

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2021-176934

(P2021-176934A)

(43) 公開日 令和3年11月11日(2021.11.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 F 2/38 (2006.01)	C O 8 F 2/38	4 J O 1 1
C O 8 F 12/00 (2006.01)	C O 8 F 12/00	4 J O 2 6
C O 8 F 10/00 (2006.01)	C O 8 F 10/00	4 J 1 0 0
C O 8 F 16/12 (2006.01)	C O 8 F 16/12	
C O 8 F 36/04 (2006.01)	C O 8 F 36/04	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 40 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2020-82491 (P2020-82491)	(71) 出願人	504139662
(22) 出願日	令和2年5月8日 (2020.5.8)		国立大学法人東海国立大学機構
			愛知県名古屋市千種区不老町 1 番
		(71) 出願人	000000941
			株式会社カネカ
			大阪府大阪市北区中之島二丁目 3 番 1 8 号
		(74) 代理人	110000338
			特許業務法人HARAKENZO WOR
			L D PATENT & TRADEMA
			R K
		(72) 発明者	上垣外 正己
			愛知県名古屋市千種区不老町 1 番 国立大
			学法人東海国立大学機構内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ビニル系単量体の重合方法およびビニル系重合体

(57) 【要約】

【課題】 (a) チオエステル基を含まずかつ (b) 様々な組成の主鎖を有する、複数種のビニル系重合体を簡便に提供できる、ビニル系重合体の新規の製造方法を提供すること。

【解決手段】 特定の構造を有する化合物の存在下に、重合性単量体をカチオン重合させるカチオン重合工程を有する、ビニル系重合体の製造方法を提供する。

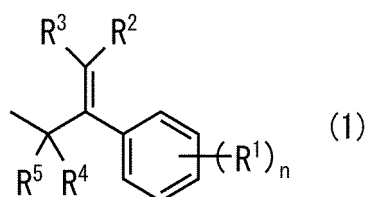
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式(1)に示す構造を有する化合物の存在下に、重合性単量体をカチオン重合させるカチオン重合工程を有する、ビニル系重合体の製造方法：

【化 1】



10

(式(1)中、R¹はそれぞれ独立して1価の有機基であり、nは0～5までの整数を表す。R²～R⁵はそれぞれ独立して水素または1価の有機基である。)

【請求項 2】

前記重合性単量体は、イソオレフィン、共役ジエン系単量体、芳香族ビニル系単量体およびビニルエーテルからなる群から選ばれる1つ以上である、請求項1に記載の製造方法。

【請求項 3】

前記式(1)中、R¹は、それぞれ独立して、メチル基、メトキシ基、ジメチルアミノ基またはジエチルアミノ基である、請求項1または2に記載の製造方法。

20

【請求項 4】

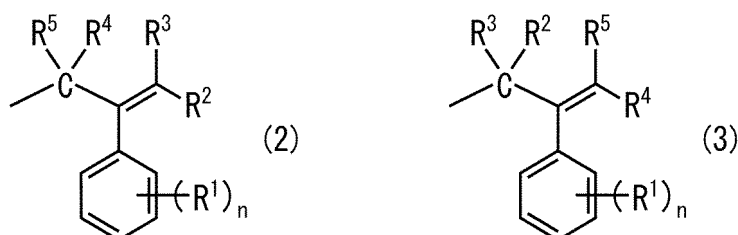
前記カチオン重合工程は、さらにブレンステッド酸成分および/またはルイス酸成分の存在下に、重合性単量体をカチオン重合させる工程である、請求項1～3のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項 5】

主鎖の何れか少なくとも一方の末端に、下記式(2)または(3)に示す構造を、下記式(2)および(3)に示す構造の合計で、1分子中に0.10個以上有し、

サイズ排除クロマトグラフィーで測定され、かつ標準ポリスチレンで換算された数平均分子量が1000～1,000,000である、ビニル系重合体：

【化 2】



30

(式(2)および(3)中、R¹はそれぞれ独立して1価の有機基であり、nは0～5までの整数を表す。R²～R⁵はそれぞれ独立して水素または1価の有機基である。)

【請求項 6】

前記式(2)および(3)中、R¹は、それぞれ独立して、メチル基、メトキシ基、ジメチルアミノ基またはジエチルアミノ基である、請求項5に記載のビニル系重合体。

40

【請求項 7】

前記主鎖は、2価のポリイソオレフィン、ポリ芳香族ビニル系重合体およびポリビニルエーテルからなる群から選ばれる1種以上に由来する構造を有する、請求項5または6に記載のビニル系重合体。

【請求項 8】

前記ビニル系重合体は、Mw/Mnが1.00～2.00である、請求項5～7のいずれか1項に記載のビニル系重合体：

ここで、前記Mwは、サイズ排除クロマトグラフィーで測定され、かつ標準ポリスチレ

50

ンで換算された前記ビニル系重合体の重量平均分子量であり、

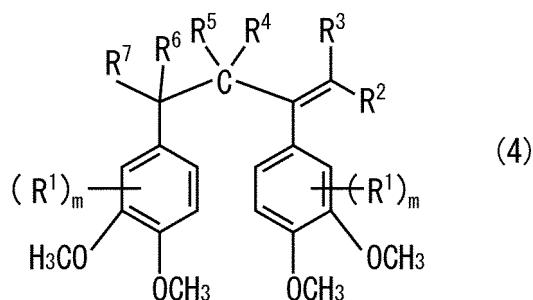
前記 M_n は、サイズ排除クロマトグラフィーで測定され、かつ標準ポリスチレンで換算された前記ビニル系重合体の数平均分子量であり、

前記 M_w / M_n は、 M_n に対する M_w の比である。

【請求項 9】

下記式 (4) で示す構造を有する、化合物。

【化 3】



10

(式 (4) 中、 R^1 はそれぞれ独立して 1 価の有機基であり、 m は 0 ~ 3 までの整数を表す。 $R^2 \sim R^7$ はそれぞれ独立して水素または 1 価の有機基である。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、ビニル系単量体の重合方法およびビニル系重合体に関する。

【背景技術】

【0002】

可逆的付加 - 開裂連鎖移動重合 (Reversible Addition Fragmentation chain Transfer Polymerization (RAFT 重合とも称する。)) は、代表的なリビングラジカル重合法の一つとして知られている (例えば特許文献 1 および 2)。

【0003】

最近ではカチオン重合においても RAFT 機構による分子量制御が達成されている (例えば特許文献 3、並びに非特許文献 1 および 2)。特許文献 1 および非特許文献 1 に記載の技術は、連鎖移動剤としてチオエステルを含む化合物を使用した技術である。非特許文献 2 に記載の技術は、単量体としてビニルエーテルを使用し、かつ連鎖移動剤としてリン原子含有連鎖移動剤を使用した技術である。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開平 7 - 2954 号公報

【特許文献 2】特開 2010 - 31159 号公報

【特許文献 3】特開 2016 - 176042 号公報

【非特許文献】

【0005】

40

【非特許文献 1】Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 1924-1928.

【非特許文献 2】Polym. Chem. 2016, 7, 1387-1396

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上述のような従来技術は、(a) チオエステル基を含まないビニル系重合体を簡便に得ること、および (b) ビニル系重合体の主鎖の多様性 (重合させる単量体の種類の多様性、ともいえる。) という観点からは、依然として改善の余地があった。

【0007】

本発明の一実施形態は、上記問題点に鑑みなされたものであり、その目的は、(a) チ

50

オエステル基を含まずかつ (b) 様々な組成の主鎖を有する、複数種のビニル系重合体を簡便に提供できる、ビニル系重合体の新規の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、特定の構造を有する化合物の存在下に重合性単量体をカチオン重合させる工程を有することにより、上記課題を解決できることを独自に見出し、本発明を完成させるに至った。

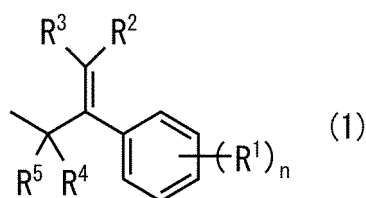
【0009】

すなわち本発明の一実施形態は、以下の構成を含むものである。

〔1〕下記式 (1) に示す構造を有する化合物の存在下に、重合性単量体をカチオン重合させるカチオン重合工程を有する、ビニル系重合体の製造方法：

【0010】

【化1】



【0011】

(式 (1) 中、R¹ はそれぞれ独立して 1 価の有機基であり、n は 0 ~ 5 までの整数を表す。R² ~ R⁵ はそれぞれ独立して水素または 1 価の有機基である。)

〔2〕前記重合性単量体は、イソオレフィン、共役ジエン系単量体、芳香族ビニル系単量体およびビニルエーテルからなる群から選ばれる 1 つ以上である、〔1〕に記載の製造方法。

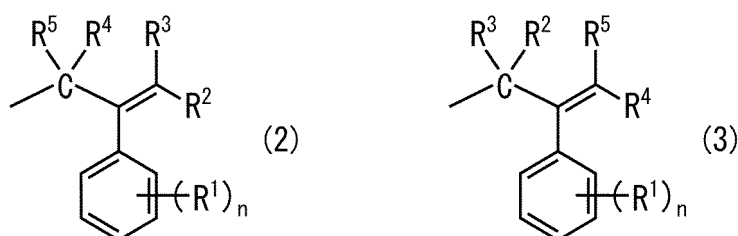
〔3〕前記式 (1) 中、R¹ は、それぞれ独立して、メチル基、メトキシ基、ジメチルアミノ基またはジエチルアミノ基である、〔1〕または〔2〕に記載の製造方法。

〔4〕前記カチオン重合工程は、さらにブレンステッド酸成分および/またはルイス酸成分の存在下に、重合性単量体をカチオン重合させる工程である、〔1〕~〔3〕のいずれか 1 つに記載の製造方法。

〔5〕主鎖の何れか少なくとも一方の末端に、下記式 (2) または (3) に示す構造を、下記式 (2) および (3) に示す構造の合計で、1 分子中に 0.10 個以上有し、サイズ排除クロマトグラフィーで測定され、かつ標準ポリスチレンで換算された数平均分子量が 1000 ~ 1,000,000 である、ビニル系重合体：

【0012】

【化2】



【0013】

(式 (2) および (3) 中、R¹ はそれぞれ独立して 1 価の有機基であり、n は 0 ~ 5 までの整数を表す。R² ~ R⁵ はそれぞれ独立して水素または 1 価の有機基である。)

〔6〕前記式 (2) および (3) 中、R¹ は、それぞれ独立して、メチル基、メトキシ基、ジメチルアミノ基またはジエチルアミノ基である、〔5〕に記載のビニル系重合体。

〔7〕前記主鎖は、2 価のポリイソオレフィン、ポリ芳香族ビニル系重合体およびポリビニルエーテルからなる群から選ばれる 1 種以上に由来する構造を有する、〔5〕または〔

10

20

30

40

50

6) に記載のビニル系重合体。

〔8〕前記ビニル系重合体は、 M_w / M_n が 1.00 ~ 2.00 である、〔5〕~〔7〕のいずれか 1 つに記載のビニル系重合体：

ここで、前記 M_w は、サイズ排除クロマトグラフィーで測定され、かつ標準ポリスチレンで換算された前記ビニル系重合体の重量平均分子量であり、

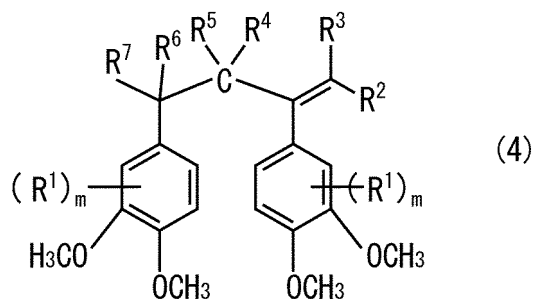
前記 M_n は、サイズ排除クロマトグラフィーで測定され、かつ標準ポリスチレンで換算された前記ビニル系重合体の数平均分子量であり、

前記 M_w / M_n は、 M_n に対する M_w の比である。

〔9〕下記式 (4) で示す構造を有する、化合物。

【0014】

【化3】



【0015】

(式 (4) 中、 R^1 はそれぞれ独立して 1 価の有機基であり、 m は 0 ~ 3 までの整数を表す。 $R^2 \sim R^7$ はそれぞれ独立して水素または 1 価の有機基である。)

【発明の効果】

【0016】

本発明の一実施形態によれば、(a) チオエステル基を含まずかつ (b) 様々な組成の主鎖を有する、複数種のビニル系重合体を簡便に提供できる、という効果を奏する。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明の一実施形態について以下に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。本発明は、以下に説明する各構成に限定されるものではなく、請求の範囲に示した範囲で種々の変更が可能である。また、異なる実施形態または実施例にそれぞれ開示された技術的手段を組み合わせ得られる実施形態または実施例についても、本発明の技術的範囲に含まれる。さらに、各実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を組み合わせることにより、新しい技術的特徴を形成することができる。なお、本明細書中に記載された学術文献および特許文献の全てが、本明細書中において参考文献として援用される。また、本明細書において特記しない限り、数値範囲を表す「A ~ B」は、「A 以上 (A を含みかつ A より大きい) B 以下 (B を含みかつ B より小さい)」を意図する。

【0018】

〔本発明の一実施形態の技術的思想〕

本発明者らは、上述した特許文献 1 ~ 3 および非特許文献 1 ~ 2 に記載の技術には、以下に記載するような観点からは、依然として改善の余地があることを独自に見出した。

【0019】

特許文献 1 および 2 に記載の技術のようなラジカル重合では、使用できる単量体に制限があり、例えばイソブチレンはラジカル重合では重合させることができない。

【0020】

特許文献 3 および非特許文献 1 に記載の技術では、連鎖移動剤としてチオエステルを含む化合物を使用しているため、得られる重合体は重合体末端にチオエステル基を含んでいる。チオエステル基は、着色および / または臭気の原因となるため、特許文献 3 および非特許文献 1 に記載の技術で得られる重合体は、実用的な観点から、さらに改善の余地があった。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 1 】

非特許文献 2 に記載の技術では、チオエステル基を有していない連鎖移動剤を使用しているものの、単量体としてビニルエーテルを使用している技術である。

【 0 0 2 2 】

すなわち、従来、スチレンなどの芳香族ビニル系単量体および / またはイソオレフィンを単量体として使用し、かつチオエステル基を含まない重合体を簡便に提供しうるカチオン重合の技術は存在せず、開発が望まれていた。

【 0 0 2 3 】

本発明の一実施形態は、上記問題点に鑑みなされたものであり、その目的は、(a) チオエステル基を含まず、かつ (b) 様々な組成の主鎖を有する、複数種のビニル系重合体を簡便に提供できる、ビニル系重合体の新規の製造方法、並びにそのような新規のビニル系重合体を提供することである。

10

【 0 0 2 4 】

また、シール剤、粘着剤、接着剤等の用途で広く好適に用いることができるため、種々の反応性基を有する重合体が望まれている。反応性基を有する重合体は、従来、リビング重合法によって重合体骨格を形成した後に、当該重合体骨格の特定の箇所に反応性基を導入するといった煩雑な工程を経て製造されている。それ故、簡便なプロセスで反応性基含有重合体を製造する方法が依然として望まれていた。

【 0 0 2 5 】

上述のように、従来公知な R A F T 重合では、得られる重合体中に残存しているチオエステル基が課題になる場合がある。それ故、重合後に当該チオエステル基を得られた重合体から除去する方法が検討されている。例えば、塩基性条件下に得られた重合体を処理する方法などである。しかしながら、当該方法は、重合体自体の耐薬品性によっては使用が制限されるという課題があった。

20

【 0 0 2 6 】

このような背景から、重合後に連鎖移動剤由来の残基を処理する必要の無い新規な連鎖移動剤を用いた R A F T 重合の開発が望まれていた。また、ビニルエーテルおよび (メタ) アクリル酸エステル以外のモノマーとして、特に、イソオレフィンおよび芳香族ビニル系単量体等への R A F T 重合への適用は依然として検討の余地があった。

【 0 0 2 7 】

本発明の一実施形態は、達成されることが好ましい課題として、(a) 連鎖移動剤由来の官能基が重合体の性能を損なうことのない新規なカチオン R A F T 重合系、および (b) 簡便な製法で得られる新規な官能基含有重合体を提供することを課題とする。

30

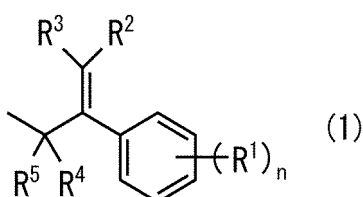
【 0 0 2 8 】

〔ビニル系重合体の製造方法〕

本発明の一実施形態に係るビニル系重合体の製造方法は、下記式 (1) に示す構造を有する化合物の存在下に、重合性単量体をカチオン重合させるカチオン重合工程を有する：

