

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7435477号

(P7435477)

(45)発行日 令和6年2月21日(2024.2.21)

(24)登録日 令和6年2月13日(2024.2.13)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 F 8/34 (2006.01)

C 0 8 F 8/34

C 0 8 F 2/40 (2006.01)

C 0 8 F 2/40

請求項の数 11 (全33頁)

(21)出願番号	特願2020-567410(P2020-567410)	(73)特許権者	000003034 東亜合成株式会社 東京都港区西新橋一丁目14番1号
(86)(22)出願日	令和1年12月10日(2019.12.10)	(74)代理人	110000796 弁理士法人三枝国際特許事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2019/048360	(72)発明者	柴田 晃嗣 愛知県名古屋市港区昭和町8番地 東亜 合成株式会社内
(87)国際公開番号	WO2020/153024	(72)発明者	河合 道弘 愛知県名古屋市港区昭和町8番地 東亜 合成株式会社内
(87)国際公開日	令和2年7月30日(2020.7.30)	審査官	古妻 泰一
審査請求日	令和4年12月6日(2022.12.6)		
(31)優先権主張番号	特願2019-9986(P2019-9986)		
(32)優先日	平成31年1月24日(2019.1.24)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 末端官能基化ポリマーの製造方法、硬化性樹脂組成物の製造方法、及び硬化物の製造方法

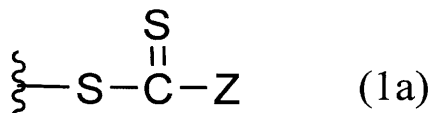
(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

2以上の末端が官能基化されたポリマーの製造方法であって、

(i) 2以上のチオカルボニルチオ基を有する重合制御剤を用いて、ビニル系単量体を重合させて、2以上のチオカルボニルチオ基を有する重合体(P1)を得る工程、ここで、前記2以上のチオカルボニルチオ基を有する重合制御剤が、分子内に2以上の式(1a)：

【化1】

(式中、Zは、-SR^Aで示される基であり、R^Aは、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいヘテロアリール基、又は置換基を有していてもよいアラールキル基を示す。)

で表される基を有するRAFT剤であり、

(ii) 工程(i)で得られた重合体(P1)に対して求核剤を反応させて、2以上のメルカプト基(-SH)を有する重合体(P2)を得る工程、及び

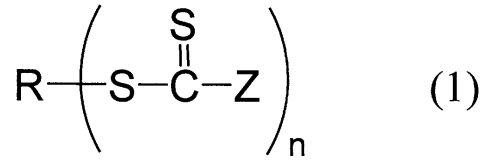
(iii) 工程(ii)で得られた重合体(P2)に対して、当該メルカプト基と反応性を有する化合物を反応させて、2以上の末端が官能基化された重合体(P3)を製造する工程を

有する、製造方法。

【請求項 2】

前記 R A F T 剤が、式 (1) :

【化 2】



(式中、Rは、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子からなる群より選択される1種以上のヘテロ原子を有していてもよいn個の有機基を示し、nは2以上の整数を示し、Zは前記に同じ。2以上のZは、同一又は異なってもよい。)

10

で表される化合物又はその塩である、請求項1に記載の製造方法。

【請求項 3】

前記Rが、-S-C(=S)-Zで示される基と結合する炭素原子を有するn個の有機基である、請求項2に記載の製造方法。

【請求項 4】

前記 R A F T 剤が、式 (1 A) ~ 式 (1 C) :

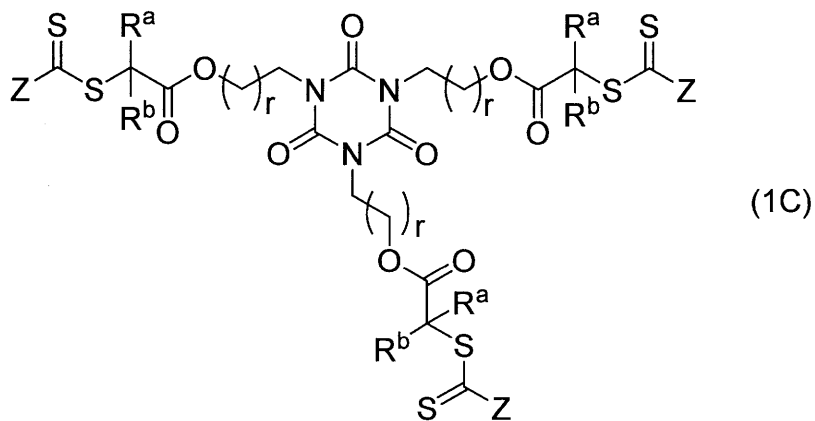
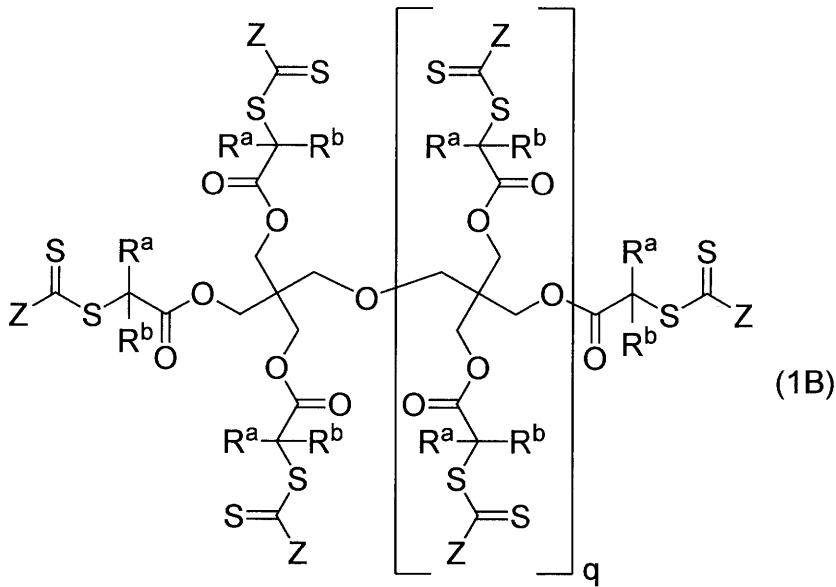
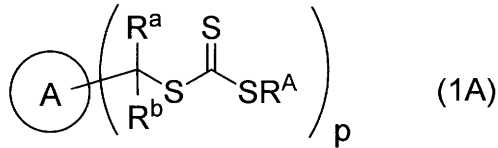
20

30

40

50

【化3】



(式中、環Aは、置換基を有していてもよい芳香環又は置換基を有していてもよいヘテロ芳香環を示し、 R^a 及び R^b は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、又はシアノ基を示し、 p は2以上の整数を示し、 q は0又は1を示し、 r は1以上の整数を示す。 R^A 及び Z は前記に同じ。2以上の R^A は、同一又は異なっていてもよく、2以上の Z は、同一又は異なっていてもよい。)

からなる群より選択される1種である、請求項1~3のいずれかに記載の製造方法。

【請求項5】

前記ビニル系単量体が、式(2)：

10

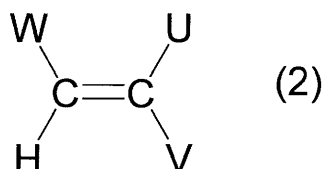
20

30

40

50

【化 4】



(式中、U及びWは、同一又は異なって、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}^1$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}^1$ 、 $-\text{C}(=\text{S})\text{R}^1$ 、 $-\text{C}(=\text{S})\text{OR}^1$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{SR}^1$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NHR}^1$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{R}^1)_2$ 、水素原子、ハロゲン原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を示す。或いは、U及びWが互いに結合して、隣接する $-\text{C}=\text{C}-$ と共に環を形成していてもよく、当該環は置換基を有していてもよい。

10

Vは、水素原子、 R^1 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}^1$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}^1$ 、 $-\text{C}(=\text{S})\text{R}^1$ 、 $-\text{C}(=\text{S})\text{OR}^1$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{SR}^1$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NHR}^1$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{R}^1)_2$ 、 $-\text{OR}^1$ 、 $-\text{SR}^1$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^1$ 、 $-\text{SC}(=\text{O})\text{R}^1$ 、又は $-\text{OC}(=\text{S})\text{R}^1$ を示す。

R^1 は、同一又は異なって、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいヘテロアリール基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいヘテロシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいヘテロアリールアルキル基、又は置換基を有していてもよいポリマー鎖を示す。)

20

で表される化合物又はその塩である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 6】

前記求核剤が、第 1 級アミン化合物及び第 2 級アミン化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 7】

前記メルカプト基と反応性を有する化合物が、(メタ)アクリロイル基含有化合物、エポキシ基含有化合物、イソシアネート基含有化合物、及びアルケニル基含有化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の製造方法。

30

【請求項 8】

前記メルカプト基と反応性を有する化合物が、架橋性官能基を有する、請求項 7 に記載の製造方法。

【請求項 9】

前記架橋性官能基が、水酸基、カルボキシル基、(メタ)アクリロイル基、エポキシ基、及び架橋性シリル基からなる群より選択される少なくとも 1 種である、請求項 8 に記載の製造方法。

【請求項 10】

硬化性樹脂組成物の製造方法であって、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の製造方法で得られた 2 以上の末端が官能基化されたポリマー、硬化触媒、及び必要に応じ硬化剤を混合する工程を含む、製造方法。

40

【請求項 11】

硬化物の製造方法であって、請求項 10 に記載の製造方法で得られた硬化性樹脂組成物を硬化する工程を含む、製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、末端官能基化ポリマーの製造方法、硬化性樹脂組成物の製造方法、及び硬化物の製造方法に関する。

【背景技術】

50

【0002】

工業用途に使用される硬化性樹脂としては、架橋性官能基を有するビニル系単量体のラジカル重合により得られた架橋性官能基を有するビニル系共重合体がよく知られている。こうしたビニル系共重合体は、硬化性樹脂組成物として用いられ、例えば、塗料、粘着剤、シーリング材、成形材料、ゴムシート等の硬化物の分野において広く使用されている。

【0003】

一般のラジカル重合により得られる、架橋性官能基を有するビニル系共重合体は、分子鎖中に架橋性官能基がランダムに導入されてしまう。このため、このビニル系共重合体を含む硬化性樹脂組成物から得られる硬化物は、架橋点間分子量が均一ではないため硬化物の物性が不十分なことがある。

10

【0004】

一方、いわゆる、テレケリックポリマーは、分子鎖の両末端に架橋性官能基を有する。このため、テレケリックポリマーを含む硬化性樹脂組成物から得られる硬化物は、架橋点間分子量が均一となるため、硬化物の物性に優れる。

【0005】

特許文献1には、リビングラジカル重合である原子移動ラジカル重合法（ATRP法）によって得られた、両末端に架橋性シリル基を有するテレケリックポリマーを含む硬化性樹脂組成物が開示されている。このテレケリックポリマーは分子量分布も狭く、その硬化物の引張特性は、一般のラジカル共重合体による硬化物に比較して優れていることが記載されている。

20

【0006】

ここで、リビングラジカル重合としては、ATRP法以外にも、可逆的付加-開裂連鎖移動重合法（RAFT法）、ニトロキシラジカル法（NMP法）、有機テルル化合物を用いる重合法（TERP法）等の各種重合方法が知られている。

【0007】

これらの中でも、最も広範囲なビニル単量体に適用でき、金属フリーである重合方法として、RAFT法が注目されており、RAFT法によるテレケリックポリマーの製造方法が開発されてきている。

【0008】

非特許文献1には、架橋性官能基を有する1官能型のトリチオカーボネート系RAFT剤を用いた、RAFT法によるテレケリックポリマーの製造方法が開示されている。

30

【0009】

また、非特許文献2には、1官能型のRAFT剤を用いて得られるRAFT重合体の末端のチオカルボニルチオ基に対して、求核剤、ラジカル発生剤等を作用させて末端構造を変換する方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【文献】特開平11-130931号公報

【非特許文献】

40

【0011】

【文献】Macromolecules 2005, 38, 9518-9525

【文献】Macromolecules 2007, 40, 4446-4455

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

しかしながら、非特許文献1に記載の方法では、予め所望の架橋性官能基を有する1官能型RAFT剤を製造する必要があるため汎用性に欠ける。また、本発明者らの検討によれば、当該RAFT剤を用いて得られるテレケリックポリマーを含む硬化性樹脂組成物の硬化物は、高温下の耐熱性が劣るといった問題があった。

50

【 0 0 1 3 】

一方、非特許文献 2 に記載の方法では、非特許文献 1 に記載のような予め所望の架橋性官能基を有する 1 官能型 R A F T 剤を製造することなく、R A F T 重合体の末端のチオカルボニルチオ基に対して求核剤を反応させることで、メルカプト基 (- S H) へ変換することができる。しかし、片末端にメルカプト基を有するポリマーの製造に限定され、そもそも 2 以上の末端が官能基化されたポリマー (例えば、テレケリックポリマーを等) 得ることができない点が問題であった。

