



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0140887
(43) 공개일자 2024년09월24일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 12/08 (2006.01) C08F 2/38 (2006.01)
C08F 4/04 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08F 12/08 (2013.01)
C08F 2/38 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7008074
- (22) 출원일자(국제) 2023년01월30일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년03월11일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2023/002876
- (87) 국제공개번호 WO 2023/145936
국제공개일자 2023년08월03일
- (30) 우선권주장
JP-P-2022-012761 2022년01월31일 일본(JP)

- (71) 출원인
후지필름 와코 준야쿠 가부시키키가이샤
일본 오사카시 류오꾸 도쇼오마찌 3초메 1방 2고
- (72) 발명자
모리 도모유키
일본 사이타마켄 가와고에시 마토바 1633반치 후지필름 와코 준야쿠 가부시키키가이샤 나이
- (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 스타이렌 중합체의 제조 방법

(57) 요약

스타이렌 화합물을 포함하는 단량체를, 가역적 부가-개열 연쇄 이동제 및 10시간 반감기 온도가 90℃ 이상인 아조 중합 개시제의 존재하, 110℃ 이상에서 중합하는, 스타이렌 중합체의 제조 방법.

(52) CPC특허분류

C08F 4/04 (2013.01)

C08F 2438/03 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

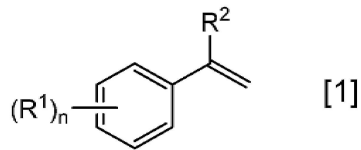
스타이렌 화합물을 포함하는 단량체를, 가역적 부가-개열 연쇄 이동제 및 10시간 반감기 온도가 90℃ 이상인 아조 중합 개시제의 존재하, 110℃ 이상에서 중합하는, 스타이렌 중합체의 제조 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 스타이렌 화합물이 하기 일반식 [1]로 나타나는 화합물인, 제조 방법.

[화학식 1]



일반식 [1] 중, n개의 R¹은, 각각 독립적으로, 하이드록시기, 카복시기, 설펜산기, 인산기, 포스폰산기, 보론산기, 사이아노기, 나이트로기, 할로제노기, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 1~20의 알콕시기, 탄소수 2~21의 알콕시알콕시기, 탄소수 2~21의 알콕시카보닐기, 탄소수 2~21의 알킬카보닐옥시기, 탄소수 1~20의 알킬설펜산기, 치환기로서 탄소수 6~14의 아릴기를 갖는 포스피노기, 치환기로서 탄소수 1~20의 알킬기를 2개 갖는 아미노기, 치환기로서 탄소수 1~20의 알킬기 혹은 탄소수 1~20의 알콕시기를 갖는 실릴기, 치환기로서 탄소수 1~20의 알킬기 혹은 탄소수 6~14의 아릴기를 3개 갖는 실릴에터기, 탄소수 6~14의 아릴기, 탄소수 6~14의 아릴옥시기, 탄소수 7~20의 아릴알킬기, 탄소수 1~13의 헤테로아릴기, 탄소수 1~13의 헤테로아릴옥시기, 탄소수 2~19의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1~13의 헤테로사이클로알킬기, 또는 탄소수 1~13의 헤테로사이클로알킬옥시기를 나타내고, R²는 수소 원자 또는 탄소수 1~6의 알킬기를 나타내며, n은 0~5의 정수를 나타낸다.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 스타이렌 화합물의 함유량이 상기 단량체의 총 함유량에 대하여 50질량% 이상인, 제조 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 단량체가 스타이렌 화합물만을 포함하는, 제조 방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 아조 중합 개시제가, 2,2'-아조비스(n-부틸-2-메틸프로피온아마이드) 또는 2,2'-아조비스(2,4,4-트라이메틸펜테인)인, 제조 방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

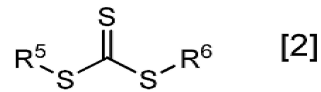
상기 아조 중합 개시제와 상기 가역적 부가-개열 연쇄 이동제의 몰비[아조 중합 개시제:가역적 부가-개열 연쇄 이동제]가 1:1~1:100인, 제조 방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

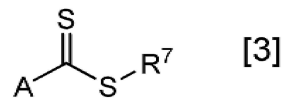
상기 가역적 부가-개열 연쇄 이동제가 하기 일반식 [2] 또는 [3]으로 나타나는 화합물인, 제조 방법.

[화학식 2]



일반식 [2] 중, R^5 및 R^6 은, 각각 독립적으로, 치환기를 갖거나 또는 무치환의 탄소수 1~20의 알킬기를 나타내고, 상기 치환기는, 하이드록시기, 카복시기, 사이아노기, 할로제노기, 탄소수 1~20의 알콕시기, 탄소수 2~21의 알콕시카보닐기, 탄소수 1~20의 알킬싸이오기, 치환기로서 탄소수 1~20의 알킬기를 갖는 아미노기, 탄소수 6~14의 아틸기, 탄소수 6~14의 아틸옥시기, 알콕시폴리알킬렌글라이콜카보닐기, 또는 N-석신이미딜옥시카보닐기를 나타낸다.

[화학식 3]



일반식 [3] 중, R^7 은, 치환기를 갖거나 또는 무치환의 탄소수 1~20의 알킬기를 나타내고, 상기 치환기는, 하이드록시기, 카복시기, 사이아노기, 할로제노기, 탄소수 1~20의 알콕시기, 탄소수 2~21의 알콕시카보닐기, 탄소수 1~20의 알킬싸이오기, 치환기로서 탄소수 1~20의 알킬기를 갖는 아미노기, 탄소수 6~14의 아틸기, 탄소수 6~14의 아틸옥시기, 또는 N-석신이미딜옥시카보닐기를 나타내며, A는, 치환기로서 탄소수 1~20의 알킬기 및 5~7원의 환상 구조로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 갖거나, 혹은 무치환의 아미노기, 또는 치환기로서, 할로제노기, 사이아노기, 탄소수 1~20의 알킬기 및 탄소수 1~20의 알콕시기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 갖거나, 혹은 무치환의 5~7원의 환상 구조를 나타낸다.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 중합을 중합 금지제의 존재하에서 행하는, 제조 방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 중합 금지제가, 4-tert-부틸카테콜, 하이드로퀴논, 하이드로퀴논모노메틸에터, 벤조퀴논, tert-부틸하이드로퀴논 및 다이부틸하이드록시톨루엔으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것인, 제조 방법.

청구항 10

청구항 8에 있어서,

상기 중합 금지제의 사용량이 상기 단량체 1g에 대하여 10~3000ppm인, 제조 방법.

청구항 11

청구항 8에 있어서,

상기 중합 후의 반응 혼합물로부터 상기 중합 금지제를 제거하는 공정을 행하지 않는, 제조 방법.

청구항 12

청구항 1에 있어서,

상기 중합을 유기 용매 중 또는 무용매 조건하에서 행하는, 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 가역적 부가-개열 연쇄 이동제를 이용한 스타이렌 중합체의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전자 재료나 생체 재료를 비롯한 선단 재료 분야에 있어서, 스타이렌 중합체의 분자량 분포의 협소화에 대해서는, 비약적인 성능 향상을 목적으로 하여, 다양한 검토가 이루어져 왔다. 좁은 분자량 분포를 갖는 스타이렌 중합체는, 일반적으로, 리빙 음이온 중합이나 리빙 라디칼 중합 등에 의하여 합성된다.

[0003] 스타이렌 중합체의 중합 방법으로서, 예를 들면, 특허문헌 1에는, 다이페닐알킬리튬으로부터 선택된 중합 개시제와, 리튬알콕사이드, 수산화 리튬으로부터 선택된 적어도 1종의 존재하, 탄화 수소계 용매 중에 있어서 0℃ 이하에서 스타이렌 모노머를 음이온 중합시키는, 아이소택티시티가 30% 이상인 아이소택틱 폴리스타이렌의 제조 방법이 기재되어 있다.

[0004] 또, 특허문헌 2에는, 가역적 부가-개열 연쇄 이동제(RAFT제)로서의 사이아노메틸-1H-피라졸-1-카보다이싸이오에이트의 제어하에서, 특정 식으로 나타나는 1종 혹은 복수의 에틸렌성 불포화 모노머를 중합시키는 공정을 포함하는 폴리머의 조제 방법이 기재되어 있다. 보다 구체적인 조제 방법으로서, 스타이렌, 사이아노메틸3,5-다이메틸-1H-피라졸-1-카보다이싸이오에이트, 열개시제로서 1,1'-아조비스(사이클로헥세인카보나이트릴) 및 툴루엔을 함유하는 용액을 100℃에서 48시간 가열함으로써, 스타이렌 중합체를 조제하는 방법이 기재되어 있다.

[0005] 또한, 특허문헌 3에는, 용액 중에 저분산성의 폴리머를 함유하는 포토레지스트 조성물의 액상 조제 방법이 기재되어 있으며, 그 1공정으로서, 싸이오카보닐싸이오 연쇄 이동제 및 피옥사이드 개시제의 존재하에서 치환 스타이렌 모노머를 100℃에서 24시간 중합시키는 공정이 구체적으로 기재되어 있다. 또, 특허문헌 4에는, S,S'-비스(α, α'-다이 치환-α''-아세트산)-트라이싸이오카보네이트를 이용한 바이닐 함유 모노머의 중합 방법이 기재되어 있으며, 구체적으로는, S,S'-비스(α, α'-다이메틸-α''-아세트산)-트라이싸이오카보네이트의 존재하에서 스타이렌을 140℃에서 30분~6시간 중합시키는 방법이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 평11-080267호
- (특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 공표특허공보 2017-535634호
- (특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본 특허공보 제4825405호
- (특허문헌 0004) 특허문헌 4: 일본 특허공보 제4914553호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 그러나, 특허문헌 1에 기재된 제조 방법에서는, 초탈수 조건 및 저온 반응을 필요로 한다. 또한, 아세톡시기 등의 관능기를 도입한 스타이렌 모노머를 이용하는 경우, 중합 개시제가 당해 모노머의 관능기와 반응해 버려, 중합 반응이 원활히 진행되지 않아, 모노머의 전화율이 낮아진다는 문제가 있다. 또, 특허문헌 2에 기재된 스타이렌 중합체의 조제 방법은, 가역적 부가-개열 연쇄 이동(이하, RAFT라고 한다.) 중합법을 채용함으로써, 탈수 공정이 불필요하고 부반응이 일어나기 어렵다는 개량이 이루어지고 있다. 그러나, 이 조제 방법에 있어서도, 48시간의 중합 반응으로 모노머의 전화율이 52% 정도로 낮고, 장시간 반응시켰다고 해도 전화율의 개선을 기대할 수 없다는, 생산 효율에 큰 문제를 안고 있다.

[0008] 또한, 특허문헌 3에 기재된 치환 스타이렌 모노머의 중합 공정에 있어서도, 여전히 전화율이 낮아, 개선의 여지

가 있다. 또, 특허문헌 4에 기재된 방법에서는, 원래, 선단 재료 분야에 적용 가능한 스타이렌 중합체, 예를 들면 고분자량(8,000 이상)의 스타이렌 중합체를 제조할 수 없다는 문제가 있다.

[0009] 본 발명은, 중합 시간을 단시간으로 해도 분자량 분포를 좁게 유지한 상태에서 높은 전화율로 스타이렌 중합체를 안전하게 제조할 수 있는, 스타이렌 중합체의 제조 방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자들은, RAFT 중합법을 채용한 스타이렌 중합체의 제조 방법에 대하여 검토를 거듭한 결과, 중합 반응계에 있어서 RAFT제와 공존시키는 중합 개시제로서 10시간 반감기 온도가 90℃ 이상인 아조 중합 개시제를 선택한 후에, 스타이렌 화합물을 포함하는 단량체의 RAFT 중합 반응을 110℃ 이상의 고온에서 행함으로써, 단시간이라도 높은 전화율로 안전하게 단량체를 RAFT 중합시켜, 좁은 분자량 분포의 스타이렌 중합체를 제조할 수 있는 것을 알아냈다.

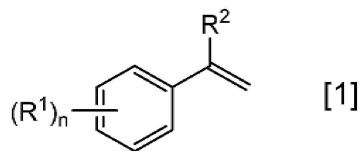
[0011] 본 발명은 이들 지견(知見)에 근거하여 더 검토를 거듭하여, 완성되기에 이른 것이다.

[0012] 즉, 상기의 과제는 이하의 수단에 의하여 해결되었다.

[0013] <1> 스타이렌 화합물을 포함하는 단량체를, 가역적 부가-개열 연쇄 이동제 및 10시간 반감기 온도가 90℃ 이상인 아조 중합 개시제의 존재하, 110℃ 이상에서 중합하는, 스타이렌 중합체의 제조 방법.

[0014] <2> 스타이렌 화합물이 하기 일반식 [1]로 나타나는 화합물인, <1>에 기재된 제조 방법.

[0015] [화학식 1]



[0016]

[0017] 일반식 [1] 중, n개의 R¹은, 각각 독립적으로, 하이드록시기, 카복시기, 설펜산기, 인산기, 포스폰산기, 보론산기, 사이아노기, 나이트로기, 할로제노기, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 1~20의 알콕시기, 탄소수 2~21의 알콕시알콕시기, 탄소수 2~21의 알콕시카보닐기, 탄소수 2~21의 알킬카보닐옥시기, 탄소수 1~20의 알킬설펜산기, 치환기로서 탄소수 6~14의 아릴기를 갖는 포스포노기, 치환기로서 탄소수 1~20의 알킬기를 2개 갖는 아미노기, 치환기로서 탄소수 1~20의 알킬기 혹은 탄소수 1~20의 알콕시기를 갖는 실릴기, 치환기로서 탄소수 1~20의 알킬기 혹은 탄소수 6~14의 아릴기를 3개 갖는 실릴에터기, 탄소수 6~14의 아릴기, 탄소수 6~14의 아릴옥시기, 탄소수 7~20의 아릴알킬기, 탄소수 1~13의 헤테로아릴기, 탄소수 1~13의 헤테로아릴옥시기, 탄소수 2~19의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1~13의 헤테로사이클로알킬기, 또는 탄소수 1~13의 헤테로사이클로알킬옥시기를 나타내고, R²는 수소 원자 또는 탄소수 1~6의 알킬기를 나타내며, n은 0~5의 정수를 나타낸다.

[0018] <3> 스타이렌 화합물의 함유량이 단량체의 총 함유량에 대하여 50질량% 이상인, <1> 또는 <2>에 기재된 제조 방법.

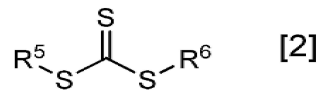
[0019] <4> 단량체가 스타이렌 화합물만을 포함하는, <1> 내지 <3> 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.

[0020] <5> 아조 중합 개시제가, 2,2'-아조비스(n-부틸-2-메틸프로피온아마이드) 또는 2,2'-아조비스(2,4,4-트라이메틸펜테인)인, <1> 내지 <4> 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.