【 0 0 2 9 】

【 化 4 】



40

【 0 0 3 0 】

(式 (1) 中、 R^1 はそれぞれ独立して 1 価の有機基であり、 n は 0 ~ 5 までの整数を表す。 $R^2 \sim R^5$ はそれぞれ独立して水素または 1 価の有機基である。)。

【 0 0 3 1 】

「本発明の一実施形態に係るビニル系重合体の製造方法」を、以下「本製造方法」と称

50

する場合もある。「式(1)に示す構造を有する化合物の存在下に、重合性単量体をカチオン重合させる工程」を、以下「カチオン重合工程」と称する場合もある。「式(1)で示す構造を有する化合物」を、以下「化合物(1)」と称する場合もある。

【0032】

本製造方法は、前記構成を有するため、(a)チオエステル基を含まずかつ(b)様々な組成の主鎖を有する、複数種のビニル系重合体を簡便に提供できる、という利点を有する。具体的に、本製造方法は、ビニルエーテル以外のイソオレフィンおよび/または芳香族ビニル系単量体などの重合性単量体のカチオン重合方法ともいえる。また、本製造方法では、チオエステル基および/またはリン原子などのヘテロ原子を含む官能基を有する化合物を使用する必要がない。本製造方法で得られるビニル系重合体は、従来のビニル系重合体が有しているチオエステル基および/またはリン原子などのヘテロ原子を含む官能基の代わりに、化合物(1)に由来する官能基を有しうる。化合物(1)に由来する官能基は、得られるビニル系重合体の性能を損なうことがない。そのため、本製造方法により得られるビニル系重合体については、チオエステル基および/またはヘテロ原子を含む官能基など、ビニル系重合体の性能を損ない得る官能基を除去する工程は必要ない。また、化合物(1)に由来する官能基は反応性に富む反応性基である。すなわち、本製造方法は、ビニル系重合体の性能を損ない得る官能基を除去する工程などの煩雑な工程を必要とせず、簡便なプロセスにより、反応性基を含有するビニル系重合体を提供できる。本製造方法により得られるビニル系重合体は、マクロモノマーとして利用できるだけでなく、粘着剤、接着剤、シーリング剤、樹脂改質剤、成形材料等の用途に好適に使用できる。

10

20

【0033】

(重合性単量体)

本発明の一実施形態における重合性単量体としては、特に制限は無い。当該重合性単量体としては、例えば炭素数2~20のオレフィン、芳香族ビニル系単量体、ビニルエーテル、ビニルシラン類およびアリルシラン類からなる群から選ばれる1つ以上の単量体などが挙げられる。

【0034】

炭素数2~20のオレフィンの具体例としては、エチレン、プロピレン、ブタジエン(別名; 1, 3-ブタジエン)、1-ブテン、2-ブテン、イソブチレン(別名; イソブテンおよび2-メチルプロペン)、イソプレン(別名; 2-メチル-1, 3-ブタジエン)、アミレン(別名; 2-メチル-2-ブテン)、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン、ビニルシクロヘキセン、-ピネン、-ピネン、リモネン等が挙げられる。イソブチレンおよびイソプレンは、イソオレフィンと称される場合もある。ブタジエンおよびイソプレンは共役ジエン系単量体でもある。

30

【0035】

芳香族ビニル系単量体の具体例としては、スチレン、インデン、-メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、トリメチルスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、メトキシスチレン、ジメトキシスチレン、ヒドロキシスチレン、アセトキシスチレン等が挙げられる。

40

【0036】

ビニルエーテルの具体例としては、(a)メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、sec-ブチルビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、n-ペンチルビニルエーテル、1-メチルブチルビニルエーテル、2-メチルブチルビニルエーテル、3-メチルブチルビニルエーテル、1-エチルプロピルビニルエーテル、1, 1-ジメチルプロピルビニルエーテル、1, 2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2, 2-ジメチルプロピルビニルエーテル、n-ヘキシルビニルエーテル、1-メチルペンチルビニルエーテル、2-メチルペンチルビニルエーテル、3-メチルペンチルビニルエーテル、4-メチルペンチルビニルエーテル、1-エチルブチルビニルエーテル

50

、2 - エチルブチルビニルエーテル、1, 1 - ジメチルブチルビニルエーテル、1, 2 - ジメチルブチルビニルエーテル、1, 3 - ジメチルブチルビニルエーテル、2, 2 - ジメチルブチルビニルエーテル、2, 3 - ジメチルブチルビニルエーテル、3, 3 - ジメチルブチルビニルエーテル、1 - メチル - 1 - エチルプロピルビニルエーテル、1 - メチル - 2 - エチルプロピルビニルエーテル、2 - メチル - 1 - エチルプロピルビニルエーテル、n - オクチルビニルエーテル、2 - エチルヘキシルビニルエーテル、n - ノニルビニルエーテル、n - デシルビニルエーテル、n - ウンデシルビニルエーテル、n - ドデシルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル；(b) トリフルオロメチルビニルエーテル、ペンタフルオロエチルビニルエーテル、2, 2, 2 - トリフルオロエチルビニルエーテル等のフルオロアルキルビニルエーテル；(c) 2 - メトキシエチルビニルエーテル、2 - エトキシエチルビニルエーテル、2 - テトラヒドロフラニルビニルエーテル、2 - テトラヒドロピラニルビニルエーテル等のアルコキシアルキルビニルエーテル；(d) シクロペンチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、シクロヘプチルビニルエーテル、シクロオクチルビニルエーテル、1 - アダマンチルビニルエーテル、2 - アダマンチルビニルエーテル等のシクロアルキルビニルエーテル；(e) フェニルビニルエーテル、4 - メチルフェニルビニルエーテル、4 - トリフルオロメチルフェニルビニルエーテル等のアリールビニルエーテル；(f) ベンジルビニルエーテル、4 - フルオロベンジルビニルエーテル等のアラルキルビニルエーテル；(b) トリメチルシリルビニルエーテル等のアルキルシリルビニルエーテル；および(h) イソプロペニルエーテル、等が挙げられる。

10

20

【0037】

ビニルシラン類およびアリルシラン類の具体例としては、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルククロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1, 3 - ジビニル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、テトラビニルシラン、アリルトリクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリルジメチルククロロシラン、アリルジメチルメトキシシラン、アリルトリメチルシラン、ジアリルジクロロシラン、ジアリルジメトキシシラン、ジアリルジメチルシラン等が挙げられる。

【0038】

重合性単量体は、イソオレフィン、共役ジエン系単量体、芳香族ビニル系単量体およびビニルエーテルからなる群から選ばれる1つ以上であることが好ましい。当該構成によると、得られるビニル系重合体の産業上の利用価値が高いという利点を有する。また、イソオレフィン、共役ジエン系単量体、芳香族ビニル系単量体およびビニルエーテルは、反応性に富み、かつ入手が容易であるという利点も有する。

30

【0039】

入手が容易であることから、重合性単量体は、これらの中でも、1 - ブテン、2 - ブテン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン、アミレン、ビニルシクロヘキセン、 - ビネン、 - ビネン、リモネン、スチレン、 - メチルスチレン、o - メチルスチレン、m - メチルスチレン、p - メチルスチレン、インデン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、アダマンチルビニルエーテル、ビニルトリメチルシランおよびアリルトリメチルシランからなる群から選ばれる1つ以上であることが好ましい。

40

【0040】

反応性に富むことから、重合性単量体は、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン、 - ビネン、 - ビネン、リモネン、スチレン、 - メチルスチレン、o - メチルスチレン、m - メチルスチレン、p - メチルスチレン、インデン、n - ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、アダマンチルビニルエーテル、ビニルトリメチルシランおよびアリルトリメチルシランからなる群から選ばれる1つ以上であることがより好ましい。

【0041】

工業的な利用可能性が高いビニル系重合体を得られることから、重合性単量体は、イソ

50

ブチレン、ブタジエン、イソプレン、 α -ピネン、 β -ピネン、リモネン、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレンおよびインデンからなる群から選ばれる１つ以上であることがさらに好ましい。

【００４２】

得られるビニル系重合体の産業上の利用価値が高いことから、重合性単量体は、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、インデン、 n -ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテルおよびアダマンチルビニルエーテルからなる群から選ばれる１つ以上であることが好ましい。

【００４３】

これらの重合性単量体は、１種を単独で使用してもよく、本発明の一実施形態に係る効果を損なわない範囲であれば２種以上の単量体を混合して（組み合わせる）使用してもよい。２種以上の重合性単量体を混合して（組み合わせる）使用する場合、所望の物性および／または性能を提供し得る主たる単量体の含有率が５０重量％以上であることが好ましく、８０重量％以上であることがより好ましく、９０重量％以上であることが更に好ましい。

10

【００４４】

本製造方法において使用する重合性単量体の全量（１００重量％）中、イソオレフィン、共役ジエン系単量体、芳香族ビニル系単量体およびビニルエーテルからなる群から選ばれる１つ以上の単量体が５０重量％以上であることが好ましく、８０重量％以上であることがより好ましく、９０重量％以上であることが更に好ましい。

20

【００４５】

本製造方法において使用する重合性単量体の全量（１００重量％）中、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、インデン、 n -ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテルおよびアダマンチルビニルエーテルからなる群から選ばれる１つ以上の単量体が５０重量％以上であることが好ましく、８０重量％以上であることがより好ましく、９０重量％以上であることが更に好ましい。

【００４６】

（化合物（１））

本製造方法では、化合物（１）を使用する。化合物（１）は、連鎖移動剤として機能し、可逆的付加脱離連鎖移動（RAFT）機構を通じてカチオン重合系にリビング重合の特徴を付与することができる。それ故、化合物（１）はRAFT剤ともいえる。化合物（１）における「RAFT機構を通じてカチオン重合系にリビング重合の特徴を付与する機能」を、「RAFT剤としての機能」と称する場合もある。また、化合物（１）は、重合中にその一部が反応して重合性単量体のように作用することもある。

30

【００４７】

上記式（１）に記載のベンゼン環において、 R^1 と結合していない炭素原子は、水素原子と結合している。

【００４８】

上記式（１）中、 R^1 はそれぞれ独立して１価の有機基であり、 $R^2 \sim R^5$ はそれぞれ独立して水素または１価の有機基である。用語「それぞれ独立して」は、 R^1 および $R^2 \sim R^5$ が、それぞれ同じであってもよく、異なってもよいことを意図する。また、 R^1 が複数ある場合、複数の R^1 はそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

40

【００４９】

R^1 がそれぞれ独立して炭素数１～１２の１価の有機基であり、かつ $R^2 \sim R^5$ がそれぞれ独立して水素または炭素数１～１２の１価の有機基である化合物（１）は入手が容易である。それ故、上記式（１）中、 R^1 はそれぞれ独立して炭素数１～１２の１価の有機基であり、かつ $R^2 \sim R^5$ はそれぞれ独立して水素または炭素数１～１２の１価の有機基であることが好ましい。 R^1 がそれぞれ独立して炭素数１～４の１価の有機基であり、か

50

つ $R^2 \sim R^5$ がそれぞれ独立して水素または炭素数 1 ~ 4 の 1 価の有機基である化合物 (1) は、製造および / または入手のための費用が安くかつ反応性に優れる。それ故、経済性と反応性とのバランスに優れることから、上記式 (1) 中、 R^1 はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 4 の 1 価の有機基であり、かつ $R^2 \sim R^5$ はそれぞれ独立して水素または炭素数 1 ~ 4 の 1 価の有機基であることが更に好ましい。

【0050】

$R^1 \sim R^5$ の 1 価の有機基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、フェニル基、ベンジル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基、ベンジロキシ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、メチルチオ基、エチルチオ基等が挙げられる。

10

【0051】

上記式 (1) 中、 R^1 は、それぞれ独立して、メチル基、メトキシ基、ジメチルアミノ基またはジエチルアミノ基であることが好ましく、メチル基、メトキシ基またはジメチルアミノ基であることがより好ましく、メチル基またはメトキシ基であることがより好ましく、メチル基であることが更に好ましく、メチル基であることが特に好ましい。当該構成を有する化合物 (1) は、化合物 (1) の原料を安価に製造および / または入手できるだけでなく、RAFT 剤としての反応性に優れるという利点を有する。

【0052】

上記式 (1) 中、 n は 0 であることが好ましい。当該構成を有する化合物 (1) は、化合物 (1) の原料をより安価に製造および / または入手できるだけでなく、RAFT 剤としての反応性により優れるという利点を有する。

20

【0053】

上記式 (1) 中、 $R^2 \sim R^5$ は、それぞれ独立して、水素、メチル基、メトキシ基、ジメチルアミノ基またはジエチルアミノ基であることが好ましく、水素、メチル基、メトキシ基またはジメチルアミノ基であることがより好ましく、水素、メチル基またはメトキシ基であることがより好ましく、水素またはメチル基であることが更に好ましく水素であることが特に好ましい。当該構成を有する化合物 (1) は、化合物 (1) の原料を安価に製造および / または入手できるだけでなく、RAFT 剤としての反応性に優れるという利点を有する。

30

【0054】

R^1 がそれぞれ独立してメチル基、メトキシ基またはジメチルアミノ基であり、かつ $R^2 \sim R^5$ がそれぞれ独立して水素、メチル基、メトキシ基またはジメチルアミノ基である化合物 (1) は製造が容易である。それ故、上記式 (1) 中、 R^1 はそれぞれ独立してメチル基、メトキシ基またはジメチルアミノ基であり、かつ $R^2 \sim R^5$ はそれぞれ独立して水素、メチル基、メトキシ基またはジメチルアミノ基であることが好ましい。 R^1 がそれぞれ独立してメチル基またはメトキシ基であり、かつ $R^2 \sim R^5$ がそれぞれ独立して水素、メチル基またはメトキシ基である化合物 (1) は製造および / または入手のための費用が安い。それ故、経済性の観点から、上記式 (1) 中、 R^1 はそれぞれ独立してメチル基またはメトキシ基であり、かつ $R^2 \sim R^5$ はそれぞれ独立して水素、メチル基またはメトキシ基であることがより好ましい。 R^1 がメチル基であり、かつ $R^2 \sim R^5$ がそれぞれ独立して水素またはメチル基である化合物 (1) は、安価に製造および / または入手できるだけでなく、化合物の安定性の観点から取り扱いやすいという利点を有する。それ故、上記式 (1) 中、 R^1 はメチル基であり、かつ $R^2 \sim R^5$ はそれぞれ独立して水素またはメチル基であることがより好ましい。

40

【0055】

化合物 (1) の分子量は、100 ~ 1,000 であることが好ましく、200 ~ 700 であることがより好ましい。当該構成によると、費用対効果の観点で好ましい。すなわち、当該構成を有する化合物 (1) は、製造が経済的 (安価) であり、(b) 取り扱いやすく、および (c) 当該化合物 (1) 中にしめる化学式 (1) で示される構造の濃度が適切

50

なことから本発明の一実施形態に係る効果を得やすい、ため好ましい。

【0056】

化合物(1)は、上記式(1)で示す構造を2つ以上有していてもよい。化合物(1)は、下記式(5)または(6)で示す化合物であることが好ましい；

【0057】

【化5】

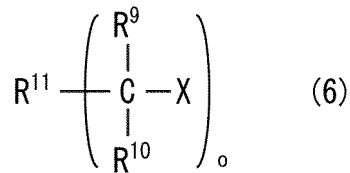


【0058】

(式(5)中、Xは、それぞれ独立して、式(1)を表し、 R^8 は、それぞれ独立して、水素または1価の有機基であり、 o は1～6までの整数を表す。)； 10

【0059】

【化6】



【0060】

(式(6)中、Xは、それぞれ独立して、式(1)を表し、 o は1～6までの整数であり、 R^9 および R^{10} は、それぞれ独立して、水素または1価の有機基であり、 R^{11} は o 価の有機基である。)； 20

【0061】

式(5)および(6)における、用語「それぞれ独立して」は、Xおよび/または $R^8 \sim R^{10}$ がそれぞれ複数存在する場合、複数のXおよび $R^8 \sim R^{10}$ が、それぞれ同じであってもよく、異なってもよいことを意図する。

【0062】

「式(5)で示す構造を有する化合物」を、「化合物(5)」と称する場合もある。「式(6)で示す構造を有する化合物」を、「化合物(6)」と称する場合もある。化合物(5)および化合物(6)は、化合物(1)に包含される。 30

【0063】

化合物(5)は、製造および/または入手が容易かつ安価であるという利点を有する。 o が2～6である化合物(6)は、多官能であるため、多分岐および/または多官能のビニル系重合体を容易に提供できる。多分岐および/または多官能のビニル系重合体は、接着剤、粘着剤、シール剤、エラストマー材料などの用途で利用価値が高いという利点を有する。また、 o が2～3である化合物(6)は、 o が4～6である化合物(6)と比較して、製造および/または入手が容易かつ安価である。それ故、得られるビニル系重合体の利用価値および/または経済性の観点からは、上記式(6)中、 o は2～6までの整数であることが好ましく、2～3までの整数であることがより好ましい。

