

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4439597号
(P4439597)

(45) 発行日 平成22年3月24日(2010.3.24)

(24) 登録日 平成22年1月15日(2010.1.15)

(51) Int.Cl. F I
 C O 8 F 293/00 (2006.01) C O 8 F 293/00
 C O 7 C 329/16 (2006.01) C O 7 C 329/16

請求項の数 16 (全 46 頁)

(21) 出願番号	特願平11-503907	(73) 特許権者	ロディア シミ
(86) (22) 出願日	平成10年6月23日(1998.6.23)		フランス国 オーベルピリエール 933
(65) 公表番号	特表2002-512653(P2002-512653A)		00 リュー ド ラ アイ コク 40
(43) 公表日	平成14年4月23日(2002.4.23)	(74) 代理人	アクシス国際特許業務法人
(86) 国際出願番号	PCT/FR1998/001316	(74) 代理人	弁理士 倉内 基弘
(87) 国際公開番号	W01998/058974	(72) 発明者	コルパル, パスカル
(87) 国際公開日	平成10年12月30日(1998.12.30)		フランス国 エフ95110 サヌワ, ア
審査請求日	平成17年6月23日(2005.6.23)	(72) 発明者	シャルモ, ドミニク
(31) 優先権主張番号	97/07764		フランス国 エフ93310 ル プレ
(32) 優先日	平成9年6月23日(1997.6.23)		サン ジェルヴェ, リュ コレット オド
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		リ, 10

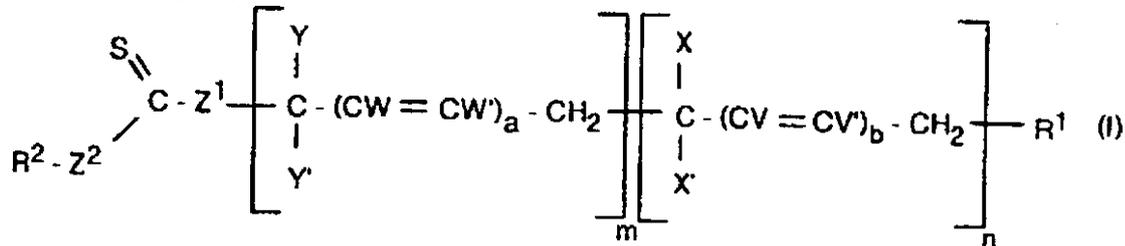
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 制御されたラジカル重合によるブロック重合体の合成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

次の一般式(I)：



{ここで、

- Z¹ = S 又は P であり、

- Z² = O、S 又は P であり、

- R¹ 及び R² は、同一であっても異なっていてもよく、

・ (i) 置換されていてよいアルキル、アシル、アリール、アルケン若しくはアルキン基、又は

・ (ii) 置換されていてよい飽和若しくは不飽和の炭素環若しくは芳香族環、又は

・ (iii) 置換されていてよい飽和若しくは不飽和の複素環

を表わし(これら(i)、(ii)及び(iii)については次の基：アルコキシカルボニル若しくはアリーロキシカルボニル(-COOR)、カルボキシ(-COOH)、アシルオ

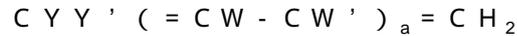
キシ(-O₂CR)、カルバモイル(-CONR₂)、シアノ(-CN)、アルキルカルボニル、アルキルアリアルカルボニル、アリアルカルボニル、アリアルアルキルカルボニル、フタルイミド、マレイミド、スクシンイミド、アミジノ、グアニジノ、ヒドロキシル(-OH)、アミノ(-NR₂)、ハロゲン、アリル、エポキシ、アルコキシ(-OR)、イオン性の基、ポリアルキレンオキシド鎖(PEO、PPO)、陽イオン性置換基(第四アンモニウム塩)(Rはアルキル若しくはアリアル基を表わす)によって置換されることが可能である)を表わし、

-V、V'、W及びW'は、同一であっても異なってもよく、水素、アルキル基又はハロゲンを表わし、

-X、X'、Y及びY'は、同一であっても異なってもよく、水素、ハロゲン又はR³、OR³、O₂COR³、NHCOH、OH、NH₂、NHR³、N(R³)₂、(R³)₂N⁺O⁻、NHCOR³、CO₂H、CO₂R³、CN、CONH₂、CONHR³若しくはCONR³₂基(ここで、R³は、アルキル、アリアル、アラルキル、アルカリアル、アルケン若しくはオルガノシリル基から選択され、ペル弗素化されていてよく、1個以上のカルボキシル、エポキシ、ヒドロキシル、アルコキシ、アミノ、ハロゲン若しくはスルホン酸基により置換されていてよい)を表わし、-a及びbは、同一であっても異なってもよく、0又は1に等しく、-m及びnは、同一であっても異なってもよく、1よりも大きく又は1に等しく、一方又は他方が1よりも大きいときは、個々の反復単位は同一又は異なっている}

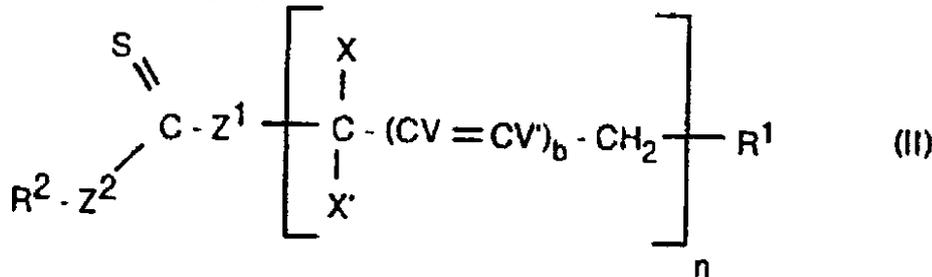
のブロック重合体を重合させるにあたり、次の物質：

・式：



のエチレン性不飽和の単量体、

・次の一般式(II)：



の先駆物質化合物、及び

・ラジカル重合開始剤

を互いに接触させることからなる、該ブロック重合体の重合方法。

【請求項2】

エチレン性不飽和単量体が、スチレン又は -メチルスチレン、ビニルトルエン、ブタジエン、クロロプレン、(メタ)アクリル酸エステル、ビニルエステル及びビニルニトリルから選択されることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

エチレン性不飽和単量体が酢酸ビニル、ベルサチン酸ビニル及びプロピオン酸ビニルから選択されることを特徴とする、請求項2に記載の方法。

【請求項4】

R¹が：

-式：CR¹'¹R²'²R³'³

(ここで、

・R¹'¹、R²'²及びR³'³は上で定義した基(i)、(ii)又は(iii)を表わすか、又は

・R¹'¹=R²'²=Hであり、R³'³はアリアル、アルケン又はアルキン基である)の基、

又は

-式：-COR¹'⁴

10

20

30

40

50

(ここで、 R'^4 は上で定義した基(i)、(ii)又は(iii)を表わす)の基

を表わすことを特徴とする、請求項1~3のいずれかに記載の方法。

【請求項5】

R^2 が、式： $-CH_2R'^5$ (ここで、 R'^5 は水素又は上で定義した基(i)、(ii)又は(iii)を表わす(ただし、アリール、アルケン及びアルキン基を除く))の基を表わすことを特徴とする、請求項1~4のいずれかに記載の方法。

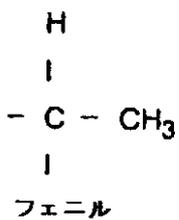
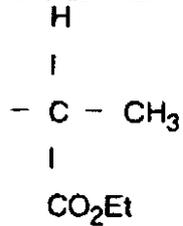
【請求項6】

Z^1 が硫黄原子であり、 Z^2 が酸素原子であることを特徴とする、請求項1~5のいずれかに記載の方法。

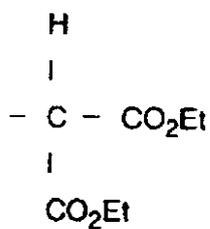
10

【請求項7】

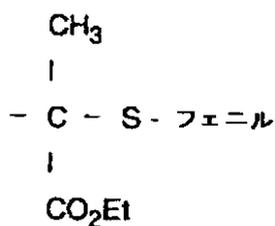
R^1 が下記の基：



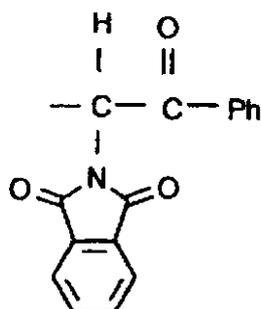
20



30



40



から選択され、 R^2 がエチル又はフェニル基であることを特徴とする、請求項1~6のい

50

ずれかに記載の方法。

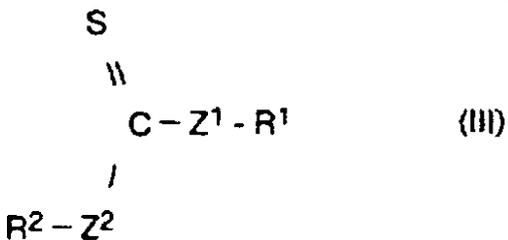
【請求項 8】

式 (II) の化合物が、スチレン ($Y' = H$ 、 $Y = C_6H_5$ 、 $b = 0$)、アクリル酸メチル ($Y' = H$ 、 $Y = COOMe$ 、 $b = 0$)、アクリル酸エチル ($Y' = H$ 、 $Y = COOEt$ 、 $b = 0$)、アクリル酸ブチル ($Y' = H$ 、 $Y = COOBu$ 、 $b = 0$)、アクリル酸 t-ブチル ($Y' = H$ 、 $Y = COOtBu$ 、 $b = 0$)、酢酸ビニル ($Y' = H$ 、 $Y = OCOMe$ 、 $b = 0$) 及びアクリル酸 ($Y' = H$ 、 $Y = COOH$ 、 $b = 0$) のホモ重合体であって、 $-Z^1 = S$ 、 $Z^2 = O$ 、 $R^1 = CHCH_3(CO_2Et)$ 及び $R^2 = Et$ であり、又は $-Z^1 = S$ 、 $Z^2 = O$ 、 $R^1 = CH(CO_2Et)_2$ 及び $R^2 = Et$ であるものであることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の方法。

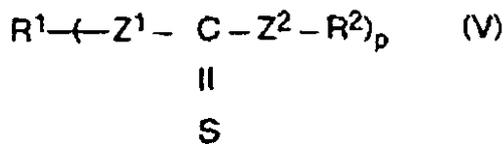
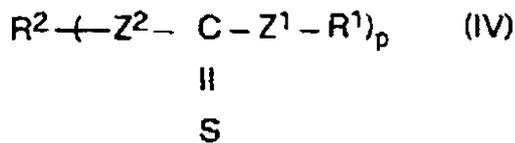
10

【請求項 9】

一般式 (II) の先駆物質化合物が重合体であり、該重合体が式： $CX X' (= CV - CV')$ _b = CH_2 のエチレン性不飽和単量体のラジカル重合から由来し、その重合中に該単量体がラジカル重合開始剤及び一般式 (III)、(IV) 又は (V)：



20



30

(ここで、p は 2 ~ 10 の間にある)

の化合物と接触せしめられることを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】

式 (III) の化合物が、- (O-エチルキサンチル) プロピオン酸エチル ($Z^1 = S$ 、 $Z^2 = O$ 、 $R^1 = CHCH_3(CO_2Et)$ 、 $R^2 = Et$) 及び 1 - (O-エチルキサンチル) マロネート ($Z^1 = S$ 、 $Z^2 = O$ 、 $R^1 = CH(CO_2Et)_2$ 、 $R^2 = Et$) から選択されることを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の方法。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の方法の実施が、少なくとも 1 回、

40

-上記の実施の単量体とは異なった単量体、及び

-式 (II) の先駆物質化合物の代わりに、上記の実施から由来するブロック重合体を使用して反復されることを特徴とする、マルチブロック重合体の製造方法。

【請求項 12】

式： $CX X' (= CV - CV')$ _b = CH_2 のエチレン性不飽和単量体、ラジカル重合開始剤及び一般式 (III)、(IV) 又は (V) の化合物を互いに接触させることを含む請求項 1 に記載の式 (II) の重合体の製造方法。

【請求項 13】

式 (II) の重合体が、多くとも 2 の多分散性指数を有することを特徴とする、請求項 12 に記載の重合体の製造方法。

50

【請求項 1 4】

式(II)の重合体が、多くとも1.5の多分散性指数を有することを特徴とする、請求項12又は13に記載の重合体の製造方法。

【請求項 1 5】

式(II)において、 Z^1 が硫黄原子であり、 Z^2 が酸素原子であり、 n が6よりも大きく又は6に等しいことを特徴とする、請求項12～14のいずれかに記載の重合体の製造方法。

【請求項 1 6】

式(II)の重合体が、スチレン($Y' = H$ 、 $Y = C_6H_5$ 、 $b = 0$)、アクリル酸メチル($Y' = H$ 、 $Y = COOMe$ 、 $b = 0$)、アクリル酸エチル($Y' = H$ 、 $Y = COOEt$ 、 $b = 0$)、アクリル酸ブチル($Y' = H$ 、 $Y = COOBu$ 、 $b = 0$)、アクリル酸t-ブチル($Y' = H$ 、 $Y = COOtBu$ 、 $b = 0$)、酢酸ビニル($Y' = H$ 、 $Y = OCOMe$ 、 $b = 0$)及びアクリル酸($Y' = H$ 、 $Y = COOH$ 、 $b = 0$)のホモ重合体であって、 $-Z^1 = S$ 、 $Z^2 = O$ 、 $R^1 = CHCH_3(CO_2Et)$ 及び $R^2 = Et$ であり、又は $-Z^1 = S$ 、 $Z^2 = O$ 、 $R^1 = CH(CO_2Et)_2$ 及び $R^2 = Et$ であるものであることを特徴とする、請求項14又は15に記載の重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は、ブロック共重合体を得るための新規なラジカル重合方法に関する。

ブロック重合体は、通常はイオン重合によって製造される。このタイプの重合は、ある種のタイプの非極性単量体、特にスチレン及びブタジエンの重合を許容させるだけであるという欠点、そして特に純粋な反応混合物と、寄生反応、従って過酷な操作上の拘束を最小限にするようにしばしば室温よりも低い温度とを要求するという欠点を有する。

ラジカル重合は、過大な純度条件に従う必要もなく、室温以上の温度で容易に実施されるという利点を有する。しかし、最近まで、ブロック重合体を得るのを可能にさせるラジカル重合方法は存在しなかった。

その後、新しいラジカル重合方法、即ち“制御された”又は“リビング”ラジカル重合が開発された。制御されたラジカル重合は、プロパゲーションによるマクロラジカルの成長によって行なわれる。非常に短い寿命を有するこれらのマクロラジカルは、カップリング又は不均化により不可逆的に再結合する。重合がいくつかの共単量体の存在下に行なわれるときは、混合物の組成上の変動は、マクロラジカルの寿命に比べて、無限に遅く、従って連鎖はランダム単量体単位の配列を有し、ブロック型の配列を有しない。

最近になって、重合体連鎖の末端がホモリチック結合(例えば、C-O又はC-ハロゲン)開裂によりラジカルの形で再活性化され得る制御されたラジカル重合技術が開発された。

従って、制御されたラジカル重合は、次の明白な特徴を有する。

1. 連鎖の数が反応期間を通じて固定される。
2. 連鎖の全てが同じ速度で成長し、
 - ・ 転化につれて分子量の直線的な増大、
 - ・ 狭い分子量分布をもたらす。
3. 平均分子量が単量体/連鎖先駆物質のモル比によって制御される。
4. ブロック重合体を製造する可能性。

制御された特性は、ラジカルへの連鎖の再活性化速度が連鎖の成長(プロパゲーション)速度よりもはるかに大きいときに一層はっきりしている。しかし、このことが常に真実ではない場合があり(即ち、ラジカルへの連鎖の再活性化速度がプロパゲーション速度よりも大きい又は等しい)、条件1及び2が観察されないが、それでもブロック重合体を製造することが常に可能である。

ラジカル重合を制御するためのいくつかの解決手段が記載された。最も普通に挙げられた手段は、成長しているマクロラジカルと可逆的に結合する対ラジカル、例えばニトロキシルラジカルを混合物中に導入することからなる(ジョージ他、Macromolecules, 26, 2987, (1993))。この技術は、C-O結合を不安定にさせるため

