(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4711685号
(P4711685)

(45)発行日　平成23年6月29日(2011.6.29)　(24)登録日　平成23年4月1日(2011.4.1)

| (51)Int.Cl. | | F I | | |
|---|---|---|---|---|
| C08F 2/24 | (2006.01) | C08F | 2/24 | Z |
| C08F 2/38 | (2006.01) | C08F | 2/38 | |

請求項の数 8　(全 47 頁)

| | |
|---|---|
| (21)出願番号 | 特願2004-565667 (P2004-565667) |
| (86)(22)出願日 | 平成15年12月23日 (2003.12.23) |
| (65)公表番号 | 特表2006-512459 (P2006-512459A) |
| (43)公表日 | 平成18年4月13日 (2006.4.13) |
| (86)国際出願番号 | PCT/US2003/041104 |
| (87)国際公開番号 | WO2004/060928 |
| (87)国際公開日 | 平成16年7月22日 (2004.7.22) |
| 審査請求日 | 平成18年10月27日 (2006.10.27) |
| (31)優先権主張番号 | 60/437,542 |
| (32)優先日 | 平成14年12月31日 (2002.12.31) |
| (33)優先権主張国 | 米国(US) |
| (31)優先権主張番号 | 10/721,718 |
| (32)優先日 | 平成15年11月25日 (2003.11.25) |
| (33)優先権主張国 | 米国(US) |

(73)特許権者　590002976
ザ・グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー・カンパニー
THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY
アメリカ合衆国オハイオ州４４３１６－０００１，アクロン，イースト・マーケット・ストリート　１１４４
１１４４ East Market Street, Akron, Ohio 44316-0001, U.S.A.
(74)代理人　100089705
弁理士　社本　一夫
(74)代理人　100076691
弁理士　増井　忠弐

最終頁に続く

(54)【発明の名称】制御された重合

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（１）（ａ）少なくとも１種のモノマー、（ｂ）重合制御剤および（ｃ）界面活性剤を含む水性重合媒質を調製すること、ここで、界面活性剤は酸／塩基中和工程によって水性重合媒質中においてその場で製造される；および（２）該モノマーの重合を開始剤によって水性重合媒質中で開始することを含む、乳化重合法。
【請求項２】
重合が、ポリマーが生成されかつ水性重合媒質内から未反応開始剤が実質的になくなるのに十分な時間行われる、請求項１に記載の乳化重合法。
【請求項３】
重合が、工程（２）において第１の重合開始剤で開始され、重合が第２の重合開始剤で続いて開始される、請求項２に記載の乳化重合法。
【請求項４】
第１重合開始剤が、原子移動ラジカル重合、ニトロキシドにより媒介される重合、可逆付加－開裂・移動、デジェネレイティブ移動、陰イオン重合、陽イオン重合、配位重合、開環複分解重合、非環式ジエン複分解重合、および他の、安定遊離ラジカルを含む重合反応、よりなる群から選択される一範疇に属する機構を利用し、そして第２重合開始剤が、第１重合開始剤によって利用されるものとは異なる一範疇に属する機構を利用する、請求項３に記載の乳化重合法。
【請求項５】

重合が、遊離ラジカル重合、陰イオン重合、陽イオン重合、配位重合、開環複分解重合（ＲＯＭＰ）、非環式ジエン複分解重合（ＡＤＭＥＴ）、および他の、安定遊離ラジカル（ＳＦＲ）を含む重合反応用の制御剤よりなる群から独立して選択される少なくとも２種の異なる制御剤を用いて行われる、請求項１または２に記載の乳化重合法。

【請求項６】

第１モノマーが第２モノマーと水性重合媒質中で共重合され、そして第１モノマーおよび第２モノマーの実質的に全てがポリマーに変換された後に第１モノマー、第２モノマー、および追加の他のモノマーよりなる群から選択される追加量のモノマーが重合媒質に加えられ、そして重合でブロックコポリマーが生成される、請求項５に記載の乳化重合法。

【請求項７】

重合が遊離ラジカル重合であり、そして制御剤が制御された遊離ラジカル重合のためのものである、請求項１～６のいずれかに記載の乳化重合法。

【請求項８】

（１）（ａ）少なくとも１種のモノマー、（ｂ）潜在的界面活性剤、および（ｃ）重合制御剤を含むモノマー溶液を調製すること；（２）（ａ）水、および（ｂ）界面活性剤活性化剤を含む水性媒質を調製すること；および（３）界面活性剤がその場で形成される条件下で、モノマー溶液を水性媒質と混合すること、そして（４）開始剤によって遊離ラジカル重合を開始することを含み、

潜在的界面活性剤と界面活性剤活性化剤との組合せが、

（Ｉ）モノマーに可溶性の酸と水溶性塩基との組合せ、（ＩＩ）モノマーに可溶性の塩基と水溶性酸との組合せ、（ＩＩＩ）モノマーに可溶性の求電子性物質と水溶性求核性物質との組合せ、及び（ＩＶ）モノマーに可溶性の求核性物質と水溶性求電子性物質から選択され、

モノマーに可溶性の酸が、パルミチン酸、オレイン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ラウリルスルフェート、ヘキサデシルスルホン酸、ジヘキサデシルホスホン酸、ヘキサデシルスクシネート半エステル、およびコハク酸のモノヘキサデシルアミドから選択され、

水溶性の塩基が、アルカリ金属イオンおよび四級アンモニウムイオンの水酸化物、炭酸塩および炭酸水素塩、置換および非置換アミン、および塩基性窒素含有複素環式化合物から選択され、

モノマーに可溶性の塩基が、ヘキサデシルジメチルアミン、ヘキサデシルジメチルアミンオキシド、および両親媒性窒素含有複素環式化合物から選択され、

水溶性の酸が、鉱酸、スルホン酸、およびホスホン酸から選択され、

モノマーに可溶性の求電子性物質が、（ｉ）ヒドロカルボイルハロゲン化物；（ｉｉ）ヒドロカルボイルエステル；（ｉｉｉ）ヒドロカルボイル無水物；（ｉｖ）ヒドロカルビルイソシアネート；（ｖ）ヒドロカルビルハロゲン化物；および（ｖｉ）スルホン酸のヒドロカルビルエステルから選択され、

水溶性の求核性物質が、（ｉ）アミン官能化ヒドロカルビルスルフェート、ヒドロカルビルカルボキシレート、ヒドロカルビルホスフェート、ヒドロカルビルアンモニウム塩；（ｉｉ）ジエタノールアミン；（ｉｉｉ）ジエチレントリアミンおよび他のアミノアミン；（ｉｖ）アミノ－ポリエチレングリコールおよびポリエチレングリコールエーテル；（ｖ）アミノグリコシド；（ｖｉ）アミノベタイン；（ｖｉｉ）アルカリ金属イオンおよび四級アンモニウムイオンの水酸化物；（ｖｉｉｉ）ヒドロカルビルアミンから選択され、

モノマーに可溶性の求核性物質が、ヘキサデシルアミンおよびヘキサデシルジメチルアミンから選択され、そして

水溶性求電子性物質が、無水コハク酸、ジメチルスルフェートおよび１，３－プロパンスルトンから選択される、

乳化重合法。

【発明の詳細な説明】

【発明が属する技術分野】

【０００１】

本発明は、２００２年１２月３１日付け米国特許暫定出願第６０／４３７，５４３号の利益を主張する。

発明の分野

本発明は、広範囲の条件下および広範囲のモノマーを用いるエマルジョン系における制御された重合のための方法および組成物に関する。本発明はまた、エマルジョン系を製造する方法に関する。さらに、本発明はまた、そのような系で製造することができるポリマーおよびコポリマーに関する。

【背景技術】

【０００２】

発明の背景

合成ポリマーは、注目すべき応用範囲を有する広範囲な物質群である。ポリマーの基本となる構成単位はモノマーと呼ばれ、モノマーからポリマーを製造するための多くの方法が工夫されてきた。ポリマーを製造する初期の努力は、ポリマーの分子式の制御および容易に入手しうる化学原料物質からの有用物質の製造に焦点を合わせられていた。この分野の進歩につれて、分子構造が多くのポリマーの性質を決定するのに重要であることが明らかになり、ポリマーの分子構造を制御する技術が現れ始めた。分子レベルで構造を制御する技術の数およびそれらの能力はいずれも過去２０年間で非常に増大した。科学および工学のほとんどの分野が、大きさが数ナノメーターから数百ナノメーターの物質の構造および性質を制御することにしだいに焦点を合わせるにつれて、この動向が続くことが期待されている。

【０００３】

合成ポリマーの場合、分子構造は重合プロセスの間で制御されることが多く、これには多くのより小さい分子（例えば、モノマー）から巨大分子を形成することが一般に含まれる。制御の程度は多くのファクターによって決まり、様々な形の「制御された重合」を表すのに用いられる名称については多くの議論がある。しかしながら、所定のモル量および低い多分散性のポリマーが得られるプロセスを表すとき、「制御された重合」という用語の使用が適切であるという合意が大きくなっている。副反応が生じても、ポリマー鎖の分子構造の制御を著しく乱さない程度である限り、重合は「制御された」と定義することもできる。陰イオン、陽イオン、開環複分解（ＲＯＭＰ）、配位およびラジカル重合を含めたたいていの多くの鎖重合は、適切な条件下で「制御された」重合プロセスとして実施することができる。

【０００４】

プロセスに関係なく、制御された重合に必要な条件を達成するかぎは、望ましくない副反応を妨げながら、プロセスのプロダクティブ工程を促進することである。歴史的には、これはシステムから水をできるだけ少なくするあるいはなくすことによってある程度達成された。配位重合、オレフィン複分解および陽イオン重合用のより官能性の基を容認する触媒－並びに制御された遊離ラジカル重合を行うための方法－の発見に伴い、水の存在はもはや克服できない障害ではない。事実、より環境にやさしい水に基づく製造法および生成物を目指し続けることは、制御された重合のための水性法を開発するための強力な動機となる。制御された乳化重合は水不溶性モノマーおよびポリマーにとって特に魅力的であり、実用的なエマルジョン法を開発するために理論的および工業的いずれの領域においても世界的な激しい競争がある。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

文献を検討すると、一般に、従来の乳化重合技術は制御された重合に対して十分に作用していない。多くの場合、基本的問題は、「活性」剤またはその先駆体が水相を通って成長しているポリマー粒子へゆっくりと運ばれることと結びついた緩慢な開始に関係する。これらの問題を回避するために、多くのグループはよりすぐれたエマルジョンおよびより速い速度が達成されるさらに新しい技術を用いた。最も一般的な技術は「ミニエマルジョ

ン」である。この技術では、モノマー、界面活性剤、疎水性物質および水の予め形成された一般的なエマルジョンを、ホモジナイザーまたは超音波ホーンを用いて高せん断条件下で処理して、より細かい自己安定化小滴を製造する。細かい小滴は重合のための場所となり、水相を通しての輸送の必要性が回避される。ミニエマルジョン技術の２つの主な欠点は、（１）特殊かつ高価な装置が必要であること、および（２）多くの可能性のある用途に対して望ましくない疎水性物質（例えば、ヘキサデカン）の使用である。

【０００６】

細かい小滴を製造するための第２の技術は「ミクロエマルジョン」であり、これは５ｎｍの初期モノマー小滴および３０～４０ｎｍの最終ポリマー粒子を一般に製造する。この技術は非常に大量の界面活性剤を通常必要とする。この技術は、界面活性剤の量が存在するモノマーの量と等しいかあるいはその量を超えるので、制御された重合にはめったに用いられない。

【０００７】

制御された乳化重合を行うための第３の技術は、播種法を利用して重合を開始する。この技術では、モノマーの一部を開始剤、制御剤、水および界面活性剤とまず混合する。この組み合わせを混合し、そして追加モノマーを加える前の時間の間、反応させる。第１段階の目的は、界面活性剤対モノマー比が比較的大きい（すなわち、ミクロエマルジョン）条件下で、開始剤が「リビング」オリゴマーまたは「種」を形成することを可能にすることである。疎水性物質または特殊な装置を必要としないので、この技術はミニエマルジョン以上にいくつかの利点を有するが、溶液反応と比較して開始が遅いまたは反応時間が長いというような、エマルジョン中での制御された重合の技術の使用に伴う基本的な問題を解消しない。

【０００８】

この状況を判断すると、制御された重合技術に基づく実用的な方法に必要と思われるのは、（１）疎水性物質または特殊な装置なしで安定なエマルジョンを製造すること、（２）慣用量の界面活性剤および石けんを利用すること、（３）開始および成長をすばやく行うこと、並びに（４）妥当な時間内で完全な転化を行うことである。

【課題を解決するための手段】

【０００９】

発明の概要

本発明は、遊離ラジカル、炭素陽イオン、陰イオン、開環複分解および配位重合を含む全ての主な連鎖重合機構によるエマルジョン中でのモノマーの制御された重合を行うための一般的な方法を提供する。従って、本発明は、複雑な構造（例えば、超分枝、ブラシ形、核－殻（コアーシェル）、星形構造）を有するホモポリマーおよびランダムコポリマーからブロックコポリマーまでの広範囲なポリマーを得る方法を提供する。従って、本発明の目的は、広範囲なモノマーをエマルジョン中で単独でまたは共に重合させることを可能にする制御された重合法を提供することである。

【００１０】

本発明の方法は、水性法にあまり効果的ではないと見える開始剤および制御剤を含む広範囲な開始剤および制御剤の、制御された重合への利用を可能にする。これは、制御された重合の基本原理と、ロシアの研究者が最近の文献（Russ. Chem. Rev. 2001, 70, 791）に記載したミクロ乳化の新しい原理とを組み合わせることによって達成される。我々の知る限りでは、この技術の組み合わせはこれまで報告されていない。本発明は、安定なエマルジョンをつくるために大量の界面活性剤を必要とするミニエマルジョン技術、ミクロエマルジョン技術、あるいは多段播種法にたよることなく、エマルジョン中で制御された重合を行うための簡単で融通がききそして効果的な方法を提供する。

【００１１】

本発明は、（１）少なくとも１種のモノマー、重合制御剤、および乳化剤を含む水性重合媒質を調製すること、ここで、乳化剤は水性重合媒質中においてその場で製造される；および（２）モノマーの重合を水性重合媒質中で開始することを含む乳化法について開示

する。制御剤は、可逆付加－開裂・移動（ＲＡＦＴ）、ニトロキシドにより媒介される重合（ＮＭＰ）、原子移動ラジカル重合（ＡＴＲＰ）、デジェネレイティブ移動（退化的移動）（degenerative transfer：ＤＴ）を含む全ての主な機構による制御された遊離ラジカル重合用の薬剤でよい。関連制御された遊離ラジカル重合、例えばジフェニルエチレン（ＤＰＥ）媒介重合およびキサンテートに基づくＲＡＦＴ（ＭＡＤＩＸ）のための制御剤も用いることができる。制御剤はまた、非ラジカル機構による重合、例えば陽イオン、陰イオン、開環複分解（ＰＯＭＰ）、非環式ジエン複分解（ＡＤＭＥＴ）および配位重合のための薬剤でもよい。制御剤は反応混合物へ直接加えても、あるいはその場で生成してもよい。

【００１２】

本発明の重要な側面は、水への溶解度が限られた少なくとも１種のモノマーの存在下、水性媒質中で有機可溶性の潜在的界面活性剤および水溶性界面活性剤を反応させることによって乳化剤をその場で生成すること（（Russ. Chem. Rev. 2001, 70, 791））である。乳化剤は陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、またはこれら界面活性剤の組み合わせでもよい。酸／塩基中和、加水分解、求核性付加および置換を含めた広範囲の化学反応を用いて、広範囲の潜在的界面活性剤／界面活性剤活性化剤の組み合わせから乳化剤をその場で生成することができる。

【００１３】

本発明はさらに、（１）（ａ）少なくとも１種のモノマー、（ｂ）重合制御剤、および乳化剤を含む水性重合媒質を調製すること、ここで、乳化剤は水性重合媒質中においてその場で製造される；および（２）モノマーの重合を水性重合媒質中で開始することを含む、乳化重合法に関する。

【００１４】

本発明の他の側面は、本技術分野における当業者にとって、この明細書、図面および実施例から明らかであろう。

本発明はまた、（１）（ａ）少なくとも１種のモノマー、（ｂ）約１４未満の$pK_a$を有する界面活性剤の共役酸、および（ｃ）制御された遊離ラジカル重合剤を含むモノマー溶液を調製すること；（２）（ａ）水、および（ｂ）塩基の$pK_b$が約１４未満である弱酸の共役塩基を含む水性媒質を調製すること；（３）乳化剤がその場で形成される条件下で、モノマー溶液を水性媒質と混合すること、および（４）遊離ラジカル重合を開始することを含む、乳化重合法を開示する。

【００１５】

発明の詳細な説明

本発明は、エマルジョン系中での制御された重合法に関する。制御は、「制御剤」を用いることによって行われ、制御剤は、反応経路および「リビング」タイプ重合プロセスの動的挙動を提供する。しばしば「リビング」または「制御された」重合反応と呼ばれるものの説明に用いられる名称には化学界で少なからぬ議論がある。「リビング重合」という用語は、１９５６年にSzwarc(Nature 1956, 178, 1168-9)によって、連鎖移動反応および停止反応のような非可逆鎖切断プロセスが生じることなく進行する陰イオン連鎖重合の説明に最初に導入された。そのような重合は、ポリマー末端基を厳密に制御し、２種以上のモノマーの連続重合によるブロックコポリマーの合成を可能にする。それ以来、ブロックコポリマーを製造する多くの他の連鎖重合法が開発されてきた。これらの方法のほとんどは、連鎖移動または連鎖停止反応を除いていない。これらの方法とSzwarcによって定義された「リビング」重合とを区別するために、「制御された」、「疑似リビング」、「類似リビング」および「制御された／リビング」のような用語が導入された。「制御された」という用語は、本明細書中では、所定のモル量および低多分散度を有するポリマーを得ることができる全ての重合法の説明に用いる。

【００１６】

本明細書で用いるように、「式で特徴づけられる」というフレーズは限定ではなく、「を含む」が一般に用いられるのと同じように用いる。「独立して選択される」という用語

は、本明細書中では、選択が同一でも異なっていてもよいことを示すのに用いる。例えば、Ｒ基の場合、「独立して選択される」という用語は、Ｒ基（例えば、$Ｒ^{1}$、$Ｒ^{2}$、$Ｒ^{3}$）が同一でも（例えば、$Ｒ^{1}$、$Ｒ^{2}$および$Ｒ^{3}$が全て置換アルキル基）、異なっていても（$Ｒ^{1}$および$Ｒ^{2}$が置換アルキル基、そして$Ｒ^{3}$がアリール基）よいことを示す。特に断りがなければ、名づけられたＲ基は、その名称を有するＲ基に相当するような本技術分野で認められる構造を有する。説明のために、代表的なＲ基を本明細書中で定義する。これらの定義は補足および説明のためであり、本技術分野における当業者にとって公知の定義を妨げるものではない。

【００１７】

「アルキル」という用語は本明細書では、分枝または非分枝、飽和または不飽和非環式炭化水素基を指す。一般的なアルキル基は、例えば、メチル、エチル、ｎ－プロピル、ｉ－プロピル、２－プロペニル（すなわちアリル）、ｎ－ブチル、ｉ－ブチル、ｔ－ブチル（すなわち２－メチルプロピル）、ペンチル、ヘキシル、ビニル（すなわちアルケニル）、アルキニル等である。具体的な態様では、アルキルは１～２００または１～５０または１～２０の炭素原子を有する。

【００１８】

「シクロアルキル」という用語は、単環または複数縮合環を有する飽和または不飽和環式非芳香族炭化水素を指す。適したシクロアルキルは、例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクテニル、ビシクロヘプチル等である。具体的な態様では、シクロアルキルは３～２００または３～５０または３～２０の炭素原子を有する。

【００１９】

「置換アルキル」は、アルキルの炭素に結合した１つ以上の水素原子が別の基、例えばハロゲン、アリール、置換アリール、シクロアルキル、置換シクロアルキル、およびそれらの組み合わせによって置き換えられている上記アルキルを指す。適した置換アルキルは、例えば、ベンジルおよびトリフルオロメチルである。

【００２０】

「置換シクロアルキル」は、シクロアルキルの炭素に結合した１つ以上の水素原子が別の基、例えばハロゲン、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、シクロアルキル、置換シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、ボリル、ホスフィノ、アミノ、シリル、チオ、セレノおよびそれらの組み合わせによって置き換えられている上記シクロアルキルを指す。適した置換シクロアルキルは、例えば、４－メトキシシクロヘキシルおよび４，５－ジブロモシクロヘプチル－４－エニルである。

【００２１】

「ヘテロアリール」という用語は、アルキルの炭素に結合した１つ以上の水素原子がＮ、Ｏ、Ｐ、Ｂ、Ｓ、Ｓｉ、ＳｅおよびＧｅよりなる群から選択される複素原子によって置き換えられている上記アルキルまたは置換アルキルを指す。炭素原子と複素原子との間の結合は飽和でも不飽和でもよい。従って、ヘテロシクロアルキル、置換ヘテロシクロアルキル、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、ボリル、ホスフィノ、アミノ、イミノ、シリル、チオまたはセレノで置換されたアルキルはヘテロアルキルの範囲に入る。適したヘテロアルキルは、例えば、シアノ、ベンゾイル、２－ピリジル、２－フリル、$Ｍｅ_{3}ＳｉＯ（ＣＨ_{2}）_{3}ＣＨ_{2}$、$（ｃ－Ｃ_{6}Ｈ_{11}）_{7}Ｓｉ_{8}Ｏ_{12}（ＣＨ_{2}）_{2}ＣＨ_{2}$である。

【００２２】

「ヘテロシクロアルキル」という用語は、上記のようなシクロアルキル基を指すが、飽和または不飽和環状基の１つ以上または全ての炭素原子が、Ｎ、Ｏ、Ｐ、Ｂ、Ｓ、Ｓｉ、ＳｅおよびＧｅよりなる群から選択される複素原子によって置き換えられている。適したヘテロシクロアルキルは、例えば、ピペラジニル、モルホリニル、テトラヒドロピラニル、テトラヒドロフラニル、ピペリジニルおよびピロリジニルである。

【００２３】

「置換ヘテロシクロアルキル」という用語は、ヘテロシクロアルキルのいずれかの原子上の１つ以上の水素原子が、ハロゲン、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、シクロアルキル、置換シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、ボリル、ホスフィノ、アミノ、シリル、チオ、セレノおよびそれらの組み合わせのような別の基によって置き換えられている上記ヘテロシクロアルキルを指す。適した置換ヘテロシクロアルキルは、例えば、Ｎ－メチルピペラジニル、３－ジメチルアミノモルホリンである。