【0064】

上記式(6)中、 $R^9 \sim R^{10}$ に関しては、上述した式(1)における $R^2 \sim R^5$ に関する記載を適宜援用できる。すなわち、上記式(6)中、 $R^9 \sim R^{10}$ の態様としては、好ましい態様およびその理由を含み、上述した式(1)における $R^2 \sim R^5$ の態様と同じである。また、上記式(6)中、 R^9 および R^{10} が、それぞれ独立して、1価の有機基である場合、Xおよび $R^9 \sim R^{11}$ が結合している炭素原子(C)が4級となる。Xおよび $R^9 \sim R^{11}$ が結合している炭素原子(C)が4級である化合物(6)は、反応中間体であるカルボカチオンが安定化されやすく、RAFT剤としての反応性が高いという利点を有する。そのため、上記式(6)中、 $R^9 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立して、1価の有機基であることが好ましい。 40

【0065】

上記式(5)中、 R^8 は、それぞれ独立して、(a)水素、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、2,2-ジメチルプロピル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、4-メチルシクロヘキシル基、4-メチル-3-シクロヘキセニル基、フェニル基、4-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-(ジメチルアミノ)フェニル基、4-(ジエチルアミノ)フェニル基、ベンジル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基、ベンジロキシ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、メチルチオ基またはエチルチオ基であることが好ましく、(b)水素、メチル基、tert-ブチル基、2,2-ジメチルプロピル基、4-メチルシクロヘキシル基、4-メチル-3-シクロヘキセニル基、フェニル基、4-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-(ジメチルアミノ)フェニル基、4-(ジエチルアミノ)フェニル基、ベンジル基、メトキシ基、フェノキシ基、ベンジロキシ基、ジメチルアミノ基またはジエチルアミノ基であることがより好ましく、(c)水素、メチル基、tert-ブチル基、2,2-ジメチルプロピル基、4-メチルシクロヘキシル基、4-メチル-3-シクロヘキセニル基、フェニル基、4-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-(ジメチルアミノ)フェニル基または4-(ジエチルアミノ)フェニル基であることが特に好ましい。当該構成を有する化合物(6)は、RAFT剤としての反応性に優れる。そのため、当該構成を有する化合物(6)を用いる場合、重合の制御が十分となり、その結果、分子量分布の狭いビニル系重合体を得られるという利点を有する。

10

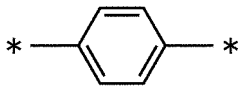
20

【0066】

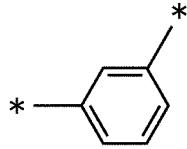
上記式(6)中、 R^{11} は、炭素数1~15の有機基であることが好ましく、芳香族環を有することがより好ましい。上記式(6)中、 R^{11} は、下記式(7)~(14)の何れか1つで表される構造(有機基)であることが好ましく、式(7)、式(8)または式(10)~(14)で表される構造であることがより好ましく、式(7)、式(10)~(12)、または式(14)で表される構造であることが特に好ましい。当該構成を有する化合物(6)は、RAFT剤としての反応性に優れる。そのため、当該構成を有する化合物(6)を用いる場合、重合の制御が十分となり、その結果、分子量分布の狭いビニル系重合体を得られるという利点を有する。

【0067】

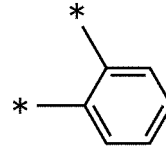
【化 7】



(7)

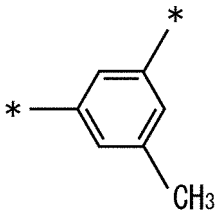


(8)

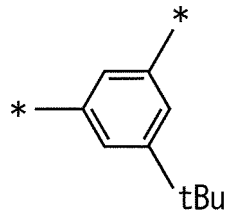


(9)

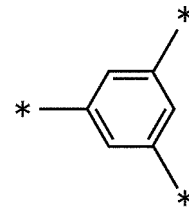
10



(10)

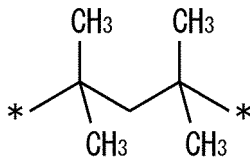


(11)

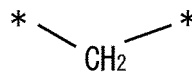


(12)

20



(13)



(14)

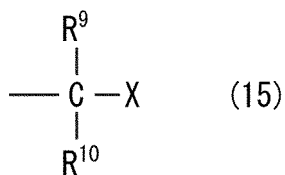
30

【 0 0 6 8 】

(上記式(7)～(14)中、「*」は、下記式(15)で表される構造(基)が結合する箇所を表す。上記式(11)中、「tBu」は、tert-ブチル基を表す。)

【 0 0 6 9 】

【化 8】



40

【 0 0 7 0 】

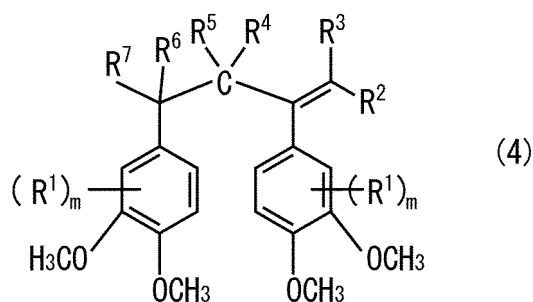
(式(15)中、Xは式(1)を表し、 R^9 および R^{10} は、それぞれ独立して、水素または1価の有機基である。)

【 0 0 7 1 】

化合物(1)は、下記式(4)で示す化合物であることが好ましい：

【 0 0 7 2 】

【化 9】



【 0 0 7 3】

10

(式(4)中、 R^1 はそれぞれ独立して1価の有機基であり、 m は0～3までの整数を表す。 $R^2 \sim R^7$ はそれぞれ独立して水素または1価の有機基である。)

上記式(4)に記載のベンゼン環において、 R^1 またはメトキシ基と結合していない炭素原子は、水素原子と結合している。

【 0 0 7 4】

式(4)における、用語「それぞれ独立して」は、 R^1 および $R^2 \sim R^7$ が、それぞれ同じであってもよく、異なってもよいことを意図する。また、 R^1 が複数ある場合、複数の R^1 はそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

【 0 0 7 5】

「式(4)で示す構造を有する化合物」を、「化合物(4)」と称する場合もある。化合物(4)は、化合物(1)に包含される。

20

【 0 0 7 6】

化合物(4)は、RAFT剤としての反応性に優れるという利点を有する。

【 0 0 7 7】

上記式(4)における $R^1 \sim R^5$ 態様は、好ましい態様およびその理由を含み、上述した式(1)における $R^1 \sim R^5$ の態様と同じである。上記式(4)中、 $R^6 \sim R^7$ に関しては、上述した式(1)における $R^2 \sim R^5$ に関する記載を適宜援用できる。すなわち、上記式(4)中、 $R^6 \sim R^7$ の態様としては、好ましい態様およびその理由を含み、上述した式(1)における $R^2 \sim R^5$ の態様と同じである。

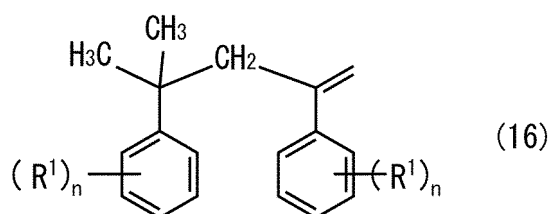
【 0 0 7 8】

30

化合物(1)は、下記式(16)で示す化合物であることが好ましい：

【 0 0 7 9】

【化 10】



【 0 0 8 0】

40

(式(16)中、 R^1 はそれぞれ独立して1価の有機基であり、 n は0～5までの整数を表す。)

上記式(16)に記載のベンゼン環において、 R^1 と結合していない炭素原子は、水素原子と結合している。

【 0 0 8 1】

「式(16)で示す構造を有する化合物」を、「化合物(16)」と称する場合もある。化合物(16)は、化合物(1)に包含される。化合物(16)の一部は化合物(4)でもあり、化合物(4)の一部は化合物(16)でもある。

【 0 0 8 2】

化合物(16)は、RAFT剤としての反応性に優れるという利点を有する。

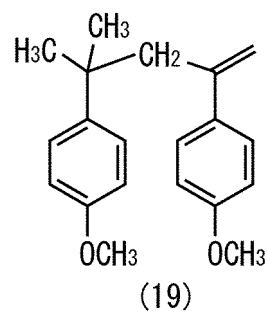
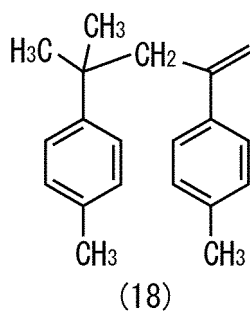
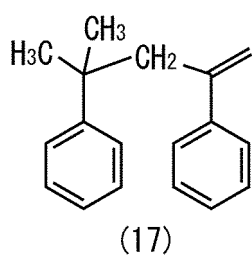
50

【 0 0 8 3 】

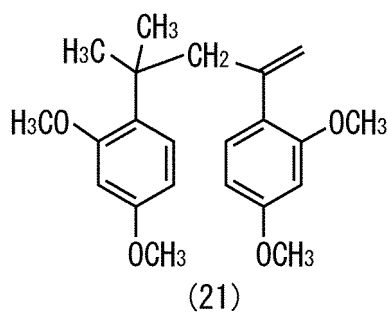
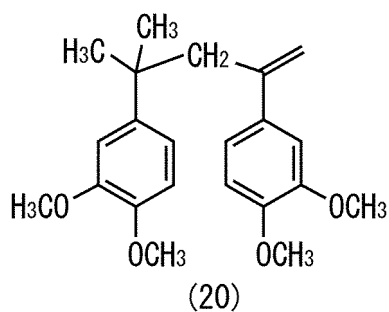
本製造方法において特に好適に使用できる化合物(1)としては、下記式(17)～式(33)で示す構造を有する化合物を挙げることができる。

【 0 0 8 4 】

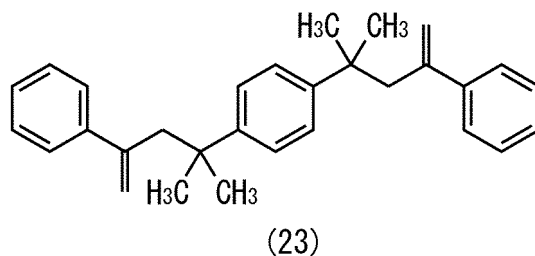
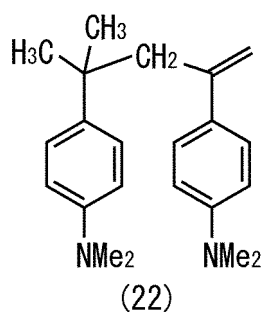
【 化 1 1 】



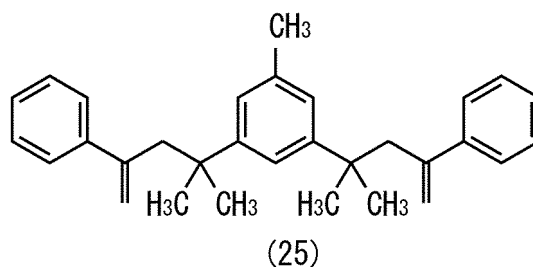
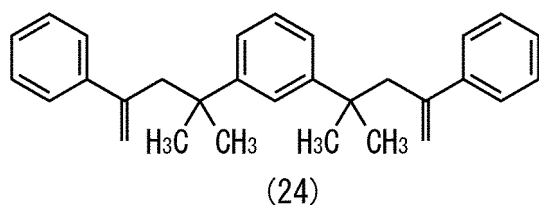
10



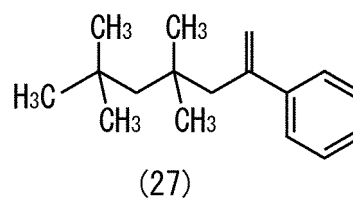
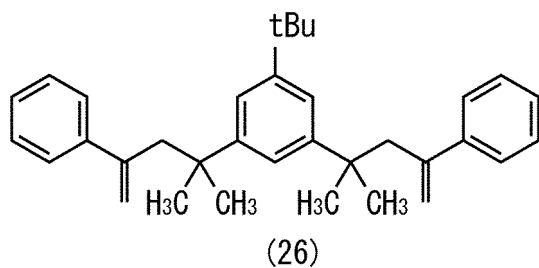
20



30

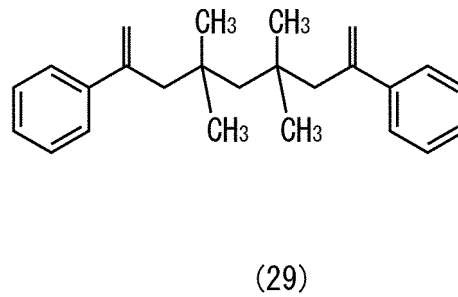
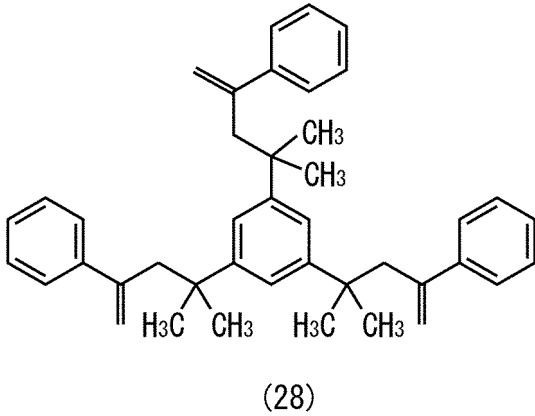


40

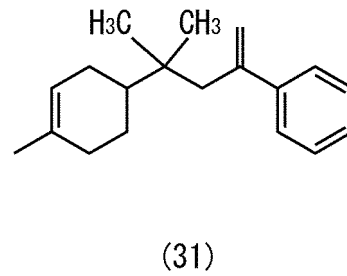
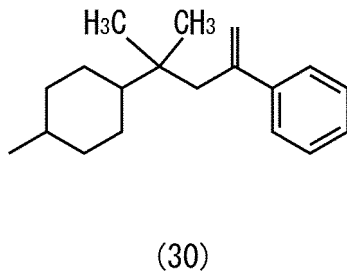


【 0 0 8 5 】

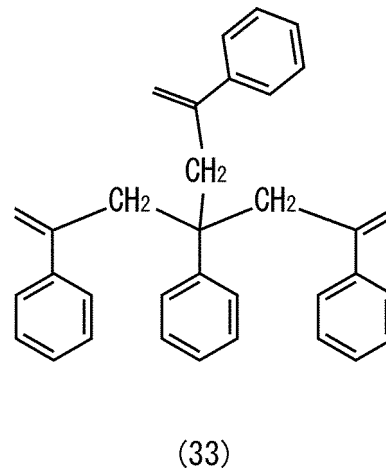
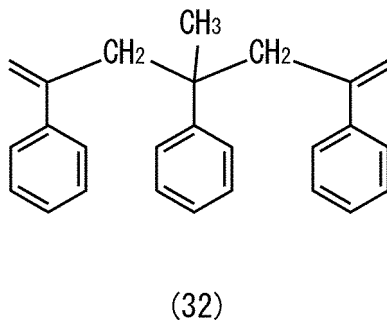
【化 1 2】



10



20



30

【0086】

上記式(26)中、「tBu」は、tert-ブチル基を表す。

【0087】

「式(17)～式(33)で示す構造を有する化合物」を、それぞれ、化合物(17)～化合物(24)と称する場合もある。化合物(17)～化合物(22)、化合物(27)、化合物(30)および化合物(31)は、化合物(5)および化合物(6)の両方に包含される。化合物(17)～化合物(22)は化合物(16)にも包含される。化合物(20)は、化合物(4)および化合物(16)の両方に包含される。化合物(23)～化合物(26)、化合物(28)および化合物(29)は、化合物(6)に包含される。化合物(32)および化合物(33)は、化合物(5)に包含される。また、化合物(17)は -メチルスチレンダイマーとも称される。

40

【0088】

化合物(17)～化合物(33)は、製造および/または入手が容易である。化合物(17)～化合物(33)を用いる場合、容易に重合を制御でき、分子量分布の狭いビニル

50

系重合体を容易に得ることができる。そのため、経済性と効果とのバランスに優れることから、化合物(1)は、化合物(17)～化合物(33)からなる群から選択される1つ以上であることがより好ましい。

【0089】

化合物(17)、化合物(19)および化合物(20)は、製造および/または入手がより容易である。化合物(17)、化合物(19)および化合物(20)を用いる場合、重合をより容易に制御でき、分子量分布の狭いビニル系重合体をより容易に得ることができる。さらに、化合物(17)、化合物(19)および化合物(20)は、様々な単量体を使用したビニル系重合体の製造に適用可能である。そのため、経済性と効果とのバランスにより優れる観点から、化合物(1)は、化合物(17)、化合物(19)および化合物(20)からなる群から選択される1つ以上であることがさらに好ましい。化合物(17)は、製造および/または入手がさらに容易であり、かつRAFT剤として必要十分な反応性を有する。そのため、経済性と効果とのバランスにさらに優れる観点から、化合物(1)は、 n が0であり、かつ $R^2 \sim R^5$ が水素である化合物(17)、すなわち -メチルスチレンダイマーであることがさらに好ましい。

