媒として用いたボラン-ピリジン錯体を開始剤とするStの重合におけるアミンの影響を示す。

【化 6 - 6】



30

40

【表 6 - 5】

アミン ^b	<i>pKa</i>	反応時間 (時間)	転化率 (%)
(Nil)	—	2	14.4
<i>p</i> -Chloroaniline	4.00	2	25.2
Aniline	4.65	2	25.2
<i>p</i> -Toluidine	5.08	2	26.1
<i>p</i> -Anisidine	5.31	2	26.4
Pyridine	5.42	2	7.4
Triethylamine	10.72	2	6.0

^aSt 17.4 mmol, dioxane 2.0ml, BP 0.174 mmol, under air, 70 °C.

^b0.52 mmol.

12. BPを開始剤とするビニルモノマーの重合について検討し、BPにビニル重合開始能のあることをはじめて明らかにした。モノマーとしてStを用いたジオキサン溶媒中でのこの重合の特徴は、空気雰囲気下では速やかに進み、アルゴン雰囲気下では反応が著しく抑制されることである。この空気雰囲気下におけるStの重合にラジカル重合禁止剤であるBHTを加えると重合反応が抑制される傾向が認められた。さらにラジカル連鎖移動定数の大きい四塩化炭素を溶媒として用いた場合も同様の傾向が認められた。このことから重合がラジカル機構で進んでいることが示唆された。60におけるこのジオキサン溶液重合では、重合時間に伴う生成ポリマー分子量の増加傾向は認められなかったが、70におけるこの重合は、重合時間と共に転化率が増大するのはもちろん、分子量が増大するというリビング的傾向が認められた。また、この重合における60溶媒効果については、THF・ジグリム・ジオキサンを用いた場合にのみ速やかに進行し、トルエンやベンゼン中では進行しなかった。この結果は一般的なラジカル重合と異なるのはもちろん、BPがトルエンやベンゼン中において不安定であることを示唆している。得られた結果からこの重合は、これまで本発明者が新規なラジカル重合開始剤として種々検討してきたBH₃・THF・BMS・BDEAなどのボラン錯体を用いた場合と基本的に同様の重合機構であると推定した。つまり、StとBPのヒドロホウ素化反応生成物が空気中の酸素によって自動酸化され、過酸化物が生成する。この過酸化物がホモリシスで解裂した酸素中心ラジカル、あるいはこの過酸化物とヒドロホウ素化反応生成物から発生するアルキルラジカルが重合を開始すると思われる。一方、通常アルキルボランはルイス酸であるため、ルイス塩基であるアミンが配位することで重合反応が抑制されることを本発明者は明らかにしているが、BPの分子構造は、ボランにピリジンが配位しているために、種々のアミンを添加しても重合反応が抑制されないどころか、アミンの添加で重合が加速される場合もある。

【実施例】

【0025】

以下、本発明の実施例について説明する。なお、本発明は、本実施例に限定されるものではなく、種々の実施が可能である。

なお、実施例で、開始剤に使用しているホウ素化合物および溶媒ならびにその濃度は、以下のとおりである。テトラヒドロフラン（THF）などの溶媒に溶解したものや性状が常温常圧で液体のものは原液で使用する。

S-AlpB (S-Alpine-Borane) (Aldrich社製) 0.5M THF

R-AlpB (R-Alpine-Borane) (Aldrich社製) 0.5M THF

DEMB (Diethylmethoxyborane) (Aldrich社製) 1.0M THF

BMS (Borane-methyl sulfide complex) (Aldrich社製) 2.0M THF

BDEA (Borane-N,N-diethylaniline complex) (Aldrich社製) 原液

BP (Borane-pyridine complex) (Aldrich社製) 原液

[実施例 1]

空気雰囲気下、60 または70 でS-アルピンボランを重合開始剤として、種々の溶媒を用いてスチレンを重合させ、スチレン重合体を製造した。より具体的には、セプタムキャップを通してマイクロシリンジで重合管内に注入することで重合を開始した。ウォーターバスまたはオイルバスに移し替えて、所定時間経過後、貧溶媒のメタノールとTEA (S-アルピンボランに対して3倍当量)を入れたビーカーに重合溶液を投ずることで重合を停止した。転化率は、沈殿したポリマーを分別し40乃至50で一昼夜減圧乾燥後、重量法で求めた。その条件と結果は、図1-5および図1-6に示す。

[実施例 2]

空気雰囲気下、60 または70 でジエチルメトキシボランを重合開始剤として、種々の溶媒を用いてスチレンを重合させ、スチレン重合体を製造した。より具体的には、セプタムキャップを通してマイクロシリンジで重合管内に注入することで重合を開始した。ウォーターバスまたはオイルバスに移し替えて、所定時間経過後、貧溶媒のメタノールとTEA (ジエチルメトキシボランに対して3倍当量)を入れたビーカーに重合溶液を投ずることで重合を停止した。転化率は、沈殿したポリマーを分別し40乃至50で一昼夜減圧乾燥後、重量法で求めた。その条件と結果を表2-1、表2-2および図2-6に示す。

[実施例 3]

空気雰囲気下、0乃至70でボラン-メチルスルフィド錯体を重合開始剤として、種々の溶媒を用いてスチレンを重合させ、スチレン重合体を製造した。より具体的には、セプタムキャップを通してマイクロシリンジで重合管内に注入することで重合を開始した。ウォーターバスまたはオイルバスに移し替えて、所定時間経過後、貧溶媒のメタノールとTEA (ボラン-メチルスルフィド錯体に対して3倍当量)を入れたビーカーに重合溶液を投ずることで重合を停止した。転化率は、沈殿したポリマーを分別し40乃至50で一昼夜減圧乾燥後、重量法で求めた。その条件と結果を図3-2、図3-3および図3-4に示す。

[実施例 4]

空気雰囲気下、0乃至70でボラン-N,N-ジエチルアニリン錯体を重合開始剤として、種々の溶媒を用いてスチレンを重合させ、スチレン重合体を製造した。より具体的には、セプタムキャップを通してマイクロシリンジで重合管内に注入することで重合を開始した。ウォーターバスまたはオイルバスに移し替えて、所定時間経過後、貧溶媒のメタノールとTEA (ボラン-N,N-ジエチルアニリン錯体に対して3倍当量)を入れたビーカーに重合溶液を投ずることで重合を停止した。転化率は、沈殿したポリマーを分別し40乃至50で一昼夜減圧乾燥後、重量法で求めた。その条件と結果を表4-2、表4-3および図4-4に示す。

[実施例 5]

空気雰囲気下、0乃至70でR-アルピンボランを重合開始剤として、種々の溶媒を用いてスチレンを重合させ、スチレン重合体を製造した。より具体的には、セプタムキャップを通してマイクロシリンジで重合管内に注入することで重合を開始した。ウォーターバスまたはオイルバスに移し替えて、所定時間経過後、貧溶媒のメタノールとTEA (R-アルピンボランに対して3倍当量)を入れたビーカーに重合溶液を投ずることで重合を停止した。転化率は、沈殿したポリマーを分別し40乃至50で一昼夜減圧乾燥後、重量法で求めた。その条件と結果を表5-2および表5-3に示す。

[実施例 6]

空気雰囲気下、60 または70 でボラン-ピリジン錯体を重合開始剤として、種々の溶媒を用いてスチレンを重合させ、スチレン重合体を製造した。より具体的には、セプタムキャップを通してマイクロシリンジで重合管内に注入することで重合を開始した。ウォーターバスまたはオイルバスに移し替えて、所定時間経過後、貧溶媒のメタノールとTEA (ボラン-ピリジン錯体に対して3倍当量)を入れたビーカーに重合溶液を投ずるこ

10

20

30

40

50

とで重合を停止した。転化率は、沈殿したポリマーを分別し 40 乃至 50 で一昼夜減圧乾燥後、重量法で求めた。その条件と結果を表 6 - 1、表 6 - 2 および表 6 - 3 に示す。

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図 1 - 1】第 1 の本発明を実施するための最良の形態における、S-アルピンボランを開始剤とする種々のビニルモノマーのバルク重合におけるタイムコンバージョンを示すグラフである（モノマー：S-アルピンボラン = 100:1(モル比)，60，() 空気雰囲気下，(+) アルゴン雰囲気下，ビニルモノマー；(a)St 8.7 mmol，(b)MMA 9.4 mmol，(c)MA 1.0 mmol，(d)EA 9.4 mmol，(e)BA 7.0 mmol，(f)MVK 12.2 mmol，(g)VAc 10.8 mmol.) 10

【図 1 - 2】S-アルピンボランを開始剤とするStのバルク重合を示すグラフである（St 8.7 mmol，S-アルピンボラン 0.087 mmol，空気雰囲気下，60 ）。。

【図 1 - 3】S-アルピンボランを開始剤とするStのバルク重合における重合温度の影響を示すグラフである（St 8.7 mmol，S-アルピンボラン 0.087 mmol，空気雰囲気下）。

【図 1 - 4】S-アルピンボランを開始剤とするStのバルク重合を示すグラフである（St 8.7 mmol，S-アルピンボラン 0.087 mmol，空気雰囲気下，40 ）。。

【図 1 - 5】S-アルピンボランを開始剤とする60 でのStの重合における重合溶媒の影響の表と関連付けて示す、生成ポリ(St)の転化率増加に伴うGPC溶出曲線の変化を示すグラフである（St 4.3 mmol，S-アルピンボラン 0.043 mmol，ジオキサン 1.0 ml，空気雰囲気下，60 。（a）10.4 % (PDI=1.40)，(b)16.8 % (PDI=1.40)，(c)20.0 % (PDI=1.39)，(d)24.4 % (PDI=1.48)）。 20