【００２４】

「アリール」という用語は、単一芳香族環でも、あるいは共に縮合した、共有結合したまたはメチレンもしくはエチレン部分のような一般的な基に結合した複数芳香族環でもよい芳香族置換基を指す。一般的な結合基は、ベンゾフェノンにおけるようなカルボニル、あるいは複素原子、例えばジフェニルエーテルの場合における酸素またはジフェニルアミンの場合における窒素でもよい。芳香族環は、例えば、特にフェニル、ナフチル、ビフェニル、ジフェニルエーテル、ジフェニルアミン、およびベンゾフェノンである。具体的な態様では、アリールは１～２００または１～５０または１～２０の炭素原子を有する。

【００２５】

「置換アリール」という用語は、いずれかの炭素原子に結合している１つ以上の水素原子が、アルキル、置換アルキル、シクロアルキル、置換シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、置換ヘテロシクロアルキル、ハロゲン、ハロゲン化アルキル（例えば、$CF_3$）、ヒドロキシ、アミノ、ホスフィノ、アルコキシ、アミノ、チオ、並びに芳香族環に縮合した、共有結合したまたはメチレンもしくはエチレン部分のような一般的な基に結合した飽和および不飽和環状炭化水素によって置き換えられている上記アリールを指す。結合基は、シクロヘキシルフェニルケトンにおけるようなカルボニルでもよい。置換アリールの具体例は、ペルフルオロフェニル、クロロフェニル、３，５－ジメチルフェニル、２，６－ジイソプロピルフェニル等である。

【００２６】

「ヘテロアリール」という用語は、芳香族環の１つ以上の炭素原子が、窒素、酸素、硼素、セレン、リン、珪素または硫黄のような複素原子によって置き換えられている芳香族環を指す。ヘテロアリールは、単一芳香族環、複数芳香族環、または１つ以上の非芳香族環に結合した１つ以上の芳香族環でもよい構造を指す。複数環を有する構造では、環は共に縮合しても、共有結合していても、またはメチレンもしくはエチレン部分のような一般的な基に結合していてもよい。一般的な結合基はフェニルピリジルケトンにおけるようなカルボニルでもよい。本明細書中で用いるように、チオフェン、ピリジン、イソキサゾール、フタルイミド、ピラゾール、インドール、フラン等のような環、またはこれら環のベンゾ縮合類似体は「ヘテロアリール」という用語で定義される。

【００２７】

「置換ヘテロアリール」という用語は、ヘテロアリール部分のいずれかの原子上の１つ以上の水素原子が、ハロゲン、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、ボリル、ホスフィノ、アミノ、シリル、チオ、セレノおよびそれらの組み合わせによって置き換えられている上記ヘテロアリールを指す。適した置換ヘテロアリールは、例えば、４－Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノピリジンである。

【００２８】

「アルコキシ」という用語は、－ＯＺ′基を指し、ここで、Ｚ′は、本明細書中に記載のようなアルキル、置換アルキル、シクロアルキル、置換シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、置換ヘテロシクロアルキル、シリル基およびそれらの組み合わせよりなる群から選択される。適したアルコキシ基は、例えば、メトキシ、エトキシ、ベンジルオキシ、ｔ－ブトキシ等である。関連用語は、Ｚ′が、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、およびそれらの組み合わせよりなる群から選択される、「アリールオキシ」である。適したアリールオキシ基の例は、フェノキシ、置換フェノキシ、２－

ピリジノキシ、８－キナリノキシ等である。

【００２９】

「シリル」という用語は、ＳｉＺ$^{1}$Ｚ$^{2}$Ｚ$^{3}$基を指し、ここで、Ｚ$^{1}$、Ｚ$^{2}$およびＺ$^{3}$はそれぞれ、水素、ハロゲン、アルキル、置換アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、複素環式基、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、アミノ、シリル、およびそれらの組み合わせよりなる群から独立して選択される。

【００３０】

「ボリル」という用語は、ＢＺ$^{1}$Ｚ$^{2}$基を指し、ここで、Ｚ$^{1}$およびＺ$^{2}$はそれぞれ、水素、ハロゲン、アルキル、置換アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、複素環式基、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、アミノ、シリル、およびそれらの組み合わせよりなる群から独立して選択される。

【００３１】

「ホスフィノ」という用語は、ＰＺ$^{1}$Ｚ$^{2}$基を指し、ここで、Ｚ$^{1}$およびＺ$^{2}$はそれぞれ、水素、ハロゲン、アルキル、置換アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、複素環式基、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、アミノ、シリル、およびそれらの組み合わせよりなる群から独立して選択される。

【００３２】

「アミノ」という用語は、ＮＺ$^{1}$Ｚ$^{2}$基を指し、ここで、Ｚ$^{1}$およびＺ$^{2}$はそれぞれ、水素、アルキル、置換アルキル、シクロアルキル、置換シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、置換ヘテロシクロアルキル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、シリル、およびそれらの組み合わせよりなる群から独立して選択される。

【００３３】

「チオ」という用語は、ＳＺ´基を指し、ここで、Ｚ´は、水素、ハロゲン、アルキル、置換アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、複素環式基、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、アミノ、シリル、およびそれらの組み合わせよりなる群から独立して選択される。

【００３４】

「セレノ」という用語は、ＳｅＺ´基を指し、ここで、Ｚ´は、水素、ハロゲン、アルキル、置換アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、複素環式基、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、アミノ、シリル、およびそれらの組み合わせよりなる群から独立して選択される。

【００３５】

「飽和」という用語は、エチル、シクロヘキシル、ピロリジニル等のような基の原子の間に二重結合および三重結合がないことを指す。

「不飽和」という用語は、ビニル、アセチレニル、オキサゾリニル、シクロヘキセニル、アセチル等のような基の原子の間に１つ以上の二重結合および三重結合があることを指す。

【００３６】

結合を化学式に特定部位または原子なしで末端に描くとき、それは、標準的な化学名称に従い、そして結合は適切な位置または結合ポイントのメチル基を表すつもりである。

説明のために、重合は機構の類似性により次の１０タイプに分類する：原子移動重合（ＡＴＲＰ）、ニトロキシドにより媒介される重合（ＮＭＰ）、可逆付加－開裂・移動（ＲＡＦＴ）、デジェネレイティブ移動（ＤＴ）、陰イオン重合、陽イオン重合、配位重合、開環複分解重合（ＲＯＭＰ）、非環式ジエン複分解重合（ＡＤＭＥＴ）、および安定遊離ラジカル（ＳＦＲ）を含む他の重合反応。これらの分類および重合機構の相当する説明は具体的な態様を説明するものであり、それらは

本技術分野における当業者によって認められるどのような他の重合機構も除外するものではない。

【００３７】

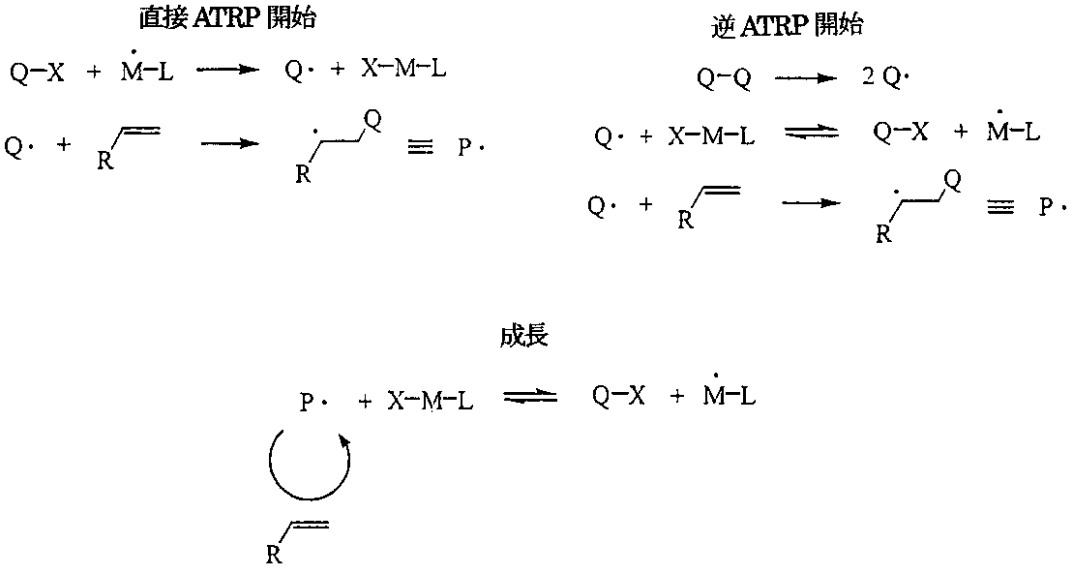
原子移動ラジカル重合（ＡＴＲＰ）

ＡＴＲＰは、成長しているポリマー鎖（Ｐ）と制御剤（すなわち、Ｍ－Ｌ）との間の不安定なラジカル（すなわち、Ｘ）が容易に移動することを媒介として制御された重合を行う触媒可逆的レドックス法である。通常、不安定ラジカルはハロゲン原子（すなわち、Ｘ＝Ｉ、ＢｒまたはＣｌ）であり、制御剤は、Ｘの内核（inner-sphere）電子移動に関連する２つの異なる酸化状態で安定な金属／リガンド組み合わせである（例えば、Ｍ－ＬおよびＸ－Ｍ－Ｌ）。鎖重合は２つの方法で開始することができる。「直接ＡＴＲＰ」では、開始は、制御剤（すなわち、Ｍ－Ｌ）と非常に不安定なＸ基を含有する開始剤（すなわち、Ｑ－Ｘ）との反応によって行われることが最も多い。「可逆ＡＴＲＰ」では、開始剤は一般に、従来の遊離ラジカル開始剤（すなわち、Ｑ－Ｑ）であり、不安定ラジカル（Ｘ）および制御剤（Ｍ－Ｌ）は金属ハライド複合体（すなわち、Ｘ－Ｍ－Ｌ）の形で一緒に導入される。両ＡＴＲＰ機構の重要な機構をスキーム１に記す。技術の現状は、Matyjaszewski(Adv. Polym. Sci. 2002, 159, 1; Prog. Polym. Chem. 2001, 26, 337; Chem. +Rev. 2001, 101, 2921)によって系統的かつ広範囲に報告されている。

スキーム１

【００３８】

【化１】



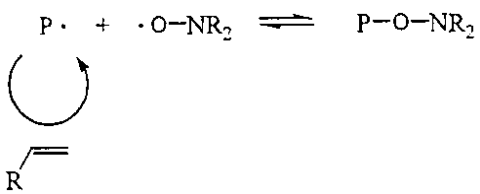

【００３９】

ニトロキシドにより媒介される重合（ＮＭＰ）

遊離ラジカル重合を媒介（すなわち、制御）するためのニトロキシドの用法は広く開発されている。多くの異なるタイプのニトロキシドが報告されており、ニトロキシドをその場で生成する多くの方法がある。ニトロキシドまたはその生成方法に関係なく、ＮＭＰの重要な機構の特徴はニトロキシド（すなわち、$R_2NO\cdot$）の成長しているポリマー鎖ラジカル（Ｐ・）への可逆結合である。

【００４０】

【化２】




【００４１】

Solomon等（米国特許第４，５８１，４２９号）によって記載された初期のＮＭＰ法では、不安定なＯ－Ｘ結合を有するアルコキシアミン（すなわち、$R_2NOX$）を制御された遊離ラジカル重合に用いることが報告されている。アルコキシアミンは、遊離ラジカル開始剤およびニトロキシド制御剤源のいずれとしても作用する。Georges等（米国特許第５，４０１，８０４号）は、ＴＥＭＰＯ（すなわち、２，２，６，６－テトラメチルピペリジニル－１－オキシ）のような遊離ニトロキシド制御剤を、一般的な遊離ラジカル開始剤によって開始される、制御された遊離ラジカル連鎖重合に利用した。Nesvada等（米国特許第６，２６２，２０６号）およびKlaemer等（PCT WO0053640）は、ニトロンと遊離ラジカル源との反応から誘導されるニトロキシドおよびアルコキシアミンも用いうることを後に証明した。Vanhoorne等（米国特許出願第２００２／０１６５３３１　Ａ１号）は、酸化窒素（すなわち、ＮＯ）の反応から誘導されるニトロキシドに基づくＮＭＰ法を報告している。ＮＭＰの技術の現状は系統的かつ広範囲に報告されている（Matyjaszewski, K. Controlled Radical Polymerization; ACS Symp. Series 685: Washington D. C., 1998）。

【００４２】

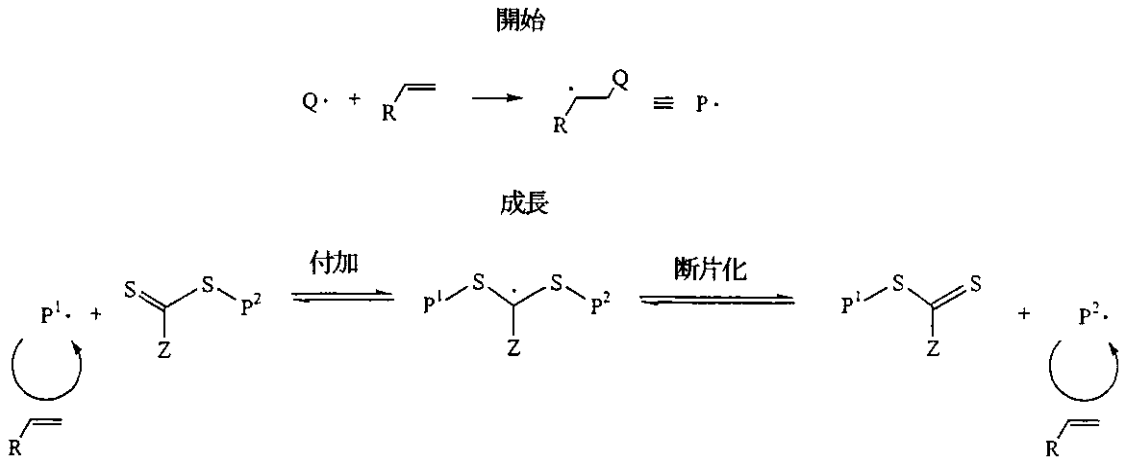
可逆付加開裂・移動（ＲＡＦＴ）

ＲＡＦＴによる制御された重合は、成長しているポリマーラジカルと不活発なポリマー鎖との間の急速連鎖移動反応によって生じる。開始後、制御剤は不活発なポリマー鎖の一部となる。ＲＡＦＴの重要な機構の特徴をスキーム２に示す。

スキーム２

【００４３】

【化３】




【００４４】

Rizzardo等（PCT WO 9801478）およびLai等（PCT WO 0160792）は、トリチオカーボネート（Ｚ－ＳＲ）およびジチオエステル（Ｚ＝Ｒ）を制御剤として使用することを報告している。Charmot等（WO 9858974）は、キサンテート（ＭＡＤＩＸ：Ｚ＝ＯＲ）の相互変換による巨大分子設計のための同様な方法を記載している。Charmot等（米国特許出願第２００２／００６５３８０号）はまた、関連ジチオアシルヒドラゾン（Ｚ＝ＮＲ（Ｎ＝$CR_2$））を、ＲＡＦＴ機構であると予想される機構による制御された重合に用いることを記載している。ＲＡＦＴの技術の現状は系統的かつ広範囲に報告されている。

【００４５】

ＲＡＦＴ重合では、開始剤は、重合性モノマーと続いて反応する遊離ラジカルを生成する。モノマーラジカルは他のモノマーと反応し、成長して鎖を形成し、これはジチオエステルのような制御剤と反応することができる。制御剤はばらばらになり、Ｒ・を形成し、新たな鎖を形成する別のモノマーと反応したり、あるいは成長し続けることができる。理論では、成長はモノマーがなくなるまで続き、そして停止段階となる。最初の重合が終わった後、個々の状況において、第２のモノマーをシステムに加えてブロックコポリマーを形成してもよい。そのような技術は、マルチブロック、グラフト、星形、勾配（グラジエ

ント）および末端官能性ポリマーの合成に用いることもできる。

【００４６】

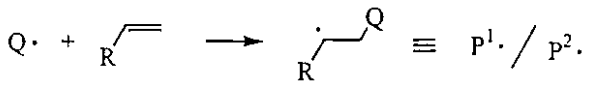
デジェネレイティブ移動（ＤＴ）

デジェネレイティブ移動では、制御された重合は増殖しているマクロラジカル鎖（すなわち、$P^1$および$P^2$）間の原子または基の直接交換によって生じる。一般には不安定なＣ－Ｘ結合を有する有機ハロゲン化物（例えば、ｎ－$C_6F_{13}I$、α－ブロモまたはヨードエステル）である制御剤はＤＴ（すなわち、Ｘ）に必要な原子または基を提供する。

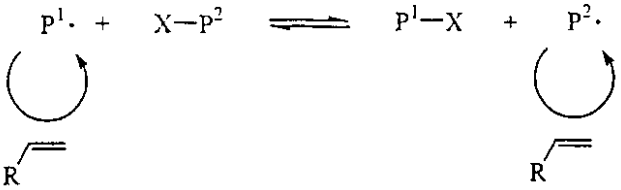
【００４７】

【化４】

開始



成長



【００４８】

Matyjaszewski等（Macromolecules, 1995, 28, 2093 and Macromolecules, 1995, 28, 8051）には、アルキルヨウ化物をＤＴによる、制御されたラジカル重合に用いることが記載されている。Pouraiimady等（EP出願０９４７５２７）には、活性化有機ヨウ化物を制御された重合による水系製造ブロックコポリマーの形成に用いることが記載されている。ペルフルオロアルキルヨウ化物をミニエマルジョン中での制御された重合を含めたＤＴに用いることは、Farcet等（Macromol., Rapid. Commun. 2000, 21, 921）およびApostolo等（Macromolecules, 2002, 35, 6154）によって報告されている。

【００４９】

他の、安定遊離ラジカル（ＳＦＲ）を含む重合反応

制御された遊離ラジカル重合の一般的な特徴は、制御剤を、成長マクロラジカルから不活発なポリマー鎖を可逆的に形成するための反応経路を導入するのに用いることである。一般的な条件下では、可逆反応の平衡な位置は、不活発成分の方へ強くシフトされ、マクロラジカルの濃度を、２分子反応（例えば、ラジカルの組み合わせ）による停止速度が成長速度に比べて無視できる程度にまで下げる。ＡＴＲＰ、ＲＡＦＴ、ＮＭＰおよびＤＴによる制御された重合は広く研究されており、これらのシステムについての詳細な機構が提示されている。他の場合においては、反応機構は十分に確立されていないが、特定の試薬の添加が、安定遊離ラジカルの可逆的形成を促進し、制御された遊離ラジカル重合の作用特性につながることは明らかである。

【００５０】

そのような試薬の１つは１，１－ジフェニルエチレン（ＤＰＥ）であり、これはRaether等（WO 0144327、WO 0039169およびWO 0037507）により遊離ラジカル重合の制御を可能にする添加剤として報告されている。ポリマー多分散度によって測定されるように、ＤＰＥ制御された重合の制御の程度は他の制御された遊離ラジカル法で見られるものより小さい。しかしながら、ＤＰＥ法は制御された遊離ラジカル重合の他の方法以上に実用的な利点をもたらす。Raether等（Macromol. Symp., 2002, 177, 25）は、ＤＰＥの工業的規模でのブロックコポリマー製造への使用を報告し、そしてＤＰＥでの制御を合理的に説明する３つの機構を提案している。

【００５１】

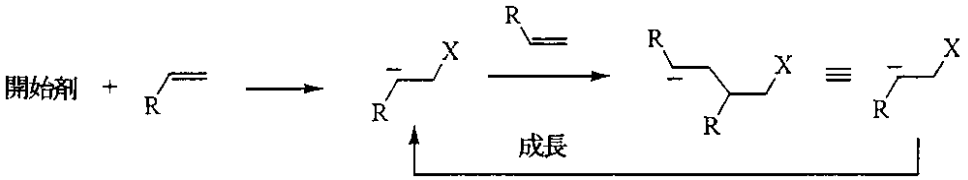
陰イオン重合

リビング陰イオン重合は「制御された」重合であり、スキーム３に示す重要な機構の特徴は多くの書物（Hsieh, H. L.; Quirk, R. P. Anionic Polymerization: Prinsiples and Practical Applications; Marcel Dekker: ニューヨーク, 1996参照）および論文（Hadjichristidis, N.; Pitsikalis, M.; Pispas, S.; Iatrou, H.; Chem. Rev. 2001, 101(12), 3747-3792）で論じられている。開始剤がモノマーと反応して陰イオン中間体をつくり、これが追加モノマーと反応すると成長ポリマー鎖が得られる。制御剤は通常、その場で生じる陽イオン成分であり、これらの成分の構造は分からないことが多いが、それらの存在は電気的中間状態に必要であり、それらの組成は重合中に意味深い効果をもちうる。

スキーム３

【００５２】

【化５】




【００５３】

リビング陰イオン重合はブロックコポリマーを製造するための融通のきく方法であり、スチレン、アクリレート、エポキシド、ラクトン、シロキサン、共役ジエン等を含む広範囲のモノマーと共に用いられてきた。水はたいていのリビング陰イオン重合において重大なマイナス効果を有するので、陰イオン重合は水性媒質中で行うことができそうにないと何年も思われていた。しかしながら、ミニエマルジョン中での陰イオン重合の最近の報告（Rehor等, Macromolecules, 2002, 35, 8688; Barrere等, Polymer, 2001, 42, 7239; Macromolecules, 2001, 34, 7276; Maitre等, Macromolecules, 2000, 33, 7730; Limouzin等, Macromolecules, 2003, 36, 667）はそうではなく、エマルジョン中での制御された陰イオン重合を期待することは今や理にかなったことである。

【００５４】

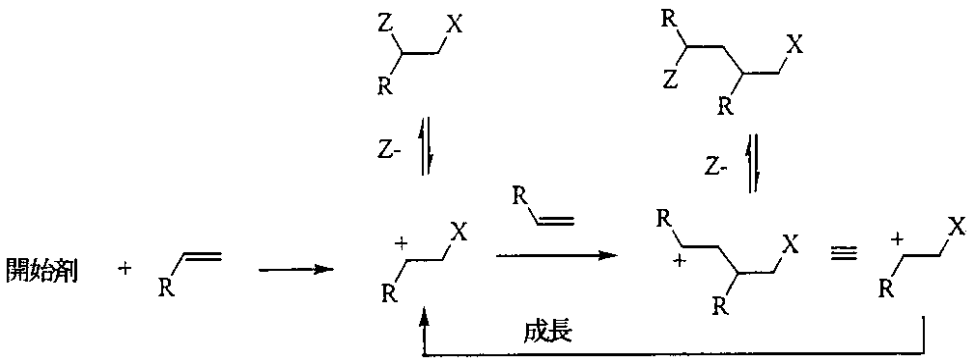
陽イオン重合

たいていのポリマー鎖はどのようなときも不活発であるので、制御された陽イオン重合はＡＴＲＰによる制御された遊離ラジカル重合に似た多くの機構を有する。開始で、追加モノマーと反応して成長ポリマー鎖をつくることができる陽イオン中間体が生じる。成長と競い合うのは調整剤（すなわち、Ｚ－）の可逆的付加であり、これはしばしばその場で生成される陰イオン成分である。反応性陽イオンポリマー鎖と不活発な鎖との間の平衡は反応性鎖の濃度を低く維持し、従って、副反応（例えば、停止反応）を効果的に最小限にする。制御された陽イオン重合の重要な機構の特徴はスキーム４に示す。

