

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3587530号
(P3587530)

(45) 発行日 平成16年11月10日(2004.11.10)

(24) 登録日 平成16年8月20日(2004.8.20)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C O 8 F 2/38

C O 8 F 2/38

C O 7 F 15/06

C O 7 F 15/06

C O 8 F 20/00

C O 8 F 20/00

C O 8 F 283/00

C O 8 F 283/00

請求項の数 27 (全 23 頁)

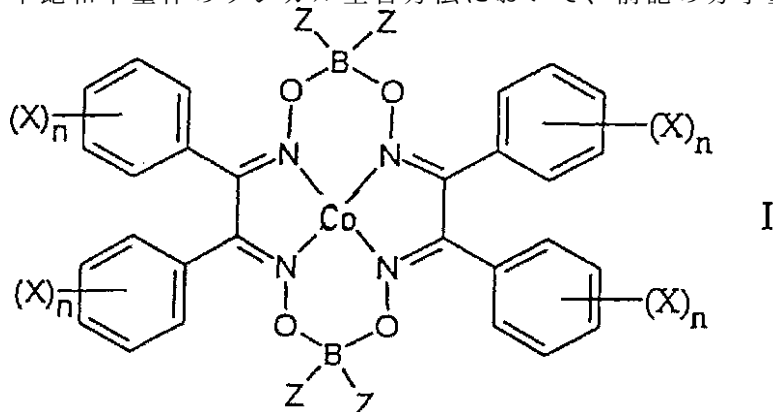
(21) 出願番号	特願平8-514373	(73) 特許権者	アベシア リミテッド
(86) (22) 出願日	平成7年10月9日(1995.10.9)		イギリス国 マンチエスター エム9 8
(65) 公表番号	特表平10-508333		ゼットエス, ブラックレー ヘキサゴン
(43) 公表日	平成10年8月18日(1998.8.18)		ハウス
(86) 国際出願番号	PCT/GB1995/002376	(74) 代理人	弁理士 八木田 茂
(87) 国際公開番号	W01996/013527		弁理士 浜野 孝雄
(87) 国際公開日	平成8年5月9日(1996.5.9)	(74) 代理人	弁理士 森田 哲二
審査請求日	平成14年7月11日(2002.7.11)		
(31) 優先権主張番号	9421771.8	(72) 発明者	ハデルトン, デービッド マーク
(32) 優先日	平成6年10月28日(1994.10.28)		イギリス国 ウオリックシャー シイヴィ
(33) 優先権主張国	英国(GB)		8 2 テイビー, ケニルワース, ホワイト
(31) 優先権主張番号	9508625.2		ヘッド ドライブ 3
(32) 優先日	平成7年4月28日(1995.4.28)		最終頁に続く
(33) 優先権主張国	英国(GB)		

(54) 【発明の名称】 ラジカル重合方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ラジカル開始剤を使用するオレフィン性不飽和単量体（1種又は複数）のラジカル重合方法であって、分子量制御を行うための化合物の存在下でラジカル重合を行うオレフィン性不飽和単量体のラジカル重合方法において、前記の分子量制御用の化合物が次の式I:



〔式中、それぞれの基Xは、それぞれの環及び別個の複数の環において独立して、炭素原子1～14個のアルキル基及び炭素原子6～14個のシクロアルキル基から選択される置換基であり；nはそれぞれの環において独立して0～5であり（但し、少なくとも1個の環においてはnが1～5であることを条件とする）；Zはそれぞれの硼素原子上で独立して、F原

子、Cl原子、Br原子、OH基、炭素1～12個のアルコキシ基、炭素原子6～12個のアリールオキシ基、炭素原子1～12個のアルキル基及び炭素原子6～12個のアリール基から選択される置換基であるか；あるいは、2個の基Zは一緒になって1個又は2個の硼素原子上で基-O-(Q)-O-(但し、Qは2価のアリールもしくは脂環式の連結基又はアルキレン型の連結基である)を提供するものであるか、又は2個の基Zは1個又は2個の硼素原子上で一緒になって1,5-シクロオクタンジイル連結基を提供するものである]で表されるCo(II)キレートであるか；又は前記の分子量制御用の化合物が前記の式Iで表されるCo(II)キレートのCo(III)類縁体(但し、式中のCo原子はさらに、大環状キレート環系に対して直角になる向きで、Hイオン、ハロゲンイオン又は別の陰イオンを共有結合するか、あるいはホモリチックに解離し得る有機基を共有結合しているものである)であり；且つ場合によっては少なくとも1個の別の配位子が前記Co(II)又はCo(III)原子に配位しているものであり、Coの原子価状態を変化させない配位子(1個又は複数個)であることを特徴とする、オレフィン性不飽和単量体のラジカル重合方法。

10

【請求項2】

Xがメチル基、エチル基、イソプロピル基及びtert-ブチル基から選択されるものである請求項1記載の方法。

【請求項3】

nがそれぞれの環において同じ値を有するものである請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

Xがそれぞれの環においてメチル基であり且つnがそれぞれの環において1である請求項1記載の方法。

20

【請求項5】

Xがそれぞれの環において同一であり且つエチル基、イソプロピル基及びtert-ブチル基から選択されるものであり、またnがそれぞれの環において1である請求項1記載の方法。

【請求項6】

Xがそれぞれの環の4位にあるものである請求項4又は請求項5のいずれかに記載の方法。

【請求項7】

Xがそれぞれの環において同じ位置にあるものであり且つ2位又は3位にあるものである請求項4又は請求項5のいずれかに記載の方法。

30

【請求項8】

Co(II)キレートがそれぞれの環においてn=1であるものであり、Xがそれぞれの環においてメチル基であり且つそれぞれの環の4位にあるものであり、またそれぞれのZがF原子である請求項1記載の方法。

【請求項9】

Co(II)キレートがそれぞれの環においてn=1であるものであり、Xがそれぞれの環においてメチル基であり且つそれぞれの環の3位にあるものであり、またそれぞれのZがF原子である請求項1記載の方法。

【請求項10】

40

Co(II)キレートがそれぞれの環においてn=1であるものであり、Xがそれぞれの環においてメチル基であり且つそれぞれの環の2位にあるものであり、またそれぞれのZがF原子である請求項1記載の方法。

【請求項11】

前記重合方法が水性懸濁重合法、水性乳化重合法、塊状重合法、有機溶媒溶液重合法及び非水性分散重合法からなる群から選択されるものである請求項1～10のいずれか1項に記載の方法。

【請求項12】

予め形成させた重合体、好ましくはポリエステル又はポリオウレタンの存在下で前記重合方法を行う請求項1～11のいずれか1項に記載の方法。

50

【請求項 13】

前記の方法がメタクリル酸エステルの単独重合又は共重合に適用されるものである〔但し、該共重合は適当な共単量体（１種又は複数）、例えば種々のメタクリル酸エステル及び／又はスチレンを用いるものである〕か、あるいはスチレン類の単独重合又は共重合に適用されるものである〔該共重合は適当な共単量体（１種又は複数）、例えば種々のスチレン及び／又はメタクリル酸エステルを用いるものである〕請求項 1～12のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 14】

使用する単量体系がアクリル酸エステル（１種又は複数）を含むものである請求項 13に記載の方法。

10

【請求項 15】

使用する単量体系が酸官能単量体を含むものであり、該酸官能単量体が好ましくはメタクリル酸及びアクリル酸のうち的一方又はその両方である請求項 1～14のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 16】

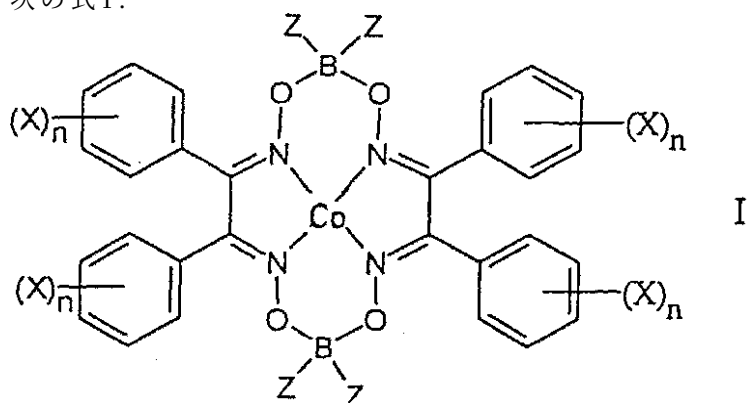
重合させる前記の単量体が少なくともメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル（異性体全部）、メタクリル酸ブチル（異性体全部）；対応するアクリル酸エステル類；メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸トリメトキシシリルプロピル、メタクリル酸アリル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ジアルキルアミノアルキル及びメタクリル酸アセトアセトキシエチルから選択される官能化されたメタクリル酸エステル及びアクリル酸エステル；アクリル酸フルオロアルキル及びメタクリル酸フルオロアルキル；メタクリル酸；アクリル酸；フマル酸（及びそのエステル）、イタコン酸（及びそのエステル）及び無水マレイン酸；スチレン、 α -メチルスチレン；塩化ビニル及び弗化ビニル；酢酸ビニル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル；式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Hal})_2$ （式中、それぞれのハロゲン原子すなわち Hal は独立して Cl 原子又は F 原子である）で表されるハロゲン化ビニリデン；式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^2)\text{C}(\text{R}^2)=\text{CH}_2$ 〔式中、 R^2 は独立して H 原子、 $(\text{C}_1\sim\text{C}_{10})$ アルキル基、Cl 原子又は F 原子である〕で表される置換されていてもよいブタジエン；式 $\text{CH}_2=\text{CHSO}_2\text{OM}$ 〔式中、M は Na 原子、K 原子、Li 原子、基 $\text{N}(\text{R}^3)_4$ 、基 R^3 又は基 $-(\text{CH}_2)_2-\text{D}$ であり、 R^3 はそれぞれ独立して H 原子又は $(\text{C}_1\sim\text{C}_{10})$ アルキル基であり、D は基 CO_2G 、 OH 、 $\text{N}(\text{R}^3)_2$ 又は SO_2OG であり且つ G は H 原子、Li 原子、Na 原子、K 原子又は基 $\text{N}(\text{R}^3)_4$ である〕で表されるスルホン酸類又はその誘導体；式 $\text{CH}_2=\text{CHCON}(\text{R}^3)_2$ で表されるアクリルアミド又はその誘導体；式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CON}(\text{R}^3)_2$ で表されるメタクリルアミド又はその誘導体；ジアセトンアクリルアミド；並びにかかる単量体の混合物の中から選択されるものである請求項 1～15のいずれか 1 項に記載の方法。