[0021] <6> 아조 중합 개시제와 가역적 부가-개열 연쇄 이동제의 몰비[아조 중합 개시제:가역적 부가-개열 연쇄 이동제]가 1:1~1:100인, <1> 내지 <5> 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.

[0022] <7> 가역적 부가-개열 연쇄 이동제가 하기 일반식 [2] 또는 [3]으로 나타나는 화합물인, <1> 내지 <6> 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.

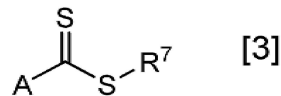
[0023] [화학식 2]



[0024]

[0025] 일반식 [2] 중, R⁵ 및 R⁶은, 각각 독립적으로, 치환기를 갖거나 또는 무치환의 탄소수 1~20의 알킬기를 나타내고, 이 치환기는, 하이드록시기, 카복시기, 사이아노기, 할로제노기, 탄소수 1~20의 알콕시기, 탄소수 2~21의 알콕시카보닐기, 탄소수 1~20의 알킬싸이오기, 치환기로서 탄소수 1~20의 알킬기를 갖는 아미노기, 탄소수 6~14의 아릴기, 탄소수 6~14의 아릴옥시기, 알콕시폴리알킬렌글라이콜카보닐기, 또는 N-석신이미딜옥시카보닐기를 나타낸다.

[0026] [화학식 3]



[0027]

[0028] 일반식 [3] 중, R⁷은, 치환기를 갖거나 또는 무치환의 탄소수 1~20의 알킬기를 나타내며, 이 치환기는, 하이드록시기, 카복시기, 사이아노기, 할로제노기, 탄소수 1~20의 알콕시기, 탄소수 2~21의 알콕시카보닐기, 탄소수 1~20의 알킬싸이오기, 치환기로서 탄소수 1~20의 알킬기를 갖는 아미노기, 탄소수 6~14의 아릴기, 탄소수 6~14의 아릴옥시기, 또는 N-석신이미딜옥시카보닐기를 나타내고, A는, 치환기로서 탄소수 1~20의 알킬기 및 5~7원의 환상 구조로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 갖거나, 혹은 무치환의 아미노기, 또는 치환기로서, 할로제노기, 사이아노기, 탄소수 1~20의 알킬기 및 탄소수 1~20의 알콕시기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 갖거나, 혹은 무치환의 5~7원의 환상 구조를 나타낸다.

[0029] <8> 중합을 중합 금지제의 존재하에서 행하는, <1> 내지 <7> 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.

[0030] <9> 중합 금지제가, 4-tert-부틸카테콜, 하이드로퀴논, 하이드로퀴논모노메틸에터, 벤조퀴논, tert-부틸하이드로퀴논 및 다이부틸하이드록시톨루엔으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것인, <8>에 기재된 제조 방법.

[0031] <10> 중합 금지제의 사용량이 단량체 1g에 대하여 10~3000ppm인, <8> 또는 <9>에 기재된 제조 방법.

[0032] <11> 중합 후의 반응 혼합물로부터 중합 금지제를 제거하는 공정을 행하지 않는, <8> 내지 <10> 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.

[0033] <12> 중합을 유기 용매 중 또는 무용매 조건하에서 행하는, <1> 내지 <11> 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.

발명의 효과

[0034] 본 발명의 스타이렌 중합체의 제조 방법은, 좁은 분자량 분포를 갖는 스타이렌 중합체를, 단시간이라도 높은 전환율로, 또한 안전하게 제조할 수 있다.

[0035] 본 발명의 상기 및 다른 특징 및 이점은, 하기의 기재로부터 보다 명확해질 것이다.

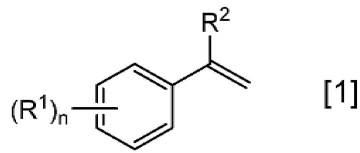
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 본 발명에 있어서, "~"를 이용하여 나타나는 수치 범위는, "~"의 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 범위를 의미한다. 또한, 본 발명에 있어서, 반응 조건, 원료 화합물 등의 사용량 등에 대하여 수치 범위를 단계적으로 복수 설정하여 설명하는 경우, 수치 범위를 형성하는 상한값 및 하한값은, 특정 수치 범위로서 "~"의 전후에 기재된 특정 조합에 한정되지 않고, 각 수치 범위를 형성하는 상한값 및 하한값의 수치를 적절히 조합할 수 있다.

[0037] 본 발명에 있어서 화합물(중합체를 포함한다.)의 표시(예를 들면, 화합물이라고 말미에 붙여 부를 때)에 대해서는, 이 화합물 자체 외에, 그 염, 그 이온을 포함하는 의미로 이용한다. 또, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 치환기를 도입하는 등 일부를 변화시킨 유도체를 포함하는 의미이다.

- [0038] 본 발명에 있어서, 치환 또는 무치환을 명기하고 있지 않은 치환기, 연결기 등(이하, 치환기 등이라고 생략한다.)에 대해서는, 그 기에 적절한 치환기를 갖고 있어도 되는 의미이다. 따라서, 본 발명에 있어서, 간단히, YYY기라고 기재되어 있는 경우이더라도, 이 YYY기는, 치환기를 갖지 않는 양태에 더하여, 추가로 치환기를 갖는 양태도 포함한다. 보다 구체적으로는, 치환 또는 무치환을 명기하고 있지 않은 "알킬기"는, 치환기를 갖지 않는 알킬기(무치환 알킬기)와, 치환기를 갖는 알킬기(치환 알킬기)를 포함한다. 이것은 치환 또는 무치환을 명기하고 있지 않은 화합물에 대해서도 동일한 의미이다. 바람직한 치환기로서는, 예를 들면 후술하는 치환기 Z를 들 수 있다.
- [0039] 본 발명에 있어서, 특정 부호로 나타난 치환기 등이 복수 존재할 때, 또는 복수의 치환기 등을 동시에 규정할 때에는, 각각의 치환기 등은 서로 동일해도 되고 상이해도 되는 것을 의미한다. 또, 특별히 설명하지 않는 경우 이더라도, 복수의 치환기 등이 인접할 때에는 그들이 서로 연결되거나 축환되거나 하여 환을 구성(형성)하고 있어도 되는 의미이다.
- [0040] 본 발명에 있어서, (메트)아크릴이란, 아크릴 및 메타크릴 중 일방 또는 양방을 의미한다. (메트)아크릴레이트에 대해서도 동일하다.
- [0041] 본 발명에 있어서, 소정 기의 탄소수를 규정하는 경우, 이 탄소수는, 본 발명에 있어서 특별히 설명하지 않는 한, 기 자체의 탄소수를 의미한다. 즉, 이 기가 치환기를 더 갖는 형태인 경우(단, 분기쇄의 알킬기 등과 같이, 치환기를 더 갖는 형태가 하나의 기로 해석할 수 있는 기를 제외한다.), 이 치환기의 탄소수를 포함하지 않고 센 경우의 탄소수를 의미한다.
- [0042] 본 발명에 있어서, 중합체는, 단독 중합체에 더하여, 공중합체를 포함하는 의미이다.
- [0043] [스타이렌 중합체의 제조 방법]
- [0044] 본 발명의 스타이렌 중합체의 제조 방법(본 발명의 제조 방법이라고 하는 경우가 있다.)은, RAFT제 및 10시간 반감기 온도가 90℃ 이상인 아조 중합 개시제의 존재하, 110℃ 이상의 반응 온도에서, 스타이렌 화합물을 포함하는 단량체를 RAFT 중합시키는 방법이다. 본 발명의 제조 방법에서는, 아조 중합 개시제가 열분해(개열)되어 발생한 라디칼을 이용하여 RAFT제가 연쇄 이동제 등으로서 기능하여, 단량체의 중합 반응이 진행된다. 본 발명의 제조 방법에 있어서 발생하는 RAFT 중합 반응은 RAFT제를 이용한 통상의 RAFT 중합 반응과 동일하다. RAFT제를 이용한 통상의 RAFT 중합 반응의 기구로서는 예를 들면 특허문헌 2에 기재되어 있다.
- [0045] 본 발명의 방법에 의하여, 상술과 같이, 좁은 분자량 분포를 갖는 스타이렌 중합체를, 단시간이더라도 높은 전환율로, 또한 안전하게 제조할 수 있다.
- [0046] 본 발명에 있어서, 전환율(반응률이라고도 한다.)은, 단량체의 전환율을 나타내고, 단량체에 대하여, RAFT 중합 반응에 공급된 공급량에 대한, RAFT 중합 반응이 진행되어 반응한 반응량과의 백분율: (반응량/공급량)×100(%)을 나타낸다. 구체적인 측정, 산출 방법에 대해서는 후술하는 실시예에 있어서 설명한다.
- [0047] 또한, 본 발명의 제조 방법에 의하여 달성되는 높은 전환율, 얻어진 스타이렌 중합체가 나타내는 좁은 분자량 분포의 상제에 대해서는 후술한다.
- [0048] 먼저, 본 발명의 제조 방법에 이용하는 화합물에 대하여, 설명한다.
- [0049] <단량체>
- [0050] 본 발명의 제조 방법에 이용하는 단량체는, 스타이렌 화합물을 포함하고 있다. 스타이렌 화합물을 포함하는 단량체란, 스타이렌 화합물만을 포함하는 단량체와, 스타이렌 화합물과 그 외의 중합성 화합물을 포함하는 단량체의 양(兩) 형태를 포함한다.
- [0051] (스타이렌 화합물)
- [0052] 스타이렌 화합물은, 바이닐벤젠 골격을 갖는 화합물이면 되고, 스타이렌, 치환기를 갖는 스타이렌 등을 들 수 있다. 치환기는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 것이면 특별히 제한되지 않고, 적절히 선택할 수 있으며, 예를 들면 후술하는 치환기 Z로부터 선택된다.
- [0053] 본 발명의 제조 방법에 이용하는 단량체는, 스타이렌 화합물을 1종 포함하고 있어도 되고, 2종 이상 포함하고 있어도 된다.
- [0054] 스타이렌 화합물로서는, 하기 일반식 [1]로 나타나는 화합물이 바람직하다.

[0055] [화학식 4]



[0056]

[0057] 일반식 [1]에 있어서, n개의 R¹은, 각각 독립적으로, 하이드록시기, 카복시기, 설펜산기(-S(=O)₂(OH)), 인산기(-OP(=O)(OH)₂), 포스폰산기(-P(=O)(OH)₂), 보론산기(-B(OH)₂), 사이아노기, 나이트로기, 할로제노기, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 1~20의 알콕시기, 탄소수 2~21의 알콕시알콕시기, 탄소수 2~21의 알콕시카보닐기, 탄소수 2~21의 알킬카보닐옥시기, 탄소수 1~20의 알킬설펜산기, 치환기로서 탄소수 6~14의 아릴기를 갖는 포스피노기, 치환기로서 탄소수 1~20의 알킬기를 2개 갖는 아미노기, 치환기로서 탄소수 1~20의 알킬기 혹은 탄소수 1~20의 알콕시기를 갖는 실릴기, 치환기로서 탄소수 1~20의 알킬기 혹은 탄소수 6~14의 아릴기를 3개 갖는 실릴 에터기, 탄소수 6~14의 아릴기, 탄소수 6~14의 아릴옥시기, 탄소수 7~20의 아릴알킬기, 탄소수 1~13의 헤테로아릴기, 탄소수 1~13의 헤테로아릴옥시기, 탄소수 2~19의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1~13의 헤테로사이클로알킬기, 또는 탄소수 1~13의 헤테로사이클로알킬옥시기를 나타낸다.

[0058] 할로제노기로서는, 할로젠 원자를 들 수 있고, 예를 들면, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 아이오딘 원자를 들 수 있다.

[0059] 탄소수 1~20의 알킬기는, 직쇄, 분기쇄 또는 환상쇄 중 어느 것이어도 된다. 이 알킬기의 탄소수는, 1~12인 것이 바람직하고, 1~6인 것이 보다 바람직하며, 1~4인 것이 더 바람직하다. 탄소수 1~20의 알킬기는, 구체적으로는, 메틸, 아이소뷰틸, tert-뷰틸이 바람직하다.

[0060] 탄소수 1~20의 알콕시기는, 직쇄, 분기쇄 또는 환상쇄 중 어느 것이어도 된다. 이 알콕시기의 탄소수는, 1~12인 것이 바람직하고, 1~6인 것이 보다 바람직하며, 1~4인 것이 더 바람직하다. 탄소수 1~20의 알콕시기는, 구체적으로는, 메톡시, tert-뷰톡시가 바람직하다.

[0061] 탄소수 2~21의 알콕시알콕시기는, -O-R^{A1}-O-R^{A2}로 나타나는 기를 의미하며, 여기에서 R^{A1}은 알킬렌기를 나타내고, R^{A2}는 알킬기를 나타낸다. R^{A1}로서 취할 수 있는 알킬렌기로서는, 탄소수 1~20의 알킬렌기를 들 수 있으며, 직쇄, 분기쇄 또는 환상쇄 중 어느 것이어도 되고, 직쇄가 바람직하다. 이 알킬렌기 R^{A1}의 탄소수는, 1~6인 것이 바람직하고, 1~4인 것이 보다 바람직하다. 알킬렌기 R^{A1}은, 구체적으로는, 에틸렌이 바람직하다. R^{A2}로서 취할 수 있는 알킬기로서는, 탄소수 1~20의 알킬기를 들 수 있으며, 직쇄, 분기쇄 또는 환상쇄 중 어느 것이어도 된다. 이 알킬기 R^{A2}의 탄소수는, 1~6인 것이 바람직하고, 1~4인 것이 보다 바람직하다. 알킬기 R^{A2}는, 구체적으로는, 에틸이 바람직하다. 알콕시알콕시기의 탄소수는, 알킬렌기 R^{A1} 및 알킬기 R^{A2}의 탄소수의 합계이며, 각 기의 탄소수에 의하여 결정되지만, 예를 들면, 2~12인 것이 바람직하고, 2~8인 것이 보다 바람직하다. 탄소수 2~21의 알콕시알콕시기는, 구체적으로는, 1-에톡시에톡시가 바람직하다.

[0062] 탄소수 2~21의 알콕시카보닐기는, -CO-O-R^{A3}으로 나타나는 기를 의미하고, 여기에서 R^{A3}은 알킬기를 나타낸다. R^{A3}으로서 취할 수 있는 알킬기는, R¹로서 취할 수 있는 상기 탄소수 1~20의 알킬기와 동일하다.

[0063] 탄소수 2~21의 알킬카보닐옥시기는, -O-CO-R^{A4}로 나타나는 기를 의미하고, 여기에서 R^{A4}는 알킬기를 나타낸다. R^{A4}로서 취할 수 있는 알킬기로서는, 탄소수 1~20의 알킬기를 들 수 있으며, 직쇄, 분기쇄 또는 환상쇄 중 어느 것이어도 된다. 이 알킬기 R^{A4}의 탄소수는, 1~6인 것이 바람직하고, 1~4인 것이 보다 바람직하다. 알킬기 R^{A4}는, 구체적으로는, 메틸이 바람직하다.