【 0 0 1 4 】

上記の問題点に鑑み、本発明は、R A F T 法を用いた新たな 2 以上の末端が官能基化されたポリマー (テレケリックポリマーを含む) を製造する方法を提供することを課題とする。本発明は、また、当該製造方法で得られた末端官能基化ポリマーを含む硬化性樹脂組成物の製造方法、さらに当該硬化性樹脂組成物を硬化させて硬化物を製造する方法をも提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 5 】

本発明者は、上記の課題を解決するために鋭意検討を行ったところ、2 官能型の R A F T 剤を使用して R A F T 重合し、両末端にチオカルボニルチオ基 (- C (= S) - S -) を有する重合体を合成した後、特定の末端変換反応を行うことで、R A F T 剤の構造に依存すること無く、両末端に所望の架橋性官能基を有するテレケリックポリマーを製造できることを見いだした。

また、3 官能以上の R A F T 剤を原料に用い同様に処理することにより、3 以上の末端に架橋性官能基を有するポリマーをも製造できることを見いだした。

さらに、上記で得られた 2 以上の末端が官能基化されたポリマーを含む硬化性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物が、高温下での耐熱性に優れることを見いだした。

かかる知見に基づいて、さらに検討を加えることにより本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 6 】

即ち、本発明は、下記に示す末端官能基化ポリマーの製造方法、硬化性樹脂組成物の製造方法、硬化物の製造方法等を提供する。

[1] 2 以上の末端が官能基化されたポリマーの製造方法であって、

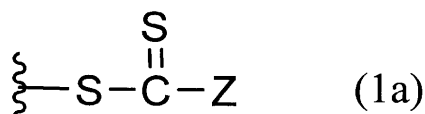
(i) 2 以上のチオカルボニルチオ基を有する重合制御剤 (特に、R A F T 剤) を用いて、ビニル系単量体を重合させて、2 以上のチオカルボニルチオ基を有する重合体 (P 1) を得る工程、

(ii) 工程 (i) で得られた重合体 (P 1) に対して求核剤を反応させて、2 以上のメルカプト基 (- S H) を有する重合体 (P 2) を得る工程、及び

(iii) 工程 (ii) で得られた重合体 (P 2) に対して、当該メルカプト基と反応性を有する化合物を反応させて、2 以上の末端が官能基化された重合体 (P 3) を製造する工程を有する、製造方法。

[2] 前記 2 以上のチオカルボニルチオ基を有する重合制御剤が、分子内に 2 以上の式 (1 a) :

【化 1】



(式中、Z は、- R^A、- S R^A、- O R^A、又は - N R^A R^B で示される基であり、R^A 及び R^B は、同一又は異なって、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいヘテロアリール基、又は置換基を有していてもよいアラールキル基を示す。Z が - N R^A R^B で示される基のとき、R^A 及び R^B は互いに結合して隣接する窒素原子と共に環を形成していてもよく、当該環は置換基を有していてもよい。)

10

20

30

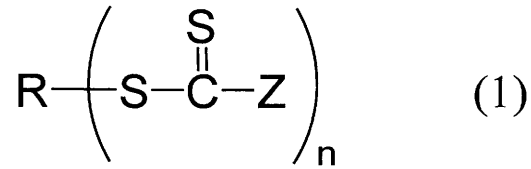
40

50

で表される基を有する R A F T 剤である、前記 [1] に記載の製造方法。

[3] 前記 R A F T 剤が、式 (1) :

【化 2】



(式中、R は、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子からなる群より選択される 1 種以上のヘテロ原子を有していてもよい n 価の有機基を示し、n は 2 以上の整数を示し、Z は前記に同じ。2 以上の Z は、同一又は異なってもよい。)

10

で表される化合物又はその塩である、前記 [2] に記載の製造方法。

[4] 前記 R が、- S - C (= S) - Z で示される基と結合する炭素原子を有する n 価の有機基である、前記 [3] に記載の製造方法。

[5] 前記 R A F T 剤が、式 (1 A) ~ 式 (1 C) :

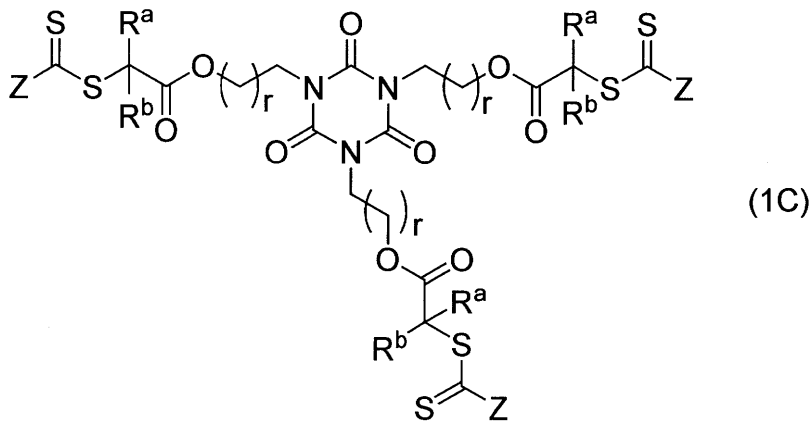
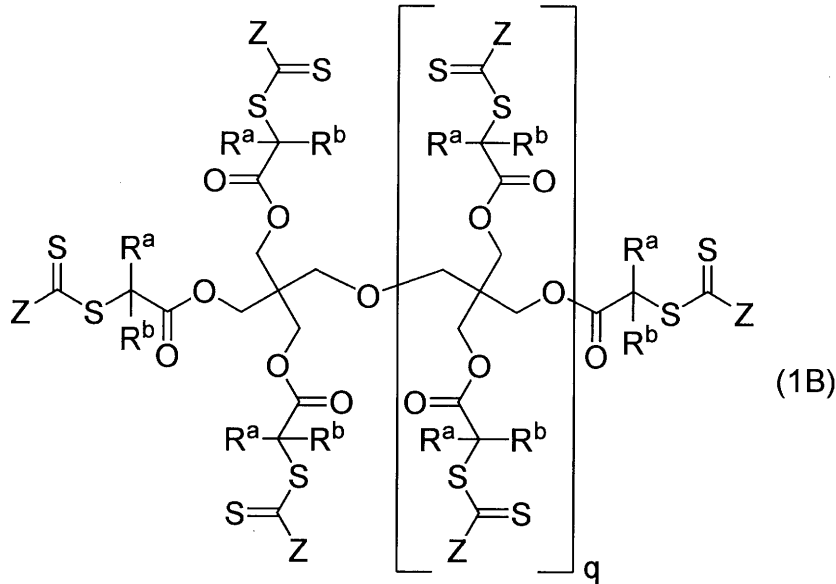
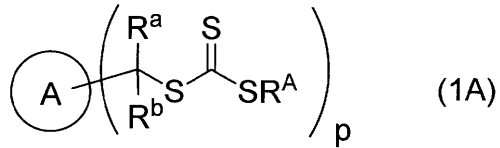
20

30

40

50

【化 3】



(式中、環 A は、置換基を有していてもよい芳香環又は置換基を有していてもよいヘテロ芳香環を示し、 R^a 及び R^b は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、又はシアノ基を示し、 p は 2 以上の整数を示し、 q は 0 又は 1 を示し、 r は 1 以上の整数を示す。 R^A 及び Z は前記に同じ。2 以上の R^A は、同一又は異なっていてもよく、2 以上の Z は、同一又は異なっていてもよい。)

からなる群より選択される 1 種である、前記 [2] ~ [4] のいずれかに記載の製造方法。

[6] 前記ビニル系単量体が、式 (2) :

10

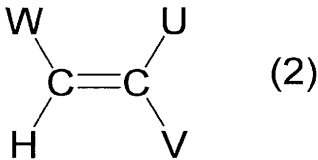
20

30

40

50

【化 4】



(式中、U及びWは、同一又は異なって、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}^1$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}^1$ 、 $-\text{C}(=\text{S})\text{R}^1$ 、 $-\text{C}(=\text{S})\text{OR}^1$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{SR}^1$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NHR}^1$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{R}^1)_2$ 、水素原子、ハロゲン原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を示す。或いは、U及びWが互いに結合して、隣接する $-\text{C}=\text{C}-$ と共に環を形成していてもよく、当該環は置換基を有していてもよい。

10

Vは、水素原子、 R^1 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}^1$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}^1$ 、 $-\text{C}(=\text{S})\text{R}^1$ 、 $-\text{C}(=\text{S})\text{OR}^1$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{SR}^1$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NHR}^1$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{R}^1)_2$ 、 $-\text{OR}^1$ 、 $-\text{SR}^1$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^1$ 、 $-\text{SC}(=\text{O})\text{R}^1$ 、又は $-\text{OC}(=\text{S})\text{R}^1$ を示す。

R^1 は、同一又は異なって、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいヘテロアリール基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいヘテロシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいヘテロアリールアルキル基、又は置換基を有していてもよいポリマー鎖を示す。))

20

で表される化合物又はその塩である、前記[1]～[5]のいずれかに記載の製造方法。

[7]前記求核剤が、第1級アミン化合物及び第2級アミン化合物からなる群より選択される少なくとも1種である、前記[1]～[6]のいずれかに記載の製造方法。

[8]前記メルカプト基と反応性を有する化合物が、(メタ)アクリロイル基含有化合物、エポキシ基含有化合物、イソシアネート基含有化合物、及びアルケニル基含有化合物からなる群より選択される少なくとも1種である、前記[1]～[7]のいずれかに記載の製造方法。

[9]前記メルカプト基と反応性を有する化合物が、架橋性官能基を有する、前記[8]に記載の製造方法。

30

[10]前記架橋性官能基が、水酸基、カルボキシル基、(メタ)アクリロイル基、エポキシ基、及び架橋性シリル基からなる群より選択される少なくとも1種である、前記[9]に記載の製造方法。

[11]硬化性樹脂組成物の製造方法であって、前記[1]～[10]のいずれかに記載の製造方法で得られた2以上の末端が官能基化されたポリマー、硬化触媒、及び必要に応じ硬化剤を混合する工程を含む、製造方法。

[12]硬化物の製造方法であって、前記[11]に記載の製造方法で得られた硬化性樹脂組成物を硬化する工程を含む、製造方法。

【発明の効果】

【0017】

40

本発明の製造方法によれば、多官能型のRAFT剤(2以上のチオカルボニルチオ基を有するRAFT剤)を使用してRAFT重合することにより、複数の末端にチオカルボニルチオ基を有する重合体を合成した後、特定の末端変換反応を行うことで、所望の、複数の末端が架橋性官能基等で官能基化されたポリマーを製造することができる。この製造方法によれば、原料のRAFT剤の構造に依存することなく、2以上の末端が官能基化されたポリマーを製造することができる。また、当該官能基化ポリマーを硬化させることにより、高温下での耐熱性に優れた硬化物が得られる。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明を詳細に説明する。

50

【 0 0 1 9 】

1. 末端が官能基化されたポリマー（P3）の製造方法

本発明の2以上の末端が官能基化されたポリマーの製造方法は、

(i) 2以上のチオカルボニルチオ基を有する重合制御剤（特に、RAFT剤）を用いて、ビニル系単量体を重合させて、2以上のチオカルボニルチオ基を有する重合体（P1）を得る工程、

(ii) 工程(i)で得られた重合体（P1）に対して求核剤を反応させて、2以上のメルカプト基（-SH）を有する重合体（P2）を得る工程、及び

(iii) 工程(ii)で得られた重合体（P2）に対して、当該メルカプト基と反応性を有する化合物を反応させて、2以上の末端が官能基化された重合体（P3）を製造する工程を有することを特徴とする。以下、工程(i)～(iii)について説明する。

10

【 0 0 2 0 】

工程(i)：

工程(i)では、重合開始剤の存在下、2以上のチオカルボニルチオ基を有する重合制御剤を用いてビニル系単量体を重合（リビングラジカル重合）させて、2以上のチオカルボニルチオ基を有する重合体（P1）を得る。本反応は、溶媒の存在下又は非存在下に実施することができる。

【 0 0 2 1 】

溶媒を用いる場合、重合反応に通常用いられる公知の溶媒を使用することができる。例えば、ニトリル系溶媒、芳香族炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、オルトエステル系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アルコール及び水等が挙げられる。