20

30

【請求項 17】

次の式 I:



40

〔式中、それぞれの基 X は、それぞれの環及び別個の複数の環において独立して、炭素原子 1～14 個のアルキル基及び炭素原子 6～14 個のシクロアルキル基から選択される置換基

50

であり; nはそれぞれの環において独立して0～5であり(但し、少なくとも1個の環においてはnが1～5であることを条件とする); Zはそれぞれの硼素原子上で独立して、F原子、Cl原子、Br原子、OH基、炭素1～12個のアルコキシ基、炭素原子6～12個のアリールオキシ基、炭素原子1～12個のアルキル基及び炭素原子6～12個のアリール基から選択される置換基であるか; あるいは、2個の基Zは一緒になって1個又は2個の硼素原子上で基-O-(Q)-O-(但し、Qは2価のアリールもしくは脂環式の連結基又はアルキレン型の連結基である)を提供するものであるか、又は2個の基Zは1個又は2個の硼素原子上で一緒になって1,5-シクロオクタンジイル連結基を提供するものである]で表されるCo(II)キレート又は前記の式Iで表されるCo(II)キレートのCo(III)類縁体(但し、式中のCo原子はさらに、大環状キレート環系に対して直角になる向きで、Hイオン、ハロゲンイオン又は別の陰イオンを共有結合するか、あるいはホモリチックに解離し得る有機基を共有結合しているものである)であって; 且つ場合によっては少なくとも1個の別の配位子が前記Co(II)又はCo(III)原子に配位しているものであり、Coの原子価状態を変化させない配位子(1個又は複数個)である、Co(II)キレート又は該Co(II)キレートのCo(III)類縁体。

10

【請求項18】

Xがメチル基、エチル基、イソプロピル基及びtert-ブチル基から選択されるものである請求項17に記載のCo(II)キレート。

【請求項19】

nがそれぞれの環において同じ値をもつものである請求項17～18のいずれか1項に記載のCo(II)キレート。

20

【請求項20】

Xがそれぞれの環においてメチル基であり且つnがそれぞれの環において1である請求項17に記載のCo(II)キレート。

【請求項21】

Xがそれぞれの環において同一であり、エチル基、イソプロピル基及びtert-ブチル基から選択されるものであり且つnがそれぞれの環において1である請求項17に記載のCo(II)キレート。

【請求項22】

Xがそれぞれの環の4位にあるものである請求項20又は21のいずれかに記載のCo(II)キレート。

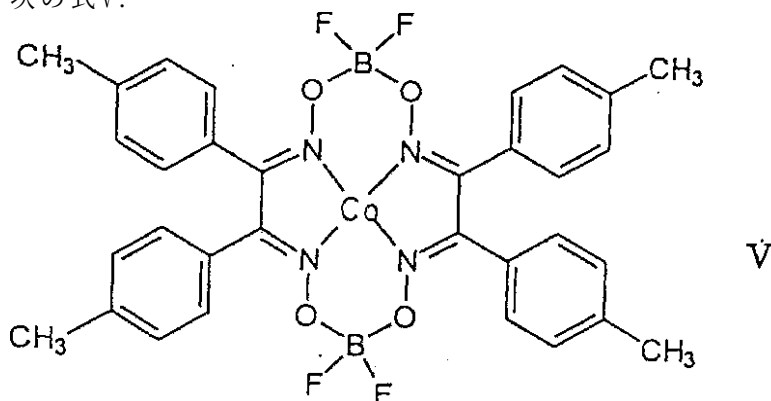
30

【請求項23】

Xがそれぞれの環において同じ位置にあるものであり且つ2位又は3位のいずれかにあるものである請求項20又は21のいずれかに記載のCo(II)キレート。

【請求項24】

次の式V:



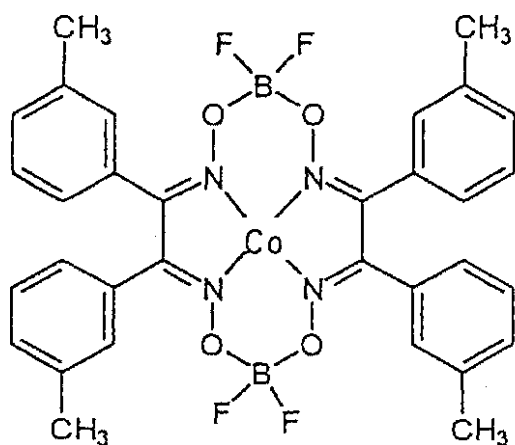
40

を有するCo(II)キレート。

【請求項25】

次の式II:

50



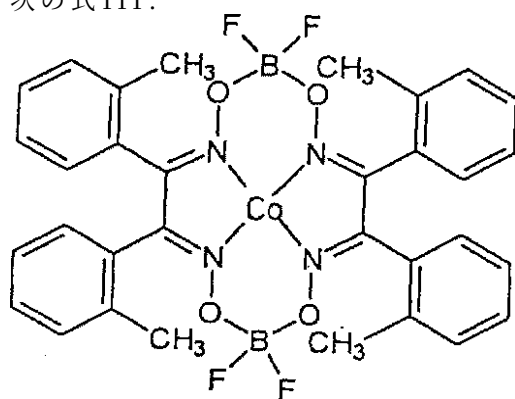
II

10

を有するCo (II) キレート。

【請求項 2 6】

次の式 III:



III

20

を有するCo (II) キレート。

【請求項 2 7】

請求項17に記載の式 I で表され、式中の Z がそれぞれ F 原子である Co (II) キレートの製造方法であって、

- a) ベンゼン置換ベンジルジオキシム（但し、置換基は最終生成物の所望の置換基と一致する）と、酢酸コバルト（好ましくは四酢酸コバルトとして）とを、溶媒としてジエチルエーテルを使用し且つ脱酸素化した窒素雰囲気下で反応温度が 5℃を越えないことを確実にしながら反応させ、
- b) 得られた反応混合物に三フッ化硼素エーテル錯化合物を反応温度が 5℃を越えないことを確実にしながら滴下して導入し、
- c) 前記混合物を 40℃に加熱し且つこの温度を保持して反応を確実にし、
- d) 反応温度を 0℃に冷却し、
- e) 塩基例えば炭酸ナトリウムを加え、
- f) さらに一定時間攪拌し、次いでメタノールを加え、
- g) 生成物を濾過して単離し、水洗し、次いでメタノールで洗浄し、それによってジメタノール錯体として Co キレートを得ることからなる Co (II) キレートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は、ある種のコバルトキレート錯体を存在させることによって分子量の制御を行うオレフィン性不飽和単量体（1種又はそれ以上）のラジカル重合（free-radical initiated polymerization）方法に関する。本発明はまた前記コバルトキレート錯体それ自体及びその製造方法に関する。

オリゴマーとして知られている低分子量の重合体は、それ自体で又は他の重合体の先駆物質として、種々の用途（例えば塗料組成物）に所望される場合が多い。オリゴマーを形成させるためには、所望する型の生成物を製造するのに使用されている重合方法を適切に制御することが必要である。オレフィン性不飽和単量体を重合させるのに広く使用されるラ

50

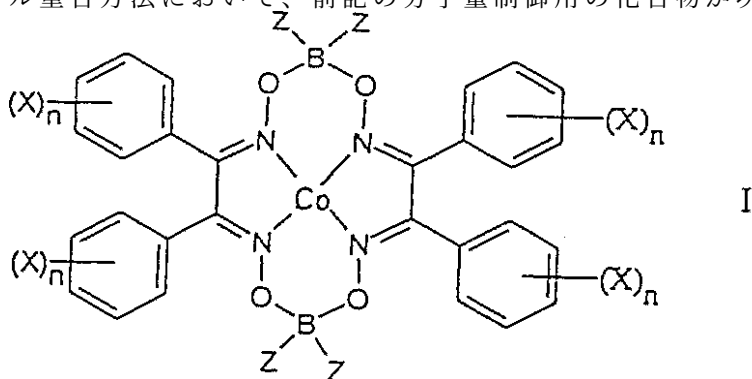
ジカル重合 (free-radical polymerization) においては、生長する重合体連鎖の分子量を制御し、制限するのに種々の慣用手段が用いられる。これらの手段のうちで、重合にチオール化合物を添加することが、おそらく最も広く使用されているであろう。チオールは有効な連鎖移動剤として機能するが、それが添加されている重合系をあいにくその特有のしつこい臭気によって汚染する。