[0064] 탄소수 6~14의 아릴기로서는, 방향족 탄화 수소환의 환 구성 원자가 결합부가 되는 기이면 되고, 방향족 탄화 수소환으로 이루어지는 기, 방향족 탄화 수소환과 그 외의 환으로 이루어지는 기 등을 포함한다. 이 외의 환으로서, 예를 들면, 방향족 복소환, 비방향족환(불포화 지방족 탄화 수소환, 불포화 지방족 복소환을 포함한다.), 포화 지방족 탄화 수소환, 포화 지방족 복소환 등을 들 수 있다. 아릴기는, 단환 구조여도 되고 복환 구

조(축합환 구조, 가교환 구조, 스파이로환 구조 등)여도 된다. 아릴기의 탄소수는, 6~10인 것이 바람직하고, 6인 것이 보다 바람직하다.

- [0065] 탄소수 6~14의 아릴옥시기에 있어서의 아릴기는, 상기 탄소수 6~14의 아릴기와 동일하다.
- [0066] 탄소수 7~20의 아릴알킬기는, 치환기로서 아릴기를 갖는 알킬기를 의미한다. 여기에서 취할 수 있는 아릴기는, 상기 탄소수 6~14의 아릴기와 동일하다. 여기에서 취할 수 있는 알킬기(아릴기로 치환되기 전의 알킬기)는, 직쇄, 분기쇄 또는 환상쇄 중 어느 것이어도 되고, 직쇄가 바람직하다. 이 알킬기의 탄소수는, 1~6인 것이 바람직하고, 1~3인 것이 보다 바람직하다. 아릴알킬기의 탄소수는, 아릴기 및 알킬기의 탄소수의 합계이며, 각 기의 탄소수에 의하여 결정되지만, 예를 들면, 7~16인 것이 바람직하고, 7~9인 것이 보다 바람직하다.
- [0067] 탄소수 1~20의 알킬설폰산기는, $-S(=O)_2(OR)^S$ 로 나타나는 기를 의미하고, 여기에서 R^S 는 알킬기를 나타낸다. R^S 로서 취할 수 있는 알킬기는, R^1 로서 취할 수 있는 상기 탄소수 1~20의 알킬기와 동일하다.
- [0068] 치환기로서 탄소수 6~14의 아릴기를 갖는 포스포노기는, $-P(H)_{PX}(R^P)_{PY}$ 로 나타나는 기를 의미하고, 여기에서 R^P 는 아릴기를 나타낸다. R^P 로서 취할 수 있는 아릴기는 상기 탄소수 6~14의 아릴기와 동일하다. PX 는 0 또는 1이며, PY 는 1 또는 2이다. 단, PX 와 PY 의 합계는 2이다.
- [0069] 치환기로서 탄소수 1~20의 알킬기를 2개 갖는 아미노기는, N,N -다이알킬아미노기를 의미하고, 아미노기가 갖는 2개의 알킬기는 각각 R^1 로서 취할 수 있는 상기 탄소수 1~20의 알킬기와 동일하다. N,N -다이알킬아미노기가 갖는 2개의 알킬기는 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0070] 치환기로서 탄소수 1~20의 알킬기 혹은 탄소수 1~20의 알콕시기를 갖는 실릴기로서는, $-Si(H)_{SiX}(R^{Si})_{SiY}$ 로 나타나는 기를 의미하고, 여기에서 R^{Si} 는 알킬기 또는 알콕시기를 나타낸다. R^{Si} 로서 취할 수 있는 알킬기 및 알콕시기는, 각각, R^1 로서 취할 수 있는 상기 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 1~20의 알콕시기와 동일하다. SiX 는 0~2의 정수이며, SiY 는 1~3의 정수이다. 단, SiX 와 SiY 의 합계는 3이다. 실릴기가 2 이상의 치환기를 갖는 경우, 2 이상의 치환기는 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0071] 치환기로서 탄소수 1~20의 알킬기 혹은 탄소수 6~14의 아릴기를 3개 갖는 실릴에터기는, $-O-Si(R^{SiO})_3$ 로 나타나는 기를 의미하고, 여기에서 R^{SiO} 는, 아릴기 또는 알킬기를 나타낸다. R^{SiO} 로서 취할 수 있는 알킬기는, R^1 로서 취할 수 있는 상기 탄소수 1~20의 알킬기와 동일하고, R^{SiO} 로서 취할 수 있는 아릴기는, R^1 로서 취할 수 있는 상기 탄소수 6~14의 아릴기와 동일하다. 3개의 R^{SiO} 는 동일해도 되고 상이해도 되며, 2개 이상의 R^{SiO} 가 동일한 것이 바람직하다. $-O-Si(R^{SiO})_3$ 로 나타나는 기는, 구체적으로는, 트라이메틸실릴에터, 트라이아이소프로필실릴에터, tert-부틸다이메틸실릴에터, 다이-tert-부틸아이소부틸실릴에터, tert-부틸다이페닐실릴에터가 바람직하다.
- [0072] 탄소수 1~13의 헤테로아릴기로서는, 방향족 복소환의 환 구성 원자가 결합부가 되는 기이면 되고, 방향족 복소환으로 이루어지는 기, 방향족 복소환과 그 외의 환으로 이루어지는 기 등을 포함한다. 방향족 복소환이 환 구조 중에 갖는 헤테로 원자로서는, 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 질소 원자, 산소 원자, 황 원자, 규소 원자, 인 원자 등을 들 수 있다. 1개의 방향족 복소환은, 그 환 내에 1개 이상의 헤테로 원자를 갖고 있으며, 통상 1~4개, 바람직하게는 1~2개 갖고 있다. 방향족 복소환으로서 5~7원환인 것이 바람직하다. 상기의 다른 환으로서, 예를 들면, 방향족 탄화 수소환, 비방향족환(불포화 지방족 탄화 수소환, 불포화 지방족 복소환을 포함한다.), 포화 지방족 탄화 수소환, 포화 지방족 복소환 등을 들 수 있다. 헤테로아릴기는, 단환 구조여도 되고 복환 구조(축합환 구조, 가교환 구조, 스파이로환 구조 등)여도 된다. 헤테로아릴기의 탄소수는, 1~9인 것이 바람직하고, 3~6인 것이 보다 바람직하다.
- [0073] 탄소수 1~13의 헤테로아릴옥시기에 있어서의 헤테로아릴기는, 상기 탄소수 1~13의 헤테로아릴기와 동일하다.
- [0074] 탄소수 2~19의 헤테로아릴알킬기는, 치환기로서 헤테로아릴기를 갖는 알킬기를 의미한다. 여기에서 취할 수 있는 헤테로아릴기는, R^1 로서 취할 수 있는 상기 탄소수 1~13의 헤테로아릴기와 동일하다. 여기에서 취할 수 있는 알킬기(헤테로아릴기로 치환되기 전의 알킬기)는, R^1 로서 취할 수 있는 상기 탄소수 7~20의 아릴알킬기에 있어서

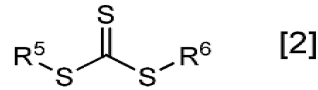
의 알킬기와 동일하다. 헤테로아릴알킬기의 탄소수는, 헤테로아릴기 및 알킬기의 탄소수의 합계이며, 각 기의 탄소수에 의하여 결정되지만, 예를 들면, 3~15인 것이 바람직하고, 4~9인 것이 보다 바람직하다.

- [0075] 탄소수 1~13의 헤테로사이클로알킬기는, 포화 지방족 복소환의 환 구성 원자가 결합부가 되는 기이면 되고, 포화 지방족 복소환으로 이루어지는 기, 포화 지방족 복소환과 그 외의 환으로 이루어지는 기 등을 포함한다. 포화 지방족 복소환이 환 구조 중에 갖는 헤테로 원자로서는, 특별히 제한되지 않고, 상기 탄소수 1~13의 헤테로아릴기에 있어서의 헤테로 원자와 동일하다. 1개의 포화 지방족 복소환은, 그 환 내에 1개 이상의 헤테로 원자를 갖고 있으며, 통상 1~4개, 바람직하게는 1~2개 갖고 있다. 포화 지방족 복소환으로서의 5~7원환인 것이 바람직하다. 상기의 다른 환으로서, 예를 들면, 방향족 탄화 수소환, 방향족 복소환, 불포화 지방족 탄화 수소환, 불포화 지방족 복소환, 포화 지방족 탄화 수소환 등을 들 수 있다. 헤테로사이클로알킬기는, 단환 구조여도 되고 복환 구조(축합환 구조, 가교환 구조, 스파이로환 구조 등)여도 된다. 헤테로사이클로알킬기의 탄소수는, 1~9인 것이 바람직하고, 3~6인 것이 보다 바람직하다. 헤테로사이클로알킬기로서는, 예를 들면, 테트라하이드로피란, 테트라하이드로피란 등의 환상 에터기를 들 수 있다.
- [0076] 탄소수 1~13의 헤테로사이클로알킬옥시기에 있어서의 헤테로사이클로알킬기는, 상기 탄소수 1~13의 헤테로사이클로알킬기와 동일하다.
- [0077] 또한, R^1 로서 취할 수 있는, 치환기를 갖는 상기 각 기(단, 아미노기를 제외한다)는, 각각, 적어도 하나의 치환기를 갖고 있으면 되고, 취할 수 있는 환의 치환기를 갖고 있어도 된다.
- [0078] 또, 카복시기, 설펜산기, 인산기, 포스폰산기, 보론산기 등은, 무기염 또는 유기염을 형성하고 있어도 된다.
- [0079] R^1 은, 상기 각 기 중에서도, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 1~20의 알콕시기, 탄소수 2~21의 알콕시알콕시기, 탄소수 2~21의 알킬카보닐옥시기가 바람직하다.
- [0080] 일반식 [1]에 있어서, R^1 이 치환하는 벤젠환의 위치는, 바이닐기가 결합하는 환 구성 탄소 원자(1위)에 대하여, 2위~4위 중 어느 것이어도 된다. 또, R^1 이 2 이상 존재하는 경우도, 결합 위치의 조합은 특별히 제한되지 않는다.
- [0081] 일반식 [1]에 있어서, n은, 0~5의 정수를 나타내며, 0~3의 정수가 바람직하고, 0~2가 보다 바람직하다.
- [0082] 일반식 [1]에 있어서, R^2 는, 수소 원자 또는 탄소수 1~6의 알킬기를 나타내고, 수소 원자가 바람직하다. R^2 로서 취할 수 있는 탄소수 1~6의 알킬기는, 직쇄, 분기쇄 또는 환상쇄 중 어느 것이어도 된다. 이 알킬기의 탄소수는, 1~3인 것이 바람직하고, 1인 것이 보다 바람직하다.
- [0083] 스타이렌 화합물로서는, 구체적으로는, 예를 들면, 스타이렌(무치환 스타이렌); α -메틸스타이렌; 하이드록시스타이렌 등의 하이드록시기 함유 스타이렌; 4-바이닐벤조산 등의 카복시기 함유 스타이렌; 스타이렌설펜산 나트륨 등의 설펜산기 함유 스타이렌; 4-바이닐페닐보론산 등의 보론산기 함유 스타이렌; 4-나이트로스타이렌 등의 나이트로기 함유 스타이렌; 3-클로로스타이렌, 4-클로로스타이렌, 3-브로모스타이렌, 4-브로모스타이렌, 4-플루오로스타이렌, 펜타플루오로스타이렌 등의 할로제노기 함유 스타이렌; 2-바이닐톨루엔, 3-바이닐톨루엔, 4-바이닐톨루엔, 4-아이소뷰틸스타이렌, 4-tert-뷰틸스타이렌, 4-아이소프로펜일톨루엔, 2,4-다이메틸스타이렌, 2,4,6-트라이메틸스타이렌 등의 알킬기 함유 스타이렌; 2-메톡시스타이렌, 3-메톡시스타이렌, 4-메톡시스타이렌, 2-tert-뷰톡시스타이렌, 3-tert-뷰톡시스타이렌, 4-tert-뷰톡시스타이렌 등의 알콕시기 함유 스타이렌; 4-(1-에톡시에톡시)스타이렌 등의 알콕시알콕시기 함유 스타이렌; 2-아세톡시스타이렌, 3-아세톡시스타이렌, 4-아세톡시스타이렌 등의 알킬카보닐옥시기 함유 스타이렌; 스타이렌설펜산 에틸 등의 알킬설펜산기 함유 스타이렌; 다이페닐포스피노스타이렌 등의 포스피노기 함유 스타이렌; N,N-다이메틸아미노스타이렌 등의 아미노기 함유 스타이렌; 트라이메톡시(4-바이닐페닐)실레인, 트라이메틸(4-바이닐페닐)실레인 등의 실릴기 함유 스타이렌; 트라이메틸(4-바이닐페녹시)실레인, 트라이아이소프로필(4-바이닐페녹시)실레인, tert-뷰틸다이메틸(4-바이닐페녹시)실레인, 다이-tert-뷰틸아이소뷰틸(4-바이닐페녹시)실레인, tert-뷰틸다이페닐(4-바이닐페녹시)실레인 등의 실릴에터기 함유 스타이렌; 2-(4-바이닐페녹시)테트라하이드로피란 등의 헤테로사이클로알킬옥시기 함유 스타이렌 등을 들 수 있다.
- [0084] 그중에서도, (무치환)스타이렌, 알킬기 함유 스타이렌, 알콕시기 함유 스타이렌, 알콕시알콕시기 함유 스타이렌, 알킬카보닐옥시기 함유 스타이렌이 바람직하고, 구체적으로는, 스타이렌, 4-바이닐톨루엔, 4-아이소뷰틸스타이렌, 4-tert-뷰틸스타이렌, 2,4-다이메틸스타이렌, 4-메톡시스타이렌, 4-tert-뷰톡시스타이렌, 4-

(1-에톡시에톡시)스타이렌, 4-아세톡시스타이렌이 바람직하다.