10

【0090】

本製造方法における化合物(1)の使用量は、特に制限は無く、得られるビニル系重合体に要求する分子量に応じて適宜設定できる。本製造方法において、使用する重合性単量体の全モル量と使用する化合物(1)の全モル量とのモル比率(重合性単量体のモル量/化合物(1)のモル量)は、(5/1)～(20,000/1)の範囲であることが好ましく、(30/1)～(10,000/1)の範囲であることがより好ましく、(50/1)～(5,000/1)の範囲であることが更に好ましい。当該構成によると、重合反応の制御に及ぼす効果と経済性とのバランスに優れるという利点を有する。

20

【0091】

カチオン重合工程において、カチオン重合のどの時点で化合物(1)を系中に添加するかについては、カチオン重合の少なくとも終了前に化合物(1)を系中に添加する限り、特に制限は無い。カチオン重合工程において、カチオン重合を開始する前に化合物(1)を系中に添加してもよく、カチオン重合の途中で化合物(1)を系中に添加してもよい。

【0092】

カチオン重合工程において、カチオン重合の途中で化合物(1)を系中に添加する場合について説明する。この場合、化合物(1)をカチオン重合のどの時点(どのタイミング)で系中に添加するかは、特に制限は無い。カチオン重合の途中における化合物(1)の系中へ添加は、カチオン重合で使用する重合性単量体の全量100重量%に対して、系中に重合性単量体が、10重量%以上存在している時点が好ましく、30重量%以上存在している時点がより好ましく、50重量%以上存在している時点が更に好ましい。カチオン重合の操作が簡便であることから、カチオン重合の開始前に化合物(1)を系中に添加する(仕込む)ことが特に好ましい。

30

【0093】

(ブレンステッド酸成分およびルイス酸成分)

カチオン重合工程では、化合物(1)とともにブレンステッド酸成分および/またはルイス酸成分を併用することが好ましい。換言すれば、カチオン重合工程は、さらにブレンステッド酸成分および/またはルイス酸成分の存在下に、重合性単量体をカチオン重合させる工程であることが好ましい。当該構成によると、分子量分布が狭かつ単峰性である、すなわち M_w/M_n が小さいビニル系重合体を容易に得ることができる。

40

【0094】

カチオン重合工程において、ブレンステッド酸成分およびルイス酸成分は、カチオン重合を開始する起点となるカチオンを提供しうる。ブレンステッド酸成分および/またはルイス酸成分としては、特に限定されず、カチオンを生成する、すなわちカチオン重合を開始する能力を持つものであれば特に限定はされない。

【0095】

50

ブレンステッド酸成分として、具体的には、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、クロロスルホン酸、フルオロスルホン酸、リン酸ジエチル、リン酸ジブチル、リン酸ジフェニル、過塩素酸などが挙げられる。

【0096】

ルイス酸成分として、具体的には、(a)(a-1)三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素の錯体(例えば三フッ化ホウ素のジエチルエーテル錯体など)、三塩化ホウ素、三塩化ホウ素の錯体(例えば三塩化ホウ素のジエチルエーテル錯体など)、四塩化スズ、四塩化チタン、四臭化チタン、二塩化亜鉛、三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム等のハロゲン化金属、(a-2) $TiCl_3(OiPr)$ 、 $TiCl_2(OiPr)_2$ 、 $TiCl(OiPr)_3$ 等の金属上にハロゲン原子とアルコキシ基との両方を有する金属化合物、および(a-3) Et_2AlCl 、 $EtAlCl_2$ 、 Me_2AlCl 、 $MeAlCl_2$ 、 $Et_{1.5}AlCl_{1.5}$ 、 $Me_{1.5}AlCl_{1.5}$ 等の有機金属ハロゲン化物、並びに(b)ヘキサフルオロアンチモン酸銀、ヘキサフルオロリン酸銀、トリフルオロメタンスルホン酸銀、テトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ホウ酸ナトリウム等の金属塩、などが挙げられる。

10

【0097】

これらブレンステッド酸成分および/またはルイス酸成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0098】

ブレンステッド酸成分としては、上述した中でも、(a)カチオン重合を開始する能力が高く、入手が容易であり、かつ取り扱い易いことから、塩酸、硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、クロロスルホン酸、フルオロスルホン酸、過塩素酸などからなる群から選択される1種以上であることが好ましく、(b)反応性により優れることから、塩酸、硫酸およびトリフルオロメタンスルホン酸からなる群から選択される1種以上であることがより好ましい。

20

【0099】

ルイス酸成分としては、上述した中でも、(a)カチオン重合を開始する能力が高く、入手が容易であり、かつ取り扱い易いことから、(a-1)三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素の錯体(例えば三フッ化ホウ素のジエチルエーテル錯体など)、三塩化ホウ素、三塩化ホウ素の錯体(例えば三塩化ホウ素のジエチルエーテル錯体など)、四塩化スズ、四塩化チタン、二塩化亜鉛、三塩化アルミニウム等のハロゲン化金属、(a-2) $TiCl_3(OiPr)$ 、 $TiCl_2(OiPr)_2$ 等の金属上にハロゲン原子とアルコキシ基との両方を有する金属化合物、および(a-3) Et_2AlCl 、 $EtAlCl_2$ 、 $Et_{1.5}AlCl_{1.5}$ 等の有機金属ハロゲン化物、などからなる群から選択される1種以上であることが好ましく、好ましく、(b)反応性により優れることから、四塩化スズ、四塩化チタン、三塩化アルミニウム、 $EtAlCl_2$ からなる群から選択される1種以上であることがより好ましい。

30

【0100】

ブレンステッド酸成分および/またはルイス酸成分の使用量は、特に制限されない。カチオン重合を開始する能力に優れることから、ブレンステッド酸成分およびルイス酸成分の合計使用量は、連鎖移動剤1モルに対して、0.001~100モル倍の範囲であることが好ましく、0.002~50モル倍の範囲であることがより好ましく、0.005~10モル倍の範囲であることがさらに好ましい。

40

【0101】

カチオン重合工程において、ルイス酸成分を用いる場合について説明する。この場合、カチオン重合工程の各原料に微量含まれる水分がルイス酸成分と反応し、カチオンを生成し得る。また、この場合、カチオンを生成するために、ルイス酸成分とともに、(a)意図的に水分(水)を併用するか、または、(b)アルコールおよび/またはカルボン酸などのプロトン性化合物、もしくは、下記式(34)で表される化合物を組み合わせ用い

50

てもよい。

【0102】

$Z(Y)_n$ (34)

(式(34)中、Zは、1価または多価の芳香族炭化水素基、または脂肪族炭化水素基を表し、Yは塩素、臭素、ヨウ素、メトキシ基およびアセトキシ基からなる群から選ばれる1つ以上の基を表し、nは自然数を表す。)

「式(34)で表される化合物」を、化合物(34)と称する場合もある。化合物(34)としては特に制限されない。化合物(34)としては、具体的には、クミルクロリド、(1-クロロエチル)ベンゼン、p-メチル(1-クロロエチル)ベンゼン、4-メチルクミルクロリド、4-tert-ブチル-クミルクロリド、m-ジクミルクロリド、p-ジクミルクロリド、5-tert-ブチル-1,3-ジクミルクロリド、5-メチル-1,3-ジクミルクロリド、1,3,5-トリクミルクロリド、 $Cl-(CH_3)_2CCH_2(CH_3)_2C-Cl$ 、 $Cl-(CH_3)_2CCH_2(CH_3)_2CCH_2(CH_3)_2C-Cl$ 、 $CH_3(CH_3)_2CCH_2(CH_3)_2C-Cl$ 、クミルメトキシド、(1-メトキシエチル)ベンゼン、p-メチル(1-メトキシエチル)ベンゼン、4-メチルクミルメトキシド、4-tert-ブチル-クミルメトキシド、m-ジクミルメトキシド、p-ジクミルメトキシド、5-tert-ブチル-1,3-ジクミルメトキシド、5-メチル-1,3-ジクミルメトキシド、1,3,5-トリクミルメトキシド、 $CH_3O-(CH_3)_2CCH_2(CH_3)_2C-OCH_3$ 、 $CH_3-(CH_3)_2CCH_2(CH_3)_2CCH_2(CH_3)_2C-OCH_3$ 、 $CH_3O-(CH_3)_2CCH_2(CH_3)_2C-OCH_3$ 、 $Cl-CH(CH_3)-O-CH_2-CH(CH_3)CH_3$ 等の化合物が挙げられる。

10

20

【0103】

これらの中でも特に、クミルクロリド、m-ジクミルクロリド、p-ジクミルクロリド、1,3,5-トリクミルクロリド、クミルメトキシド、m-ジクミルメトキシド、p-ジクミルメトキシド、1,3,5-トリクミルメトキシド、 $CH_3(CH_3)_2CCH_2(CH_3)_2C-Cl$ および $Cl-CH(CH_3)-O-CH_2-CH(CH_3)CH_3$ が反応性および入手性の点で特に好ましい。

【0104】

プロトン性化合物としては、特に制限されない。プロトン性化合物の好適な例としては、(a)上述のプロトン酸(ブレンステッド酸)、(b)メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、オクタノール、デカノール、ブタンチオール、オクタンチオール、デカンチオール、ブタンジオール、オクタンジオール、デカンジオール、ブタンジチオール、オクタンジチオール、デカンジチオール等のアルコール、および(c)チオール等が挙げられる。

30

【0105】

化合物(34)の使用量は、化合物(1)1モルに対して、0.001~100モル倍の範囲であることが好ましく、0.002~50モル倍の範囲であることがより好ましく、0.005~10モル倍の範囲であることがさらに好ましい。

【0106】

本製造方法のカチオン重合工程では、ブレンステッド酸成分のみを使用してもよく、ルイス酸成分のみを使用してもよく、ブレンステッド酸成分とルイス酸成分とを併用してもよい。

40

【0107】

ブレンステッド酸成分は、ルイス酸成分および/または化合物(34)と比較して、容易に製造ができ、かつ安価に入手できる。また、ブレンステッド酸成分を用いる場合、得られたビニル系重合体を容易にかつ安価に精製できるという利点も有する。それ故、経済性の観点からは、カチオン重合工程において、ブレンステッド酸成分のみを使用するか、またはルイス酸成分よりもブレンステッド酸成分を多く使用することが好ましい。

【0108】

50

カチオン重合工程において、化合物(34)は使用せず、ルイス酸成分を使用する場合、ビニル系重合体を安価に製造できるという利点を有する。一般に、化合物(34)は、工業原料としては高価である場合が多い。従って、ビニル系重合体を安価に製造する観点からは、カチオン重合工程において、化合物(34)は使用しないことが好ましい。換言すれば、カチオン重合工程は、さらに、ルイス酸成分の存在下に、重合性単量体をカチオン重合させる工程であることが好ましい。一方、特定の構造を有するビニル系重合体を得る観点、および/または、ビニル系重合体の重合反応速度を高め、生産性を向上させる観点からは、カチオン重合工程において、化合物(34)をルイス酸成分と組み合わせて使用することが好ましい。

【0109】

カチオン重合工程において、ルイス酸成分を化合物(34)と組み合わせて使用する場合について説明する。この場合、(a)化合物(34)由来の多官能構造に由来する多分岐構造を重合体に形成することができるため、得られる重合体の構造が多様となる利点を有し、かつ(b)分子量分布が狭く、かつ単峰性である、すなわち M_w/M_n が小さいビニル系重合体を容易に得ることができるという利点も有する。また、この場合、一段階目の重合反応として任意の単量体Aを消費した後に、二段階目の重合反応として、単量体Aと異なる単量体Bを系中に加えることにより、ジブロック共重合体、トリブロック共重合体およびマルチブロック共重合体を容易に得ることができるという利点がある。トリブロック共重合体およびマルチブロック共重合体は熱可塑性エラストマーとして好適に利用できるという利点がある。従って、多分岐構造をもった重合体を製造する場合には、カチオン重合工程は、さらに、ルイス酸成分および式(34)で表される化合物の存在下に、重合性単量体をカチオン重合させる工程であることが好ましい。

【0110】

(溶媒)

カチオン重合工程は、有機溶媒中で重合性単量体をカチオン重合させる工程であることが好ましい。カチオン重合工程で使用する有機溶媒としては、反応(カチオン重合)に対して不活性であり、かつ得られるビニル系重合体を溶解できるものであれば特に制限はなく、例えば、カチオン重合で一般的に使用される有機溶媒が挙げられる。カチオン重合工程で使用する有機溶媒として、例えば、ハロゲン化炭化水素、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、エーテル等が好適に挙げられる。

【0111】

ハロゲン化炭化水素の具体例としては、塩化メチル、塩化メチレン、塩化プロピル、塩化ブチル、塩化ペンチル、塩化ヘキシル等が挙げられる。

【0112】

脂肪族炭化水素および/または芳香族系炭化水素の具体例としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン(オルト体、メタ体、パラ体を含む)等が挙げられる。

【0113】

エーテルの具体例としては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチル *tert*-ブチル-エーテル、ジイソプロピルエーテル等が挙げられる。

【0114】

(a)得られるビニル系重合体の溶解性に優れること、かつ(b)入手が容易である、および/または安価であることから、有機溶媒は、塩化メチル、塩化メチレン、塩化ブチル、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサンおよびトルエンからなる群から選択される1種以上であることが特に好ましい。

【0115】

これら有機溶媒は1種類を単独で使用してもよいし、2種類以上を混合して(組み合わせて)用いてもよい。2種以上の有機溶媒を混合して(組み合わせて)用いる場合は、得られるビニル系重合体の溶解性および反応性の観点から、2種以上の任意の有機溶媒を任意の割合で混合して用いることができる。

10

20

30

40

50

【0116】

上記重合溶媒の使用量は、反応混合物（反応溶液）の粘度および／または反応混合物の除熱の容易さを考慮して、反応混合物（100重量％）に対して得られるビニル系重合体の反応混合物中の濃度が、1～50重量％となるように設定するのが好ましく、3～35重量％となるように設定するのがより好ましい。

【0117】

（電子供与体成分）

カチオン重合工程では、その効果を損なわない範囲であれば、更に必要に応じて、電子供与体成分を使用してもよい。換言すれば、カチオン重合工程は、さらに電子供与体成分の存在下に、重合性単量体をカチオン重合させる工程であってもよい。カチオン重合工程で電子供与体成分を使用する場合、（a）系中に含まれる不純物に由来する副反応を抑制できる、および／または、（b）ルイス酸成分の酸性度を適度に低下させることにより急激な反応を抑制し、工業的に実施しやすい製造方法とすることができる、という利点を有する。

10

【0118】

電子供与体成分としては、特に限定されないが、ピリジン類、アミン類、アミド類、スルホキシド類、エステル類、金属原子に結合した酸素原子を有する金属化合物、等を好適に例示できる。

【0119】

上記電子供与体成分としては、種々の化合物の電子供与体（エレクトロンドナー）としての強さを表すパラメーターとして定義されるドナー数が15～60であるものがより好適に使用できる。それ故、上記電子供与体成分としては、例えば、ピリジン、2-メチルピリジン、2,6-ジメチルピリジン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N,N-ジメチルアミノピリジン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、酢酸エチル、酢酸ブチル、チタン（IV）テトラメトキシド、チタン（IV）テトライソプロポキシド、チタン（IV）ブトキシド等が、さらに好適に使用できる。

20

【0120】

この内、2-メチルピリジン、2,6-ジメチルピリジン、トリエチルアミン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、チタン（IV）テトライソプロポキシドが、添加効果、入手性の面で特に好ましい。

30

【0121】

上記電子供与体成分は、通常、上記ブレンステッド酸成分およびルイス酸成分の合計物質質量（モル）に対して0.001～100倍モル用いるのが好ましく、重合後の精製工程における除去や廃棄物削減の観点から、0.01～50倍モルの範囲で用いられるのが更に好ましい。

【0122】

（重合温度）

本カチオン重合工程を実施する温度（重合温度）は、特に制限は無い。カチオン重合工程は、-120℃以上120℃未満で実施することが好ましい。例えば、カチオン重合工程では、-120℃以上120℃未満の温度下、（a）化合物（1）、ブレンステッド酸成分および／またはルイス酸成分、有機溶媒並びに重合性単量体、並びに必要に応じて電子供与体成分を混合し、（b）重合性単量体をカチオン重合させることが好ましい。エネルギーコストに優れ、かつ重合反応の安定性に優れることから、カチオン重合工程は、-100℃～50℃で実施することがより好ましく、-80℃～0℃で実施することがさらに好ましく、-80℃～-30℃で実施することがよりさらに好ましい。カチオン重合工程を、（a）-120℃以上で実施する場合、得られるビニル系重合体が析出する虞がなく、（b）120℃未満で実施する場合、副反応の割合が減少し、目的とするビニル系重合体が効率良く得られるという利点を有する。