10

20

30

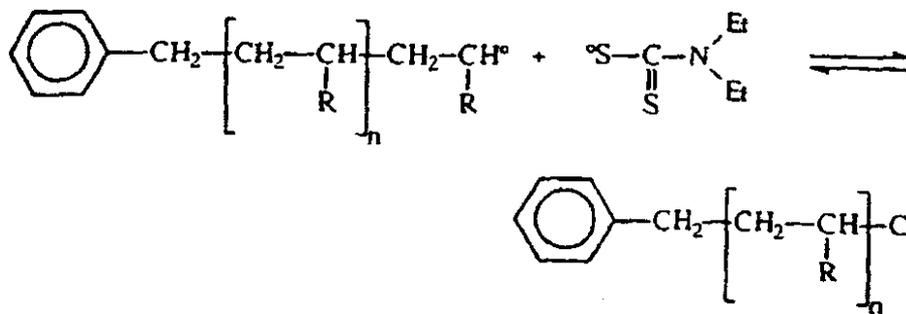
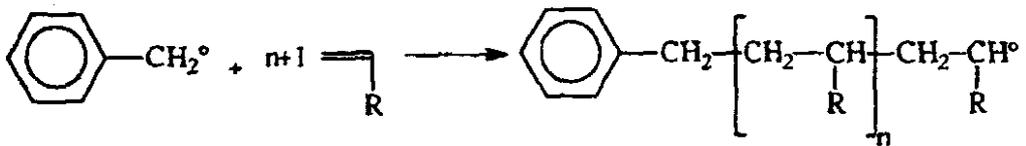
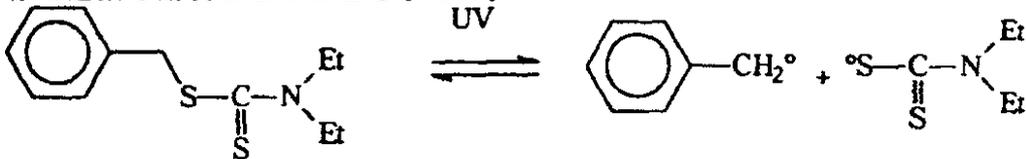
40

50

に高温を特徴とする。

別の方法（原子移動ラジカル重合と称される）は、有機配位子と結合させた遷移金属塩及び一般に有機ハロゲン化物からなる開始剤を使用し、しかも重合の制御はC - ハロゲン結合の可逆性によって可能にされる（K. マチヤスツエスキー、PCT WO 96 / 30421）。この重合による欠点の一つは、連鎖1個当たり化学量論的な量の金属がそのまま残るということである。

オツ（オツ他、Makromol. Chem. Rapid. Comm. 3, 127 - 132, (1982)；オツ他、同誌、3, 123 - 140, (1982)；オツ他、Polymer Bull. 7, 45, (1984)；同誌、11, 135, (1984)；オツ他、J. Macromol. Sci. Chem. A21, 961, (1984)及びオツ他、Macromolecules, 19, 2087, (1987)）は、ある種の有機スルフィド、特にジチオカルバメートが下記の原理に従ってUV照射下に制御された態様で連鎖を成長させることを示した。



この原理は、一方では炭素マクロラジカルを、他方ではジチオカルバミルラジカルを再生させるC - S結合の光分解に頼っている。反応の制御された特性は、UV照射下でのC - S結合の可逆性の為である。しかして、ブロック共単量体を得ることが可能である。他方、上記の反応1の平衡定数は、プロパゲーション速度と比べて、非常に大きくなく、これは比較的広い分子量分布を発生させる結果となる。従って、分散指数（ $DI = M_w / M_n$ ）は2 ~ 5の間である（オツ他、25, 7 / 8, 643 - 650, (1989)）。

キサンテートジスルフィド及びジチオカルバメートジスルフィドは、加熱態様で開始剤の存在下での慣用のラジカル重合において連鎖移動剤としてそれ自体周知であるが、しかしどれもこれまでは重合を制御することはできず、又はブロック共単量体を製造することはさらになかった。

現在までは、ジスルフィド（テトラアルキルチウラムジスルフィド、ジイソプロピルキサンテートジスルフィド及びメルカプトベンゾチアゾールジスルフィド）が熱により又はUV照射下に活性化できたが、これに対してモノスルフィド（置換キサンテート、ジチオカルバメート）はUV照射下でのみ活性化できることが知られていた（ローハ他、Macromol. Symp. 91, 81 - 92, (1995)、オカワラ他、Bull. of Tokyo Inst. of Tech. No. 78, 1966）。

しかし、UV照射源を使用する制御されたラジカル重合は、特に工業的見地から実施することが非常に困難である。何故ならば、重合媒体中へのUV光子の浸入は吸収現象（エチレン性単量体の大部分は210 ~ 280 nmの範囲で吸収する）と分散媒（懸濁、エマルジョン）への拡散現象との双方により制限されるからである。

10

20

30

40

50

更に、ジチオカルバメートの存在下での光重合が二硫化炭素を発生させ、重合の制御の損失を伴うことがあり得ることが示された（ターナー他、Macromolecules, 23, 1856-1859, (1990)）。

従って、これらの理由から、UV照射なしの方法によって、好ましくは熱的開始によってブロック共単量体を得るのに使用することができる技術を開発するための努力がなされてきた。

現在までのところ、UV照射源の不存在下にジチオ化合物を使用する制御されたラジカル重合系は、証明することができなかった。

制御されたラジカル重合は、低分子量の官能化され連鎖（反応性テロマー）を製造することが問題であるときには、周知のラジカル重合よりも利点を有する。そのような重合体は、例えば被覆材及び接着剤のような特定の用途にとって望ましいものである。

従って、平均して2種の官能性共単量体によりグラフト化された連鎖を合成しようとするときは、多くとも1個の官能性部位を有する連鎖の分率は、平均重合度が限界値よりも小さい（例えば20又は30）ときに大きくなる。制御されたラジカル重合は、用途の見地から性能を低下させる0個又は1個の官能性部位を有するこれらのオリゴマーの形成を削減させ又は禁止さえすることを可能にさせる。

従って、本発明の目的の一つは、ブロック重合体を合成するための新規な制御されたラジカル重合方法を提供することである。

本発明の他の目的は、UV照射源の不存在下にブロック重合体を合成するための制御されたラジカル重合方法を提供することである。

さらに他の目的は、あらゆるタイプの単量体からブロック重合体を合成するための制御されたラジカル重合方法を提供することである。

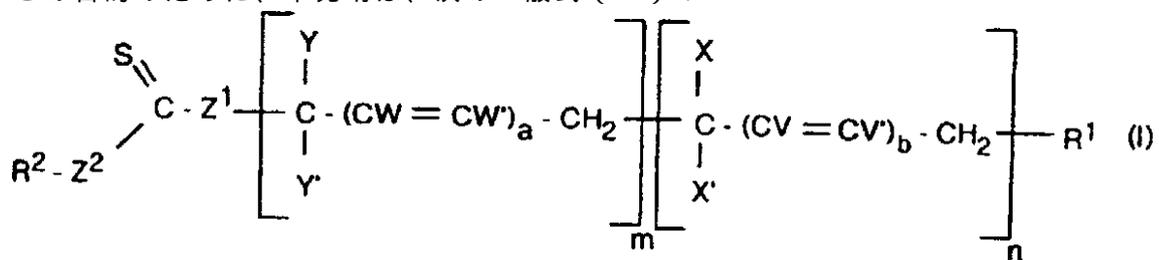
本発明のさらに他の目的は、用途に対して有害な金属不純物を含有しないブロック重合体を合成するための制御されたラジカル重合方法を提供することである。

その他の目的は、ブロック共重合体であってその連鎖の末端が官能化されているものを合成するための制御されたラジカル重合方法を提供することである。

他の目的は、低い多分散性指数を有するブロック重合体及びブロック共重合体を合成するための制御されたラジカル重合方法を提供することである。

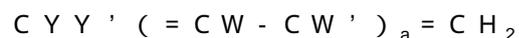
本発明の他の目的は、官能性単位の数に連鎖から連鎖まで一定であるオリゴマーを合成するための制御されたラジカル重合方法を提供することである。

この目的のために、本発明は、次の一般式（I）：



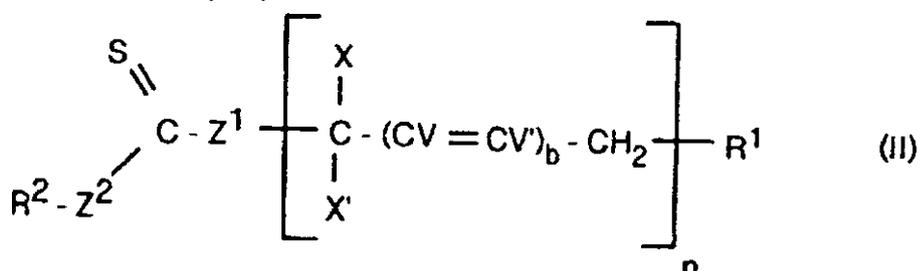
のブロック重合体を製造するにあたり、次の物質：

・式：



のエチレン性不飽和の単量体、

・次の一般式（II）：



10

20

30

40

50

の先駆物質化合物、及び

・ラジカル重合開始剤

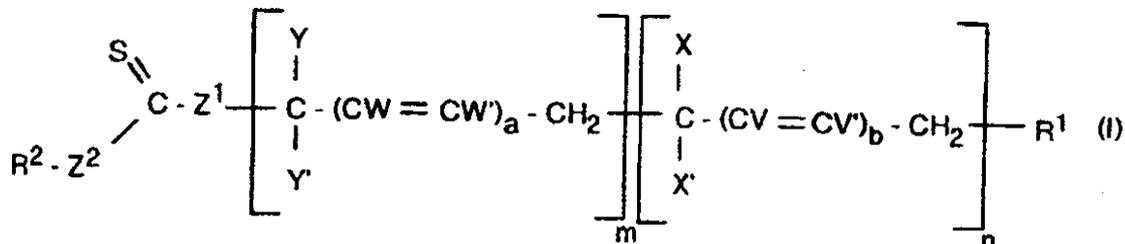
を互いに接触させることからなる、該ブロック重合体の重合方法に関する。

また、本発明は、上記の方法により得ることができるブロック重合体に関する。

さらに、本発明は、一般式(II)の重合体であってその多分散性指数が多くとも2であるものに関する。

本発明のさらなる詳細及び利点は、以下の説明及び実施例を読めばさらに明らかとなるう

。従って、本発明は、第一に、次の一般式(I)：



10

{ここで、

-Z¹ = S 又は P であり、

-Z² = O、S 又は P であり、

-R¹ 及び R² は、同一であっても異なってもよく、

20

・置換されていてよいアルキル、アシル、アリール、アルケン若しくはアルキン基(i)、又は

・置換されていてよい飽和若しくは不飽和の炭素環若しくは芳香族環(ii)、又は

・置換されていてよい飽和若しくは不飽和の複素環(iii)

を表わし(これらの基及び環(i)、(ii)及び(iii)については置換フェニル基、置換芳香族基、又は次の基：アルコキシカルボニル若しくはアリーロキシカルボニル(-COOR)、カルボキシ(-COOH)、アシルオキシ(-O₂CR)、カルバモイル(-CONR₂)、シアノ(-CN)、アルキルカルボニル、アルキルアリールカルボニル、アリールカルボニル、アリールアルキルカルボニル、フタルイミド、マレイミド、スクシンイミド、アミジノ、グアニジノ、ヒドロキシル(-OH)、アミノ(-NR₂)、ハロゲン、アリル、エポキシ、アルコキシ(-OR)、S-アルキル、S-アリール、親水性若しくはイオン性を有する基、例えばカルボン酸のアルカリ金属塩、スルホン酸のアルカリ金属塩、ポリアルキレンオキシド鎖(PEO、PPO)、陽イオン性置換基(第四アンモニウム塩)(Rはアルキル若しくはアリール基を表わす)によって置換されることが可能である)、又は

30

・重合体鎖

を表わし、

-V、V'、W及びW'は、同一であっても異なってもよく、水素、アルキル基又はハロゲンを表わし、

-X、X'、Y及びY'は、同一であっても異なってもよく、水素、ハロゲン又はR³、OR³、OCOR³、NHCOH、OH、NH₂、NHR³、N(R³)₂、(R³)₂N⁺O⁻、NHCOH、CO₂H、CO₂R³、CN、CONH₂、CONHR³若しくはCONR³基(ここで、R³は、アルキル、アリール、アラルキル、アルカール、アルケン若しくはオルガノシリル基から選択され、ペル弗素化されていてよく、1個以上のカルボキシル、エポキシ、ヒドロキシル、アルコキシ、アミノ、ハロゲン若しくはスルホン酸基により置換されていてよい)を表わし、-a及びbは、同一であっても異なってもよく、0又は1に等しく、

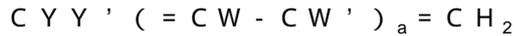
40

-m及びnは、同一であっても異なってもよく、1よりも大きく又は1に等しく、一方又は他方が1よりも大きいときは、個々の反復単位は同一又は異なっている}

のブロック重合体を重合させるにあたり、次の物質：

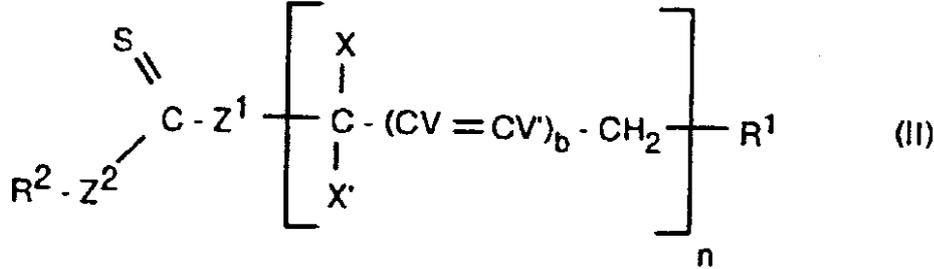
50

・式：



のエチレン性不飽和の単量体、

・次の一般式(II)：



10

の先駆物質化合物、及び

・ラジカル重合開始剤

を互いに接触させることからなる、該ブロック重合体の重合方法に関する。

従って、この方法は、ラジカル重合開始剤、エチレン性不飽和の単量体及び一般式(II)の先駆物質を互いに接触させることからなる。

ラジカル重合開始剤は、ラジカル重合において慣用されている開始剤から選択することができる。これらは、例えば下記の開始剤の一つであってよい。

-過酸化水素類、例えばt-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ペルオキシ酢酸t-ブチル、ペルオキシ安息香酸t-ブチル、ペルオキシオクタン酸t-ブチル、ペルオキシネオデカン酸t-ブチル、ペルオキシイソ酪酸t-ブチル、過酸化ラウロイル、ペルオキシピバリン酸t-アミル、ペルオキシピバリン酸t-ブチル、過酸化ジクミル、過酸化ベンゾイル、過硫酸カリウム及び過硫酸アンモニウム。

20

-アゾ化合物、例えば2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-ブテノニトリル)、4,4'-アゾビス(4-ペンタン酸)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)、2-(t-ブチルアゾ)-2-シアノプロパン、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(1,1)-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド、2,2'-アゾビス(2-メチル-N-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド、二塩化2,2'-アゾビス(N,N'-ジメチレンイソブチルアミジン)、二塩化2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)、2,2'-アゾビス(N,N'-ジメチレンイソブチルアミド)、2,2'-アゾビス(2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド)、2,2'-アゾビス(2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド)、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]及び2,2'-アゾビス(イソブチリルアミド)二水和物。

30

-以下のような組み合わせを含むレドックス系：

・過酸化水素又は過酸化アルキル、アルキルペルエステル、アルキルペルカーボネートなどと鉄の塩類、第一チタン塩、亜鉛ホルムアルデヒドスルホキシレート又はナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートのいずれか一つの混合物及び還元性糖類、