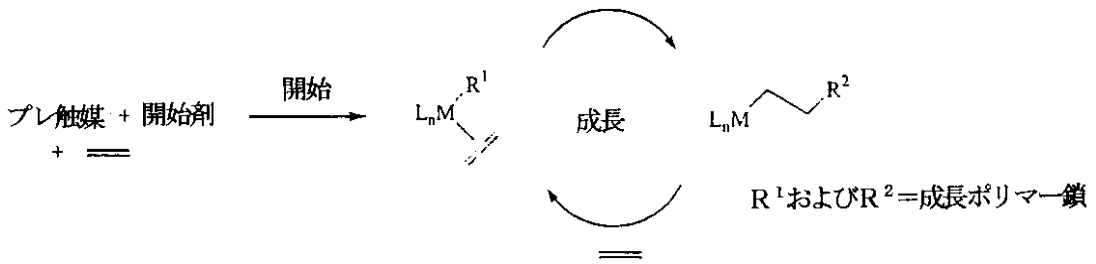
スキーム４

【００５５】

【化６】

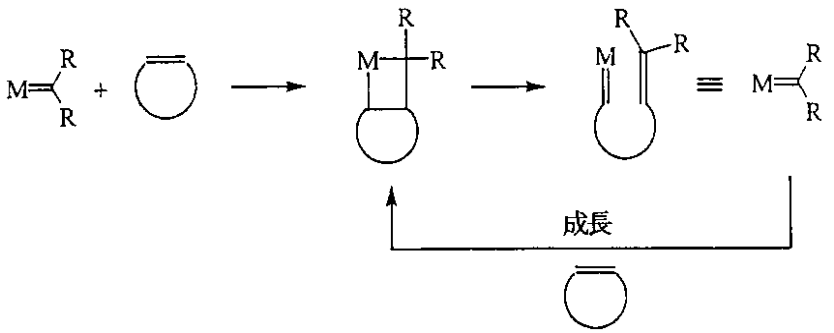


【００５６】
陰イオン重合の場合のように、水はたいていの陽イオン連鎖重合に重大なマイナス効果を有し、そして陽イオン連鎖重合が水性媒質中で行うことができそうにないと何年も思われていた。しかしながら、水溶液およびミニエマルジョン中での「リビング」陽イオン重合の最近の報告（Satoh等，Macromolecules，2001，34，396；Macromolecules，2000，33，5836；Macromolecules，2000，33，4660；Macromolecules，2000，33，5830；Macromolecules，2003，33，5405）はそうではないことを証明している。
【００５７】
配位重合
アルケン重合は、商業的に用いられる最も重要な触媒反応の１つであり、配位重合によってもっともよく行われる。配位重合を開始する多くの方法があるが、いずれの方法も、オレフィンを制御剤と成長ポリマー鎖との間の共有結合に挿入することができる中間体を最終的に生成する。金属によって触媒されるコーセ（Cossee）機構によるエチレン重合における重要な連鎖成長工程はスキーム５に示す。オレフィンとアセチレンを配位重合させるためのこの古典的機構は多くの著書で論じられてきており（Chien，Coordination Polymerization，Academic Press：ニューヨーク，1975参照）、その分野の発展は系統的に説明されている（Ittel等，Chem. Rev.，2000，100，1169参照）。
スキーム５
【００５８】
【化７】




【００５９】
コーセ（Cossee）機構の他に、いくつかの別の機構が配位重合について確認されている。例えば、ローニー－グリーン（Rooney-Green）機構は金属アシクロブタンの形成が伴い（TurnerおよびSchrock，J. Am. Chem. Soc.，1982，104，2331参照）、そして共役ジエンの配位重合はパイ－アリル複合体により進行すると考えられる。
【００６０】
配位重合は、水性エマルジョンおよび制御された重合が適した状況を含む広範囲な条件下で行うことができる。Coates等（Angew. Chem.，Int. Ed.，2002，41，2236）およびGottfried等（Macromolecules，2003，36，3085）による最近の論文には、制御されたオレフィン配位重合が記載されている。制御された、α－オレフィンと一酸化炭素との共重合はYi-Chun Chen等（Organometallics，2001，20，1285-1286およびその引例）によって報告されている。Bauers等（Angew. Chem.，Int. Ed.，2002，41，545；Macromolecules，2003，36，6711）およびClaverie等（Prog. Polym. Sci.，2003，28，619）による最近の論文には、水性配位重合の分野での発展が記載されている。
開環複分解重合（ＲＯＭＰ）
オレフィン複分解は、異なるアルケン間でアルキリデン基を交換するための融通のきく方法である。交換反応は様々な金属アルキリデン複合体（すなわち、Ｍ＝ＣＲ$_2$）によって触媒され、その機構は十分に確立されている。環状ストレインド（strained）オレフィンに適用したとき、オレフィン複分解は、古典的な「リビング」重合の特性を有するポリマーの開環および制御された連鎖成長をもたらすことができる。ＲＯＭＰの機構と思われるものをスキーム６に示す。
スキーム６
【００６１】

【化８】




【００６２】

ＲＯＭＰ用の制御剤は金属アルキリデン触媒であり、これはモノマーに直接加えても、あるいは金属含有プレ触媒からその場で生成してもよい。予め形成された金属アルキリデン触媒（例えば、Ｍ＝ＣＲ$_2$）を用いるとき、ＲＯＭＰは自然発生的に開始する。予め形成された触媒を用いないとき、活性触媒は金属含有プレ触媒と適切な開始剤との反応によりその場で生成しなければならない。

【００６３】

ＲＯＭＰ用の最も融通のきく触媒は、Grubbs等（PCT国際出願WO 0279127、PCT国際出願WO 0220535、PCT国際出願WO 0058322、PCT国際出願WO 0056785、PCT国際出願WO 9922865、PCT国際出願WO 9842665、PCT国際出願WO 9821214、PCT国際出願WO 9706185、PCT国際出願WO 9604289）によって開発された第８族遷移金属アルキリデン複合体に基づく。ＲＯＭＰにおける技術の現状は系統的かつ広範囲に説明されている（Claverie, Prog. Polym. Sci., 2003, 28, 619; Grubbs等, Acc. Chem. Res., 2001, 34, 18参照）。エマルジョンＲＯＭＰシステムを開発する努力は文献にも記載されている（Lynn等, J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 6601; Love等, J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, 10103; Tmka等, J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, 2546; Choi等, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 2003, 42, 1743参照）。

【００６４】

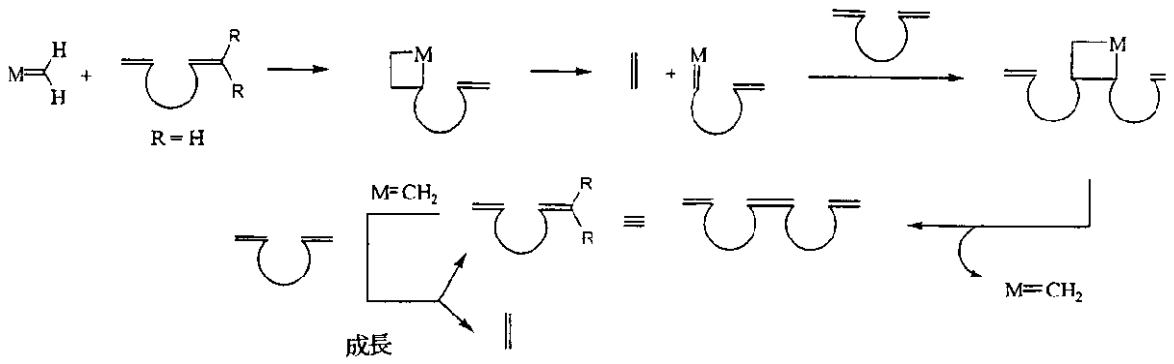
非環式ジエン複分解（ＡＤＭＥＴ）重合

ＡＤＭＥＴはＲＯＭＰに似た多くの機構を有し、多くのＲＯＭＰ触媒をＡＤＭＥＴに用いることができる。ＲＯＭＰに似て、ＡＤＭＥＴ重合を招く化学反応は、金属アルキリデンによって触媒されるオレフィン複分解である。環状モノマーの連鎖重合に関係するＲＯＭＰとは対照的に、ＡＤＭＥＴは線状モノマーの段階重合により生じる。ＡＤＭＥＴの重要な機構の特徴はスキーム７に示す。

スキーム７

【００６５】

【化９】




【００６６】

一般に、より小さいオレフィン（例えば、エチレン）の１つの分子は消費される各モノマーに対して生成されるので、ＡＤＭＥＴ重合はＲＯＭＰほどは魅力がない。ＡＤＭＥＴ

のこのおよび他の側面は最近の出版物で論じられている（Courchay等，Macromolecures，2003，36，8231およびその引例参照）。

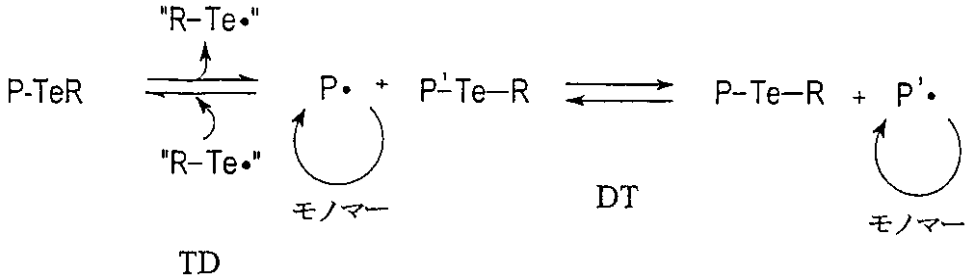
【００６７】

有機テルルで媒介されるリビングラジカル重合（ＴＥＲＰ）

ＴＥＲＰは最も新しい種類の制御されたラジカル重合として最近現れた。このシステムは、融通性、分子量制御能力、官能基適合性およびポリマー末端基の変形の容易性という点でいくつかの特有な特徴を示す。ＡＴＲＰ、ＮＭＰおよびＲＡＦＴの制御されたラジカルシステムとは異なり、ＴＥＲＰは２つの競合経路；熱解離（ＴＤ）およびデジェネレイティブ連鎖移動反応（ＤＴ）により進行することができる。

【００６８】

【化１０】




【００６９】

Yamago等は一連の論文でＴＥＲＰシステムの一般的な機構および有用性を記載している（J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 287; J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 13666; J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, 8720; およびMacromolecules 2003, 36, 3793）。

【００７０】

制御剤

制御された重合には、連鎖停止反応のような望ましくない副反応を最小限にしながら、重合過程を制御する薬剤の存在が必要である。これらの薬剤は「制御剤」と呼ばれ、それらの特性は一般に重合の詳細、例えば、重合機構、使用モノマーの種類、開始剤の種類、溶媒系、および反応条件による。多くの様々な種類の制御剤が研究されてきた。そのような制御剤は、反応性（リビング）ポリマー鎖と不活発な鎖との間の動的平衡を維持する成分である。この発明のいくつかの態様では、制御剤は、ＡＴＲＰ、ＮＭＰ、ＤＴ、ＲＡＦＴのような遊離ラジカル機構または安定な遊離ラジカルがかかわる関連機構による重合のための制御剤である。他の態様では、制御剤は、陽イオンまたは陰イオン重合のようなイオン性機構による重合のための制御剤である。ＲＯＭＰまたはＡＤＭＥＴによる制御された重合では、制御剤はオレフィン複分解用の触媒である。制御された配位重合の場合、制御剤は、制御剤の配位領域（sphere）内にモノマーを挿入することによる連鎖成長反応を触媒する。

【００７１】

制御剤は多くの様々な方法によってエマルジョン系に導入でき、好ましい方法は実施される個々の態様によって決まることが多い。いくつかの態様では、活性制御剤は純粋な化合物の形でまたは溶液もしくは混合物の成分として反応容器へ直接加えうる。他の態様では、活性制御剤は乳化の前、間または後に生じる化学反応からその場で生成してもよい。

【００７２】

制御剤の導入または生成に用いられる方法に関係なく、本発明に適した制御剤は、「リビング」重合速度論に伴う１つ以上の利点を提供する。これらの利点には、（１）時間の関数としての重合度の直線的従属性；（２）重合の程度における数平均分子量（$M_n$）の直線的従属性；（３）変換とはかなり無関係なポリマー分子および活性中心の一定の数；（４）$M_w/M_n$が一般に４未満、好ましくは１．１～２．０、しばしば１．５未満の狭い分子量分布；（５）さらにモノマーを加えたとき重合を続けることができる状態での、モノマーのポリマーへの本質的に完全な変換；（６）モノマーの連続添加によってブロッ

クコポリマーを製造する能力；および／または（７）高収率で鎖末端官能化ポリマーを生成する能力が含まれる。

【００７３】

開始剤

全ての重合反応は開始されなければならない。スチレンのようないくつかのモノマーでは、試薬を加える必要なく熱による自己開始が生じうる。多くの他のモノマーでは、開始は、重合を広めることができる中間体を最終的に生成する１つ以上の化学反応を誘発する薬剤を加えることによって行われうる。これらの薬剤はしばしば「開始剤」と呼ばれる。

【００７４】

本発明に適した開始剤の種類は、重合の詳細、例えば、重合機構、使用モノマーの種類、制御剤の種類、溶媒系、および反応条件に決まることが多い。多くの様々な種類の開始剤が研究されてきた。

【００７５】

この発明のいくつかの態様では、開始剤は、ＡＴＲＰ、ＮＭＰ、ＤＴ、ＲＡＦＴのような遊離ラジカル機構または安定な遊離ラジカルがかかわる関連機構による重合のための開始剤である。一般に、遊離ラジカル重合に適した開始剤は、遊離ラジカルを生成することができる試薬または試薬の組み合わせである。他の遊離ラジカルを生成する方法、例えば電離線（電子ビーム、Ｘ線、γ線等）への曝露、光化学反応、および音波処理は、遊離ラジカル重合を開始するのに適した方法として本技術分野における当業者には明らかである。

【００７６】

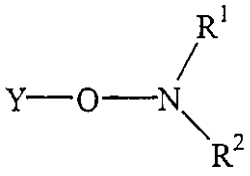
いくつかの態様では、開始剤は、陽イオンまたは陰イオン重合のようなイオン性機構による重合のための開始剤である。ＲＯＭＰまたはＡＤＭＥＴによる制御された重合では、開始剤はオレフィン複分解用の金属アルキリデン触媒を生成するための試薬である。制御された配位重合の場合、開始剤は一般には、金属含有の予備触媒と反応して、金属の配位領域内にモノマーを挿入することによるポリマー成長のための活性触媒を生成する。

【００７７】

この発明のいくつかの態様では、開始剤は、制御剤源としても働く化合物でもよい。例えば、ＮＭＰの場合、開始剤は式Ｉ：

【００７８】

【化１１】




式Ｉ

【００７９】

（式中、$R^1$および$R^2$は、アルキル、置換アルキル、シクロアルキル、置換シクロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、置換ヘテロシクロアルキル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリールおよびそれらの組み合わせよりなる群から独立して選択され；そして任意に、$R^1$および$R^2$は、環構造中で一緒に結合する）で特徴づけられる開始剤－制御剤付加物でもよい。これに関連して、Ｙは、Ｙ－Ｏ結合のホモリティック開裂時の遊離ラジカル重合を開始することができる原子または原子の基である。適したＹ基は、例えば、アルキル、置換アルキル、アルコキシ、置換アルコキシ、シクロアルキル、置換シクロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、置換ヘテロシクロアルキル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、および置換ヘテロアリール置換基である。開始剤が式Ｉを有する化合物であるとき、制御剤対開始剤の比率は、他の化学反応を含む他の源からの臨時の遊離ラジカルまたは制御剤を加えることによって調整することができる。

【００８０】

この発明のいくつかの態様では、開始は、モノマーとそのプロセスのための制御剤を提供するプレ触媒との化学反応により行うことができる。例えば、配位重合の場合、予め形成された金属－アルキルおよび金属－水素化物複合体が、モノマーと接触すると直ちに重合を開始しうる。例えば、制御剤をオレフィン複分解用の活性触媒の形で導入するとき、重合の自然発生的開始はＲＯＭＰまたはＡＤＭＥＴの場合にも生じうる。

【００８１】

開始剤は多くの様々な方法でエマルジョン系に導入でき、好ましい方法は実施する個々の態様によって決まることが多い。いくつかの態様では、開始剤は乳化前に水性相または有機相中に存在させうる。他の態様では、開始剤を乳化の後に反応容器に加えるか、あるいは開始剤を乳化プロセスの前、間または後に生じる１つ以上の化学反応からその場で生成してもよい。いくつかの態様では、開始剤は、重合中、様々な時間に２回以上加えてもよい。重合の開始は乳化手順の前、間または後であってもよい。

【００８２】

マクロ－開始剤およびマクロ－制御剤

本発明は水性エマルジョン中での制御された重合に広く応用することができる。いくつかの態様では、ポリマーを低分子量成分からのみ生成するのが好ましい。例えば、ＮＭＰによるスチレン重合は、４００未満の式量で行うことができる。他の態様では、開始剤、制御剤または両者は、より高い式量の化合物または化合物の混合物から生じてもよい。本明細書では、「マクロ－開始剤」という用語はより高い式量の開始剤を、「マクロ－制御剤」という用語はより高い式量の制御剤を説明するのに用いる。

【００８３】

本発明のマクロ－開始剤およびマクロ－制御剤として適した化合物または物質の製造には、多くの従来法が報告されている。公知の方法は、例えば、（ｉ）予め形成されたポリマー上へ開始剤または制御剤官能基をグラフトすること；（ｉｉ）別の機構によって重合を開始または制御することができる末端基を導入する試薬での溶液重合反応の化学論的停止；および（ｉｉｉ）他の制御された重合プロセス用の「種」としてその後用いるための安定な「リビング」ポリマーまたはオリゴマーの溶液合成である。制御された重合によりコポリマーを生成するこれらのおよび他の方法は、遊離ラジカル重合についてはDavisおよびMatyjaszewskiによって（Adv. Polym. Sci. 2002, 159, 1-168）、ＲＯＭＰについてはGrubbsによって（Aq. Phase Organometal Catal. 1998, p466-76）説明されている。

【００８４】

重合のための化学吸着開始剤または制御剤を含む表面改質粒子も、粒子が乳化手順を妨げなければ本発明で用いられるマクロ－開始剤およびマクロ－制御剤として適している。制御された重合を表面から開始するのに官能化シリカおよび金粒子を使用することはよく知られている。他の態様は本技術分野における当業者には明らかである。

【００８５】

促進剤、阻害剤および他の添加剤

「促進剤」という用語は、本明細書中では、重合系に比較的少量を加えたとき、より大きな活性、選択性の改善またはよりすぐれた安定性をもたらす物質を一般的な意味で説明するのに用いる。「阻害剤」という用語は、本明細書中では、重合系に比較的少量を加えたとき、活性の減少を招く物質を一般的な意味で説明するのに用いる。本発明の具体的な態様では、任意の促進剤または開始剤の添加は、実用的な利点、例えば、開始のすぐれた制御、より好ましい反応時間、触媒寿命の延長および選択性の増加をもたらしうる。他の任意物質、例えば、緩衝成分、補助界面活性剤および凍結防止剤の添加はさらなる利点を提供する。

【００８６】

例えば、ＮＭＰによる重合の場合、少量の特定の酸は重合速度を劇的に促進することができる（Hawker等, Tetrahedron 1997, 53, 15225参照）。これらのおよび関連の酸はＮＭＰのための促進剤である。酸はＲＯＭＰを促進することも知られている（Grubbs等, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 6601参照）。配位重合およびＲＯＭＰの場合、加えたリガ

ンドは、制御剤上の配位部位を競争することあるいは配位的に不飽和の中間体の定常状態濃度を下げることによって成長速度を穏やかにすることができる（Grubbs等，Acc．Chem．Res．2001，34，18；およびChien，Coordination Polymerization，Academic Press，NY，1975）。

【００８７】

モノマー

この発明の方法を用いて重合しうる（およびＭを誘導しうる）モノマーには、スチレン、置換スチレン、アルキルアクリレート、置換アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、置換アルキルメタクリレート、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、Ｎ－アルキルアクリルアミド、Ｎ－アルキルメタクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジアルキルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジアルキルメタクリルアミド、イソプレン、１，３－ブタジエン、エチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、オキシダンド、ラクトン、環状無水物、環状シロキサンおよびそれらの組み合わせよりなる群から選択される少なくとも１種のモノマーが含まれる。これらのモノマーの官能化変形体も用いうる。この発明で用いうるおよびＭを誘導しうる具体的なモノマーまたはコモノマーには、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート（全ての異性体）、ブチルメタクリレート（全ての異性体）、２－エチルヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、メタクリル酸、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレート、メタクリロニトリル、α－メチルスチレン、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート（全ての異性体）、ブチルアクリレート（全ての異性体）、２－エチルヘキシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、アクリル酸、ベンジルアクリレート、フェニルアクリレート、アクリロニトリル、スチレン、グリシジルメタクリレート、２－ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート（全ての異性体）、ヒドロキシブチルメタクリレート（全ての異性体）、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチルメタクリレート、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノエチルメタクリレート、トリエチレングリコールメタクリレート、無水イタコン酸、イタコン酸、グリシジルアクリレート、２－ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート（全ての異性体）、ヒドロキシブチルアクリレート（全ての異性体）、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチルアクリレート、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノエチルアクリレート、トリエチレングリコールアクリレート、メタクリルアミド、Ｎ－メチルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、Ｎ－ｔ－ブチルメタクリルアミド、Ｎ－ｎ－ブチルメタクリルアミド、Ｎ－メチロールメタクリルアミド、Ｎ－エチロールメタクリルアミド、Ｎ－ｔ－ブチルアクリルアミド、Ｎ－ｎ－ブチルアクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミド、Ｎ－エチロールアクリルアミド、ビニル安息香酸（全ての異性体）、ジエチルアミノスチレン（全ての異性体）、α－メチルビニル安息香酸（全ての異性体）、ジエチルアミノα－メチルスチレン（全ての異性体）、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、トリメトキシシリルプロピルメタクリレート、トリエトキシシリルプロピルメタクリレート、トリブトキシシリルプロピルメタクリレート、ジメトキシメチルシリルプロピルメタクリレート、ジエトキシメチルシリルプロピルメタクリレート、ジブトキシメチルシリルプロピルメタクリレート、ジイソプロポキシメチルシリルプロピルメタクリレート、ジメトキシシリルプロピルメタクリレート、ジエトキシシリルプロピルメタクリレート、ジブトキシシリルプロピルメタクリレート、ジイソプロポキシシリルプロピルメタクリレート、トリメトキシシリルプロピルアクリレート、トリエトキシシリルプロピルアクリレート、トリブトキシシリルプロピルアクリレート、ジメトキシメチルシリルプロピルアクリレート、ジエトキシメチルシリルプロピルアクリレート、ジブトキシメチルシリルプロピルアクリレート、ジイソプロポキシメチルシリルプロピルアクリレート、ジメトキシシリルプロピルアクリレート、ジエトキシシリルプロピルアクリレート、ジブトキシシリルプロピルアクリレート、ジイソプロポキシシリルプロピルアクリレート、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、クロロプレン、エチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、２－メチル－２－プロペン酸２－（２