【図 1 - 6】S-アルピンボランを開始剤とする70 でのStの重合における重合溶媒の影響の表と関連付けて示す、S-アルピンボランを開始剤とするStの重合を示すグラフである（St 4.3 mmol，S-アルピンボラン 0.043 mmol，溶媒 1.0 ml，空気雰囲気下，70 ）。。

【図 1 - 7】ジオキサンを溶媒に用いたS-アルピンボランを開始剤とするStの重合を示すグラフである（St 4.3 mmol，S-アルピンボラン 0.043 mmol，ジオキサン 1.0 ml，空気雰囲気下，60，アニリン；() 無添加，() 0.13 mmol，() 0.26 mmol，() 0.39 mmol）。。

【図 1 - 8】ジオキサンを溶媒に用いたS-アルピンボランを開始剤とするStの重合におけるアニリンの影響を示すグラフである（St 4.3 mmol，S-アルピンボラン 0.043 mmol，ジオキサン 1.0 ml，アニリン 0.26 mmol，空気雰囲気下，60 ）。 30

【図 1 - 9】S-アルピンボランを開始剤とするStの重合におけるモノマー濃度の影響を示すグラフである（S-アルピンボラン 0.043 mmol，溶媒 ジオキサン，空気雰囲気下，60，St：() 1.74 mmol，() 4.3 mmol，() 6.1 mmol，() 8.7 mmol，(+) 10.4 mmol）。。

【図 1 - 10】S-アルピンボランを開始剤とするStの重合における重合速度の開始剤濃度依存性を示すグラフである（St 4.3 mmol，THF 1.0 ml，空気雰囲気下，60 ）。。

【図 2 - 1】第 2 の本発明を実施するための最良の形態における、AIBNを開始剤とする種々のビニルモノマーのバルク重合におけるタイムコンバージョンを示すグラフである（モノマー：AIBN = 100:1(モル比)，60，() 空気雰囲気下，() アルゴン雰囲気下） 40

【図 2 - 2】ジエチルメトキシボランを開始剤とするStのバルク重合を示すグラフである（St 8.7 mmol，ジエチルメトキシボラン 0.087 mmol，60。（) 空気雰囲気下 / BHT 無添加，() アルゴン雰囲気下 / BHT 無添加，() 空気雰囲気下 / BHT 0.26 mmol.）。

【図 2 - 3】生成ポリ(St)の転化率増加に伴うGPC溶出曲線の変化を示すグラフである（St 8.7 mmol，ジエチルメトキシボラン 0.087 mmol，空気雰囲気下，60，(a)19.6 % (PDI=1.41)，(b)24.0 % (PDI=1.58)，(c)26.1 % (PDI=1.85)，(d)29.8 % (PDI=1.95)）。

【図 2 - 4】ジエチルメトキシボランを開始剤とするStのバルク重合における重合温度の影響を示すグラフである（St 8.7 mmol，ジエチルメトキシボラン 0.087 mmol，空気雰囲気 50

気下、重合温度；() 0 , () 20 , () 40 , () 60 , () 70)。

【図2-5】THFを溶媒として用いたジエチルメトキシボランを開始剤とするStの重合を示すグラフである(St 4.3 mmol, THF 1.0ml, ジエチルメトキシボラン 0.043 mmol, 60 , () 空気雰囲気気下/ 添加剤なし, () 空気雰囲気気下/ ヒドロキノン 0.13mmol, () アルゴン雰囲気気下/ 添加剤なし, () 空気雰囲気気下/ BHT 0.13 mmol)。

【図2-6】ジエチルメトキシボランを開始剤とするStの重合における重合溶媒の影響の表と関連付けて示す、生成ポリ(St)の転化率増加に伴うGPC溶出曲線の変化を示すグラフである(St 4.3 mmol, ジエチルメトキシボラン 0.043 mmol, トルエン1.0 ml, 空気雰囲気気下, 70 , (a)3.6 % (PDI=1.36), (b)6.2 % (PDI=1.35), (c)9.2 % (PDI=1.35), (d)11.6 % (PDI=1.52))。

10

【図3-1】第3の本発明を実施するための最良の形態における、ボラン-メチルスルフィド錯体を開始剤とする種々のビニルモノマーのバルク重合におけるタイムコンバージョンを示すグラフである(モノマー:ボラン-メチルスルフィド錯体=100:1(モル比), 60 , () 空気雰囲気気下, (+) アルゴン雰囲気気下, ビニルモノマー；(a)St 9.0 mmol, (b)MMA 9.4 mmol, (c)EA 9.4 mmol, (d)MVK 12.2 mmol, (e)VAc 10.8 mmol)。

【図3-2】ボラン-メチルスルフィド錯体を開始剤とするStのバルク重合における重合温度の影響の表と関連付けて示す、生成ポリ(St)の転化率増加に伴うGPC溶出曲線の変化を示すグラフ(左下)(St 8.7 mmol, ボラン-メチルスルフィド錯体 0.087 mmol, 空気雰囲気気下, 0 , (a) 7.2 % (PDI=1.75), (b) 7.5 % (PDI=2.47), (c) 10.4 % (PDI=2.84))および生成ポリ(St)の転化率増加に伴うGPC溶出曲線の変化を示すグラフ(右下)(St 8.7 mmol, ボラン-メチルスルフィド錯体 0.087 mmol, 空気雰囲気気下, 70 , (a) 10.5 % (PDI=1.79), (b) 15.4 % (PDI=1.88), (c) 20.9 % (PDI=1.80), (d) 21.5 % (PDI=2.03))である。

20

【図3-3】ボラン-メチルスルフィド錯体を開始剤とするStの重合における重合溶媒の影響の表と関連付けて示す、生成ポリ(St)の転化率増加に伴うGPC溶出曲線の変化を示すグラフである(St 4.3 mmol, ボラン-メチルスルフィド錯体 0.043 mmol, ジグリム 1.0 ml, 空気雰囲気気下, 60 , (a) 5.4 % (PDI=1.43), (b) 18.7 % (PDI=1.41), (c) 24.1 % (PDI=1.45), (d) 27.8 % (PDI=1.55))。

【図3-4】ボラン-メチルスルフィド錯体を開始剤とするStの重合における重合溶媒の影響の表と関連付けて示す、生成ポリ(St)の転化率増加に伴うGPC溶出曲線の変化を示すグラフである(St 4.3 mmol, ボラン-メチルスルフィド錯体 0.043 mmol, ベンゼン 1.0 ml, 空気雰囲気気下, 70 , (a) 5.8 % (PDI=1.45), (b) 7.4 % (PDI=1.52), (c) 11.5 % (PDI=1.60), (d) 14.7 % (PDI=1.65))。

30

【図3-5】ボラン-メチルスルフィド錯体を開始剤とするStの重合におけるモノマー濃度の影響を示すグラフである(ボラン-メチルスルフィド錯体 0.087 mmol, 溶媒 THF, 空気雰囲気気下, 60 , St:() 8.7mmol, () 9.6 mmol, () 10.4 mmol)。

【図3-6】ボラン-メチルスルフィド錯体を開始剤とするStの重合における重合速度のモノマー濃度依存性を示すグラフである(ボラン-メチルスルフィド錯体 0.087 mmol, 溶媒 THF, 空気雰囲気気下, 60)。

【図3-7】ボラン-メチルスルフィド錯体を開始剤とするStの重合における重合速度の開始剤濃度依存性を示すグラフである(St 8.7 mmol, 空気雰囲気気下, 60 , ボラン-メチルスルフィド錯体:() 0.043 mmol, () 0.087 mmol, () 0.131 mmol)。

40

【図3-8】ボラン-メチルスルフィド錯体を開始剤とするStのバルク重合における重合速度の開始剤濃度依存性を示すグラフである(St 8.7 mmol, 空気雰囲気気下, 60)。

【図4-1】第4の本発明を実施するための最良の形態における、ボラン-N,N-ジエチルアニリン錯体を開始剤とするMMAのバルク重合を示すグラフであるMMA 9.4 mmol, ボラン-N,N-ジエチルアニリン錯体 0.094 mmol, 60 , () 空気雰囲気気下, () アルゴン雰囲気気下, () 空気雰囲気気下/ 1-ドデカンチオール 0.28 mmol, () 空気雰囲気気下 / BHT 0.28 mmol)。

【図4-2】ボラン-N,N-ジエチルアニリン錯体を開始剤とするStのバルク重合を示すグ

50

ラフである (St 8.7 mmol, ボラン-N,N-ジエチルアニリン錯体 0.087 mmol, 60 , () 空気雰囲気下, () アルゴン雰囲気下)。

【図4-3】ボラン-N,N-ジエチルアニリン錯体を開始剤とするStの重合における重合溶媒の影響を示すグラフである (St 8.7 mmol, ボラン-N,N-ジエチルアニリン錯体 0.087 mmol, 溶媒 2.0 ml, 空気雰囲気下, 60 , 溶媒; () THF, () ジオキサン, () ジグリム, () ベンゼン, () トルエン, () 四塩化炭素)。

【図4-4】ジオキサンを溶媒に用いたボラン-N,N-ジエチルアニリン錯体を開始剤とするStの重合における重合温度の影響の表と関連付けて示す、生成ポリ(St)の転化率増加に伴うGPC溶出曲線の変化を示すグラフである (St 8.7 mmol, ボラン-N,N-ジエチルアニリン 0.087 mmol, ジオキサン 2.0 ml, 空気雰囲気下, 70 , (a) 4.5 % (PDI=1.48), (b) 6.5 % (PDI=1.50), (c) 10.1 % (PDI=1.44), (d) 13.6 % (PDI=1.45))。 10