最近、オレフィン性不飽和単量体をラジカル重合させる際に分子量を制御するのに使用する連鎖移動剤として、種々の遷移金属錯体、特にコバルトキレート錯体を使用することに注目が集められている。

例えば、種々の文献、例えばN.S.Enikolopyanらの論文、J.Polym.Sci., Polym.Chem.Ed., 19, 879 (1981) には、ラジカル重合において連鎖移動剤としてコバルト (II) ポリフィリン錯体を使用することが記載されており、また一方、米国特許第4526945号明細書にはかかる目的にコバルト (II) のジオキシム錯体を使用することが記載されている。別の種々の刊行物、例えば米国特許第4680354号明細書、欧州特許出願公開第0196783号明細書及び米国特許第4694059号明細書には、ラジカル重合によりオレフィン性不飽和単量体のオリゴマーを製造するための連鎖移動剤として、ある別の型のコバルト (II) キレートを使用することが記載されている。一方、国際公開第W0 87/03605号明細書には、かかる目的にある種のコバルト (III) キレート錯体の使用が特許請求されている。特定のコバルトキレート錯体 (又は一群のコバルトキレート錯体) がラジカル重合方法において連鎖移動剤として有効であるか否かは予測できない。あるものは有効であり、またあるものは有効でない。

本発明者らは今般、オレフィン性不飽和単量体のラジカル重合における分子量の制御を、従来技術文献に記載されていない別の種類のコバルトキレート錯体を用いて効果的に達成し得ることを知見した。

本発明によれば、ラジカル開始剤を使用するオレフィン性不飽和単量体 (1種又は複数) [特にメタクリル酸エステル (1種又は複数)] のラジカル重合方法であって、分子量制御を行うための化合物の存在下でラジカル重合を行うオレフィン性不飽和単量体のラジカル重合方法において、前記の分子量制御用の化合物が次の式I:



〔式中、それぞれの基Xは、それぞれの環及び別個の複数の環において独立して、炭素原子1~14個のアルキル基及び炭素原子6~14個のシクロアルキル基から選択される置換基であり;nはそれぞれの環において独立して0~5であり (但し、少なくとも1個の環においてはnが1~5であることを条件とする); Zはそれぞれの硼素原子上で独立して、F原子、Cl原子、Br原子、OH基、炭素1~12個のアルコキシ基、炭素原子6~12個のアリールオキシ基、炭素原子1~12個のアルキル基及び炭素原子6~12個のアリール基から選択される置換基であるか;あるいは、2個の基Zは一緒になって1個又は2個の硼素原子上で基-O-(Q)-O- (但し、Qは2価のアリールもしくは脂環式の連結基又はアルキレン型の連結基である) を提供するものであるか、又は2個の基Zは1個又は2個の硼素原子上で一緒になって1,5-シクロオクタンジイル連結基を提供するものである〕で表されるCo (II) キレートであるか;又は前記の分子量制御用の化合物が前記の式Iで表されるCo (II) キレートのCo (III) 類縁体 (但し、式中のCo原子はさらに、大環状キレート環系に対して直角になる向きで、Hイオン、ハロゲンイオン又は別の陰イオンを共有結合す

るか、あるいはホモリチック (homolytically) に解離し得る有機基を共有結合しているものである) であり; 且つ場合によっては少なくとも 1 個の別の配位子が前記 Co (II) 又は Co (III) 原子に配位しているものであり、Co の原子価状態を変化させない配位子 (1 個又は複数個) であることを特徴とする、オレフィン性不飽和単量体のラジカル重合方法が提供される。

X は炭素原子 1 ~ 14 個のアルキル基であるのが好ましく、選択が生じる場合には直鎖又は分岐鎖であってもよい。X は炭素原子 1 ~ 4 個のアルキル基、特にメチル基であるのがさらに好ましい。

n (これは環中の置換基の個数を表す) は、少なくとも 1 個の環においては n が 1 ~ 5 であることを条件として、環 (1 個又は複数個) において 0 である (すなわち、環が置換されていないものである) ことができる。n は少なくとも 2 個の環において 1 ~ 5 であるのが好ましく、少なくとも 3 個の環において 1 ~ 5 であるのがさらに好ましく、4 個の環全部において 1 ~ 5 であるのが特に好ましい。

10

n は置換された環においては 1 ~ 3 であるのが好ましく、1 又は 2 であるのがさらに好ましい。

置換された環において n が 1 ~ 3 である場合には、n はそれぞれの環 (2 個以上の環が置換されている場合) において同じ値を有するのが好ましく、1 又は 2 であるのがさらに好ましく、置換された環それぞれにおいて 1 であるのが特に好ましい。

n = 2 である場合には、置換基 3,4-位又は 2,4-位であるのが好ましい。

n = 1 である場合には、置換基は環の 2 位、3 位又は 4 位にあり得、置換された環全部において同じ位置にあるのが好ましい。置換基が 4 個の環全部において 2 位、3 位又は 4 位、特に 4 個の環全部の 4 位にあるのが特に好ましい。

20

複数の基 Z は全部同じである (又はかかる複数の基は一緒になって 2 価の基を形成する場合には 2 個の硼素原子上で同一である) のが好ましく、全部 F 原子であるのがさらに好ましい。

2 個の基 Z が一緒になって基 -O- (Q) -O- (式中、Q は 2 価のアリール又は脂環式連結基である) を提供する場合には、基 Q は炭素原子を 6 ~ 10 個有するものであるのが好ましく、かかる場合には連結は隣り合った環炭素原子同士から由来するものであり、Q が o-フェニレン基又は 1,2-シクロヘキサジイル基であるのがさらに好ましい。Q がアルキレン基である場合には、Q は式 - (CR¹)_m - [式中、それぞれの R¹ は独立して水素原子又は基 C_xH_{2x+1} (但し、X は 1 ~ 12 である) であり且つ m は 2 又は 3 である] を有するものであるのが好ましい。

30

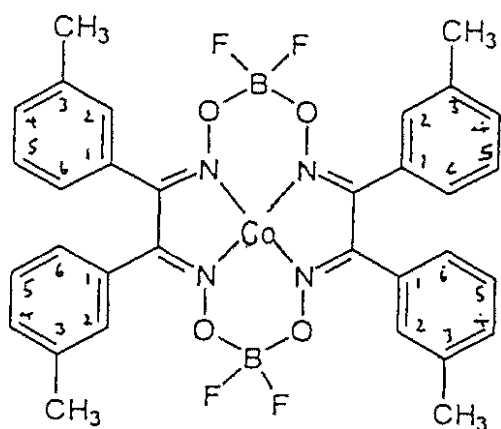
前記の式 I で表される Co キレート錯体はそれ自体新規且つ独創的な化合物であると考えられる。

従って、本発明によれば、前記の式 I で表される Co (II) キレート錯体及び前記のこの錯体の Co (III) 類縁体がさらに提供される。

本発明の Co キレートは電氣的には中性であり、周囲の配位子は電荷 Co²⁺ と釣り合う 2 個の負電荷を提供する。負電荷は特定の原子と会合するよりもむしろ非局在化しているものと思われる。

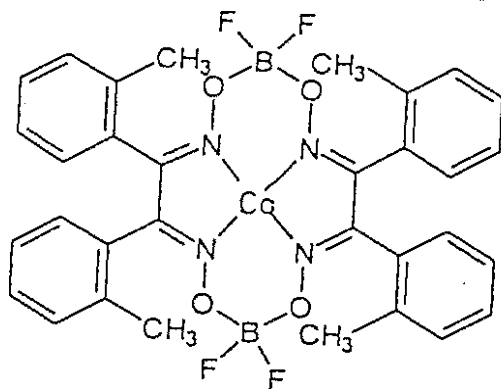
本発明で使用する好ましい特定のコバルトキレート (下記に示す式をもつ) は、式 II をもつ Co (II) (ビス 3,3'-ジメチルベンジルジオキシム 二硼素ジフルオリド)、式 III をもつ Co (II) (ビス 2,2'-ジメチルベンジルジオキシム 二硼素ジフルオリド)、式 IV をもつ Co (II) (ビス 2,2',4,4'-テトラメチルベンジルジオキシム 二硼素ジフルオリド)、特に式 V をもつ Co (II) (ビス 4,4'-ジメチルベンジルジオキシム 二硼素ジフルオリド) である。

40



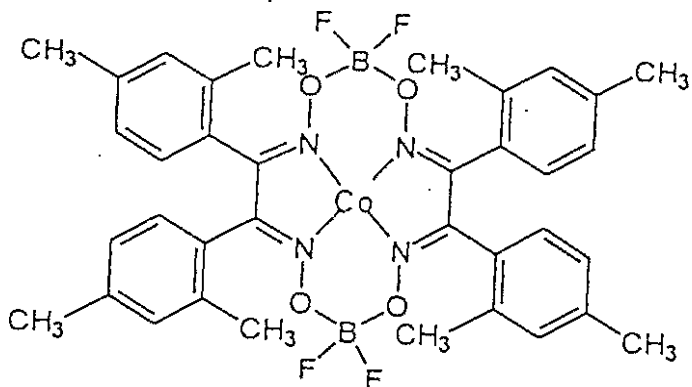
II

10



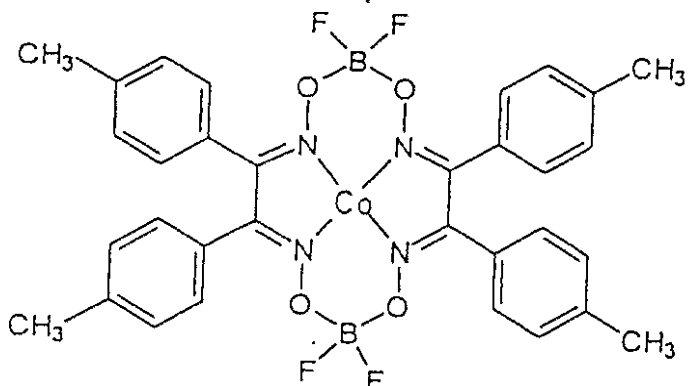
III

20



IV

30



V

40

(便宜上、前記の式IIは前記の式Iで表される化合物について本明細書において一般的に採用している環の指示番号を表す)。

本発明のCoキレートは、本発明の方法に使用した場合には全て有効な分子量制御用化合物である。しかしながら、これらのキレートのうちのあるものはある種の環境において特に意外で且つ有用な特性をもつ。