－オキソ－１－イミダゾリジニル）エチル、１－［２－［２－ヒドロキシ－３－（２－プロピル）プロピル］アミノ］エチル］－２－イミダゾリジノン、Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルイミダゾール、クロトン酸、ビニルスルホン酸、およびそれらの組み合わせが含まれる。

【００８８】

ＲＯＭＰ重合で用いうるいくつかの代表的なモノマーには、ノルボレン、ノルボルナジエン、シクロペンテン、ジシクロペンタジエン、シクロヘプテン、シクロオクテン、７－オキサノルボルネン、７－オキサノルボルナジエン、およびシクロドデセンが含まれる。ＡＤＭＥＴ重合で用いうるモノマーは一般には、非共役α，ω－ジエン、例えば１，９－デカジエンである。そのような非共役α，ω－ジエンは５～約２０の炭素原子を通常含む。

【００８９】

界面活性剤、潜在的界面活性剤および界面活性剤活性化剤

界面活性剤は本発明には必須であり、適した界面活性剤には、コロイド水性エマルジョンを安定化することができるどのような化合物または化合物の混合物も含まれる。一般に、界面活性剤は、液体の表面張力を減じる、あるいは２種の液体または液体と固体の間の界面張力を減じる両親媒性分子である。界面活性剤は小さい分子またはポリマーであり、ミセル形成または非ミセル形成であり、そして陰イオン、陽イオン、双性または非イオン性でありうる。本発明のいくつかの態様では、界面活性剤の混合物が用いられる。界面活性剤の使用量はモノマーに対して一般に約０．０１～約２００重量％、より好ましくは約０．１～約８重量％、特に好ましくは約０．５～約３重量％である。本技術分野における当業者は、個々の用途に対して界面活性剤を選択するとき、経済的ファクターを含む多くのファクターを一般に考慮する。

【００９０】

広範囲の適した界面活性剤は、McCutcheon’s Emulsifiers & Detergents Handbook (McCutcheon Division, Manufacturing Confectioner Publishing Co., Glen Rock, NJ, 1999)に記載されている。適した陰イオン界面活性剤には、１つの陰イオン官能基当たり６～３０の炭素原子を有する置換もしくは非置換ヒドロカルビルスルフェート、スルホネート、カルボキシレート、ホスホネートおよびホスフェートが含まれる。適した陽イオン界面活性剤には、１つの陽イオン官能基当たり６～３０の炭素原子を有する置換もしくは非置換ヒドロカルビルアンモニウム塩が含まれる。適した非イオン界面活性剤には、各ヒドロカルボイル基当たり６～３０の炭素原子、および各ヒドロカルビルアミン基当たり２～３０の炭素原子を有する両親媒性アミドが含まれる。各界面活性剤では、ヒドロカルビル基からの１つ以上の水素または炭素原子は、Ｎ、Ｓ、Ｏ、Ｓｉ、Ｆ、Ｃｌ、ＢｒおよびＩよりなる群から選択される別の原子で置き換えられていてもよい。ヒドロカルビルはまた、ケト、エステル、アミド、エーテル、チオエーテル、ヒドロキシル等のような官能基で置き換えられた１つ以上の水素または炭素原子を有していてもよく、ヒドロカルビルは環構造の一部であってもよい。

【００９１】

いくつかの態様では、有用な界面活性剤は、例えば、次のもののアルカリ金属およびアンモニウム塩である：（ｉ）アルキルスルフェート（アルキル基：$C_8$－$C_{18}$）；（ｉｉ）アルキルアリールスルホン酸（アルキル基：$C_9$－$C_{18}$）；（ｉｉｉ）アルカンスルホン酸（アルキル基：$C_8$－$C_{18}$）；（ｉｖ）アルキルアミンのスクシネート半アミド（アルキル基：$C_8$－$C_{18}$）；（ｖ）アルカノールのスクシネート半エステル（アルキル基：$C_8$－$C_{18}$）；（ｖｉ）アルカン酸（アルキル基：$C_8$－$C_{18}$）；（ｖｉｉ）アルキルホスフェート（アルキル基：$C_1$－$C_{18}$）；（ｖｉｉｉ）アルキルホスホネート（アルキル基：$C_1$－$C_{18}$）；（ｉｘ）アシル化サルコシンおよびタウリン（アシル基：$C_8$－$C_{18}$）；および（ｘ）スルホコハク酸ジエステルおよびジアミド（アルキル基：$C_4$－$C_{18}$）。他の態様では、有用な界面活性剤は、例えば、（ｉ）アルカノールアミド（アルキル基：$C_2$－$C_{18}$）；（ｉｉ）アミンオキシド誘導体を含む四級化ア

ミド（アルキル基：$C_1$－$C_{18}$）；（ｉｉｉ）ペンダントアルキルを有する四級化窒素を含有する複素環式化合物（アルキル基：$C_4$－$C_{18}$）；（ｉｖ）ベタイン誘導体（アルキル基：$C_8$－$C_{18}$）；および（ｖ）両親媒性ブロックコポリマーである。

【００９２】

本発明の重要な側面はその場での乳化であり、これは、「潜在的界面活性剤」を「界面活性剤活性化剤」と反応させて、制御された乳化重合のための界面活性剤を生成することによって行われる。本明細書で用いるように、「潜在的界面活性剤」という用語は、（ｉ）水と混和性でないモノマー含有溶液に可溶性である；および（ｉｉ）化合物または化合物の混合物とモノマー含有溶液および水との簡単で穏やかな混合から、一般的な界面活性剤量で、安定化されたコロイドミクロエマルジョンを独立してつくることができない化合物または化合物の混合物を指す。本明細書中では、「界面活性剤活性化剤」という用語は、（ｉ）水に可溶性であり；そして（ｉｉ）化合物または化合物の混合物とモノマー含有溶液および水との簡単で穏やかな混合から、一般的な界面活性剤量で、安定化されたコロイドミクロエマルジョンを独立してつくることができない化合物または化合物の混合物を説明するのに用いる。本発明では、水はその場での乳化反応のための反応体でありうるが、水単独では界面活性剤活性化剤とならない。どのような場合においても、乳化剤は、水性媒質中で「潜在的界面活性剤」を「界面活性剤活性化剤」と（水性重合媒質中、その場で）反応させることによって合成される。

【００９３】

その場でのミクロ乳化の基本的な原理は、ProkopovおよびGritskova（Russ. Chem. Rev. 2001, 70, 791）によって説明されており、彼らはそれを脂肪酸の中和によりその場で製造されるアルカリ金属石けんを用いるスチレンの一般的な遊離ラジカル重合に用いることを報告している。ProkopovおよびGritskovaによる説明のように、界面張力が界面でつくられる多量の乳化剤によって減少するので、乳化中のスチレン－水界面でのカルボキシレート石けんの製造で細かいミクロエマルジョンが生成される。界面での界面活性剤合成に用いるカルボン酸および金属対イオンの性質を変えることによって、そのエマルジョン並びに一般的な遊離ラジカル重合によって生成されるポリスチレンラテックスの分散度および安定性を制御することが可能であった。本発明では、その場でのミクロ乳化の原理は、疎水性物質を加えたり、特殊な乳化装置を用いることなく、一般的な石けん量を利用する広範囲な方法による制御された重合に適したエマルジョンを生成することへと広く拡大される。

【００９４】

いくつかの態様では、制御された重合用の界面活性剤は、モノマー／水界面での酸／塩基中和反応によって生成しうる。いくつかの種類の陰イオン界面活性剤では、これは、例えば、モノマーに可溶性の酸と水性塩基との反応によって行われ、モノマーに可溶性の酸は潜在的界面活性剤であり、塩基はその場での乳化のための界面活性剤活性化剤である。適したモノマーに可溶性の酸は、例えば、パルミチン酸、オレイン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ラウリルスルフェート、ヘキサデシルスルホン酸、ジヘキサデシルホスホン酸、ヘキサデシルスクシネート半エステル、およびコハク酸のモノヘキサデシルアミドである。適した塩基は、例えば、アルカリ金属イオンおよび四級アンモニウムイオンの水酸化物、炭酸塩および炭酸水素塩、置換および非置換アミン、および塩基性窒素含有複素環式化合物である。モノマーに可溶性の酸の$pK_a$よりも小さい$pK_b$を有するどのような水性塩基も適していることは、本技術分野における当業者に明らかなことであろう。水分に敏感な化合物、例えばナトリウムメトキシド、ナトリウムアミド、水素化カリウム等の加水分解によりその場で生じる水酸化物が界面活性剤活性化剤として適していることも、本技術分野における当業者に明らかなことであろう。

【００９５】

いくつかの種類の陽イオン界面活性剤では、乳化中のその場での合成は、例えば、モノマーに可溶性の塩基と水性酸との反応によって行われ、モノマーに可溶性の塩基は潜在的界面活性剤であり、酸は界面活性剤活性化剤である。適したモノマーに可溶性の塩基は、

例えば、ヘキサデシルジメチルアミン、ヘキサデシルジメチルアミンオキシド、および両親媒性窒素含有複素環式化合物である。適した酸は、例えば、鉱酸、スルホン酸、およびホスホン酸である。モノマーに可溶性の塩基の$pK_b$よりも小さい$pK_a$を有するどのような水性酸も適していることは、本技術分野における当業者に明らかなことであろう。水分に敏感な化合物、例えばルイス酸、アシルハロゲン化物、アシル無水物、鉱酸無水物、加水分解性遷移金属ハロゲン化物、主要な基のハロゲン化物等の加水分解によりその場で生じる酸が界面活性剤活性化剤として適していることも、本技術分野における当業者に明らかなことであろう。

【００９６】

いくつかの態様では、界面活性剤は、親水性官能基を官能化疎水性物質に結合する化学反応によってその場で生成しうる。これらの態様では、官能化疎水性物質は潜在的界面活性剤であり、親水性官能基を結合するのに必要な１種以上の試薬は界面活性剤活性化剤として働く。いくつかの種類の界面活性剤では、これは、例えば、モノマーに可溶性の求電子性物質と水性求核性物質との反応により行いうる。適した求電子性物質は、例えば、（ｉ）ヒドロカルボニルハロゲン化物；（ｉｉ）ヒドロカルボニルエステル；（ｉｉｉ）ヒドロカルボニル無水物；（ｉｖ）ヒドロカルビルイソシアネート；（ｖ）ヒドロカルビルハロゲン化物；および（ｖｉ）スルホン酸のヒドロカルビルエステルである。適した界面活性剤活性化剤は、例えば、（ｉ）アミン官能化ヒドロカルビルスルフェート、ヒドロカルビルカルボキシレート、ヒドロカルビルホスフェート、ヒドロカルビルアンモニウム塩；（ｉｉ）ジエタノールアミン；（ｉｉｉ）ジエチレントリアミンおよび他のアミノアミン；（ｉｖ）アミノ－ポリエチレングリコールおよびポリエチレングリコールエーテル；（ｖ）アミノグリコシド；（ｖｉ）アミノベタイン；（ｖｉｉ）アルカリ金属イオンおよび四級アンモニウムイオンの水酸化物；（ｖｉｉｉ）ヒドロカルビルアミンである。

【００９７】

いくつかの種類の界面活性剤では、その場での合成および乳化は、モノマーに可溶性の求核性物質と水性求電子性物質との反応により行いうる。適した求核性物質は、例えば、ヘキサデシルアミンおよびヘキサデシルジメチルアミンである。適した求電子性物質は、例えば、無水コハク酸、ジメチルスルフェートおよび１，３－プロパンスルトンである。

【００９８】

多くの他の反応をその場での界面活性剤の合成に用いることができ、上記の具体的な態様は、乳化中に界面活性剤を生成するどのような潜在的界面活性剤／界面活性剤活性化剤の組み合わせも除外するものではない。他の潜在的界面活性剤／界面活性剤活性化剤の組み合わせは、界面活性剤合成および制御された重合の化学が適合するときに適していることは、本技術分野における当業者に明らかであろう。

【００９９】

重合系

本発明の重合系は、水、界面活性剤、制御剤および少なくとも１種のモノマーを含めた成分の組み合わせまたは混合物である。重合系に開始剤を加えることは任意であるが、この発明の態様には一般に好ましい。界面活性剤は乳化中にその場で合成され、これは一般には、潜在的界面活性剤および少なくとも１種のモノマーを含有する溶液を界面活性剤活性化剤の水溶液と混合することによって行われる。制御剤、開始剤、促進剤および阻害剤は、混合前のいずれかのまたは両方の溶液に存在させても、あるいは乳化中にその場で生成しても、あるいは乳化後に加えてもよい。重合系は少なくとも１種のモノマーの重合を行う重合条件に置く。ランダムコポリマーまたはより高度のインターポリマーでは、２種以上のモノマーを同時に重合系に加えうる。ブロックコポリマーでは、モノマーは、望ましいブロックを成長させるために望ましい順序で一般に加える。乳化重合系では、重合系は出発成分であると考え、これらを重合条件に置く。そのような重合系の生成物は、単離または乾燥した後は、それら自体のエマルジョンまたはポリマーである。

【０１００】

重合系中の成分（例えば、開始剤、界面活性剤、モノマー、制御剤等）の比率は重要で

あり、実施する個々の態様により広範囲に変えることができる。モノマー対制御剤の比率を用いて、この発明の制御された乳化重合法を用いて生成されるポリマーの分子量を決定することができる。これらの方法によると、得られるポリマーの数平均分子量は、重合におけるポリマー鎖の数およびモノマーの量に直線的に従属性である。各成長鎖が制御剤から誘導される１つの残基を含むとすると、モノマー対制御剤比の選択は、ポリマー分子量（すなわち、重合度）を予め制御する機会を提供する。しかしながら、一般に、実際の分子量は予測される分子量と比較的一定の率の差で異なり、この差は、望ましい分子量の生成物を目標とするとき考慮すべきである。典型的な態様では、モノマー対制御剤比は約１０：１～約１０，０００：１、より好ましくは約５０：１～約１０，０００：１、最も好ましくは約１００：１～約５，０００：１である。

【０１０１】

重要な別の比率は、開始剤対制御剤の当量比である。ＲＯＭＰ、ＮＭＰ、陽イオンおよび陰イオン重合を含めた多くの制御された重合では、開始される重合鎖の数は、原則として、制御剤分子の数と等しくすべきである。例えばＲＡＦＴ、ＤＴおよびＡＴＲＰを含めた移動機構による制御された重合では、完全な変換を行うには開始剤の触媒量のみが原則として必要である。実際に、開始剤効率は大きく変化し、そして望ましい結果を得るには開始剤対制御剤比を調整するのが望ましいことがよくある。

【０１０２】

界面活性剤対モノマー比を制御してもよく、一般に約０．０００１：１～約２：１、より好ましくは約０．００１：１～約０．２：１、最も好ましくは約０．０１：１～約０．１：１である。エマルジョンがその場での界面活性剤合成によって形成されたら、界面活性剤対モノマー比は、追加の界面活性剤を加えることによってさらに調整してもよく、それは同じ界面活性剤でも、その場で合成される必要のない異なる界面活性剤でもよい。

【０１０３】

エマルジョンの固形分は一般に約０．０１～約９５重量％である。いくつかの好ましい応用では、エマルジョンは４０重量％以上の固形分で生成される。他の応用での有用な固形分は約０．５～約４０重量％である。重合で用いられる水の量は、製造される水性ポリマーエマルジョンの望ましい固形分により選択される。

【０１０４】

重合条件には、成分の比率、系の温度、圧力、雰囲気の種類、反応時間、および本技術分野における当業者に一般に知られている他の条件が含まれる。重合温度は約－４０℃～２５０℃である。多くの態様では、重合温度は約０～約２００℃、より好ましくは約２５～約１５０℃、最も好ましくは約４０～約１１０℃である。他の好ましい態様では、重合系の温度は約１００℃未満、より好ましくは約９０℃未満、さらにより好ましくは約８０℃未満、いくつかの態様では約７０℃未満である。重合条件には、ほぼ周囲圧から約２００気圧までの圧力も含まれる。エマルジョン上の雰囲気の種類は重合条件の１つでもあり、雰囲気は空気、窒素、アルゴンまたは別の適した雰囲気である。重合条件には反応時間も含まれ、これは約０．５～約７２時間、好ましくは約１～約２４時間、より好ましくは約２～約１２時間である。

【０１０５】

エマルジョン系

広義には、乳化重合は水性環境中での不均質重合である。一般に、これらの系はポリマーの粒子を生成物として製造する。本技術分野における当業者はこれら重合の多くの変形を承知しており、一般的な分類は真のエマルジョン、ミクロエマルジョン、ミニエマルジョン、懸濁液および分散液中で生じる重合間で区別する。これらの方法は、プロセス、成分または結果の差によって大きく区別され、具体的なファクターには、必要とされる界面活性剤の存在、量および種類；開始剤の存在、量および種類；モノマー溶解度を含めた、モノマーの種類および量；重合速度論；温度；成分（例えば、モノマー）の添加のタイミングを含めた、成分の添加順序；ポリマー生成物の溶解度；攪拌；補助溶媒または疎水性物質の存在；得られる粒子サイズ；凝固または沈降に対する重合系における粒子の安定性

；および本技術分野における当業者に公知の他のファクターが含まれる。

【０１０６】

本発明の系は本技術分野における当業者が一般に用いるいずれの伝統的な定義にも完全には収まらない（例えば、真のエマルジョン対ミクロエマルジョン）。１つまたは多くの伝統的な分類系の特性を有する限りは、これらの系は伝統的な定義の間に収めうる。従って、本発明の重合は伝統的な（または真の）乳化重合、ミクロおよびミニエマルジョン並びに懸濁および分散重合を包含すると考えうる。これらの不均質重合系を区別するのに用いうる特徴は以下の表に示す。

【０１０７】

【表１】

| 性質 | 伝統的エマルジョン | ミニエマルジョン | ミクロエマルジョン | 懸濁液 | 分散液 |
|---|---|---|---|---|---|
| 重合の位置 | 粒子 | 小滴 | 粒子 | 小滴 | 水 |
| モノマーの分布 | 小滴／粒子 | 小滴 | 小滴 | 小滴 | 小滴／水 |
| ポリマーの分布 | 粒子 | 小滴 | 粒子 | 小滴 | 粒子 |
| モノマーの水溶性 | 中～高 | 低～中 | 中 | 低～中 | 高 |
| 攪拌の重要性 | 中～低 | 高（出発時） | 低 | 高 | 高 |
| 一般的な得られる粒子サイズ(nm) | １０～２００ | ５０～５００ | １０～１００ | ５００～５０００ | ５００～５０００ |
| 一般的な粒子サイズ分布 | 狭い | 広い | 狭い | 広い | 広い |
| モノマーに対する界面活性剤の一般的な量 | ０～５％ | ０．１～１０％ | ～１００％ | ０～５％ | ０～５％ |
| 重合前の熱力学的安定性 | 不安定 | 不安定 | 安定 | 不安定 | 不安定 |
| 一般的な最高固形分 | ５０％ | ２０％ | ＜１０％ | ４０～５０％ | ４０～５０％ |

【０１０８】

これらの範囲のいくつかは主観的であり、両極端はしばしば例外的な状況でのみ得られる。低、中、高という用語は主観的であり、いずれも本技術分野における当業者にとって公知の分類における差を説明するためのものである。本発明のプロセスは本明細書で論じているように区別される。

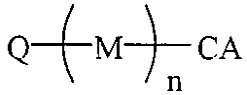
【０１０９】

本発明の特に好ましい態様の１つは、流体力学的半径が１０～１５０ｎｍ、好ましくは１５～１００ｎｍまたは２０～７０ｎｍの粒子サイズを特徴とするエマルジョン中での制御された不均質重合反応である。この態様の重合は、「伝統的な」または「真の」乳化重合について上で論じたものと似た作業変数を有しうる。これらのエマルジョンは安定である（何ヶ月も凝固または沈降が見られない程度で）が、界面活性剤をモノマーに対して２重量％未満の量で用いて製造される。これらのエマルジョンは均一な粒子サイズ分布を特徴とする（ポリマー粒子半径分布の不均一性　－　例えば、約５０％未満の平均ポリマー粒子半径のＲ．Ｍ．Ｓ偏差）。

【０１１０】

本発明のいくつかの態様の制御されたポリマーエマルジョンを特徴づける制御された粒子サイズは、多くの応用において多くの利点を提供する。本発明の重合法のリビング性は、得られるポリマーエマルジョンの粒子サイズおよび分布を制御するための新しい手段を提供する。より小さい粒子のエマルジョンは一般に非常に安定であり、より速い反応速度およびより大きな規模および再現性のある製造のような有用な作業利点を有する。そのようなエマルジョンは有用な光学特性（例えば、より低い濁り度）、高い粘度、より大きな表面積、およびより均質なまたはより薄いフィルムを形成するための凝集性を有し、これらの全ては接着剤、分散剤、コーティングおよび分離媒質のような一般的な応用において有利である。異なる応用をめざす他の態様では、より大きい粒子が望ましいかもしれず、それらは本発明の不均質水性遊離ラジカル重合を用いて得ることができる。