・メタ重亜硫酸ナトリウムのようなアルカリ金属の重亜硫酸塩と併用したアルカリ金属の過硫酸塩、過硼酸塩若しくは過塩素酸塩又は過硫酸アンモニウム、過硼酸アンモニウム若しくは過塩素酸アンモニウム及び還元性糖類、

40

・ベンゼンホスホン酸及び他の類似の酸のようなアリアルホスフィン酸と併用したアルカリ金属の過硫酸塩及び還元性糖類。

開始剤の使用量は、発生するラジカルの量が式(II)の化合物の量に関して多くとも20モル%、好ましくは多くとも5モル%であるように決定される。

エチレン性不飽和単量体としては、スチレン又はその誘導体、ブタジエン、クロロプレン、(メタ)アクリル酸エステル、ビニルエステル及びビニルニトリルから選択される単量体が本発明により特に使用される。

ブタジエン及びクロロプレンは、上に示した式(I)、(II)及び単量体についての式に

50

において a 及び b = 1 である場合に相当する。

“(メタ)アクリル酸エステル”とは、アクリル酸及びメタクリル酸と水素化又は弗素化 $C_1 \sim C_{12}$ 、好ましくは $C_1 \sim C_8$ アルコールとのエステルを意味するものと理解されたい。このタイプの化合物としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 n - ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、アクリル酸 t - ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n - ブチル及びメタクリル酸イソブチルが挙げられる。

ビニルニトリルは、特に、3 ~ 12 個の炭素原子を有するもの、例えば特にアクリロニトリル及びメタクリロニトリルを包含する。

スチレンは、-メチルスチレン又はビニルトルエンのように、誘導基により完全に又は部分的に置換され得ることに留意されたい。

単独で若しくは混合物として使用でき、或いは上記の単量体と共重合できるその他のエチレン性不飽和単量体は、例えば、下記のものである。

-カルボン酸のビニルエステル、例えば酢酸ビニル、ベルサチン酸ビニル及びプロピオン酸ビニル、

-ハロゲン化ビニル、

-エチレン性不飽和モノカルボン酸及びジカルボン酸、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸及びフマル酸、これらのタイプのジカルボン酸と好ましくは 1 ~ 4 個の炭素原子を有するのアルカノールとのモノアルキルエステル、それらの N - 置換誘導体、

-不飽和カルボン酸のアミド、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、N - メチロールアクリルアミド又はメタクリルアミド、N - アルキルアクリルアミド、

-スルホン酸基及びそのアンモニウム又はアルカリ金属塩を含有するエチレン性単量体、例えば、ビニルスルホン酸、ビニルベンゼンスルホン酸、-アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸及びメタクリル酸 2 - スルホエチレン、

-ビニルアミンのアミド、特に、ビニルホルムアミド又はビニルアセトアミド、

-第二、第三若しくは第四アミノ基又は窒素含有複素環式基を含有する不飽和エチレン性単量体、例えば、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、(メタ)アクリル酸アミノアルキル及びアミノアルキル(メタ)アクリルアミド、例えばアクリル酸若しくはメタクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸又はメタクリル酸ジ t - ブチルアミノエチル、ジメチルアミノメチルアクリルアミド又はジメチルアミノメタクリルアミド。同様に、双性イオン性の単量体、例えばアクリル酸スルホプロピル(ジメチル)アミノプロピルを使用することが可能である。

$Y = H$ 及び $Y' = NH_2$ である式 (I) の共重合体を製造するためには、エチレン性不飽和単量体として、ビニルアミンのアミド、例えばビニルホルムアミド又はビニルアセトアミドを使用することが好ましい。得られた共重合体は次いで酸性又は塩基性 pH まで加水分解される。

$Y = H$ 及び $Y' = OH$ である式 (I) の共重合体を製造するためには、エチレン性不飽和単量体として、カルボン酸のビニルエステル、例えば酢酸ビニルを使用するのが好ましい。得られた共重合体は次いで酸性又は塩基性 pH まで加水分解される。

本発明に従って使用される共重合性の単量体のタイプ及び量は、ブロック重合体が意図される特定の最終的用途に依存して変わる。これらの変更は、周知であって、当業者により容易に決定できる。

一般式 (I) の重合体がブロック重合体であるためには、一般式 (II) の“先駆物質”化合物は重合体でなければならない。

従って、n は 1 よりも大きい又は 1 に等しく、好ましくは 6 以上である。この重合体の単量体単位は、同一であっても異なってもよい。

本発明の好ましい具体例によれば、先駆物質化合物についての式 (II) において、 Z^1 は硫黄原子であり、 Z^2 は酸素原子である。従って、これらの化合物はアルキルキサンテートによって連鎖末端が官能化されている。

10

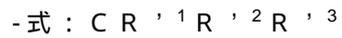
20

30

40

50

好ましくは、先駆物質化合物についての式(II)において、 R^1 は：



(ここで、

・ R'^1 、 R'^2 及び R'^3 は上で定義した基(i)、(ii)又は(iii)を表わすか、又は

・ $R'^1 = R'^2 = H$ であり、 R'^3 はアリール、アルケン又はアルキン基である)の基、

又は



(ここで、 R'^4 は上で定義した基(i)、(ii)又は(iii)を表わす)

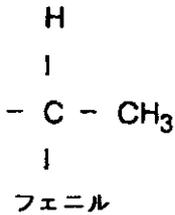
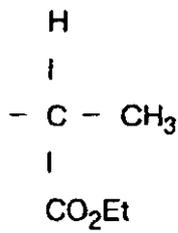
の基

を表わす。

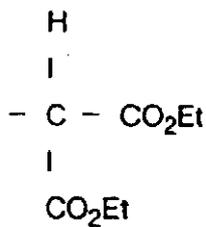
10

同様に、先駆物質化合物についての式(II)において、 R^2 は、好ましくは、式： $-CH_2R'^5$ (ここで、 R'^5 は水素又は上で定義した基(i)、(ii)又は(iii)を表わす(ただし、アリール、アルケン及びアルキン基を除く))の基を表わす。

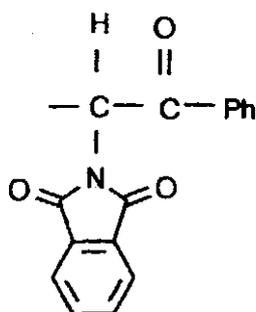
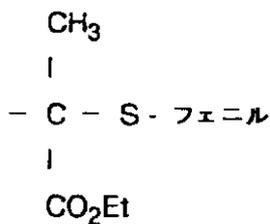
最も興味のある結果は、 Z^1 が硫黄原子であり、 Z^2 が酸素原子であり、 R^2 がエチル又はフェニル基であり、 R^1 が下記の基：



10



20



30

から選択される基であるときの式(II)の化合物について得られた。

また、 R^1 基は、ラジカル若しくはイオン重合から又は重縮合から由来する重合体連鎖を表わすことができる。

40

式(II)の化合物で特に好ましいのは、スチレン($Y' = \text{H}$ 、 $Y = \text{C}_6\text{H}_5$ 、 $b = 0$)、アクリル酸メチル($Y' = \text{H}$ 、 $Y = \text{COOMe}$ 、 $b = 0$)、アクリル酸エチル($Y' = \text{H}$ 、 $Y = \text{COOEt}$ 、 $b = 0$)、アクリル酸ブチル($Y' = \text{H}$ 、 $Y = \text{COOBu}$ 、 $b = 0$)、アクリル酸t-ブチル($Y' = \text{H}$ 、 $Y = \text{COOtBu}$ 、 $b = 0$)、酢酸ビニル($Y' = \text{H}$ 、 $Y = \text{OCOMe}$ 、 $b = 0$)及びアクリル酸($Y' = \text{H}$ 、 $Y = \text{COOH}$ 、 $b = 0$)の各ホモ重合体であって、

- $Z^1 = \text{S}$ 、 $Z^2 : \text{O}$ 、 $R^1 = \text{CHCH}_3(\text{CO}_2\text{Et})$ 及び $R^2 = \text{Et}$ であり、又は

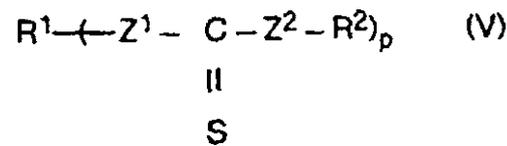
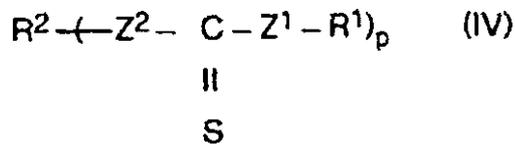
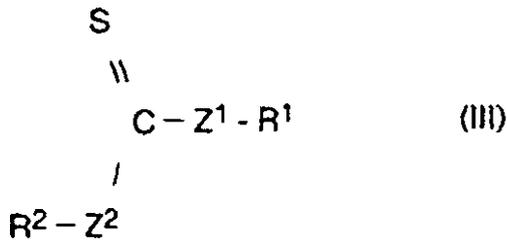
- $Z^1 = \text{S}$ 、 $Z^2 : \text{O}$ 、 $R^1 = \text{CH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$ 及び $R^2 = \text{Et}$ である

ものである。

この先駆物質重合体は、式： $\text{CXX}'(=\text{CV}-\text{CV}')_b=\text{CH}_2$ のエチレン性不飽和単

50

量体のラジカル重合から由来し、該単量体をラジカル重合開始剤及び一般式 (III)、(IV) 又は (V) :



(ここで、 p は 2 ~ 10 , 好ましくは 2 ~ 5 の間にある)

の化合物と接触させることによって誘導することができる。

この合成において、ラジカル重合開始剤及びエチレン性不飽和単量体は、上で述べたタイプのものである。

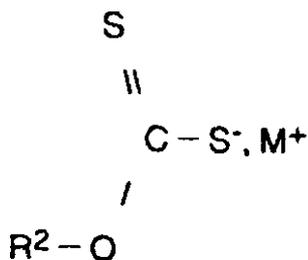
一般式 (III)、(IV) 又は (V) の化合物に関しては、記号 R^2 、 Z^2 、 R^1 及び Z^1 は上記と同じ意味を有する。それらの記号に関しては、好ましいものは上記と同じである。

従って、一般式 (III) の好ましい化合物は、 $-\text{(O-エチルキサントール)プロピオン酸エチル}$ ($\text{Z}^1 = \text{S}$, $\text{Z}^2 = \text{O}$ 、 $\text{R}^1 = \text{CHCH}_3(\text{CO}_2\text{Et})$ 、 $\text{R}^2 = \text{Et}$) 及び $1-\text{(O-エチルキサントール)マロネート}$ ($\text{Z}^1 = \text{S}$, $\text{Z}^2 = \text{O}$ 、 $\text{R}^1 = \text{CH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$ 、 $\text{R}^2 = \text{Et}$) である。

式 (IV) の化合物のうちでは、 R^2 が基： $-(\text{CH}_2)_q-$ 又はポリエーテル基： $-(\text{CHR}-\text{CH}_2-\text{O})_q-\text{CHR}-\text{CH}_2-$ (ここで、 q は 2 ~ 10 である) であるものが好ましい。

式 (V) の化合物のうちでは、 R^1 が基： $-\text{CH}_2-$ フェニル $-\text{CH}_2-$ 又は基： $-\text{CHCH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CHCH}_3-$ であるものが好ましい。

式 (III)、(IV) 又は (V) の化合物は容易に入手できる。 Z^1 が硫黄原子であり、 Z^2 が酸素原子であるもの (アルキルキサントートと呼ばれる) は、特に、キサントゲン酸塩、例えば次式：



のタイプのアルカリ金属塩と式： $\text{Hal}-\text{R}^1$ (Hal は Cl 、 Br 又は I から選択される) のタイプのハロゲン化誘導体との反応によって得ることができる。

また、 Z^1 が S である式 (III)、(IV) 又は (V) の化合物は、下記の物質：

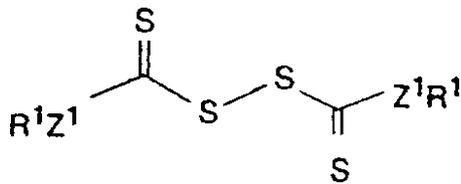
-次式 (A) :

10

20

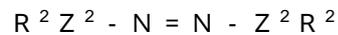
30

40



のジスルフィド (S) 化合物と

-次式 (B) :



のジアゾ (N) 化合物

を混合し加熱することからなる方法によって得ることができる。

10

本発明に従う式 (I) のブロック重合体を合成するための完全な方法は、

(1) 式 : $C X X' (= C V - C V')_b = C H_2$ のエチレン性不飽和単量体、ラジカル重合開始剤及び一般式 (III)、(IV) 又は (V) の化合物を互いに接触させることによつて重合体を合成し、

(2) 工程 (1) で得た重合体を一般式 (II) の先駆物質として使用して、これを式 : $C Y Y' (= C W - C W')_a = C H_2$ の新たなエチレン性不飽和単量体及びラジカル重合開始剤と接触させることによつてジブロック重合体を製造することからなる。

この工程 (2) は、新たな単量体を使用して所望するほどに多数回反復して新たなブロック重合体を合成し、マルチブロック重合体を得ることができる。

先に示したように、 $X = H$ であり、 $X' = N H_2$ である式 (II) の先駆物質を製造するためには (上記の工程 (1))、エチレン性不飽和単量体として、ビニルアミンのアミド、例えばビニルホルムアミド又はビニルアセトアミドを使用するのが好ましい。得られた重合体は次いで酸性又は塩基性 pH まで加水分解される。

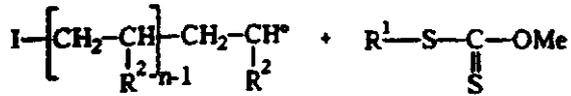
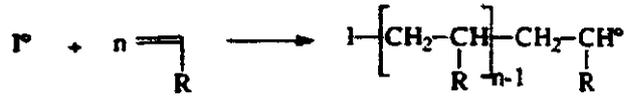
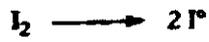
20

同様に、 $X = H$ であり、 $X' = O H$ である式 (II) の先駆物質を製造するためには、カルボン酸のビニルエステル、例えば酢酸ビニルをエチレン性不飽和単量体として使用するのが好ましい。得られた重合体は次いで酸性又は塩基性 pH まで加水分解される。

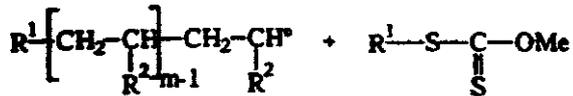
しかして、いかなる他の反応スキームを排除するものではないが、重合の想定される作用機構は、式 (II) のキサンテート型の先駆物質化合物の場合には、以下のように例示される。