20

ニトリル系溶媒の具体例としては、アセトニトリル、イソブチロニトリル及びベンゾニトリル等が挙げられる。

芳香族炭化水素系溶媒の具体例としては、ベンゼン、トルエン及びキシレン等が挙げられる。

エーテル系溶媒の具体例としては、アニソール、ジブチルエーテル及びテトラヒドロフラン等が挙げられる。

ケトン系溶媒の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン及びシクロヘキサノン等が挙げられる。

30

エステル系溶媒の具体例としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル及び酢酸ブチル等が挙げられる。

オルトエステル系溶媒の具体例としては、オルト蟻酸トリメチル、オルト蟻酸トリエチル、オルト蟻酸トリ（n-プロピル）、オルト蟻酸トリ（イソプロピル）、オルト酢酸トリメチル、オルト酢酸トリエチル、オルトプロピオン酸トリエチル、オルトn-酪酸トリメチル、及びオルトイソ酪酸トリメチル等が挙げられる。

溶媒は、1種を又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

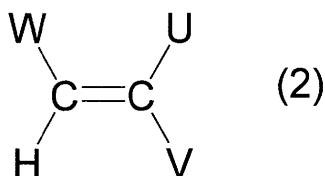
本反応は溶媒を使用せず、塊状重合等の態様で行ってもよい。

【 0 0 2 2 】

重合に用いるビニル系単量体としては、リビングラジカル重合（特に、RAFT重合）可能なものであれば特に限定はなく、例えば、式(2)で表される化合物又はその塩が挙げられる。ビニル系単量体（特に、式(2)で表される化合物又はその塩）は、1種又は2種以上の単量体を含んでいてもよい。

40

【化5】



50

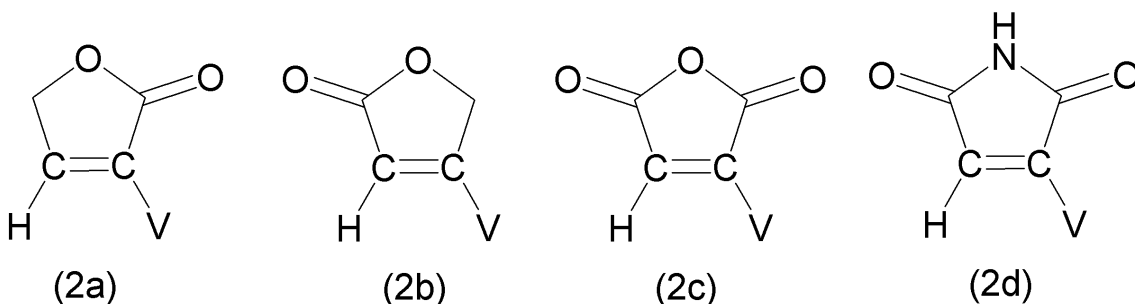
【0023】

上記の式(2)において、U及びWは、同一又は異なって、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}^1$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}^1$ 、 $-\text{C}(=\text{S})\text{R}^1$ 、 $-\text{C}(=\text{S})\text{OR}^1$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{SR}^1$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NHR}^1$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{R}^1)_2$ 、水素原子、ハロゲン原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を示す。或いは、U及びWが互いに結合して、隣接する $-\text{C}=\text{C}-$ と共に環を形成していてもよく、当該環は置換基を有していてもよい。

【0024】

U及びWが互いに結合して、隣接する $-\text{C}=\text{C}-$ と共に環を形成する場合、当該環としては、環状エステル(ラクトン環)、環状酸無水物、環状イミド等が挙げられる。当該環を有する式(2)で表される化合物としては、例えば、下記の化合物又はその塩が挙げられる。当該環は置換基を有していてもよい。

【化6】



(式中、記号は前記に同じ。)

当該環が有していてもよい置換基としては、水酸基、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}^1$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}^1$ 、 $-\text{C}(=\text{S})\text{R}^1$ 、 $-\text{CS}(=\text{O})\text{R}^1$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{SR}^1$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NHR}^1$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^1_2$ 、 $-\text{OR}^1$ 、 $-\text{SR}^1$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^1$ 、 $-\text{SC}(=\text{O})\text{R}^1$ 、 $-\text{OC}(=\text{S})\text{R}^1$ 等が挙げられる。

【0025】

Vは、水素原子、 R^1 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}^1$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}^1$ 、 $-\text{C}(=\text{S})\text{R}^1$ 、 $-\text{C}(=\text{S})\text{OR}^1$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{SR}^1$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NHR}^1$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{R}^1)_2$ 、 $-\text{OR}^1$ 、 $-\text{SR}^1$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^1$ 、 $-\text{SC}(=\text{O})\text{R}^1$ 、又は $-\text{OC}(=\text{S})\text{R}^1$ を示す。

【0026】

R^1 は、同一又は異なって、置換基を有していてもよいアルキル基(特に、 $\text{C}1\sim\text{C}20$ アルキル基)、置換基を有していてもよいアルケニル基(特に、 $\text{C}2\sim\text{C}20$ アルケニル基)、置換基を有していてもよいアルキニル基(特に、 $\text{C}2\sim\text{C}20$ アルキニル基)、置換基を有していてもよいアリール基(特に、 $\text{C}6\sim\text{C}10$ アリール基)、置換基を有していてもよいヘテロアリール基(特に、 $\text{C}3\sim\text{C}18$ ヘテロアリール基)、置換基を有していてもよいシクロアルキル基(特に、 $\text{C}3\sim\text{C}18$ シクロアルキル基)、置換基を有していてもよいヘテロシクロアルキル基(特に、 $\text{C}2\sim\text{C}18$ ヘテロシクロアルキル基)、置換基を有していてもよいアラルキル基(特に、 $\text{C}7\sim\text{C}22$ アラルキル基)、置換基を有していてもよいヘテロアリールアルキル基(特に、 $\text{C}4\sim\text{C}22$ ヘテロアリールアルキル基)、又は置換基を有していてもよいポリマー鎖(例えば、ポリアルキレンオキシド、ポリアリーレンエーテル等)を示す。

【0027】

R^1 の一態様として、置換基を有していてもよい $\text{C}1\sim\text{C}6$ アルキル基、置換基を有していてもよい $\text{C}6\sim\text{C}20$ アルキル基等が挙げられる。

【0028】

上記 R^1 が有していてもよい置換基としては、例えば、エポキシ基、水酸基、アルキル基($\text{C}1\sim\text{C}6$ アルキル基等)、アリール基(フェニル基、トルイル基等)、アルコキシ

10

20

30

40

50

基（C 1 ~ C 6 アルコキシ基等）、ホルミル基、アルキルカルボニル基（（C 1 ~ C 6 アルキル）カルボニル基等）、アリールカルボニル基（ベンゾイル基等）、カルボキシ基、スルホン酸基、アルコキシカルボニル基（（C 1 ~ C 6 アルコキシ）カルボニル基等）、アリールオキシカルボニル基（フェノキシカルボニル基等）、イソシアナート基、シアノ基、架橋性シリル基、ハロゲン原子、アミノ基等が挙げられる。

【0029】

架橋性シリル基としては、例えば、トリアルコキシシリル基（トリC 1 ~ C 6 アルコキシシリル基等）、アルキル（ジアルコキシ）シリル基（C 1 ~ C 6 アルキル（ジC 1 ~ C 6 アルコキシ）シリル基等）、ジアルキル（アルコキシ）シリル基（ジC 1 ~ C 6 アルキル（C 1 ~ C 6 アルコキシ）シリル基等）等が挙げられる。

10

【0030】

式（2）で表される化合物又はその塩としては、例えば、無水マレイン酸、N - アルキルマレイミド、N - アリールマレイミド、ジアルキルフマル酸塩、（メタ）アクリル酸エステル（当該エステルには架橋性シリル基を有してもよい）、（メタ）アクリル酸又はその塩、スチレン、（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロニトリル、これらモノマーの混合物が挙げられる。

【0031】

式（2）で表される化合物又はその塩の具体例としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2 - エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリロニトリル、アルファ - メチルスチレン、スチレン、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸2 - ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸N, N - ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸N, N - ジエチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸トリエチレングリコール、イタコン酸無水物、イタコン酸、（メタ）アクリルアミド、N - メチル（メタ）アクリルアミド、N, N - ジメチル（メタ）アクリルアミド、N - tert - ブチル（メタ）アクリルアミド、N - n - ブチル（メタ）アクリルアミド、N - （ヒドロキシメチル）（メタ）アクリルアミド、N - （2 - ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミド、N - tert - ブチル（メタ）アクリルアミド、N - n - ブチル（メタ）アクリルアミド、N - （ヒドロキシメチル）（メタ）アクリルアミド、N - （2 - ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミド、安息香酸ビニル、ジエチルアミノスチレン、アルファ - メチル安息香酸ビニル、ジエチルアミノアルファ - メチルスチレン、p - ビニルベンゼンスルホン酸、p - ビニルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、（メタ）アクリル酸トリメトキシシリルプロピル、（メタ）アクリル酸トリエトキシシリルプロピル、（メタ）アクリル酸トリエトキシシリルプロピル、（メタ）アクリル酸ジメトキシメチルシリルプロピル、（メタ）アクリル酸ジエトキシメチルシリルプロピル、（メタ）アクリル酸ジイソプロポキシメチルシリルプロピル、（メタ）アクリル酸ジブトキシメチルシリルプロピル、酢酸ビニル、酪酸ブチル、安息香酸ビニル、塩化ビニル、フッ化ビニル、臭化ビニル、無水マレイン酸、N - フェニルマレイミド、N - ブチルマレイミド、N - ビニルピロリドン、N - ビニルカルバゾール等が挙げられる。なお、各化合物に含まれる基が異性体を含む場合、当該基はあらゆる異性体を含むものとして解釈される。

20

30

40

【0032】

式（2）で表される化合物として好ましくは、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸テトラデシル等の（メタ）アクリル酸C 1 ~ C 20 アルキル；（メタ）アクリル酸トリメトキシシリルプロピル、（メタ）アクリル酸トリエトキシシリルプロピル、（メタ）アクリル酸トリエトキシシリルプロピル、（メタ）アクリル酸トリブトキシシリルプロピル等の（メタ）アクリル酸トリアルコキシシリルプロピル；（メタ）アクリル酸ジメトキシメチルシリルプロピル、（メタ）アクリル酸ジエトキシメチルシリルプロピル、（

50

メタ) アクリル酸ジイソプロポキシメチルシリルプロピル、(メタ) アクリル酸ジブトキシメチルシリルプロピル等の(メタ) アクリル酸ジ(C 1 から C 3 アルコキシ)メチルシリルプロピル等が挙げられる。

【0033】

式(2)で表される化合物の塩としては、本発明の反応に悪影響を与えない限り特に限定はない。例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属との塩；マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属との塩；アンモニア、モノアルキルアミン、ジアルキルアミン、トリアルキルアミン等のアミンとの塩；テトラブチルアンモニウム等のテトラアルキルアンモニウムとの塩等が挙げられる。

【0034】

本発明で用いられるビニル系単量体には、上記式(2)で表される化合物又はその塩、及び必要に応じその他の単量体を含んでいてもよい。

【0035】

重合開始剤としては、通常、RAFT重合に用いられるフリーラジカルが生成するものであれば特に限定はない。例えば、熱重合開始剤(過酸化物、過オキシエステル、アゾ化合物等)；光重合開始剤；酸化還元重合開始剤等が挙げられる。また、電子線、X線、ガンマ線等の高エネルギー放射線等を用いたフリーラジカル生成手段を用いてもよい。

【0036】

熱重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-シアノブタン)、ジメチル2, 2'-アゾビス(イソブチレート)、4, 4'-アゾビス(4-シアノバレリアン酸)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)(ACHN)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)(ABN-E)、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-bis(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-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド](AMHP)、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)(ACPA)、2, 2'-アゾビス(5-ヒドロキシ-2メチルペンタンニトリル)(AHPN)、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン)ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン)、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-bis(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-bis(ヒドロキシメチル)-2-エチル]プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス(イソブチルアミド)二水和物、2, 2'-アゾビス(2, 2, 4-トリメチルペンタン)、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-アミルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシピバレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジシクロヘキシルパーオキシジカーボネート、ジクミルパーオキシサイド、ジベンゾイルパーオキシサイド(BPO)、ジラウロリルパーオキシサイド(LPO)、カリウムパーオキシジスルフェート、アンモニウムパーオキシジスルフェート、tert-ブチル2-エチルヘキサンパーオキシエート、ジ-t-ブチル次亜硝酸塩、ジクミル次亜硝酸塩等が挙げられる。このうちの1種、又は2種以上の組合せを選択することができる。

【0037】

光重合開始剤としては、例えば、ベンゼン誘導体、ベンゾフェノン、アシルホスフィンオキシド、及び、光酸化還元システムが選択される。

【0038】

酸化還元重合開始剤としては、例えば、以下の酸化体(カリウム、パーオキシジスルフェート、過酸化水素、t-ブチルヒドロパーオキシド等)及び還元体(鉄(II)、チタン(III)、チオ硫酸カリウム、亜硫酸水素カリウム等)の組合せが挙げられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 9 】