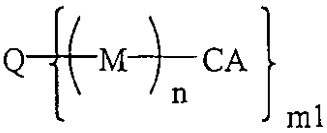
【０１１１】
大きな粒子のエマルジョンの望ましい性質には、不透明性、低粘度およびポリマーの単離の容易さが含まれる。均質なまたは広い粒子サイズ分布のエマルジョンは本発明の方法から得ることができ、粒子サイズ分布には本技術分野における当業者にとって公知の様々な利点がある。例えば、広い粒子サイズ分布は、重合条件の適切な選択の結果として生じるか、あるいはいくつかの異なる重合から得られる狭いサイズ分布の粒子をブレンドすることによって得られる。
【０１１２】
特に断りがなければ、多分散指数すなわちＰＤＩは分散の平均／中央値の比を指し、さらに詳しくは、分子量測定の場合、多分散指数は$M_w$／$M_n$として本技術分野で知られており、ここで、$M_w$はポリマー試料の重量平均分子量であり、$M_n$はポリマー試料の数平均分子量である。この明細書におけるＰＤＩの値は１．０以上であり、１．０に近い値は比較的単分散の試料を表す。
【０１１３】
エマルジョン条件下でのニトロキシド制御剤の使用は、リビング速度論（例えば、変換の関数としての分子量の直線的増加）に関連する利点を提供する。本発明の制御された遊離ラジカル乳化重合は、しばしば一般に４未満、好ましくは１．１～２．０、さらに１．５未満）の狭い分子量分布（多分散度（$M_w$／$M_n$）で、分子量を、特に高分子量（＞５０，０００、またはさらに＞１００，０００もの高さ）で高度に制御する。
【０１１４】
制御されていないラジカル乳化重合の一般的な粒子サイズはモノマーおよび界面活性剤の量により５０～約２００ｎｍであるが、本発明の重合は、界面活性剤およびモノマー濃度の同様な条件下で、より小さい粒子サイズのエマルジョンを提供することが分かった。例えば、スチレンの制御されていない乳化重合（１％界面活性剤、２０％固形分および目標$M_w$１００，０００）では、半径約５０～約７５ｎｍの粒子サイズが得られた。対照的に、本発明の乳化重合では、４０ｎｍ未満の粒子サイズのエマルジョンポリマーを容易に生成することができる。
【０１１５】
本発明の乳化重合法では、ラジカル形の制御剤は、水、界面活性剤、開始剤（または開始ラジカル）、少なくとも１種のモノマーおよび任意に促進剤および／または重合条件下で制御剤と反応する試薬と一緒にする。乳化重合条件には上記のものが含まれるが、最も好ましいのは約９５℃未満の温度である。
【０１１６】
ブロックコポリマーを含めたポリマー
本発明の方法は新規なポリマーを形成するのに実施しうる。１つの好ましい態様において、本発明の「リビング」オリゴマーまたはポリマーを次式１で説明する：
【０１１７】
【化１２】



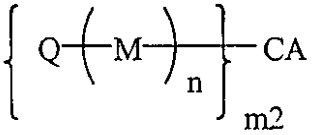
式1

【０１１８】
ここで、Ｑは、重合を開始する成分から誘導される残基であり；Ｍは１種以上のモノマー（上記のような）であり；ＣＡは制御された重合を広めることが可能な制御剤誘導残基であり；ｎは１より大きい、好ましくは１０より大きい、さらに好ましくは１００より大きい整数である。多官能性開始剤を用いる態様では、ポリマーは式２で説明でき、ここで、ｍ１は、各多官能性開始剤によって開始されるポリマー鎖の数を表す。多官能性制御剤を用いる態様では、ポリマーは式３で説明でき、ここで、ｍ２は、制御剤誘導残基に結合したポリマー鎖の数を表す。
【０１１９】

【化１３】



式2



式3

【０１２０】

制御された重合中に架橋結合を生じることができるモノマー（例えば、ラジカル重合の場合のブタジエンおよびジビニルベンゼン、あるいはＲＯＭＰの場合のジシクロペンタジエン）を用いる態様では、式１～３を用いて、架橋結合ポリマー内の個々のポリマー分子を説明しうる。

【０１２１】

式１～３に記載のポリマーは、ポリマーに結合した制御剤誘導残基を示す。これらの残基は本技術分野における当業者に知られているように除去または変化させうる。用いうる個々の方法は、制御剤誘導残基の種類によって決まり、そしてそれらには例えばポリマーからの残基の開裂が含まれる。

【０１２２】

この発明の重合法の「リビング」性は、本技術分野における当業者に、望ましい実質的にどのような種類のポリマー構造もつくる能力、並びに広範囲のモノマーからの選択を提供する。従って、本発明には、２種以上のモノマーの制御された共重合から誘導されるブロックコポリマーが含まれる。これらのブロックコポリマーのいくつかは次の実施例に例示する。いくつかのこれらの種類のブロックコポリマーは他の方法によって製造されてきたが、本発明は、新しい性質をもたらすリビングタイプの速度論を用いたエマルジョン中での制御された合成法を提供する。新しい性質には、より高い高分子量（例えば、５０，０００より上の$M_w$）、より良好な粒子サイズ制御、ラテックスに対してより低い界面活性剤レベルが含まれる。重合体（またはブロック、下記のように、凝結分子量を得るための）の分子量は２，０００以上、好ましくは５０，０００以上、より好ましくは１００，０００以上である。他の性質は、これらの性質から、本明細書のどこかに記載したように誘導することができる。いくつかの応用では、ポリマーは、それらがつくり出される不均質媒質中で用いられる；とりわけ、ポリマーはエマルジョンから単離される。ポリマーは、用途により、様々な周知の技術、例えば塗布、乾燥、噴霧乾燥、凝固（すなわち、塩、溶媒、熱サイクル、せん断等を用いて）、溶媒での抽出、ポリマーの化学変性等を用いて単離しうる。

【０１２３】

変性剤、安定剤または他の添加剤を、本技術分野における当業者には明らかなように、エマルジョン中のあるいはそうではない、個々の用途用のポリマーに加えてもよい。

本明細書中で用いるように、「ブロックコポリマー」という用語は、多くの異なる構造の１つを有する異なる組成の少なくとも２つのセグメントを含むポリマーを指し、モノマーはもっぱら統計学的なまたは制御されていない方法ではポリマー構造に組み込まれていない。３、４またはそれ以上のモノマーが単一のブロックタイプポリマー構造中にありうるが、本明細書中ではそれをやはりブロックコポリマーと呼ぶ。いくつかの態様では、ブロックコポリマーはＡ－Ｂ（「Ａ」および「Ｂ」はモノマーを表す）構造を有する。ブロックコポリマーの定義に含まれる他の構造には、Ａ－Ｂ－Ａ、Ａ－Ｂ－Ａ－Ｂ、Ａ－Ｂ－Ｃ、Ａ－Ｂ－Ｃ－Ａ、Ａ－Ｂ－Ｃ－Ａ－Ｂ、Ａ－Ｂ－Ｃ－Ｂ、Ａ－Ｂ－Ａ－Ｃ（「Ｃ」は第３のモノマーを表す）、および本技術分野における当業者にとって明らかな他の組み合わせが含まれる。

【０１２４】

別の態様では、本発明のブロックコポリマーには、単一モノマーの１つ以上のブロックと共に、ランダムコポリマーの１つ以上のブロックが含まれる。従って、Ａ－Ｒ、Ｒ－Ｒ´、Ａ－Ｒ－Ｂ、Ａ－Ｂ－Ｒ、Ａ－Ｒ－Ｂ－Ｒ－Ｃ等のポリマー構造が本明細書において

含まれ、ＲはモノマーＡおよびＢのまたはモノマーＢおよびＣのランダムブロックである。さらに、ランダムブロックはブロックコポリマー全体について組成またはサイズを変えることができる。いくつかの態様では、例えば、ランダムブロックＲはブロックコポリマーの５～８０重量％を占めるであろう。他の態様では、用途により、ランダムブロックＲはブロックコポリマーのそれより多いまたは少ない量を占めるであろう。

【０１２５】

さらに、ランダムブロックはアルゴリズム式にランダムブロックを横切って変化する一方のモノマー対他方の組成（例えば、Ａ：Ｂ）勾配を有していてもよく、そのようなアルゴリズムは望ましい勾配を有する直線、望ましいべき指数（例えば、０．１～５）を有する指数または対数アルゴリズムである。ランダムブロックは、どのような他の相当する未制御された共重合にも存在する組成ドリフトのような同じ速度論的効果の下にあり、その組成およびサイズはそのような運動論、例えばマルコフ運動論に影響されうる。本明細書で挙げたどのようなモノマーも本発明のブロックコポリマーに用いうる。

【０１２６】

この発明のブロックコポリマーの範囲内にある「ブロック」は、単一種類の約１０以上のモノマーを一般に含む（上記のように、ランダムブロックは組成および／または重量％によって定義される）。好ましい態様では、単一ブロック内のモノマーの数は約１５以上、約２０以上または約５０以上でありうる。しかしながら、別の態様では、この発明のブロックコポリマーは、ブロックが、コポリマー中に表されていない２つ以上のモノマーとして定義されるブロックを含む。この定義は、実質的にホモポリマーであるポリマーの一端または両端に少量の第２のモノマーを加えることを包含するものである。この別の態様において、上記の同じコポリマー構造を適用する。従って、この定義には、他の分子と反応することが可能な１つ以上の官能末端基を含むテレケリックポリマーを含める。従って、一般に、テレケリックポリマーはこの発明の定義内のブロックコポリマーである。テレケリックポリマーの一端または両端に存在する官能基は本技術分野における当業者に公知のものでよく、例えば、水酸化物、アルデヒド、カルボン酸またはカルボキシレート、ハロゲン、アミン等が含まれ、これらは別の分子と共に会合したり、結合を形成する能力を有する。同様に、本発明のブロックコポリマーは、末端官能基を通して重合反応に加わる能力のためマクロモノマーまたはマクロマーと時には呼ばれる、アルキル末端またはビニル末端テレケリックスのような２官能基を含むテレケリックポリマーを包含するものである。

【０１２７】

上記の態様を組み合わせることは、ブロックコポリマーを設計する特に強力な方法となる。例えば、ブロックコポリマーは構造Ｆ－Ａ－Ｂ－Ｆを有していてもよく、ここで、Ｆは単一Ｆ－Ａ－Ｂ－Ｆ構造内で同じでも異なっていてもよい（従って、Ｆ－Ａ－Ｂ－Ｆ´を包含しうる）。この発明の範囲に入る他のブロックコポリマー構造はＡ－Ｒ－Ｂ－ＦおよびＦ－Ａ－Ｒ－Ｂ－Ｆを含む。他の構造は、本明細書を再検討すると、本技術分野における当業者には明らかであろう。実際、特定の理論に結びつけることは望まないが、これらの新しいブロックコポリマーをさらにつくる能力を提供するのは、この発明のエマルジョンのリビング性である。

【０１２８】

１つの態様では、ブロックコポリマーは、異なるモノマーまたはモノマー混合物をリビング重合反応に次々と加えることによって組み立てられる。別の態様では、予め組み立てられた官能化ブロック（例えば、テレケリックオリゴマーまたはポリマー）をリビング遊離ラジカル重合混合物に加えてブロックコポリマーを得る。理想的には、各ブロックの成長は高い転化率で生じる。転化率は重量計量法で測定される。一般的な転化率は各ブロックに対し５０から１００％となりうる。中間の転化率は、重合およびモノマー添加の相対的な速度により、２つ以上のホモポリマーブロックを引き離すランダムコポリマーブロックを有するブロックコポリマーをもたらすことができる。高い転化率では、このランダムブロックのサイズは十分に小さく、相分離、熱的挙動および機械的モジュラスのようなポ

リマーの性質にあまり影響を及ぼさない。この事実を意図的に利用して、得られるポリマーの性能特性に測定できるほどの影響を及ぼすことなく、いくつかの用途のための重合時間を改善することができる。ブロックコポリマーはまた、多数の利用可能な官能基を有するモノマー、モノマー混合物、オリゴマーまたはポリマーをグラフトすることによってつくることができる。

【０１２９】

他の態様では、ブロックコポリマーは、グラフトプロセス、テレケリックポリマーの製造、マクロモノマーの製造等によって製造することができる。これらの態様では、少なくとも１つのポリマーセグメントは本発明のリビングまたは制御されたプロセスから誘導し、他のセグメントはどのような重合プロセスからも、例えば、制御されているかまたは制御されていないラジカル重合、縮合重合、イオン重合、表面変性またはグラフティング、あるいは他の添加もしくは段階－成長プロセスから誘導することができる。

【０１３０】

不均質（および特にエマルジョン）条件とリビングタイプ重合速度論との組み合わせは、本発明により製造されるポリマーの組成、構造、相形態および微細構造にわたる高度な制御を提供する。これらの方法は、新しいホモポリマーの他に、例えば、ジー，トリー，ポリー及びマルチーアーム形、星形並びにグラフトブロックコポリマーを含む新しいポリマーの形成に実施しうる。これらの方法はまた、ナノメーター規模の寸法を有するポリマー網状構造およびポリマー変性表面を含む、広範囲の架橋ポリマー網状構造、浸透ポリマー網状構造およびポリマー変性表面を形成するのに実施しうる。

【０１３１】

ブロックコポリマーは、潜在的に多様なポリマー性（例えば、ハード／ソフトおよび／または親水性／疎水性（両親媒性）ブロック）を単一ポリマー鎖に組み込むことを可能にする。ハード／ソフトブロックコポリマーはかなり異なるガラス転移温度（$T_g$）を有するセグメントを結合する。一般的なハード／ソフトコポリマーは、比較的「ハードな」ブロック（例えば、スチレン）と比較的「ソフトな」ブロック（例えば、ブチルアクリレート）とが対になっている。得られる材料はいずれの構成セグメントにも見られなかった性能特性を有することができる。ブロックコポリマーにおける微小相分離および各種層形態の存在は、多くのブロックコポリマーの特有な性能特性に関連する。例えば、ハード材料の剛性特性とソフト材料のコンプライアンスとを組み合わせることによって、ブロックコポリマーは有利な特性、例えば溶融条件下での加工性、弾性、耐磨耗性、耐亀裂性、および形態による望ましいクリープ特性（外部応力下でその形を保持する材料の能力に相当する）を示すことができ、それらを押出し可能な塊状材料、塗料および分離媒質としての使用に適したものにする。ハード／ソフトコポリマーの正確な性質は、構成ブロックのガラス転移温度間の差、従って、ガラス転移温度を有するモノマーの選択によって大きく決まり、個々の間隔は個々の望ましい特性を有するハード／ソフトブロックコポリマーをもたらすことができる。従って、ある用途には、例えば、２０℃の差で異なるガラス転移温度を有するブロックを組み合わせることが適切かもしれないが、$T_g$（従って、材料）の選択は用途によって決まる。ハードおよびソフトブロックの形成に組み合わせることができるモノマーは本技術分野における当業者には公知である（例えば、米国特許第５，７５５，５４０号参照）。

【０１３２】

同様に、本発明により製造される両親媒性ブロックコポリマーは、疎水性および親水性の組み合わせを示し、これらは、そのような材料が界面活性剤または分散剤、スカベンジャー、表面処理剤等としての使用に適切なものにする。モノマーの全ての比率および分子量におよぶ様々なブロックサイズは新規な化合物群、例えば熱可塑性物質、エラストマー、接着剤および高分子量ミセルをもたらす。

【０１３３】

本発明によるブロックコポリマーの存在は、本技術分野における当業者に公知の方法によって測定される。例えば、本技術分野における当業者はブロックコポリマーの核磁気共

鳴（ＮＭＲ）で調べることを考えるかもしれない。本技術分野における当業者はまた、第２のモノマーを加えて第１のモノマーのリビング重合を連鎖延長するときの分子量増加を測定することを考えるであろう。ブロックコポリマー構造は、長範囲の規則度（Ｘ線回折によって測定される）、顕微鏡検査および／または複屈折測定を含む微小相分離の観察によって示すことができる。ブロックコポリマーの存在を測定する他の方法には、機械的性質測定（例えば、ハード／ソフトブロックコポリマーの弾性）、熱分析およびクロマトグラフィー（例えば、ホモポリマーの不在）が含まれる。

【０１３４】

吸光度（色彩および透明度）のような光学的性質の測定は、ポリマーエマルジョンの相形態および微細構造に関する情報を提供する。従って、例えば、複屈折測定は、スチレンおよびブチルアクリレートのハード／ソフトブロックコポリマーにおける微小相分離に起因する光学的異方性の存在を示しうる。同様に、アニールしたポリマーフィルムの光学顕微鏡写真における輪郭のはっきりした色彩図は、規則正しい微小相分離ブロックコポリマーの存在を示すことができる。

【０１３５】

十分に高分子量のブロックコポリマーは顕微鏡的規模で相分離して、一般に一方のまたは他方のポリマーを主に含む周期的に配列された微細ドメインを形成する。これらはラメラ、円筒、球、および他のより複雑な形態をとることができ、ドメインの大きさおよび周期は一般に１０～１００ｎｍである。そのような微小相分離は様々な方法、例えば電子顕微鏡検査、Ｘ線もしくは中性子散乱または反射能、光学的異方性の測定、および流動学的測定で検出することができる。周期的微細構造の不在は、低分子量、弱い分子間相互作用、または相分離に対する不適切な時間および遅い反応速度によるのかもしれないので、そのような周期的微細構造の不在は必ずしもブロックコポリマーの合成に反する証拠ではない。しかしながら、１０～１００ｎｍ規模での周期的な微細構造の存在は、この発明によるブロックコポリマー形成の極めて注目せずにはいられない証拠と考えられる。

【０１３６】

コポリマーおよびエマルジョンの新しい性質、例えば（ｉ）高分子量および比較的低い多分散性；（ｉｉ）コポリマーの制御された相形態および微細構造；（ｉｉｉ）制御可能な粒子サイズ分布；および（ｉｖ）高い光学的純度は、それらを広範な用途、例えば接着剤、結合剤、塗料、分散剤、スカベンジャー、流動学的制御剤、大量押出し可能な材料、並びに健康および個人のケア製品に適したものにする。従って、例えば、感圧接着剤はこの発明のエマルジョンまたは分散液を用いて製造することができ、そのような接着剤には本技術分野で公知のような粘着剤および／または可塑剤が含まれる（例えば、米国特許第４，８７９，３３３号参照、これは参照することによってここに記載されたものとする）。

【０１３７】

本発明を次の実施例によって説明する。これらの実施例は説明のためのものであり、本発明の範囲または実施しうる方法を限定するものではない。特に断りがなければ、部および％は重量に基づく。

【実施例】

【０１３８】

実施例１

スチレンのその場での乳化のための界面活性剤系

一連の反応を行って、その場での乳化のための潜在的界面活性剤／界面活性剤活性化剤組み合わせを認定した。一般的な反応では、潜在的界面活性剤（～０．２ｇ）のスチレン（５ｍＬ）溶液および界面活性剤活性化剤の水（５ｍＬ）溶液を製造した。次に、水溶液をやさしく攪拌しながらスチレン溶液に加えて、エマルジョンをつくった。エマルジョンを生成した選択された潜在的界面活性剤／界面活性剤活性化剤組み合わせを以下の表にまとめる：

【０１３９】

【表２】

| | 潜在的界面活性剤 | 界面活性剤活性化剤 |
|---|---|---|
| １ | 塩化パルミトイル | ＫＯＨ |
| ２ | 塩化パルミトイル | ジエタノールアミン／ＫＯＨ |
| ３ | 塩化パルミトイル | グリシン／ＫＯＨ |
| ４ | 塩化パルミトイル | ３－アミノプロパンホスホン酸／ＫＯＨ |
| ５ | 塩化パルミトイル | ３－アミノプロパンホスホン酸／ＫＯＨ |
| ６ | 塩化パルミトイル | （２－アミノエチル）トリメチルアンモニウムクロリド塩酸塩／ＫＯＨ |
| ７ | ヘキサデシルアミン | 無水コハク酸 |
| ８ | ヘキサデシルアミン | １，３－プロパンスルトン／ＫＯＨ |
| ９ | ヘキサデシルアミン | ＨＣｌ |
| １０ | ヘキサデシルイソシアネート | ジエタノールアミン／ＫＯＨ |
| １１ | ヘキサデシルイソシアネート | グリシン／ＫＯＨ |
| １２ | ヘキサデシルイソシアネート | （２－アミノエチル）トリメチルアンモニウムクロリド塩酸塩／ＫＯＨ |
| １３ | ４－ドデシルフェノール | ＫＯＨ |
| １４ | ドデカノール | 無水マレイン酸／ＫＯＨ |

【０１４０】

実施例２

ＲＡＦＴによる調整$M_n$＆ＰＤＩポリスチレンの重合

２ガロン反応容器に、スチレン１，０００ｇ、オレイン酸６０．０ｇおよびジベンジルトリチオカーボネート７．２ｇをまず入れた。次に、反応器を窒素でフラッシュし、簡単に排気し、ＲＯ水４，０００ｇ、過硫酸カリウム４０．０ｇ、リン酸三カリウム４０．０ｇおよび水酸化カリウム１６．４ｇを含む水溶液を入れた。水溶液を有機物質と混合するとすぐに、細かいミクロエマルジョンが形成する。次に、混合物を６５℃にすばやく加熱する。１．５時間以内に安定した少し黄色のポリスチレンラテックスへ完全に変換される。ストリッピング後の固形分は２０．６％であった。最終ポリマーのＧＰＣ分析で$M_n$は５４，０００、ＰＤＩは１．１７であった。

【０１４１】

実施例３

その場で生成される重合可能な界面活性剤を用いるＲＡＦＴによる調整$M_n$＆ＰＤＩポリスチレンの重合

２ガロン反応容器に、スチレン１，０００ｇ、マレイン酸のヘキサデシル半エステル６０．０ｇおよびジベンジルトリチオカーボネート７．２ｇをまず入れた。次に、反応器を窒素でフラッシュし、簡単に排気し、逆浸透（ＲＯ）水４，０００ｇ、過硫酸カリウム４０．０ｇ、リン酸三カリウム４０．０ｇおよび水酸化カリウム１６．４ｇを含む水溶液を入れた。水溶液を有機物質と混合するとすぐに、細かいミクロエマルジョンが形成することに留意すべきである。次に、混合物を６５℃にすばやく加熱する。３時間以内に安定した少し黄色のポリスチレンラテックスへ完全に変換される。ストリッピング後の固形分は２３．７％であった。最終ポリマーのＧＰＣ分析で$M_n$は４８，０００、ＰＤＩは１．１７であった。

【０１４２】

実施例４

播種ラテックスからのエマルジョントリブロックコポリマーの製造

様々な量の播種ＰＳラテックスを１クォート肉厚重合「ポップ」ボトルに入れ、次に、ＲＯ水および様々な量のイソプレン、ブタジエンまたはブタジエンとスチレンとの７７／２３混合物のいずれかを加えた。ボトルに空気をパージし、そして重合の進行につれて固形分のサンプリングが可能なように金属部分に穴をあけたガスケットされた金属キャップでふたをした。個々のボトルへの装入物は、選択重合データと共に、次の表に示す。透明なラテックスが容易に製造され、かなりの強度および弾性回復が証明された。ＳＰＭ顕微鏡写真は、全ての試料において非常に小さい（約８０ｎｍ）均一相分離ハードドメイン（