1 . 重合の開始

30

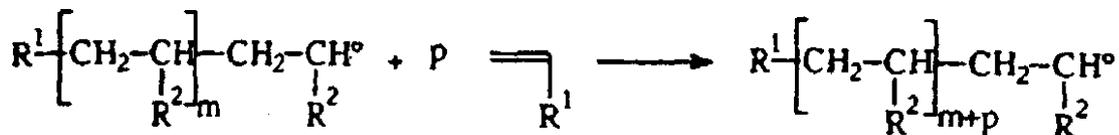


10



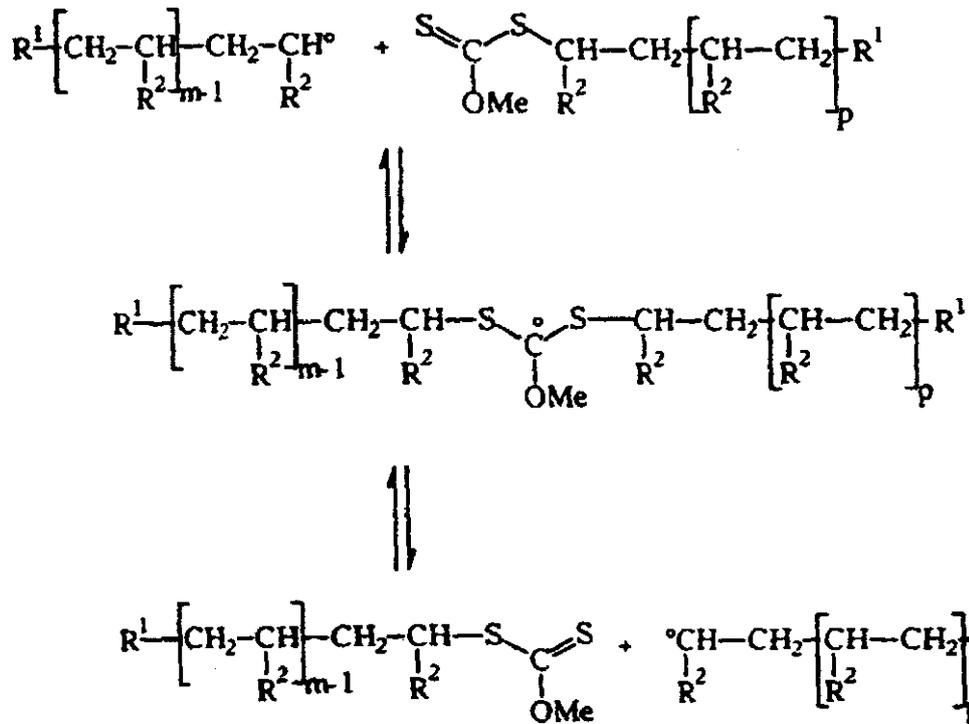
20

2. 連鎖の成長



30

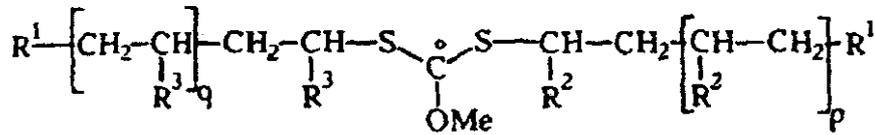
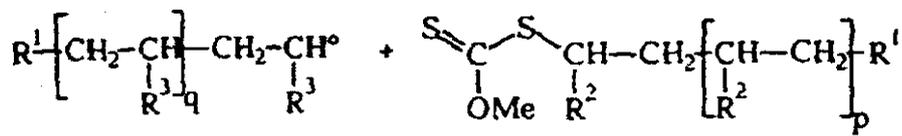
3. 退行性の連鎖移動



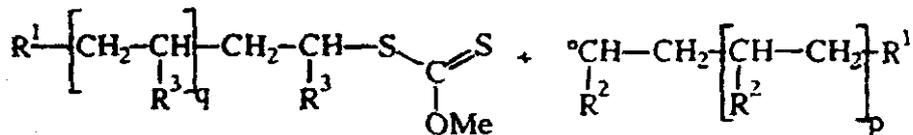
10

退行性連鎖移動反応は、その末端にキサンテート単位を有する“休眠”連鎖をマクロラジカル中に反応させることを可能にさせる。この単位は、プロパゲーションにより成長でき、再びキサンテート連鎖末端及びフラグメントに付加することができる。キサンテートの交換速度が少なくともプロパゲーション速度ほどに大きいときは、連鎖は制御された方法に従って成長する。CH₂=CHR²単量体が完全に消費された時は、異なったタイプ：CH₂=CHR³の第二の単量体が混合物に導入され、一般式(I)のブロック共単量体が得られる。

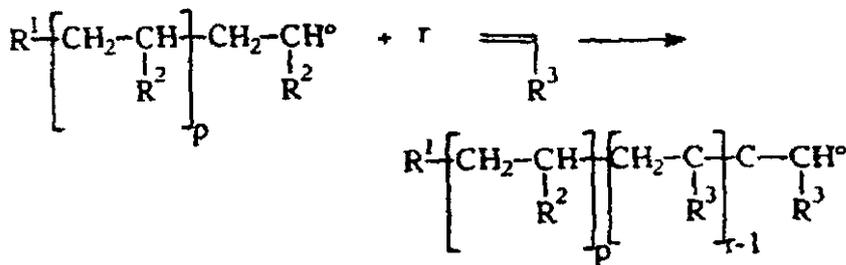
20



10



20



この原理に従えば、本発明は、また、上で記載した方法の実施が、少なくとも1回、
-上記の実施の単量体とは異なった単量体、及び

30

-式(II)の先駆物質化合物の代わりに、上記の実施から由来するブロック重合体
を使用して反復される、マルチブロック重合体の製造方法にも関する。

上記の実施が1回反復されるならば、トリブロック重合体を得られ、2回反復されるならば、“クアドリブロック”重合体を得られ、以下同様である。このようにして、それぞれの新たな実施段階では、得られる生成物は、追加の重合体ブロックを有するブロック重合体である。

従って、マルチブロック重合体を製造するためには、この方法は、前の方法の実施を、異なった単量体を使用してそれぞれの前の実施から由来するブロック重合体について、数回反復することからなる。

このマルチブロック重合体の製造方法によれば、組成勾配なしに均質なブロック重合体を得たいと望むときに、しかも連続する重合が同じ反応器で実施されるならば、一工程で使用される単量体の全てが次の工程の重合が開始する前に、従って新たな単量体が導入される前に消費されてしまうことが必須である。

40

式(IV)及び(V)の化合物は、それらが少なくとも2個の活性部位で重合体連鎖を成長させるので、特に有益である。このタイプの化合物によれば、n-ブロック共重合体を得るために重合工程を節約することを可能にさせる。

しかして、式(IV)又は(V)においてp=2であるならば、第一のブロックは式(IV)又は(V)の化合物の存在下に単量体M1の重合によって得られる。この第一のブロックは、次いでその末端のそれぞれにおいて第二の単量体M2の重合によって成長できる。トリブロック共重合体を得られ、このトリブロック重合体はそれ自体その末端のそれぞれに

50

において第三の単量体 M₃ の重合によって成長することができる。しかして、“ペンタブロック”共重合体が 3 工程だけで得られる。

p が 2 よりも大きいならば、この方法は、構造が“多数分岐した”又は“超分岐した”ホモ重合体又はブロック共重合体を得るのを可能にさせる。

重合は、塊状、溶液又は乳化状で実施することができる。好ましくは、重合は乳化状で実施される。

好ましくは、本法は半連続式で実施される。

温度は、使用する単量体の性質に依存して周囲温度 ~ 150 の間で変化し得る。

一般に、重合中における単量体と重合体の瞬間的な量についての瞬間的な重合体含有量は 50 ~ 99 重量%、好ましくは 75 ~ 99%、さらに好ましくは 90 ~ 99% の間である。重合体とは、ブロック共重合を合成するための式 (I) の化合物か又は先駆物質重合体を合成するための式 (II) の化合物のいずれかを意味するものと理解されたい。この含有量は、周知の態様で、温度、反応体及び重合開始剤の転化速度を制御することによって維持される。

本法は UV 照射源の不在下に実施される。

本発明の方法は、低い多分散性指数を有するブロック重合体をもたらすという利点を有する。

また、それは重合体の分子量を制御するのを可能にさせる。

従って、本発明は、また、上記の方法によって得ることができるブロック重合体に関する。

一般に、これらの重合体は多くとも 2、好ましくは多くとも 1.5 の多分散性指数を有する。

これらの結果は、アルキルキサンテート基により連鎖末端が官能化された式 (I) のブロック重合体について特に得られる。

これらの重合体は、Z¹ が硫黄原子であり、Z² が酸素原子である一般式 (I) の重合体に相当する。

好ましいブロック重合体は、下記の組み合わせ：

- ポリスチレン / ポリアクリル酸メチル、
- ポリスチレン / ポリアクリル酸エチル、
- ポリスチレン / ポリ(アクリル酸 t-ブチル)、
- ポリアクリル酸エチル / ポリ酢酸ビニル、
- ポリアクリル酸ブチル / ポリ酢酸ビニル、
- ポリアクリル酸エチル / ポリ(アクリル酸 t-ブチル)、
- ポリ(アクリル酸 t-ブチル) / ポリ酢酸ビニル、
- ポリアクリル酸エチル / ポリアクリル酸ブチル、
- ポリアクリル酸ブチル / ポリビニルアルコール、
- ポリアクリル酸 / ポリビニルアルコール

から選択される少なくとも 2 個の重合体ブロックを有するものである。

好ましい態様によれば、重合体は、上記の組み合わせから選択される少なくとも 2 個の重合体ブロックを有し、

- Z¹ = S, Z² = O, R¹ = CHCH₃(CO₂Et) 及び R² = Et、又は

- Z¹ = S, Z² = O, R¹ = CH(CO₂Et)₂ 及び R² = Et

である一般式 (I) のものである。

最後に、一般式 (II) の先駆物質重合体を合成するための方法も低い多分散性指数を有する重合体を合成するのを可能にさせる。一般に、これらの先駆物質重合体は、多くとも 2、好ましくは、特にこれらの重合体がアルキルキサンテートで官能化された重合体 (Z¹ が硫黄原子であり、Z² が酸素原子である) あるときは、多くとも 1.5 の多分散性指数を有する。

好ましくは、n は 6 よりも大きく又は 6 に等しい。

特に好ましい式 (II) の化合物は、スチレン (Y' = H, Y = C₆H₅, b = 0)、アクリ

10

20

30

40

50

ル酸メチル ($Y' = H$, $Y = COOMe$, $b = 0$)、アクリル酸エチル ($Y' = H$, $Y = COOEt$, $b = 0$)、アクリル酸ブチル ($Y' = H$, $Y = COOBu$, $b = 0$)、アクリル酸 t-ブチル ($Y' = H$, $Y = COOtBu$, $b = 0$)、酢酸ビニル ($Y' = H$, $Y = OCOMe$, $b = 0$) 及びアクリル酸 ($Y' = H$, $Y = COOH$, $b = 0$) の各ホモ重合体であって、

- $Z^1 = S$, $Z^2 = O$, $R^1 = CHCH_3(CO_2Et)$ 及び $R^2 = Et$ であり、又は

- $Z^1 = S$, $Z^2 = O$, $R^1 = CH(CO_2Et)_2$ 及び $R^2 = Et$ である

ものである。

下記の実施例は、本発明を例示するものであるが、その範囲を何ら制限するものではない。

10

実施例

例 1 . 式 (III) の (アルキルキサンテート) 先駆物質の合成

例 1 . 1 : (O-エチルキサンチル) プロピオン酸エチル先駆物質の合成

ほぼ 1 リットルのエタノールと 80 ml の (1-ブロムプロピオン酸エチル) を丸底フラスコに導入する。フラスコを氷浴に浸漬する。窒素気流下に攪拌しながらホモジネーションを行なう。反応混合物の温度が安定化したときに、109 g の O-エチルキサンテートゲン酸カリウムを添加する。攪拌及び窒素の流れをほぼ 4 時間維持したが、その間に混合物は KBr の生成のために白みがかかる。

反応が完了したときに、反応器にほぼ 1 リットルの水を添加する。混合物は透明で黄色になる。所望生成物をエーテル/ペンタン (1/2) 混合物により水-アルコール相から抽出し、真空蒸発により回収する。

20

^{13}C NMR スペクトルは次のピークを与える。171.21; 70.11; 61.62; 47.01; 16.82; 14.04; 13.60

例 1 . 2 : [1-(O-エチルキサンチル)エチル] ベンゼン先駆物質の合成

1 リットルのエタノールと 80 ml の (1-ブロムエチル) ベンゼンを丸底フラスコに導入する。フラスコを氷浴に浸漬する。窒素気流下に攪拌しながらホモジネーションを行なう。反応混合物の温度が安定化したときに、104 g の O-エチルキサンテートゲン酸カリウムを添加する。攪拌及び窒素の流れをほぼ 4 時間維持したが、その間に混合物は KBr の生成のために白みがかかる。

反応が完了したときに、反応器にほぼ 1 リットルの水を添加する。混合物は透明で黄色になる。所望生成物をエーテル/ペンタン (1/2) 混合物により水-アルコール相から抽出し、真空蒸発により回収する。

30

^{13}C NMR スペクトルは次のピークを与える。213.25; 141.73; 128.57; 127.47; 126.49; 69.69; 49.21; 21.70; 13.71

例 1 . 3 : (1,4-ジ(O-エチルキサンチル)-p-キシレン) 先駆物質の合成

ほぼ 1 リットルのエタノールと 80 ml の (1,4-ジクロル-p-キシレン) を丸底フラスコに導入する。フラスコを氷浴に浸漬する。窒素気流下に攪拌しながらホモジネーションを行なう。反応媒体の温度が安定化したときに、184 g の O-エチルキサンテートゲン酸カリウムを添加する。攪拌及び窒素の流れをほぼ 4 時間維持したが、その間に混合物は KCl の生成のために白みがかかる。

40

反応が完了したときに、反応器にほぼ 1 リットルの水を添加する。混合物は透明で黄色になる。所望生成物をジクロルメタン/エーテル/ペンタン (1/1/2) 混合物により水-アルコール相から抽出し、真空蒸発により回収する。

^{13}C NMR スペクトルは次のピークを与える。135.27; 129.42; 70.23; 40.12; 13.89

例 1 . 4 : (O-エチルキサンチル)-p-フタルイミドアセトフェノン先駆物質の合成

74 ml のアセトンと 12.7 g の (1-ブロム-p-フタルイミドアセトフェノン) を丸底フラスコに導入する。混合物を窒素気流下に攪拌しながらホモジネーションする。6.5 g の O-エチルキサンテートゲン酸カリウム塩を添加する。反応を 5 分間続け、その後反応混

50

合物を蒸留水により希釈する。

沈殿した固体をろ過し、乾燥し、エタノール中で再結晶することにより精製する。

^{13}C NMRスペクトルは次のピークを与える。210.0; 189.2; 166.2; 134.4; 133.8; 133.6; 131.5; 128.7; 128.4; 123.7; 71.6; 61.8; 13.6

例1.5: - (O-エチルキサンチル) - - フェニルチオプロピオン酸エチル先駆物質の合成

11 mlのアセトンと2.36 gのO-エチルキサントゲン酸カリウム塩を丸底フラスコに導入する。混合物を窒素気流下に攪拌しながらホモジネーションし、次いで - クロル - - フェニルチオプロピオン酸エチル (1.56 g) をアセトン (4 ml) に溶解してなる溶液を滴下する。混合物を30分間攪拌する。溶媒を蒸発させる。残留物をエーテルで希釈し、次いで水洗する。

10

有機相を分離し、硫酸ナトリウムで乾燥する。真空下に濃縮し、シリカでのクロマトグラフィにより精製した後に生成物を回収する。

^{13}C NMRスペクトルは次のピークを与える。211.3; 168.8; 137.6; 130.4; 129.0; 128.9; 69.72; 62.99; 62.13; 25.56; 13.80; 13.37

例1.6: O-エチルキサンチルマロネート先駆物質の合成

50 mlのアセトンと4 mlのクロルマロン酸ジエチルを丸底フラスコに導入する。混合物を窒素気流下に攪拌しながらホモジネーションし、次いで4.4 gのO-エチルキサントゲン酸カリウム塩を添加する。反応を1時間続け、その後反応媒体を蒸留水により希釈する。

20

このようにして得られた相から50 mlのエーテルにより生成物を抽出し、フラッシュクロマトグラフィにより精製する。

^{13}C NMRスペクトルは次のピークを与える。210.3; 165.2; 71.0; 62.8; 56.4; 14.0; 13.6

例1.7: - (O-フェニルエチルキサンチル) - - フェニルチオプロピオン酸エチル先駆物質の合成

20 mlのアセトンと5.58 gのO-フェニルエチルキサントゲン酸カリウムを丸底フラスコに導入する。混合物を窒素気流下に攪拌しながらホモジネーションし、次いで温度を0 に低下させる。

30

- クロル - - フェニルチオプロピオン酸エチル (6.15 g) をアセトン (20 ml) に溶解してなる溶液をフラスコに滴下する。混合物を2時間攪拌する。

次に、溶媒を蒸発させる。残留物をエーテルで希釈し、まず水洗し、次いでNaCl飽和水溶液により洗浄する。有機相を分離し、硫酸ナトリウムで乾燥する。

蒸発させ、室温でエーテル中で再結晶した後、生成物を白色結晶として回収する。

^{13}C NMRスペクトルは次のピークを与える。211.27; 168.82; 130.42; 69.72; 62.13; 25.56; 13.80; 13.37