その他好適な重合開始剤及び方法は、公知のものを採用することができる。

【 0 0 4 0 】

親水性溶媒に溶解し易い重合開始剤としては、例えば、4, 4 - アゾビス (シアノバレリアン酸)、2, 2' - アゾビス { 2 - メチル - N - [1, 1 - b i s (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 - (2 - ヒドロキシエチル) プロピオンアミド]、2, 2' - アゾビス (N, N' - ジメチレンイソブチルアミジン)、2, 2' - アゾビス (N, N' - ジメチレンイソブチルアミジン) ジヒドロクロリド、2, 2' - アゾビス (2 - アミジノプロパン) ジヒドロクロリド、2, 2' - アゾビス { 2 - メチル - N - [1, 1 - b i s (ヒドロキシメチル) - 2 - エチル] プロピオンアミド }、2, 2' - アゾビス [2 - メチル - N - (2 - ヒドロキシエチル) プロピオンアミド]、2, 2' - アゾビス (イソブチルアミド) 二水和物、及び、これらの誘導体が挙げられるが、これに限られるものではない。

10

【 0 0 4 1 】

疎水性溶媒に溶解し易い重合開始剤としては、アゾ化合物があり、例えば公知の物質 2, 2' - アゾビスイソブチロニトリルが挙げられる。

その他の好適な開始剤化合物としては、アセチルパーオキシド、過酸化ベンゾイル等のアシルパーオキシド、t - ブチル - クミルパーオキシド等のアルキルパーオキシドが挙げられる。t - ブチルヒドロパーオキシド、クミルヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシドも使用することができる。

20

【 0 0 4 2 】

重合開始剤の使用量は、ビニル系単量体の種類及び量等の諸条件に応じて適宜設定することができ特に制限されない。例えば、分子量分布がより小さい重合体を得る点から、上記 2 以上のチオカルボニルチオ基を有する重合制御剤 (特に、R A F T 剤) 1 モルに対する上記ラジカル重合開始剤の使用量を 0.5 モル以下とすることが好ましく、0.2 モル以下とすることがより好ましい。また、重合反応を安定的に行う観点から、上記重合制御剤 1 モルに対するラジカル重合開始剤の使用量を、0.001 モル以上とすることが好ましく、0.005 モル以上とすることがより好ましい。よって、上記重合制御剤 1 モルに対するラジカル重合開始剤の使用量は、0.001 モル以上 0.5 モル以下の範囲が好ましく、0.005 モル以上 0.2 モル以下の範囲がより好ましい。

30

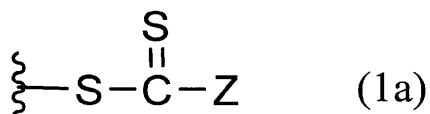
【 0 0 4 3 】

R A F T 法による重合反応の際の反応温度は、好ましくは 30 以上 120 以下であり、より好ましくは 40 以上 110 以下であり、さらに好ましくは 50 以上 100 以下である。反応温度が 30 以上であれば、重合反応を円滑に進めることができる。一方、反応温度が 120 以下であれば、副反応が抑制できるとともに、使用できる開始剤や溶媒に関する制限が緩和される。

【 0 0 4 4 】

2 以上のチオカルボニルチオ基を有する重合制御剤としては、例えば、分子内に 2 以上の式 (1 a) :

【 化 7 】



40

(式中、Z は、- R^A、- S R^A、- O R^A、又は - N R^A R^B で示される基であり、R^A 及び R^B は、同一又は異なって、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいヘテロアリール基、又は置換基を有していてもよいアラールキル基を示す。Z が - N R^A R^B で示される基のとき、R^A 及び R^B は互いに結合して隣接する窒素原子と共に環を形成していてもよく、当該環は置換基を有していてもよい。)

50

で表される基を有する R A F T 剤が挙げられる。

【 0 0 4 5 】

R^A 及び R^B で示される「置換基を有していてもよいアルキル基」の「アルキル基」としては、直鎖又は分岐の C 1 ~ C 2 0 (さらに C 1 ~ C 1 5、よりさらに C 1 ~ C 1 0、特に C 1 ~ C 6) のアルキル基が挙げられる。当該アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、tert - ブチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ラウリル基、ステアリル基等が挙げられる。「アルキル基」が置換基を有する場合、当該置換基としては、例えば、エポキシ基、水酸基、アルコキシ基、アシル基、アシルオキシ基、ホルミル基、アルキルカルボニル基、カルボキシル基、スルホン酸基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、イソシアナート基、シアノ基、シリル基、ハロゲン原子、アミノ基等が挙げられる。「アルキル基」はこれらの置換基から選択される 1 個以上の置換基を有していてもよい。

10

【 0 0 4 6 】

R^A 及び R^B で示される「置換基を有していてもよいアリール基」の「アリール基」としては、芳香族炭化水素から水素原子 1 個を除いた 1 価の基を意味し、例えば、単環又は 2 以上の環が縮環した C 6 ~ C 2 0 のアリール基が挙げられる。当該アリール基としては、例えば、フェニル基、1 - ナフチル基、2 - ナフチル基、1 - アントラセニル基等が挙げられる。「アリール基」が置換基を有する場合、当該置換基としては、例えば、エポキシ基、水酸基、アルコキシ基、アシル基、アシルオキシ基、ホルミル基、アルキルカルボニル基、カルボキシル基、スルホン酸基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、イソシアナート基、シアノ基、シリル基、ハロゲン原子、アミノ基等が挙げられる。「アリール基」はこれらの置換基から選択される 1 個以上の置換基を有していてもよい。

20

【 0 0 4 7 】

R^A 及び R^B で示される「置換基を有していてもよいヘテロアリール基」の「ヘテロアリール基」としては、ヘテロ芳香族炭化水素から水素原子 1 個を除いた 1 価の基を意味し、例えば、単環又は 2 以上の環が縮環した C 5 ~ C 2 0 のヘテロアリール基が挙げられる。当該ヘテロアリール基としては、例えば、ピリジル基、キノリル基、イソキノリル基、ピリミジニル基等が挙げられる。「ヘテロアリール基」が置換基を有する場合、当該置換基としては、例えば、エポキシ基、水酸基、アルコキシ基、アシル基、アシルオキシ基、ホルミル基、アルキルカルボニル基、カルボキシル基、スルホン酸基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、イソシアナート基、シアノ基、シリル基、ハロゲン原子、アミノ基等が挙げられる。「ヘテロアリール基」は、これらの置換基から選択される 1 個以上の置換基を有していてもよい。

30

【 0 0 4 8 】

R^A 及び R^B で示される「置換基を有していてもよいアラルキル基」の「アラルキル基」としては、上記「アルキル基」上の 1 以上の水素原子が上記「アリール基」で置換された基を意味する。「アラルキル基」が置換基を有する場合、当該置換基としては、上記「アルキル基」及び「アリール基」の置換基として列挙したものが挙げられる。

40

【 0 0 4 9 】

Z が - N R^A R^B で示される基のとき、R^A 及び R^B は互いに結合して隣接する窒素原子と共に形成する環としては、当該環を構成する窒素原子が中性及びカチオン性である環を含み、例えば、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、ピロリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、オキサゾール環、チアゾール環、モルホリン環、チアジン環、トリアゾール環等が挙げられる。当該環が置換基を有する場合、当該置換基としては、例えば、アルキル基 (C 1 ~ C 6 アルキル基等)、オキソ基 (= O)、エポキシ基、水酸基、アルコキシ基、アシル基、アシルオキシ基、ホルミル基、アルキルカルボニル基、カルボキシル基、スルホン酸基、アルコキシカルボニル基

50

、アリールオキシカルボニル基、イソシアナート基、シアノ基、シリル基、ハロゲン原子、アミノ基等が挙げられる。当該環は、これらの置換基から選択される1個以上の置換基を有していてもよい。

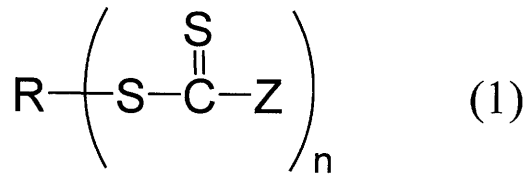
【0050】

Zは、 $-SR^A$ で示される基であることが好ましい。

【0051】

上記分子内に2以上の式(1a)で表される基を有するRAFT剤の具体例として、式(1)：

【化8】



10

(式中、Rは、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子からなる群より選択される1種以上のヘテロ原子を有していてもよいn個の有機基を示し、nは2以上の整数を示し、Zは前記に同じ。2以上のZは、同一又は異なってもよい。)

で表される化合物又はその塩が挙げられる。

【0052】

Rで示される上記n個の有機基は、 $-S-C(=S)-Z$ で示される基(式(1a)で表される基)と結合する炭素原子を有しており、当該炭素原子は、ビニル系単量体とのリビングラジカル重合(特に、RAFT重合)反応の基点となりうる。当該炭素原子は、RAFT重合の反応性等の観点から、Rに含まれる sp^2 混成軌道炭素又は sp 混成軌道炭素と結合していることが好ましい。当該 sp^2 混成軌道炭素又は sp 混成軌道炭素としては、例えば、芳香環上の炭素原子、ヘテロ芳香環上の炭素原子、カルボニル基($C=O$)の炭素原子、シアノ基の炭素原子等が挙げられる。

20

【0053】

式(1)で表されるRAFT剤は、公知の方法、例えば、Macromolecules 2003, 36, 2273-2283、Macromolecules 2005, 38, 9518-9525、Macromolecules 2007, 40, 4446-4455、Macromolecules 2012, 45, 4205-4215、J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 12242-12243、J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 15707-15713、特許第6174036号公報等に従い又は準じて製造することができる。

30

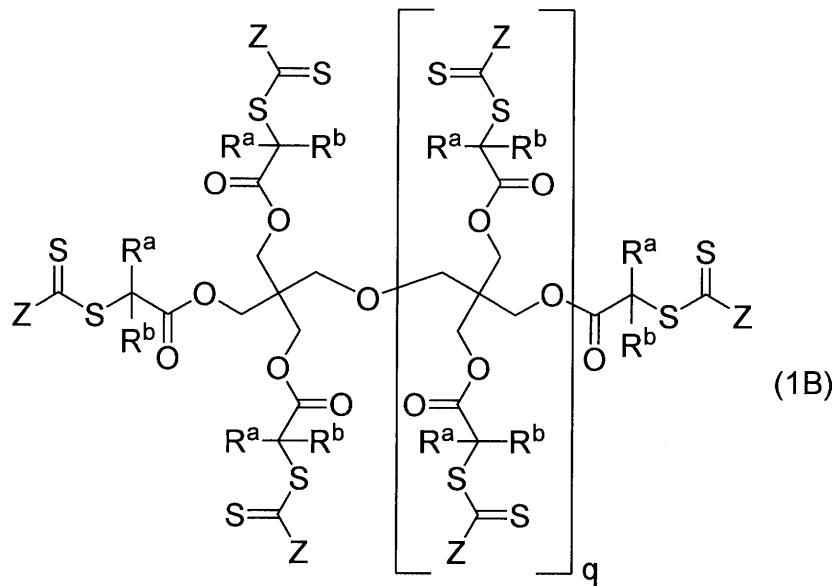
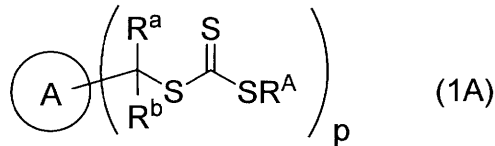
【0054】

式(1)で表されるRAFT剤の態様の具体例として、以下の式(1A)~式(1C)で表される化合物又はその塩が挙げられる。

40

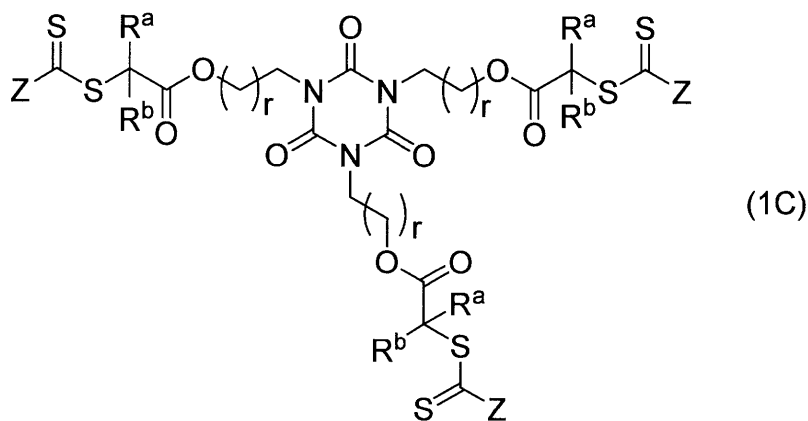
50

【化9】



10

20



30

(式中、環Aは、置換基を有していてもよい芳香環又は置換基を有していてもよいヘテロ芳香環を示し、 R^a 及び R^b は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、又はシアノ基を示し、 p は2以上の整数を示し、 q は0又は1を示し、 r は1以上の整数を示す。 R^A 及び Z は前記に同じ。2以上の R^A は、同一又は異なっていてもよく、2以上の Z は、同一又は異なっていてもよい。)