- [0085] (그 외의 중합성 화합물)
- [0086] 단량체가 상기 스타이렌 화합물과 함께 포함할 수 있는 그 외의 중합성 화합물은, 스타이렌 화합물과 공중합 가능한 화합물이면 되고, 통상, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 중합성 화합물을 들 수 있다. 이와 같은 중합성 화합물로서는, 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, RAFT 중합 반응에 통상 이용되는 중합성 화합물을, 특별히 제한되지 않으며, 이용할 수 있다.
- [0087] 이와 같은 중합성 화합물로서는, 예를 들면, (메트)아크릴 화합물, 카복실산 바이닐에스터 화합물, 공액 다이엔 화합물, 올레핀 화합물, 할로젠화 바이닐 화합물, 할로젠화 바이닐리텐 화합물 등을 들 수 있다.
- [0088] (메트)아크릴 화합물로서는, 아크릴 화합물 및 메타크릴 화합물을 포함하고, 예를 들면, (메트)아크릴산;
- [0089] 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 프로필(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, iso-부틸(메트)아크릴레이트, tert-부틸(메트)아크릴레이트, 펜틸(메트)아크릴레이트, 헥실(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 도데실(메트)아크릴레이트 등의 알킬(메트)아크릴레이트;
- [0090] 1-메틸사이클로펜틸(메트)아크릴레이트, 1-에틸사이클로펜틸(메트)아크릴레이트, 1-아이소프로필사이클로펜틸(메트)아크릴레이트, 1-프로필사이클로펜틸(메트)아크릴레이트, 1-메틸사이클로헥실(메트)아크릴레이트, 1-에틸사이클로헥실(메트)아크릴레이트, 1-아이소프로필사이클로헥실(메트)아크릴레이트, 1-프로필사이클로헥실(메트)아크릴레이트 등의 사이클로알킬(메트)아크릴레이트;
- [0091] γ -부티로락톤(메트)아크릴레이트 등의 환상 에스터기를 갖는 (메트)아크릴레이트;
- [0092] 3,4-에폭시사이클로헥실(메트)아크릴레이트, 글리시딜(메트)아크릴레이트, β -메틸글리시딜아크릴레이트, 옥세탄일(메트)아크릴레이트 등의 환상 에터기를 갖는 (메트)아크릴레이트;
- [0093] 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 하이드록시부틸(메트)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트 등의 하이드록시기를 갖는 (메트)아크릴산 에스터;
- [0094] 메톡시다이에틸렌글라이콜(메트)아크릴레이트, 에톡시다이에틸렌글라이콜(메트)아크릴레이트, 아이소옥틸옥시다이에틸렌글라이콜(메트)아크릴레이트, 페녹시트라이에틸렌글라이콜(메트)아크릴레이트, 메톡시트라이에틸렌글라이콜(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글라이콜(메트)아크릴레이트 등의 에틸렌글라이콜(메트)아크릴레이트;
- [0095] 등을 들 수 있다.
- [0096] 카복실산 바이닐에스터 화합물로서는, 예를 들면, 폼산 바이닐, 아세트산 바이닐, 프로피온산 바이닐, 피발산 바이닐 등의 탄소수 3~10의 카복실산 바이닐에스터 화합물을 들 수 있다.
- [0097] 본 발명의 제조 방법에 이용하는 단량체로서는, 용도나 특성 등에 따라, 스타이렌 화합물을 단독으로 이용하거나, 스타이렌 화합물과 그 외의 중합성 화합물의 혼합물을 이용한다. 단량체로서 스타이렌 화합물과 그 외의 중합성 화합물의 혼합물을 이용하는 경우, 단량체의 총 질량(총 함유량) 중의 스타이렌 화합물의 함유량은, 통상, 50질량% 이상 100질량% 미만의 범위 내에서 적절히 설정할 수 있다.
- [0098] <RAFT제>
- [0099] RAFT제로서는, RAFT 중합 반응에 통상 이용되는 RAFT제를, 특별히 제한되지 않고, 이용할 수 있다.
- [0100] 이와 같은 RAFT제로서는, 예를 들면, 싸이오카보닐싸이오(-C(=S)-S-)기를 포함하는 화합물 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 다이싸이오벤조에이트 화합물, 방향족 또는 지방족 복소환의 카보다이싸이오에이트 화합물, 트라이싸이오카보네이트 화합물, 다이싸이오카바메이트 화합물, 다이싸이오카보네이트 화합물, 잔테이트 화합물 등을 들 수 있다. 또, RAFT제 전구체로서 통상 이용되는 다이설파이드 구조를 갖는 화합물을 이용할 수도 있다. 이와 같은 다이설파이드 구조를 갖는 화합물로서는, 예를 들면, 비스(싸이오벤조일)다이설파이드, 비스(도데실설파닐싸이오카보닐)다이설파이드, N,N'-다이메틸-N,N'-다이(4-피리딘일)티우람다이설파이드 등을 들 수 있다.
- [0101] 본 발명의 제조 방법에 이용하는 RAFT제로서는, 중합 활성, 분자량 분포의 제어, 화합물의 경시 안정성 등의 점에서, 하기 일반식 [2] 또는 [3]으로 나타나는 화합물인 것이 바람직하다.

[0102] [화학식 5]



[0103]

[0104] 일반식 [2] 중, R⁵ 및 R⁶은, 각각 독립적으로, 치환기를 갖거나 또는 무치환의 탄소수 1~20의 알킬기를 나타내고, 이 치환기는, 하이드록시기, 카복시기, 사이아노기, 할로제노기, 탄소수 1~20의 알콕시기, 탄소수 2~21의 알콕시카보닐기, 탄소수 1~20의 알킬싸이오기, 치환기로서 탄소수 1~20의 알킬기를 갖는 아미노기, 탄소수 6~14의 아릴기, 탄소수 6~14의 아릴옥시기, 알콕시폴리아킬렌글라이콜카보닐기, 또는 N-석신이미딜옥시카보닐기를 나타낸다.

[0105] R⁵ 및 R⁶으로서 취할 수 있는 탄소수 1~20의 알킬기는, 무치환 알킬기 또는 치환 알킬기이며, 직쇄, 분기쇄 또는 환상쇄 중 어느 것이어도 되고, 직쇄 또는 분기쇄인 것이 바람직하다. R⁵ 및 R⁶으로서 취할 수 있는 알킬기는 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0106] R⁵ 및 R⁶으로서 취할 수 있는 알킬기의 탄소수는, 1~20의 범위 내에서 적절히 결정되며, 1~12인 것이 바람직하다.

[0107] R⁵ 및 R⁶으로서 취할 수 있는 알킬기가 가질 수 있는 치환기에 대하여 설명한다.

[0108] 할로제노기로서는, 할로젠 원자를 들 수 있고, 예를 들면, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 아이오딘 원자를 들 수 있다.

[0109] 탄소수 1~20의 알콕시기, 탄소수 2~21의 알콕시카보닐기, 탄소수 6~14의 아릴기, 탄소수 6~14의 아릴옥시기는, 상기 R¹로서 취할 수 있는 대응하는 각 기와 동일하다.

[0110] 치환기로서 탄소수 1~20의 알킬기를 갖는 아미노기로서는, 치환기로서 탄소수 1~20의 알킬기를 1개 또는 2개 갖고 있으면 되고, 예를 들면, N-알킬아미노기, N,N-다이알킬아미노기를 들 수 있다. 아미노기가 갖는 알킬기는, R¹로서 취할 수 있는 상기 탄소수 1~20의 알킬기와 동일하다.

[0111] 탄소수 1~20의 알킬싸이오기는, 직쇄, 분기쇄 혹은 환상쇄 중 어느 것이어도 된다. 이 알킬싸이오기의 탄소수는, 1~6인 것이 바람직하고, 1~4인 것이 보다 바람직하다.

[0112] 알콕시폴리아킬렌글라이콜카보닐기는, -CO-O-(R^{A5}-O)_x-R^{A6}으로 나타나는 기를 의미하며, 여기에서 R^{A5}는 알킬렌기를 나타내고, R^{A6}은 알킬기를 나타낸다. R^{A5}로서 취할 수 있는 알킬렌기로서는, 탄소수 1~20의 알킬렌기를 들 수 있으며, 직쇄, 분기쇄 또는 환상쇄 중 어느 것이어도 된다. 이 알킬렌기 R^{A5}의 탄소수는, 1~6인 것이 바람직하고, 1~4인 것이 보다 바람직하다. x개의 알킬렌기는 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. R^{A6}으로서 취할 수 있는 알킬기로서는, 탄소수 1~20의 알킬기를 들 수 있으며, 직쇄, 분기쇄 또는 환상쇄 중 어느 것이어도 된다. 이 알킬기 R^{A6}의 탄소수는, 1~6인 것이 바람직하고, 1~4인 것이 보다 바람직하다. 알콕시폴리아킬렌글라이콜 카보닐기의 탄소수는, 카보닐기, x개의 알킬렌기 R^{A4} 및 알킬기 R^{A6}의 탄소수의 합계이며, 각 기의 탄소수 및 x에 의하여 결정된다. x는 1~500의 정수이며, 30~250의 정수인 것이 바람직하다.

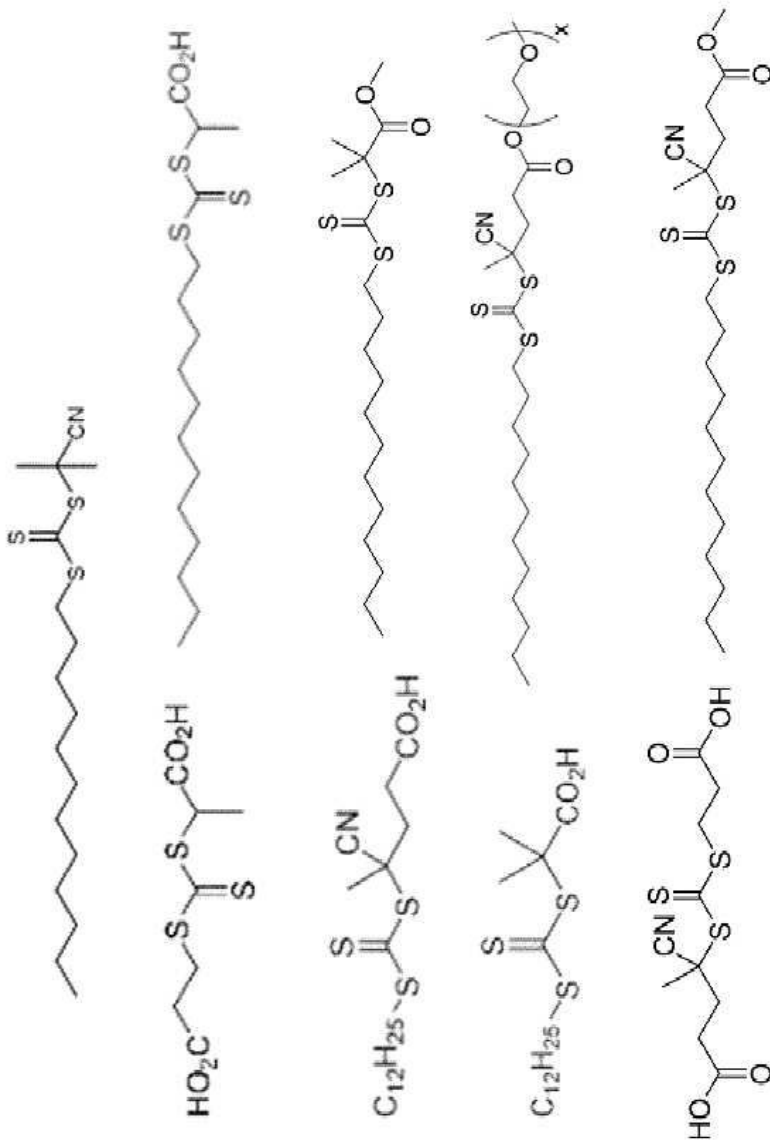
[0113] R⁵ 및 R⁶으로서 취할 수 있는 알킬기가 가질 수 있는 치환기는, 상술한 것 중에서도, 카복시기, 사이아노기, 알콕시카보닐기, 아릴기, 알콕시폴리아킬렌글라이콜카보닐기, N-석신이미딜옥시카보닐기가 바람직하고, 카복시기, 사이아노기, 아릴기가 보다 바람직하다. R⁵ 및 R⁶으로서 취할 수 있는 알킬기가 치환기를 갖는 경우, 치환기의 수는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면 1~4개로 할 수 있으며, 1개 또는 2개인 것이 바람직하다. 1개의 알킬기가 2개 이상의 치환기를 갖는 경우, 치환기의 조합은, 특별히 제한되지 않고 적절히 조합할 수 있으며, 예를 들면, 상기 바람직한 치환기끼리의 조합이 바람직하다.

[0114] R⁵ 및 R⁶으로서 취할 수 있는 알킬기가 가질 수 있는 치환기는, 치환기를 더 갖고 있어도 된다. 이와 같은 치환

기로서는, 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 후술하는 치환기 Z로부터 선택되는 기를 들 수 있으며, 구체적으로는, 치환기로서 알킬기를 갖거나 또는 무치환의 아미드기, 알콕시카보닐기, 알켈일옥시카보닐기 등을 들 수 있다. 아미드기가 갖는 알킬기는, 상기 R¹로서 취할 수 있는 탄소수 1~20의 알킬기와 동일하다. 알콕시카보닐기는, 상기 R¹로서 취할 수 있는 탄소수 2~21의 알콕시카보닐기와 동일하다. 또한, 더 갖고 있어도 되는 치환기는, 하이드록시기, 메틸카보닐옥시기 등의 치환기를 갖고 있어도 된다.

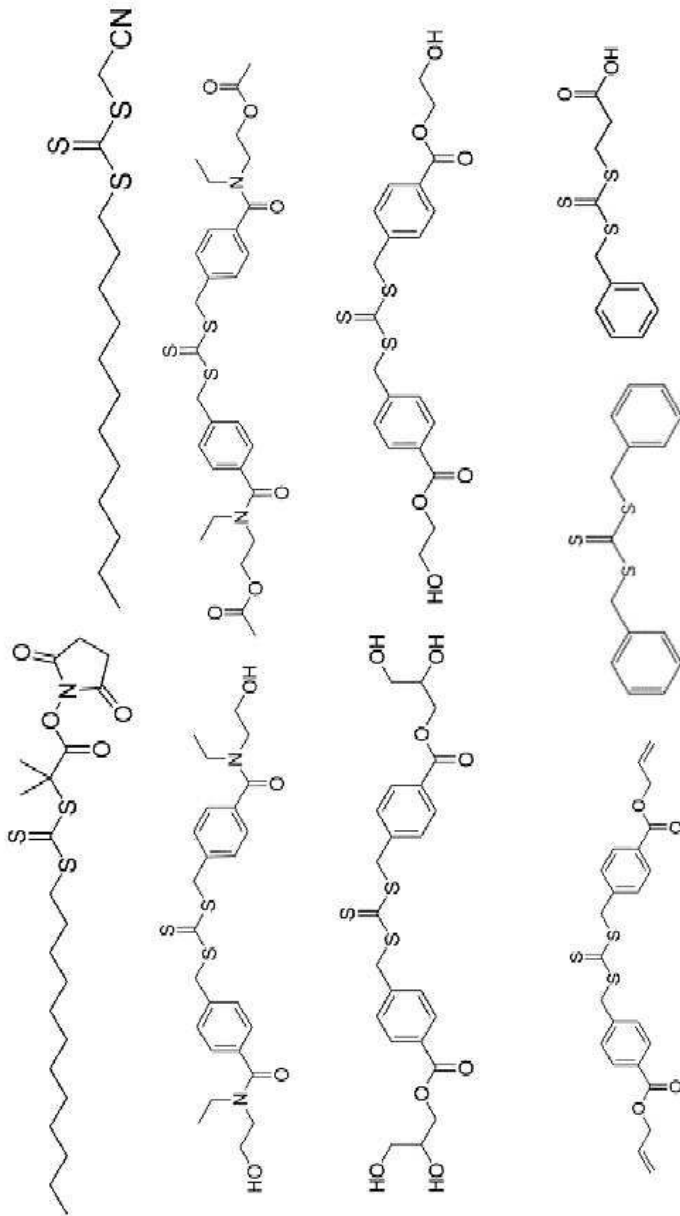
[0115] 상기 일반식 [2]로 나타나는 화합물은, 트라이싸이오카보네이트(트라이싸이오탄산) 화합물이며, 그 구체예를 실시예 및 이하에 나타내지만, 본 발명은, 이들에 한정되는 것은 아니다. 하기 구체예에 있어서, C₁₂H₂₅는 직쇄 도데실기를 나타내고, x는 상기 알콕시폴리아킬렌글라이콜카보닐기에 있어서 예시한 x와 동일하다.