【図4-5】THFを溶媒に用いたボラン-N,N-ジエチルアニリン錯体を開始剤とするStの重合を示すグラフである (St 8.7 mmol, ボラン-N,N-ジエチルアニリン錯体 0.087 mmol, THF 2.0 ml, 60 , () 空気雰囲気下, () アルゴン雰囲気下, () 空気雰囲気下 / BHT 0.26 mmol, () 空気雰囲気下 / ヒドロキノン 0.26 mmol)。

【図4-6】ジオキサンを溶媒に用いたボラン-N,N-ジエチルアニリン錯体を開始剤とするStの重合におけるアニリンの影響を示すグラフである (St 8.7 mmol, ボラン-N,N-ジエチルアニリン錯体 0.087 mmol, ジオキサン 2.0 ml, 空気雰囲気下, 70 , () アニリン無添加, () アニリン 0.52 mmol, () アニリン 0.78 mmol)。

【図4-7】ボラン-N,N-ジエチルアニリン錯体を開始剤とするStのバルク重合における重合速度の開始剤濃度依存性を示すグラフである (St 8.7 mmol, 空気雰囲気下, 60)。 20

【図4-8】ボラン-N,N-ジエチルアニリン錯体を開始剤とするStの重合における重合速度のモノマー濃度依存性を示すグラフである (ボラン-N,N-ジエチルアニリン 0.087 mmol, 溶媒 THF, 空気雰囲気下, 60)。

【図5-1】第3の本発明を実施するための最良の形態における、R-アルピンボランを開始剤とするStのバルク重合を示すグラフである (St 8.7 mmol, R-アルピンボラン 0.087 mmol, 空気雰囲気下, 60)。

【図5-2】R-アルピンボランを開始剤とするStのバルク重合における重合温度の影響を示すグラフである (St 8.7 mmol, R-アルピンボラン 0.087 mmol, 空気雰囲気下, 重合温度; () 70 , () 60 , () 40 , () 20 , () 0)。 30

【図5-3】R-アルピンボランを開始剤とするStの重合における重合溶媒の影響を示すグラフである (St 4.3 mmol, R-アルピンボラン 0.043 mmol, 溶媒 1.0 ml, 空気雰囲気下, 60 , 溶媒; () THF, () ジオキサン, () ジグリム, () N,N-ジメチルホルムアミド, () トルエン, () ベンゼン)。

【図5-4】THFを溶媒に用いたR-アルピンボランを開始剤とするStの重合を示すグラフである (St 4.3 mmol, R-アルピンボラン 0.043 mmol, THF 1.0 ml, 空気雰囲気下, 60)。

【図5-5】生成ポリ(St)の転化率増加に伴うGPC溶出曲線の変化を示すグラフである (St 4.3 mmol, R-アルピンボラン 0.043 mmol, THF 1.0 ml, 空気雰囲気下, 60 , (a) 9.7 % (PDI=1.34), (b) 15.0 % (PDI=1.33), (c) 17.7 % (PDI=1.34), (d) 21.9 % (PDI=1.36), (e) 30.1 % (PDI=1.51), (f) 58.3 % (PDI=1.89), (g) 70.2 % (PDI=2.07))。 40

【図5-6】THFを溶媒に用いたR-アルピンボランを開始剤とするStの重合におけるラジカル重合禁止剤の影響を示すグラフである (St 4.3 mmol, R-アルピンボラン 0.043 mmol, THF 1.0 ml, 空気雰囲気下, 60 , () ラジカル重合禁止剤無添加, () BHT 0.13 mmol, () ヒドロキノン 0.13 mmol)。

【図5-7】R-アルピンボランを開始剤とするStのバルク重合におけるアミンの影響を示すグラフである (St 8.7 mmol, R-アルピンボラン 0.087 mmol, アミン 0.26 mmol, 空気雰囲気下, 60 , アミン; () 無添加, () p-クロロアニリン, () アニリン, () p-トルイジン, () p-アニシジン, () ピリジン, (+) トリエチルアミン)。

【図 5 - 8】R-アルピンボランを開始剤とするStのバルク重合を示すグラフである (St 8.7 mmol, R-アルピンボラン 0.087 mmol, p-クロロアニリン 0.26 mmol, 空気雰囲気下, 60)。

【図 5 - 9】R-アルピンボランを開始剤とするStのバルク重合における重合速度の開始剤濃度依存性を示すグラフである (St 8.7 mmol, 空気雰囲気下, 60)。

【図 5 - 10】R-アルピンボランを開始剤とするStの重合における重合速度のモノマー濃度依存性を示すグラフである (R-アルピンボラン 0.043 mmol, 溶媒 ジグリム, 空気雰囲気下, 60)。

【図 6 - 1】過酸化ベンゾイルを開始剤とするアクリル酸エチルのバルク重合を示すグラフである (アクリル酸エチル 9.4 mmol, 過酸化ベンゾイル 0.094 mmol, 60 , () 空気雰囲気下, () アルゴン雰囲気下)。

【図 6 - 2】過酸化ベンゾイルを開始剤とするアクリル酸ブチルのバルク重合を示すグラフである (アクリル酸ブチル 7.0 mmol, 過酸化ベンゾイル 0.07 mmol, 60 , () 空気雰囲気下, () アルゴン雰囲気下)。

【図 6 - 3】ボラン錯体を開始剤とするStのバルク重合におけるタイムコンバージョンを示すグラフである (モノマー:ボラン錯体 = 100:1(モル比), 60 , () 空気雰囲気下, () アルゴン雰囲気下)。

【図 6 - 4】ジオキサンを溶媒として用いたボラン-ピリジン錯体を開始剤とするStの重合を示すグラフである (St 17.4 mmol, ジオキサン 2.0ml, ボラン-ピリジン錯体 0.174 mmol, 60 , () 空気雰囲気下/添加剤なし, () 空気雰囲気下/ BHT 0.52 mmol, () アルゴン雰囲気下/添加剤なし)。

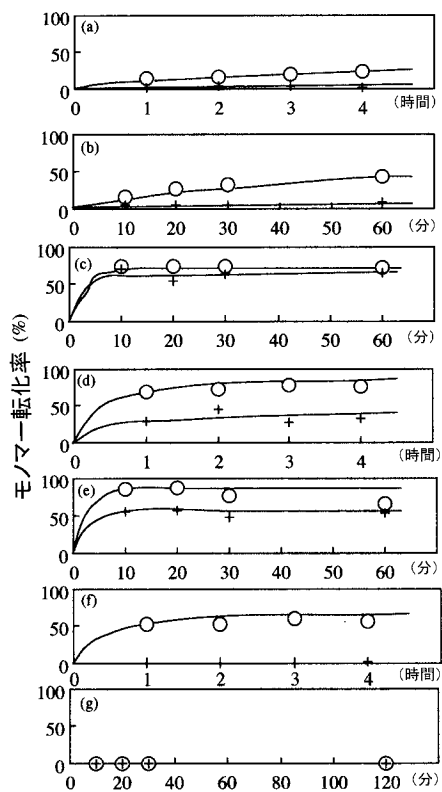
【図 6 - 5】ジオキサンを溶媒として用いたボラン-ピリジン錯体を開始剤とするStの重合を示すグラフである (St 17.4 mmol, ジオキサン 2.0ml, ボラン-ピリジン錯体 0.174 mmol, 70 , () 空気雰囲気下/添加剤なし, () アルゴン雰囲気下/添加剤なし, () 空気雰囲気下/ BHT 0.52 mmol)。

【図 6 - 6】生成ポリ(St)の転化率増加に伴うGPC溶出曲線の変化を示すグラフである (St 17.4 mmol, ボラン-ピリジン錯体 0.174 mmol, ジオキサン 2.0 ml, 空気雰囲気下, 60 , (a) 5.8 % (PDI=1.48), (b) 10.6 % (PDI=1.50), (c) 14.9 % (PDI=1.66), (d) 18.3 % (PDI=1.51))。

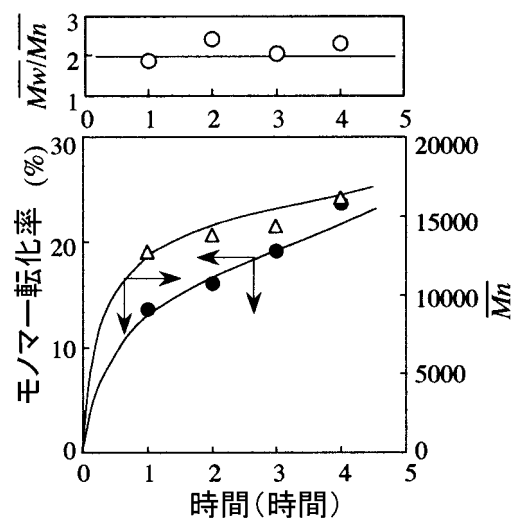
【図 6 - 7】生成ポリ(St)の転化率増加に伴うGPC溶出曲線の変化を示すグラフである (St 17.4 mmol, ボラン-ピリジン錯体 0.174 mmol, ジオキサン 2.0 ml, 空気雰囲気下, 70 , (a) 2.1 % (PDI=1.44), (b) 4.7 % (PDI=1.48), (c) 8.0 % (PDI=1.52), (d) 14.4 % (PDI=1.47))。