例1.8: - (O-フェニルエチルキサンチル) - - フェニルエタン酸エチル先駆物質の合成

40

1当量のフェニルエチルアルコール (16.78 ml) を150 mlのTHFに溶解してなる溶液を丸底フラスコに導入し、その後に0 で1当量のNaH (5.68 g) を添加する。

2時間攪拌した後、1当量のCS₂ (8.48 ml) を添加する。

室温で終夜攪拌した後、溶液をろ過する。塩をペンタンで洗浄し、次いで乾燥する。それは黄色粉末として定量的に単離され、その1.06 gを5 mlのアセトンに溶解する。溶液を0 に冷却する。

1当量 (0.99 g) の - クロルフェニルエタン酸エチルを添加する。溶液を室温で3時間攪拌する。

次に、それをエーテルで抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥し、真空下に濃縮する。

50

1.62 gの - (O - フェニルエチルキサンチル) - - フェニルエタン酸エチルを回収する。総反応収率は90%である。

例 1.9 : (O - エチルキサンチル) イソブチロニトリル先駆物質の合成

冷却機を備え、アルゴン不活性雰囲気下に置いた100 mlの丸底フラスコ中で10 mlのビス(O - エチル)キサンテート(2.42 g)を36 mlのヘキサンに溶解させる。溶液を15分間加熱し、次いで1当量のアゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)(1.64 g)を添加する。2.5時間後に、0.5当量のAIBN(0.82 g)を添加する。

溶液を真空乾燥する。生成物をクロマトグラフィーにより精製し、単離する。収率は77%である。

10

例 1.10 : (O - ネオペンチルキサンチル) マロン酸エチル先駆物質の合成

1当量のネオペンチルアルコール(2.15 ml)を30 mlのTHFに溶解してなる溶液を丸底フラスコに導入する。次いで1当量のNaH(0.81 g)を0 で添加する。2時間攪拌した後、1当量のCS₂(1.21 ml)を添加する。

室温で終夜攪拌した後、溶液をろ過する。塩をペンタンで洗浄し、次いで乾燥する。それは黄色粉末として定量的に単離され、その1.86 gを10 mlのアセトンに溶解する。溶液を0 に冷却する。

1当量のクロルマロン酸エチル(1.61 ml)を5 mlのアセトンに溶解してなる溶液を添加する。溶液を室温で4時間攪拌する。次いで、それを加水分解し、エーテルで抽出する。次いで、それを硫酸マグネシウムで乾燥し、真空下に濃縮する。

20

クロマトグラフィーにより精製した後、2.08 gの生成物を単離した。収率は65%である。

例 1.11 : (O - イソボルニルキサンチル) マロン酸エチル先駆物質の合成

15.4 gのイソボルネオールを200 mlのTHFに溶解してなる溶液を丸底フラスコに導入する。この溶液を0 で1当量のNaHにより処理し、2時間攪拌した後に、6 mlのCS₂を添加する。

この溶液を室温で終夜攪拌し、次いでろ過する。次いで、塩をエーテルで洗浄する。ろ液を濃縮する。それをペンタンで溶解させ、ろ過する。最後に、それを乾燥してナトリウム塩を定量的に得る。

この塩の5.04 gを40 mlのアセトンに溶解する。この溶液を0 に冷却する。3.08 mlのクロルマロン酸エチルを添加する。溶液を0 で1時間攪拌する。次いで、加水分解し、エーテルで抽出し、次いで硫酸マグネシウムで乾燥し、真空下に濃縮する。シリカでのクロマトグラフィーにより精製した後、5.92 gの生成物を得た。収率は90%である。

30

例 1.12 : (O - イソプロピルキサンチル) バレロニトリル先駆物質の合成

0.336 gのアゾビスバレロニトリルと0.27 gのビス(O - イソプロピル)キサンテートをジオキサンに溶解する。温度を101 に上昇させる。

12時間攪拌した後、溶媒を蒸発させ、残留物をシリカでのクロマトグラフィーにより精製する。

生成物を60%の収率で得た。

40

例 2 : 式(II)の先駆物質(ホモ重合体)の合成

例 2.1 : スチレンホモ重合体

1ミリモルの - (O - エチルキサンチル) プロピオン酸エチル(0.222 g)と40ミリモルのスチレン(4.16 g)を10 mlの丸底フラスコに導入する。温度を125 に上昇させ、0.03ミリモルの過酸化ラウロイル(12.8 mg)を添加する。

重合を10時間続け、その間に開始剤を以下のように数回添加する。

- 2時間後に0.02ミリモル

- 4時間後に0.02ミリモル

- 6時間後に0.01ミリモル

- 8時間後に0.01ミリモル

50

重合体をメタノール中で沈殿させることにより回収し、THF媒体中でGPCにより及びポリスチレン当量で分析する(表9を参照)。

例2.2: スチレンホモ重合体

1ミリモルの[1-(O-エチルキサンチル)エチル]ベンゼン(0.226g)と40ミリモルのスチレン(4.16g)を10mlの丸底フラスコに導入する。温度を90に上昇させ、0.02ミリモルの過酸化ラウロイル(8.52mg)を添加する。

重合を12時間続け、その間に開始剤を以下のように数回添加する。

- 2時間後に0.01ミリモル

- 4時間後に0.01ミリモル

- 6時間後に0.01ミリモル

- 8時間後に0.01ミリモル

- 10時間後に0.01ミリモル

10

重合体をメタノール中で沈殿させることにより回収し、THF媒体中でGPCにより及びポリスチレン当量で分析する(表9を参照)。

例2.3: スチレンホモ重合体

1ミリモルの, ' - ジ(O-エチルキサンチル) - p - キシレン(0.346g)と40ミリモルのスチレン(4.16g)を10mlの丸底フラスコに導入する。温度を90に上昇させ、0.02ミリモルの過酸化ラウロイル(8.52mg)を添加する。

重合を15時間続け、その間に開始剤を以下のように数回添加する。

- 2時間後に0.01ミリモル

- 4時間後に0.01ミリモル

- 6時間後に0.01ミリモル

- 8時間後に0.01ミリモル

- 12時間後に0.01ミリモル

- 14時間後に0.01ミリモル

20

重合体をメタノール中で沈殿させることにより回収し、THF媒体中でGPCにより及びポリスチレン当量で分析する(表9を参照)。

例2.4: スチレンホモ重合体

1ミリモルの - (O-エチルキサンチル) - - フタルイミドアセトフェノン(0.385g)と40ミリモルのスチレン(4.16g)を10mlの丸底フラスコに導入する。温度を90に上昇させ、0.02ミリモルの過酸化ラウロイル(8.52mg)を添加する。

重合を15時間続け、その間に開始剤を以下のように数回添加する。

- 2時間後に0.01ミリモル

- 4時間後に0.01ミリモル

- 6時間後に0.01ミリモル

- 8時間後に0.01ミリモル

- 12時間後に0.01ミリモル

- 14時間後に0.01ミリモル

30

重合体をメタノール中で沈殿させることにより回収し、THF媒体中でGPCにより及びポリスチレン当量で分析する(表9を参照)。

例2.5: スチレンホモ重合体

1ミリモルの - (O-エチルキサンチル) - - フェニルチオプロピオン酸エチル(0.33g)と40ミリモルのスチレン(4.16g)を10mlの丸底フラスコに導入する。温度を90に上昇させ、0.02ミリモルの過酸化ラウロイル(8.52mg)を添加する。

重合を15時間続け、その間に開始剤を以下のように数回添加する。

- 2時間後に0.01ミリモル

- 4時間後に0.01ミリモル

- 6時間後に0.01ミリモル

40

50

- 8 時間後に 0 . 0 1 ミリモル
- 1 2 時間後に 0 . 0 1 ミリモル
- 1 4 時間後に 0 . 0 1 ミリモル

重合体をメタノール中で沈殿させることにより回収し、T H F 媒体中で G P C により及びポリスチレン当量で分析する（表 9 を参照）。

例 2 . 6 : アクリル酸メチルホモ重合体

1 ミリモルの - (O - エチルキサンチル) プロピオン酸エチル (0 . 2 2 2 g)、4 0 ミリモルのアクリル酸メチル (M e A) (3 . 4 4 g) 及び 3 . 5 m l のトルエンを 1 0 m l の丸底フラスコに導入する。温度を 1 0 0 に上昇させ、0 . 0 3 5 ミリモルの過酸化ラウロイル (1 4 . 9 m g) を添加する。

10

重合を 1 5 時間続け、その間に開始剤を以下のように数回添加する。

- 2 時間後に 0 . 0 2 ミリモル
- 6 時間後に 0 . 0 2 ミリモル
- 1 0 時間後に 0 . 0 2 ミリモル

高真空下に溶媒及び微量の残留単量体を蒸発させることにより重合体を回収し、T H F 媒体中で G P C により及びポリスチレン当量で分析する（表 9 を参照）。

例 2 . 7 : アクリル酸メチルホモ重合体

1 ミリモルの - (O - エチルキサンチル) プロピオン酸エチル (0 . 2 2 2 g) と 4 0 ミリモルのアクリル酸メチル (3 . 4 4 g) を 1 0 m l の丸底フラスコに導入する。温度を 8 0 に上昇させ、0 . 0 3 ミリモルの過酸化ラウロイル (1 2 . 8 m g) を添加する。

20

重合を 4 5 分間続ける。

高真空下に溶媒及び微量の残留単量体を蒸発させることにより重合体を回収する。それを T H F 媒体中で G P C により及びポリスチレン当量で分析する（表 9 を参照）。

例 2 . 8 : アクリル酸メチルホモ重合体

1 ミリモルの - (O - エチルキサンチル) プロピオン酸エチル (0 . 2 2 2 g) と 8 0 ミリモルのアクリル酸メチル (6 . 8 8 g) を 1 0 m l の丸底フラスコに導入する。温度を 8 0 に上昇させ、0 . 0 2 ミリモルの過酸化ラウロイル (8 . 5 2 m g) を添加する。重合を 4 5 分間続ける。

30

高真空下に微量の残留単量体を蒸発させることにより重合体を回収する。それを T H F 媒体中で G P C により及びポリスチレン当量で分析する（表 9 を参照）。

例 2 . 9 : アクリル酸メチルホモ重合体

1 ミリモルの - (O - エチルキサンチル) - - フタルイミドアセトフェノン (0 . 3 8 5 g) と 4 0 ミリモルのアクリル酸メチル (3 . 4 4 g) を 1 0 m l の丸底フラスコに導入する。温度を 8 0 に上昇させ、0 . 0 2 ミリモルの過酸化ラウロイル (8 . 5 2 m g) を添加する。重合を 4 5 分間続ける。

高真空下に微量の残留単量体を蒸発させることにより重合体を回収する。それを G P C により分析する（表 9 を参照）。

例 2 . 1 0 : アクリル酸エチルホモ重合体

1 ミリモルの - (O - エチルキサンチル) プロピオン酸エチル (0 . 2 2 2 g) と 4 0 ミリモルのアクリル酸エチル (E t A) (3 . 4 4 g) を 1 0 m l の丸底フラスコに導入する。温度を 8 0 に上昇させ、0 . 0 2 ミリモルの過酸化ラウロイル (8 . 5 2 m g) を添加する。重合を 6 時間続ける。

40

高真空下に微量の残留単量体を蒸発させることにより重合体を回収する。それを T H F 媒体中で G P C により及びポリスチレン当量で分析する（表 9 を参照）。

例 2 . 1 1 : アクリル酸メチルホモ重合体

1 ミリモルの - (O - エチルキサンチル) - - フェニルチオプロピオン酸エチル (0 . 3 3 g) と 4 0 ミリモルのアクリル酸メチル (3 . 4 4 g) を 1 0 m l の丸底フラスコに導入する。温度を 8 0 に上昇させ、0 . 0 2 ミリモルの過酸化ラウロイル (8 . 5 2 m g) を添加する。

50

重合を6時間続ける。

高真空下に微量の残留単量体を蒸発させることにより重合体を回収する。それをTHF媒体中でGPCにより及びポリスチレン当量で分析する(表9を参照)。

例2.12: アクリル酸2-エチルヘキシルホモ重合体

1ミリモルの(O-エチルキサンチル)マロン酸エチル(0.28g)と40ミリモルのアクリル酸2-エチルヘキシル(2EHA)(7.36g)を10mlの丸底フラスコに導入する。温度を80に上昇させ、0.02ミリモルの過酸化ラウロイル(8.52mg)を添加する。

重合を6時間続ける。

高真空下に微量の残留単量体を蒸発させることにより重合体を回収する。それをTHF媒体中でGPCにより及びポリスチレン当量で分析する(表9を参照)。

例2.13: 酢酸ビニルホモ重合体

1ミリモルの(O-エチルキサンチル)プロピオン酸エチル(0.222g)と40ミリモルの酢酸ビニル(VA)(3.44g)を10mlの丸底フラスコに導入する。温度を80に上昇させ、0.02ミリモルの過酸化ラウロイル(8.52mg)を添加する。

重合を8時間続け、その間に開始剤を以下のように数回添加する。

- 2時間後に0.01ミリモル

- 4時間後に0.01ミリモル

- 6時間後に0.01ミリモル

高真空下に微量の残留単量体を蒸発させることにより重合体を回収し、THF媒体中でGPCにより及びポリスチレン当量で分析する(表9を参照)。

例2.14: 酢酸ビニルホモ重合体

1ミリモルの(O-エチルキサンチル)プロピオン酸エチル(0.222g)と40ミリモルの酢酸ビニル(3.44g)を10mlの丸底フラスコに導入する。温度を80に上昇させ、0.02ミリモルの過酸化ラウロイル(8.52mg)を添加する。

重合を4時間続ける。

高真空下に微量の残留単量体を蒸発させることにより重合体を回収する。それをTHF媒体中でGPCにより及びポリスチレン当量で分析する(表9を参照)。

例2.15: スチレンホモ重合体

O-エチルキサンチル基により連鎖末端を官能化した例2.1からの重合体の1ミリモル及び40ミリモルのスチレン(4.16g)を10mlの丸底フラスコに導入する。温度を90に上昇させ、0.02ミリモルの過酸化ラウロイル(8.52mg)を添加する。

重合を10時間続け、その間に開始剤を以下のように数回添加する。

- 2時間後に0.01ミリモル

- 4時間後に0.01ミリモル

- 6時間後に0.01ミリモル

- 8時間後に0.01ミリモル

メタノール中で沈殿させることにより重合体を回収し、THF媒体中でGPCにより及びポリスチレン当量で分析する(表9を参照)。

この重合体はスチレンホモ重合体であるが、二つのポリスチレンブロックを有するジブロック共重合体として得られた。

例2.16: スチレンホモ重合体

下記の物質:

- 0.4gの重炭酸ナトリウム、

- 5.4gのラウリル硫酸ナトリウム、及び

- 1020gの水

を2リットルの反応器に導入する。

温度を85に上昇させる。

10

20

30

40

50

過硫酸アンモニウム水溶液（1.6 gの水+0.8 gの過硫酸アンモニウム）を添加する。

400 gのスチレン及び2.22 gの（O-エチルキサンチル）プロピオン酸エチルを含有する混合物を2時間にわたり連続的に添加する。

温度を85 にさらに1時間保持し、その間に過硫酸アンモニウム水溶液（0.8 gの水+0.4 gの過硫酸アンモニウム）を導入する。

得られた重合体をエマルジョンの凝固後に回収し、THF媒体中でGPCにより及びポリスチレン当量で分析する（表9を参照）。

例2.17：スチレンホモ重合体

1ミリモルの（O-エチルキサンチル）マロン酸エチル（0.28 g）と40ミリモルのスチレン（4.16 g）を10 mlの丸底フラスコに導入する。温度を95 に上昇させ、0.03ミリモルの過酸化ラウロイル（12.8 mg）を添加する。

重合を10時間続け、その間に開始剤を以下のように数回添加する。

- 2時間後に0.02ミリモル

- 4時間後に0.02ミリモル

- 6時間後に0.02ミリモル

- 8時間後に0.02ミリモル

重合体をメタノール中で沈殿させることにより回収する。

それをTHF媒体中でGPCにより及びポリスチレン当量で分析する（表9を参照）。

例2.18：アクリル酸メチルホモ重合体

1ミリモルの（O-エチルキサンチル）マロン酸エチル（0.28 g）と40ミリモルのアクリル酸メチル（3.44 g）を、4 mlのトルエンを入れた10 mlの丸底フラスコに導入する。温度を80 に上昇させ、0.03ミリモルの過酸化ラウロイル（12.8 mg）を添加する。