例えば、前記の式Vで表されるキレート化合物が、水性重合において(例えば、懸濁重合及び乳化重合の両方において)、複数個の環全部が置換されていない対応する公知化合物、すなわちCo(II)(ビスベンジルオキシム二硼素ジフルオリド)、すなわち前記の式Vを有するがその複数個のメチル基全部がHで置換されている化合物(かかるキレートは米

50

国特許第46794054号明細書に記載されており且つそれ自体、非常に良好なCCTA触媒であると認められている)よりもはるかに有効であり、しかもまた塊状重合又は溶液重合の場合には該公知化合物よりも幾分(a little)有効であることは極めて意外なことである。従って、前記の式Vで表される化合物を前記の置換されていない公知化合物の量よりもはるかに少ない量で使用して、(特に)水性重合において所定の分子量の低下を達成することができる。あるいはまた、前記の置換されていない公知化合物とほぼ同じ量の前記触媒化合物を使用して、分子量のより大きな低下を達成し得る。

従って、前記の式Vで表される化合物が分子量を低下させるための極めて有用且つ活性な万能(all-round)触媒である(すなわち、溶液重合及び塊状重合において、より具体的には乳化重合及び懸濁重合において)ことは意外なことである。

10

前記の式Vで表されるCoキレート以外の本発明のCoキレートに関しては、これらのCoキレートもまた有用である、しかもその全部が有機溶媒重合、塊状重合及び水性重合(乳化重合及び懸濁重合)において分子量低下を成し得るであろう。しかしながら、これらの有効性は、使用する反応媒体(塊状重合、溶媒重合、水性乳化重合又は水性懸濁重合)及び使用する個々の本発明のCoキレートに従って幾分は変動するであろう。

例えば、塊状重合の場合には、前記の4-メチル置換化合物の3-メチル置換類縁体、すなわち前記の式IIで表される化合物、並びに前記の式Vで表されるキレートの高級アルキル同族体のうちのあるもの、すなわちそれぞれの4-フェニル位のメチル基がエチル基で置換されているキレート(構造式VI;式は示していない)及びイソプロピル基で置換されているキレート(構造式VII;式は示していない)が、前記の全く置換されていない公知化合物〔すなわち、Co(II)ビスベンジルオキシム 二硼素ジフルオリド〕よりも幾分有効であることが本発明者らによって認められた。一方、化合物Vの2-メチル類縁体(構造式III;前記に示した式である)の性能は、塊状重合において、前記の全く置換されていない公知化合物よりも幾分劣ることが認められ、これに対して4-tert-ブチル類縁体(構造式VIII;式は示していない)の性能はほぼ同じであることが認められた。

20

本発明者らは、水性懸濁重合の場合には、これら本発明の別の化合物(すなわち、前記の式Vで表される化合物以外の化合物)もまた、前記の式IIIで表される2-メチル化合物(これは前記の置換されていない公知キレート化合物とほぼ同じ効力をもつ)は別として、前記の置換されていないCoキレート化合物と比べて著しく向上した効力をもつことを認めた(しかしながら、これはその製造から使用した式IIIの化合物が幾分純度が悪いことに起因するものであるらしい)。しかしながら、水性乳化重合の場合には、本発明者らは前記の式Vで表される化合物の2-又は3-メチル類縁体(すなわち、前記の式II及びII Iで表される化合物)が通常は前記の全く置換されていない公知化合物よりも有効であり(しかしながら、この点に関して得られる結果は変動する)、一方、前記のVで表される化合物の高級アルキル同族体、すなわち式VI、VII及びVIII(前記参照)で表される化合物は前記の全く置換されていない公知化合物よりも明らかに効果が劣るが、それにもかかわらずCo触媒の不存在下の重合と比べてそれでもなお分子量の低下を生じることを認めた。

30

前記の種々の式で表される前記複数の化合物のCo(III)類縁体に関しては、これらのCo(III)類縁体はCoが別の原子、イオン又はホモリチックに解離し得る有機基、例えばH、置換されていてもよい($C_1 \sim 10$)アルキル基、シアノ基、ハロゲンイオン、エステル基、($C_6 \sim 10$)アリール基〔複素環式($C_6 \sim 10$)アリール基を含む〕及び($C_6 \sim 10$)脂環式基〔複素環式($C_6 \sim 10$)脂環式基を含む〕にさらに結合している場合に生じる。通常、かかる別の基は軸方向〔アキシアル(axial)〕の位置に配置されている〔すなわち、前記の式に示されるエカトリアル(equatorial)配位子に対して垂直である〕。重合条件下でCo(III)をCo(II)に還元し得る類縁体Co(III)キレートが好ましい。ハロゲン及びHのようなアキシアル(axial)結合基が特に適しているものであり得る。別の可能な特に適した基としては、金属イオンに結合した炭素原子上に1個又はそれ以上の置換基をもつアキシアル結合アルキル基(好ましくは、炭素原子1~10個のアルキル基)が挙げられ、かかる置換基としてはニトリル基、エステル基及び置換されていてもよい芳香

40

50

族基を挙げ得る。これらCo (III) キレートのうちのあるものは通常の貯蔵条件下で安定な物質であり得、しかも重合方法のラジカル発生条件下でのみ反応し得る。その他のCo (III) キレート、特にHが別の(アキシアル結合)基である場合のCo (III) キレートは高反応性の中間体であり得る。事実、Co (II) キレートは全部〔及びその他におそらくはCo (III) キレート〕は、反応性のCo (III) H中間体を経由して進行することによってその連鎖移動効果を及ぼすことが可能である。また、重合中の錯体中でCo (II) 原子価状態とCo (III) 原子価状態の間に断続的な交換が常に存在することも可能である。事実、関与する実際の機構は複雑であり、本発明者らには正確に理解されないものであり、しかも本発明者らは特定の理論に束縛されることを望まないし、実際の重合プロセス中にCo錯体の特定の化学構造又は原子価状態の確認に束縛されることも望まない。

前記のCo錯体〔すなわち、Co (II) 錯体又はCo (III) 錯体〕は、Co原子に(おそらくは軸方向に)配位した別の配位子(通常は1個又は2個)であって、Coの原子価状態を変化させない配位子をさらに有することも可能である。これらの配位子はちなみに、前記Co錯体の調製に使用される反応媒体から又は重合方法に使用される重合媒体から誘導し得るし、あるいはかかる配位子を提供するであろう化合物を慎重に(deliberately)添加することによって誘導し得るし、しかも該錯体中に該配位子が配位して存在すると該錯体の有効性を向上させる場合が多い。しかしながら、これらの配位子は本発明には必須ではなく、便宜上、これらの配位子は前記の種々の式には示されていない。典型的なかかる補足的配位子はピリジン(又はその置換誘導体)のような弱塩基性第三級アミン類、トリアルキルアミン類、ジアルキルアミン類、テトラヒドロフラン及びジエチルエーテルのようなエーテル類、メタノールのようなアルコール類、並びに置換されていてもよいトリアルキル、トリアリール又はトリ(アルキルアリール)ホスフィン類(又は類縁化合物、例えば対応するアルコキシホスフィン又はアリールオキシホスフィン)である。(かかるアルキル基又はアルコキシ基はそれぞれ独立して炭素原子を1~10個有するものであるのが好ましく、またかかるアリール基又はアリールオキシ基はそれぞれ独立して炭素原子を6~10個有するものであるのが好ましい。)また、水分子1個又はそれ以上をCo錯体に配位し得る。前記に定義したコバルトキレート錯体は、オリゴマーの効率的な製造を可能にし、しかも連鎖移動剤として機能するものと思われる。前記のように、定義した範囲内の幾つかのコバルトキレート錯体は水性重合において極めて活性である。一般に、かかるオリゴマー(共重合体の場合にはその全部)の重合度は通常は2~約500(すなわち2~500重合単位)、好ましくは2~300、さらに好ましくは5~200の範囲内にあるであろう。

本発明の重合方法は、重合媒体(これは諸重合成分の分散媒及び熱媒として機能する)の存在下で又はかかる媒体の不存在下で(すなわち塊状で)実施し得る。重合媒体を使用する場合には、重合は例えば(有機溶媒を使用する)溶液重合、水性懸濁重合又は水性乳化重合、あるいは非水性分散重合であり得る。また、本発明の重合方法は、予め形成した重合体(例えばポリエステル又はポリウレタン)(これは水又は他の分散媒に分散させて、予め形成させた重合体と、重合方法の生成物との複合体を製造し得る)の存在下で実施することも可能である。