40

【0123】

本製造方法において、チオエステル基および／またはリン原子などのヘテロ原子を含む

50

官能基を有する化合物の使用量は少ないほど好ましい。本製造方法において、チオエステル基および／またはリン原子などのヘテロ原子を含む官能基を有する化合物の使用量は、使用する重合性単量体の全モル量（１００モル％）に対して、０．０１モル％以下であることが好ましく、０．００１モル％以下であることがより好ましく、０．０００１モル％以下であることがさらに好ましく、０．００００１モル％以下であることが特に好ましい。本製造方法において、チオエステル基および／またはリン原子などのヘテロ原子を含む官能基を有する化合物は使用しないことが最も好ましい。

【０１２４】

（その他）

カチオン重合工程に関する、上述した点以外の具体的な態様は特に制限されず、公知の態様を採用できる。カチオン重合工程の好ましい一態様は、（ａ）化合物（１）並びにプレステッド酸成分および／またはルイス酸成分、並びに（ｂ）任意でその他の添加剤の存在下、有機溶媒中で、重合性単量体をカチオン重合させる態様である。化合物（１）、プレステッド酸成分および／またはルイス酸成分並びに重合性単量体の添加順序としては、（ａ）化合物（１）、重合性単量体、有機溶媒および任意でその他の添加剤を含む溶液にプレステッド酸成分および／またはルイス酸成分を添加するか、または（ｂ）化合物（１）、プレステッド酸成分および／またはルイス酸成分、有機溶媒並びに任意でその他の添加剤を含む溶液に重合性単量体を添加することが好ましく、前者の態様（（ａ）の態様）が操作の簡便さの観点からより好ましい。

【０１２５】

カチオン重合工程は、乾燥した窒素雰囲気もしくはアルゴン雰囲気などの不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。

【０１２６】

カチオン重合工程は、例えば重合中の反応混合物から、少量の試料をサンプリングし、当該試料をＧＣ（ガスクロマトグラフィー）で測定をすることで確認できる単量体の重合転化率を目安に、カチオン重合反応を任意のタイミングで停止することができる。

【０１２７】

カチオン重合工程は、重合性単量体の重合転化率が、好ましくは８０モル％以上、より好ましくは９０モル％以上、さらに好ましく９９モル％以上に達した後カチオン重合反応を停止する。

【０１２８】

カチオン重合工程の時間（反応時間）は、０．０００００１時間～１００時間が好ましく、０．００００１時間～２４時間がより好ましい。カチオン重合工程は、バッチ式反応器のみならず、近年研究が進んでいる連続重合装置においても好適に実施できる。反応熱の排熱性に優れる連続重合装置でカチオン重合工程を実施する場合、特に、極短時間（例えば０．００００１時間～２４時間）の内にカチオン重合工程を終わらせることも可能である。

【０１２９】

カチオン重合工程は、重合反応が終了した時点で、純水およびアルコールなどのプロトン性物質により重合を停止させ、必要に応じて反応混合物を純水などで洗浄して精製することにより、高純度なビニル系重合体を得ることが出来る。

【０１３０】

上記プロトン性物質は、アンモニア、トリエチルアミン等の塩基性化合物を含んでもよい。

【０１３１】

上記プロトン性物質の使用量は、プレステッド酸成分およびルイス酸成分の合計１モルに対して１モル以上であることが好ましく、効率的に重合反応を停止させる観点からプレステッド酸成分およびルイス酸成分の合計１モルに対して１０モル以上であることがより好ましい。

【０１３２】

10

20

30

40

50

カチオン重合工程においてブレンステッド酸成分および／またはルイス酸成分を使用する場合、本製造方法は、カチオン重合工程の後、ブレンステッド酸成分およびルイス酸成分を分解（失活）させる、酸成分分解工程をさらに有していてもよい。酸成分分解工程では、カチオン重合工程終了後（重合反応終了後）の反応混合物に対して水、アルコール、アミン等を添加する。これにより、反応混合物中のブレンステッド酸成分およびルイス酸成分を分解（失活）させることができる。反応混合物に対して添加する水、アルコール、アミン等は、高温であるほどブレンステッド酸成分およびルイス酸成分を分解（失活）させる効果が高い。そのため、生産性の観点から、酸成分分解工程は、カチオン重合工程終了後の反応混合物に対して、好ましくは20以上、より好ましくは30以上、さらに好ましくは40以上、特に好ましくは50以上の、水、アルコールおよびアミンからなる群から選択される1つ以上を添加する工程である。

10

【0133】

本製造方法で得られるビニル系重合体の単離方法としては、特に制限されず、上記重合停止後の反応混合物から溶媒を留去する方法や、および当該反応混合物を貧溶媒に添加してビニル系重合体を再沈殿させる方法等が挙げられる。

【0134】

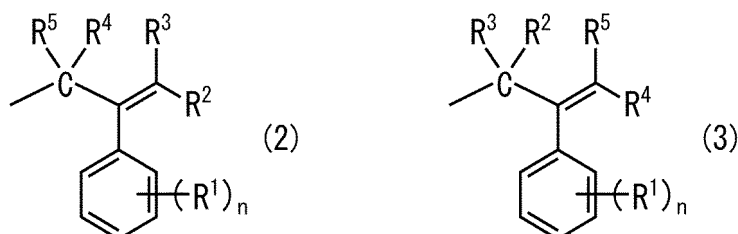
〔ビニル系重合体〕

本発明の一実施形態に係るビニル系重合体は、主鎖の何れか少なくとも一方の末端に、下記式（2）または（3）に示す構造を、下記式（2）および（3）に示す構造の合計で、1分子中に0.10個以上有し、サイズ排除クロマトグラフィーで測定され、かつ標準ポリスチレンで換算された数平均分子量が1000～1,000,000である。

20

【0135】

【化13】



30

【0136】

（式（2）および（3）中、R¹はそれぞれ独立して1価の有機基であり、nは0～5までの整数を表す。R²～R⁵はそれぞれ独立して水素または1価の有機基である。）。

【0137】

上記式（2）および（3）に記載のベンゼン環において、R¹と結合していない炭素原子は、水素原子と結合している。

【0138】

「本発明の一実施形態に係るビニル系重合体」を、以下「本ビニル系重合体」と称する場合もある。

【0139】

式（2）および（3）に示す構造（官能基）は反応性に富む。それ故、本ビニル系重合体は、マクロモノマーとして利用できるという利点を有する。

40

【0140】

以下、本ビニル系重合体に関する各態様について説明するが、以下に詳説した事項以外は、適宜、〔ビニル系重合体の製造方法〕の項の記載を援用する。

【0141】

本ビニル系重合体が分岐鎖を有さない場合、ビニル系重合体は、式（2）または（3）に示す構造を、式（2）および（3）に示す構造の合計で、1分子中に、（a）0.20個以上有することが好ましく、0.30個以上有することがより好ましく、0.40個以上有することがさらに好ましく、0.50個以上有することが特に好ましく、0.7

50

0 個以上有することがより特に好ましく、0.90 個以上有することがさらに特に好ましく、1.10 個以上有することが最も好ましく、および / または (b) 2.00 個以下有することが好ましい。

【0142】

本ビニル系重合体が分岐鎖を 1 本有する場合、ビニル系重合体は、式 (2) または (3) に示す構造を、式 (2) および (3) に示す構造の合計で、1 分子中に、(a) 0.30 個以上有することが好ましく、0.40 個以上有することがより好ましく、0.60 個以上有することがさらにより好ましく、0.80 個以上有することが特に好ましく、1.10 個以上有することがより特に好ましく、1.40 個以上有することがさらに特に好ましく、1.60 個以上有することが最も好ましく、および / または (b) 3.00 個以下有することが好ましい。

10

【0143】

本ビニル系重合体が分岐鎖を 2 本有する場合、ビニル系重合体は、式 (2) または (3) に示す構造を、式 (2) および (3) に示す構造の合計で、1 分子中に、(a) 0.40 個以上有することが好ましく、0.60 個以上有することがより好ましく、0.80 個以上有することがさらにより好ましく、1.00 個以上有することが特に好ましく、1.40 個以上有することがより特に好ましく、1.80 個以上有することがさらに特に好ましく、2.20 個以上有することが最も好ましく、および / または (b) 4.0 個以下有することが好ましい。

20

【0144】

本ビニル系重合体は、チオエステル基および / またはリン原子などのヘテロ原子を含む官能基を有していないことが好ましい。当該構成によると、本ビニル系重合体は、ビニル系重合体の性能を損ない得る官能基を除去する工程を必要とすることなく、ビニル系重合体の性能が十分に発揮された、例えば着色および / または臭気のない、実用的に優れたビニル系重合体といえる。

【0145】

(主鎖)

本ビニル系重合体は、主鎖が、2 価のポリイソオレフィン、ポリ芳香族ビニル系重合体およびポリビニルエーテルからなる群から選ばれる 1 種以上に由来する構造を有することが好ましい。当該構成によると、接着剤、粘着剤、シール剤およびエラストマー材料等の分野において産業上有用なビニル系重合体として好適に利用できるという利点を有する。なお、本明細書において、構造を構成する全構成単位 (100 モル%) 中、イソオレフィンに由来する構成単位を 50 モル% 以上含み、かつ 2 価である構造を、「ポリイソオレフィン」とする。本明細書において、構造を構成する全構成単位 (100 モル%) 中、芳香族ビニル系単量体に由来する構成単位を 50 モル% 以上含む構造を、「ポリ芳香族ビニル系重合体」とする。本明細書において、構造を構成する全構成単位 (100 モル%) 中、ビニルエーテルに由来する構成単位を 50 モル% 以上含む構造を、「ポリビニルエーテル」とする。

30

【0146】

本ビニル系重合体の主鎖は、(a) 2 価のポリイソオレフィンに由来する構造を有し、かつポリ芳香族ビニル系重合体に由来する構造およびポリビニルエーテルに由来する構造を有していなくてもよく、(b) ポリ芳香族ビニル系重合体に由来する構造を有し、かつ 2 価のポリイソオレフィンに由来する構造およびポリビニルエーテルに由来する構造を有していなくてもよく、(c) ポリビニルエーテルに由来する構造を有し、かつ 2 価のポリイソオレフィンに由来する構造およびポリ芳香族ビニル系重合体に由来する構造を有していなくてもよく、(d) 2 価のポリイソオレフィンに由来する構造およびポリ芳香族ビニル系重合体に由来する構造を有し、かつポリビニルエーテルに由来する構造を有していなくてもよく、(e) 2 価のポリイソオレフィンに由来する構造およびポリビニルエーテルに由来する構造を有し、かつポリ芳香族ビニル系重合体に由来する構造を有していなくてもよく、(f) ポリ芳香族ビニル系重合体に由来する構造およびポリビニルエーテルに由

40

50

来する構造を有し、かつ2価のポリイソオレフィンに由来する構造を有していなくてもよく、並びに(g)2価のポリイソオレフィンに由来する構造、ポリ芳香族ビニル系重合体に由来する構造およびポリビニルエーテルに由来する構造を有していてもよい。

【0147】

本ビニル系重合体の主鎖は、(a)2価のポリイソオレフィンに由来する構造のみを有していてもよく、(b)ポリ芳香族ビニル系重合体に由来する構造のみを有していてもよく、(c)ポリビニルエーテルに由来する構造のみを有していてもよく、(d)2価のポリイソオレフィンに由来する構造およびポリ芳香族ビニル系重合体に由来する構造のみを有していてもよく、(e)2価のポリイソオレフィンに由来する構造およびポリビニルエーテルに由来する構造のみを有していてもよく、(f)ポリ芳香族ビニル系重合体に由来する構造およびポリビニルエーテルに由来する構造のみを有していてもよく、(g)2価のポリイソオレフィンに由来する構造、ポリ芳香族ビニル系重合体に由来する構造およびポリビニルエーテルに由来する構造のみを有していてもよい。

10

【0148】

本ビニル系重合体は、主鎖が、ポリイソブチレン、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリピネン、ポリスチレン、ポリ(-メチルスチレン)、ポリ(メチルスチレン)およびポリインデンからなる群から選ばれる1種以上に由来する構造を有することがさらに好ましい。当該構成によると、接着剤、粘着剤、シール剤およびエラストマー材料等の分野において産業上より有用なビニル系重合体としてより好適に利用できるという利点を有する。

20

【0149】

主鎖が複数種の構造を有するビニル系重合体としては、例えば、後述するようにブロック重合体であるビニル系重合体が挙げられる。

【0150】

(ビニル系重合体の構造(ランダム、ブロック))

本ビニル系重合体は、ランダム重合体であってもよく、ブロック重合体であってもよく、グラフト重合体であってもよい。本ビニル系重合体の製造において、2種類の単量体(単量体(a)および単量体(b))を使用し、かつ一方の単量体の重合が実質的に終了した後に、他方の単量体を反応させて重合させた場合、重合体ブロック(a)および重合体ブロック(b)を含むブロック共重合体を製造することもできる。

30

【0151】

重合体ブロック(a)および重合体ブロック(b)の結合様式として、直鎖状構造の例としては、(a)-(b)からなるジブロック構造や、(a)-(b)-(a)または(b)-(a)-(b)などのトリブロック構造、(b)-(a)-(b)-(a)-(b)などのトリブロック構造以上の高次ブロック構造(マルチブロックとも言う)が挙げられる。

【0152】

また、重合体ブロック(a)および重合体ブロック(b)の結合様式として、分岐状および/または星状構造の場合の各ポリマーアーム鎖は、それぞれジブロック構造、トリブロック構造、マルチブロック構造等のいずれも選択可能である。

40

【0153】

ブロック共重合体の一例として、室温以上にガラス転移温度を有する重合体ブロックを重合体ブロック(a)、室温以下にガラス転移温度を有する重合体ブロックを重合体ブロック(b)とした場合、(a)-(b)-(a)構造のトリブロック共重合体は熱可塑性エラストマーとして使用でき、粘着剤、シール剤、成形材料等に好適に使用可能である。本明細書において、「室温」とは、15 ~ 25 を意図する。

【0154】

このような熱可塑性エラストマーを指向する場合、物性および/または取り扱い易さの観点から、重合体ブロック(a)の含有量が10~50重量%であり、重合体ブロック(b)の含有量が50~90重量%であることが好ましい。重合体ブロック(a)の含有量

50

が 10 重量%以上である場合、加工時の取り扱い性が良好となり、機械物性が十分である傾向がある。一方、重合体ブロック (a) の含有量が 50 重量%以下である場合、硬度が高くなり過ぎず、柔軟性に優れる重合体を得られる傾向がある。

【0155】

一方、(a) - (b) 構造のジブロック共重合体は、粘着剤および/または相溶化剤等の分野で好適に使用できる。

【0156】

また、異なる構造を有するブロック共重合体をそれぞれ混合して用いてもよい。

【0157】

(数平均分子量)

本ビニル系重合体は、サイズ排除クロマトグラフィー (SEC 測定、または GPC 測定とも言う) で測定した標準ポリスチレン換算の数平均分子量において、1000 ~ 1,000,000 (g/mol) が好ましく、1,000 ~ 500,000 (g/mol) が更に好ましい。数平均分子量が 1000 (g/mol) 以上である場合、ビニル系重合体の特徴が得られやすい傾向がある。一方、数平均分子量が 1,000,000 (g/mol) 以下である場合、ビニル系重合体は、流動性および加工性などの取扱やすさの面で好適となる傾向がある。

【0158】

(分子量分布)

本ビニル系重合体は、分子量分布 (サイズ排除クロマトグラフィーで測定され、かつ標準ポリスチレンで換算されたビニル系重合体の重量平均分子量 M_w の、サイズ排除クロマトグラフィーで測定され、かつ標準ポリスチレンで換算されたビニル系重合体の数平均分子量 M_n に対する比 (M_w / M_n) で表される数) が、ビニル系重合体を低粘度化でき、加工時の取り扱いやすさの観点で、1.00 ~ 2.00 が好ましく、1.05 ~ 1.80 がより好ましく、1.05 ~ 1.70 がより好ましく、1.05 ~ 1.60 がさらに好ましく、1.05 ~ 1.50 がよりさらに好ましく、1.05 ~ 1.40 が特に好ましく、1.05 ~ 1.30 が最も好ましい。分子量分布分子量分布が 2.00 以下である場合は、ビニル系重合体の取り扱いやすさが良好となり、ビニル系重合体の特性が十分に得られる傾向がある。

【0159】

本ビニル系重合体は、分子量分布のピークが単峰性であることが好ましい。

【0160】

(製造方法)