40

【0055】

環Aで示される「置換基を有していてもよい芳香環」の「芳香環」としては、単環又は2以上の環が縮環したC6~C20の芳香環が挙げられる。当該芳香環としては、例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン等が挙げられる。「芳香環」が置換基を有する場合、当該置換基としては、例えば、エポキシ基、水酸基、アルコキシ基、アシル基、アシルオキシ基、ホルミル基、アルキルカルボニル基、カルボキシル基、スルホン酸基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、イソシアナート基、シアノ基、シリ

50

ル基、ハロゲン原子、アミノ基等が挙げられる。「芳香環」はこれらの置換基から選択される1個以上の置換基を有していてもよい。

【0056】

環Aで示される「置換基を有していてもよいヘテロ芳香環」の「ヘテロ芳香環」としては、単環又は2以上の環が縮環した、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子からなる群より選択される少なくとも1種のヘテロ原子を有するC6～C20のヘテロ芳香環が挙げられる。当該ヘテロ芳香環としては、例えば、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、チアジン環等が挙げられる。「ヘテロ芳香環」が置換基を有する場合、当該置換基としては、例えば、エポキシ基、水酸基、アルコキシ基、アシル基、アシルオキシ基、ホルミル基、アルキルカルボニル基、カルボキシル基、スルホン酸基、アルコキシカルボニル基、アリー

10

【0057】

R^a及びR^bで示される「アルキル基」としては、直鎖又は分岐のC1～C10（さらにC1～C6、特にC1～C3）のアルキル基が挙げられる。当該アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ドデシル基、ラウリル基、ステアリル基等が挙げられる。

【0058】

pは2～10の整数が好ましく、2～4の整数がより好ましい。pは上記nの定義と同じである。qは1が好ましい。rは1～20の整数が好ましく、1～10の整数がより好ましい。

20

【0059】

2以上のチオカルボニルチオ基を有する重合制御剤（RAFT剤）の使用量は特に限定はなく、目標とする数平均分子量（M_n）に応じて適宜設定することができる。

【0060】

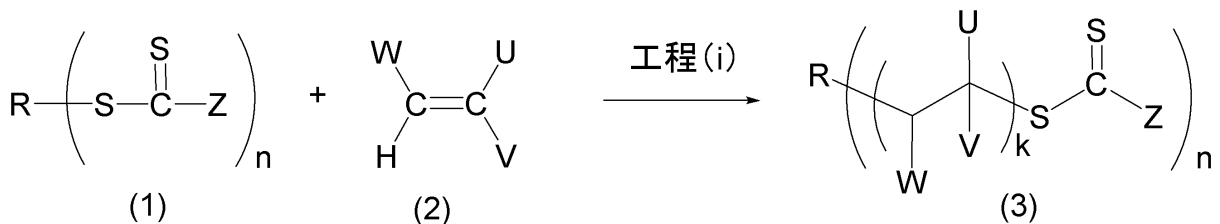
本リビングラジカル重合反応は、酸素を含まない不活性ガス雰囲気下で実施することが好ましい。重合反応の際の反応温度は、好ましくは40以上100以下であり、より好ましくは45以上90以下であり、さらに好ましくは50以上80以下である。反応温度が40以上であれば、重合反応を円滑に進めることができる。一方、反応温度が100以下であれば、副反応が抑制できるとともに、使用できる開始剤や溶媒に関する制限が緩和される。

30

【0061】

工程(i)の一形態を以下のように表現することができる。即ち、重合開始剤の存在下、式(1)で表されるRAFT剤を用いて、式(2)で表されるビニル系単量体を重合させることにより、式(3)で表される重合体(P1)を製造することができる。

【化10】



40

(式中、kは1以上を示し、他の記号は前記に同じ。)

【0062】

kは重合の程度（目標とする数平均分子量（M_n））に応じて任意に設定することができる。U、V及びWは、工程(i)の中で又は追加の工程により、所望の官能基に変換することができる。

【0063】

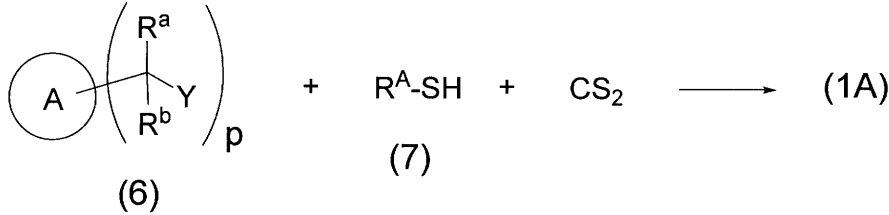
50

反応終了後は、再沈殿処理、真空乾燥等の公知の処理方法を用いて単離又は精製し、2以上のチオカルボニルチオ基を有する重合体(P1)を得ることができる。

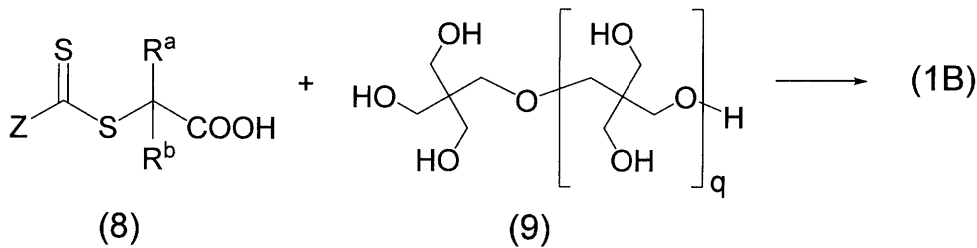
【0064】

なお、上記式(1A)~式(1C)で表される化合物は、いずれも公知の方法により製造することができる。例えば、次のようにして製造することができる。

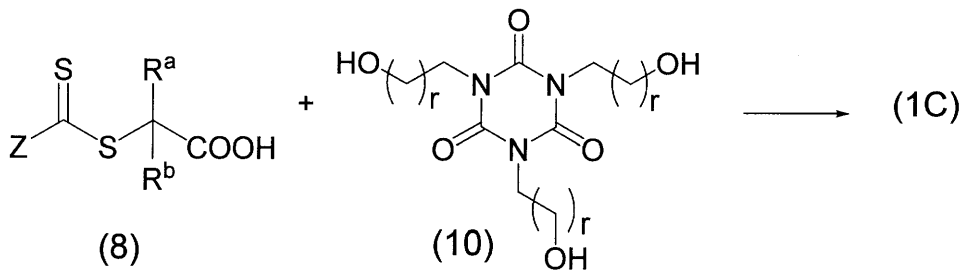
【化11】



10



20



30

(式中、Yは脱離基を示し、他の記号は前記に同じ。)

【0065】

Yで示される脱離基としては、例えば、ハロゲン原子(塩素原子、臭素原子等)等が挙げられる。

式(1A)で表される化合物は、式(6)で表される化合物、式(7)で表される化合物及び二硫化炭素(CS₂)を反応させることにより製造することができる。例えば、調製例1及び2に従い又は準じて製造することができる。

【0066】

式(1B)で表される化合物は、式(8)で表される化合物及び式(9)で表される化合物を縮合反応させることにより製造することができる。例えば、公知の脱水エステル化反応に従い又は準じて製造することができる。

40

【0067】

式(1C)で表される化合物は、式(8)で表される化合物及び式(10)で表される化合物を縮合反応させることにより製造することができる。例えば、公知の脱水エステル化反応に従い又は準じて製造することができる。

【0068】

工程(ii)：

工程(ii)では、通常、溶媒の存在下、工程(i)で得られた重合体(P1)に対して求核剤を反応させて、チオカルボニル基を除去し、2以上のメルカプト基(-SH)を有する重合体(P2)を得る。

50

【 0 0 6 9 】

溶媒は、求核反応に通常用いられる公知の溶媒を使用することができる。例えば、ニトリル系溶媒、芳香族炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、オルトエステル系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アルコール及び水等が挙げられる。

ニトリル系溶媒の具体例としては、アセトニトリル、イソブチロニトリル及びベンゾニトリル等が挙げられる。

芳香族炭化水素系溶媒の具体例としては、ベンゼン、トルエン及びキシレン等が挙げられる。

エーテル系溶媒の具体例としては、アニソール、ジブチルエーテル及びテトラヒドロフラン等が挙げられる。

10

ケトン系溶媒の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン及びシクロヘキサノン等が挙げられる。

エステル系溶媒の具体例としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル及び酢酸ブチル等が挙げられる。

オルトエステル系溶媒の具体例としては、オルト蟻酸トリメチル、オルト蟻酸トリエチル、オルト蟻酸トリ(n-プロピル)、オルト蟻酸トリ(イソプロピル)、オルト酢酸トリメチル、オルト酢酸トリエチル、オルトプロピオン酸トリエチル、オルトn-酪酸トリメチル、及びオルトイソ酪酸トリメチル等が挙げられる。

これらは、単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

20

【 0 0 7 0 】

求核剤としては、チオカルボニルチオ基をメルカプト基に変換できるものであれば特に限定はない。例えば、アンモニア、アミン化合物、金属アルコキシド(ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド等)、及び、チオール化合物等の求核性試薬が挙げられる。このうち、第一級又は第二級アミン化合物等のアミン化合物が好ましい。具体的には、例えば、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、ベンジルアミン、エチレンジアミン、ヒドラジン、ピペリジン、アミノエタノール、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

【 0 0 7 1 】

求核剤の使用量は、通常、重合体(P1)に含まれるチオカルボニルチオ基の当量に応じて適宜選択することができる。求核剤のチオカルボニルチオ基に対するモル当量としては、反応効率の点から、1モル当量以上好ましく、10モル当量以上がさらに好ましく、20モル当量以上が特に好ましい。また、未反応の求核剤による臭気の影響が小さい点から、70モル当量以下が好ましく、60モル当量以下がさらに好ましく、50モル当量以下が特に好ましい。

30

【 0 0 7 2 】

このような、アミン化合物を用いて2以上のチオカルボニルチオ基を有する重合体(P1)からチオカルボニル基を除去する反応を、アミノ分解と称することもある。

【 0 0 7 3 】

チオカルボニル基をアミノ分解により除去する際には、生成するメルカプト基が酸化されジスルフィド(S-S)を形成しないように、反応系から酸素が除かれていることが好ましい。例えば、酸素の除去と併せて、還元剤を重合体(P1)の溶液に供給し、ジスルフィド生成を抑制することができる。

40

【 0 0 7 4 】

還元剤としては、トリブチルホスフィン、トリス(2-カルボキシエチル)ホスフィン(TCEP)、トリブチルホスフィンと共に用いられるNaBH₄、LiBH(C₂H₅)₃等の水素化ホウ素、ジメチルフェニルホスフィン(DMPP)、亜ジチオン酸ナトリウム(Na₂S₂O₄)、重亜硫酸ナトリウム(NaHSO₃)、エチレンジアミンテトラ(酢酸)(EDTA)、及び、これらの組み合わせが挙げられる。

【 0 0 7 5 】

50

反応温度としては、反応効率の点から、10 以上が好ましく、15 以上がさらに好ましく、25 以上が特に好ましい。また、ポリマー主鎖への求核反応等の副反応が生じ難い点から、80 以下が好ましく、60 以下がさらに好ましく、50 以下が特に好ましい。

【0076】

反応時間としては、反応効率の点から、1時間以上が好ましく、2時間以上がさらに好ましく、3時間以上が特に好ましい。また、ポリマー主鎖への求核反応等の副反応が生じ難い点から、48時間以下が好ましく、36時間以下がさらに好ましく、24時間以下が特に好ましい。