ポリスチレン）を示し、ＴＰＥ特性を有するブロック構造が形成されたことを示している。

【０１４３】

【表３】

| | A | B | C | D | E | F |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | |
| ＲＯ水 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| 実施例２のラテックス | 167 | 167 | 167 | 120 | 120 | 120 |
| イソプレン | 100 | -- | -- | 100 | -- | -- |
| ブタジエン | -- | 100 | 77.15 | -- | 100 | 77.15 |
| スチレン | -- | -- | 22.85 | -- | -- | 22.85 |
| | | | | | | |
| %変換率 | 100 | 97 | 100 | 98.6 | 100 | 100 |
| 時間（時） | 14 | 14 | 9 | 12 | 12 | 9 |
| 最終%固形分 | 28.6 | 27.7 | 28.6 | 28.8 | 29.8 | 29.5 |
| HB: SB比 | 18.8: 81.2 | 18.8: 81.2 | 18.8: 81.2 | 24.4: 75.6 | 24.4: 75.6 | 24.4: 75.6 |
| 重合温度 (F) | 149 | 149 | 149 | 149 | 149 | 149 |
| | | | | | | |

【０１４４】

・　ＨＢ：ＢＳ＝ハードブロック：ソフトブロック比

・　実施例２のラテックスの%固形分＝２０．６未補正

・　ボトルファクター＝１．２ｇ／部

透明なラテックスフィルムが容易に製造され、かなりの強度および弾性回復が証明された。

【０１４５】

実施例５

播種ラテックスからのエマルジョンＳ－ＮＢＲ－Ｓトリブロックコポリマーの製造

上記実施例４と同様に、一連のＳ－ＮＢＲ－Ｓトリブロックコポリマーラテックスを１クォートボトル中でＰＳ播種ラテックスから製造した。

【０１４６】

【表４】

| | A | B | C | D | E | F |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | |
| RO水 | 241 | 197.1 | 84.7 | 241 | 197.1 | 160.5 |
| 実施例2のラテックス | 63.8 | 128 | 227.5 | -- | -- | -- |
| 実施例3のラテックス | -- | -- | -- | 56 | 112.3 | 168.7 |
| ブタジエン | 80.4 | 71.3 | 72.1 | 80.4 | 71.3 | 60.9 |
| AN | 39.6 | 35.2 | 35.5 | 39.6 | 35.2 | 29.8 |
| | | | | | | |
| %変換率 | 100 | 100 | 100 | ND* | ND* | ND* |
| 時間（時） | 6 | 2 | 2 | ND | ND | ND |
| 最終%固形分 | 31.0 | 31.0 | 35.6 | ND | ND | ND |
| HB: SB比 | 10: 90 | 20: 80 | 30: 70 | 10: 90 | 20: 80 | 30: 70 |
| 重合温度 (F) | 149 | 149 | 149 | 149 | 149 | 149 |
| | | | | | | |

【０１４７】

＊　これらの重合は高い変換率で進んだが、それらはせん断凝固に極めて敏感であった。単離前に、０．６ｐｈｒＫ／オレイン酸塩石けん溶液を加えてラテックス安定性を回復させた。

・　ＨＢ：ＢＳ＝ハードブロック：ソフトブロック比
・　実施例２のラテックスの％固形分＝２０．６未補正
・　実施例３のラテックスの％固形分＝２３．７未補正
・　ボトルファクター＝１．３ｇ／部

【０１４８】

実施例６

フェニル－ｔ－ブチルニトロン（ＰＢＮ）を用いるＮＭＰによる調整$M_n$＆ＰＤＩポリスチレンの重合

２ガロン反応容器に、スチレン１，０００ｇ、マレイン酸６０．０ｇおよびＰＢＮ１０．０ｇをまず入れた。次に、反応器を窒素でフラッシュし、簡単に排気し、ＲＯ水４，０００ｇ、過硫酸カリウム４０．０ｇ、リン酸三カリウム４０．０ｇおよび水酸化カリウム１６．４ｇを含む水溶液を入れた。水溶液を有機物質と混合するとすぐに、細かいミクロエマルジョンが形成することに留意すべきである。次に、混合物を７５℃にすばやく加熱する。２時間以内に安定した白色のポリスチレンラテックスへ完全に変換される。ストリッピング後の固形分は２２．７％であった。最終ポリマーのＧＰＣ分析で$M_n$は２５，０００、ＰＤＩは１．８０であった。

【０１４９】

実施例７

播種ラテックスからのエマルジョンＳ－Ｉジブロックコポリマーの製造

上記実施例４と同様に、一連のＳ－Ｉジブロックコポリマーラテックスを１クォートボトル中でＰＳ播種ラテックスから製造した。

【０１５０】

【表５】

| | A | B | C | D | E |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | |
| RO水 | 241 | 197.1 | 84.7 | 241 | 197.1 |
| 実施例6のラテックス | 58.2 | 116.2 | 166.5 | 206.7 | 254.1 |
| イソプレン | 120 | 106.5 | 89 | 71 | 58.2 |
| %変換率 | 89 | 98 | 99 | 98 | 99 |
| 時間（時） | 21 | 13 | 12 | 12 | 12 |
| 最終%固形分 | 28.4 | 31.1 | 30 | 27.8 | 27.7 |
| HB: SB比 | 10: 90 | 20: 80 | 30: 70 | 40: 60 | 50: 50 |
| 重合温度（F） | 149 | 149 | 149 | 149 | 149 |
| | | | | | |

【０１５１】

・　ＨＢ：ＢＳ＝ハードブロック：ソフトブロック比

・　実施例６のラテックスの％固形分＝２２．７未補正

・　ボトルファクター＝１．３ｇ／部

透明なラテックスフィルムが容易に製造され、かなりの強度および弾性回復が証明された。

【０１５２】

実施例８

６５℃でのフェニル－ｔ－ブチルニトロン（ＰＢＮ）を用いるＮＭＰによる調整$M_n$＆ＰＤＩポリスチレンの重合

機械櫂形攪拌機、凝縮器、ポット温度計および窒素送入口を備えた５００ｍＬ三つ口丸底反応フラスコにスチレン５０ｇ（０．４８モル）、オレイン酸３．０ｇ（０．０１０６モル）およびフェニル－ｔ－ブチルニトロン（ＰＢＮ）０．４４ｇ（０．００２４８５モル）をまず入れた。次に、フラスコを窒素でフラッシュし、その後、蒸留水２００ｇ、過硫酸カリウム２．０６ｇ（０．００７６２モル）、リン酸三カリウム２．１３ｇ（０．０１モル）および８７．５％純度水酸化カリウム０．９ｇ（０．０１４モル）を含む水溶液を入れた。水溶液を有機物質と混合するとすぐに、細かいミクロエマルジョンが形成することに留意すべきである。次に、混合物を６５℃にすばやく加熱した。約７時間以内に安定した白色のポリスチレンラテックスへ完全に変換された。最終ポリマーのＧＰＣ分析で$M_n$は３５，０００、$M_w$は６１，０００、ＰＤＩは１．７４であった。

【０１５３】

比較実施例９

ニトロンを用いない以外は実施例８と同じ条件下で行ったスチレンの制御された重合で、$M_n$は４４０，０００、$M_w$は８６０，０００、ＰＤＩは１．９５であったことに留意すべきである。

【０１５４】

実施例１０

７５℃でのフェニル－ｔ－ブチルニトロン（ＰＢＮ）を用いるＮＭＰによる調整$M_n$＆ＰＤＩポリスチレンの重合

機械櫂形攪拌機、凝縮器、ポット温度計および窒素送入口を備えた１Ｌ三つ口丸底反応フラスコにスチレン２００ｇ（１．９２３モル）、オレイン酸１２．０ｇ（０．０４２４モル）およびフェニル－ｔ－ブチルニトロン（ＰＢＮ）２．０ｇ（０．０１１３モル）をまず入れた。次に、フラスコを窒素でフラッシュし、その後、蒸留水５００ｇ、過硫酸カ

リウム８．０ｇ（０．２９６モル）、リン酸三カリウム８．０ｇ（０．０３７７モル）および８７．５％純度水酸化カリウム３．６ｇ（０．０５６モル）を含む水溶液を入れた。水溶液を有機物質と混合するとすぐに、細かいミクロエマルジョンが形成することに留意すべきである。次に、混合物を７５℃にすばやく加熱した。約３．５時間以内に安定した白色のポリスチレンラテックスへ完全に変換された。最終ポリマーのＧＰＣ分析で$M_n$は３９，０００、$M_W$は４８，０００、ＰＤＩは１．２２であった。

【０１５５】

実施例１１

６５℃でのフェニルイソプロピルニトロン（ＰＩＮ）を用いるＮＭＰによる調整$M_n$＆ＰＤＩポリスチレンの重合

上記実施例８に記載の手順と同様にして、ＰＢＮの代わりに等モル量のＰＩＮを用いて同じ重合を行った。やはり重合は約７時間で完了した。分子量分析で、$M_n$は４１，０００、$M_W$は７０，０００、ＰＤＩは１．７であることが分かった。

【０１５６】

実施例１２

６５℃での「播種」ラテックスを用いるＮＭＰによる調整$M_n$＆ＰＤＩポリ（スチレン－ｂ－（ｎ－ブチルアクリレート）の重合

機械櫂形攪拌機、凝縮器、ポット温度計および窒素送入口を備えた５００ｍＬ三つ口丸底反応フラスコに、実施例１０から誘導した約２２％固形分ラテックス１００ｇを入れた。室温で窒素をゆっくりパージしながら、過硫酸カリウム０．５ｇ（０．００１８４モル）の蒸留水１００ｍＬ中の溶液を攪拌ラテックスに加え、次に、ｎ－ブチルアクリレート２２．０ｇ（０．１７１モル）を加えた。次いで、混合物を約６５℃に加熱したところ、約７０℃への弱い発熱が見られた。完全な変換は約２時間以内に達した。分子量分析で$M_n$は４５，０００、$M_W$は７７，０００、ＰＤＩは１．７０であった。

【０１５７】

これらの結果はブロックコポリマーの形成および重合を維持することができるポリスチレン「種子」鎖上に活性なアルコキシアミン官能基が存在することを強力に示していることに留意すべきである。

【０１５８】

実施例１３

ＰＩＮの「その場での」製造を用いるＮＭＰによる調整$M_n$＆ＰＤＩポリスチレンの重合

機械櫂形攪拌機、凝縮器、ポット温度計および窒素送入口を備えた５００ｍＬ三つ口丸底反応フラスコに、オレイン酸３．０ｇ（０．０１０６モル）、ベンズアルデヒド０．３１ｇ（０．００２９２モル）およびＮ－イソプロピルヒドロキシルアミンの１５％水溶液１．４ｇ（０．００２８モル）をまず入れた。次に、フラスコを窒素でフラッシュし、室温で１時間攪拌し、その後、スチレン５０．０ｇ（０．４８モル）を加え、次いで、蒸留水２００ｇ、過硫酸カリウム２．０６ｇ（０．００７６２モル）、リン酸三カリウム２．１３ｇ（０．０１モル）および８７．５％純度水酸化カリウム０．９ｇ（０．０１４モル）を含む水溶液を加えた。水溶液を有機物質と混合するとすぐに、細かいミクロエマルジョンが形成することに留意すべきである。次に、混合物を７５℃にすばやく加熱した。約４時間以内に安定した白色のポリスチレンラテックスへ完全に変換された。最終ポリマーのＧＰＣ分析で$M_n$は３１，０００、$M_W$は５５，０００、ＰＤＩは１．７６であった。

【０１５９】

この実験からの結果はＰＩＮを用いる実施例１１と比較してよく似ていることに留意すべきである。

【０１６０】

実施例１４

酸化窒素の「その場での」生成を用いるＮＭＰによる調整$M_n$＆ＰＤＩポリスチレンの重合

機械櫂形攪拌機、凝縮器、ポット温度計および窒素送入口を備えた５００ｍＬ三つ口丸

底反応フラスコに、スチレン５０．０ｇ（０．４８モル）、ドデシルベンゼンスルホン酸３．０ｇ（０．００９２モル）、および蒸留水１ｍＬを最初に入れた。次に、攪拌混合物に亜硝酸ナトリウム０．１７１ｇ（０．００２４８５モル）を加えた。スチレン相はほぼただちに薄い青緑色になり、これは数分以内に淡黄色に退色した。次に、フラスコを窒素でフラッシュし、その後、蒸留水２００ｇ、過硫酸カリウム２．０６ｇ（０．００７６２モル）、リン酸三カリウム２．１３ｇ（０．０１モル）および８７．５％純度水酸化カリウム０．７４ｇ（０．０１１５モル）を含む水溶液を加えた。水溶液を有機物質と混合するとすぐに、細かいミクロエマルジョンが形成することに留意すべきである。次に、混合物を７５℃にすばやく加熱した。約３時間以内に完全に変換された。分子量分析で$M_n$は９７，０００、$M_W$は１４７，０００、ＰＤＩは１．５１であった。

【０１６１】

酸化窒素がイソブチレンのような様々なオレフィンと反応して分離可能なアルコキシアミン誘導体が得られることは、J. F. Brown Jr.（J. Am. Chem. Soc. 1957, 79, 2480）;およびL. V. Phillips等（J. Org. Chem. 1964, 29, 1937）から公知であることに留意すべきである。

【０１６２】

実施例１５

１，１－ジフェニルエチレンでの調整$M_n$＆ＰＤＩポリスチレンの重合

機械櫂形攪拌機、凝縮器、ポット温度計および窒素送入口を備えた５００ｍＬ三つ口丸底反応フラスコに、スチレン５０．０ｇ（０．４８モル）、オレイン酸３．０ｇ（０．０１０６モル）、および１，１－ジフェニルエチレン（ＤＰＥ）０．４４８ｇ（０．００２４８５モル）を最初に入れた。次に、フラスコを窒素でフラッシュし、その後、蒸留水２００ｇ、過硫酸カリウム２．０６ｇ（０．００７６２モル）、リン酸三カリウム２．１３ｇ（０．０１モル）および８７．５％純度水酸化カリウム０．９２ｇ（０．０１４３モル）を含む水溶液を加えた。水溶液を有機物質と混合するとすぐに、細かいミクロエマルジョンが形成することに留意すべきである。次に、混合物を７５℃にすばやく加熱した。約２時間以内に安定した白色のポリスチレンラテックスへ完全に変換された。最終ポリマーのＧＰＣ分析で$M_n$は５１，０００、$M_W$は９２，０００、ＰＤＩは１．８０であった。

【０１６３】

実施例１６

ＲＡＦＴ高固形分／低ＫＰＳによる調整$M_n$＆ＭＷＤポリスチレンの重合

２ガロン反応容器に、スチレン２，２４０ｇ、オレイン酸１３４．４ｇおよびジベンジルトリチオカーボネート１６．０ｇを最初に入れた。次に、反応器を窒素でフラッシュし、簡単に排気し、ＲＯ水３，８０８ｇ、過硫酸カリウム１３．４４ｇ、リン酸三カリウム８９．６ｇおよび水酸化カリウム３６．９６ｇを含む水溶液を入れた。水溶液を有機物質と混合するとすぐに、細かいミクロエマルジョンが形成することに留意すべきである。次に、混合物を６５℃にすばやく加熱する。３時間以内に安定した少し黄色のポリスチレンラテックス（３８．９％固形分）へ完全に変換される。最終ポリマーのＧＰＣ分析で$M_n$は４５，５００、ＰＤＩは１．１１であった。

【０１６４】

実施例１７

ＮＭＰによる調整$M_n$＆ＰＤＩポリスチレンの乳化重合：酢酸での酸化窒素の「その場での」生成

機械櫂形攪拌機、凝縮器、ポット温度計および窒素送入口を備えた５００ｍＬ三つ口丸底反応フラスコに、亜硝酸ナトリウム０．６９ｇ（０．０１モル）、オレイン酸３．０ｇ（０．０１０６モル）、およびスチレン５０ｇ（０．４８モル）を最初に入れた。次に、攪拌混合物に濃縮酢酸１．０ｇ（０．０１６７モル）の水２ｇ中の溶液を全て一度に加えた。スチレン相はほぼただちに薄い青緑色になり、これは１５分以内に淡黄色に退色した。次に、フラスコを窒素でフラッシュし、その後、蒸留水１６０ｇ、過硫酸カリウム２．０ｇ（０．００７３９モル）、リン酸三カリウム２．０ｇ（０．０１モル）および８７．

５％純度水酸化カリウム２．３５ｇ（０．０３６７モル）を含む水溶液を加えた。水溶液を有機物質と混合するとすぐに、細かいミクロエマルジョンが形成することに留意すべきである。次に、混合物を７５℃にすばやく加熱した。約２．５時間以内に完全に変換された（２６．１固形分）。分子量分析で$M_n$は９６，３００、$M_W$は１３５，０００、ＰＤＩは１．４であった。

【０１６５】

実施例１８

粗製１－クロロ－１，１－ジフェニルエタンでのスチレンの調整乳化重合

機械櫂形攪拌機、凝縮器、ポット温度計および窒素送入口を備えた５００ｍＬ三つ口丸底反応フラスコに、スチレン５０．０ｇ（０．４８モル）、オレイン酸３．０ｇ（０．０１０６モル）、および２．０ｇ（約０．０１モル）の１，１－ジフェニルエタノールと１０ｍＬの濃ＨＣｌおよび５ｍＬのトルエンとを室温で３０分間激しく混合することによって別に製造した粗製１－クロロ－１，１－ジフェニルエタン約０．０１モルを加えた。次に、１－クロロ－１，１－ジフェニルエタンを含有する有機上層を取り出し、スチレン／オレイン酸混合物に加えた。フラスコを窒素でフラッシュし、その後、蒸留水２００ｇ、過硫酸カリウム２．０ｇ（０．００７４モル）、リン酸三カリウム２．０ｇ（０．００９４モル）および８７．５％純度水酸化カリウム１．５５ｇ（０．０２４２モル）を含む水溶液を加えた。水溶液を有機物質と混合するとすぐに、細かいミクロエマルジョンが形成することに留意すべきである。次に、混合物を７５℃にすばやく加熱した。約４時間以内に安定した白色のポリスチレンラテックス（２２．７％固形分）へ完全に変換された。最終ポリマーのＧＰＣ分析で$M_n$は４０，０００、ＰＤＩは１．３７であった。

【０１６６】

実施例１９

粗製１－クロロ－１，１－ジフェニルエタンでのスチレンの調整乳化重合：高固形分配合

機械櫂形攪拌機、凝縮器、ポット温度計および窒素送入口を備えた５Ｌ三つ口丸底反応フラスコに、スチレン１，３００ｇ（１２．５モル）、オレイン酸７８．０ｇ（０．２７５６モル）、および粗製１－クロロ－１，１－ジフェニルエタン３９．０ｇを最初に入れた。次に、フラスコを窒素でフラッシュし、その後、脱イオン逆浸（ＲＯ）水２，４７０ｇ、過硫酸カリウム５０．７ｇ（０．１８７５モル）、リン酸三カリウム５０．７ｇ（０．２３８８モル）および８７．５％純度水酸化カリウム２９．５ｇ（０．６０２モル）を含む水溶液を加えた。水溶液を有機物質と混合するとすぐに、細かいミクロエマルジョンが形成することに留意すべきである。次に、混合物を７５℃にすばやく加熱した。約５．５時間以内に安定した白色のポリスチレンラテックス（３８．６％固形分）へ完全に変換された。最終ポリマーのＧＰＣ分析で$M_n$は３２，０００、ＰＤＩは１．８５であった。

【０１６７】

実施例２０

ｎ－ブチルアクリレートおよび１－ヘキサンのＡＴＲＰ乳化共重合

再び、ＣＦＲミクロエマルジョン技術の範囲および実用性を拡大しようと努力して、ＣＦＲのミクロエマルジョンＡＴＲＰ変形法によるｎ－ブチルアクリレートと１－ヘキサンとの共重合を試みた。一般の遊離ラジカルエマルジョン条件下でエチレンでもアクリレートと共重合するのは非常に困難であることに留意すべきである。しかしながら、均質ＡＴＲＰ条件を用いて１－オレフィンをメチルアクリレートと共重合しうることが公表された（J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 12738）。この場合では、１－ヘキセン２５ｇ、ｎ－ブチルアクリレート２５ｇ、ジピリジル０．３８ｇ、オレイン酸４．０ｇおよび２－ブロモイソ酪酸エチル０．４７ｇの混合物を、窒素送入口、機械櫂形攪拌機、ポット温度計および凝縮器を備えた５００ｍＬ三つ口丸底フラスコに入れた。攪拌均質溶液を窒素の遅い流れでフラッシュした。その後、８５％ＫＯＨ１．７ｇの蒸留水１３９ｍＬ中の溶液を加えた。均質エマルジョンがただちに形成され始める。約２分後、６０．９ｇの１％水性硫酸銅５水和物溶液を加えた。白色エマルジョンからスカイブルーのエマルジョンに変わった。このエマルジョンに、２滴の水和ヒドラジンを加えたところ、混合物は深い赤褐色に変

わった。混合物を約６７℃で１時間加熱したところ、反応は１０．９％固形分で停止した。次に、ラテックスエマルジョンを減圧でストリップして未反応モノマーを除去した。次いで、ラテックスを過剰の冷希ＨＣｌ溶液中で凝固した。褐色が消え、水性相が透明な淡い青色（Ｃｕ（ＩＩ）イオン）になったことに留意すべきである。ポリマーは粘着性の低分子量材料として分離する。この材料をジクロロメタンに抽出し、蒸発させて、２７．８ｇの液体ポリマーを得た。この材料を次にＮＭＲ分析し、$^{13}$Ｃ－ＮＭＲから、５．５モル％の１－ヘキサンがコポリマーに独立単位としてたくさん組み込まれていることが分かった。

【０１６８】

実施例２１

ｐ－テレフタルアルデヒドのＮ，Ｎ´－ビス－イソプロピルニトロンを用いるスチレンの調整乳化重合

機械櫂形攪拌機、凝縮器、ポット温度計および窒素送入口を備えた５００ｍＬ三つ口丸底反応フラスコに、スチレン１００．０ｇ（０．９６モル）、オレイン酸６．０ｇ（０．０２１２４モル）、およびｐ－テレフタルアルデヒドのビス－Ｎ－イソプロピルニトロン（ＢＩＮ）０．６２ｇ（約０．００２５モル）を最初に入れた。次に、フラスコを窒素でフラッシュし、その後、蒸留水２５０ｇ、過硫酸カリウム４．０ｇ（０．０１４８モル）、リン酸三カリウム４．０ｇ（０．０２モル）および８７．５％純度水酸化カリウム１．８ｇ（０．０２８モル）を含む水溶液を加えた。水溶液を有機物質と混合するとすぐに、細かいミクロエマルジョンが形成することに留意すべきである。次に、混合物を７５℃にすばやく加熱した。約３時間以内に安定した白色のポリスチレンラテックス（３１．４％固形分）へ完全に変換された。最終ポリマーのＧＰＣ分析で$M_n$は５４，６００、$M_w$は８５，９００、ＰＤＩは１．５７であった。