[0116] [화학식 6]



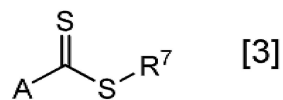
[0117]

[0118] [화학식 7]



[0119]

[0120] [화학식 8]



[0121]

[0122] 일반식 [3] 중, R^7 은, 치환기를 갖거나 또는 무치환의 탄소수 1~20의 알킬기를 나타내며, 이 치환기는, 하이드록시기, 카복시기, 사이아노기, 할로제노기, 탄소수 1~20의 알콕시기, 탄소수 2~21의 알콕시카보닐기, 탄소수 1~20의 알킬싸이오기, 치환기로서 탄소수 1~20의 알킬기를 갖는 아미노기, 탄소수 6~14의 아릴기, 탄소수 6~14의 아릴옥시기, 또는 N-석신이미딜옥시카보닐기를 나타내고, A는, 치환기로서 탄소수 1~20의 알킬기 및 5~7원의 환상 구조로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 갖거나, 혹은 무치환의 아미노기, 또는 치환기로서, 할로제노기, 사이아노기, 탄소수 1~20의 알킬기 및 탄소수 1~20의 알콕시기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 갖거나, 혹은 무치환의 5~7원의 환상 구조를 나타낸다.

[0123] R^7 로서 취할 수 있는 탄소수 1~20의 알킬기는, 무치환 알킬기 또는 치환 알킬기이며, 직쇄, 분기쇄 또는 환상쇄

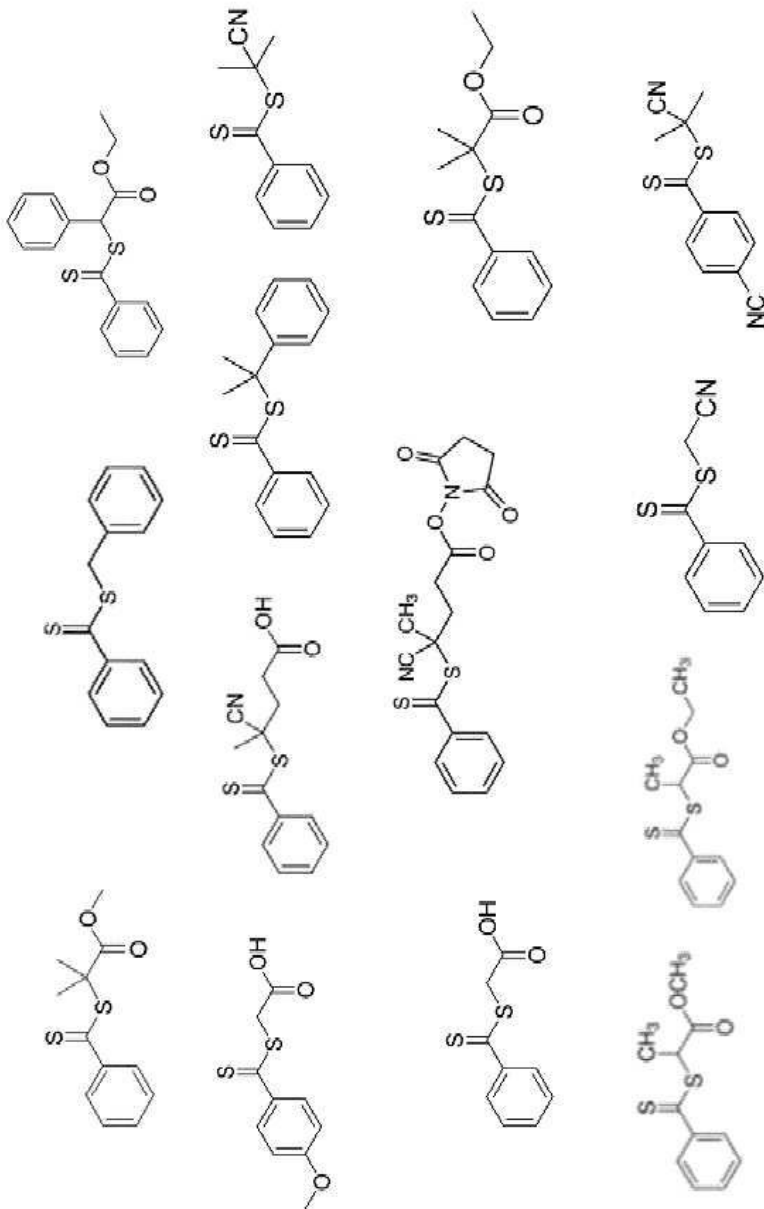
중 어느 것이어도 되고, 직쇄 또는 분기쇄인 것이 바람직하다.

- [0124] R^7 로서 취할 수 있는 알킬기의 탄소수는, 1~20의 범위 내에서 적절히 결정되며, 1~12인 것이 바람직하고, 1~6인 것이 보다 바람직하며, 1~4인 것이 더 바람직하다.
- [0125] R^7 로서 취할 수 있는 알킬기가 가질 수 있는 각 치환기는, 각각, 상기 R^5 및 R^6 으로서 취할 수 있는 알킬기가 가질 수 있는 치환기 중 대응하는 각 기와 동일하다.
- [0126] R^7 로서 취할 수 있는 알킬기가 가질 수 있는 치환기는, 상술한 것 중에서도, 카복시기, 사이아노기, 알콕시카보닐기, 아틸기, N-석신이미딜옥시카보닐기가 바람직하고, 사이아노기, 알콕시카보닐기, 아틸기가 보다 바람직하다. R^7 로서 취할 수 있는 알킬기가 치환기를 갖는 경우, 치환기의 수는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면 1~4개로 할 수 있으며, 1개 또는 2개인 것이 바람직하다. 1개의 알킬기가 2개 이상의 치환기를 갖는 경우, 치환기의 조합은, 특별히 제한되지 않고 적절히 조합할 수 있으며, 예를 들면, 상기 바람직한 치환기끼리의 조합이 바람직하다.
- [0127] R^7 로서 취할 수 있는 알킬기는, 무치환 알킬기여도 되지만, 치환 알킬기인 것이 바람직하다.
- [0128] R^7 로서 취할 수 있는 알킬기가 가질 수 있는 치환기는, 치환기를 더 갖고 있어도 된다. 이와 같은 치환기로서는, 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 후술하는 치환기 Z로부터 선택되는 기를 들 수 있다.
- [0129] 상기 일반식 [3]에 있어서, A로서 취할 수 있는 아미노기는, 무치환 아미노기, 또는, 치환기로서 탄소수 1~20의 알킬기 혹은 5~7원의 환상 구조를 갖는 치환 아미노기이다.
- [0130] A로서 취할 수 있는 아미노기가 가질 수 있는 치환기로서의 알킬기는, 상기 R^1 로서 취할 수 있는 탄소수 1~20의 알킬기와 동일하다. A로서 취할 수 있는 아미노기가 가질 수 있는 치환기로서의 5~7원의 환상 구조는, A로서 취할 수 있는 후술하는 5~7원의 환상 구조와 동일하다. 치환 아미노기는, 치환기를 적어도 1개 갖고 있으면 되지만, 2개 갖고 있는 것이 바람직하다. 2개의 치환기는, 2개 모두 알킬기여도 되고 환상 구조여도 되며, 1개가 알킬기이고 1개가 환상 구조여도 된다.
- [0131] 또, A로서 취할 수 있는 5~7원의 환상 구조(환기)는, 무치환의 환상 구조, 또는, 치환기로서, 할로제노기, 사이아노기, 탄소수 1~20의 알킬기 혹은 탄소수 1~20의 알콕시기를 갖는 환상 구조이다.
- [0132] 상기 환상 구조는, 5~7원의 환상 구조를 갖고 있으면 특별히 제한되지 않으며, 방향족환기여도 되고 비방향족환기여도 된다. 이 환상 구조는, 5원 또는 6원의 환 구조가 바람직하고, 통상 단환 구조이다. 또, 상기 환상 구조는, 탄화 수소환기여도 되고 복소환기여도 된다. 상기 환상 구조가 복소환기인 경우, 복소환기가 환 구조 중에 갖는 헤테로 원자로서는, 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 질소 원자, 산소 원자, 황 원자, 규소 원자, 인 원자 등을 들 수 있다. 1개의 복소환은, 그 환 중에 1개 이상의 헤테로 원자를 갖고 있으며, 통상, 1~3개 갖고 있다.
- [0133] 상기 환상 구조로서는, 예를 들면, 방향족 탄화 수소환기, 방향족 복소환기 등의 방향족환기, 포화 지방족 탄화 수소환기, 포화 지방족 복소환기, 불포화 지방족 탄화 수소환기, 불포화 지방족 복소환기 등의 비방향족환기를 들 수 있다.
- [0134] 상기 방향족 탄화 수소환기 및 방향족 복소환기로서는, 각각, 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 상기 R^1 로서 취할 수 있는 탄소수 6~14의 아틸기 또는 탄소수 6~14의 헤테로아틸기와 동일한 것이 바람직하다. 상기 방향족 탄화 수소환기로서는, 벤젠환기가 바람직하다. 상기 방향족 복소환기로서는, 환 구성 원자로서 질소 원자를 포함하는 함질소 복소환이 바람직하고, 피롤환기, 피라졸환기, 피리딘환기가 보다 바람직하다.
- [0135] 상기 포화 지방족 탄화 수소환기로서는, 특별히 제한되지 않고, 후술하는 치환기 Z에 있어서의 사이클로알킬기를 들 수 있다. 상기 불포화 지방족 탄화 수소환기로서는, 예를 들면, 포화 지방족 탄화 수소환기의 인접하는 2개의 환 구성 탄소 원자로부터 수소 원자를 1개 혹은 2개씩 제거하여 이중 결합 혹은 삼중 결합으로 변환한 환기를 들 수 있다.
- [0136] 상기 포화 지방족 복소환기로서는, 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 후술하는 치환기 Z에 있어서의 헤테로환기 중의 지방족 헤테로환기를 들 수 있다. 상기 불포화 지방족 복소환기로서는, 예를 들면, 포화 지방족 복소환

기의 인접하는 2개의 환 구성 탄소 원자로부터 수소 원자를 1개씩 제거하여 이중 결합으로 변환한 환기를 들 수 있다.

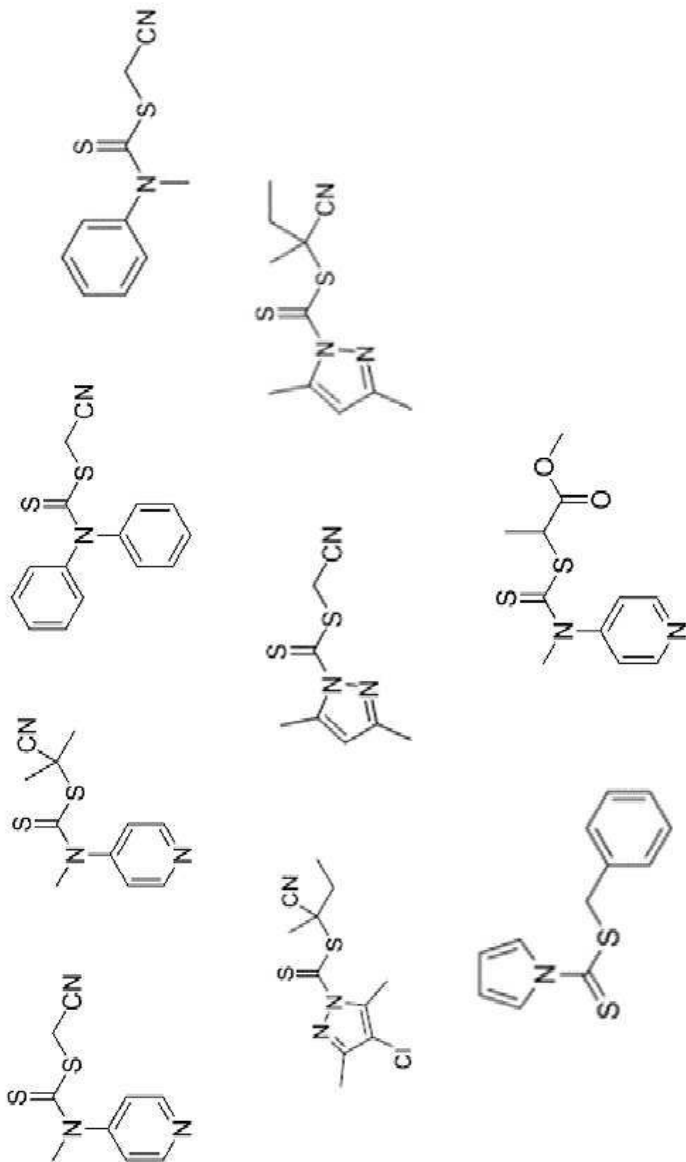
- [0137] 상기 환상 구조로서는, 방향족 탄화 수소환기 또는 방향족 복소환기가 바람직하고, 벤젠환기, 피롤환기, 피라졸 환기, 피리딘환기가 보다 바람직하다.
- [0138] 상기 환상 구조가 가질 수 있는 각 치환기는, 각각, 상기 R¹로서 취할 수 있는 대응하는 각 기와 동일한 것이 바람직하다.
- [0139] 상기 환상 구조가 갖는 치환기는, 상술한 것 중에서도, 사이아노기, 할로제노기, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 1~20의 알콕시기가 바람직하다. 상기 환상 구조가 치환기를 갖는 경우, 치환기의 수는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면 5원의 환 구조이면 1~4개, 6원의 환 구조이면 1~5개로 할 수 있으며, 모두 1~3개인 것이 바람직하다. 1개의 상기 환상 구조가 2개 이상의 치환기를 갖는 경우, 치환기의 조합은, 특별히 제한되지 않고 적절히 조합 할 수 있으며, 예를 들면, 상기 바람직한 치환기끼리의 조합이 바람직하다.
- [0140] 상기 일반식 [3]으로 나타나는 화합물에 있어서, A와 R⁷의 조합은, 특별히 제한되지 않고 적절히 조합할 수 있으며, 예를 들면, 상기 바람직한 것끼리의 조합이 바람직하다.
- [0141] 상기 일반식 [3]으로 나타나는 화합물로서는, 다이사이오카보네이트 화합물, 다이사이오카바메이트 화합물 등을 포함하고, 그 구체예로서, 메틸-2-페닐-2-(페닐카보노싸이오일싸이오)아세테이트, 또한 실시예 및 이하에 나타 내는 화합물을 들 수 있지만, 본 발명은, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0142] [화학식 9]