重合用の媒体として使用し得る典型的な反応溶媒としては、芳香族炭化水素類例えばベンゼン、トルエン及びキシレン;エーテル類、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、アルコキシ化エチレングリコール又はポリエチレングリコール;アルコール類、例えばメタノール、エタノール、プロパノール及びブタノール並びにこれらとカルボン酸例えば酢酸、プロピオン酸及び酪酸とのエステル類、ケトン類例えばアセトン又はメチルエチルケトン;並びに液状の第三級アミン類例えばピリジンが挙げられる。複数の溶媒の混合物を使用してもよい。

水もまた懸濁重合又は乳化重合におけるように重合媒体として〔ある場合には1種又は複数の溶媒、通常は水混和性の溶媒(その具体例は前記のものである)と組み合わせて〕使用し得、かかる方法には慣用の乳化剤又は懸濁剤(安定剤)を使用し得る。

水性乳化重合法及び水性懸濁重合法は、それらの基本方式(format)において極めて周知であり、詳しく説明する必要はない。かかる重合法は単量体(1種又は複数)を水性媒体

10

20

30

40

50

に分散させること及びラジカル開始剤（乳化重合の場合には水溶性のものである場合が多く、また懸濁重合の場合には単量体溶解性のものである場合が多い）を使用して重合を行うことを必要とし、且つ（通常は）適当な加熱（例えば、30～120℃、より通常的には45～90℃）と攪拌とを用いるとだけ記載しておく。水性乳化重合は慣用の乳化剤（界面活性剤）を用いて行い得る〔例えば、陰イオン性及び／又は非イオン性の乳化剤、例えばジアルキルスルホコハク酸のNa塩、K塩及びNH₄塩、スルホン化油のNa塩、K塩及びNH₄塩、アルキルスルホン酸のNa塩、K塩及びNH₄塩、アルキルスルホン酸Na、K及びNH₄例えばラウリルスルホン酸Na、スルホン酸のアルキル金属塩が使用される。（C₁₂～₂₄脂肪アルコール類、エトキシ化脂肪酸及び／又は脂肪アミド類、並びに脂肪酸のNa塩、K塩及びNH₄塩、例えばステアリン酸Na及びオレイン酸Na;アルキル基含有界面活性剤のアリール基含

類縁体もまた有効である；別の界面活性剤としてはホスホン酸塩類及びヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミドのような陽イオン性化合物が挙げられる。エトキシレート鎖に基づいた非イオン性乳化剤もまた使用し得る。また、イオン性と非イオン性の両方を有する乳化剤も使用し得る。使用量は、装填される単量体（1種及び複数）全体の重量に基づいて、通常は0.2～15重量%、より通常的には0.3～5重量%である〕。水性懸濁重合の場合には、通常は保護コロイドを安定剤として使用し、その具体例としては部分加水分解ヒドロキシ化ポリ酢酸ビニル（種々の加水分解率を有する）、セルロース誘導体、ポリビニルピロリドン及びポリアクリル酸が挙げられる。その使用量は、単量体の重量に基づいて算出して通常は0.1～8%、より通常的には0.1～5%である。水性層における単量体の溶解度を下げ且つ安定化を向上させるために、Na₂SO₄のような塩を含有させてもよい。

重合（すなわち、一般に塊状重合、溶液重合並びに水性懸濁重合又は水性乳化重合及び非水性分散重合を含む）は通常、25～160℃（より通常的には45～90℃）の範囲の温度で行う。使用する型の重合法に適した適当なラジカル生成開始剤（free radical yielding initiator）を本発明の方法に使用し得、その通常の判定基準（criteria）は、ラジカル生成開始剤が他の重合成分〔例えば、溶媒、単量体（1種又は複数）又は水〕の1種又はそれ以上に許容し得る溶解度を有すること、重合温度（通常は0.5～5時間の範囲内の半減期を有する）で十分に活性であること、及びCoキレートの安定性に許容し得ない影響を及ぼさないことである。かかるラジカル発生開始剤の具体例としては、アゾ化合物例えば2,2'-アゾビス（イソブチロニトリル）（AIBN）、2,2'-アゾビス（2-メチル）ブタンニトリル、4,4'-アゾビス（4-シアノバレリアン酸）、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（ヒドロキシエチル）〕-プロピオンアミド、及び2,2'-アゾビス〔2-メチル-N-ヒドロキシエチル〕-プロピオンアミドが挙げられる。別のラジカル開始剤も使用し得、その具体例としてはペルオキシ化合物、例えば過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化水素、並びに過硫酸Na、K及びNH₄が挙げられる。別の有用なペルオキシ開始剤としては、ペルオキシエステル類が挙げられ、その具体例はtert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート及びtert-アミルペルオキシ-2-エチルヘキサノエートである。また、酸化還元開始剤系も使用し得、その例としては、酸化還元対例えば過硫酸NH₄とメタ重亜硫酸Na、及びtert-ブチルヒドロペルオキシド（TPHP0）とイソアスコルビン酸が挙げられる。開始剤の量は特に重合の型（塊状重合、溶液重合、水性乳化重合、水性懸濁重合又は非水性分散重合）に左右されるが、一般的に、装填される単量体（1種及び複数）全体の重量に基づいて0.05～15%の広い範囲にあるのが通常である。（場合によっては、残存単量体を除去するために、開始剤例えば過硫酸NH₄を重合の終わりに添加してもよい）。

本発明の方法において分子量制御用の化合物として前記のCoキレート類を使用すると、慣用の連鎖移動剤であって一つ又は他の不都合を有する場合が多い連鎖移動剤を使用する必要性が回避される。例えば、メルカプタン類は著しい悪臭を与え、一方、ハロゲン化炭化水素（例えば、プロモホルム又は四塩化炭素）は環境上の注意化合物である。さらに、チオール類は架橋性粉末塗料のような用途に有用なある種の単量体（例えば、メタクリル酸グリシジル）と不相溶性である。

分子量を制御するために機能する前記のCoキレート類は、慣用の連鎖移動剤と比べて、同

10

20

30

40

50

等の分子量低下を達成するために極めて少ない量で使用し得る（その理由は、該Coキレート類が触媒的に機能するからである）。（あるものは前記のように極めて少ない量で使用できる。）このことはより純度の良い生成物を製造することを可能にする。

本発明の方法は、成分全部を重合の開始時に反応媒体中に存在させる“オールインワン（all-in-one）”バッチ法か、又は重合中に使用する成分のうちの1種又はそれ以上（通常は単量体の少なくとも1種）を重合媒体に全部又は部分的に供給するセミバッチ法を使用して実施し得る。

本発明の方法で使用するキレート類は前もって調製しておいてもよいし、又は適当な反応剤からその場で形成してもよい。

本発明の重合方法に使用するコバルトキレートの量は、製造すべきオリゴマーの所望する分子量、及び他の因子例えば使用する単量体組成及び重合条件に左右されるであろう。従って、使用するコバルトキレートの量は、通常は単量体（1種又は複数）とコバルトキレートとのモル比が10,000,000/1～50/1、より典型的には1,000,000/1～5,000/1の範囲内にあるような広い範囲に及び得る。本発明の重合方法において、単量体（1種又は複数）とラジカル開始剤とのモル比は4,000/1～10/1、より典型的には1,000/1～30/1の広い範囲内にあるのが通常である。

本発明の方法はメタクリル酸エステル類の単独重合及び共重合〔共重合は適当な単量体（1種又は複数）、例えば種々のメタクリル酸エステル又はスチレンを用いるものである〕や、スチレン類の単独重合又は共重合〔共重合は適当な単量体（1種又は複数）、例えば種々のスチレン又はメタクリル酸エステルを用いるものである〕に最も効率的に適用される。アクリル酸エステルも、特に共単量体としてメタクリル酸エステル及び／又はスチレンと共に含まれる場合には重合させることができる。本発明の方法は、酸官能単量体〔これは、例えばメタクリル酸エステル又はスチレンの共重合において共単量体（1種又は複数）として含有されていてもよい〕の重合に使用し得るという格別の実用性（utility）を有する。

重合させ得る単量体の具体例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル（その異性体全部）、他のメタクリル酸アルキルエステル類（例えば、炭素原子14個までのアルキルエステル）；対応するアクリル酸エステル類；官能化メタクリル酸エステル及びアクリル酸エステル、例えばメタクリル酸グリシジル、メタクリル酸トリメトキシシリルプロピル、メタクリル酸アリル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ジアルキルアミノアルキル（アルキル基は炭素原子を1～4個有するものであるのが好ましい）、並びにアクリル酸ー及びメタクリル酸ーヒドロキシアルキルのアセトアセトキシエステル、例えばメタクリル酸アセトアセトキシエチル；アクリル酸フルオロアルキル及びメタクリル酸フルオロアルキル；メタクリル酸、アクリル酸；フマル酸（及びそのエステル）、イタコン酸（及びそのエステル）、無水マレイン酸；スチレン、 α -メチルスチレン及び他のスチレン誘導体、例えばスチレン-p-スルホン酸及びその異性体、4-クロロスチレン及びその異性体、並びに4-ブromosチレン及びその異性体；ハロゲン化ビニル、例えば塩化ビニル及び弗化ビニル；ビニルエステル類、例えば酢酸ビニル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル；式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Hal})_2$ （式中、それぞれのハロゲン原子すなわちHalは独立してCl原子又はF原子である）で表されるハロゲン化ビニリデン；式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^2)\text{C}(\text{R}^2)=\text{CH}_2$ 〔式中、 R^2 は独立してH原子、 $(\text{C}_1\sim\text{C}_{10})$ アルキル基、Cl原子又はF原子である〕で表される置換されていてもよいブタジエン；式 $\text{CH}_2=\text{CHSO}_2\text{OM}$ 〔式中、MはNa原子、K原子、Li原子、基 $\text{N}(\text{R}^3)_4$ 、基 R^3 又は基 $-(\text{CH}_2)_2-\text{D}$ であり、それぞれの R^3 は独立してH原子又は $(\text{C}_1\sim\text{C}_{10})$ アルキル基であり、Dは基 CO_2G 、OH、 $\text{N}(\text{R}^3)_2$ 又は SO_2OG であり且つGはH原子、Li原子、Na原子、K原子又は基 $\text{N}(\text{R}^3)_4$ である〕で表されるスルホン酸類又はその誘導体；式 $\text{CH}_2=\text{CHCON}(\text{R}^3)_2$ で表されるアクリルアミド又はその誘導体；式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CON}(\text{R}^3)_2$ で表されるメタクリルアミド又はその誘導体；ケト基含有アミド、例えばジアセトンアクリルアミドが挙げられる。かかる単量体の混合物を使用して例えばビー又はマルチ共重合体を形成させ得る。