【０１６９】

実施例２２

ｐ－テレフタルアルデヒドのＮ，Ｎ´－ビス－イソプロピルニトロンを用いるメチルメタクリレートの調整乳化重合

機械櫂形攪拌機、凝縮器、ポット温度計および窒素送入口を備えた５００ｍＬ三つ口丸底反応フラスコに、メチルメタクリレートモノマー１０４ｇ（１．０４モル）、オレイン酸６．２４ｇ（０．０２２１３モル）、およびｐ－テレフタルアルデヒドのビス－Ｎ－イソプロピルニトロン（ＢＩＮ）１．１ｇ（約０．００４４３モル）を最初に入れた。次に、フラスコを窒素でフラッシュし、その後、逆浸透によって精製された水２１０ｇ、過硫酸カリウム４．９５ｇ（０．０１８３モル）、リン酸三カリウム４．９５ｇ（０．０２３３モル）および８７．５％純度水酸化カリウム１．８７ｇ（０．０２９２モル）を含む水溶液を加えた。水溶液を有機物質と混合するとすぐに、細かいミクロエマルジョンが形成することに留意すべきである。次に、混合物を６０℃にすばやく加熱した。６．５時間後に、ラテックス固形分は３３．６％（約９１％変換率）に達した。最終ポリマーのＧＰＣ分析で$M_n$は９１，０００、$M_w$は１５６，７００、ＰＤＩは１．７２であった。

【０１７０】

実施例２３

フェニル－ｔ－ブチルニトロンを制御剤として用いるＰＳ－ｂ－（ＳＩＲ）ラテックスのワン－ポット製造

２ガロン反応容器に、スチレン６８０ｇ、オレイン酸４０．８ｇおよびフェニル－ｔ－ブチルニトロン（ＰＢＮ）６．８ｇを最初に入れた。次に、反応器を窒素でフラッシュし、簡単に排気し、逆浸透によって精製された水２，７２０ｇ、過硫酸カリウム２７．２ｇ、リン酸三カリウム２７．２ｇおよび水酸化カリウム１１．１５ｇを含む水溶液を加えた。水溶液を有機物質と混合するとすぐに、細かいミクロエマルジョンが形成することに留意すべきである。次に、混合物を６５℃にすばやく加熱した。反応の進行は、ラテックスの
固形分を測定することによって重量により測定した。４時間後に、ラテックス固形分は１

３．６％に達した。次に、反応混合物を室温に急速冷却し、逆浸透によって精製された水をさらに１，０２０ｇ、次いでイソプレン１，３６０ｇを加えた。次に、攪拌反応混合物を６５℃に予備加熱し、２０時間で一定の固形分にした（３６．１％全体固形分）。この固形分レベルは約９９％の変換率を示す。

【０１７１】

実施例２４

ＲＡＦＴタイプ制御剤および過硫酸塩タイプ開始剤を用いるポリ（スチレン－ｂ－（ｎ－ブチルアクリレート）－ｂ－スチレン）トリブロックコポリマーの合成

使用手順では、６４．４ｇ水中の３．３７ｇ$K_2S_2O_8$、０．８９ｇＫＯＨ、３．２ｇ$K_3PO_4$よりなる水溶液を、肉厚ポップボトル中で振とうした１．２７ｇジベンジルトリチオカーボネート、３．０ｇオレイン酸および２３ｇスチレンの混合物に加えたところ、瞬間的にエマルジョンが形成した。エマルジョンを６５℃の水浴中で３時間振とうした。ラテックスをガラスウールに通して濾過し、ＧＰＣ分析のために凝固させた。分析から、ラテックスの固形分は３４．９％、$M_n$は１２，３００、$M_w$は１４，４００、多分散度（ＰＤＩ）は１．１７であることが分かった。

【０１７２】

その後、１４．７ｇｎ－ブチルアクリレートおよび２７ｇ水を３４．３ｇのポリスチレンラテックスに加えた。この混合物をパージし、６２℃の水浴中で４時間振とうした。分析から、ラテックスの$M_n$は３４，８００、$M_w$は４０，５００、ＰＤＩは１．１６であることが分かった。

【０１７３】

実施例２５

ＲＡＦＴタイプ制御剤および過硫酸塩タイプ開始剤を用いるポリ（（ｎ－ブチルアクリレート）－ｂ－スチレン－ｂ－（ｎ－ブチルアクリレート））トリブロックコポリマーの合成

使用手順では、６０．０ｇ水中の１．５６ｇ$K_2S_2O_8$、０．６９ｇＫＯＨ、１．６９ｇ$K_3PO_4$よりなる水溶液を、肉厚ポップボトル中で振とうした０．４ｇジベンジルトリチオカーボネート、２．０ｇオレイン酸および３５．２ｇのｎ－ブチルアクリレートの混合物に加えたところ、瞬間的にエマルジョンが形成した。エマルジョンを６５℃の水浴中で３時間振とうした。ラテックスをガラスウールに通して濾過し、ＧＰＣ分析のために凝固させた。分析から、ラテックスの固形分は４０．０％、$M_n$は２６，０００、$M_w$は３２，０００、多分散度（ＰＤＩ）は１．２であることが分かった。

【０１７４】

その後、２．７３ｇスチレンおよび０．０１ｇ$K_2S_2O_8$を２５．０ｇのポリ（ｎ－ブチルアクリレート）ラテックスに加えた。この混合物をパージし、６５℃の水浴中で２０時間振とうした。分析から、ラテックスの$M_n$は３６，８００、$M_w$は５３，１００、ＰＤＩは１．４４であることが分かった。

【０１７５】

実施例２６

ＲＡＦＴタイプ制御剤および鉄－ＥＤＴＡ／ＲＯＯＨタイプ開始剤を室温で用いるポリ（スチレン－ｂ－イソプレン－ｂ－スチレン）トリブロックコポリマーの合成

使用手順では、６０．０ｇ水中の０．１２ｇナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート水和物、０．６４ｇＫＯＨおよび０．１４ｇ$K_3PO_4$よりなる水溶液を、肉厚ポップボトル中で振とうした０．３２ｇジベンジルトリチオカーボネート、６．０ｇオレイン酸および２５ｇスチレンの混合物に加えたところ、瞬間的にエマルジョンが形成した。エマルジョンを$N_2$で１５分間パージし、Ｆｅ－ＥＤＴＡ複合体の１．０％溶液１．０ｇを、次いで、ピナンヒドロペルオキシド（４４％溶液）を加え、得られたエマルジョンを室温で３時間振とうした。ラテックスをガラスウールに通して濾過し、ＧＰＣ分析のために凝固させた。分析から、ラテックスの固形分は３５．２％、$M_n$は２９，０００、$M_w$は４５，０００、ＰＤＩは１．５７であることが分かった。

【０１７６】
その後、８．０ｇイソプレン、１２ｇ水、０．７ｇＦｅ－ＥＤＴＡ複合体および０．０５ｇナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート水和物を、３４．３ｇのポリスチレンラテックスに加えた。この混合物を$N_2$でパージし、０．２５ｇのピナンヒドロペルオキシド（４４％溶液）を加えた。エマルジョンを室温で４時間振とうした。分析から、ラテックスの固形分は３３．０％、$M_n$は７２，０００、$M_w$は１２５，７００、ＰＤＩは１．７であることが分かった。

【０１７７】
実施例２７
ＲＡＦＴタイプ制御剤および鉄－ＥＤＴＡ／ＲＯＯＨタイプ開始剤を室温で用いるポリ（スチレン－ｂ－（ｎ－ブチルアクリレート）－ｂ－スチレン）の合成
使用手順では、１９．１ｇｎ－ブチルアクリレート、４０ｇ水、０．８ｇＦｅ－ＥＤＴＡ複合体および０．０７ｇナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート水和物を、３０ｇのポリスチレンラテックスに加えた。この混合物を$N_2$でパージし、０．２５ｇのピナンヒドロペルオキシド（４４％溶液）を加えた。エマルジョンを室温で４時間振とうした。分析から、ラテックスの固形分は３１．０％、$M_n$は８７，０００、$M_w$は１１３，０００、ＰＤＩは１．３であることが分かった。

【０１７８】
実施例２８
ＢＩＮタイプ制御剤を過硫酸塩タイプ開始剤と共に用いるポリ（スチレン）種子の合成、次いで鉄－ＥＤＴＡ／ＲＯＯＨタイプ開始剤を用いるポリ（スチレン－ｂ－（ｎ－ブチルアクリレート）－ｂ－スチレン）トリブロックの合成
使用手順では、６６．６ｇ水中の１．２８ｇ$K_2S_2O_8$、０．８３ｇＫＯＨおよび１．２５ｇ$K_3PO_4$よりなる水溶液を、肉厚ポプボトル中で振とうした０．３１５ｇＢＩＮ、２．９２ｇオレイン酸および２６ｇスチレンの混合物に加えたところ、瞬間的にエマルジョンが形成した。エマルジョンを６５℃の水浴中で３時間振とうした。ラテックスをガラスウールに通して濾過し、ＧＰＣ分析のために凝固させた。分析から、ラテックスの固形分は２５．０％、$M_n$は４５，０００、$M_w$は６０，０００、ＰＤＩは１．３３であることが分かった。

【０１７９】
その後、１８．８５ｇｎ－ブチルアクリレート、１．０ｇの１％Ｆｅ－ＥＤＴＡ溶液、０．０７ｇナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート水和物および４０ｇ水を、３０．３４ｇの上記ポリスチレンラテックスに加えた。この混合物を$N_2$でパージし、０．５ｇのピナンヒドロペルオキシド（４４％溶液）を加え、室温（２０℃）の水浴中で２．５時間振とうした。分析から、ラテックスの$M_n$は１２５，０００、$M_w$は２００，０００、ＰＤＩは１．６３であることが分かった。

【０１８０】
実施例２９
制御剤としてのフェニル－ｔ－ブチルニトロン（ＰＢＮ）および１，１－ジフェニルエチレン（ＤＰＥ）を鉄－ＥＤＴＡ／ＲＯＯＨタイプ開始剤と共に室温で用いるポリ（スチレン）ラテックスの合成
ＰＢＮ：
使用手順では、５５．２ｇ水中の０．１ｇナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート水和物、０．３１６ｇＫＯＨおよび０．１７２ｇ$K_3PO_4$よりなる水溶液を、肉厚ポップボトル中で振とうした０．２２ｇＰＢＮ、２．４６ｇオレイン酸および２５．５ｇスチレンの混合物に加えたところ、瞬間的にエマルジョンが形成した。エマルジョンを$N_2$で１５分間パージし、Ｆｅ－ＥＤＴＡ複合体の１．０％溶液１．０ｇを、次いで、ピナンヒドロペルオキシド（４４％溶液）０．１ｇを加え、得られたエマルジョンを室温で３時間振とうした。ラテックスをガラスウールに通して濾過し、ＧＰＣ分析のために凝固させた。分析から、ラテックスの固形分は３４．２％、$M_n$は７０，７００、$M_w$は１００，

０００、ＰＤＩは１．４３であることが分かった。

【０１８１】

ＤＰＥ：

５２．３ｇ水中の０．１２５ｇナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート水和物、０．３０７ｇＫＯＨおよび０．１８２ｇ$K_3PO_4$よりなる水溶液を、肉厚ポップボトル中で振とうした０．２３ｇＤＰＥ、２．５３ｇオレイン酸および２４．６ｇスチレンの混合物に加えたところ、瞬間的にエマルジョンが形成した。エマルジョンを$N_2$で１５分間パージし、Ｆｅ－ＥＤＴＡ複合体の１．０％溶液１．０ｇを、次いで、ピナンヒドロペルオキシド（４４％溶液）０．１ｇを加え、得られたエマルジョンを室温で３時間振とうした。ラテックスをガラスウールに通して濾過し、ＧＰＣ分析のために凝固させた。分析から、ラテックスの固形分は３５％、$M_n$は５１，０００、$M_w$は７５，７００、ＰＤＩは１．４８であることが分かった。

【０１８２】

実施例３０

フェニル－ｔ－ブチルニトロン（ＰＢＮ）を制御剤としておよび過硫酸カリウムを開始剤として用いるスチレン重合の分子量制御

一連のスチレン重合反応は、過硫酸カリウムを開始剤としておよび様々な量のＰＢＮを制御剤として用いて行った。一般的な反応では、スチレン（１００ｇ；９６２ミリモル）、オレイン酸（６．０ｇ；２１．１ミリモル）およびＰＢＮを、７５０ｍＬシャンパンボトルに加えた。窒素でフラッシュした後、$K_3PO_4$（４．０ｇ；１８．８ミリモル）、ＫＯＨ（１．６４ｇ；２９．３ミリモル）および$K_2S_2O_8$（ＰＢＮ１モル当たり２．６２モル）の水（４００ｇ）中の溶液を、攪拌しながら加えた。全ての場合、エマルジョンはただちに形成した。ボトルを窒素でパージし、「確実なシール」メタルキャップでふたをし、サーモスタットを備えた水浴（７５℃）中の回転輪上に取り付けた。重合度は各ボトルからラテックスのアリコート（～５ｍＬ）を取り出し、そして１４０℃にてアルミニウム秤量皿中で蒸発させて一定重量にすることによって、１時間毎にモニターした。全ての場合において、スチレンのポリスチレンへの変換は本質的に完了した。その後のＧＰＣ分析用の固体ポリマー試料は、１００ｍＬのラテックスを希水性ＨＣｌで凝固させ、濾過し、水で洗浄し、２５℃で空気乾燥することによって得た。様々な量のＰＢＮを用いて製造されたポリマーのＧＰＣデータは以下の表に集めた。$M_n$対スチレン／ＰＢＮのモル比のプロットは線状であり、これは制御された重合のプロセスと一致する。

【０１８３】

【表６】

| PBN (g) | PBN (mmol) | スチレン (g) | mmol | スチレン／PBN | $M_n$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.75 | 4.24 | 100 | 962 | 227 | 52300 |
| 0.75 | 4.24 | 100 | 962 | 227 | 45290 |
| 1 | 5.65 | 100 | 962 | 170 | 37200 |
| 1 | 5.65 | 100 | 962 | 170 | 33060 |
| 1.25 | 7.06 | 100 | 962 | 136 | 32300 |
| 1.25 | 7.06 | 100 | 962 | 136 | 27300 |
| 1.7 | 9.6 | 100 | 962 | 100 | 20860 |

【０１８４】

実施例３１

フェニル－ｔ－ブチルニトロン（ＰＢＮ）を制御剤としておよび４，４－アゾビス（４－シアノ吉草酸）（ＡＢＣＶ）を開始剤として用いるスチレン重合の分子量制御

一連のスチレン重合反応は、４，４－アゾビス（４－シアノ吉草酸）を開始剤としておよび様々な量のＰＢＮを制御剤として用いて行った。一般的な反応では、スチレン（１００ｇ；９６２ミリモル）、オレイン酸（６．０ｇ；２１．１ミリモル）およびＰＢＮを、７５０ｍＬシャンパンボトルに加えた。窒素でフラッシュした後、$K_3PO_4$（４．０ｇ；１８．８ミリモル）、ＫＯＨ（２９．３ミリモル＋ＡＢＣＶ当たり２ミリモルＫＯＨ）

およびＡＢＣＶ（ＰＢＮ１モル当たり２．６２～３．５０モル）の水（４００ｇ）中の溶液を、攪拌しながら加えた。全ての場合、エマルジョンはただちに形成した。ボトルを窒素でパージし、「確実なシール」メタルキャップでふたをし、サーモスタットを備えた水浴（７５℃）中の回転輪上に取り付けた。重合度は各ボトルからラテックスのアリコート（～５ｍＬ）を取り出し、そして１４０℃にてアルミニウム秤量皿中で蒸発させて一定重量にすることによって、１時間毎にモニターした。全ての場合において、スチレンのポリスチレンへの変換は本質的に完了した。その後のＧＰＣ分析用の固体ポリマー試料は、１００ｍＬのラテックスを希水性ＨＣｌで凝固させ、濾過し、水で洗浄し、２５℃で空気乾燥することによって得た。様々な量のＰＢＮを用いて製造されたポリマーのＧＰＣデータは以下の表に集めた。$M_n$対スチレン／ＰＢＮのモル比のプロットは線状であり、これは制御された重合のプロセスと一致する。

【０１８５】

【表７】

| PBN (g) | PBN (mmol) | ABCV/PBN | スチレン (g) | スチレン (mmol) | スチレン／ＰＢＮ | $M_n$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.75 | 4.24 | 3.50 | 100 | 962 | 227 | 53780 |
| 1 | 5.65 | 3.50 | 100 | 962 | 170 | 39910 |
| 1 | 5.65 | 3.50 | 100 | 962 | 170 | 39050 |
| 1.25 | 7.06 | 3.50 | 100 | 962 | 136 | 31490 |
| 1.25 | 7.06 | 3.50 | 100 | 962 | 136 | 30950 |
| 0.75 | 4.24 | 2.62 | 100 | 962 | 227 | 59840 |
| 1 | 5.65 | 2.62 | 100 | 962 | 170 | 40370 |

【０１８６】

実施例３２

ｐ－テレフタルアルデヒドのＮ，Ｎ´－ビス－イソプロピルニトロン（ＢＩＮ）を制御剤としておよび過硫酸カリウムを開始剤として用いるスチレン重合の分子量制御

一連のスチレン重合反応は、過硫酸カリウムを開始剤としておよび様々な量のＢＩＮを制御剤として用いて行った。一般的な反応では、スチレン（１００ｇ；９６２ミリモル）、オレイン酸（６．０ｇ；２１．１ミリモル）およびＢＩＮを、７５０ｍＬシャンパンボトルに加えた。窒素でフラッシュした後、$K_3PO_4$（４．０ｇ；１８．８ミリモル）、ＫＯＨ（１．６４ｇ；２９．３ミリモル）および$K_2S_2O_8$（ＢＩＮ１モル当たり２．６２モル）の水（４００ｇ）中の溶液を、攪拌しながら加えた。全ての場合、エマルジョンはただちに形成した。ボトルを窒素でパージし、「確実なシール」メタルキャップでふたをし、サーモスタットを備えた水浴（７５℃）中の回転輪上に取り付けた。重合度は各ボトルからラテックスのアリコート（～５ｍＬ）を取り出し、そして１４０℃にてアルミニウム秤量皿中で蒸発させて一定重量にすることによって、１時間毎にモニターした。全ての場合において、スチレンのポリスチレンへの変換は本質的に完了した。その後のＧＰＣ分析用の固体ポリマー試料は、１００ｍＬのラテックスを希水性ＨＣｌで凝固させ、濾過し、水で洗浄し、２５℃で空気乾燥することによって得た。様々な量のＢＩＮを用いて製造されたポリマーのＧＰＣデータは以下の表に集めた。$M_n$対スチレン／ＢＩＮのモル比のプロットは線状であり、これは制御された重合のプロセスと一致する。

【０１８７】

【表８】

| BIN (g) | BIN (mmol) | スチレン (g) | スチレン (mmol) | スチレン／ＢＩＮ | $M_n$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.53 | 2.14 | 100 | 962 | 450 | 92270 |
| 0.7 | 2.82 | 100 | 962 | 341 | 50630 |
| 0.88 | 3.55 | 100 | 962 | 271 | 41970 |
| 1.06 | 4.28 | 100 | 962 | 225 | 42300 |
| 1.19 | 4.8 | 100 | 962 | 200 | 37100 |

【０１８８】

実施例３３

１，１－ジフェニルエチレン（ＤＰＥ）を制御剤として、過硫酸カリウムを開始剤として、ドデシルベンゼンスルホン酸を潜在的界面活性剤としておよびＫＯＨを界面活性剤活性化剤として用いるスチレンの重合

スチレン（１００ｇ；９６２ミリモル）、ドデシルベンゼンスルホン酸（ｉ－ＰｒＯＨ中の７０％溶液９．９ｇ；２１．２ミリモル）およびＤＰＥ（０．９ｇ；５．０ミリモル）を、７５０ｍＬシャンパンボトルに加えた。窒素でフラッシュした後、$K_3PO_4$（４．０ｇ；１８．８ミリモル）、ＫＯＨ（１．６４ｇ；２９．３ミリモル）および$K_2S_2O_8$（４．０ｇ；１４．８ミリモル）の水（４００ｇ）中の溶液を、攪拌しながら加えた。エマルジョンはただちに形成した。ボトルを窒素でパージし、「確実なシール」メタルキャップでふたをし、サーモスタットを備えた水浴（７５℃）中の回転輪上に取り付けた。重合度は各ボトルからラテックスのアリコート（～５ｍＬ）を取り出し、そして１４０℃にてアルミニウム秤量皿中で蒸発させて一定重量にすることによって、１時間毎にモニターした。スチレンのポリスチレンへの変換は５時間後に本質的に完了した（２２．７％固形分）。ＧＰＣ分析用の固体ポリマー試料は、１００ｍＬのラテックスを希水性ＨＣｌで凝固させ、濾過し、水で洗浄し、２５℃で空気乾燥することによって得た。最終ポリマーのＧＰＣ分析（ＴＨＦ、２５℃）で$M_n$は６９，５００、ＰＤＩは１．４８であった。

【０１８９】

実施例３４

１，１－ジフェニルエチレン（ＤＰＥ）を制御剤として、過硫酸カリウムを開始剤として、オレイン酸を潜在的界面活性剤としておよびＫＯＨを界面活性剤活性化剤として用いるスチレンの重合

スチレン（１００ｇ；９６２ミリモル）、オレイン酸（６．０ｇ；２１．２ミリモル）およびＤＰＥ（０．９ｇ；５．０ミリモル）を、７５０ｍＬシャンパンボトルに加えた。窒素でフラッシュした後、$K_3PO_4$（４．０ｇ；１８．８ミリモル）、ＫＯＨ（１．６４ｇ；２９．３ミリモル）および$K_2S_2O_8$（４．０ｇ；１４．８ミリモル）の水（４００ｇ）中の溶液を、攪拌しながら加えた。エマルジョンはただちに形成した。ボトルを窒素でパージし、「確実なシール」メタルキャップでふたをし、サーモスタットを備えた水浴（７５℃）中の回転輪上に取り付けた。重合度は各ボトルからラテックスのアリコート（～５ｍＬ）を取り出し、そして１４０℃にてアルミニウム秤量皿中で蒸発させて一定重量にすることによって、１時間毎にモニターした。スチレンのポリスチレンへの変換は５時間後に本質的に完了した（２２．１％固形分）。ＧＰＣ分析用の固体ポリマー試料は、１００ｍＬのラテックスを希水性ＨＣｌで凝固させ、濾過し、水で洗浄し、２５℃で空気乾燥することによって得た。最終ポリマーのＧＰＣ分析（ＴＨＦ、２５℃）で$M_n$は６６，９００、ＰＤＩは１．６０であった。