[0143]

[0144] [화학식 10]



[0145]

[0146] -치환기 Z-

[0147]

알킬기(바람직하게는 탄소수 1~20의 알킬기, 예를 들면 메틸, 에틸, 아이소프로필, tert-부틸, 펜틸, 헵틸, 1-에틸헵틸, 벤질, 2-에톡시에틸, 1-카복시메틸 등), 알켄일기(바람직하게는 탄소수 2~20의 알켄일기, 예를 들면, 바이닐, 알릴, 올레일 등), 알카인일기(바람직하게는 탄소수 2~20의 알카인일기, 예를 들면, 에타인일, 부타다이인일, 페닐에타인일 등), 사이클로알킬기(바람직하게는 탄소수 3~20의 사이클로알킬기, 예를 들면, 사이클로프로필, 사이클로헵틸, 사이클로헥실, 4-메틸사이클로헥실 등, 본 명세서에 있어서 알킬기라고 할 때에는 통상 사이클로알킬기를 포함하는 의미이지만, 여기에서는 별도로 기재한다.), 아릴기(바람직하게는 탄소수 6~26의 아릴기, 예를 들면, 페닐, 1-나프틸, 4-메톡시페닐, 2-클로로페닐, 3-메틸페닐 등), 헤테로환기(바람직하게는 탄소수 2~20의 헤테로환기이며, 보다 바람직하게는, 적어도 하나의 산소 원자, 황 원자, 질소 원자를 환 구성 원자로서 갖는 5 또는 6원환의 헤테로환기이다. 헤테로환기에는 방향족 헤테로환기 및 지방족 헤테로환기를 포함한다. 예를 들면, 테트라하이드로피란환기, 테트라하이드로퓨란환기, 2-피리딜, 4-피리딜, 2-이미다졸일, 2-벤즈이미다졸일, 2-싸이아졸일, 2-옥사졸일, 피롤리돈기 등), 알콕시기(바람직하게는 탄소수 1~20의 알콕시기, 예를 들면, 메톡시, 에톡시, 아이소프로필옥시, 벤질옥시 등), 아릴옥시기(바람직하게는 탄소수 6~26의 아릴옥시기, 예를 들면, 페녹시, 1-나프틸옥시, 3-메틸페녹시, 4-메톡시페녹시 등), 헤테로환 옥시기(상기 헤테로환기에 -O-기가 결합된 기), 알콕시카보닐기(바람직하게는 탄소수 2~20의 알콕시카보닐기, 예를 들면, 에톡시카보닐,

2-에틸헥실옥시카보닐, 도데실옥시카보닐 등), 아릴옥시카보닐기(바람직하게는 탄소수 6~26의 아릴옥시카보닐기, 예를 들면, 페녹시카보닐, 1-나프틸옥시카보닐, 3-메틸페녹시카보닐, 4-메톡시페녹시카보닐 등), 헤테로환 옥시카보닐기(상기 헤테로환기에 -O-CO-기가 결합된 기), 치환 아미노기(바람직하게는 탄소수 1~20의 알킬아미노기, 탄소수 6~26의 아릴아미노기를 포함하고, 예를 들면, N,N-다이메틸아미노, N,N-다이에틸아미노, N-에틸아미노, 아닐리노 등), 설페모일기(-SO₂NH₂), 치환 설페모일기(바람직하게는 탄소수 1~20의 설페모일기, 예를 들면, N,N-다이메틸설페모일, N-페닐설페모일 등), 아실기(알킬카보닐기, 알켄일카보닐기, 알카인일카보닐기, 아릴카보닐기, 헤테로환 카보닐기를 포함하고, 바람직하게는 탄소수 1~20의 아실기, 예를 들면, 아세틸, 프로피온일, 뷰티릴, 옥탄오일, 헥사데칸오일, 아크릴로일, 메타크릴로일, 크로토노일, 벤조일, 나프토일, 니코티오일 등), 아실옥시기(알킬카보닐옥시기, 알켄일카보닐옥시기, 알카인일카보닐옥시기, 아릴카보닐옥시기, 헤테로환 카보닐옥시기를 포함하고, 바람직하게는 탄소수 1~20의 아실옥시기, 예를 들면, 아세틸옥시, 프로피온일옥시, 뷰티릴옥시, 옥탄오일옥시, 헥사데칸오일옥시, 아크릴로일옥시, 메타크릴로일옥시, 크로토노일옥시, 니코티오일옥시 등), 아릴로일옥시기(바람직하게는 탄소수 7~23의 아릴로일옥시기, 예를 들면, 벤조일옥시, 나프토일옥시 등), 카바모일기(바람직하게는 탄소수 1~20의 카바모일기, 예를 들면, N,N-다이메틸카바모일, N-페닐카바모일 등), 아실아미노기(바람직하게는 탄소수 1~20의 아실아미노기, 예를 들면, 아세틸아미노, 벤조일아미노 등), 알킬싸이오기(바람직하게는 탄소수 1~20의 알킬싸이오기, 예를 들면, 메틸싸이오, 에틸싸이오, 아이소프로필싸이오, 벤질싸이오 등), 아릴싸이오기(바람직하게는 탄소수 6~26의 아릴싸이오기, 예를 들면, 페닐싸이오, 1-나프틸싸이오, 3-메틸페닐싸이오, 4-메톡시페닐싸이오 등), 헤테로환 싸이오기(상기 헤테로환기에 -S-기가 결합된 기), 알킬설페닐기(바람직하게는 탄소수 1~20의 알킬설페닐기, 예를 들면, 메틸설페닐, 에틸설페닐 등), 아릴설페닐기(바람직하게는 탄소수 6~22의 아릴설페닐기, 예를 들면, 벤젠설페닐 등), 알킬실릴기(바람직하게는 탄소수 1~20의 알킬실릴기, 예를 들면, 모노메틸실릴, 다이메틸실릴, 트라이메틸실릴, 트라이에틸실릴 등), 아릴실릴기(바람직하게는 탄소수 6~42의 아릴실릴기, 예를 들면, 트라이페닐실릴 등), 알콕시실릴기(바람직하게는 탄소수 1~20의 알콕시실릴기, 예를 들면, 모노메톡시실릴, 다이메톡시실릴, 트라이메톡시실릴, 트라이에톡시실릴 등), 아릴옥시실릴기(바람직하게는 탄소수 6~42의 아릴옥시실릴기, 예를 들면, 트라이페닐옥시실릴 등), 아인산기(-OP(=O)(-OH)), 치환 아인산기(바람직하게는 탄소수가 1~20인 아인산기, 예를 들면, -OP(=O)(-OH)(R^P)), 포스포틸기(-OPH₂(=O)), 치환 포스포틸기(바람직하게는 탄소수 1~20의 인산기, 예를 들면, -OP(=O)(R^P)₂), 포스포닐기(바람직하게는 탄소수 1~20의 포스포닐기, 예를 들면, -P(=O)(R^P)₂), 포스핀일기(-P(=O)H₂), 치환 포스핀일기(바람직하게는 탄소수 1~20의 포스핀일기, 예를 들면, -P(=O)(R^P)₂), 포스포산기(-P(=O)(OH)₂), 치환 포스포산기(바람직하게는 탄소수 1~20의 포스포산기, 예를 들면, -P(=O)(OR^P)₂), 설페기(설페산기), 카복시기, 하이드록시기, 설페닐기, 사이아노기, 할로젠 원자(예를 들면 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 아이오딘 원자 등)를 들 수 있다. R^P는 치환기(바람직하게는 치환기 Z로부터 선택되는 기)이다.

- [0148] 또, 이들 치환기 Z로 든 각 기는, 상기 치환기 Z가 더 치환되어 있어도 된다.
- [0149] RAFT제는, 공지의 방법에 준하여 적절히 합성해도 되고, 시판품을 이용할 수도 있다. 합성 방법으로서, 예를 들면, 상기 특허문헌 2 및 4에 기재된 방법, 후술하는 실시예에서 든 문헌 등에 기재된 방법을 들 수 있다.
- [0150] 본 발명의 제조 방법에 있어서, RAFT제는, 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0151] RAFT제의 사용량은, 특별히 제한되지 않고, 목표로 하는 스타이렌 중합체의 분자량 등에 따라 적절히 설정할 수 있다. 그 일례를 들면, 예를 들면, 하기 식에 근거하여 RAFT제의 사용량을 설정할 수 있다.
- [0152] 목표로 하는 스타이렌 중합체의 분자량={스타이렌 화합물을 포함하는 단량체의 사용량(mol)/RAFT제의 사용량(mol)}×스타이렌 화합물을 포함하는 단량체의 분자량+RAFT제의 분자량
- [0153] <아조 중합 개시제>
- [0154] 아조 중합 개시제는, 단량체 등의 수소 추출이 일어나기 어렵다고 생각되며, 퍼옥사이드 중합 개시제에 비하여 안전하게 중합 반응을 행할 수 있어, 본 발명의 제조 방법에 있어서의 분자량 분포의 제어에 공헌한다. 본 발명의 제조 방법에 있어서는, 아조 중합 개시제 중에서도, 10시간 반감기 온도가 90℃ 이상인 아조 중합 개시제를 선택하여 RAFT제와 병용하여 110℃ 이상에서 중합 반응을 행한다. 이로써, 단시간이더라도 높은 전환율로 안전하게 단량체의 중합 반응을 진행시킬 수 있고, 또한 좁은 분자량 분포의 스타이렌 중합체를 제조할 수 있다.

- [0155] 10시간 반감기 온도는, 예를 들면 일본 특허공보 제6657883호의 단락 0031에 나타내는 방법에 준하여 측정된다.
- [0156] 10시간 반감기 온도가 90℃ 이상인 아조 중합 개시제로서는, 예를 들면, 2,2'-아조비스(n-부틸-2-메틸프로피온아마이드)(10시간 반감기 온도: 110℃), 2,2'-아조비스(2,4,4-트라이메틸펜테인)(10시간 반감기 온도: 110℃) 등을 들 수 있다.
- [0157] 아조 중합 개시제는, 적절히 합성해도 되고, 시판품을 이용할 수도 있다. 시판품으로서, 예를 들면, 후지필름 와코 준야쿠사제의 아조 중합 개시제를 들 수 있다.
- [0158] 본 발명의 제조 방법에 있어서, 아조 중합 개시제는, 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0159] 아조 중합 개시제의 사용량은, 특별히 제한되지 않고, 목표로 하는 스타이렌 중합체의 분자량 등에 따라 적절히 설정할 수 있다. 또, 아조 중합 개시제의 사용량과 RAFT제의 사용량의 몰비[아조 중합 개시제:RAFT제]도 특별히 제한되지 않으며, 그 일례를 들면, 예를 들면, 분산도 저감 등의 점에서, 1:1~1:100인 것이 바람직하고, 1:2~1:75인 것이 보다 바람직하다.
- [0160] <중합 금지제>
- [0161] 본 발명의 제조 방법은, RAFT제 및 아조 중합 개시제에 더하여 중합 금지제의 공존하에서, 행할 수도 있다. 중합 금지제로서는, 하이드로퀴논 화합물, 벤조퀴논 화합물 등을 들 수 있으며, 구체적으로는, 4-tert-부틸카테콜, 하이드로퀴논, 하이드로퀴논모노메틸에터, tert-부틸하이드로퀴논, 다이부틸하이드록시톨루엔 등의 하이드로퀴논 화합물, 벤조퀴논 등의 벤조퀴논 화합물을 들 수 있다.
- [0162] 본 발명의 제조 방법에 있어서, 중합 금지제는, 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0163] 중합 금지제의 사용량은, 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 단량체 1g에 대하여, 10~3000ppm으로 할 수 있으며, 10~1000ppm인 것이 보다 바람직하고, 20~200ppm인 것이 보다 바람직하다.
- [0164] <유기 용매>
- [0165] 본 발명의 제조 방법은, 후술하는 바와 같이, 무용매 조건에서 행할 수도 있고, 유기 용매 중에서 행할 수도 있다.
- [0166] 유기 용매로서는, 통상 이 분야에서 이용되는 것이면 특별히 한정되지 않고 이용할 수 있다. 예를 들면, 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트, 프로필렌글라이콜모노메틸에터, 락트산 에틸, 톨루엔, 자일렌, 아니솔, 뷰탄올, 메틸아이스부틸케톤, 아세트산 부틸, 사이클로헥산온, 다이메틸폼아마이드, 다이메틸아세트아마이드, N-메틸피롤리돈, 다이메틸설폭사이드 등을 들 수 있다. 그중에서도, 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트, 프로필렌글라이콜모노메틸에터, 락트산 에틸이 바람직하다.
- [0167] 본 발명의 제조 방법에 있어서, 유기 용매는, 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0168] 유기 용매의 사용량은, 유기 용매에 용해되는 단량체 등의 종류 및 사용량에 의하여 용액의 점도 등이 변동하기 때문에 일의적으로 결정할 수 없지만, 그 일례를 들면, 예를 들면, 단량체, RAFT제, 아조 중합 개시제 등의 고형분 함유량이, 10~80질량%가 되는 양으로 할 수 있으며, 25~70질량%가 되는 양이 바람직하다.
- [0169] <그 외의 성분>
- [0170] 본 발명의 제조 방법에 있어서, 단량체, RAFT제 및 아조 중합 개시제에 더하여, 그 외의 성분을 함유하고 있어도 된다. 그 외의 성분으로서, 특별히 제한되지 않고, 중합체의 제조에 통상 이용하는 성분, 스타이렌 중합체의 용도에 따라 이용하는 성분 등을 들 수 있으며, 구체적으로는, 증감제 등을 들 수 있다. 그 외의 성분의 사용량은, 특별히 제한되지 않고, 적절히 설정되며, 예를 들면 상기 고형분 함유량 중, 0~5질량부로 할 수 있다.
- [0171] 본 발명의 제조 방법에 있어서, 중합 개시제로서, 퍼옥사이드 중합 개시제를 사용하지 않는 것이, 수소 추출 등에 기인하는 스타이렌 중합체의 특성 저하를 억제할 수 있고, 또 안전성을 확보할 수 있는 점에서, 바람직하다. 본 발명에 있어서, 퍼옥사이드 중합 개시제를 사용하지 않는다는 것은, 퍼옥사이드 중합 개시제의 사용량이 0질량%인 양태에 더하여, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 정도, 예를 들면 고형분 함유량 중 1질량% 미만에서 퍼옥사이드 중합 개시제를 이용하는 양태를 포함한다.