【図 6 - 8】ボラン-ピリジン錯体を開始剤とするStの重合における重合溶媒の影響を示すグラフである (St 17.4 mmol, ボラン-ピリジン錯体 0.174 mmol, 溶媒 2.0 ml, 空気雰囲気下, 60 , 溶媒; () ジオキサン, () THF, () ジグリム, () 四塩化炭素, () トルエン, (+) ベンゼン)。

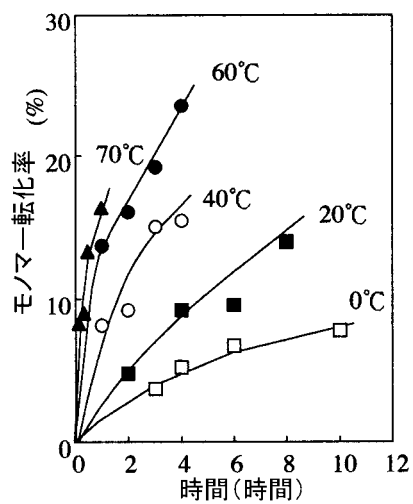
【図 1 - 1】



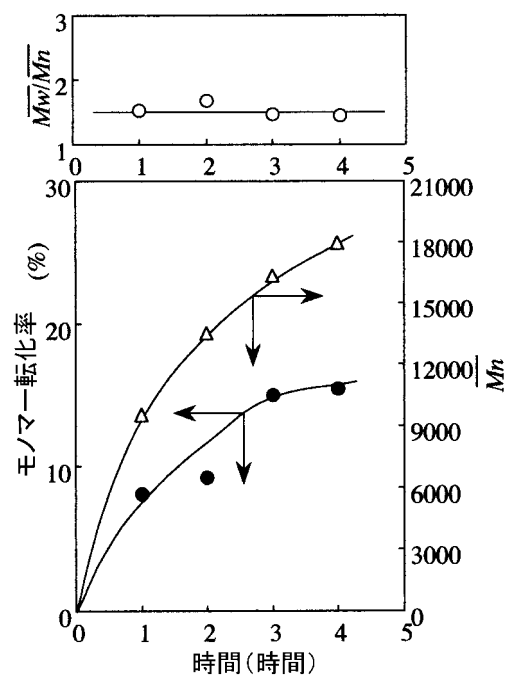
【図 1 - 2】



【図 1 - 3】



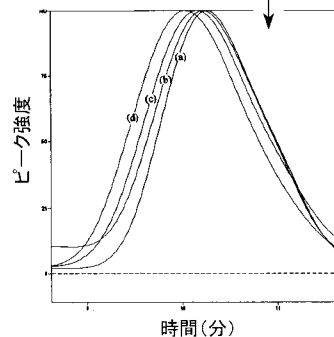
【図 1 - 4】



【図 1 - 5】

時間 (時間)	溶媒 ^b	溶媒の構造	転化率 (%)	\overline{Mn}^c	$\overline{Mw}/\overline{Mn}^c$
1	Dioxane		10.4	10700	1.40
2	Dioxane		16.8	11500	1.40
3	Dioxane		20.0	13500	1.39
4	Dioxane		24.4	14500	1.48
1	Diglyme		11.7	9800	1.48
2	Diglyme		17.2	11300	1.53
3	Diglyme		20.4	11500	1.57
4	Diglyme		23.3	11000	1.55
1	Toluene		9.3	10000	1.56
2	Toluene		14.5	10200	1.49
3	Toluene		17.6	13700	1.50
4	Toluene		19.0	11200	1.62
1	Benzene		10.6	13700	1.52
2	Benzene		15.6	10200	1.49
3	Benzene		18.7	12100	1.59
4	Benzene		24.0	12100	1.65

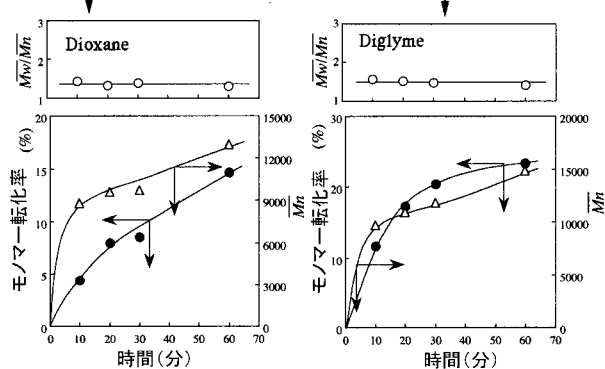
^aSt 4.3 mmol, *S*-alpine-borane 0.043 mmol, under air. ^bSolvent 1.0 ml.
^cDetermined by GPC with standard polystyrenes (eluent:THF).



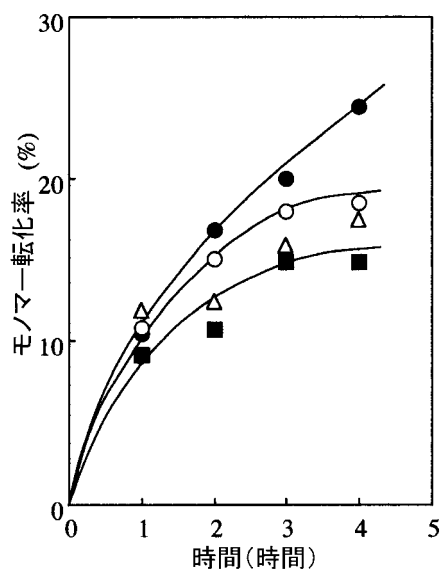
【図 1 - 6】

時間 (時間)	溶媒 ^b	溶媒の構造	転化率 (%)	\overline{Mn}^c	$\overline{Mw}/\overline{Mn}^c$
10	Dioxane		4.4	8800	1.44
20	Dioxane		8.0	9600	1.33
30	Dioxane		8.5	9700	1.40
60	Dioxane		14.6	12900	1.30
10	Diglyme		11.7	9700	1.52
20	Diglyme		17.2	10900	1.56
30	Diglyme		20.4	11800	1.47
60	Diglyme		23.3	14800	1.38
10	Toluene		4.0	9200	1.50
20	Toluene		5.3	10600	1.62
30	Toluene		7.3	10000	1.48
60	Toluene		11.8	11900	1.43
10	Benzene		3.2	10900	1.58
20	Benzene		5.2	10700	1.53
30	Benzene		7.3	10900	1.49
60	Benzene		12.6	11500	1.42

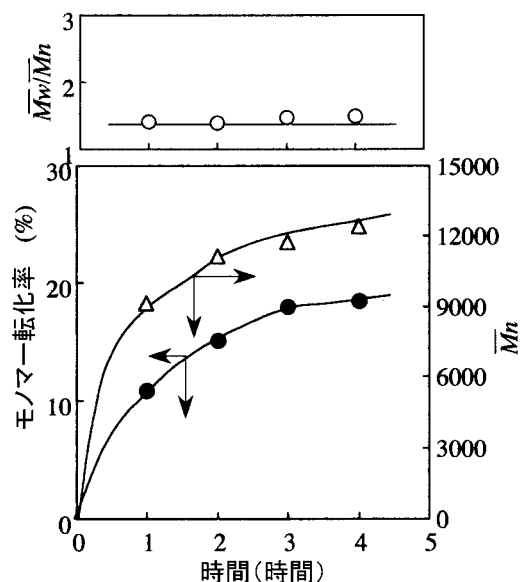
^aSt 4.3 mmol, *S*-alpine-borane 0.043 mmol, under air. ^bSolvent 1.0 ml.
^cDetermined by GPC with standard polystyrenes (eluent:THF).



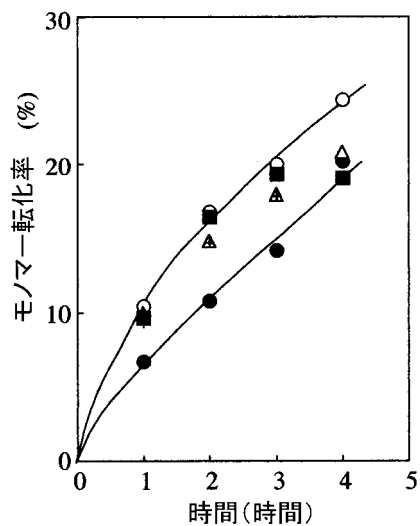
【図 1 - 7】



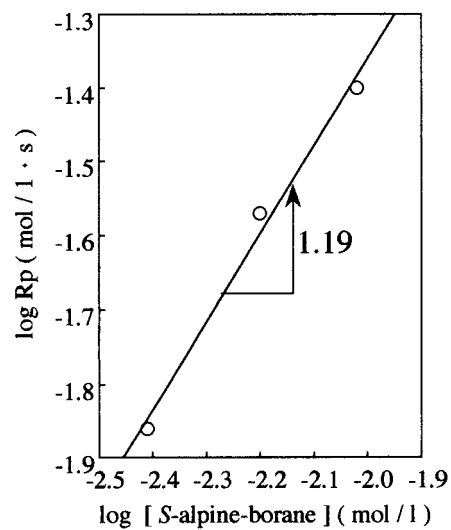
【図 1 - 8】



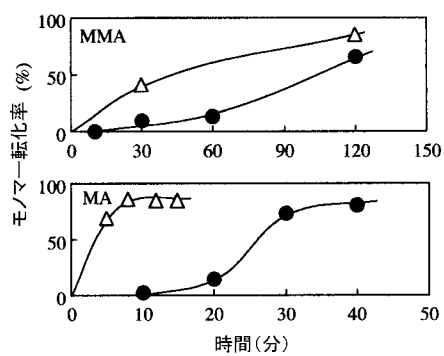
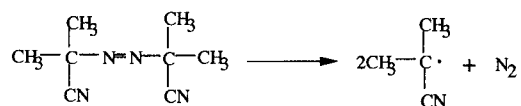
【図 1 - 9】