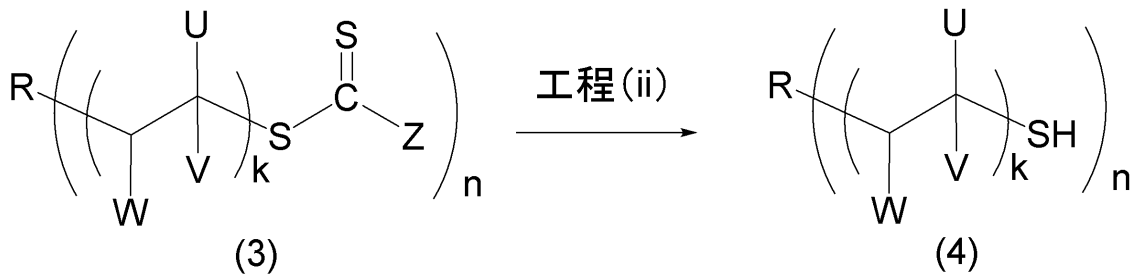
【0077】

反応の進行は、例えば、次のようにしてモニタリングすることができる。溶液の一部を抜き取り、この溶液を再沈殿精製及び真空乾燥しサンプルを調製し、その¹H-NMR測定より、RAFT基（チオカルボニルチオ基）が結合している炭素上のプロトン由来のピークが消失し、生成するSH基が結合している炭素上のプロトン由来のピークが出現することを観測した。このピーク積分値と開始末端に存在する特徴的なプロトン（例えば、ベンゼン環上の水素原子）由来のピーク積分値とから、一分子当たりのSH基数を確認することができる。

【0078】

工程(ii)の一形態を以下のように表現することができる。即ち、式(3)で表される重合体(P1)に求核剤を反応させることにより、式(4)で表される重合体(P2)を製造することができる。

【化12】



(式中、記号は前記に同じ。)

【0079】

反応終了後は、再沈殿処理、真空乾燥等の公知の処理方法を用いて単離又は精製し、2以上のメルカプト基を有する重合体(P2)を得ることができ、さらに工程(iii)に供することができる。或いは、本反応で得られた2以上のメルカプト基を有する重合体(P2)を含む溶液を用いて、単離又は精製することなく工程(iii)に供することもできる。

【0080】

工程(iii)：

工程(iii)では、通常、溶媒中、工程(ii)で得られた重合体(P2)に対して、当該メルカプト基と反応性を有する化合物を反応させて、2以上の末端が官能基化された重合体(P3)を製造する。

【0081】

溶媒は、公知の溶媒を使用することができる。例えば、ニトリル系溶媒、芳香族炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、オルトエステル系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アルコール及び水等が挙げられる。

ニトリル系溶媒の具体例としては、アセトニトリル、イソブチロニトリル及びベンゾニトリル等が挙げられる。

芳香族炭化水素系溶媒の具体例としては、ベンゼン、トルエン及びキシレン等が挙げられる。

エーテル系溶媒の具体例としては、アニソール、ジブチルエーテル及びテトラヒドロフ

10

20

30

40

50

ラン等が挙げられる。

ケトン系溶媒の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン及びシクロヘキサノン等が挙げられる。

エステル系溶媒の具体例としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル及び酢酸ブチル等が挙げられる。

オルトエステル系溶媒の具体例としては、オルト蟻酸トリメチル、オルト蟻酸トリエチル、オルト蟻酸トリ(n-プロピル)、オルト蟻酸トリ(イソプロピル)、オルト酢酸トリメチル、オルト酢酸トリエチル、オルトプロピオン酸トリエチル、オルトn-酪酸トリメチル、及びオルトイソ酪酸トリメチル等が挙げられる。

これらは、単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

10

【0082】

メルカプト基と反応性を有する化合物としては、(メタ)アクリロイル基含有化合物、エポキシ基含有化合物、イソシアネート基含有化合物、アルケニル基含有化合物等が挙げられる。この化合物は、架橋性官能基を有していることが好ましく、当該架橋性官能基としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、(メタ)アクリロイル基、エポキシ基、架橋性シリル基等が挙げられる。架橋性シリル基としては、例えば、アルコキシシリル基(トリアルコキシシリル基、ジアルコキシアルキルシリル基等)が挙げられ、具体的には、トリC1~C4アルコキシシリル基、ジC1~C4アルコキシ(C1~C4アルキル)シリル基等が挙げられる。当該化合物は、架橋性官能基を1種又は2種以上を有していてもよい。

20

【0083】

メルカプト基と反応性を有する化合物の具体例としては、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート等の分子内に(メタ)アクリロイル基を2つ以上有する化合物；2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレート、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレート等の分子内に(メタ)アクリロイル基とイソシアネート基を有する化合物；メタクリル酸グリシジル等の分子内に(メタ)アクリロイル基とエポキシ基を有する化合物；アリル(メタ)アクリレート等の分子内に(メタ)アクリロイル基とアルケニル基を有する化合物；(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル等の分子内に(メタ)アクリロイル基と水酸基を有する化合物；(メタ)アクリル酸等の分子内に(メタ)アクリロイル基とカルボキシル基を有する化合物；- (メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、- (メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、- (メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等の分子内に(メタ)アクリロキシ基と架橋性シリル基を有する化合物；1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル分子内にエポキシ基を2つ以上有する化合物；- グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、- グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、- グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン等の分子内にエポキシ基と架橋性シリル基を有する化合物；- イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、- イソシアナートプロピルメチルジメトキシシラン等の分子内にイソシアネート基と架橋性シリル基を有する化合物；ビニルアルコール、3-ブテン-1-オール等の分子内にアルケニル基と水酸基を有する化合物；ビニル酢酸、アリル酢酸、6-ヘプテン酸等の分子内にアルケニル基とカルボキシル基を有する化合物等が挙げられる。

30

40

【0084】

メルカプト基と反応性を有する化合物の使用量は、通常、重合体(P2)に含まれるメルカプト基の当量に応じて適宜選択することができ、例えば、重合体(P2)に含まれるメルカプト基の1モル当量に対して、通常、0.1~50モル当量、好ましくは0.5~20モル当量である。

【0085】

本反応において、重合体(P2)に含まれるメルカプト基が酸化されジスルフィド(S

50

- S) を形成しないように、反応系から酸素が除かれていることが好ましい。例えば、上記工程 (ii) に記載した還元剤を含めることもできる。

【0086】

本反応は、通常、0 ~ 200、好ましくは室温 ~ 150 で、1 ~ 24 時間反応することができる。反応終了後は、再沈殿処理、真空乾燥等の公知の処理方法を用いて単離又は精製し、2 以上の末端が官能基化された重合体 (P3) を得ることができる。

【0087】

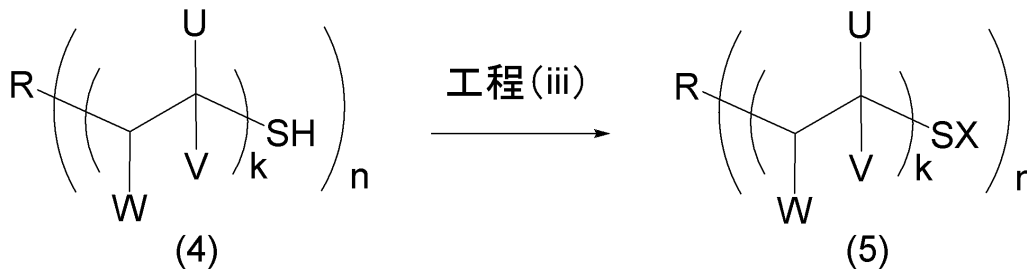
当該重合体 (P3) の分子量は、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) 測定 (ポリスチレン換算) より、数平均分子量 (Mn) は、通常、2000 ~ 100000、特に、5000 ~ 500000 であり、重量平均分子量 (Mw) は、通常 2000 ~ 1000000、特に 5000 ~ 500000 であり、多分散度 (Mw / Mn) は、通常 1 ~ 5、特に 1.02 ~ 3 である。

10

【0088】

工程 (iii) の一形態を以下のように表現することができる。即ち、式 (4) で表される重合体 (P2) に、メルカプト基と反応性を有する化合物を反応させることにより、式 (5) で表される架橋性官能基を有する重合体 (P3) を製造することができる。

【化13】



20

(式中、X は、前記メルカプト基と反応性を有する化合物に由来する基であり、当該基は架橋性官能基を含むことが好ましい。他の記号は前記に同じ。)

基 X に含まれる架橋性官能基としては、例えば、上述した (メタ) アクリロイル基、エポキシ基、水酸基、カルボキシル基、架橋性シリル基等が挙げられる。

【0089】

30

2. 硬化性樹脂組成物及び硬化物

工程 (iii) で得られた 2 以上の末端が官能基化された重合体 (P3) は、必要に応じ他の成分を含有させて硬化性樹脂組成物とすることができる。当該組成物に含まれる他の成分としては、硬化触媒、架橋剤等が挙げられる。重合体 (P3) に含まれる末端 (具体的には、上記式 (5) の基 X) に架橋性官能基を含むことが好ましい。

【0090】

上記の工程 (iii) で得られた重合体 (P3) 及び硬化性樹脂組成物は、それぞれ硬化触媒を用いて硬化させることにより、硬化物を得ることができる。硬化する場合に、重合体 (P3) に含まれる末端の架橋性官能基の種類に応じて、架橋剤を使用して硬化させてもよい。

40

【0091】

硬化触媒としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジアセチルアセトナート、ジブチル錫ジエチルヘキサノレート、ジブチル錫ジオクタート、ジブチル錫ジメチルマレート、ジブチル錫ジエチルマレート、ジブチル錫ジブチルマレート、ジブチル錫ジイソオクチルマレート、ジブチル錫ジトリデシルマレート、ジブチル錫ジベンジルマレート、ジブチル錫マレエート、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジステアレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジエチルマレート、ジオクチル錫ジイソオクチルマレート等の 4 価のスズ化合物；テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル；アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチ

50

ルアセトアセテート等の有機アルミニウム化合物；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナート等のキレート化合物；オクチル酸鉛；ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6 - トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、モルホリン、N - メチルモルホリン、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、1, 8 - ジアザビシクロ（5, 4, 0）ウンデセン - 7（DBU）等のアミン系化合物；あるいはこれらのアミン系化合物のカルボン酸等との塩；過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物； - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - （ - アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノ基を有するシランカップリング剤等のシラノール縮合触媒；さらには他の酸性触媒、塩基性触媒等の公知のシラノール縮合触媒；テトラブチルアンモニウムプロミド等の公知の第4級アンモニウム塩；ベンゾイルパーオキサイド等のパーオキサイド化合物；ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛等のジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛；ジメチルジチオカルバミン酸鉄（III）等のジアルキルジチオカルバミン酸鉄（III）等が挙げられる。

10

硬化触媒の使用量は特に限定はなく、重合体（P3）100質量部に対し、通常、0.05～5質量部、好ましくは0.1～2質量部である。

【0092】

20

架橋剤を用いる場合、架橋剤は、重合体（P3）の末端の架橋性官能基の種類に応じて適宜選択することができる。

【0093】

重合体（P3）に含まれる末端の架橋性官能基が、（メタ）アクリロイル基である場合、通常、紫外線、可視光線及び電子線等の活性エネルギー線の照射又は熱により硬化させることが好ましい。

活性エネルギー線により硬化させる硬化性樹脂組成物とする場合には、硬化触媒として、公知の光重合開始剤を含有することが好ましく、熱により硬化させる硬化性樹脂組成物とする場合には、硬化触媒として公知の熱重合開始剤を含有することが好ましい。

架橋剤として、1, 2 - エタンジチオール、1, 4 - ブタンチオール、1, 10 - デカンチオール、1, 4 - ベンゼンチオール等のジチオール化合物、又はエタン - 1, 1, 1 - トリチオール、1, 3, 5 - ベンゼントリチオール等のトリチオール化合物等の多価チオールを用いることで、エン・チオール反応を利用することができる。

30

【0094】

重合体（P3）に含まれる末端の架橋性官能基が、エポキシ基である場合、架橋剤としては、有機カルボン酸アンモニウム塩、ジチオカルバミン酸塩、多価カルボン酸又は無水物等が好ましく用いられる。

有機カルボン酸アンモニウム塩としては、安息香酸アンモニウム等が挙げられる。

ジチオカルバミン酸塩としては、ジメチルジチオカルバミン酸、ジエチルジチオカルバミン酸、ジベンジルジチオカルバミン酸等の亜鉛塩、鉄塩、テルル塩等が挙げられる。

40

多価カルボン酸としては、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、マレイン酸、クエン酸、酒石酸、フタル酸等が挙げられる。

【0095】

重合体（P3）に含まれる末端の架橋性官能基が、カルボキシル基である場合、架橋剤としては、多価アミン、多官能イソシアネート、多官能エポキシ化合物等が好ましく用いられる。

多価アミンとしては、ヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンカーバメート、N, N - ジシナミリデン - 1, 6 - ヘキサンジアミン等の脂肪族ジアミン化合物；4, 4 - メチレンビスシクロヘキシルアミンカーバメート等の脂環式ジアミン化合物；4, 4 - メチレンジアニリン、m - フェニレンジアミン、4, 4 - ジアミノジフェニ