10

20

30

40

50

好ましい単量体は、メタクリル酸及びアクリル酸の ($C_1 \sim C_{10}$) アルキルエステル、及び／又はアクリル酸、スチレン、スチレン誘導体、メタクリル酸及びアクリル酸のヒドロキシ ($C_1 \sim C_{14}$) アルキルエステル例えばメタクリル酸ヒドロキシエチル及びメタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸及びアクリル酸のエポキシ ($C_1 \sim C_{14}$) アルキルエステル例えばメタクリル酸グリシジルである。

前記Coキレート触媒を用いる本発明の方法を使用して製造されるオリゴマーは種々の用途において有用である。

前記オリゴマーは塗料 (coatings) 用途に特に適しており、該オリゴマーあるいはそれから誘導される製品又はそれを含有する製品は、使用する塗料組成物又は配合物の基本部分を提供し得る。着色又は無着色のかかる塗料組成物としては、特にオリゴマーが水性乳化重合によって誘導されている場合には水性型塗料組成物；有機溶剤型塗料組成物、特に固形分含有量の高い有機溶剤型塗料組成物；及び粉末塗料組成物が挙げられる。溶剤型塗料組成物及び粉末塗料組成物は、水性懸濁重合又は有機溶媒溶液重合を使用して製造されるオリゴマーを使用するのが好ましい。

塗料組成物は種々の基材例えば金属、木材、紙、ボード (board)、セメント質材料、重合体状フィルム又は他のプラスチック品を被覆するのに使用し得る。

本発明の方法によって製造されるオリゴマーの別の用途はグラフィックアート用途であり、該オリゴマー又はそれから誘導される製品は、水性型又は溶剤型のインキ及びオーバープリントワニスの重要な成分を提供し得る。

本発明の方法によって製造されるオリゴマーのさらに別の用途は接着剤用途であり、該オリゴマー又はそれから誘導される製品は、感圧型、熱溶融型、触圧型及び貼合わせ型の接着剤組成物に使用し得る。かかる接着剤組成物は水性型、有機溶剤型又は熱溶融型のものであり得る。

前記のように、本発明の方法は酸官能単量体 (例えばメタクリル酸) をオリゴマー中に組み込むのに特に適している。かかる単量体は十分な量で存在する場合には、酸基が (例えば中和されることによって) 塩の形態であると、オリゴマーを親水性にするし又は水溶性にさえする。かかる水分散性又は水溶性のオリゴマーは多数の用途をもつ、例えば疎水性重合体を形成するための乳化重合を親水性オリゴマーの存在下で行う多相重合体系 (multi-phase polymer system) の形成に水溶性オリゴマーを使用する国際公開第W0 95/04767号明細書の記載が参照される。かかる多相生成物は例えば水性型インキ及びオーバープリントワニスにおいて用途をもつ。

また、前記のように、本発明の方法は官能性単量体をオリゴマーに使用される単量体系の一部として使用することによってオリゴマー中に官能価を組み込むのに極めて適している。かかる官能性単量体の具体例としては、メタクリル酸又はアクリル酸のアリルエステル、グリシジルエステル又はヒドロキシアルキルエステル (例えばヒドロキシエチルエステル)、並びにケト官能性単量体、例えばアクリル酸ヒドロキシアルキル及びメタクリル酸ヒドロキシアルキルのアセトアセトキシエステル、例えばメタクリル酸アセトアセトキシエチル、またはジアセトンアクリルアミドのようなケト基含有アミドが挙げられる。官能性単量体を使用する目的の一つは得られるオリゴマー又はそれから誘導される重合体系に後架橋性 (subsequent crosslinkability) を付与することにある。

本発明を下記の実施例により例証するが、実施例に限定されるものではない。特に明記しない限り、部、%及び比は全て重量基準である。実施例の前の接頭語Cはその実施例が比較実施例であることを示す。

実施例において、下記の略語及び用語が明示される：

MMA	:メタクリル酸メチル
MAA	:メタクリル酸
STY	:スチレン
EMA	:メタクリル酸エチル
EA	:アクリル酸エチル
HPMMA	:メタクリル酸ヒドロキシプロピル

10

20

30

40

50

GMA	:メタクリル酸グリシジル	
PMMA	:ポリメタクリル酸メチル	
Me	:メチル	
Et	:エチル	
iPr	:イソプロピル	
tBu	:第三級ブチル	
AIBN	:2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)	
CVA	:4,4'-アゾビス(4-シアノバレリアン酸)	
BPO	:過酸化ベンゾイル	
CCTA	:触媒(catalytic)連鎖移動剤	10
THF	:テトラヒドロフラン	
CoPhBF	:Co(II)(ビスベンジルジオキシム二硼素ジフルオリド)	
Co4-MePhBF	:Co(II)(ビス4,4'-ジメチルベンジルジオキシム二硼素ジフルオリド)	
Co3-MePhBF	:Co(II)(ビス3,3'-ジメチルベンジルジオキシム二硼素ジフルオリド)	
Co2-MePhBF	:Co(II)(ビス2,2'-ジメチルベンジルジオキシム二硼素ジフルオリド)	
Co4-EtPhBF	:Co(II)(ビス4,4'-ジエチルベンジルジオキシム二硼素ジフルオリド)	
Co4-iPrPhBF	:Co(II)(ビス4,4'-ジイソプロピルベンジルジオキシム二硼素ジフルオリド)	
Co4-tBuPhBF	:Co(II)(ビス4,4'-ジ第三級ブチルベンジルジオキシム二硼素ジフルオリド)	20
SLS	:ラウリル硫酸ナトリウム	
Mn	:数平均分子量	
Mw	:重量平均分子量	
PDi	:Mw/Mn(多分散性指数)	
Dowfax 2A1	:陰イオン性界面活性剤(50%水溶液としてDow Chemical Co.から供給される)	
GPC	:ゲル浸透クロマトグラフィー	
MEK	:メチルエチルケトン	

一般的操作方法

(i) コバルトCCTAの合成

置換ベンジル類は全てOrg.Syn.Co II.Vol.1,第87頁に記載の方法に従って製造した。ジオキシム類は全てBradyとPerryの論文、JCS,2874-2882(1925)に記載の方法を使用して製造した。

下記の一般的方法を使用して本発明の複数のコバルトオキシムを製造した。該方法は本明細書において、代表例として、式Iで表される種々のCo(II)化合物(それぞれのベンゼン環においてn=1であり且つX=アルキル基であり、且つそれぞれZ=F原子である)の製造を例証するものである。

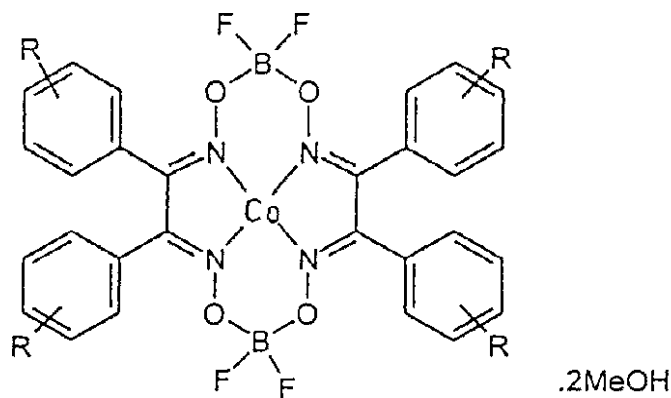
適当なジアルキルベンジルジオキシム(2モル当量)を酢酸コバルト・四酢酸(1モル当量)及びジエチルエーテル(約70モル当量)と一緒に脱酸素化窒素の雰囲気下で攪拌した。三弗化硼素エーテル錯化合物(10モル当量)を、反応温度が5℃を越えないことを確実にしながら、15分間にわたって滴下することによって導入した。滴下が完了すると同時に、反応混合物をさらに10分間、5℃以下に保持した。次いで、反応混合物を40℃まで徐々に加熱し、この温度で15~90分間保持した。次いで、反応混合物を0℃に冷却し、炭酸ナトリウム(1.25~4モル当量)を加えた。得られた混合物をさらに30分間攪拌し、次いでメタノール(約10モル当量)を加えた。生成した固体を濾過することによって単離し、水洗して無機物を除去し、最後にメタノール(約20モル当量)で洗浄して、生成物をジメタノール錯体(式IX)として得た。