本ビニル系重合体は、〔ビニル系重合体の製造方法〕に記載の方法で製造されることが好ましく、すなわち化学式 (1) の存在下で重合性単量体をカチオン重合して得られることが好ましい。化合物 (1) を使用する場合、チオエステル基および/またはリン原子などのヘテロ原子を含む官能基を有する化合物を使用する必要がない。そのため、ビニル系重合体の主鎖の末端には、チオエステル残基等は本質的に存在せず、代わりに化合物 (1) 由来の式 (2) または (3) に示す構造 (- メチルスチリル骨格) を有することに特徴がある。その結果、従来のビニル系重合体の課題であった着色および/または臭気等の諸課題は発生しない。また、重合中に当該構造を有するビニル系重合体が系中に生成しているため、重合後に得られたビニル系重合体も式 (2) または (3) に示す構造 (- メチルスチリル骨格) を有している。式 (2) または (3) に示す構造 (- メチルスチリル骨格) は、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合、ヒドロシリル化、各種の遷移金属触媒反応等の様々な反応に対する活性を有している。その結果、本ビニル系重合体は、従来公知のような官能化工程を経ることなく、反応性重合体として好適に利用できる。

【0161】

本ビニル系重合体は、〔ビニル系重合体の製造方法〕に記載の方法以外の方法でも製造できる。例えば、従来公知のカチオン重合法 (好ましくはリビングカチオン重合法) によって得られたビニル系重合体と化学式 (1) とを反応させることにより、本ビニル系重合

10

20

30

40

50

体を得ることができる。この場合、従来公知のリビングカチオン重合法によってビニル系重合体の主鎖（重合体骨格）を形成した後、同じ反応器に化学式（１）を加えてワンポットで続けて反応させてもよいし、重合が終わった後に触媒を失活させて、ビニル系重合体を一旦単離し、別の反応器に当該ビニル系重合体と化学式（１）とを加えて反応させてもよい。

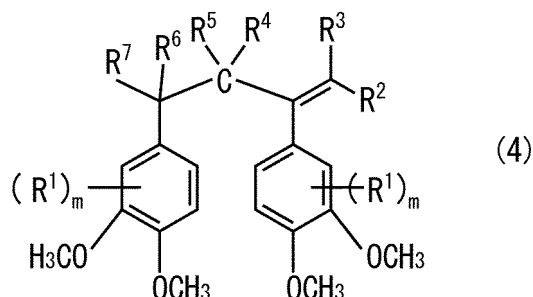
【０１６２】

〔化合物（４）〕

本発明の一実施形態に係る化合物は、下記式（４）で示す構造を有する。

【０１６３】

【化１４】



【０１６４】

（式（４）中、 R^1 はそれぞれ独立して１価の有機基であり、 m は０～３までの整数を表す。 $R^2 \sim R^7$ はそれぞれ独立して水素または１価の有機基である。）

上記式（４）に記載のベンゼン環において、 R^1 またはメトキシ基と結合していない炭素原子は、水素原子と結合している。

【０１６５】

式（４）で示す構造を有する化合物、すなわち化合物（４）は、重合性単量体のカチオン重合において好適に使用できる。具体的に、化合物（４）は、重合性単量体のリビングカチオン重合において好適に使用できる。重合性単量体カチオン重合において化合物（４）を用いる場合、化合物（４）は、連鎖移動剤として機能し、可逆的付加脱離連鎖移動（RAFT）機構を通じてカチオン重合系にリビング重合の特徴を付与することができる。また、重合性単量体カチオン重合において化合物（４）を用いる場合、化合物（４）は、重合中にその一部が反応して重合性単量体のように作用することもある。化合物（４）は、連鎖移動剤およびRAFT剤と称することもできる。すなわち、本発明の一実施形態は、式（４）で示す構造を有する連鎖移動剤、および式（４）で示す構造を有するRAFT剤ともいえる。

【０１６６】

上記重合性単量体に関しては、〔ビニル系重合体の製造方法〕の（重合性単量体）の項の記載を適宜援用できる。すなわち、上記重合性単量体の態様としては、好ましい態様を含み、〔ビニル系重合体の製造方法〕の（重合性単量体）の項に記載の態様と同じであってもよい。

【０１６７】

化合物（４）は、重合性単量体の中でも、芳香族ビニル系単量体からなる群から選択される１種以上の単量体のカチオン重合に好適に使用でき、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、からなる群から選択される１種以上の単量体のカチオン重合により好適に使用でき、 α -メチルスチレンのカチオン重合に特に好適に使用できる。すなわち、本発明の一実施形態は、式（４）で示す構造を有する、芳香族ビニル系単量体のカチオン重合のための連鎖移動剤、および式（４）で示す構造を有する、芳香族ビニル系単量体のカチオン重合のためのRAFT剤ともいえる。

【０１６８】

化合物（４）は、上述した化合物（１１）であることが特に好ましい。

【0169】

化合物(4)の製造方法としては、特に限定されない。化合物(4)として化合物(1)を例に挙げて、化合物(4)(化合物(11))の好ましい製造方法の一例を説明する。化合物(4)(化合物(11))は、(1)フラスコ内の気体を窒素に置換し、(2)3,4-ジメトキシ- -メチルスチレンおよびトルエンを当該フラスコ内に仕込み、これらを混合し、(3)次に、p-トルエンスルホン酸一水和物を系中に加え、反応混合物を20 にすることで、反応を開始し、(4)一定時間反応させた後、少量のアンモニアを含有するメタノールを系中に加えて反応を停止させ、(5)その後、反応混合物をジエチルエーテルで希釈し、純水で洗浄し不純物を除去し、(6)最後に溶媒を減圧下に除去する、ことにより得ることができる。

10

【0170】

〔組成物〕

本発明の一実施形態は、〔ビニル系重合体の製造方法〕の項に記載の本ビニル系重合体の製造方法により製造されたビニル系重合体、および/または〔ビニル系重合体〕の項に記載の本ビニル系重合体を含む組成物も提供する。「本発明の一実施形態に係る組成物」を、以下「本組成物」とも称する。

【0171】

本組成物は、前記構成を有するため、着色する虞がなく、および/または臭気が発生する虞が無い。そのため、本組成物は、後述する〔用途〕に記載の各種用途に好適に利用できる。

20

【0172】

本組成物は、本製造方法により製造されたビニル系重合体、および/または本ビニル系重合体を含む限り、その他の態様としては特に限定されない。本組成物は、当該組成物100重量%中、本製造方法により製造されたビニル系重合体、および/または本ビニル系重合体を、合計で、20重量%以上含むことが好ましく、30重量%以上含むことがより好ましく、40重量%以上含むことがさらに好ましく、50重量%以上含むことが特に好ましい。当該構成によると、分子量分布が狭い重合体の利点を活かして、得られる組成物の粘度が低く、取り扱いやすい組成物が得られるという利点を有する。

【0173】

本組成物は、硬化性樹脂組成物であってもよく、硬化剤および硬化触媒を含んでいてもよい。本組成物に含まれる硬化剤および硬化触媒としては、特に制限は無く、公知物の中から、本組成物に含まれるビニル系重合体が有する官能基の種類に応じて、適宜選択され得る。

30

【0174】

本組成物は、目的とする物性に応じて、物性を改善するために各種の配合剤を含んでいてもよい。配合剤としては、特に限定されないが、たとえば、公知の、熱可塑性樹脂、ゴム、熱可塑性エラストマー、複合ゴム粒子、安定剤、可塑剤、滑剤、難燃剤、顔料、充填剤などが好適に挙げられる。

【0175】

本組成物は、(a)本製造方法により製造されたビニル系重合体、および/または本ビニル系重合体、並びに(b)必要に応じて硬化剤、硬化触媒および各種配合剤、を公知の方法により混合することにより、製造することができる。本組成物の製造に用いる装置としては、パンバリーミキサー、ロールミル、二軸押出機などが好適に挙げられる。

40

【0176】

〔用途〕

本製造方法で得られるビニル系重合体、本ビニル系重合体および本組成物の用途は、特に限定されないが、次の用途が好適に挙げられる。すなわち、本製造方法で得られるビニル系重合体、本ビニル系重合体および本組成物は、シール材、封止材、コーティング材、ポッティング材、固定ガasket、現場成形ガasket、接着剤、粘着剤、充填材、成形体、発泡体、フィルム、注型材料、インキ、防振材料、制振材料、防音材料、免震材料、

50

ダンパー、ガスケット等の様々な用途に好適に利用可能である。

【 0 1 7 7 】

本製造方法で得られるビニル系重合体、本ビニル系重合体および本組成物は、電気および電子用途にも好適に利用可能である。電気および電子用途では、例えば、LED材料、各種電池周辺材料、センサー類、半導体周辺材料、回路基板周辺材料、液晶等のディスプレイ周辺材料、光通信および光回路周辺材料、光記録周辺材料、磁気記録材料等に利用可能である。

【 0 1 7 8 】

LED材料としては、LED素子のモールド材、封止材、封止フィルム、ダイボンダ材、コーティング材、シール材、接着剤、粘着剤、レンズ用材料等に好適に利用可能である。LED材料としては、LED電球、LED表示灯、LED表示板、LED表示機等のシール材、接着剤、粘着剤、コーティング材等にも好適に利用可能である。

10

【 0 1 7 9 】

電池周辺材料としては、リチウムイオン電池、ナトリウム電池、硫黄電池、ナトリウム溶融塩電池、ニッケル水素電池、ニッケルカドミウム電池、レドックスフロー電池、リチウム硫黄電池、空気電池、電解コンデンサ、電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ、燃料電池、太陽電池、色素増感型太陽電池等のシール材、裏面封止材、各素子のモールド材、接着剤、粘着剤、封止材、封止フィルム、コーティング材、ポッティング材、充填材、セパレーター、触媒固定用皮膜、保護フィルム、電極の結着剤、冷媒油用シール材、ホース材等に好適に利用可能である。

20

【 0 1 8 0 】

センサー類としては、力、荷重、圧力、回転、振動、流量、日射、光、におい、時間、温度、湿度、風速、距離、位置、慣性、傾斜、速度、加速度、角速度、硬度、歪、音・磁気、電流、電圧、電力、電子、放射線、赤外線、X線、紫外線、液量、重量、ガス量、イオン量、金属量、色彩等各種センサーの封止材、封止フィルム、レンズ用材料、接着剤、粘着剤、コーティング剤、フィルム等として好適に利用可能である。

【 0 1 8 1 】

回路基板周辺材料としては、IC、LSI、半導体チップ、トランジスタ、ダイオード、サイリスタ、コンデンサ、抵抗体、コイル等の各種素子が搭載されたリジッド、フレキシブル配線基板またはMEMS（マイクロエレクトロメカニカルシステム）のシール材、コーティング材、ポッティング材、上記各素子のモールド材、アンダーフィル材、ダイボンダ材、ダイボンディングフィルム、接着剤、粘着剤、封止材、封止フィルムとして好適に利用可能である。

30

【 0 1 8 2 】

ディスプレイ周辺材料としては、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、LED表示装置、有機EL（エレクトロルミネッセンス）ディスプレイ、フィールドエミッションディスプレイ、電子ペーパー、フレキシブルディスプレイ、3Dホログラム、有機薄膜トランジスタディスプレイ、ヘッドマウントディスプレイ等の各素子のモールド材、各種フィルター、保護フィルム、反射防止フィルム、視野角補正フィルム、偏光子保護フィルム、光学補正フィルムなどのフィルム類、シール材、接着剤、粘着剤、封止材、封止フィルム、基板および部材のコーティング材、ポッティング材、充填材、視認性改良材、レンズ用材料、導光板、プリズムシート、偏光板、位相差板、液晶ダム材として好適に利用可能である。

40

【 0 1 8 3 】

光通信および光回路周辺材料としては、有機フォトリフラクティブ素子、光ファイバー、光スイッチ、レンズ、光導波路、発光素子、フォトダイオード、光増幅素子、光電子集積回路、光コネクタ、光カプラ、光演算素子、光電変換装置、レーザー素子等の各素子のモールド材、シール材、接着剤、粘着剤、封止材、封止フィルム、コーティング材、ポッティング材、充填材、保護膜、レンズ用材料、導光板、プリズムシート、偏光板、フェルルとして好適に利用可能である。

50

【 0 1 8 4 】

光記録材料としては、V D (ビデオディスク)、C D、C D - R O M、C D - R、C D - R W、D V D、D V D - R O M、D V D - R、D V D - R W、B D、B D - R O M、B D - R、B D - R E、M O、M D、P D (相変化ディスク)、ホログラム、光カード用のディスク基板材料、ピックアップレンズ等の保護フィルム、シール材、接着剤、粘着剤、封止材、封止フィルム、コーティング材、防振材、制振材として好適に利用可能である。

【 0 1 8 5 】

磁気記録材料としては、ハードディスク、磁気テープ、クレジットカード等の磁気カードの防振材、制振材、シール材、接着剤、粘着剤、封止材、コーティング材、カバーガスケット、カード材料として好適に利用可能である。

10

【 0 1 8 6 】

その他に、タッチパネルの防汚膜、潤滑膜、I Cチップのモールド材、ペルチェ素子のモールド材、電解コンデンサの封口体、ケーブルジョイントポッティング材、I G B T (車両推進制御装置) のポッティング材、半導体ウェハ加工用ダイシングテープ、ダイボンド剤、ダイボンドフィルム、アンダーフィル、異方導電性接着剤、異方導電性フィルム、導電性接着剤、導電性ペースト、熱伝導性接着剤、熱伝導性ペースト、仮止め用フィルム、固定用フィルム、封止用フィルム等に好適に利用可能である。

【 0 1 8 7 】

自動車用途では、ボディ部品として、気密保持のためのシール材、ガラスの振動防止材、車体部位の防振材、特にウインドシールガスケット、ドアガラス用ガスケットに好適に利用可能である。シャーシ部品として、防振、防音用のエンジンおよびサスペンションゴム、特にエンジンマウントラバーや防振マウント用シール材に好適に利用可能である。エンジン部品としては、冷却用、燃料供給用、排気制御用などのホース類、エンジンカバーやオイルパン用のガスケット、エンジンオイル用シール材等に好適に利用可能である。また、タイヤ部品としては、ビード部位、サイドウォール部位、ショルダー部位、トレッド部位のほか、インナーライナー用の樹脂や空気圧センサーおよびバンクセンサーのシール材として好適に利用可能である。また、各種電子部品および制御部品のシール材、封止材、ガスケット、コーティング材、モールド部材、接着剤、粘着剤として好適に利用可能である。また、銅製およびアルミ製ワイヤーハーネスの被覆材やコネクタ部のシール材としても好適に利用可能である。その他、ランプ、バッテリー、ウインドウォッシャー液ユニットやエアコンディショナーユニット、クーラントユニット、ブレーキオイルユニット、電装部品、各種内外装品、オイルフィルター等のシール材、接着剤、粘着剤、ガスケット、Oリングやパッキン、ベルト等の成形部品、イグナイタH I Cもしくは自動車用ハイブリッドI Cのポッティング材等としても好適に利用可能である。

20

30

【 0 1 8 8 】

工業用途では、永久レジスト用途やソルダーレジスト用途、ドライフィルムレジスト用途、電着レジスト用途等のレジスト用途に好適に利用可能である。

【 0 1 8 9 】

情報電気機器として、携帯電話、メディアプレーヤー、タブレット端末、スマートフォン、携帯ゲーム機、コンピュータ、プリンタ、スキャナ、プロジェクタ、インクジェットタンク等のシール材、封止材、接着剤、粘着剤、パッキン、Oリング、ベルト、防振材、制振材防音材などに好適に利用可能である。

40

【 0 1 9 0 】

家電分野におけるテレビ、ブルーレイレコーダーやH D Dレコーダー等の各種レコーダー類、プロジェクタ、ゲーム機、デジタルカメラ、ホームビデオ、アンテナ、スピーカー、電子辞書、I Cレコーダー、F A X、コピー機、電話機、ドアホン、炊飯器、電子レンジ、オーブンレンジ、冷蔵庫、食器洗い機、食器乾燥機、I Hクッキングヒーター、ホットプレート、掃除機、洗濯機、充電器、ミシン、アイロン、乾燥機、電動自転車、空気清浄機、浄水器、電動歯ブラシ、照明器具、エアコン、エアコンの室外機、除湿機、加湿機等の各種電気製品では、シール材、接着剤、粘着剤、パッキン、Oリング、ベルト、防

50

振材、制振材、防音材などに好適に利用可能である。

【0191】

レジャー用途としては、スイミングキャップ、ダイビングマスク、耳栓等のスイミング部材、スポーツシューズ、野球グローブ等のゲル緩衝部材、ゴルフボール、クラブ、ラケット類の接着剤、衝撃吸収材などに好適に利用可能である。

【0192】

成形体として、パッキン、Ｏリング、ベルト、チューブ、ホース、弁、シート等に好適に利用可能である。

【0193】

また、配線コネクタ用反応性ホットメルト剤、反応性ホットメルト接着剤、ＯＣＡ（光学用透明接着剤）、弾性接着剤、コンタクト接着剤、嫌気性接着剤、紫外線硬化性接着剤、電子線硬化性接着剤等の各種接着剤として好適に利用可能である。

【0194】

ブチル系粘着剤の改質や、マスキングテープ、パイプ防食テープ、建築止水テープ、電気用自己融着テープ、再剥離用粘着剤、電線用融着テープ等の各種粘着剤として好適に利用可能である。