重合を26時間続け、その間に0.02ミリモルの過酸化ラウロイルを2時間ごとに添加する。

高真空下にトルエン及び微量の残留単量体を蒸発させることにより重合体を回収する。

それをTHF媒体中でGPCにより及びポリスチレン当量で分析する（表9を参照）。

例2.19：スチレンホモ重合体

1ミリモルの（O-フェニルエチル）-フェニルチオプロピオン酸エチル（0.406 g）と40ミリモルのスチレン（4.16 g）を10 mlの丸底フラスコに導入する。温度を95 に上昇させ、0.03ミリモルの過酸化ラウロイル（12.8 mg）を添加する。

重合を16時間続け、その間に0.02ミリモルの過酸化ラウロイルを2時間ごとに添加する。

重合体をメタノール中で沈殿させることにより回収する。

それをTHF媒体中でGPCにより及びポリスチレン当量で分析する（表9を参照）。

例2.20：アクリル酸メチルホモ重合体

1ミリモルの（O-フェニルエチルキサンチル）-フェニルエタン酸エチル（0.36 g）と40ミリモルのアクリル酸メチル（3.44 g）を10 mlの丸底フラスコに導入する。温度を80 に上昇させ、0.03ミリモルの過酸化ラウロイル（12.8 mg）を添加する。

重合を11時間続け、その間に0.02ミリモルの過酸化ラウロイルを2時間ごとに添加する。

高真空下に微量の残留単量体を蒸発させることにより重合体を回収する。

それをTHF媒体中でGPCにより及びポリスチレン当量で分析する（表9を参照）。

例2.21：アクリル酸メチルホモ重合体

1ミリモルの（O-エチルキサンチル）イソブチロニトリル（0.189 g）と40ミリモルのアクリル酸メチル（3.44 g）を10 mlの丸底フラスコに導入する。温度を80 に上昇させ、0.03ミリモルの過酸化ラウロイル（12.8 mg）を添加する。

10

20

30

40

50

重合を6時間続け、その間に0.02ミリモルの過酸化ラウロイルを2時間ごとに、即ち2及び4時間後に添加する。

高真空下に微量の残留単量体を蒸発させることにより重合体を回収する。

それをTHF媒体中でGPCにより及びポリスチレン当量で分析する(表9を参照)。

例2.22: アクリル酸メチルホモ重合体

1ミリモルの(O-ネオペンチルエチルキサンチル)マロン酸エチル(0.322g)と40ミリモルのアクリル酸メチル(3.44g)を10mlの丸底フラスコに導入する。温度を80に上昇させ、0.03ミリモルの過酸化ラウロイル(12.8mg)を添加する。

重合を4時間続け、その間に0.02ミリモルの過酸化ラウロイルを2時間後に添加する。

10

高真空下に微量の残留単量体を蒸発させることにより重合体を回収する。

それをTHF媒体中でGPCにより及びポリスチレン当量で分析する(表9を参照)。

例2.23:

1ミリモルの(O-イソボルニルキサンチル)マロン酸エチル(0.388g)と40ミリモルのアクリル酸メチル(3.44g)を10mlの丸底フラスコに導入する。温度を80に上昇させ、0.03ミリモルの過酸化ラウロイル(12.8mg)を添加する。重合を2時間30分続け、その間に0.02ミリモルの過酸化ラウロイルを2時間後に添加する。

高真空下に微量の残留単量体を蒸発させることにより重合体を回収する。

20

それをTHF媒体中でGPCにより及びポリスチレン当量で分析する(表9を参照)。

例2.24: 酢酸ビニルホモ重合体

1ミリモルの(O-イソボルニルキサンチル)マロン酸エチル(0.388g)と77ミリモルの酢酸ビニル(6.62g)を10mlの丸底フラスコに導入する。温度を70に上昇させ、0.01ミリモルのAIBN(アゾビスイソブチロニトリル)(1.64mg)を添加する。重合を24時間続け、その間に開始剤を以下のように数回添加する。

- 2時間後に1.4mg

- 4時間後に2.2mg

高真空下に微量の残留単量体を蒸発させることにより重合体を回収する。

それをTHF媒体中でGPCにより及びポリスチレン当量で分析する(表9を参照)。

30

例2.25: アクリル酸ホモ重合体

25gのアクリル酸を85gの水に溶解し、得られた溶液を6~7のpHまで中和する。この溶液を溶液1とする。

0.35gの2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミド)二塩酸塩を150gの水に溶解する。この溶液を溶液2とする。

それぞれ異なった量の(O-イソプロピルキサンチル)バレロニトリルを入れた3個の丸底フラスコに11gの溶液1及び1.5gの溶液2を導入する。これらのフラスコの組成を表Aに示す。

温度を70に上昇させ、重合を24時間にわたり実施する。

高真空下に水及び微量の残留単量体を蒸発させることにより重合体を回収する。

40

それを水性媒体中でのGPCにより及びPEO当量で分析する。結果を表1に示す。

表 1

先駆物質の量 (g)	転化率 (%)	M _n	P I
0.065	100	14,800	1.7
0.108	100	12,000	1.4
0.163	100	8,900	1.4

例 2.26 : アクリル酸ホモ重合体

1ミリモルの - (O-エチルキサンチル)プロピオン酸エチル (0.222 g) と 40ミリモルのアクリル酸 (2.88 g) を 10 ml の丸底フラスコに導入する。温度を 80 に上昇させ、0.04ミリモルの過酸化ラウロイル (17 mg) を添加する。重合を 6 時間続け、その間に過酸化ラウロイルを以下のように数回添加する。

- 2 時間後に 0.04ミリモル

- 4 時間後に 0.04ミリモル

高真空下に微量の残留単量体を蒸発させることにより重合体を回収する。

それを水性媒体中での GPC により及び PEO 当量で分析する (表 9 を参照)。

例 2.27 : アクリル酸ホモ重合体

いくつかのアクリル酸ホモ重合体を下記の態様で製造する。

アクリル酸 (AA)、AIBN 及び - (O-エチルキサンチル)プロピオン酸エチル先駆物質の全部を一緒に混合し、丸底フラスコに導入する。これらの量を表 2 に示す。温度を 80 に上昇させる。

重合を 6 時間続ける。

微量の残留単量体を蒸発により除去する。

THF 媒体中での GPC 分析から及びポリスチレン当量で得た結果を表 2 に示す。

表 2

AAの量 (g)	AIBNの量 (mg)	先駆物質の量	M _n	P I
1.53	3.47	0.35	345	1.12
3.39	1.81	0.2	770	1.10
3.85	1.15	0.13	1,060	1.25
4.08	0.92	0.10	1,290	1.30

例 2.28 : アクリル酸ホモ重合体

いくつかのアクリル酸ホモ重合体を下記の態様で溶液状で製造する。

アクリル酸 (AA)、AIBN及び - (O-エチルキサンチル)プロピオン酸エチル先駆物質の全部を丸底フラスコ内でアセトンに溶解する。各成分のそれぞれの量を表3に示す。

温度を60 に上昇させる。

重合を3時間続ける。

微量の残留単量体及び溶媒を蒸発により除去する。

THF媒体中でのGPC分析から及びポリスチレン当量で得た結果を表3に示す。

表 3

AAの量 (g)	AIBNの 量 (mg)	先駆物質の 量 (g)	溶媒の容積 (ml)	M _n	PI
5.07	2.93	0.3	8	550	1.10
3.88	1.12	0.12	5	1,170	1.19
4.37	0.63	0.07	5	1,760	1.29
4.56	0.44	0.05	5	1,920	1.27

例2.29:アクリル酸エチルホモ重合体

下記の物質を丸底フラスコに導入する。

- 33.2mgの - (O-エチルキサンチル)プロピオン酸エチル(1当量)、

- 5.01gのアクリル酸エチル(160当量)、及び

- 8.2mgのAIBN。

温度を70 に上昇させる。重合を24時間続ける。

高真空下に微量の残留単量体を蒸発させることにより重合体を回収する。それをTHF媒体中でGPCにより及びポリスチレン当量で分析する(表9を参照)。

例2.30:酢酸ビニルホモ重合体

いろいろな量の - (O-エチルキサンチル)プロピオン酸エチルを入れた3個の丸底フラスコに4.3gの酢酸ビニル及び59.7mgの過酸化ラウリルを導入する。温度を70 に上昇させ、重合を6時間続ける。使用した先駆物質の量を表4に示す。

高真空下に微量の残留単量体を蒸発させることにより重合体を回収する。THF媒体中でGPC分析から及びポリスチレン当量で得た結果を表4に示す。

10

20

30

表 4

先駆物質の量 (g)	転化率 (%)	M _n	P I
0.266	64.4	2,100	1.4
0.130	66.6	4,100	1.6
0.068	66.0	7,000	1.9

例 2.31 : エマルジョンで得られるスチレンホモ重合体

テフロン製アンカー型攪拌機を取り付けた 1.5 リットルの反応器に下記の物質を導入する。

- 525 g の水、
- 0.2 g の炭酸水素ナトリウム、及び
- 10 g のラウリル硫酸ナトリウム。

温度を 70 に上昇させ、20 g のスチレン及び (O-エチルキサンチル) プロピオン酸エチル先駆物質の全部を一度に添加する。

次に、温度を 85 に上昇させ、0.4 g の過硫酸アンモニウムを 16.13 g の水に溶解してなる溶液を一度に添加する。

次いで、スチレン (180 g) を 4 時間にわたって連続的に供給する。

温度を 85 にさらに 2 時間保持する。

T H F 媒体中での G P C から及びポリスチレン当量で得た結果を表 5 に示す。

表 5

先駆物質の量 (g)	転化率 (%)	M _n	P I
2	88	15,400	1.9
1	90	29,500	1.9

例 2.32 : エマルジョンで得られるスチレンホモ重合体

テフロン (P T F E) 製アンカー型攪拌機を取り付けた 1.5 リットルの反応器に下記の物質を導入する。

- 475 g の水、
- 0.2 g の炭酸水素ナトリウム、及び
- 10 g のラウリル硫酸ナトリウム。

温度を 70 に上昇させ、下記の物質：

- 20 g のスチレン及び
- 2 g の (O-エチルキサンチル) プロピオン酸エチル

を一度に添加する。

次に、温度を 85 に上昇させ、0.4 g の過硫酸アンモニウムを 16.13 g の水に溶解してなる溶液を一度に添加する。

反応器に下記の物質：

- 180 g のスチレンを 8 時間で、

- 0.4 g の過硫酸アンモニウムを 50.4 g の水に溶解してなる溶液を 10 時間で連続的且つ同時に導入する。

試料をを規則的に取り出し、THF 媒体中で GPC により及びポリスチレン当量で分析する。得られた結果を表 6 に示す。

表 6

10

時間 (h)	転化率 (%)	M _n	PI
1	10.1	2,500	1.8
2	18.6	3,300	1.8
4	39.2	6,250	1.9
6	56.3	8,100	1.9
8	73.3	10,000	1.9
24	75.7	10,500	1.9

20

30

転化率と共に分子量の直線的な増大が観察され、これによりラジカル重合の制御された特性が証明される。

例 2.33 : アクリル酸エチルホモ重合体

下記の物質：

- 17.64 g のアクリル酸エチル、

- 0.459 g の (O-エチルキサンチル)プロピオン酸エチル、及び

- 0.036 g の AIBN

を含有する溶液を調製する。

この溶液の 1 g を、重合速度を決定するのに使用する 7 個の試験管に導入する。

次いで、これらの試験管を 70 に加熱し、いろいろな時間で停止する。各試験管について、微量の残留単量体を蒸発させることによって重合体を回収し、THF 媒体中で GPC により及びポリスチレン当量で分析する。

得られた結果を表 7 に示す。

40

表 7

時間 (min)	転化率 (%)	M _n	P I
1 2	0	1, 9 0 0	3. 4
2 1	1 7	4, 2 0 0	2. 5
3 0	3 2. 3	4, 3 0 0	2. 5
4 2	4 3. 5	4, 8 0 0	2. 4
5 3	4 6. 6	4, 8 0 0	2. 5
6 6	7 1. 4	6, 7 0 0	1. 9
1 2 4	8 0. 4	7, 1 0 0	1. 9

10

20

転化率と共に分子量の直線的な増大が観察され、これによりラジカル重合の制御された特性が証明される。

例 2 . 3 4 : 酢酸ビニルホモ重合体

下記の物質 :

- 7 . 3 5 g の酢酸ビニル、

- 0 . 2 2 9 g の - (O - エチルキサンチル) プロピオン酸エチル、及び

- 0 . 0 1 8 g の A I B N

を含有する溶液を調製する。

この溶液の 1 g を、重合速度を決定するのに使用する 4 個の試験管に導入する。

次いで、これらの試験管を 7 0 ° に加熱し、いろいろな時間で停止する。各試験管について、微量の残留単量体を蒸発させることによって重合体を回収し、T H F 媒体中で G P C により及びポリスチレン当量で分析する。

得られた結果を表 8 に示す。

30

表 8

時間 (min)	転化率 (%)	M_n	P I
1 2	0		
2 8	1 3 . 8	1 , 2 0 0	1 . 4
3 8	7 7 . 8	4 , 3 0 0	1 . 7
5 1	8 3 . 9	4 , 3 0 0	1 . 7

10

転化率と共に分子量の直線的な増大が観察され、これによりラジカル重合の制御された属性が証明される。

例 2 . 1 ~ 2 . 2 4、2 . 2 6 及び 2 . 2 9 の結果

上で得たホモ重合体の G P C 分析を使用してそれらの数平均分子量 (M_n) を測定する。また、それを使用してそれらの重量平均分子量 (M_w) を、従って、 M_w 対 M_n の比に相当するそれらの多分散性指数 (P I) を測定する。

20

G P C クロマトグラムを二重検出方式で、即ち屈折法 (R I) 及び U V 吸収法 (U V) で系統的に生じさせる。U V 検出波長は、前記した式に相当する連鎖の末端に固定されたキサンテート官能基の最大吸収に相当する。分析した試料の全てについて、一方又は他方の検出方式から得たクロマトグラムの完全な重複がある。この結果は、連鎖末端が官能化されており且つ本発明に従う重合体の想定された構造のさらなる証拠を構成することを示す。

。

表 9

例	単量体	M _n	P I	転化率
例 2. 1	スチレン	3, 8 0 0	2	
例 2. 2	スチレン	5, 2 0 0	2. 1	
例 2. 3	スチレン	7, 9 0 0	2. 5	
例 2. 4	スチレン	3, 2 0 0	1. 8	
例 2. 5	スチレン	3, 3 0 0	1. 9	
例 2. 6	Me A	3, 5 0 0	1. 8	
例 2. 7	Me A	3, 7 5 0	1. 7	
例 2. 8	Me A	7, 3 0 0	1. 7	
例 2. 9	Me A	3, 0 0 0	1. 4	
例 2. 1 0	Et A	3, 7 0 0	1. 6	
例 2. 1 1	Me A	3, 5 0 0	1. 3 5	
例 2. 1 2	2 E H A	6, 9 0 0	1. 5	
例 2. 1 3	VA	3, 2 0 0	1. 3 5	
例 2. 1 4	VA	2, 1 0 0	1. 1 8	
例 2. 1 5	スチレン	6, 2 0 0	2	
例 2. 1 6	スチレン	3, 8 0 0	1. 6	
例 2. 1 7	スチレン	4, 3 0 0	1. 9	7 8
例 2. 1 8	Me A	3, 9 0 0	1. 5	9 5
例 2. 1 9	スチレン	3, 4 0 0	1. 8	7 7
例 2. 2 0	Me A	3, 1 0 0	1. 6	6 0
例 2. 2 1	Me A	3, 6 0 0	1. 4	7 5
例 2. 2 2	Me A	5, 1 0 0	1. 4	9 0
例 2. 2 3	Me A	4, 0 0 0	1. 7	8 8
例 2. 2 4	VA	2, 5 0 0	1. 8	2 9
例 2. 2 6	AA	6, 6 0 0	2. 3	9 7
例 2. 2 9	Et A	2 9, 4 0 0	1. 9	9 3