10

20

30

40



IX

得られた結果を下記の第1表に要約した。

第1表

式IX中のR	収率(%)	コバルト 実測値(%)	コバルト 理論値(%)	同定 (式 I の整数に関して それぞれの環においてn = 1)
2-メチル	52	7.1	7.8	*III (それぞれの環においてX=2-Me, それぞれZ=F)
3-メチル	25	7.7	7.8	*II (それぞれの環においてX=3-Me, それぞれZ=F)
4-メチル	96	7.7	7.8	*V (それぞれの環においてX=4-Me, それぞれZ=F)
4-エチル	13	7.6	7.5	**VI (それぞれの環においてX=4-Et, それぞれZ=F)
4-イソプロピル	26	6.5	6.8	**VII (それぞれの環においてX=4-iPr, それぞれZ=F)
4-第三級ブチル	46	5.1	6.4	**VIII (それぞれの環においてX=4-tBu, それぞれZ=F)

* 前記に記載の式を表す

** 記載されていない式であることを表す

(ii) 塊状重合

〔下記の操作はMMAの単独重合に関して記載するものであるが、必要な変更を加えて共重合体の製造に同様に適用できる〕

使用する前にMMAに窒素を少なくとも1時間吹き込むことによって、MMAを脱酸素化した。CCTAの量を丸底フラスコに正確に秤量した。このフラスコを少なくとも3回窒素で排気し、満たした。MMAを注射器で加えて約 2×10^{-4} モル dm^{-3} の典型的な濃度をもつCCTAの原液を形成した。多数のシュレンク (Schlenk) 管のそれぞれにAIBN (0.085g) を加え、次いで窒素で少なくとも3回排気し、満たした。MMA及びCCTA原液の種々の採取試料 (アリコート) を注射器で、それぞれのシュレンク管に合計容量がそれぞれの場合に10mlであり且つCCTA/MMAのモル比が $0 \sim 2.2 \times 10^{-6}$ の範囲にあるように加えた。それぞれの管をサーモスタット制御水浴で 60°C に加熱した。30分後に、試料をそれぞれの管から取り出し、ハイ

10

20

30

40

50

ドロキノンのTHF溶液に加えることによって反応を停止させた (quenched)。生成した重合体の分子量をGPCによりPMMA標品と比較して測定した。

(iii) 溶液重合

乾燥窒素とAIBN 0.085gで満たした200mlシュレンク管に、適量の単量体 (典型的にはMMA 10ml) と適当な溶媒20mlとを加えた。これらは全て乾燥窒素で予めスパージ (sparge) しておいた。次いで、所定量のコバルト触媒を加え、前記の管を窒素雰囲気下で60℃に加熱した。塊状重合について前記に記載したようにして試料を0.5時間後に取り出すか、場合によっては1時間後に取り出した。

(iv) 懸濁重合

下記の操作方法を用いた。

10

1) 水冷凝縮管を取り付けた3リットル丸底ガラス製反応容器を重合開始前に1時間以上、窒素パージした。

2) 硫酸ナトリウム (単量体全体を基準として0.2重量%) と、ポリアクリル酸 (12.5重量%水溶液を単量体全体を基準として2重量%) とを反応容器に加え、次いで蒸留水1200mlを加えた。混合物をステンレス鋼攪拌機で十分に攪拌した。

3) サーモスタット制御水浴を使用して、反応容器の内容物を70℃に加熱した。

4) 栓をした容器に、選択した種々の単量体を秤量して全体で400g加え、次いで開始剤 (例えば、単量体全体を基準として0.2~1重量%の範囲のAIBN又はBPO) とCCTA (典型的には単量体の全体を基準として15~100重量ppm) とを秤量して加えた。次いで、混合物を反応容器に移し、連続攪拌した。温度低下を生じた。温度を75℃又は80℃のいずれかに上昇させ、反応中にその温度 (±2℃) に維持した。

20

5) 内容物が75℃に達してから1時間後にAirvol V540 (Air Products社から供給される部分加水分解ポリ酢酸ビニル) の2.5重量%水溶液10mlを上記の反応容器に加えた。

6) 反応容器中で固いビーズ (beads) が形成した2時間後に、過硫酸アンモニウム (単量体全体を基準として0.125重量%) を加えた。次いで、温度を5℃上げ、この温度で維持した。最初の添加から30分後に等量の過硫酸アンモニウムを加えた。反応をさらに30分進行させた。

7) 反応器の内容物を32℃以下に冷却した。生成したビーズを濾過することによって水から分離し、過剰量の水で洗浄し、約40℃のオーブン中で乾燥した。

8) 生成した重合体の分子量をGPCによりPMMA標品と比較して測定した。

30

(vi) 乳化重合

複数の単量体全部と水とを、使用する前にそれらに少なくとも1時間、窒素気流を通すことによって脱気 (脱酸素化) した。重合は、機械的攪拌機を取り付けた1リットルのじゃま板付き丸底フレンジフラスコ (flange flask) 中で窒素雰囲気下で行った。

脱酸素化し、脱イオン化した水と界面活性剤とを反応容器に装填し、75℃に加熱し、攪拌した。秤量したコバルトCCTAを別のフラスコに加えた。フラスコを窒素で3回排気し、急激に洗い流した (flushed)。CCTAを入れたフラスコに単量体 (1種又は複数) を加え、攪拌しながらCCTAを溶解させた。

CVAと、さらに少量の脱イオン水 (典型的には20g) とを反応フラスコに加えた。単量体混合物に溶解したコバルト触媒の溶液を、シリンジポンプに取り付けたシリンジを使用して、反応容器に線速 (linear rate) で1時間又は2時間にわたって供給した。コバルト触媒溶液の供給時間中は反応フラスコの温度を75℃に維持し、さらに4時間維持した後に、周囲温度まで冷却した。

40

CHCl₃又はTHFを用いてゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) により、特に明記しない限りはPMMA標品を対照として全ての分子量を溶出液として測定した。

実施例 1~8、C9、C10

塊状重合

前記のMMAの塊状単独重合に関する一般的操作方法に従い、得られた代表的な結果を第2表に示す。Mnは重合0.5時間後の値である。[MMA] / [Co] はモル基準での単量体 (MMA) とCo触媒の相対量を表す。

50

第2表

実施例**	Co CCTA	構造又は式*	[MMA]/[Co]	Mn
1	Co4-MePhBF	V	794,000	3,217
2	Co4-MePhBF	V	781,000	3,101
3	Co4-MePhBF	V	776,000	2,889
4	Co3-MePhBF	II	768,000	2,749
5	Co2-MePhBF	III	781,000	4,899
6	Co4-EtPhBF	VI	800,000	2,911
7	Co4-iPrPhBF	VII	781,000	3,104
8	Co4-tBuPhBF	VIII	810,000	3,888
C 9	CoPhBF		800,000	3,920
C10	なし		—	102,828

* 前記の式を表す

** 実施例1、2及び3は別個の重合であることを表す

塊状重合においては、実施例の大部分について本発明の触媒は対応する置換されていないCoPhBFよりも（単量体に対してほぼ同じCo触媒濃度で）有効であること；例外はCo4-tBuPhBFとCo2-MePhBFであり、Co4-tBuPhBFは分子量の低下においてCoPhBFとほぼ同じ効力を有し、またCo2-MePhBFはCoPhBFほどは有効ではない（しかしながら、それはCCTAとしてはまだ有効である）ことが認められるであろう。

実施例C11～C13、14～16

溶液重合

前記のMMAの溶液単独重合に関する一般的操作方法に従い、得られた結果を第3表に示す。数平均分子量（Mn）は1時間後の値を示す。[MMA] / [Co] はモル基準での単量体（MMA）と触媒の相対量を表す。

第3表

実施例	触媒	溶媒	[MMA]/[Co]	Mn
C11	CoPhBF	MEK	400,000	1,759
C12	CoPhBF	MEK	600,000	2,303
C13	CoPhBF	MEK	800,000	3,000
14	Co4-MePhBF	MEK	200,000	961
15	Co4-MePhBF	MEK	400,000	1,470
16	Co4-MePhBF	MEK	600,000	1,967

本発明のCo CCTA Co4-MePhBFが、MEK溶液において、単量体に対して同じ触媒濃度において、対応する置換されていない化合物CoPhBFよりも幾分有効であることが認められた。

実施例17～19、C20

溶液重合

本実施例では、前記の一般的操作方法に従ってスチレンをMEK溶媒中で単独重合させた。Mnは0.5時間後に測定した。

得られた結果を第4表に示す。

第4表

実施例	触媒	溶媒	[STY]/[Co]	Mn
17	Co4-MePhBF	MEK	10,000	2,035
18	Co4-MePhBF	MEK	50,000	8,494
19	Co4-MePhBF	MEK	100,000	11,154
C20	なし	MEK	—	21,131

このようにして、使用した本発明のCCTAがスチレンの重合中に分子量を制御するのに有効であることが認められた。

分子量を0.5時間後又は1時間後に測定した前記に例示した塊状重合及び溶液重合は、同様の分子量低下を達成しながら高い転化率を生じるのを可能にし得ると言い得る。

実施例21～27、C28～C30、31～36、C37、38～43

乳化重合

乳化重合に関する一般的操作方法に従って行った。結果を以下の第5表に示す。得られた結果は、水性乳化重合におけるCo4-MePhBFの優れた活性を例証しており、対応する置換されていない触媒CoPhBFと比べて明らかに優れていることを例証している。触媒Co3-MePhBFとCo2-MePhBFもまた分子量の低下に有効であるが、Co4-MePhBFよりも劣り、効果においてかなり変動する（通常、CoPhBFよりも有効であるが3-Me異性体については劣る場合もある）。しかしながら、さらにアルキル鎖の長い同族体（すなわち、Co4-EtPhBF、Co4-iPrPhBF及びCo4-tBuPhBF）もまた、乳化重合において分子量低下を与えるがCo4-MePhBF（及びCoPhBF）よりもかなり効果が劣った。