【０１９０】

実施例３５

１，１－ジフェニルエチレン（ＤＰＥ）を制御剤として、過硫酸カリウムを開始剤として、塩化パルミトイルを潜在的界面活性剤としておよびＫＯＨ／グリシンを界面活性剤活性化剤として用いるスチレンの重合

スチレン（１００ｇ；９６２ミリモル）、塩化パルミトイル（５．８ｇ；２１．１ミリモル）およびＤＰＥ（０．９ｇ；５．０ミリモル）を、７５０ｍＬシャンパンボトルに加えた。窒素でフラッシュした後、$K_3PO_4$（４．０ｇ；１８．８ミリモル）、グリシン（１．５７ｇ；２０．９ミリモル）、ＫＯＨ（２．８２ｇ；５０．４ミリモル）および$K_2S_2O_8$（４．０ｇ；１４．８ミリモル）の水（４００ｇ）中の溶液を、攪拌しながら加えた。エマルジョンはただちに形成した。ボトルを窒素でパージし、「確実なシール」メタルキャップでふたをし、サーモスタットを備えた水浴（７５℃）中の回転輪上に取り付けた。重合度は各ボトルからラテックスのアリコート（～５ｍＬ）を取り出し、そして１４０℃にてアルミニウム秤量皿中で蒸発させて一定重量にすることによって、１時間毎にモニターした。スチレンのポリスチレンへの変換は４時間後に本質的に完了した（２１．２％固形分）。ＧＰＣ分析用の固体ポリマー試料は、１００ｍＬのラテックスを希水性ＨＣｌで凝固させ、濾過し、水で洗浄し、２５℃で空気乾燥することによって得た。最終ポリマーのＧＰＣ分析（ＴＨＦ、２５℃）で$M_n$は９０，５００、ＰＤＩは１．３２であった。

【０１９１】

実施例３６

フェニル－ｔ－ブチルニトロン（ＰＢＮ）を制御剤として、過硫酸カリウムを開始剤として、塩化パルミトイルを潜在的界面活性剤としておよびＫＯＨ／グリシンを界面活性剤活性化剤として用いるスチレンの重合

スチレン（１００ｇ；９６２ミリモル）、塩化パルミトイル（５．８ｇ；２１．１ミリモル）およびＰＢＮ（１．０ｇ；５．６５ミリモル）を、７５０ｍＬシャンパンボトルに加えた。窒素でフラッシュした後、$K_3PO_4$（４．０ｇ；１８．８ミリモル）、グリシン（１．５７ｇ；２０．９ミリモル）、ＫＯＨ（２．８２ｇ；５０．４ミリモル）および$K_2S_2O_8$（４．０ｇ；１４．８ミリモル）の水（４００ｇ）中の溶液を、攪拌しながら加えた。エマルジョンはただちに形成した。ボトルを窒素でパージし、「確実なシール」メタルキャップでふたをし、サーモスタットを備えた水浴（７５℃）中の回転輪上に取り付けた。重合度は各ボトルからラテックスのアリコート（～５ｍＬ）を取り出し、そして１４０℃にてアルミニウム秤量皿中で蒸発させて一定重量にすることによって、１時間毎にモニターした。スチレンのポリスチレンへの変換は４時間後に本質的に完了した（２１．４％固形分）。ＧＰＣ分析用の固体ポリマー試料は、１００ｍＬのラテックスを希水性ＨＣｌで凝固させ、濾過し、水で洗浄し、２５℃で空気乾燥することによって得た。最終ポリマーのＧＰＣ分析（ＴＨＦ、２５℃）で$M_n$は１７７，５００、ＰＤＩは１．４４であった。

【０１９２】

実施例３７

１，１－ジフェニルエチレン（ＤＰＥ）を制御剤として、過硫酸カリウムを開始剤として、塩化ミリストイルを潜在的界面活性剤としておよびＮａＯＨ／サルコシンを界面活性剤活性化剤として用いるスチレンの重合

スチレン（１００ｇ；９６２ミリモル）、塩化ミリストイル（５．２１ｇ；２１．１ミリモル）およびＤＰＥ（０．９ｇ；５．０ミリモル）を、７５０ｍＬシャンパンボトルに加えた。窒素でフラッシュした後、$Na_3PO_4$（３．１ｇ；１８．９ミリモル）、サルコシン（１．８７ｇ；２１．０ミリモル）、ＮａＯＨ（１．７１ｇ；４２．８ミリモル）および$Na_2S_2O_8$（３．５ｇ；１４．７ミリモル）の水（４００ｇ）中の溶液を、攪拌しながら加えた。エマルジョンはただちに形成した。ボトルを窒素でパージし、「確実なシール」メタルキャップでふたをし、サーモスタットを備えた水浴（７５℃）中の回転輪上に取り付けた。重合度は各ボトルからラテックスのアリコート（～５ｍＬ）を取り出し、そして１４０℃にてアルミニウム秤量皿中で蒸発させて一定重量にすることによって、１時間毎にモニターした。スチレンのポリスチレンへの変換は１２時間後に本質的に完了した（２１．２％固形分）。ＧＰＣ分析用の固体ポリマー試料は、１００ｍＬのラテックスを希水性ＨＣｌで凝固させ、濾過し、水で洗浄し、２５℃で空気乾燥することによっ

て得た。最終ポリマーのＧＰＣ分析（ＴＨＦ、２５℃）で$M_n$は６７，３００、ＰＤＩは１．７であった。

【０１９３】

実施例３８

フェニル－ｔ－ブチルニトロン（ＰＢＮ）を制御剤として、過硫酸カリウムを開始剤として、塩化ミリストイルを潜在的界面活性剤としておよびＮａＯＨ／サルコシンを界面活性剤活性化剤として用いるスチレンの重合

スチレン（１００ｇ；９６２ミリモル）、塩化ミリストイル（５．２１ｇ；２１．１ミリモル）およびＰＢＮ（１．０ｇ；５．６５ミリモル）を、７５０ｍＬシャンパンボトルに加えた。窒素でフラッシュした後、$Na_3PO_4$（３．１ｇ；１８．９ミリモル）、サルコシン（１．８７ｇ；２１．０ミリモル）、ＮａＯＨ（１．７１ｇ；４２．８ミリモル）および$Na_2S_2O_8$（３．５ｇ；１４．７ミリモル）の水（４００ｇ）中の溶液を、撹拌しながら加えた。エマルジョンはただちに形成した。ボトルを窒素でパージし、「確実なシール」メタルキャップでふたをし、サーモスタットを備えた水浴（７５℃）中の回転輪上に取り付けた。重合度は各ボトルからラテックスのアリコート（～５ｍＬ）を取り出し、そして１４０℃にてアルミニウム秤量皿中で蒸発させて一定重量にすることによって、１時間毎にモニターした。スチレンのポリスチレンへの変換は４時間後に本質的に完了した（２１．９％固形分）。ＧＰＣ分析用の固体ポリマー試料は、１００ｍＬのラテックスを希水性ＨＣｌで凝固させ、濾過し、水で洗浄し、２５℃で空気乾燥することによって得た。最終ポリマーのＧＰＣ分析（ＴＨＦ、２５℃）で$M_n$は１７９，４００、ＰＤＩは１．８４であった。

【０１９４】

実施例３９

１，１－ジフェニルエチレン（ＤＰＥ）を制御剤として、過硫酸カリウムを開始剤として、Ｎ－ミリストイルサルコシン（Hamposyl Ｍ）を潜在的界面活性剤としておよびＮａＯＨを界面活性剤活性化剤として用いるスチレンの重合

スチレン（１００ｇ；９６２ミリモル）、Hamposyl Ｍ（６．３２ｇ；２１ミリモル）およびＤＰＥ（０．９ｇ；５．０ミリモル）を、７５０ｍＬシャンパンボトルに加えた。窒素でフラッシュした後、$Na_3PO_4$（３．１ｇ；１８．９ミリモル）、ＮａＯＨ（０．８７ｇ；２１．８ミリモル）および$Na_2S_2O_8$（３．５ｇ；１４．７ミリモル）の水（４００ｇ）中の溶液を、撹拌しながら加えた。エマルジョンはただちに形成した。ボトルを窒素でパージし、「確実なシール」メタルキャップでふたをし、サーモスタットを備えた水浴（７５℃）中の回転輪上に取り付けた。重合度は各ボトルからラテックスのアリコート（～５ｍＬ）を取り出し、そして１４０℃にてアルミニウム秤量皿中で蒸発させて一定重量にすることによって、１時間毎にモニターした。スチレンのポリスチレンへの変換は４時間後に本質的に完了した（２２．４％固形分）。ＧＰＣ分析用の固体ポリマー試料は、１００ｍＬのラテックスを希水性ＨＣｌで凝固させ、濾過し、水で洗浄し、２５℃で空気乾燥することによって得た。最終ポリマーのＧＰＣ分析（ＴＨＦ、２５℃）で$M_n$は６６，９８００、ＰＤＩは１．５９であった。

【０１９５】

実施例４０

フェニル－ｔ－ブチルニトロン（ＰＢＮ）を制御剤として、過硫酸カリウムを開始剤として、Ｎ－ミリストイルサルコシン（Hamposyl Ｍ）を潜在的界面活性剤としておよびＮａＯＨを界面活性剤活性化剤として用いるスチレンの重合

スチレン（１００ｇ；９６２ミリモル）、Hamposyl Ｍ（６．３２ｇ；２１ミリモル）およびＰＢＮ（１．０ｇ；５．６５ミリモル）を、７５０ｍＬシャンパンボトルに加えた。窒素でフラッシュした後、$Na_3PO_4$（３．１ｇ；１８．９ミリモル）、ＮａＯＨ（０．８７ｇ；２１．８ミリモル）および$Na_2S_2O_8$（３．５ｇ；１４．７ミリモル）の水（４００ｇ）中の溶液を、撹拌しながら加えた。エマルジョンはただちに形成した。ボトルを窒素でパージし、「確実なシール」メタルキャップでふたをし、サーモスタットを

備えた水浴（７５℃）中の回転輪上に取り付けた。重合度は各ボトルからラテックスのアリコート（～５ｍＬ）を取り出し、そして１４０℃にてアルミニウム秤量皿中で蒸発させて一定重量にすることによって、１時間毎にモニターした。スチレンのポリスチレンへの変換は５時間後に本質的に完了した（２２．２％固形分）。ＧＰＣ分析用の固体ポリマー試料は、１００ｍＬのラテックスを希水性ＨＣｌで凝固させ、濾過し、水で洗浄し、２５℃で空気乾燥することによって得た。最終ポリマーのＧＰＣ分析（ＴＨＦ、２５℃）で$M_n$は４９，１７０、ＰＤＩは１．２２であった。

【０１９６】

実施例４１

ヨウ化ペルフルオロヘキシルを制御剤として、４，４－アゾビス（４－シアノ吉草酸）（ＡＢＣＶ）を開始剤として、オレイン酸を潜在的界面活性剤としておよびＮａＯＨを界面活性剤活性化剤として用いるスチレンのデジェネレイティブヨウ素移動重合

スチレン（１００ｇ；９６２ミリモル）、オレイン酸（６．０ｇ；２１．２ミリモル）およびヨウ化ペルフルオロヘキシル（１．７４ｇ；３．９ミリモル）を、７５０ｍＬシャンパンボトルに加えた。窒素でフラッシュした後、$Na_3PO_4$（３．５ｇ；２１．３ミリモル）、ＮａＯＨ（０．９２ｇ；２３ミリモル）およびＡＢＣＶ（０．２ｇ；０．７１ミリモル）の水（４００ｇ）中の溶液を、攪拌しながら加えた。エマルジョンはただちに形成した。ボトルを窒素でパージし、「確実なシール」メタルキャップでふたをし、サーモスタットを備えた水浴（７５℃）中の回転輪上に取り付けた。重合度は各ボトルからラテックスのアリコート（～５ｍＬ）を取り出し、そして１４０℃にてアルミニウム秤量皿中で蒸発させて一定重量にすることによって、１時間毎にモニターした。スチレンのポリスチレンへの変換は５時間後に本質的に完了した（２１．２％固形分）。ＧＰＣ分析用の固体ポリマー試料は、１００ｍＬのラテックスを希水性ＨＣｌで凝固させ、濾過し、水で洗浄し、２５℃で空気乾燥することによって得た。最終ポリマーのＧＰＣ分析（ＴＨＦ、２５℃）では３６，１３０、ＰＤＩは１．２４であった。

【０１９７】

実施例４２

ジベンジルトリチオカーボネート（ＤＢＴＴＣ）を制御剤として、過硫酸カリウムを開始剤として、オレイン酸を潜在的界面活性剤としておよびＫＯＨを界面活性剤活性化剤として用いる調整$M_n$：ポリ（スチレン－ｂ－（ビニリデンジクロリド／メチルメタクリレート）－ｂ－スチレン）の重合

固形分が２２．６％、$M_n$が２９，６００およびＰＤＩが１．６のポリスチレンラテックスを、実施例２に記載のように、スチレン１０２０ｇ、オレイン酸６０ｇ、ＤＢＴＴＣ９．５ｇおよびＫＯＨ１８ｇから製造した。このラテックスの１５０ｇ部を水（２７５ｇ）、ビニリデンジクロリド（２８ｇ；０．２９モル）、メチルメタクリレート（７ｇ；０．０７０モル）および過硫酸カリウム（０．２ｇ）と、７５０ｍＬシャンパンボトル中で一緒にした。ボトルを窒素でフラッシュし、「確実なシール」メタルキャップでふたをし、サーモスタットを備えた水浴（５０℃）中の回転輪上に取り付けた。７時間の重合で固形分１２．５％のラテックスが得られた。ＧＰＣ分析用の固体ポリマー試料は、１００ｍＬのラテックスを希水性ＨＣｌで凝固させ、濾過し、水で洗浄し、２５℃で空気乾燥することによって得た。最終ポリマーのＧＰＣ分析（ＴＨＦ、２５℃）で$M_n$は３５，６００、ＰＤＩは１．４４であった。

【０１９８】

実施例４３

１，１－ジフェニルエチレン（ＤＰＥ）を制御剤として用い、次いでエチレンを混入させる、調整$M_n$：ポリ（スチレン）の重合

$M_n$が５１，０００のおよびＰＤＩが１．２９のポリスチレンラテックスを実施例１５と同様に製造した。このラテックスの一部（１４．８５ｇ）を、ピンホールを有するふたを備えた小さいガラスバイアルに入れた。バイアルは１／２インチの流れない水を含む高圧反応容器内に固定した。反応器は、５０ｐｓｉｇエチレンでの反応器の加圧およびベン

トを３回行うことによって、エチレンでフラッシュした。反応器をエチレンで４００ｐｓｉｇに徐々に加圧し、シールした。２５０℃に加熱すると、反応器内の圧は１０００ｐｓｉより上に上昇した。２５０℃で４時間後、反応器を２５℃に冷却した。圧は約３００ｐｓｉに減少した。反応器をベントした後、ラテックス含有バイアルの質量は０．１５１ｇより上であった。ＧＰＣ分析用の固体ポリマー試料は、希水性ＨＣｌで凝固させ、濾過し、水で洗浄し、２５℃で空気乾燥することによって得た。最終ポリマーのＧＰＣ分析（ＴＨＦ、２５℃）で$M_n$は３０，５００、ＰＤＩは１．７３であった。

【０１９９】

実施例４４

ジベンジルトリチオカーボネート（ＤＢＴＴＣ）を制御剤として、過硫酸カリウムを開始剤として、オレイン酸を潜在的界面活性剤としておよびＫＯＨを界面活性剤活性化剤として用いる調整MWおよびＰＤＩ：ポリ（スチレン－ｂ－ブタジエン－ｂ－スチレン）の重合

固形分が２２．６％、$M_n$が３１，４００およびＰＤＩが１．１のポリスチレンラテックスを、実施例２に記載のように、スチレン１０２０ｇ、オレイン酸６０ｇ、ＤＢＴＴＣ９．５ｇおよびＫＯＨ１８ｇから製造した。このラテックスの２４８０ｇ部を水（２，６４０ｇ）および１，３－ブタジエン（１，０９０ｇ）と２ガロン反応器中で一緒にした。反応器を窒素でフラッシュし、５０℃に加熱した。重合度は、反応器からラテックスのアリコート（５０ｍＬ）を取り出すことによってモニターした。少量のCaraxを各試料に加えて、それ以上の反応を抑制した。約５ｍＬの各試料を２５℃にてアルミニウム秤量皿中で蒸発させて一定重量にした。残留物を希水性ＨＣｌで凝固させて固体のポリマーにし、濾過し、水で洗浄し、２５℃で空気乾燥し、ＧＰＣ分析で分析した（ＴＨＦ、２５℃）。９．５時間にわたって集めた試料の実験データは以下の表に集めた。ブタジエン変換率％対反応時間および$M_n$対反応時間のプロットは以下に示す。ＤＢＴＴＣ制御重合に予想されたように、$M_n$およびラテックス中の固形分％はいずれも時間およびブタジエン変換率の増加と共に増加する。５０％未満のブタジエン変換率では、ポリマーはＴＨＦ（２５℃）に可溶性であり、そのＰＤＩは低い（１．１～１．５）。より高い変換率では、ＰＤＩは上昇し、ポリマーはＴＨＦに溶解しにくいかまたは溶解せず、ブタジエンセグメントのラジカル誘導架橋と一致する。

【０２００】

【表９】

| 時間（時） | %固形分 | %BD 変換率 | ２５℃のTHF への溶解性 | $M_n$ | PDI |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 8.87 | 0 | 可溶 | 31,400 | 1.1 |
| 1 | 11.7 | 16.2 | 可溶 | 45,500 | 1.1 |
| 2 | 12.1 | 18.5 | 可溶 | 47,900 | 1.1 |
| 4 | 14 | 29.4 | 可溶 | 51,100 | 1.2 |
| 6 | 18 | 52.4 | 可溶 | 94,100 | 1.5 |
| 8 | 23.3 | 82.8 | 多少可溶 | 216,800 | 2.0 |
| 8.5 | 24.1 | 87.4 | ほとんど不溶 | -- | -- |
| 9 | 25.1 | 93.1 | 不溶 | -- | -- |
| 9.5 | 26.3 | 99.3 | 不溶 | -- | -- |

【０２０１】

実施例４５

エマルジョン中でグラブス触媒を用いるＲＯＭＰ重合

磁気攪拌機、凝縮器および窒素送入口を備えた１００ｍＬ二つ口丸底反応フラスコに、水４０ｍＬ中の$K_3PO_4$０．１７２ｇ（０．０００８モル）およびＫＯＨ０．０８５ｇ（０．００１５モル）を初めに入れた。トルエン２ｍＬ中のシクロオクテン４．２ｇ（０

．０３８５モル）およびドデシルベンゼンスルホン酸（２－プロパノール中の７０％）０．９２ｇ（０．００２モル）の溶液を製造し、水溶液に加えると、すぐにエマルジョンが形成した。このエマルジョンに、ビス（トリシクロヘキシルホスフィン）ベンジリデンルテニウム（ＩＶ）ジクロリド（グラブス触媒）０．１ｇ（０．０００１２モル）のトルエン２ｍＬ中の溶液を攪拌しながら加え、反応混合物を２０℃で１７時間攪拌した。ポリマーの$M_n$は４２，０００、ＰＤＩは１．４５であった。

【０２０２】

このラテックスに、ノルボルネン２．６３ｇ（０．０２８モル）のトルエン１ｍＬ中の溶液を加え、反応混合物を$N_2$下でさらに３時間攪拌した。$M_n$が１０８，０００、ＰＤＩが１．７のブロックコポリマー（４．３ｇ）が得られた。

【０２０３】

実施例４６

エマルジョン中でグラブス触媒を用いるＡＤＭＥＴ重合

磁気攪拌機、凝縮器および窒素送入口を備えた２５ｍＬ二つ口丸底反応フラスコに、水１０ｍＬ中の$K_3PO_4$０．１２ｇ（０．０００５７モル）およびＫＯＨ０．０３８ｇ（０．０００６８モル）を初めに入れた。トルエン１ｍＬ中の１，９－デカジエン２．２ｇ（０．０１６モル）およびドデシルベンゼンスルホン酸（２－プロパノール中の７０％）０．３ｇ（０．０００６５モル）の溶液を製造し、水溶液に加えると、すぐにエマルジョンが形成した。このエマルジョンに、ビス（トリシクロヘキシルホスフィン）ベンジリデンルテニウム（ＩＶ）ジクロリド（グラブス触媒）０．１ｇ（０．０００１２モル）のトルエン０．５ｍＬ中の溶液を攪拌しながら加え、反応混合物を２０℃で６０時間攪拌して、Wagener等 Macromolecules 2002, 35, 48に記載のような$^1$Ｈ－ＮＭＲによる変換率が６０％のポリ（１，９－デカジエン）のラテックスを得た。

【０２０４】

特定の代表的な態様および詳細を本発明の説明のために示してきたが、本技術分野における当業者にとって、本発明の範囲を逸脱することなく様々な変更を行うことができることは明らかであろう。

フロントページの続き

(74)代理人 100075270
弁理士 小林 泰
(74)代理人 100080137
弁理士 千葉 昭男
(74)代理人 100096013
弁理士 富田 博行
(74)代理人 100104374
弁理士 野矢 宏彰
(72)発明者 パーカー，デイン・ケントン
アメリカ合衆国オハイオ州４４６４６，マシロン，ノース・ウエスト，ノーウィッチ・アベニュー ９４５
(72)発明者 フェハー，フランク・ジェームズ
アメリカ合衆国オハイオ州４４３２１，コプリー，シエラ・ドライブ ４３０５
(72)発明者 マハデヴァン，ヴィスワナス
アメリカ合衆国オハイオ州４４３２１，クヤホガ・フォールズ，クリフサイド・ストリート １２４８

審査官 久保田 英樹

(56)参考文献 特開２００２－１２９４９４（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－２４５４０７（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－０４４６１０（ＪＰ，Ａ）
特表２００２－５４０２３４（ＪＰ，Ａ）
特表平１１－５０８６４６（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－２３０２１１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08F 2/00-2/60
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)