50

ルエーテル、4,4 - (m - フェニレンジイソプロピリデン)ジアニリン、4,4 - (p - フェニレンジイソプロピリデン)ジアニリン、2,2 - ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、4,4 - ジアミノベンズアニリド、m - キシリレンジアミン、p - キシリレンジアミン、1,3,5 - ベンゼントリアミン、1,3,5 - ベンゼントリアミノメチル等の芳香族ジアミン化合物等が挙げられる。

多官能イソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジメチルジフェニレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等が挙げられる。

多官能エポキシ化合物としては、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ビスフェノールFのジグリシジルエーテル、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等の芳香族エポキシ化合物；ジシクロペンタジエンジオキサイド、3,4 - エポキシシクロヘキシルメチル(3,4 - エポキシ)シクロヘキサノカルボキシレート等の脂環式エポキシ化合物；エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4 - ブタンジオール及び1,6 - ヘキサジオール等アルキレングリコールのジグリシジルエーテル等の脂肪族エポキシ化合物等が挙げられる。

【0096】

重合体(P3)に含まれる末端の架橋性官能基が、水酸基である場合、架橋剤としては、多官能イソシアネート、メチロール化メラミン及びそのアルキルエーテル化物又は低縮合物等のアミノプラスト樹脂、多官能カルボン酸及びそのハロゲン化物等が好ましく用いられる。

【0097】

重合体(P3)に含まれる末端の架橋性官能基が、架橋性シリル基である場合、湿気により架橋反応性を生じるため、架橋剤等を添加する必要はない。

架橋剤を用いる場合、架橋剤の使用量は特に限定はなく、重合体(P3)100質量部に対し、通常、0.01~30質量部、好ましくは0.1~10質量部である。

【0098】

本硬化反応の硬化触媒、反応温度及び反応時間は、重合体(P3)に含まれる末端の架橋性官能基の種類に応じて適宜設定すれば良く、当業者であれば容易に設定することができる。

【0099】

得られた硬化物は、高温下の耐熱性に優れている。当該硬化物は、例えば、自動車部品、家電・OA機器部品、医療用機器部品、包装用資材、土木建築用資材(シーリング材、外装タイル用接着剤など)、電線、雑貨等の広汎な分野の資材等の用途に好適に使用することができる。

【実施例】

【0100】

以下、本発明を実施例及び比較例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、以下において「部」及び「%」は、特に断らない限り質量部及び質量%を意味する。

製造例、実施例及び比較例で得られた重合体の分析方法について以下に記載する。

【0101】

<分子量測定>

得られた重合体について、以下に記載の条件にてゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定を行い、ポリスチレン換算による数平均分子量(Mn)及び重量平均分子量(Mw)を得た。また、得られた値から分子量分布(Mw/Mn)を算出した。

測定条件

カラム：東ソー製TSKgel Super Multipore HZ - M x 4本

溶媒：テトラヒドロフラン

温度：40

検出器：RI

流速：600 μL/min

10

20

30

40

50

【 0 1 0 2 】

次に、実施例及び比較例の評価方法について以下に記載する。

< 初期引張物性 >

J I S K 6 2 5 1 に準拠し、常態 (2 5) における引張破断強度及び破断伸びを測定した。

【 0 1 0 3 】

< 耐熱試験 >

試料には、初期引張物性と同じ硬化物を用いた。

ダンベル型に打ち抜いた試料を 1 5 0 の防爆型乾燥機に投入し、4 時間経過後試料を取り出した。次いで、J I S K 6 2 5 1 に準拠し、常態 (2 5) における引張破断強度及び破断伸びを測定した。

【 0 1 0 4 】

1. R A F T 剤の合成

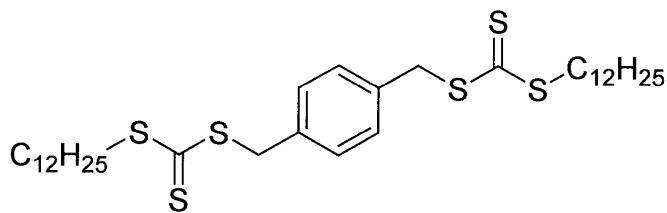
調製例 1 (2 官能 R A F T 剤 : D L B T T C の合成)

(1 , 4 - ビス (n - ドデシルスルファニルチオカルボニルスルファニルメチル) ベンゼンの合成)

ナス型フラスコに 1 - ドデカンチオール (4 2 . 2 g)、2 0 % K O H 水溶液 (6 3 . 8 g)、トリオクチルメチルアンモニウムクロリド (1 . 5 g) を加えて氷浴で冷却し、二硫化炭素 (1 5 . 9 g)、テトラヒドロフラン (以下「 T H F 」ともいう) (3 8 m l) を加え 2 0 分攪拌した。、 - ジクロロ - p - キシレン (1 6 . 6 g) の T H F 溶液 (1 7 0 m l) を 3 0 分かけて滴下した。室温で 1 時間反応させた後、クロロホルムから抽出し、純水で洗浄、無水硫酸ナトリウムで乾燥、ロータリーエバポレータで濃縮した。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーで精製した後、酢酸エチルから再結晶することにより、以下の式 (I) で表される 1 , 4 - ビス (n - ドデシルスルファニルチオカルボニルスルファニルメチル) ベンゼン (以下「 D L B T T C 」ともいう) を収率 8 0 % で得た。¹ H - N M R 測定より 7 . 2 p p m、4 . 6 p p m、3 . 4 p p m に目的物のピークを確認した。

【 0 1 0 5 】

【 化 1 4 】



(I)

【 0 1 0 6 】

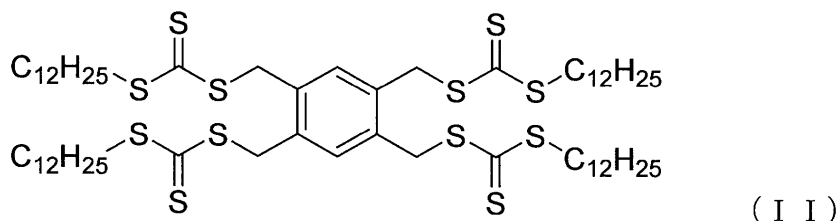
調製例 2 (4 官能 R A F T 剤 : T L B T T C の合成)

(1 , 2 , 4 , 5 - テトラキス (n - ドデシルスルファニルチオカルボニルスルファニルメチル) ベンゼンの合成)

ナス型フラスコに 1 - ドデカンチオール (7 . 2 g)、2 0 % K O H 水溶液 (1 0 . 9 g)、トリオクチルメチルアンモニウムクロリド (0 . 1 3 g) を加えて氷浴で冷却し、二硫化炭素 (2 . 7 g)、T H F (5 7 m l) を加え 2 0 分攪拌した。1 , 2 , 4 , 5 - テトラ (プロモメチル) (3 . 6 g) の T H F 溶液 (8 0 m l) を 3 0 分かけて滴下した。室温で 1 時間反応させた後、クロロホルムから抽出し、純水で洗浄、無水硫酸ナトリウムで乾燥、ロータリーエバポレータで濃縮した。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーで精製した後、ヘキサンから再結晶することにより、以下の式 (I I) で表される 1 , 2 , 4 , 5 - テトラキス (n - ドデシルスルファニルチオカルボニルスルファニルメチル) ベンゼン (以下「 T L B T T C 」ともいう) を収率 8 8 % で得た。¹ H - N M R 測定より 7 . 2 p p m、4 . 6 p p m、3 . 4 p p m に目的物のピークを確認した。

【 0 1 0 7 】

【 化 1 5 】



【 0 1 0 8 】

10

2. 重合体の合成 (RAFT 重合)合成例 1 (重合体 A の製造)

攪拌機、温度計を装着した 1 L フラスコに DLBTTC (4.2 g)、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル) (以下「ABN-E」ともいう) (0.25 g)、アクリル酸 n-ブチル (以下「BA」ともいう) (410.1 g) 及びアニソール (276.4 g) を仕込み、窒素バブリングで十分脱気し、60 の恒温槽で重合を開始した。4 時間後、室温まで冷却し反応を停止した。上記重合溶液を、メタノールから再沈殿精製、真空乾燥することで重合体 A を得た。得られた重合体 A の分子量は GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) 測定 (ポリスチレン換算) より、 M_n 42000、 M_w 47500、 M_w/M_n 1.13 であった。

20

【 0 1 0 9 】

合成例 2 (重合体 B の製造)

攪拌機、温度計を装着した 1 L フラスコに TLBTTC (7.9 g)、ABN-E (0.25 g)、アクリル酸 n-ブチル (BA) (410.1 g) 及びアニソール (278.9 g) を仕込み、窒素バブリングで十分脱気し、60 の恒温槽で重合を開始した。4 時間後、室温まで冷却し反応を停止した。上記重合溶液を、メタノールから再沈殿精製、真空乾燥することで重合体 B を得た。得られた重合体 B の分子量は GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) 測定 (ポリスチレン換算) より、 M_n 36000、 M_w 42800、 M_w/M_n 1.19 であった。

30

【 0 1 1 0 】

合成例 3 (重合体 C の製造)

攪拌機、温度計を装着した 1 L フラスコに DLBTTC (4.2 g)、ABN-E (0.25 g)、BA (307.0 g)、アクリル酸エチル (以下「EA」ともいう) (20.5 g)、アクリル酸テトラデシル (以下「TDA」ともいう) (82.0 g)、3-(メチルジメトキシシリル)プロピルメタクリレート (0.6 g) 及びアニソール (276.4 g) を仕込み、窒素バブリングで十分脱気し、60 の恒温槽で重合を開始した。4 時間後、室温まで冷却し反応を停止した。上記重合溶液を、メタノールから再沈殿精製、真空乾燥することで重合体 C を得た。得られた重合体 C の分子量は GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) 測定 (ポリスチレン換算) より、 M_n 43200、 M_w 49300、 M_w/M_n 1.14 であった。3-(メチルジメトキシシリル)プロピルメタクリレートの導入量と M_n から算出された、重合体 C に含まれる 1 ブロック当りの架橋性シリル基数は、0.4 個であった。

40

【 0 1 1 1 】

合成例 4 (重合体 D の製造)

攪拌機、温度計を装着した 1 L フラスコに DLBTTC (4.2 g)、ABN-E (0.25 g)、BA (295.5 g)、EA (20.5 g)、TDA (82.0 g)、3-(メチルジメトキシシリル)プロピルメタクリレート (12.1 g) 及びアニソール (276.4 g) を仕込み、窒素バブリングで十分脱気し、60 の恒温槽で重合を開始した。4 時間後、室温まで冷却し反応を停止した。上記重合溶液を、メタノールから再沈殿精製、真空乾燥することで重合体 D を得た。得られた重合体 D の分子量は GPC (ゲルパー

50

ミエーションクロマトグラフィー)測定(ポリスチレン換算)より、 M_n 43100、 M_w 50400、 M_w/M_n 1.17であった。3-(メチルジメトキシシリル)プロピルメタクリレートの導入量と M_n から算出された、重合体Dに含まれる1ブロック当りの架橋性シリル基数は、8.0個であった。

【0112】

【表1】

		重合体A	重合体B	重合体C	重合体D
モノマー	BA	410.1	410.1	307.0	295.5
	EA			20.5	20.5
	TDA			82.0	82.0
	3-(メチルジメトキシシリル)プロピルメタクリレート			0.6	12.1
RAFT剤	DLBTTC	4.2		4.2	4.2
	TLBTTC		7.9		
開始剤	ABN-E	0.25	0.25	0.25	0.25
溶媒	アニソール	276.4	278.9	276.4	276.4
分子量	M_n	42000	36000	43200	43100
	M_w	47500	42800	49300	50400
	M_w/M_n	1.13	1.19	1.14	1.17

【0113】

3. 脱チオカルボニル基及び官能基化

製造例1(重合体1の製造)

攪拌機、温度計を装着した500mlフラスコに合成例1で得られた重合体A(100部)及びアニソール(168.2部)を仕込み、恒温槽で40度に加熱することで、十分溶解した。この溶液にn-プロピルアミン(2.8部)を加え、30分攪拌した後、溶液の一部を抜き取り、この溶液をメタノールから再沈殿精製、真空乾燥した。 ^1H-NMR 測定より、RAFT基が結合している炭素上のプロトン由来のピーク(4.9ppm)がほぼ完全に消失し、代わりにSH基が結合している炭素上のプロトン由来のピーク(3.4ppm)が出現した。このピーク積分値と開始末端であるベンゼン環上の水素原子由来のピーク積分値とから、一分子当たりのSH基数は2.0個であることを確認した。