【0195】

電線、ケーブルの被覆材またはその補修材、結線部の絶縁シール材、ガスパ、水道管等の管内ライニング材、無機フィラー、有機フィラーのコーティング材、エポキシ型内成形用離型材等の各種コーティング用途に好適に利用可能である。

【0196】

熱伝導シート、放熱シート、電磁波吸収シート、導電性シート、防水シート、自動車用保護シート、パネル用衝撃吸収シート等の各種シートとして好適に利用可能である。

【0197】

その他、衝撃吸収ゲル、ベッド、靴等の衝撃吸収材、合わせガラスの中間層膜、弾性塗料、水性エマルジョン等の塗料、プリプレグ、ＯＡ機器用や搬送用の各種ローラ、キャップライナー、撥インク剤、インキ、各種冷媒用シール材、工業用缶および食品用缶のシール材およびガasket、発泡ガasket、複層ガラスの一次シール、二次シールとして好適に利用可能である。医療用途では、経皮吸収剤や貼付用の粘着剤、医薬および医療用シール材、医療用粘着剤、医療用ゴム栓、印象材、歯科充填材、シリジガasket、および減圧血管用ゴム栓、人工透析装置用のＯリング又は平形ガasket、医薬品および医療器具の包装材料、キャップ、キャップライナー、真空採血管のキャップ、カテーテルのシール材や接着剤、体内埋め込み型医療機器のシール材や接着剤等に好適に利用可能である。

【0198】

制振材用途および防振材用途ではステッピングモーター、磁気ディスク、ハードディスク、食器洗浄機、乾燥機、洗濯機、ファンヒーター、ミシン、自動販売機、スピーカフレーム、ＢＳアンテナ、ＶＴＲカバー用制振材等の電気・電子機器用途；ルーフ、フロア、シャッタ、カーテンレール、床、配管ダクト、デッキプレート、カーテンウォール、階段、ドア、免振アイソレーター、構造材用制振材、粘弾性ダンパー、耐震マット等の建築用途；エンジンルーム、計測ルーム用制振材等の船舶用途；エンジン（オイルパン、フロントカバー、ロッカーカバー）、車体（ダッシュ、フロア、ドア、ルーフ、パネル、ホイールハウス）、トランスミッション、パーキングブレーキカバー、シートバック用制振材等の自動車用途；ＴＶカメラ、複写機、電算機、プリンタ、レジスタ、キャビネット用制振材等のカメラ・事務機器用途；シュータ、エレベータ、エスカレータ、コンベア、トラクタ、ブルドーザ、発電機、コンプレッサ、コンテナ、ホッパ、防音ボックス、草刈り機のモータカバー用制振材等の産業機械関係用途；鉄道車両ルーフ、側板、ドア、アンダーフロア、各種補機カバー、橋梁用制振材等の鉄道用途；半導体用途等の精密除振装置用制振材；可聴域しきい値近傍の低周波音及び高周波音に対応する等の防音用制振材として好適に利用可能である。

【実施例】

【0199】

以下、本発明の一実施形態を実施例により具体的に説明する。本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0200】

先ず、実施例によって得られたビニル系重合体の分析方法について、以下説明する。

【0201】

(重合転化率)

ビニル系重合体の製造における、重合性単量体のビニル系重合体重合体への転化率は、ガスクロマトグラフィー (Gas Chromatograph, GC (Agilent Technologies 社製、7890B)) またはプロトン核磁気共鳴装置 (^1H Nuclear Magnetic Resonance, ^1H NMR (日本電子社製、ECS-400)) を用いて測定した。GCのカラムには、Agilent Technologies 社製、HP-1を用いた。

10

【0202】

(分子量測定)

ビニル系重合体の「数平均分子量」および「分子量分布 (重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w / M_n))」は、サイズ排除クロマトグラフィー (Size Exclusion Chromatography; SEC) を用いた標準ポリスチレン換算法により算出した。

。

20

【0203】

SECの測定装置としては、Waters 社製GPCシステムを用いた。SECの測定条件としては、クロロホルムを移動相とし、カラム温度35℃の条件とした。試料としては、ビニル系重合体をビニル系重合体の濃度が4mg/mlとなるようにクロロホルムで溶解した溶液を用いた。SECにより得られた結果に関して、以下、ピークトップ分子量はMp、数平均分子量はMn、重量平均分子量はMw、分子量分布はMw/Mnとも表す。

【0204】

(ビニル系重合体の主鎖の末端の式 (2) および式 (3) に示す構造の数 (F_n) の算出)

ビニル系重合体の主鎖の末端の式 (2) および式 (3) に示す構造、換言すればビニル系重合体に導入された化合物 (1) に由来する官能基の数 (F_n) は、以下のようにして算出した。まず、上記SEC測定により、ビニル系重合体の分子量を算出し、数平均分子量 (M_n) を求めた。次に、ビニル系重合体の ^1H NMR測定を行った。得られた ^1H NMRチャートにおける、1.3ppm付近のポリイソブチレン骨格中の2つのメチル基に帰属されるピークの積分値 (面積) を、数平均分子量Mnの値を用いて、以下の式のとおりとする。

30

(1.3ppm付近のピークの積分値) = ((数平均分子量Mn) / 56.11) × 6H

。

【0205】

同時に、上記 ^1H NMRチャート中で、5.0ppmおよび5.2ppm付近に現れるエキソメチレン基に由来するピークの面積を求め、その平均された積分値を官能基数Fnとした。

40

【0206】

(比較例1) イソブチレンの重合

ヘキサンおよびジクロロメタンを体積比 (ヘキサン/ジクロロメタン) 6/4で混合し、室温のヘキサン/ジクロロメタン混合溶媒を調製した。25mLのフラスコ内の気体を窒素に置換した後、イソブチレン0.95mL (10.0mmol) およびヘキサン/ジクロロメタン混合溶媒3.55mLをフラスコに仕込み、混合した。続いて、フラスコ内の混合液を約-78℃まで冷却した。次に、四塩化チタン (四塩化チタン200mMのジクロロメタン溶液) 0.50mL (0.10mmol) をフラスコ内の系中に加えて重合

50

を開始した。重合開始から210分、反応混合物の撹拌を行った後、少量のアンモニアを含有するメタノール1.00mLを系中に加えて重合を停止させた。反応混合物をヘキサン50mLで希釈し、純水で洗浄して不純物を除去した後、溶媒を減圧下に留去してビニル系重合体(X-1)を得た($M_n = 100, 700$ 、 $M_w / M_n = 6.23$)。

【0207】

(実施例1) イソブチレンのカチオンRAFT重合

25mLのフラスコ内の気体を窒素に置換した後、イソブチレン0.95mL(10.0mmol)、化合物(7)であるメチルスチレンダイマー(メチルスチレンダイマー927mMのトルエン溶液)0.17mL(0.16mmol)および上記ヘキサン/ジクロロメタン混合溶媒3.38mLをフラスコに仕込み、混合した。続いて、フラスコ内の混合液を約-78℃まで冷却した。次に、ルイス酸成分として四塩化チタン(四塩化チタン200mMのジクロロメタン溶液)0.50mL(0.10mmol)をフラスコ内の系中に加えて重合を開始した。重合開始から20時間、反応混合物の撹拌を行った後、少量のアンモニアを含有するメタノール1.00mLを系中に加えて重合を停止させた。反応混合物をヘキサン50mLで希釈し、純水で洗浄し不純物を除去した後、溶媒を減圧下に留去してビニル系重合体(P-1)を得た($M_n = 5,400$ 、 $M_w / M_n = 1.55$ かつ単峰性、 $F_n = 1.23$)。得られたビニル系重合体(P-1)の主鎖は2価のポリイソオレフィンであるポリイソブチレンに由来する構造を有していた。また、得られたビニル系重合体(P-1)は無色透明の液状樹脂であり、チオエステル基を含まず、硫黄原子等に由来する特徴的な臭気は認められなかった。

10

20

【0208】

比較例1および実施例1の結果より、化合物(1)に包含される化合物(7)を用いない場合、得られたビニル系重合体(X-1)の M_w / M_n が6.23であり、イソブチレンのフリーカチオン重合が進行したことがわかる。一方、化合物(1)に包含される化合物(7)を用いた実施例1では、得られたビニル系重合体(P-1)の M_w / M_n が1.55の単峰性の分子量分布を示すことから、リビングカチオン重合が進行したことがわかる。また、得られたビニル系重合体(P-1)は、当該ビニル系重合体の主鎖の末端に、式(2)または(3)に示す構造であるメチルスチリル骨格が1分子中に1.23個導入されていた。

30

【0209】

(実施例2) イソブチレンのカチオンRAFT重合

25mLのフラスコ内の気体を窒素に置換した後、イソブチレン0.95mL(10.0mmol)、化合物(7)であるメチルスチレンダイマー(メチルスチレンダイマー927mMのトルエン溶液)54.0μL(50.0μmol)および上記ヘキサン/ジクロロメタン混合溶媒3.50mLをフラスコに仕込み、混合した。続いて、フラスコ内の混合液を約-78℃まで冷却した。次に、ルイス酸成分として四塩化チタン(四塩化チタン200mMのジクロロメタン溶液)0.50mL(0.10mmol)をフラスコ内の系中に加えて重合を開始した。重合開始から10時間、反応混合物の撹拌を行った後、少量のアンモニアを含有するメタノール1.00mLを系中に加えて重合を停止させた。反応混合物をヘキサン50mLで希釈し、純水で洗浄し不純物を除去した後、溶媒を減圧下に留去してビニル系重合体(P-2)を得た($M_n = 14,300$ 、 $M_w / M_n = 1.90$ かつ単峰性、 $F_n = 1.12$)。得られたビニル系重合体(P-2)の主鎖は2価のポリイソオレフィンであるポリイソブチレンに由来する構造を有していた。また、得られたビニル系重合体(P-2)は無色透明の液状樹脂であり、チオエステル基を含まず、硫黄原子等に由来する特徴的な臭気は認められなかった。

40

【0210】

(実施例3) イソブチレンのカチオンRAFT重合

25mLのフラスコ内の気体を窒素に置換した後、イソブチレン0.95mL(10.0mmol)、化合物(7)であるメチルスチレンダイマー(メチルスチレンダイマー40.0mMのトルエン溶液)0.50mL(20.0μmol)および上記ヘキ

50

サン/ジクロロメタン混合溶媒 3.05 mL をフラスコに仕込み、混合した。続いて、フラスコ内の混合液を約 -78℃ まで冷却した。次に、ルイス酸成分として四塩化チタン（四塩化チタン 200 mM のジクロロメタン溶液）0.50 mL（0.10 mmol）をフラスコ内の系中に加えて重合を開始した。重合開始から 24 時間、反応混合物の撹拌を行った後、少量のアンモニアを含有するメタノール 1.00 mL を系中に加えて重合を停止させた。反応混合物をヘキサン 50 mL で希釈し、純水で洗浄し不純物を除去した後、溶媒を減圧下に留去してビニル系重合体（P-3）を得た（ $M_n = 30,300$ 、 $M_w/M_n = 1.66$ かつ単峰性、 $Fn = 0.81$ ）。得られたビニル系重合体（P-3）の主鎖は 2 価のポリイソオレフィンであるポリイソブチレンに由来する構造を有していた。また、得られたビニル系重合体（P-3）は無色透明の液状樹脂であり、チオエステル基を含まず、硫黄原子等に由来する特徴的な臭気は認められなかった。

10

【0211】

（実施例 4）イソブチレンのカチオン RAFT 重合

25 mL のフラスコ内の気体を窒素に置換した後、イソブチレン 0.95 mL（10.0 mmol）、化合物（7）であるメチルスチレンダイマー（メチルスチレンダイマー 20.0 mM トルエン溶液）0.50 mL（10.0 μ mol）および上記ヘキサン/ジクロロメタン混合溶媒 3.05 mL をフラスコに仕込み、混合した。続いて、フラスコ内の混合液を、約 -78℃ まで冷却した。次に、ルイス酸成分として四塩化チタン（四塩化チタン 200 mM のジクロロメタン溶液）0.50 mL（0.10 mmol）をフラスコ内の系中に加えて重合を開始した。重合開始から 20 時間、反応混合物の撹拌を行った後、少量のアンモニアを含有するメタノール 1.00 mL を系中に加えて重合を停止させた。反応混合物をヘキサン 50 mL で希釈し、純水で洗浄し不純物を除去した後、溶媒を減圧下に留去してビニル系重合体（P-4）を得た（ $M_n = 53,600$ 、 $M_w/M_n = 1.62$ かつ単峰性、 $Fn = 0.63$ ）。得られたビニル系重合体（P-4）の主鎖は 2 価のポリイソオレフィンであるポリイソブチレンに由来する構造を有していた。また、得られたビニル系重合体（P-4）は無色透明の液状樹脂であり、チオエステル基を含まず、硫黄原子等に由来する特徴的な臭気は認められなかった。

20

【0212】

これらの結果から、本製造方法によれば、チオエステル基を含まず、連鎖移動剤由来の官能基に起因する臭気および/または着色の無い、すなわち連鎖移動剤由来の官能基が重合体の性能を損なうことのない、ビニル系重合体を簡便な製法で提供できることがわかる。また、得られたビニル系重合体の分子量分布は、フリーカチオン重合で得られたビニル系重合体の分子量分布と比較すると有意に狭く、かつ単峰性であり、リビングカチオン重合が進行していることがわかる。このように、本製造方法によれば、重合性単量体（特に、イソオレフィンであるイソブチレン）をカチオン RAFT 重合させることが可能になった。

30

【0213】

次に、リビングカチオン重合で重合開始剤として一般的に用いられる p-ジクミルクロリドを化合物（1）と共存させて重合を行った。

【0214】

40

（比較例 2）イソブチレンの重合

塩化ブチルおよびヘキサンを体積比（塩化ブチル/ヘキサン）9/1 で混合し、室温の塩化ブチル/ヘキサン混合溶媒を調製した。500 mL のフラスコ内の気体を窒素に置換した後、イソブチレン 100 mL（1.06 mol）、p-ジクミルクロリド 0.245 g（1.06 mmol）および上記塩化ブチル/ヘキサン混合溶媒 216 mL をフラスコ内に仕込み、混合した。続いて、フラスコ内の混合液を約 -78℃ まで冷却した。次に、四塩化チタン 0.58 mmol（5.30 mmol）をフラスコ内の系中に加えて重合を開始した。

【0215】

重合開始から 2 時間、反応混合物の撹拌を行った後、反応混合物を、50℃ に加熱した

50

純水 500 g と上記塩化ブチル／ヘキサン混合溶媒 200 g との混合物に加え、50 で 2 時間、得られた反応混合物を撹拌した。その後撹拌を止め、反応混合物を静置させることで有機相と水相とを分離し、水相を廃棄した。続けて、得られた有機相を純水 500 g で 2 回洗浄を行った。溶媒を減圧下に留去して、ビニル系重合体 (X - 2) を得た ($M_n = 41,367$ 、 $M_w / M_n = 2.14$)。

【0216】

(実施例 5) イソブチレンのカチオン R A F T 重合

500 mL のフラスコ内の気体を窒素に置換した後、イソブチレン 100 mL (1.06 mol)、p - ジクミルクロリド 0.245 g (1.06 mmol)、化合物 (7) である メチルスチレンダイマー 2.53 mL (10.6 mmol) および上記塩化ブチル／ヘキサン混合溶媒 216 mL をフラスコ内に仕込み、混合した。続いて、フラスコ内の混合液を約 - 78 まで冷却した。次に、ルイス酸成分として四塩化チタン 0.58 mL (5.30 mmol) をフラスコ内の系中に加えて重合を開始した。重合開始から 2 時間、反応混合物の撹拌を行った後、反応混合物を、50 に加熱した純水 500 g と上記塩化ブチル／ヘキサン混合溶媒 200 g との混合物に加え、50 で 2 時間、得られた反応混合液を撹拌した。その後撹拌を止め、反応混合物を静置させることで有機相と水相とを分離し、水相を廃棄した。続けて、得られた有機相を純水 500 g で 2 回洗浄を行った。溶媒を減圧下に留去して、ビニル系重合体 (P - 5) を得た ($M_n = 7,234$ 、 $M_w / M_n = 1.42$ かつ単峰性)。得られたビニル系重合体 (P - 5) の主鎖は 2 価のポリイソオレフィンであるポリイソブチレンに由来する構造を有していた。また、得られたビニル系重合体 (P - 5) は無色透明の液状樹脂であり、チオエステル基を含まず、硫黄原子等に由来する特徴的な臭気は認められなかった。