例 2. 3 5 : 酢酸ビニルホモ重合体

1 0 m l の丸底フラスコに下記の物質 :

- 0. 8 9 9 g の酢酸ビニル (即ち、ほぼ 1 0 当量)、
- 0. 2 2 0 g の (O - エチルキサンチル) プロピオン酸エチル (1 当量)、及び
- 1 7. 2 m g の A I B N

10

20

30

40

50

を導入する。

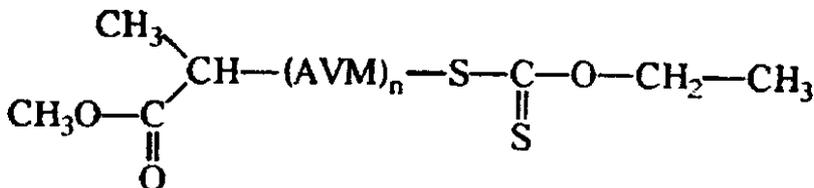
温度を70 に上昇させる。重合を24時間続ける。

高真空下に微量の残留単量体を蒸発させることによって重合体を回収し、DHB（ジヒドロキシ安息香酸）マトリックス上のMALDI-TOFにより分析する。結果を表10に示す。

表 10

VA単位の数	理論分子量 (g)	MALDI-TOF量 (g)
7	833	831.556
8	919	917.458
9	1005	1003.638

表10において、理論分子量は、次式：



に従う構造を有すると仮定して計算した。

検出された種はナトリウム塩の形であるので、得られた量に23gを加えることが必要である。理論量とMALDI-TOFにより測定された量との優れた一致は、重合について想定した機構及び得られた重合体の構造を確認させるものである。

例3：ブロック共重合体の合成

例3.1：p(MeA-b-St)ブロック共重合体

10mlの丸底フラスコに下記の物質：

- 1ミリモルの (O-エチルキサンチル)プロピオン酸エチル(0.222g)及び
- 20ミリモルのアクリル酸メチル(1.72g)

を導入する。

混合物を80 に加熱し、0.02ミリモルの過酸化ラウロイル(8.25mg)を添加する。この混合物をその温度に45分間保持すると、その後これは凝固する。次いで、反応混合物を3mlのトルエンに溶解し、次いで真空下に蒸発乾固させる。この操作を3回反復して微量の残留アクリル酸メチルを除去する。この合成は、ブロック共重合体を製造するのに使用できる先駆物質を生じる。

次に、反応器に20ミリモルのスチレン(0.28g)を導入する。温度を110 に上昇させ、0.02ミリモルの過酸化ラウロイル(8.52mg)を添加する。この第二工程を6時間続け、その間に開始剤の添加を数回行なう。

- 2時間後に0.01ミリモル

- 4時間後に0.01ミリモル

得られた共重合体をメタノール中で沈殿させることにより回収し、二重検出GPC-屈折法及びUV分光法により分析する。GPC溶媒はTHFであり、分子量はポリスチレン当量で示す。結果を表12に示す。

例3.2：p(St-b-MeA)ブロック共重合体

10 ml の丸底フラスコに下記の物質：

- 1 ミリモルの (O - エチルキサンチル) プロピオン酸エチル (0 . 2 2 2 g)、
- 20 ミリモルのスチレン (2 . 0 8 g) 及び
- 1 ml のトルエン

を導入する。

反応混合物を 110 に加熱し、反応器に 0 . 0 2 5 ミリモルの過酸化ラウロイル (1 0 . 6 m g) を導入する。この第一工程を 9 時間続け、その間に開始剤の添加を数回行なう。

- 2 時間後に 0 . 0 1 ミリモル

- 4 時間後に 0 . 0 1 ミリモル

- 6 時間後に 0 . 0 1 ミリモル

- 8 時間後に 0 . 0 1 ミリモル

10

次ぎに、混合物を 80 に冷却し、下記の物質：

- 20 ミリモルのアクリル酸メチル (1 . 7 2 g) 及び
- 0 . 0 3 ミリモルの過酸化ラウロイル (1 2 . 8 m g)

を導入する。

この第二工程を 7 時間続け、その間に開始剤の添加を数回行なう。

- 2 時間後に 0 . 0 1 ミリモル

- 4 時間後に 0 . 0 1 ミリモル

- 6 時間後に 0 . 0 1 ミリモル

20

得られた重合体を回収し、例 3 . 1 におけるように分析する。結果を表 1 1 に示す。

例 3 . 3 : p (S t - b - M e A) ブロック共重合体

10 ml の丸底フラスコに下記の物質：

- 1 ミリモルの [1 - (O - エチルキサンチル) エチル] ベンゼン (0 . 2 2 6 g) 及び
- 20 ミリモルのスチレン (2 . 0 8 g)

を導入する。

反応混合物を 90 に加熱し、0 . 0 3 ミリモルの過酸化ラウロイル (1 2 . 8 m g) を添加する。温度を 90 に 10 時間保持し、その間に開始剤の添加を数回行なう。

- 2 時間後に 0 . 0 1 ミリモル

- 4 時間後に 0 . 0 1 ミリモル

- 6 時間後に 0 . 0 1 ミリモル

- 8 時間後に 0 . 0 1 ミリモル

30

次ぎに、混合物を 80 に冷却し、下記の物質：

- 20 ミリモルのアクリル酸メチル (1 . 7 2 g) 及び
- 0 . 0 2 ミリモルの過酸化ラウロイル (8 . 5 2 m g)

を導入する。

この第二工程を 8 時間続け、その間に開始剤の添加を数回行なう。

- 2 時間後に 0 . 0 1 ミリモル

- 4 時間後に 0 . 0 1 ミリモル

- 6 時間後に 0 . 0 1 ミリモル

- 8 時間後に 0 . 0 1 ミリモル

40

得られた重合体を回収し、例 3 . 1 におけるように分析する。結果を表 1 2 に示す。

例 3 . 4 : p (S t - b - M e A - b - S t) ブロック共重合体

10 ml の丸底フラスコに下記の物質：

- 1 ミリモルの [1 - (O - エチルキサンチル) エチル] ベンゼン (0 . 2 2 6 g) 及び
- 20 ミリモルのスチレン (2 . 0 8 g)

を導入する。

反応混合物を 90 に加熱し、0 . 0 3 ミリモルの過酸化ラウロイル (1 2 . 8 m g) を添加する。温度を 90 に 10 時間保持し、その間に開始剤の添加を数回行なう。

- 2 時間後に 0 . 0 1 ミリモル

50

- 4 時間後に 0 . 0 1 ミリモル
- 6 時間後に 0 . 0 1 ミリモル
- 8 時間後に 0 . 0 1 ミリモル

次ぎに、混合物を 8 0 に冷却し、下記の物質：

- 2 0 ミリモルのアクリル酸メチル及び
- 0 . 0 2 ミリモルの過酸化ラウロイル

を導入する。

この第二工程を 8 時間続け、その間に開始剤の添加を数回行なう。

- 2 時間後に 0 . 0 1 ミリモル
- 4 時間後に 0 . 0 1 ミリモル
- 6 時間後に 0 . 0 1 ミリモル
- 7 時間後に 0 . 0 1 ミリモル

10

温度再びを 9 0 に上昇させ、下記の物質：

- 2 0 ミリモルのスチレン (2 . 0 8 g) 及び
- 0 . 0 2 ミリモルの過酸化ラウロイル

を導入する。

この第三工程を 8 時間続け、その間に開始剤の添加を数回行なう。

- 2 時間後に 1 ミリモル
- 4 時間後に 1 ミリモル
- 6 時間後に 1 ミリモル

20

得られた重合体を回収し、例 3 . 1 におけるように分析する。結果を表 1 2 に示す。

例 3 . 5 : p (M e A - b - S t) ブロック共重合体

丸底フラスコに下記の物質：

- 1 ミリモルの [1 - (O - エチルキサンチル) エチル] ベンゼン (0 . 2 2 6 g) 及び
- 2 0 ミリモルのアクリル酸メチル (1 . 7 2 g)

を導入する。

温度を 8 0 に上昇させ、0 . 0 2 ミリモルの過酸化ラウロイルを添加する。この第一工程を 8 時間続け、その間に開始剤の添加を数回行なう。

- 2 時間後に 1 ミリモル
- 4 時間後に 1 ミリモル
- 6 時間後に 1 ミリモル

30

次ぎに、温度を 9 0 に上昇させ、下記の物質：

- 2 0 ミリモルのスチレン及び
- 0 . 0 2 ミリモルの過酸化ラウロイル

を導入する。

この第二工程を 1 4 時間続け、その間に開始剤の添加を数回行なう。

- 2 時間後に 0 . 0 1 ミリモル
- 4 時間後に 0 . 0 1 ミリモル
- 6 時間後に 0 . 0 1 ミリモル
- 8 時間後に 0 . 0 1 ミリモル
- 1 0 時間後に 0 . 0 1 ミリモル
- 1 2 時間後に 0 . 0 1 ミリモル

40

得られた重合体を回収し、例 3 . 1 におけるように分析する。結果を表 1 2 に示す。

例 3 . 6 : p (E t A - b - V A) ブロック共重合体

丸底フラスコに下記の物質：

- 1 . 8 8 1 g のアクリル酸エチル、
- 0 . 1 1 1 g の (O - エチルキサンチル) プロピオン酸エチル及び
- 8 . 6 m g の過酸化ラウロイル

を導入する。

温度を 8 0 に上昇させる。重合を 6 時間続け、その間に過酸化ラウロイルの添加を数回

50

行なう。

- 2 時間後に 9 . 2 m g

- 4 時間後に 9 . 0 m g

冷却した後、高真空下に蒸発させることにより微量の残留アクリル酸エチルを除去し、重合体の少量を T H F 媒体で G P C により及びポリスチレン当量での分析するために採取する。

結果は次の通りである。

- 転化率：9 8 . 3 %

- $M_n = 2 , 8 0 0$

- P I = 1 . 8

10

次に、1 . 8 5 3 g の酢酸ビニル及び 8 . 6 m g の過酸化ラウロイルをフラスコに導入する。温度を 8 0 に上昇させる。重合を 6 時間続け、その間に過酸化ラウロイルの添加を数回行なう。

- 2 時間後に 8 . 6 m g

- 4 時間後に 8 . 5 m g

高真空下に蒸発させることにより微量の残留酢酸ビニルを除去する。結果を表 1 2 に示す。

例 3 . 7 : p (E t A - b - t B u A) ブロック共重合体

丸底フラスコに下記の物質：

- 1 . 8 8 1 g のアクリル酸エチル、

20

- 0 . 1 1 1 g の (O - エチルキサンチル) プロピオン酸エチル及び

- 9 . 0 m g の過酸化ラウロイル

を導入する。

温度を 8 0 に上昇させる。重合を 6 時間続け、その間に過酸化ラウロイルの添加を数回行なう。

- 2 時間後に 8 . 6 m g

- 4 時間後に 8 . 9 m g

冷却した後、高真空下に蒸発させることにより微量の残留アクリル酸エチルを除去し、重合体の少量を T H F 媒体で G P C により及びポリスチレン当量で分析するために採取する。

30

結果は次の通りである。

- 転化率：9 8 . 6 %

- $M_n = 2 , 6 0 0$

- P I = 1 . 9

次に、フラスコに次の物質：

- 2 . 7 4 6 7 g のアクリル酸 t - ブチル及び

- 8 . 5 m g の過酸化ラウロイル

を導入する。

温度を 8 0 に上昇させる。重合を 6 時間続け、その間に過酸化ラウロイルの添加を数回行なう。

40

- 2 時間後に 8 . 7 m g

- 4 時間後に 8 . 5 m g

高真空下に蒸発させることにより微量の残留アクリル酸 t - ブチルを除去し、得られた共重合体を T H F 媒体で G P C により及びポリスチレン当量で分析する。結果を表 1 2 に示す。

例 3 . 8 : p (t - B u A - b - V A) ブロック共重合体

丸底フラスコに下記の物質：

- 2 . 7 3 7 g のアクリル酸 t - ブチル、

- 0 . 1 1 1 g の (O - エチルキサンチル) プロピオン酸エチル及び

- 8 . 7 m g の過酸化ラウロイル

50

を導入する。

温度を 80 に上昇させる。重合を 6 時間続け、その間に過酸化ラウロイルの添加を数回
行なう。

- 2 時間後に 8 . 9 m g

- 4 時間後に 8 . 9 m g

冷却した後、高真空下に蒸発させることにより微量の残留アクリル酸 t - ブチルを除去し、
重合体の少量を T H F 媒体で G P C により及びポリスチレン当量で分析するために採取
する。

結果は次の通りである。

- 転化率 : 9 8 . 3 %

- $M_n = 2 , 5 0 0$

- P I = 2 . 4

次ぎに、フラスコに次の物質 :

- 1 . 8 5 1 g の酢酸ビニル及び

- 8 . 5 m g の過酸化ラウロイル

を導入する。

温度を 80 に上昇させる。重合を 6 時間続け、その間に過酸化ラウロイルの添加を数回
行なう。

- 2 時間後に 8 . 7 m g

- 4 時間後に 8 . 5 m g

高真空下に蒸発させることにより微量の残留酢酸ビニルを除去し、得られた共重合体を T
H F 媒体で G P C により及びポリスチレン当量で分析する。結果を表 1 2 に示す。

例 3 . 9 : p (t B u A - b - E t A) ブロック共重合体

丸底フラスコに下記の物質 :

- 2 . 7 3 7 g のアクリル酸 t - ブチル、

- 0 . 1 1 1 g の (O - エチルキサンチル) プロピオン酸エチル及び

- 8 . 4 m g の過酸化ラウロイル

を導入する。

温度を 80 に上昇させる。重合を 6 時間続け、その間に過酸化ラウロイルの添加を数回
行なう。

- 2 時間後に 9 . 0 m g

- 4 時間後に 8 . 7 m g

冷却した後、高真空下に蒸発させることにより微量の残留アクリル酸 t - ブチルを除去し、
重合体の少量を T H F 媒体で G P C により及びポリスチレン当量で分析するために採取
する。

結果は次の通りである。

- 転化率 : 9 8 . 1 %

- $M_n = 2 , 5 0 0$

- P I = 2 . 5

次ぎに、フラスコに次の物質 :

- 1 . 8 9 6 g のアクリル酸エチル及び

- 8 . 8 m g の過酸化ラウロイル

を導入する。

温度を 80 に上昇させる。重合を 6 時間続け、その間に過酸化ラウロイルの添加を数回
行なう。

- 2 時間後に 8 . 7 m g

- 4 時間後に 8 . 5 m g

高真空下に蒸発させることにより微量の残留アクリル酸エチルを除去し、得られた共重合
体を T H F 媒体で G P C により及びポリスチレン当量で分析する。結果を表 1 2 に示す。

例 3 . 1 0 : p (E t A - b - S t) ブロック共重合体

10

20

30

40

50

丸底フラスコに下記の物質：

- 1 . 8 8 1 g のアクリル酸エチル、
 - 0 . 1 1 1 g の - (O - エチルキサンチル) プロピオン酸エチル及び
 - 8 . 8 m g の過酸化ラウロイル
- を導入する。

温度を 8 0 に上昇させる。重合を 6 時間続け、その間に過酸化ラウロイルの添加を数回
行なう。

- 2 時間後に 9 . 0 m g
- 4 時間後に 8 . 5 m g

冷却した後、高真空下に蒸発させることにより微量の残留アクリル酸エチルを除去し、重
合体の少量を T H F 媒体で G P C により及びポリスチレン当量で分析するために採取する
。

結果は次の通りである。

- 転化率：9 7 . 5 %
- $M_n = 3 , 0 0 0$
- $P I = 1 . 8$

次ぎに、フラスコに次の物質：

- 2 . 2 3 1 g のスチレン及び
- 9 . 0 m g の過酸化ラウロイル

を導入する。

温度を 1 1 5 に上昇させる。重合を 6 時間続け、その間に過酸化ラウロイルの添加を数
回行なう。

- 2 時間後に 8 . 7 m g
- 4 時間後に 9 . 9 m g

高真空下に蒸発させることにより微量の残留スチレンを除去し、得られた共重合体を T H
F 媒体で G P C により及びポリスチレン当量で分析する。結果を表 1 2 に示す。