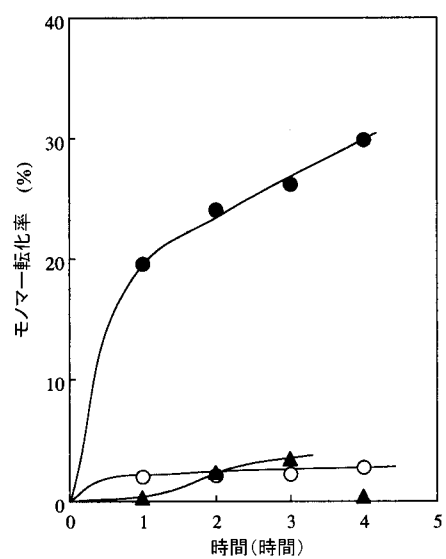
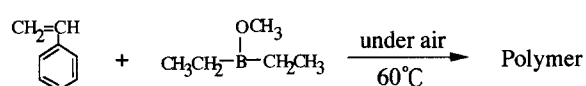
【図 1 - 10】



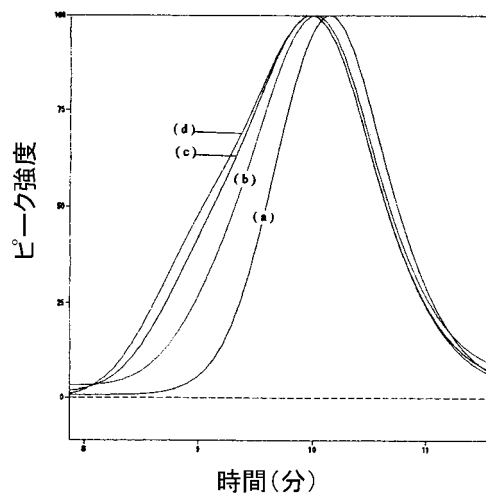
【図 2 - 1】



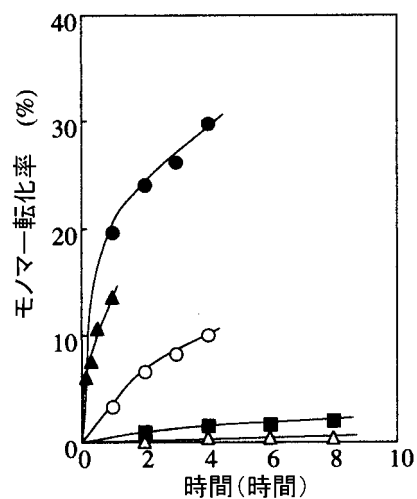
【図 2 - 2】



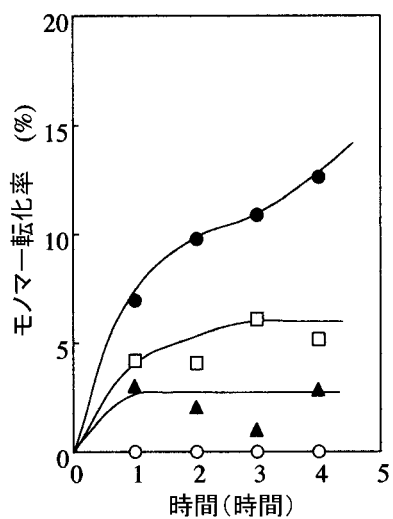
【図 2 - 3】



【図 2 - 4】



【図 2 - 5】



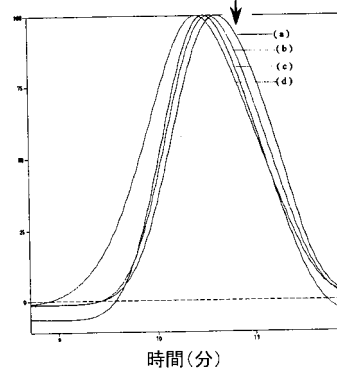
【図 2 - 6】

		<i>b</i>	\overline{M}_n^c	$\overline{M}_w/\overline{M}_n^c$
		(%)		
10	Diglyme	3.6	11800	1.33
20	Diglyme	5.3	12400	1.30
30	Diglyme	6.8	11100	1.30
60	Diglyme	10.6	12300	1.36
10	Dioxane	5.5	7300	1.40
20	Dioxane	8.1	9900	1.25
30	Dioxane	10.6	9000	1.34
60	Dioxane	16.5	10200	1.45
10	Toluene	3.6	7200	1.36
20	Toluene	6.2	7900	1.35
30	Toluene	9.2	8200	1.35
60	Toluene	11.6	9200	1.52
10	Benzene	3.2	8500	1.27
20	Benzene	6.0	7800	1.26
30	Benzene	9.5	8100	1.29
60	Benzene	12.8	8800	1.40
10	DMF	3.9	9700	1.39
20	DMF	8.9	10000	1.46
30	DMF	6.3	11000	1.41
60	DMF	7.0	12300	1.36

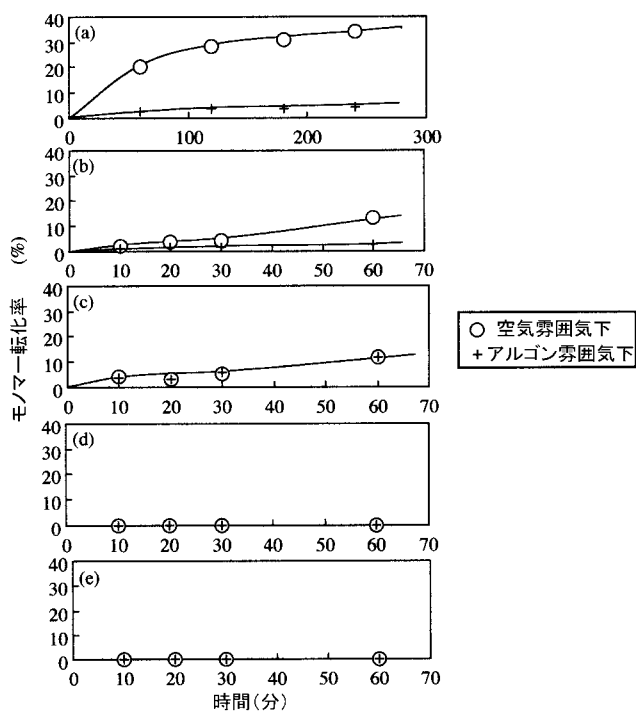
^aSt 4.3 mmol, DEMB 0.043 mmol, under air, 70 °C.

^bSolvent 1.0 ml.

^cDetermined by GPC with standard polystyrenes (eluent: THF).

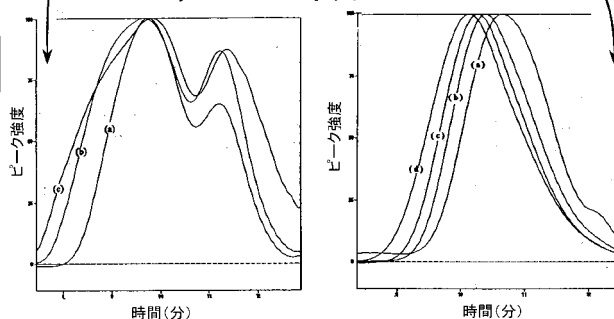


【図 3 - 1】



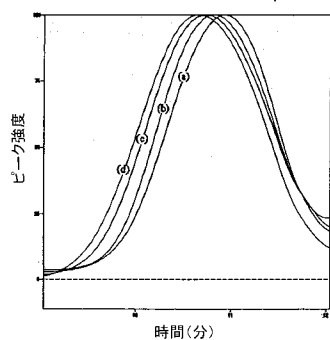
【図 3 - 2】

反応時間 (分)	温度 (°C)	転化率 (%)	M_n^b	M_w/M_n^b
120	0	7.2	23100	1.75
240	0	7.5	29000	2.47
480	0	10.4	38600	2.84
60	40	10.2	5700	1.78
120	40	12.3	8100	1.74
180	40	14.1	8300	1.99
240	40	18.5	12300	1.71
10	70	10.5	5200	1.79
20	70	15.4	6600	1.88
30	70	20.9	8400	1.80
60	70	21.5	9300	2.03

^aSt 8.7 mmol, BMS 0.087 mmol, under air.^bDetermined by GPC with standard polystyrenes (eluent: THF).