- [0172] <스타이렌 중합체의 제조 방법>
- [0173] 다음으로, 본 발명의 제조 방법에 대하여 구체적으로 설명한다.
- [0174] (중합 반응 공정)
- [0175] 본 발명의 제조 방법에 있어서는, 스타이렌 화합물을 포함하는 단량체를, RAFT제 및 10시간 반감기 온도가 90℃ 이상인 아조 중합 개시제의 존재하, 110℃ 이상에서 중합 반응시킨다.
- [0176] 이 중합 반응 시에, 단량체, RAFT제 및 아조 중합 개시제의 사용량은, 상술한 바와 같다. 이 중합 반응은, 상기 유기 용매 중에서 행할 수도 있고, 무용매 조건하에서 행할 수도 있다. 본 발명에 있어서, 무용매 조건이란, 중합 반응에 용매를 적극적으로 이용하지 않는 조건을 의미하고, 불가피적으로 혼재하는 용매까지 무함유로 한다는 것을 의미하는 것은 아니다. 구체적으로는, 무용매 조건이란, 용매의 사용량이 0질량%인 양태에 더하여, 1질량% 미만인 양태를 포함한다.
- [0177] 이 중합 반응은, 무교반이어도 되고, 일반적인 반응 장치를 이용하여 교반을 행해도 된다.
- [0178] 또, 이 중합 반응은, 배치(batch) 반응(일괄 투입, 모노머·개시제 적하)이어도 되고, 플로우 반응(연속 반응)이어도 된다. 안전성의 관점에서, 적하 중합이 바람직하다.
- [0179] 반응 온도(중합 온도)는, 110℃ 이상이면 되고, 112℃ 이상인 것이 바람직하며, 115℃ 이상인 것이 보다 바람직하다. 상한 온도는, 이용하는 단량체의 상압(1기압)에서의 비점 이하이면 특별히 제한되지 않고, 단량체의 휘발에 의한 전화율의 저하, 안전성 등을 고려하여, 적절히 설정할 수 있다. 상한 온도의 일례를 들면, 예를 들면, 160℃ 미만으로 할 수 있고, 140℃ 미만인 것이 바람직하다.
- [0180] 반응 시간은, 반응 스케일, 반응 온도 등의 변경에 의하여 일의적으로 결정할 수 없지만, 예를 들면, 10~24시간으로 할 수 있다. 본 발명의 제조 방법은, 단시간이더라도 높은 전화율을 나타내기 때문에, 반응 시간을 짧게 설정할 수 있고, 예를 들면, 5~12시간으로 할 수도 있다.
- [0181] 중합 반응을 행하는 환경으로서, 특별히 제한되지 않고, 통상, 불활성 가스 환경하인 것이 바람직하다. 또, 중합 반응을 행할 때, 원료 혼합물을 탈기(탈산소화)하는 것이 바람직하다. 이들 조작에 의하여, 중합 반응을 보다 신속하고 또한 균일하게 진행시킬 수 있어, 더 좁은 분자량 분포를 실현할 수 있다. 원료 혼합물을 탈기하는 방법으로서, 특별히 한정되지 않고 공지된 방법을 적용할 수 있으며, 예를 들면, 반응 용기 내의 원료 혼합물 중에 불활성 가스를 버블링하는 방법을 들 수 있다. 불활성 가스 환경하에서 중합 반응을 행하는 경우, 중합 반응 환경(통상 반응 용기 내)을 불활성 가스로 치환할 수 있는 방법이면 특별히 제한되지 않고 적용할 수 있다. 예를 들면, 반응 용기 내에 불활성 가스를 충전하는 방법, 반응 용기 내에 불활성 가스를 유통시키는 방법을 들 수 있다. 이용하는 불활성 가스로서는, 통상 이용되는 각종 가스를 들 수 있으며, 예를 들면, 질소 가스, 아르곤 가스 등을 들 수 있다.
- [0182] 상술과 같이 하여, 단량체를 (RAFT) 중합 반응시켜, 스타이렌 중합체를 합성(제조)할 수 있다.
- [0183] (그 외의 공정)
- [0184] 본 발명의 제조 방법에 있어서는, 중합 반응 종료 후, 스타이렌 중합체를 단리, 회수한다. 그때에, 스타이렌 중합체를 정제하는 공정을 행할 수도 있다. 정제법으로서, 통상의 방법을 적용할 수 있고, 예를 들면, 침전법, 막 분리법 등을 들 수 있다.
- [0185] 본 발명의 제조 방법에 있어서는, 얻어진 스타이렌 중합체의 말단에 결합되어 있는 RAFT제의 개열 잔기를 통상의 방법으로 제거하는 공정을 행해도 된다.
- [0186] 본 발명의 제조 방법에 있어서, 중합 금지제를 이용하는 경우, 중합 반응 후의 반응 혼합물로부터 중합 금지제 또는 그 분해물 등을 제거하는 공정을 행해도 되지만, 비용이 드는 것이나, 예기치 않은 중합물의 생성 등이 우려되기 때문에, 행하지 않아도 된다. 중합 금지제 등을 제거하는 공정으로서, 특별히 제한되지 않고, 증류, 세라이트 여과 등의 통상의 방법을 들 수 있다.
- [0187] 단량체의 중합 방법에 있어서 반응 온도를 높이면, 일반적으로는 얻어지는 중합체의 분자량 분포는 확산되는 경향이 있다. 그러나, 상술한 중합 반응 공정을 갖는 본 발명의 제조 방법은, 반응 온도를 높여도 분자량 분포의 확산을 억제할 수 있어, 좁은 분자량 분포를 갖는 스타이렌 중합체를, 단시간이더라도 높은 전화율로, 또한 안전하게 제조할 수 있다.

- [0188] 전화율은, 단량체의 종류 및 사용량, 고형분 함유량, 반응 시간 등의 변경에 의하여 일의적으로 결정할 수 없지 만, 일례를 들면, 예를 들면, 5시간의 중합 반응에서 65% 이상이며, 이 값은 종래의 중합 방법의 전화율, 예를 들면 특허문헌 2의 방법(48시간에서 52%)에 대하여 높은 값이다. 본 발명의 제조 방법에 있어서, 전화율은, 고 형분 농도 및 반응 온도를 높게 하면 향상되는 경향이 있고, 또 반응 시간을 길게 하면 높아지는 경향이 있다.
- [0189] <스타이렌 중합체>
- [0190] 상술과 같이, 본 발명의 제조 방법에 의하여, 스타이렌 중합체가 얻어진다. 본 발명에 있어서, 스타이렌 중합체 는, 그 주쇄가 스타이렌 화합물에서 유래하는 구성 성분(스타이렌 구성 성분)을 갖고 있으면 되며, 주쇄가 스타 이렌 구성 성분으로 이루어지는 스타이렌의 단독 중합체와, 주쇄가 스타이렌 구성 성분과 상술한 다른 중합성 화합물에서 유래하는 구성 성분(중합성 화합물 구성 성분)을 갖는, 스타이렌과 다른 중합성 화합물의 공중합체 를 포함한다. 단, 공중합체 중의 스타이렌 성분의 함유율은 공중합체의 전체 구성 성분에 대하여 50질량% 이상 이며, 특성, 용도 등에 따라 스타이렌 성분의 함유량을 50질량% 이상 100질량% 미만의 범위 내에서 적절히 설정 할 수 있다.
- [0191] 스타이렌 중합체는, 그 외의 중합성 화합물의 선택, 예를 들면 다관능 중합성 화합물의 사용에 의하여, 직쇄상, 분기상(그래프트 구조, 다분기 구조)의 분자 구조로 할 수 있다.
- [0192] 스타이렌 중합체의 말단에는, 통상, RAFT제의 개열 잔기가 결합되어 있지만, 이에 한정되지 않는다.
- [0193] 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 스타이렌 중합체의 수량 평균 분자량(Mn)은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 1,000~50,000인 것이 바람직하고, 3,000~50,000인 것이 보다 바람직하며, 5,000~40,000인 것이 더 바람 직하고, 7,000~20,000인 것이 특히 바람직하다.
- [0194] 스타이렌 중합체의 분자량 분포(질량 평균 분자량 Mw/수평균 분자량 Mn)는, 좁은 범위에 있으며, 예를 들면, 1.30 이하로 할 수 있고, 1.25 이하인 것이 바람직하며, 1.20 이하까지 협소화할 수도 있다. 특히, 스타이렌 중 합체는 수평균 분자량 Mn이 7,000 이상이라도, 상기 범위가 좁은 분자량 분포를 유지하고 있어, 고분자량이며 또한 저분산도를 실현할 수 있다. 각 분자량의 측정 방법에 대해서는 후술하는 실시예에서 설명한다.
- [0195] 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 스타이렌 중합체는, 다양한 용도에 이용할 수 있고, 예를 들면, 광학 용도, 패터닝 재료(예를 들면 레지스트 용도), 라이프 사이언스 용도, 분산재 용도, 접착제 용도, 엘라스토머제 용도, 다공질 재료 용도, 드럭 딜리버리 용도, 표면 수식제 등의 각 용도를 들 수 있다. 특히, 스타이렌 중합체는, 상 기 범위가 좁은 분자량 분포를 갖기 때문에, 레지스트 용도에 적합하게 이용된다.
- [0196] 실시예
- [0197] 이하에, 실시예에 근거하여 본 발명에 대하여 더 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이것에 의하여 한정되어 해석 되는 것은 아니다. 이하의 실시예에 있어서 조성을 나타내는 "부" 및 "%"는, 특별히 설명하지 않는 한 질량 기 준이다.
- [0198] <실시예 1>
- [0199] 교반 장치, 냉각관, 온도계 및 질소 도입관을 구비한 50mL의 세퍼러블 플라스크에, 스타이렌 9.75g(93.6mmol), 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트(PGMEA) 5.9g, 및 S,S'-다이벤질트라이싸이오탄산(후지필름 와코 준야 쿠사제) 0.193g(0.663mmol)을 넣어 용해시켰다. 얻어진 용액에 추가로 2,2'-아조비스(n-부틸-2-메틸프로피온아 마이드)(VAm-110(상품명), 후지필름 와코 준야쿠사제)의 1질량% PGMEA 용액 4.14g(중합 개시제로서 0.133mmol)을 더하여 고형분량 50질량%의 PGMEA 용액을 조제하고, 질소 버블링을 30분간 행했다. 질소 분위기하, 120℃ 에서 5시간 중합 반응을 행하여, 스타이렌 중합체로서 폴리스타이렌을 제조했다. 이 중합 반응에 있어서의 스타 이렌의 전화율, 또한 스타이렌 중합체의 중량 평균 분자량(Mw), 수평균 분자량(Mn) 및 분자량 분포(Mw/Mn)를, 하기 방법에 의하여 측정, 산출한 결과를, 표 1에 나타낸다.
- [0200] (전화율의 측정, 산출)
- [0201] 본 발명에 있어서 스타이렌 화합물, 그 외 모노머의 전화율은, 고속 액체 크로마토그래프(HPLC)에 의하여 측정 하고, 중합 전 용액의 모노머 피크 면적 강도를 전화율 0%로 하여, 하기 조건으로부터 측정된 값으로부터 산출 한 값으로 한다.
- [0202] 장치: Prominence(주식회사 시마즈 세이사쿠쇼제)

- [0203] 칼럼: Wakopak Ultra C18-5 4.6×150mm(후지필름 와코 준야쿠사제)
- [0204] 검출 파장: 254nm
- [0205] 칼럼 온도: 30℃
- [0206] 이동상: 아세트나이트릴/증류수/인산=(A액) 100/900/1용량부 및 (B액) 900/100/1용량부를 이용한 그레이디언트 액
- [0207] 유량: 1.0mL/min
- [0208] (분자량의 측정)
- [0209] 본 발명에 있어서, 스타이렌 중합체의 질량 평균 분자량(Mw) 또는 수평균 분자량(Mn)은, 젤 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의하여 표준 폴리스타이렌 환산하여 얻어진 질량 평균 분자량 또는 수평균 분자량을 말하며, 하기 방법 및 조건에 의하여 측정된 값으로 한다.
- [0210] 장치: SHODEX(등록 상표) GPC-101(쇼와 덴코 주식회사제)
- [0211] 검출기: 시차 굴절계(RI 검출기)
- [0212] 프리칼럼: KF-G(쇼와 덴코 주식회사제)
- [0213] 칼럼: 이하 3개를 순서대로 직결(모두 쇼와 덴코 주식회사제)
- [0214] KF-803, KF-804, KF-805
- [0215] 칼럼 온도: 40℃
- [0216] 이동층: THF
- [0217] 유량: 1.0mL/min
- [0218] <실시예 2~11>
- [0219] 실시예 1의 제조 방법에 있어서, RAFT제 및 아조 중합 개시제를 표 1에 기재된 것으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1의 제조 방법과 동일하게 하여 중합 반응을 행하여, 각 폴리스타이렌을 제조했다. 각 실시예에 있어서의 전화율, 또한, 스타이렌 중합체에 대하여 중량 평균 분자량(Mw), 수평균 분자량(Mn) 및 분자량 분포(Mw/Mn)를, 실시예 1과 동일하게 하여 산출 또는 측정했다. 그 결과를 표 1 또는 표 2에 나타낸다.
- [0220] <실시예 12>
- [0221] 실시예 1의 제조 방법에 있어서, 스타이렌 대신에 4-아세톡시스타이렌 9.75g(60.1mmol)을, S,S-다이벤질트라이싸이오탄산 대신에 4-사이아노-4-[(도데실설펜일싸이오카보닐)설펜일]펜탄산(후지필름 와코 준야쿠사제) 0.270g(0.668mmol)을 각각 이용한 것 이외에는, 실시예 1의 제조 방법과 동일하게 하여 중합 반응을 행하여, 스타이렌 중합체로서 폴리(4-아세톡시스타이렌)을 제조했다. 이 중합 반응에 있어서의 전화율, 또한 폴리(4-아세톡시스타이렌)의 중량 평균 분자량(Mw), 수평균 분자량(Mn) 및 분자량 분포(Mw/Mn)를, 실시예 1과 동일하게 하여 산출 또는 측정했다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0222] <실시예 13>
- [0223] 실시예 12의 제조 방법에 있어서, 4-아세톡시스타이렌 대신에 4-tert-부톡시스타이렌 9.75g(55.3mmol)을 이용한 것 이외에는, 실시예 12의 제조 방법과 동일하게 하여 중합 반응을 행하여, 스타이렌 중합체로서 폴리(4-tert-부톡시스타이렌)을 제조했다. 이 중합 반응에 있어서의 전화율, 또한 폴리(4-tert-부톡시스타이렌)의 중량 평균 분자량(Mw), 수평균 분자량(Mn) 및 분자량 분포(Mw/Mn)를, 실시예 1과 동일하게 하여 산출 또는 측정했다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0224] <실시예 14>
- [0225] 실시예 13의 제조 방법에 있어서, 4-tert-부톡시스타이렌을 9.75g 대신에 4.87g(27.6mmol) 이용하고, 또한 n-부틸아크릴레이트 4.87g(38.0mmol)을 이용하여, 반응 온도를 110℃로 설정한 것 이외에는, 실시예 13의 제조 방법과 동일하게 하여 중합 반응을 행하여, 스타이렌 중합체로서 폴리(4-tert-부톡시스타이렌/n-부틸아크릴레이트)를 제조했다. 이 중합 반응에 있어서의 전화율, 또한 폴리(4-tert-부톡시스타이렌/n-부틸아크릴레이트)의 중량

평균 분자량(Mw), 수평균 분자량(Mn) 및 분자량 분포(Mw/Mn)를, 실시예 1과 동일하게 하여 산출 또는 측정했다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.