例 3 . 1 1 : p (t B u A - b - S t) ブロック共重合体

丸底フラスコに下記の物質：

- 2 . 7 3 7 g のアクリル酸 t - ブチル、
- 0 . 1 1 1 g の - (O - エチルキサンチル) プロピオン酸エチル及び
- 9 . 0 m g の過酸化ラウロイル

を導入する。

温度を 8 0 に上昇させる。重合を 6 時間続け、その間に過酸化ラウロイルの添加を数回
行なう。

- 2 時間後に 8 . 5 m g
- 4 時間後に 9 . 6 m g

冷却した後、高真空下に蒸発させることにより微量の残留アクリル酸 t - ブチルを除去し
、重合体の少量を T H F 媒体で G P C により及びポリスチレン当量で分析するために採取
する。

結果は次の通りである。

- 転化率：9 8 . 4 %
- $M_n = 2 , 8 0 0$
- $P I = 2 . 4$

次ぎに、フラスコに次の物質：

- 2 . 2 4 6 g のスチレン及び
- 8 . 4 m g の過酸化ラウロイル

を導入する。

温度を 1 1 5 に上昇させる。重合を 6 時間続け、その間に過酸化ラウロイルの添加を数
回行なう。

- 2 時間後に 9 . 2 m g

10

20

30

40

50

- 4 時間後に 9 . 2 m g

高真空下に蒸発させることにより微量の残留スチレンを除去し、得られた共重合体を T H F 媒体で G P C により及びポリスチレン当量で分析する。結果を表 1 2 に示す。

例 3 . 1 2 : p (E t A - b - t B u A - b - S t) ブロック共重合体

丸底フラスコに下記の物質 :

- 2 . 2 4 8 g のスチレン、
 - 例 3 . 7 で得た全共重合体及び
 - 8 . 3 m g の過酸化ラウロイル
- を導入する。

温度を 1 1 5 に上昇させる。重合を 6 時間続け、その間に過酸化ラウロイルの添加を数回行なう。

- 2 時間後に 9 . 0 m g

- 4 時間後に 8 . 5 m g

高真空下に蒸発させることにより微量の残留スチレンを除去し、得られた共重合体を T H F 媒体で G P C により及びポリスチレン当量で分析する。結果を表 1 2 に示す。

例 3 . 1 3 : p (S t - b - E t A) ブロック共重合体

丸底フラスコに下記の物質 :

- 2 . 2 2 4 g のスチレン、
- 0 . 1 1 1 g の (O - エチルキサンチル) プロピオン酸エチル及び
- 8 . 6 m g の過酸化ラウロイル

を導入する。

温度を 1 1 5 に上昇させる。重合を 6 時間続け、その間に過酸化ラウロイルの添加を数回行なう。

- 2 時間後に 8 . 7 m g

- 4 時間後に 8 . 3 m g

冷却した後、高真空下に蒸発させることにより微量の残留スチレンを除去し、重合体の少量を T H F 媒体で G P C により及びポリスチレン当量で分析するために採取する。

結果は次の通りである。

- 転化率 : 9 8 . 0 %

- $M_n = 3 , 5 0 0$

- $P I = 2 . 2$

次ぎに、フラスコに次の物質 :

- 2 m l のトルエン、
- 1 . 8 9 2 g のアクリル酸エチル及び
- 8 . 5 m g の過酸化ラウロイル

を導入する。

温度を 8 0 に上昇させる。重合を 6 時間続け、その間に過酸化ラウロイルの添加を数回行なう。

- 2 時間後に 9 . 4 m g

- 4 時間後に 9 . 2 m g

高真空下に蒸発させることにより微量の残留アクリル酸エチルを除去し、得られた共重合体を T H F 媒体で G P C により及びポリスチレン当量で分析する。結果を表 1 2 に示す。

例 3 . 1 4 : p (S t - b - t B u A) ブロック共重合体

丸底フラスコに下記の物質 :

- 2 . 2 2 4 g のスチレン、
- 0 . 1 1 1 g の (O - エチルキサンチル) プロピオン酸エチル及び
- 8 . 6 m g の過酸化ラウロイル

を導入する。

温度を 1 1 5 に上昇させる。重合を 6 時間続け、その間に過酸化ラウロイルの添加を数回行なう。

10

20

30

40

50

- 2 時間後に 8 . 7 m g
- 4 時間後に 9 . 5 m g

冷却した後、高真空下に蒸発させることにより微量の残留スチレンを除去し、重合体の少量を T H F 媒体で G P C により及びポリスチレン当量で分析するために採取する。

結果は次の通りである。

- 転化率：97 . 2 %
- $M_n = 3,400$
- $P I = 2.2$

次ぎに、フラスコに次の物質：

- 2 m l のトルエン、
- 2 . 747 g のアクリル酸 t - ブチル及び
- 9 . 3 m g の過酸化ラウロイル

を導入する。

温度を 80 に上昇させる。重合を 6 時間続け、その間に過酸化ラウロイルの添加を数回行なう。

- 2 時間後に 8 . 7 m g
- 4 時間後に 9 . 3 m g

高真空下に蒸発させることにより微量の残留アクリル酸 t - ブチルを除去し、得られた共重合体を T H F 媒体で G P C により及びポリスチレン当量で分析する。結果を表 12 に示す。

例 3 . 15 : p (t B u A - b - E t A - b - S t) ブロック共重合体

丸底フラスコに下記の物質：

- 2 m l のトルエン、
- 2 . 229 g のスチレン、
- 例 3 . 9 で得た全共重合体及び
- 9 . 1 m g の過酸化ラウロイル

を導入する。

温度を 120 に上昇させる。重合を 6 時間続け、その間に過酸化ラウロイルの添加を数回行なう。

- 2 時間後に 8 . 5 m g
- 4 時間後に 8 . 5 m g

高真空下に蒸発させることにより微量の残留スチレンを除去し、得られた共重合体を T H F 媒体で G P C により及びポリスチレン当量で分析する。結果を表 12 に示す。

例 3 . 16 : p B u A - b - P V A ブロック共重合体 (P V A = ポリビニルアルコール)

これらの共重合体は、それらの p (B u A - b - V A) 等価物を加水分解することによって得る。

一連の p (B u A - b - V A) 共重合体を製造する。共重合体の全ては次の一般的な操作方法に従って得る。

丸底フラスコに下記の物質：

- アクリル酸ブチル (B u A)、
- (O - エチルキサンチル) プロピオン酸エチル及び
- この第一工程に必要な過酸化ラウロイルの総量のほぼ 3 分の 1

を導入する。

温度を 80 に上昇させ、重合を 6 時間続け、その間に開始剤の添加を 2 及び 4 時間後に 2 回行なう。この添加のそれぞれは、第一工程の過酸化ラウロイルの総量のほぼ 3 分の 1 に相当する。

微量の残留アクリル酸ブチルを蒸発により除去し、重合体の少量を分析するために採取する。

次ぎに、フラスコに下記の物質：

- 酢酸ビニル及び

-この第二工程に必要な過酸化ラウロイルの総量のほぼ3分の1を添加する。

温度を再び80 に上昇させる。重合を6時間続け、開始剤の残部を第一ブロックの合成の場合と同じ方法で添加する。微量の残留酢酸ビニルを蒸発させた後にブロック共重合体を回収し、THF媒体でGPCにより及びポリスチレン当量で分析する。

共重合体のそれぞれについて使用した成分の量を、得られた結果と共に、表11に示す。

表 1 1

重合 1			ホモ重合体		重合 2		ブロック重合体	
BuA 量(g)	先駆物 質 量(g)	過酸化 物 量(mg)	M _n	P I	VA 量(g)	過酸化 物 量(mg)	M _n	P I
13.713	1.126	0.257	2,500	1.6	13.789	0.263	4,500	1.4
13.695	1.125	0.257	2,500	1.6	18.395	0.265	5,300	1.4
19.158	0.791	0.347	3,900	2.0	6.461	0.350	5,600	1.7
19.157	0.798	0.360	3,900	2.0	12.872	0.352	7,200	1.6
19.242	1.568	0.370	2,500	1.6	6.470	0.365	3,200	1.5
19.295	1.568	0.371	2,500	1.7	12.969	0.359	4,100	1.4
6.71	1.067	0.246	1,500	1.4	22.027	0.497	5,900	1.5

次に、得られたブロック重合体を加水分解する。それらを50%固形分でメタノール中で溶解し、次いで触媒量の水酸化ナトリウムを添加し、反応混合物を60 で1時間加熱する。

メタノールを蒸発させることによりp(BuA-b-PVA)を回収する。

例3.17: pAA-b-PVAブロック共重合体

この共重合体は、相当するp(tBuA-b-VA)共重合体を加水分解することによって得る。

丸底フラスコに下記の物質:

- 2.737gのアクリル酸t-ブチル、

- 0.111gの(O-エチルキサンチル)プロピオン酸エチル及び

- 8.5mgの過酸化ラウロイル

を導入する。

温度を80 に上昇させる。

重合を6時間続け、その間に過酸化ラウロイルの添加を数回行なう。

- 2 時間後に 9 . 5 m g

- 4 時間後に 9 . 8 m g

冷却した後、高真空下に蒸発させることにより微量の残留アクリル酸 t - ブチルを除去する。

重合体の少量を T H F 媒体で G P C により及びポリスチレン当量で分析するために採取する。

結果は次の通りである。

- 転化率 : 9 9 . 0 %

- $M_n = 4 , 3 0 0$

- P I = 1 . 7

10

次に、フラスコに次の物質 :

- 1 . 8 3 1 g の酢酸ビニル及び

- 8 . 6 m g の過酸化ラウロイル

を導入する。

温度を 8 0 に上昇させる。

重合を 6 時間続け、その間に過酸化ラウロイルの添加を数回行なう。

- 2 時間後に 9 . 2 m g

- 4 時間後に 9 . 2 m g

高真空下に蒸発させることにより微量の残留酢酸ビニルを除去し、得られた共重合体を T H F 媒体で G P C により及びポリスチレン当量で分析する。結果を表 1 2 に示す。

20

次に、得られた共重合体を下記の態様で加水分解する。

共重合体を水 / メタノール (1 0 m l / 4 m l) 混合物に導入する。3 滴の 9 5 % 硫酸を添加して 1 の pH を得る。温度を 7 0 に上昇させる。2 時間 1 5 分後に、8 m l のメタノールを添加し、5 時間後に新たに 3 滴の 9 5 % 硫酸を添加する。この第一工程を 2 4 時間続けて、ポリ (アクリル酸 t - ブチル) ブロックをポリアクリル酸に転化させることができる。

次に、温度を室温に戻し、溶媒 (水 + メタノール) を蒸発により除去する。得られた乾燥残留物を 3 0 m l のメタノールに再溶解し、触媒量の N a O H を添加する。温度を再び 7 0 に上昇させ、この温度に 2 4 時間保持する。

メタノールを蒸発させることにより得られたポリアクリル酸 / ポリビニルアルコール共重合体を回収する。

30

例 3 . 1 8 : p (B u A - b - E t A) ブロック共重合体

攪拌装置系を備え付けた反応器に下記の物質 :

- 6 0 g の酢酸イソプロピル、

- 9 0 g のアクリル酸ブチル、及び

- 6 . 9 g の (O - エチルキサンチル) プロピオン酸エチル

を導入する。

温度を 8 0 に上昇させる。0 . 1 8 g の A I B N を 5 g の酢酸イソプロピルに溶解してなる溶液を一度に添加する。

1 5 分後に、

40

- 1 8 0 g の酢酸イソプロピル、

- 2 7 4 g のアクリル酸ブチル、及び

- 0 . 5 g の A I B N

を含有する溶液を 2 時間にわたって連続的に供給する。

温度及び攪拌を第一単量体の添加が終了してから 1 時間 4 5 分にわたり保持する。

先駆物質重合体の少量を採取し、T H F 媒体で G P C により及びポリスチレン当量で分析する。

結果は次の通りである。

- $M_n = 7 , 0 0 0$

- P I = 1 . 9

50

次に、第二の連続供給を1時間にわたって実施する。それは

- 10 g の酢酸イソプロピル、
- 163 g のアクリル酸エチル、及び
- 0.32 g の A I B N

含有する溶液よりなる。

温度及び攪拌を第二単量体の添加が終了してからさらに1時間にわたり保持する。

溶媒及び微量の残留単量体を除去することにより最終共重合体を得、これを T H F 媒体で G P C により及びポリスチレン当量で分析する。結果を表 1 2 に示す。

例 3 . 1 9 : p (B u A - b - E t A) ブロック共重合体

攪拌装置系を備え付けた反応器に下記の物質：

- 45 g の酢酸イソプロピル、
- 75 g のアクリル酸ブチル、及び
- 6.9 g の - (O - エチルキサンチル) プロピオン酸エチル

を導入する。

温度を 80 に上昇させる。0.15 g の A I B N を 5 g の酢酸イソプロピルに溶解してなる溶液を一度に添加する。

20分後に、

- 117 g の酢酸イソプロピル、
- 175 g のアクリル酸ブチル、及び
- 0.35 g の A I B N

を含有する溶液を1時間30分にわたって連続的に供給する。

温度及び攪拌を第一単量体の添加が終了してから2時間10分にわたり保持する。

先駆物質重合体の少量を採取し、T H F 媒体で G P C により及びポリスチレン当量で分析する。

結果は次の通りである。

- $M_n = 5,200$
- $P I = 1.8$

次に、第二の連続供給を1時間40分にわたって実施する。それは

- 168 g の酢酸イソプロピル、
- 252 g のアクリル酸エチル、及び
- 0.5 g の A I B N

含有する溶液よりなる。

温度及び攪拌を第二単量体の添加が終了してからさらに20分間にわたり保持する。

溶媒及び微量の残留単量体を除去することにより最終共重合体を回収し、T H F 媒体で G P C により及びポリスチレン当量で分析する。結果を表 1 2 に示す。

例 3 . 1 ~ 3 . 1 9 の結果

10

20

30

表 1 2

例	単量体			M _n	P I	転化率
	M 1	M 2	M 3			
例 3. 1	MeA	St	-	4,650	1.6	
例 3. 2	St	MeA	-	4,300	1.7	
例 3. 3	St	MeA	-	4,200	1.8	
例 3. 4	St	MeA	St	6,200	2	
例 3. 5	MeA	St	-	3,750	1.8	
例 3. 6	EtA	VA	-	5,600	1.4	92.3%
例 3. 7	EtA	tBuA	-	6,800	1.7	97.8%
例 3. 8	tBuA	VA	-	6,900	1.5	83.8%
例 3. 9	tBuA	EtA	-	7,000	2.0	96.1%
例 3. 10	EtA	St	-	7,600	1.8	98.4%
例 3. 11	tBuA	St	-	8,100	2.9	95.9%
例 3. 12	EtA	tBuA	St	13,000	2.4	97.5%
例 3. 13	St	EtA	-	6,200	1.9	>99%
例 3. 14	St	tBuA	-	7,100	1.9	>99%
例 3. 15	tBuA	EtA	St	11,400	2.4	>99%
例 3. 17	tBuA	VA	-	7,400	1.4	88%
例 3. 18	BuA	EtA	-	8,700	2.2	95%
例 3. 19	BuA	EtA	-	10,000	2.0	80%

10

20

30

40

フロントページの続き

- (72)発明者 ビアダッティ, ティーボー
フランス国 エフ06650 オピオ, シュマン デュ ブワ ドピオ, 2
- (72)発明者 ザル, サミル
フランス国 エフ91190 ジフ スュル イヴェット, アンパス デ 4 ヴァント, 6
- (72)発明者 ミシュレ, ダニエル
フランス国 エフ34080 モンペリエ, リュ ミシェル トュール, 119, レズィダンス
パルク ダルコ

審査官 川上 智昭

- (56)参考文献 特開平04 - 063819 (JP, A)
特開平03 - 291265 (JP, A)
特開平04 - 088007 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F293/00
C08F 2/00 - 4/00