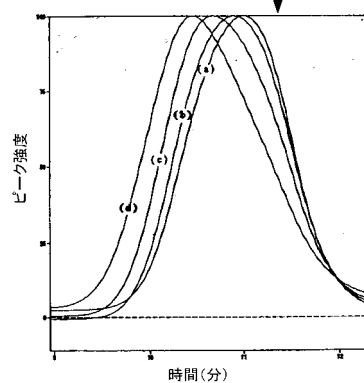
【図 3 - 3】

時間 (時間)	溶媒 ^b	溶媒の構造	転化率 (%)	M_n^c	M_w/M_n^c
1	Dioxane		10.2	10500	1.35
2	Dioxane		12.8	12000	1.47
3	Dioxane		17.0	13500	1.44
4	Dioxane		23.2	13000	1.64
1	Diglyme		5.4	5500	1.43
2	Diglyme		18.7	6000	1.41
3	Diglyme		24.1	6800	1.45
4	Diglyme		27.8	7000	1.55
1	Toluene		10.8	6600	1.98
2	Toluene		12.3	6900	1.89
3	Toluene		13.1	10100	1.53
4	Toluene		15.3	7400	2.56
1	CCl ₄		7.8	3900	1.51
2	CCl ₄		12.6	3200	1.84
3	CCl ₄		15.8	3900	1.53
4	CCl ₄		19.0	4200	1.49

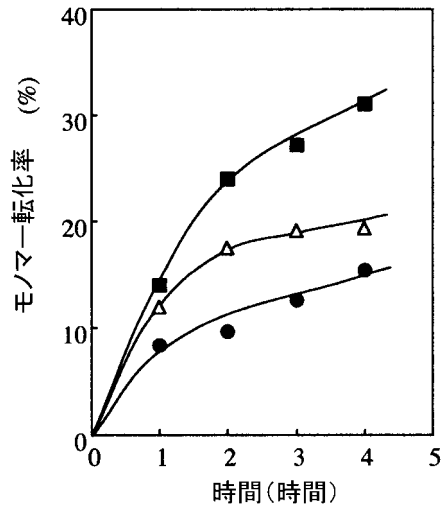
^aSt 4.3 mmol, BMS 0.043 mmol, under air, 60°C.^bSolvent 1.0 ml.^cDetermined by GPC with standard polystyrenes (eluent: THF).

【図 3 - 4】

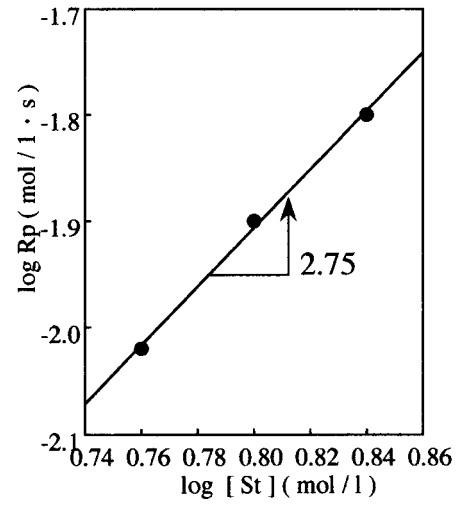
時間 (分)	溶媒 ^b	溶媒の構造	転化率 (%)	M_n^c	M_w/M_n^c
10	Dioxane		2.2	6700	1.38
20	Dioxane		3.5	7500	1.35
30	Dioxane		4.8	8100	1.40
60	Dioxane		7.4	9100	1.48
10	Diglyme		2.5	6700	1.38
20	Diglyme		3.8	7300	1.40
30	Diglyme		5.5	7600	1.37
60	Diglyme		8.0	8700	1.40
10	Benzene		5.8	5000	1.45
20	Benzene		7.4	5100	1.52
30	Benzene		11.5	5600	1.60
60	Benzene		14.7	6900	1.65
10	Toluene		7.3	5200	1.33
20	Toluene		8.3	5300	1.57
30	Toluene		9.1	5900	1.64
60	Toluene		14.1	6200	1.86

^aSt 4.3 mmol, BMS 0.043 mmol, under air, 70°C.^bSolvent 1.0 ml.^cDetermined by GPC with standard polystyrenes (eluent: THF).

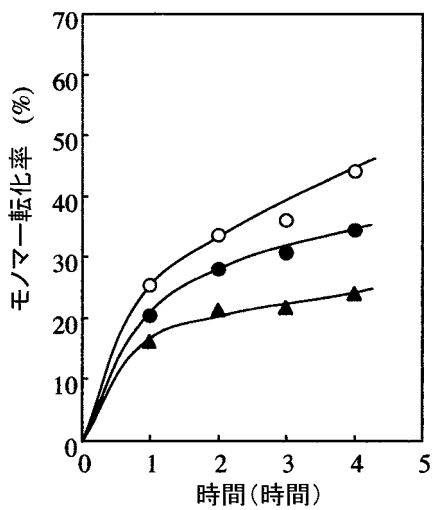
【図 3 - 5】



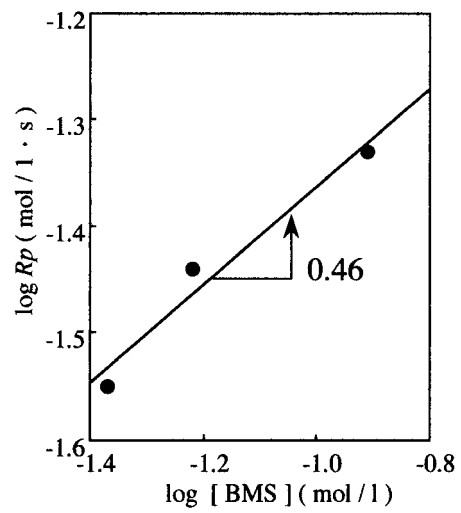
【図 3 - 6】



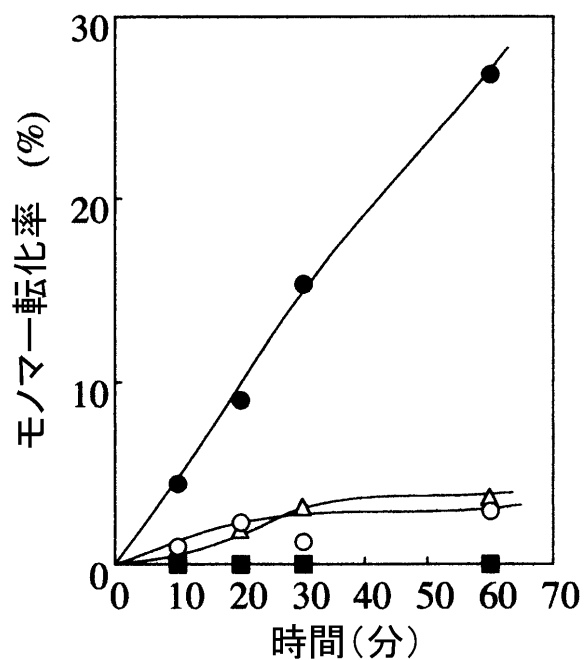
【図 3 - 7】



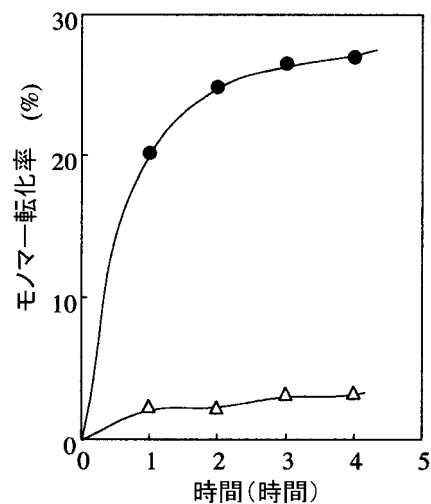
【図 3 - 8】



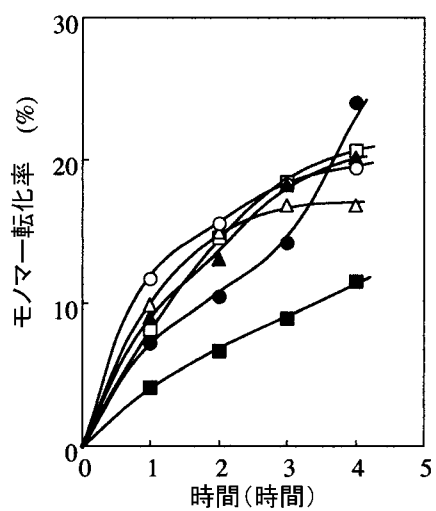
【図 4 - 1】



【図 4 - 2】



【図 4 - 3】

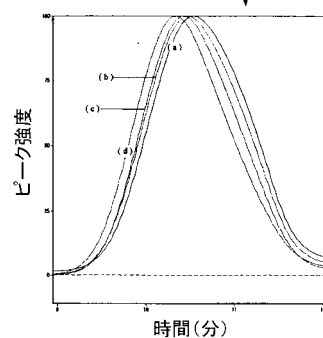


【図 4 - 4】

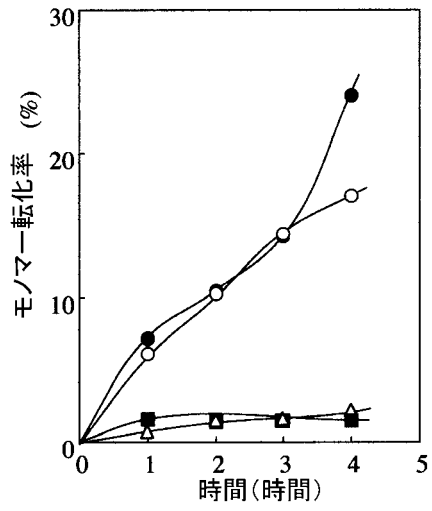
反応時間 (分)	温度 (°C)	転化率 (%)	\overline{M}_n^b	$\overline{M}_w/\overline{M}_n^b$
10	70	4.5	7400	1.48
20	70	6.5	7900	1.50
30	70	10.1	8600	1.44
60	70	13.6	9500	1.45
60	60	8.9	7200	1.44
120	60	13.0	11400	1.42
180	60	18.1	11400	1.45
240	60	20.1	11000	1.54

^aSt 8.7 mmol, BDEA 0.087 mmol, dioxane 2.0 ml, under air, 70 °C.