- [0226] <실시예 15>
- [0227] 실시예 13의 제조 방법에 있어서, 2,2'-아조비스(n-부틸-2-메틸프로피온아마이드)의 1질량% PGMEA 용액을 4.14g 대신에 8.28g(중합 개시제로서 0.266mmol) 이용한 것 이외에는, 실시예 13의 제조 방법과 동일하게 하여 중합 반응을 행하여, 스타이렌 중합체로서 폴리(4-tert-부톡시스타이렌)을 제조했다. 이 중합 반응에 있어서의 전화율, 또한 폴리(4-tert-부톡시스타이렌)의 중량 평균 분자량(Mw), 수평균 분자량(Mn) 및 분자량 분포(Mw/Mn)를, 실시예 1과 동일하게 하여 산출 또는 측정했다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0228] <비교예 1>
- [0229] 실시예 3의 제조 방법에 있어서, 2,2'-아조비스(n-부틸-2-메틸프로피온아마이드)의 1질량% PGMEA 용액 대신에, 2,2'-아조비스(아이소부티로나이트릴)(AIBN, 후지필름 와코 준야쿠사제)의 1질량% PGMEA 용액 2.19g(0.133mmol)을 이용한 것 이외에는, 실시예 3의 제조 방법과 동일하게 하여 중합 반응을 행하여, 스타이렌 중합체를 제조했다. 이 중합 반응에 있어서의 전화율, 또한 스타이렌 중합체의 중량 평균 분자량(Mw), 수평균 분자량(Mn) 및 분자량 분포(Mw/Mn)를, 실시예 1과 동일하게 하여 산출 또는 측정했다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0230] <비교예 2>
- [0231] 실시예 1의 제조 방법에 있어서, 아조 중합 개시제를 이용하지 않는 것 이외에는, 실시예 1의 제조 방법과 동일하게 하여 중합 반응을 행하여, 스타이렌 중합체를 제조했다. 이 중합 반응에 있어서의 전화율, 또한 스타이렌 중합체의 중량 평균 분자량(Mw), 수평균 분자량(Mn) 및 분자량 분포(Mw/Mn)를, 실시예 3과 동일하게 하여 산출 또는 측정했다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0232] <비교예 3>
- [0233] 실시예 1의 제조 방법에 있어서, S,S-다이벤질트라이싸이오탄산 대신에 4-사이아노-4-[(도데실설펜일싸이오카보닐)설펜일]펜탄산(후지필름 와코 준야쿠사제) 0.270g(0.668mmol)을 이용하고, 반응 온도를 90℃로 변경한 것 이외에는, 실시예 1의 제조 방법과 동일하게 하여 중합 반응을 행하여, 스타이렌 중합체를 제조했다. 이 중합 반응에 있어서의 전화율, 또한 스타이렌 중합체의 중량 평균 분자량(Mw), 수평균 분자량(Mn) 및 분자량 분포(Mw/Mn)를, 실시예 1과 동일하게 하여 산출 또는 측정했다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0234] <비교예 4>
- [0235] 실시예 3의 제조 방법에 있어서, 2,2'-아조비스(n-부틸-2-메틸프로피온아마이드)의 1질량% PGMEA 용액 대신에, 1,1'-아조비스(사이클로헥세인-1-카보나이트릴)(V-40, 후지필름 와코 준야쿠사제)의 1질량% PGMEA 용액 3.25g(0.133mmol)을 이용한 것 이외에는, 실시예 1의 제조 방법과 동일하게 하여 중합 반응을 행하여, 스타이렌 중합체를 제조했다. 이 중합 반응에 있어서의 전화율, 또한 스타이렌 중합체의 중량 평균 분자량(Mw), 수평균 분자량(Mn) 및 분자량 분포(Mw/Mn)를, 실시예 3과 동일하게 하여 산출 또는 측정했다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.

[0236]

[표 1]

	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	실시에 6	실시에 7	실시에 8	실시에 9	실시에 10
스타이렌계 화합물을 포함하는 단량체	스타이렌	스타이렌	스타이렌	스타이렌	스타이렌	스타이렌	스타이렌	스타이렌	스타이렌	스타이렌
그 외의 단량체	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
음배	PGMEA	PGMEA	PGMEA	PGMEA	PGMEA	PGMEA	PGMEA	PGMEA	PGMEA	PGMEA
RAFT계	RAFT-011	RAFT-011	RAFT-013	RAFT-013	RAFT-007	RAFT-018	RAFT-016	RAFT-004	RAFT-009	RAFT-008
이온계 중합 개시제	VAm-110	VR-110	VAm-110	VR-110	VR-110	VR-110	VAm-110	VAm-110	VAm-110	VAm-110
10시간 반감기 온도	110℃	110℃	110℃	110℃	110℃	110℃	110℃	110℃	110℃	110℃
반응 온도	120℃	120℃	120℃	120℃	120℃	120℃	120℃	120℃	120℃	120℃
전환율	71%	73%	67%	84%	76%	78%	75%	78%	70%	66%
중량 평균 분자량(Mw)	8670	8790	9360	11720	10870	9950	10040	9200	9130	9390
수평균 분자량(Mn)	7270	7020	8270	9430	9310	8550	8240	8150	8040	8320
분자량 분포(Mw/Mn)	1.19	1.25	1.13	1.24	1.17	1.16	1.22	1.13	1.13	1.13

[0237]

[0238]

[표 2]

	실시에 11	실시에 12	실시에 13	실시에 14	실시에 15	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
스타이렌계 화합물을 포함하는 단량체 그 외의 단량체	스타이렌	4-이세특시 스타이렌	4-tert-부톡시 스타이렌	4-tert-부톡시 스타이렌	4-tert-부톡시 스타이렌	스타이렌	스타이렌	스타이렌	스타이렌
용매	PGMEA	PGMEA	PGMEA	nBA	PGMEA	PGMEA	PGMEA	PGMEA	PGMEA
RAFT제	RAFT-008	RAFT-013	RAFT-013	RAFT-013	RAFT-013	RAFT-013	RAFT-013	RAFT-013	RAFT-013
아조계 중합 개시제	VR-110	VAmr-110	VAmr-110	VAmr-110	VAmr-110	—	—	VAmr-110	V-40
10시간 반감기 온도	110℃	110℃	110℃	110℃	110℃	120℃	120℃	110℃	88℃
반응 온도	120℃	120℃	120℃	110℃	120℃	120℃	120℃	90℃	120℃
전환율	78%	84%	69%	87%	89%	47%	37%	16%	61%
중량 평균 분자량(Mw)	10270	10660	9160	10900	10110	6500	5700	1710	8310
수평균 분자량(Mn)	8610	9370	7910	9310	8680	5770	5000	1580	7460
분자량 분포(Mw/Mn)	1.19	1.14	1.16	1.17	1.16	1.13	1.14	1.09	1.11

[0239]

[0240]

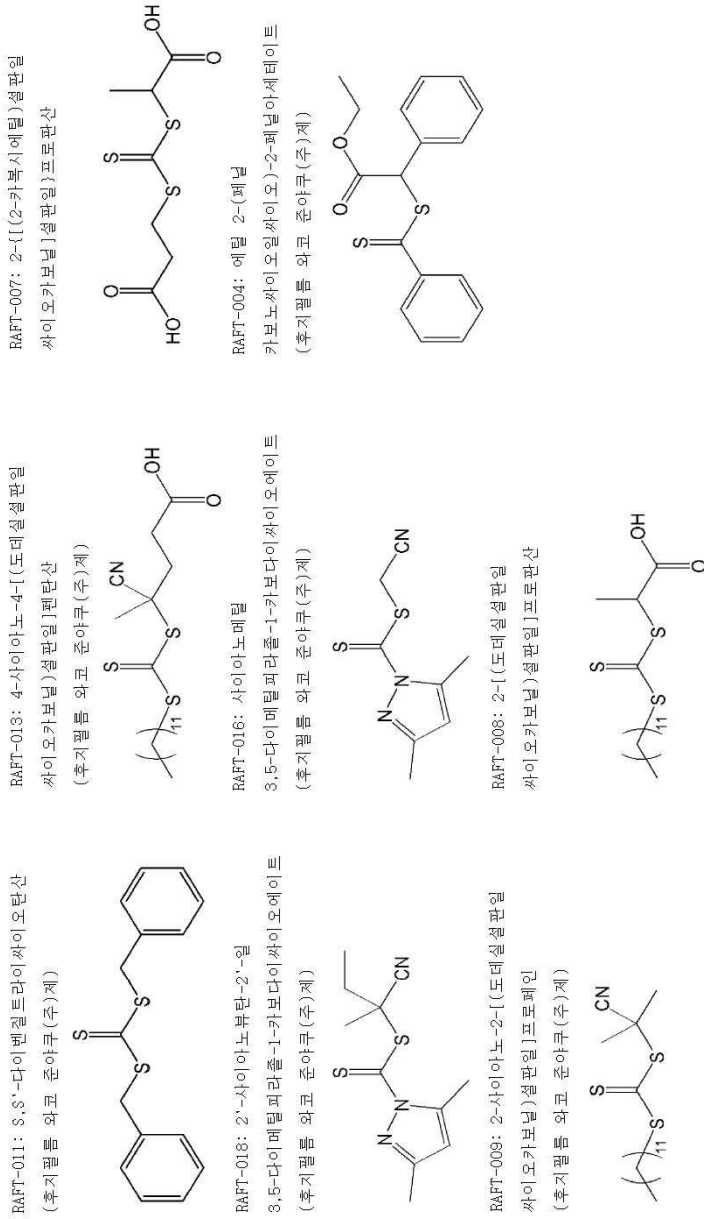
표 1 및 표 2에 있어서, PGMEA는 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트를 나타내고, nBA는 n-뷰틸아크릴레이드를 나타내며, RAFT제 및 아조 중합 개시제란에 기재된 각 명칭은, 각각 후술하는 각 화합물을 나타낸다.

[0241]

실시에 및 비교예에 이용한 각 RAFT제를 이하에 나타낸다. 또한, RAFT-007은, Macromolecules(2005), 38(23), 9518-9525에 기재된 제법, RAFT-008은 Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry(2013), 51(5), 1066-1078에 기재된 제법에 근거하여, 합성했다.

[0242]

[화합식 11]



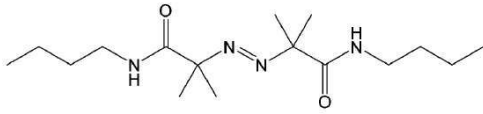
[0243]

[0244]

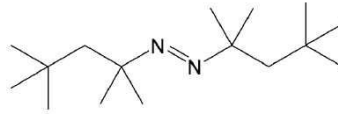
실시에 및 비교예에 이용한 각 아조 중합 개시제를 이하에 나타낸다.

[0245] [화학식 12]

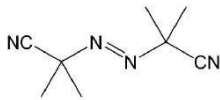
VAm-110: 2,2'-아조비스
(n-부틸-2-메틸프로피온아마이드)
(후지필름 와코 준야쿠(주)제)



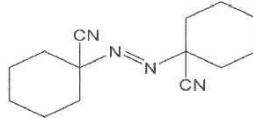
VR-110: 2,2'-아조비스
(2,4,4-트라이메틸펜테인)
(후지필름 와코 준야쿠(주)제)



AIBN: 2,2'-아조비스(아이소부티로나이트릴)
(후지필름 와코 준야쿠(주)제)



V-40: 1,1'-아조비스(사이클로헥세인-1-카보나이트릴)
(후지필름 와코 준야쿠(주)제)



[0246]

[0247] 표 1 및 표 2에 나타내는 결과로부터 다음의 것을 알 수 있다.

[0248] 10시간 반감기 온도가 65℃ 또는 88℃로 낮은 아조아이소부티로나이트릴(AIBN) 또는 1,1'-아조비스(사이클로헥세인-1-카보나이트릴)(V-40)을 아조 중합 개시제로서 이용한 비교예 1 및 비교예 4는, 반응 온도를 120℃로 높여도, 전화율이 47% 또는 61%이며, 충분한 전화율이 되지 않았다. 또, 아조 중합 개시제를 이용하고 있지 않은 비교예 2는, 전화율이 37%까지 저하되었다. 한편, 10시간 반감기 온도가 110℃인 아조 중합 개시제를 RAFT제와 병용하고 있어도 반응 온도를 90℃로 설정한 비교예 3은, 전화율이 16%까지 대폭 저하되었다.

[0249] 이에 대하여, 10시간 반감기 온도가 110℃인 아조 중합 개시제를 RAFT제와 병용하여 120℃에서 중합 반응시킨 실시예 1~15는, 모두, 5시간이라는 단시간 내에, 1.30 미만의 좁은 분자량 분포를 유지한 상태로, 65%를 초과하는 높은 전화율로 스타이렌 중합체를 안전하게 제조할 수 있다. 또한, 얻어진 스타이렌 중합체는 모두 7,000 이상의 수평균 분자량 및 질량 평균 분자량을 갖고 있다. 이와 같이, 본 발명의 제조 방법은, 좁은 분자량 분포를 갖는 스타이렌 중합체를, 단시간이더라도 높은 전화율로, 또한 안전하게 제조할 수 있다.

[0250] 본 발명을 그 실시형태와 함께 설명했지만, 우리는 특별히 지정하지 않는 한 우리의 발명을 설명의 어느 세부에 있어서도 한정하고자 하는 것은 아니며, 첨부한 청구범위에 나타난 발명의 정신과 범위에 반하지 않고 폭넓게 해석되어야 한다고 생각한다.

[0251] 본원은, 2022년 1월 31일에 일본에서 특허 출원된 특원 2022-012761에 근거하는 우선권을 주장하는 것이며, 이것은 여기에 참조하여 그 내용을 본 명세서의 기재된 일부로서 원용한다.