【0114】

その後、1,4-ブタンジオールジアクリレート(以下「1,4-BDDA」ともいう)(9.4部)を加え、5時間反応した。得られた溶液をメタノールから再沈殿精製、真空乾燥することで重合体1を得た。得られた重合体1の分子量は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)測定(ポリスチレン換算)より、 M_n 41000、 M_w 47200、 M_w/M_n 1.15であった。 ^1H-NMR 測定から、SH基が結合している炭素上のプロトン由来のピーク(3.4ppm)がほぼ完全に消失したことを確認した。

【0115】

製造例2~9(重合体2~9の製造)

求核剤の使用量、溶媒の使用量、並びに、反応剤の種類及び使用量を表2に記載の通り変更した以外は製造例1と同様の操作を行い、重合体2~9を得た。各重合体の分子量を表2に示した。

・1,4-BDDGE: 1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル

・KBM-5103: 3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、信越化学工業(株)

製信越シリコン「KBE-5103」

- ・ K B E - 4 0 3 : 3 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、信越化学工業(株)製信越シリコーン「K B E - 4 0 3」
- ・ K B E - 9 0 0 7 N : 3 - イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、信越化学工業(株)製信越シリコーン「K B E - 9 0 0 7 N」

【 0 1 1 6 】製造例 1 0 ~ 1 2 (重合体 1 0 ~ 1 2 の製造)

ポリマーの種類、求核剤の使用量、溶媒の使用量、並びに、反応剤の種類及び使用量を表 1 に記載の通り変更した以外は製造例 1 と同様の操作を行い、重合体 1 0 ~ 1 2 を得た。重合体 1 0 ~ 1 2 の分子量を表 2 に示した。

なお、製造例 1 0 ~ 1 2 において、製造例 1 と同様の¹H - N M R 測定により、求核剤によるアミノ分解後に、重合体 1 0 では重合体一分子当たりの S H 基数が 4 . 0 個であること、及び、重合体 1 1 及び 1 2 では重合体一分子当たりの S H 基数が 2 . 0 個であることを確認し、その後、反応剤との反応後に、S H 基が結合している炭素上のプロトン由来のピークがほぼ完全に消失したことを確認した。

10

【 0 1 1 7 】比較製造例 1 (重合体 1 3 の製造)

攪拌機、温度計を装着した 1 L フラスコに、ビス [4 - (2 - ヒドロキシエトキシカルボニル) ベンジル] トリチオカーボネート (以下「 O H D B T T C 」ともいう) (3 . 0 g)、A B N - E (0 . 2 5 g)、アクリル酸 n - ブチル (B A) (4 1 0 . 1 g) 及びアニソール (2 7 5 . 6 g) を仕込み、窒素バブリングで十分脱気し、6 0 の恒温槽で重合を開始した。4 時間後、室温まで冷却し反応を停止した。上記重合溶液を、メタノールから再沈殿精製、真空乾燥することで重合体 1 3 を得た。得られた重合体 1 3 の分子量は G P C (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) 測定 (ポリスチレン換算) より、M n 3 6 3 0 0、M w 4 3 9 0 0、M w / M n 1 . 2 1 であった。比較製造例 1 の分子量を表 2 に示した。

20

【 0 1 1 8 】

30

40

50

【表 2】

重合工程	モノマー	製造例 1	製造例 2	製造例 3	製造例 4	製造例 5	製造例 6	製造例 7	製造例 8	製造例 9	製造例 1.0	製造例 1.1	製造例 1.2	比較製造例 1	
		重合体 1	重合体 2	重合体 3	重合体 4	重合体 5	重合体 6	重合体 7	重合体 8	重合体 9	重合体 1.0	重合体 1.1	重合体 1.2	重合体 1.3	
重合工程	BA													410.1	
	OHDBTC													3.0	
	ABN-E													0.25	
	アニソール													275.6	
	ポリマー	重合体A	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0			
		重合体B										100.0			
		重合体C											100.0		
		重合体D												100.0	
	求核剤	n-プロピルアミン	2.8	2.8	2.8	2.8	2.9	2.9	3.0	3.1	2.9	2.8	1.4	1.4	
		アニソール	168.2	168.5	162.4	179.8	159.7	202.0	172.5	173.4	169.3	162.3	100.0	100.0	
反応工程	溶媒	1,4-BDDA	9.4												
		1,4-BDDGE		9.6											
	メルカプト基との反応剤	アクリル酸2-ヒドロキシエチル			5.5							5.4			
		3-ブチン-1-オール				17.0									
		アクリル酸					3.6								
		6-ヘプテン酸						31.7							
	Mw/Mn	KBM-5103							12.0				10.8	10.9	
		KBE-403								12.5					
		KBE-9007N									10.0				
		Mn	41000	39000	42400	38500	42300	45200	42200	42400	42100	37100	43500	44000	36300
分子量	Mw	47200	45600	47900	45000	48200	53300	48100	48800	47600	44900	49800	51800	43900	
	Mw/Mn	1.15	1.17	1.13	1.17	1.14	1.18	1.14	1.15	1.13	1.21	1.14	1.18	1.21	

10

20

30

40

【 0 1 1 9 】

実施例 1 (末端の架橋性官能基：アクリロイル基)

重合体 1 (100部) 及び酸化防止剤である Irganox 1010 (BASF社製) (0.3部) をテトラヒドロフラン (THF) に溶解し、重合体濃度 10% の溶液を調製した。ここにナイパー BW (1部) を加え、溶解した。これを型枠に流し込み、THF を乾燥留去することにより、厚さ約 1 mm のキャストフィルムを作成した。得られたフィルムを 150 の送風乾燥機で 10 分間反応し、硬化物を得た。当該硬化物の初期引張物性及び耐熱試験の結果を表 3 に示す。

- ・ナイパー BW：ベンゾイルパーオキサイド、日油 (株) 製「ナイパー BW」

50

【 0 1 2 0 】

実施例 2 (末端の架橋性官能基：エポキシ基)

重合体 2 (1 0 0 部) 及び酸化防止剤である I r g a n o x 1 0 1 0 (B A S F 社製) (0 . 3 部) をテトラヒドロフラン (T H F) に溶解し、重合体濃度 1 0 % の溶液を調製した。ここにノクセラー P Z (2 部) 、ノクセラー T T F E (2 部) を加え、溶解した。これを型枠に流し込み、T H F を乾燥留去することにより、厚さ約 1 m m のキャストフィルムを作成した。得られたフィルムを 1 7 0 の送風乾燥機で 1 0 分間反応し、硬化物を得た。当該硬化物の初期引張物性及び耐熱試験の結果を表 3 に示す。

・ノクセラー P Z : ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、大内新興化学社製「ノクセラー P Z 」

・ノクセラー T T F E : ジメチルジチオカルバミン酸第二鉄、大内新興化学社製「ノクセラー T T F E 」

【 0 1 2 1 】

実施例 3、4、10 及び比較例 1 (末端の架橋性官能基：水酸基)

重合体 3、4、10 又は 13 (それぞれ 1 0 0 部)、並びに酸化防止剤である I r g a n o x 1 0 1 0 (B A S F 社製) (0 . 3 部) をテトラヒドロフラン (T H F) に溶解した後、デュラネート T P A - 1 0 0 (1 部) を加え、重合体濃度 1 0 % の溶液を調製した。ここに硬化触媒として、ネオスタン U - 2 2 0 H (0 . 1 部) を加え、溶解した。これを型枠に流し込み、T H F を乾燥留去することにより、厚さ約 1 m m のキャストフィルムを作成した。得られたフィルムを 4 0 の送風乾燥機で 5 日間養生し、硬化物を得た。当該硬化物の初期引張物性及び耐熱試験の結果を表 3 に示す。

・デュラネート T P A - 1 0 0 : ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体、旭化成 (株) 製「デュラネート T P A - 1 0 0 」

・ネオスタン U - 2 2 0 H : ジブチル錫ジアセチルアセトナート、日東化成 (株) 製「ネオスタン U - 2 2 0 H 」

【 0 1 2 2 】

実施例 5 及び 6 (末端の架橋性官能基：カルボキシル基)

重合体 5 又は 6 (1 0 0 部) 及び酸化防止剤である I r g a n o x 1 0 1 0 (B A S F 社製) (0 . 3 部) をテトラヒドロフラン (T H F) に溶解した後、j E R - 1 5 2 (1 部) を加え、重合体濃度 1 0 % の溶液を調製した。ここに硬化触媒として、テトラブチルアンモニウムプロミド (T B A B) (0 . 2 部) を加え、溶解した。これを型枠に流し込み、T H F を乾燥留去することにより、厚さ約 1 m m のキャストフィルムを作成した。得られたフィルムを 1 7 5 で 4 時間養生し、硬化物を得た。当該硬化物の初期引張物性及び耐熱試験の結果を表 3 に示す。

・j E R - 1 5 2 : フェノールノボラック型エポキシ樹脂、三菱ケミカル (株) 製「j E R - 1 5 2 」

【 0 1 2 3 】

実施例 7 ~ 9、11 及び 12 (末端の架橋性官能基：架橋性シリル基)

重合体 7 ~ 9、11 又は 12 (それぞれ 1 0 0 部) 及び酸化防止剤である I r g a n o x 1 0 1 0 (B A S F 社製) (0 . 3 部) をテトラヒドロフラン (T H F) に溶解し、重合体濃度 1 0 % の溶液を調製した。ここに硬化触媒として、ネオスタン U - 2 2 0 H (日東化成 (株) 製) (1 . 0 部) を加え、溶解した。これを型枠に流し込み、T H F を乾燥留去することにより、厚さ約 1 m m のキャストフィルムを作成した。得られたフィルムを 2 3 、5 0 % R H で 6 日間、次いで 5 0 、飽和水蒸気雰囲気中で 1 日養生し、硬化物を得た。当該硬化物の初期引張物性及び耐熱試験の結果を表 3 に示す。

【 0 1 2 4 】

10

20

30

40

50

【表 3】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	比較例 1
重合体 1	100												
重合体 2	100												
重合体 3	100												
重合体 4	100												
重合体 5	100				100								
重合体 6	100				100								
重合体 7	100				100								
重合体 8	100				100								
重合体 9	100				100								
重合体 10	100				100								
重合体 11	100				100								
重合体 12	100				100								
重合体 13	100				100								
配合													
重合体末端の	7000	7000	7000	7000	7000	7000	7000	7000	7000	7000	7000	7000	7000
重合体末端の	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
重合体末端の	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
重合体末端の	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
重合体末端の	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
重合体末端の	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
重合体末端の	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
重合体末端の	150℃ 10分	170℃ 10分	40℃ 5日	40℃ 5日	175℃ 4h	175℃ 4h	23℃(50%RH)×6日 + 50℃(100%RH)×1日	23℃(50%RH)×6日 + 50℃(100%RH)×1日	23℃(50%RH)×6日 + 50℃(100%RH)×1日	40℃ 5日	23℃(50%RH)×6日 + 50℃(100%RH)×1日	23℃(50%RH)×6日 + 50℃(100%RH)×1日	40℃ 5日
初期	0.8	0.5	0.5	0.5	0.6	0.5	0.7	0.8	0.7	0.9	0.7	1.0	0.6
前除記録後	430	380	430	410	410	430	500	400	480	380	490	380	450
150℃×4h	0.7	0.3	0.5	0.4	0.6	0.5	0.8	0.7	0.8	1.0	0.7	1.0	0.1
	420	370	420	460	410	420	450	410	460	370	460	370	30

10

20

30

40

【 0 1 2 5 】

評価結果

実施例 1 ~ 12 の結果から明らかなように、2 又は 4 官能型 R A F T 剤を用いて末端官能基化されたポリマーを製造し、そのポリマーを含む硬化性樹脂組成物を硬化させて硬化物を得た。この硬化物は、耐熱性に優れていることが確認された。

これに対して、比較例 1 から明らかなように、1 官能型 R A F T 剤を用いて製造したテレケリックポリマーを含む硬化性樹脂組成物の硬化物は、耐熱性に著しく劣っていることが分かった。

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 2 0 0 3 - 0 4 8 9 2 1 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 2 6 5 5 2 3 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 0 1 2 7 1 9 (J P , A)
特開 2 0 1 7 - 0 1 7 1 7 7 (J P , A)
HERFURTH, Christoph et al. , Thermoresponsive (star) block copolymers from one-pot sequential RAFT polymerizations and their self-assembly in aqueous solution, *Polymer* , 2016年 , Vol.107 , pp.422-433
HERFURTH, Christoph et al. , One-step RAFT synthesis of well-defined amphiphilic star polymers and their self-assembly in aqueous solution, *Polymer Chemistry* , 2012年 , Vol.3 , pp.1606-1617
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 F 8 / 3 4
C 0 8 F 2 / 4 0