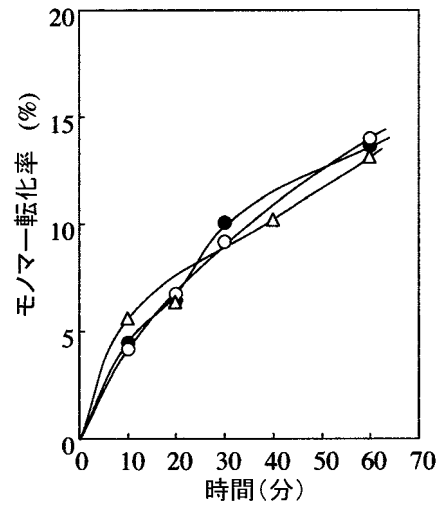
^bDetermined by GPC with standard polystyrenes (eluent: THF).



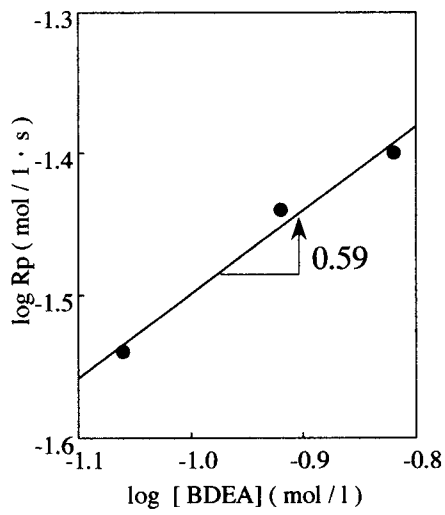
【 図 4 - 5 】



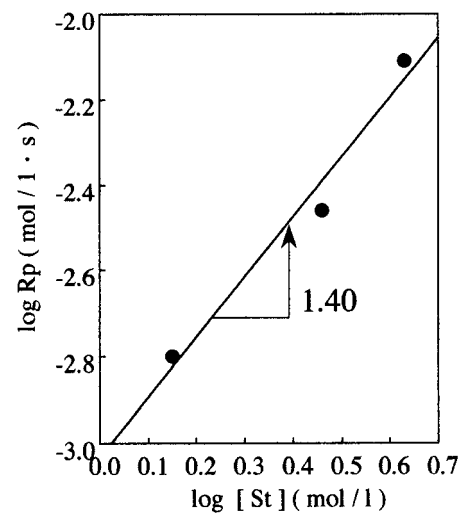
【 図 4 - 6 】



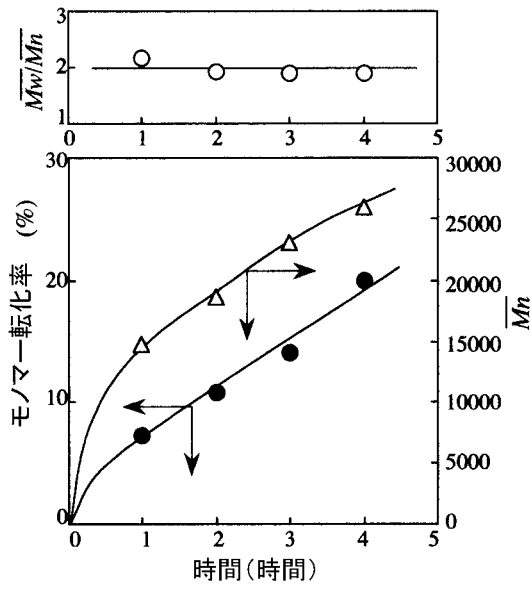
【 図 4 - 7 】



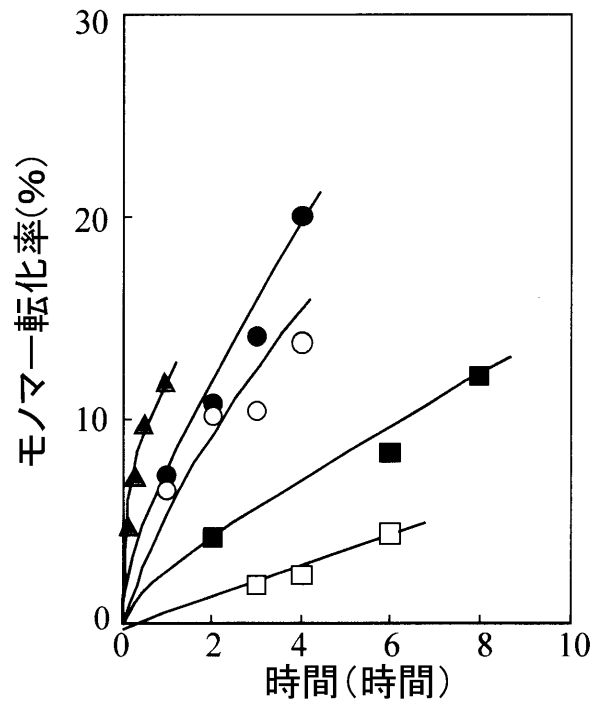
【 図 4 - 8 】



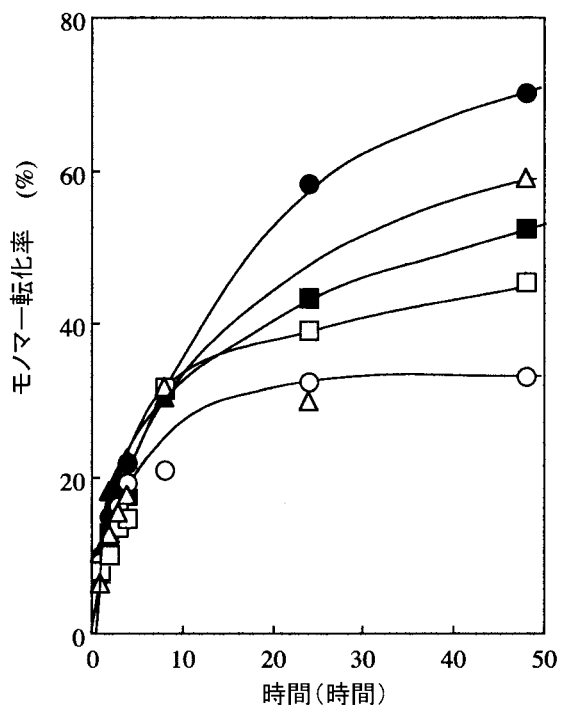
【図 5 - 1】



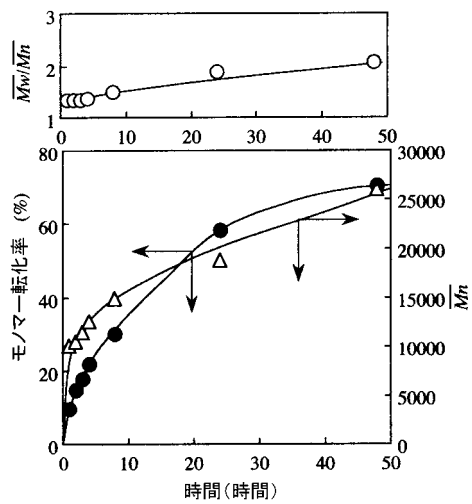
【図 5 - 2】



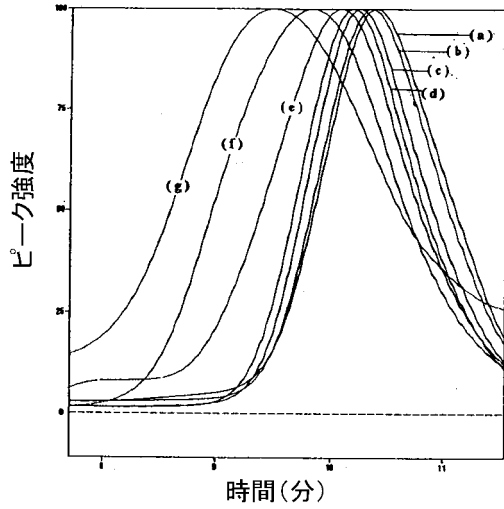
【図 5 - 3】



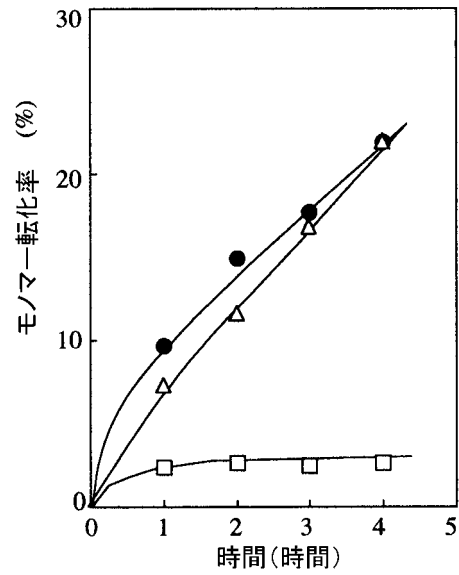
【図 5 - 4】



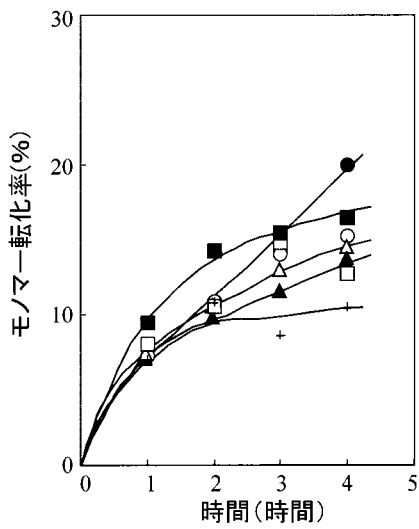