10

20

第5表

実施例 No.	水の量 (g)	開始剤 CVAの量 (g)	界面活性剤	界面活性剤 の量 (重量%) (単量体基準)	単量体の 合計量 (g)	単量体の割合				CCTA	CCTAの量 (単位に対する基準 ppm)	供給 時間 (分)	Mn	Mw	PDI	
						M	M	S	T							Y
: MMA の単独重合																
21	290	1.65	Dowfax 2A1	3.15	130	100	0	0	0	Co4-MePhBF	50	60	3790	14289	3.77	
22	290	1.65	Dowfax 2A1	3.15	130	100	0	0	0	Co4-MePhBF	100	60	1842	7234	3.93	
23	290	1.65	Dowfax 2A1	1.50	130	100	0	0	0	Co2-MePhBF	50	60	5214	12690	2.43	
24	290	1.65	Dowfax 2A1	1.50	130	100	0	0	0	Co3-MePhBF	50	60	6377	17562	2.75	
25	290	1.65	Dowfax 2A1	1.50	130	100	0	0	0	Co4-EtPhBF	50	60	57195	163476	2.86	
26	290	1.65	Dowfax 2A1	1.50	130	100	0	0	0	Co4-iPrPhBF	50	60	130572	308988	2.37	
27	290	1.65	Dowfax 2A1	1.50	130	100	0	0	0	Co4-tBuPhBF	50	60	56217	140767	2.50	
C28	450	2.10	SLS	2.10	200	100	0	0	0	CoPhBF	51	80	16658	38835	2.33	
C29	450	2.10	SLS	2.10	200	100	0	0	0	CoPhBF	102	60	8686	23986	2.76	
C30	290	1.65	SLS	2.00	130	100	0	0	0	None	--	60	164941	513444	3.11	
MMA/MMA の共重合																
31	290	1.65	Dowfax 2A1	3.15	130	70	30	0	0	Co4-MePhBF	51	60	3479	8263	2.38	
32	290	1.65	SLS	3.20	130	70	30	0	0	Co4-MePhBF	75	60	2785	6259	2.25	
33	290	1.65	Dowfax 2A1	1.50	130	70	30	0	0	Co2-MePhBF	50	60	17640	29635	1.68	
34	290	1.65	Dowfax 2A1	1.50	130	70	30	0	0	Co3-MePhBF	50	60	36630	68626	1.87	
35	290	1.65	Dowfax 2A1	1.50	130	70	30	0	0	Co4-iPrPhBF	100	60	93067	257048	2.76	
36	290	1.65	Dowfax 2A1	1.50	130	70	30	0	0	Co4-tBuPhBF	100	60	60720	147448	2.43	
C37	450	2.54	SLS	1.50	200	70	30	0	0	CoPhBF	51	60	24627	53953	2.19	

10

20

30

40

第5表 (続き)

実施例 No.	水の量 (g)	開始剤 CVAの量 (g)	界面活性剤	界面活性剤 の量 (重量%) (単量体基準)	単量体の 合計量 (g)	単量体の割合				CCTA	CCTAの量 (単量体に対する比率 ppm)	供給 時間 (分)	Mn	Mw	PDI	
						単量体の割合										
						M	M	A	A							
MMA/MAA/STYの三元共重合																
38	290	1.65	Dowfax 2A1	1.50	130	40	30	30	30	Co4-MePhBF	100	120	2176	6880	3.16	
39	290	1.65	Dowfax 2A1	1.50	130	40	30	30	30	Co2-MePhBF	100	120	3682	11746	3.19	
40	290	1.65	Dowfax 2A1	1.50	130	40	30	30	30	Co3-MePhBF	100	120	27730	113424	4.09	
41	290	1.65	Dowfax 2A1	1.50	130	40	30	30	30	Co4-EiPhBF	100	120	56696	130593	2.30	
42	450	1.65	Dowfax 2A1	1.50	130	40	30	30	30	Co4-iPrPhBF	100	120	91508	264476	2.89	
43	450	1.65	Dowfax 2A1	1.50	130	40	30	30	30	Co4-tBuPhBF	100	120	57955	263570	4.55	

実施例44～55、C56～C60、61～63

懸濁重合

前記の懸濁重合に関する一般的操作方法に従い、得られた結果を第6表に示す。

ほとんどの場合、実験は一致性を確認するために二重に行った。試験した本発明のCCTAは全て、水性懸濁重合において、AIBN開始剤を使用するMMAの単独重合及びBNAとMAAとを含有する共重合とにおける分子量低下に効力が高いことが認められた (CCTAが存在しない実

10

20

30

40

50

施例C56と、本発明のCCTAを使用する実施例44～45との比較)。実施例46～55で使用したそれぞれのCCTAの量はモル基準で同等であり、これらの実施例においてMMA/CCTAのモル比は約300,000であった。実施例54及び55におけるCo2-MePhBF (III) 以外は、実施例46～55における分子量は極めて類似しており、それぞれCCTAについて同様の連鎖移動活性を示していることが容易にわかるであろう。Co4-MePhBFについての結果は、水性懸濁重合において例え効果が大きくなくても最も効果が良いと思われる。Co2-MePhBF (III) を使用する場合の分子量低下の低い度合いは、塊状重合で得られた低い値と一致し、しかもおそらくは両方の場合においてその低い純度に関係しているものと思われる。

CoPhBFとの比較を実施例C57～C60に示した。Co2-MePhBF (III) を除いて、分子量の低下は、本発明のCCTAを使用する場合の方がCoPhBFを使用する場合よりも著しく大きかった、すなわち平均Mnは5,500と比べて約2,400であった。数ヵ月隔て且つ異なる場所で調製した異なる2つのバッチのCoPhBFを実施例C57～C60で使用して、データが本当であることを保証し且つこのようにしてCoPhBFを用いた場合には、Co4-MePhBFを用いた場合と同じモル濃度で且つ同じ単量体系及び同じラジカル開始剤(AIBN)を使用して、Co4-MePhBFを用いた場合よりも高いMnが得られることが実証された。

10

実施例44、45は、3元単量体系(MMA/BMA/MAA)を使用して水性懸濁重合における有効な分子量低下を達成できることを例証している。しかし、分子量低下はMMAのみを使用する場合ほど大きくなかった(他の諸条件比較し得る)。

数例の実施例(実施例61～63)は、非アゾ系開始剤を用いる場合の実用性を例証するためにラジカル開始剤としてBPOを使用して行った。

20

第6表

実施例 No.	CCTA	CCTAの量 (単量体に対する比率 ppm)	単量体の組成			AIBN (重量%)	BPO (重量%)	温度 (°C)	Mn	Mw
			単量体の組成							
			MMA	BMA	MAA					
開始剤 AIBN										
44	Co4-MePhBF	25	67	35	8	0.2	-	75	3795	9600
45	Co4-MePhBF	25	60	32	8	0.2	-	75	5391	10198
46	Co4-MePhBF	25	100	-	-	0.5	-	75	2105	5112
47	Co4-MePhBF	25	100	-	-	0.5	-	75	1834	3952
48	Co3-MePhBF	25	100	-	-	0.5	-	75	2522	5041
49	Co3-MePhBF	25	100	-	-	0.5	-	75	2757	5499
50	Co4-iPrPhBF	29	100	-	-	0.5	-	75	2476	5479
51	Co4-iPrPhBF	29	100	-	-	0.5	-	75	2058	5175
52	Co4-tBuPhBF	31	100	-	-	0.5	-	75	2655	4629
53	Co4-tBuPhBF	31	100	-	-	0.5	-	75	2524	4907
54	Co2-MePhBF	25	100	-	-	0.5	-	75	5433	15957
55	Co2-MePhBF	25	100	-	-	0.5	-	75	4134	12001
比較実施例										
C56	None	0	100	-	-	0.5	-	75	137529	615220
C57	CoPhBF	22	100	-	-	0.5	-	75	6809	17457
C58	CoPhBF	22	100	-	-	0.5	-	75	4777	12427
C59	CoPhBF	22	100	-	-	0.5	-	75	5306	13876
C60	CoPhBF	22	100	-	-	0.5	-	75	5203	13909
開始剤 BPO										
61	Co4-MePhBF	50	92	-	8	-	1	80	6626	22183
62	Co4-MePhBF	50	100	-	-	-	1	80	5786	14287
63	Co4-MePhBF	50	100	-	-	-	1	80	5096	13260

10

20

30

40

フロントページの続き

- (72)発明者 ミュアー, アンドリユー ビクター グラハム
イギリス国 ロンドン ダブリュエイ3 9ユーティ, メイフィールド アベニュー 79エイ
- (72)発明者 リーミング, ステイブン ウィリアム
イギリス国 マンチエスター エム41 8アールティ. フリックストン, ラックスフィールド
ドライブ 8
- (72)発明者 オドネル, ジョン パトリック
イギリス国 チェシャー ダブリュエイ7 5ワイビー, ランコーン, グランヂムーア 69
- (72)発明者 リチャーズ, スチュアーツ ニコラス
イギリス国 チェシャー ダブリュエイ6 6エヌエス, ノアーレイ, ブリツクメアー レーン,
デラウツド, (番地なし)

審査官 ▲吉▼澤 英一

- (56)参考文献 特開平08-27043 (JP, A)
特開昭61-241302 (JP, A)
国際公開第95/17435 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C08F 2/00 - 2/60
C07F 15/06