10

20

【0217】

リビングカチオン重合で重合開始剤として一般的に用いられる p - ジクミルクロリドを使用し、かつ化合物 (1) を使用しなかった比較例 2 では、得られたビニル系重合体 (X - 2) の M_w / M_n は 2.14 であり、多峰性の分子量分布を示した。一方、リビングカチオン重合で重合開始剤として一般的に用いられる p - ジクミルクロリドを使用し、かつ化合物 (1) も使用した実施例 2 では、得られたビニル系重合体 (P - 2) の M_w / M_n は 1.42 であり、かつ単峰性の分子量分布を示した。このことから、p - ジクミルクロリドを化合物 (1) と共存させた場合でも、制御されたカチオン重合、すなわちリビングカチオン重合が進行したことがわかる。

30

【0218】

次に、p - ジクミルクロリドおよび化合物 (1) の共存下に、重合性単量体としてイソブチレンとスチレンとを使用してブロック共重合を製造した。

【0219】

(実施例 6) カチオン R A F T 重合によるイソブチレンとスチレンとのブロック共重合の製造

500 mL のフラスコ内の気体を窒素に置換した後、イソブチレン 100 mL (1.06 mol)、p - ジクミルクロリド 0.245 g (1.06 mmol)、化合物 (7) である メチルスチレンダイマー 2.53 mL (10.6 mmol) および上記塩化ブチル／ヘキサン混合溶媒 216 mL をフラスコ内に仕込み、混合した。続いて、フラスコ内の混合液を約 - 78 まで冷却した。次に、ルイス酸成分として四塩化チタン 0.58 mL (5.30 mmol) をフラスコ内の系中に加えて重合を開始した。重合開始から 2 時間、反応混合物の撹拌を行った後、各種分析用に反応混合物を少量サンプリングした。得られたサンプルを用いて、ガスクロマトグラフィーで系中のイソブチレンの残存量を定量したところ、使用したイソブチレン (100 重量%) の 1 重量% 以下であった。その後、スチレン 15 mL をフラスコ内の系中に加えた。スチレン添加直後、15 分後、30 分後に、分析用に反応混合物を少量サンプリングした。重合開始から 120 分経過後に、反応混合物を、50 に加熱した純水 500 g と上記塩化ブチル／ヘキサン混合溶媒 200 g との混合物に加え、50 で 2 時間、反応混合液を撹拌した。その後撹拌を止め、反応混

40

50

合物を静置させることで有機相と水相とを分離し、水相を廃棄した。続けて、得られた有機相を純水 500 g で 2 回洗浄を行った。溶媒を減圧下に留去して、ビニル系重合体 (P - 6) を得た ($M_p = 18,859$ 、 $M_n = 11,475$ 、 $M_w / M_n = 1.81$ かつ単峰性)。得られたビニル系重合体 (P - 6) の主鎖は、2 価のポリイソオレフィンであるポリイソブチレンに由来する構造と、ポリ芳香族ビニル系重合体であるポリスチレンに由来する構造とを有していた。また、得られたビニル系重合体 (P - 6) は無色透明の液状樹脂であり、チオエステル基を含まず、硫黄原子等に由来する特徴的な臭気は認められなかった。

【0220】

実施例 6 について、以下説明する。重合開始から 2 時間後、イソブチレンの残存量が仕込み量 (100 重量%) の 1 重量% 以下であること、重合開始から 2 時間後にイソブチレンの重合が終了したとみなせる。イソブチレンの重合が終了した時点でのビニル系重合体のピークトップ分子量は $M_p = 10,115$ 、数平均分子量は $M_n = 7,234$ 、分子量分布は $M_w / M_n = 1.42$ であった。スチレン添加後 15 分経過した時点でのビニル系重合体のピークトップ分子量は $M_p = 12,687$ 、数平均分子量は $M_n = 9,317$ 、分子量分布は $M_w / M_n = 1.75$ であった。スチレン添加後 30 分経過した時点でのビニル系重合体のピークトップ分子量は $M_p = 14,678$ 、数平均分子量は $M_n = 10,313$ 、分子量分布は $M_w / M_n = 1.71$ であった。

10

【0221】

この結果から、実施例 6 においてはイソブチレンとスチレンとのブロック共重合体を得られていることがわかる。

20

【0222】

次に、化合物 (10) および (11) の合成と、重合性単量体として メチルスチレンを使用したカチオン R A F T 重合を行った。

【0223】

(製造例 1) 化合物 (10) の合成

25 mL のフラスコ内の気体を窒素に置換した後、4 - メトキシ - - メチルスチレン 5.16 g (34.8 mmol) およびトルエン 6.00 mL をフラスコ内に仕込み、混合した。次に、p - トルエンスルホン酸一水和物 60.0 mg (0.32 mmol) を系中に加え、反応混合物を 20 にすることで、反応を開始した。反応開始から 50 分間、反応混合物の撹拌を行った後、少量のアンモニアを含有するメタノール 1.50 mL を系中に加えて反応を停止させた。反応混合物をヘキサン 50 mL で希釈し、純水で洗浄し不純物を除去した後、溶媒を減圧下に留去した。次に、ヘキサンおよびジエチルエーテルを体積比 (ヘキサン / ジエチルエーテル) (19 / 1) で混合し、ヘキサン / ジエチルエーテル混合溶液を調製した。得られた生成物を、上記ヘキサン / ジエチルエーテル混合溶液を溶離液として用いて、シリカゲルカラムを用いて精製し、化合物 (10) (1.75 g、5.90 mmol) を得た (収率 34%)。

30

【0224】

(製造例 2) 化合物 (11) の合成

25 mL のフラスコ内の気体を窒素に置換した後、3,4 - ジメトキシ - - メチルスチレン 4.32 g (24.5 mmol)、トルエン 3.81 mL をフラスコ内に仕込み、混合した。次に、p - トルエンスルホン酸一水和物 42.2 mg (0.22 mmol) を系中に加え、反応混合物を 20 にすることで、反応を開始した。反応開始から 2 時間、反応混合物の撹拌を行った後、少量のアンモニアを含有するメタノール 1.50 mL を系中に加えて反応を停止させた。反応混合物をジエチルエーテル 50 mL で希釈し、純水で洗浄し不純物を除去した後、溶媒を減圧下に留去した。得られた生成物を、上記ヘキサン / ジエチルエーテル混合溶液を溶離液として用いて、シリカゲルカラムを用いて精製し、化合物 (11) (1.41 g、4.00 mmol) を得た (収率 33%)。

40

【0225】

(実施例 7) 化合物 (10) を用いた メチルスチレンのカチオン R A F T 重合

50

25 mLのフラスコ内の気体を窒素に置換した後、 α -メチルスチレン0.20 mL (1.54 mmol)、化合物(10) (化合物(10) 525 mMのトルエン溶液) 0.06 mL (31.5 μ mol)、1,2-ジクロロベンゼン0.10 mLおよびジクロロメタン2.34 mLをフラスコ内に仕込み、混合した。続いて、フラスコ内の混合液を約-40℃まで冷却した。次に、(a)化合物(34)としてイソブチルビニルエーテルの塩化水素付加体と、(b)ルイス酸成分としてヘキサフルオロアンチモン酸銀と、(c)ジクロロメタンとを混合し、イソブチルビニルエーテルの塩化水素付加体とヘキサフルオロアンチモン酸銀とをそれぞれ5 mMずつ含むジクロロメタン溶液(以下、混合溶液Aとする。)を調製した。次に、混合溶液A 0.30 mL(すなわち、イソブチルビニルエーテルの塩化水素付加体およびヘキサフルオロアンチモン酸銀各1.50 μ molに相当)を系中に加えて重合を開始した。重合開始から2時間、反応混合物の撹拌を行った後、少量のアンモニアを含有するメタノール1.50 mLを系中に加えて反応を停止させた。反応混合物をトルエン50 mLで希釈し、純水で洗浄し不純物を除去した後、溶媒を減圧下に留去して、ビニル系重合体(P-7)を得た($M_n = 4,200$ 、 $M_w / M_n = 1.38$ かつ単峰性、 $F_n = 0.12$)。得られたビニル系重合体(P-7)の主鎖は、ポリ芳香族ビニル系重合体であるポリ α -メチルスチレンに由来する構造を有していた。また、得られたビニル系重合体(P-7)は無色透明の液状樹脂であり、チオエステル基を含まず、硫黄原子等に由来する特徴的な臭気は認められなかった。

10

【0226】

(実施例8)化合物(10)を用いた α -メチルスチレンのカチオンRAFT重合(SCl₄)を用いた例)

20

ジクロロメタンおよびメチルシクロヘキサンを体積比(ジクロロメタン/メチルシクロヘキサン)(1/1)で混合し、室温のジクロロメタン/メチルシクロヘキサン混合溶媒を調製した。25 mLのフラスコの容器内を窒素置換した後、 α -メチルスチレン0.20 mL (1.54 mmol)、化合物(10) (化合物(10) 525 mMのトルエン溶液) 0.06 mL (31.5 μ mol)、1,2-ジクロロベンゼン0.05 mLおよび上記ジクロロメタン/メチルシクロヘキサン混合溶媒2.39 mLをフラスコ内に仕込み、混合した。続いて、フラスコ内の混合液を約-40℃まで冷却した。次に、ルイス酸成分として四塩化スズ溶液(四塩化スズ10.0 mMのジクロロメタン溶液) 0.30 mL(四塩化スズ3.00 μ mol相当)を系中に加えて重合を開始した。重合開始から150分間、反応混合物の撹拌を行った後、少量のアンモニアを含有するメタノール1.50 mLを系中に加えて反応を停止させた。反応混合物をトルエン50 mLで希釈し、純水で洗浄し不純物を除去した後、溶媒を減圧下に留去して、ビニル系重合体(P-8)を得た($M_n = 5,100$ 、 $M_w / M_n = 1.35$ かつ単峰性、 $F_n = 0.53$)。得られたビニル系重合体(P-8)の主鎖は、ポリ芳香族ビニル系重合体であるポリ α -メチルスチレンに由来する構造を有していた。また、得られたビニル系重合体(P-8)は無色透明の液状樹脂であり、チオエステル基を含まず、硫黄原子等に由来する特徴的な臭気は認められなかった。

30

【0227】

(実施例9)化合物(11)を用いた α -メチルスチレンのカチオンRAFT重合

40

25 mLのフラスコ内の気体を窒素に置換した後、 α -メチルスチレン0.20 mL (1.54 mmol)、化合物(11) (化合物(11) 538 mMのトルエン溶液) 0.06 mL (32.3 μ mol)、1,2-ジクロロベンゼン0.05 mLおよびジクロロメタン2.39 mLをフラスコ内に仕込み、混合した。続いて、フラスコ内の混合液を約-40℃まで冷却した。次に、混合溶液A 0.30 mL(すなわち、イソブチルビニルエーテルの塩化水素付加体およびヘキサフルオロアンチモン酸銀各1.50 μ mol)を系中に加えて重合を開始した。重合開始から20分間、反応混合物の撹拌を行った後、少量のアンモニアを含有するメタノール1.50 mLを系中に加えて反応を停止させた。反応混合物をトルエン50 mLで希釈し、純水で洗浄し不純物を除去した後、溶媒を減圧下に留去して、ビニル系重合体(P-9)を得た($M_n = 12,300$ 、 $M_w / M_n = 1.9$

50

7 かつ単峰性、 $F_n = 0.63$ ）。得られたビニル系重合体（P - 9）の主鎖は、ポリ芳香族ビニル系重合体であるポリメチルスチレンに由来する構造を有していた。また、得られたビニル系重合体（P - 9）は無色透明の液状樹脂であり、チオエステル基を含まず、硫黄原子等に由来する特徴的な臭気は認められなかった。

【0228】

（比較例3）メチルスチレンのカチオン重合

25 mL のフラスコ内の気体を窒素に置換した後、 α -メチルスチレン 0.20 mL（1.54 mmol）、1,2-ジクロロベンゼン 0.05 mL およびジクロロメタン 2.45 mL をフラスコ内に仕込み、混合した。続いて、フラスコ内の混合液を約 -40℃まで冷却した。次に、混合溶液 A 0.30 mL（すなわち、イソブチルビニルエーテルの塩化水素付加体およびヘキサフルオロアンチモン酸銀各 1.50 μ mol）を系中に加えて重合を開始した。重合開始から 5 秒撹拌を行った後、少量のアンモニアを含有するメタノール 1.50 mL を系中に加えて反応を停止させた。反応混合物をトルエン 50 mL で希釈し、純水で洗浄し不純物を除去した後、溶媒を減圧下に留去して、重合体（X - 3）を得た（ $M_n = 19,000$ 、 $M_w / M_n = 2.23$ ）。

10

【0229】

実施例 7～9 および比較例 3 の結果から、化合物（10）および化合物（11）を用いた場合、芳香族ビニル系単量体であるメチルスチレンのカチオン RAFT 重合が進行し、分子量分布の狭いビニル系重合体を得ることができることが分かった。

20

【0230】

次に、単量体の重合が実質的に終了した後に、得られたビニル系重合体と化合物（1）とを反応させることを検討した。

【0231】

（実施例 10）末端にメチルスチリル基を有するポリイソブチレンの合成

500 mL のフラスコ内の気体を窒素に置換した後、イソブチレン 122 mL（1.29 mol）、p-ジクロロリド 2.30 g（9.95 mmol）、2,6-ジメチルピリジン 0.30 mL（2.59 mmol）および上記塩化ブチル/ヘキサン混合溶媒 414 mL をフラスコ内に仕込み、混合した。続いて、フラスコ内の混合液を約 -70℃まで冷却した。次に、ルイス酸として四塩化チタン 0.82 mL（7.46 mmol）をフラスコ内の系中に加えて重合を開始した。重合開始から 1 時間後に GC 測定によりイソブチレンの重合転化率を求めたところ重合転化率は 99.6 重量%であった。このことから、系中に仕込んだイソブチレンの 99.6 重量%が消費され、ポリイソブチレンとなっていたことがわかった。この時点から約 20 分間更にフラスコ内の混合物の撹拌を続けたあと、イソブチレンの重合が実質的に終了したと判断した。

30

【0232】

次に、化合物（7）であるメチルスチレンダイマー 11.9 mL（49.7 mmol）を系中に加え、同じ温度（-70℃）で更に 1 時間、反応混合物の撹拌を継続した。反応混合物の撹拌と平行して、別のフラスコ内に、純水 500 g および上記塩化ブチル/ヘキサン混合溶媒を加え、フラスコ内の混合物を撹拌しながら加熱し、50℃まで昇温した。その後、撹拌の終了した反応混合物の全量を、上記別のフラスコ内の純水および塩化ブチル/ヘキサン混合溶媒の混合物に添加した。その後、得られた反応混合物を 50℃で 1 時間撹拌して、触媒を失活させた。その後反応混合物の撹拌を止め、反応混合物を静置させることで有機相と水相とを分離し、水相を廃棄した。続けて、得られた有機相を純水 500 g で 2 回洗浄を行った。洗浄後の有機相から溶媒を減圧下に留去して、ビニル系重合体（P - 10）を得た（ $M_n = 8,307$ 、 $M_w / M_n = 1.34$ かつ単峰性、 $F_n = 0.127$ ）。得られたビニル系重合体（P - 10）の主鎖は 2 価のポリイソオレフィンであるポリイソブチレンに由来する構造を有していた。また、得られたビニル系重合体（P - 10）は無色透明の液状樹脂であり、チオエステル基を含まず、硫黄原子等に由来する特徴的な臭気は認められなかった。

40

【0233】

50

実施例 10 より、得られたビニル系重合体 (P - 10) は、当該ビニル系重合体の主鎖の末端に、式 (2) または (3) に示す構造である メチルスチリル骨格が 1 分子中に 0.127 個導入されていたことがわかった。従って、単量体の重合が実質的に終了した後に、得られたビニル系重合体と化合物 (1) とを反応させることによって、本発明の一実施形態に係るビニル系重合体を得ることができることがわかった。

【産業上の利用可能性】

【0234】

本発明の一実施形態によれば、(a) チオエステル基を含まずかつ (b) 様々な組成の主鎖を有する、複数種のビニル系重合体を簡便に提供できる。それ故、本発明の一実施形態は、シール材、封止材、コーティング材、ポッティング材、固定ガスケット、現場成形ガスケット、接着剤、粘着剤、充填材、成形体、発泡体、フィルム、注型材料、インキ、防振材料、制振材料、防音材料、免震材料、ダンパー、ガスケット等の様々な用途に好適に利用可能である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 8 F 273/00 (2006.01) C 0 8 F 273/00

(72)発明者 内山 峰人
愛知県名古屋市千種区不老町 1 番 国立大学法人東海国立大学機構内
(72)発明者 谷元 貴幸
愛知県名古屋市千種区不老町 1 番 国立大学法人東海国立大学機構内
(72)発明者 井狩 芳弘
大阪府摂津市鳥飼西 5 - 1 - 1 株式会社力ネ力内

F ターム(参考) 4J011 NB04
4J026 HA02 HA39 HA40 HB06 HB39 HB40 HB45 HB48 HE01
4J100 AA06P AB02P AB03P AB04P AR10P AS02P AS03P CA01 CA27 DA01
DA04 FA01 FA12 JA01 JA03 JA05 JA07 JA67