【図 5 - 5】



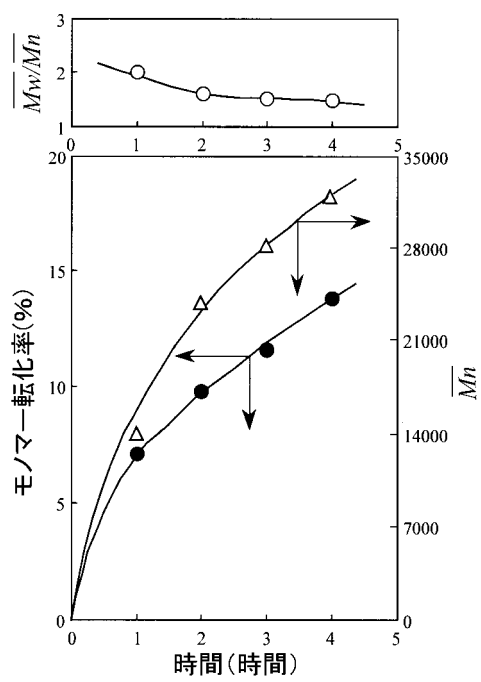
【図 5 - 6】



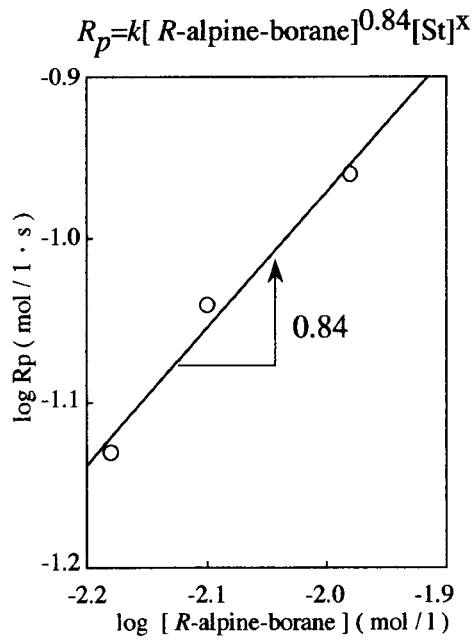
【図 5 - 7】



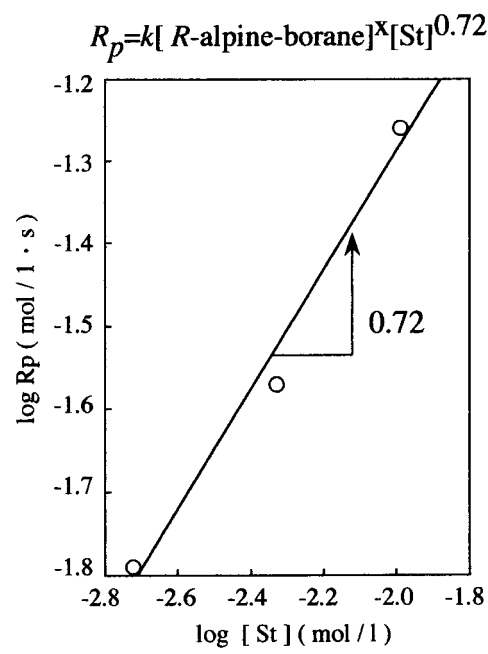
【図 5 - 8】



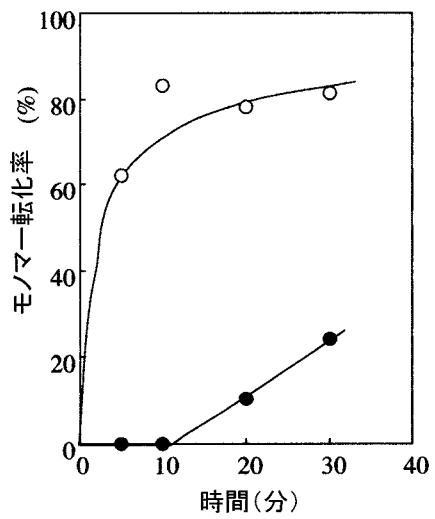
【 図 5 - 9 】



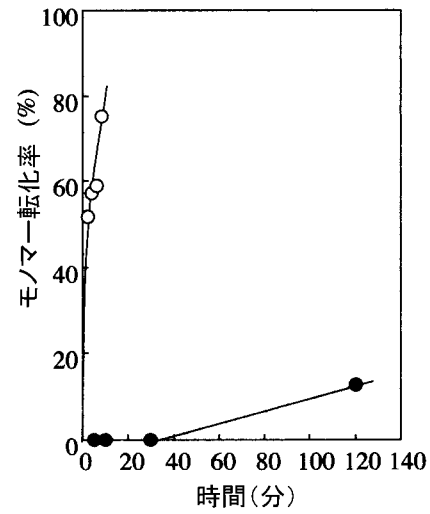
【 図 5 - 10 】



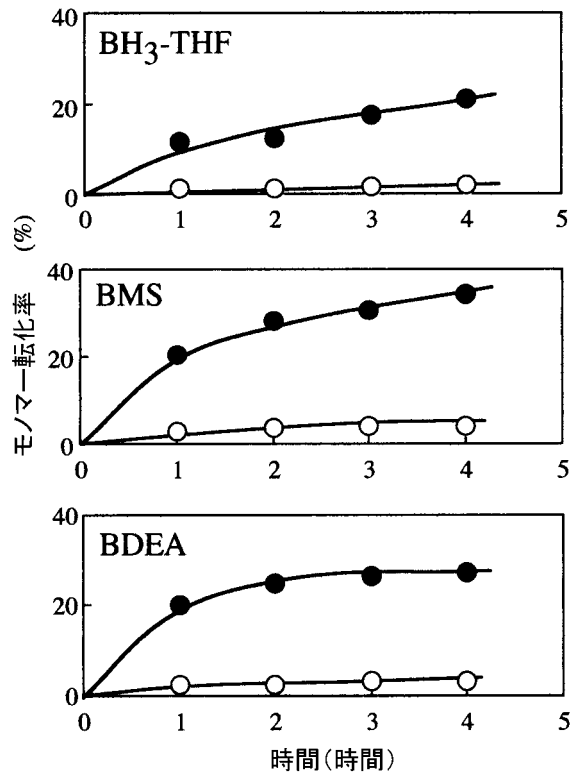
【 図 6 - 1 】



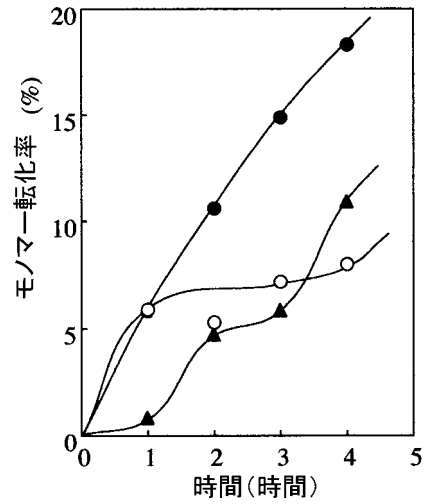
【 図 6 - 2 】



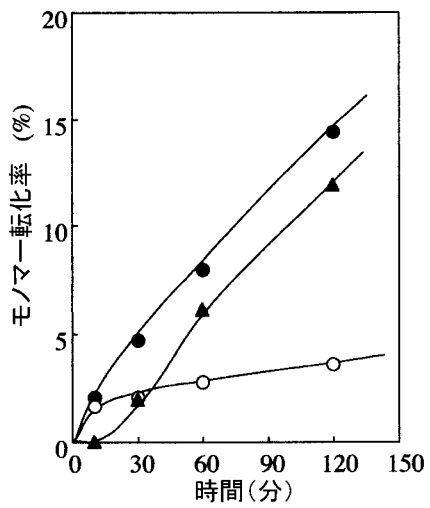
【図 6 - 3】



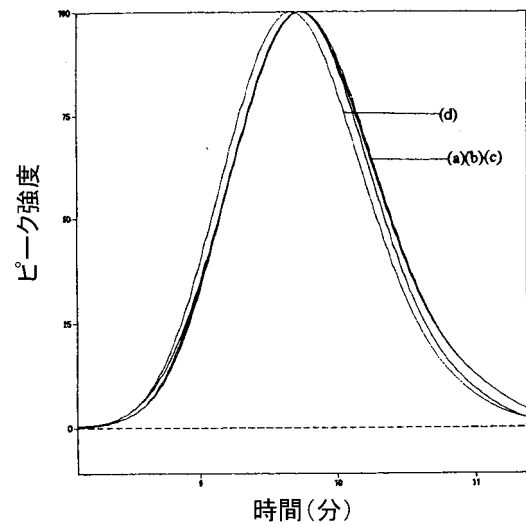
【図 6 - 4】



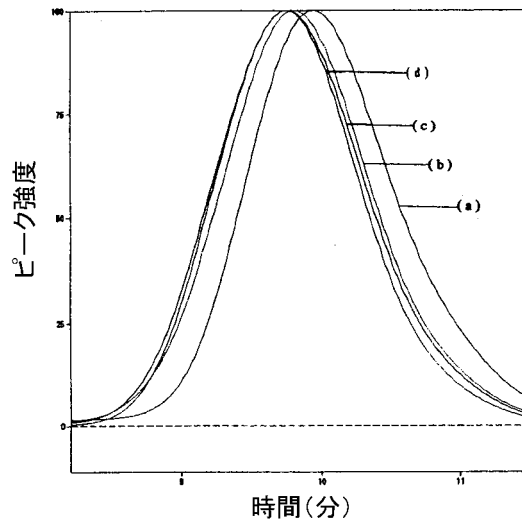
【図 6 - 5】



【図 6 - 6】



【図 6 - 7】



【図 6 - 8】

