

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7356698号
(P7356698)

(45)発行日 令和5年10月5日(2023.10.5)

(24)登録日 令和5年9月27日(2023.9.27)

(51)Int. Cl. F I
 C 0 7 D 211/94 (2006.01) C 0 7 D 211/94 C S P
 C 0 8 F 4/32 (2006.01) C 0 8 F 4/32
 C 0 8 F 12/00 (2006.01) C 0 8 F 12/00 5 1 0

請求項の数 9 (全 21 頁)

| | | | |
|--------------|---|----------|------------------------------------|
| (21)出願番号 | 特願2019-115285(P2019-115285) | (73)特許権者 | 592254526 |
| (22)出願日 | 令和1年6月21日(2019.6.21) | | 学校法人五島育英会 |
| (65)公開番号 | 特開2021-1134(P2021-1134A) | | 東京都渋谷区道玄坂1丁目10番7号 |
| (43)公開日 | 令和3年1月7日(2021.1.7) | (74)代理人 | 100152984 |
| 審査請求日 | 令和4年5月13日(2022.5.13) | | 弁理士 伊東 秀明 |
| | | (74)代理人 | 100148080 |
| | | | 弁理士 三橋 史生 |
| 特許法第30条第2項適用 | 1. 発行日：平成30年6月29日 刊行物：第13回相模ケイ素・材料フォーラム予稿集、2. 開催日：平成30年6月29日 集会名、開催場所：第13回相模ケイ素・材料フォーラム | (74)代理人 | 100168985 |
| | | | 弁理士 蜂谷 浩久 |
| 特許法第30条第2項適用 | 1. 開催日：平成31年3月18日 集会名、開催場所：日本化学会第99春季年会、2. 発行日：平成31年3月1日 刊行物：日本化学会第99春季年会講演予稿集 | (74)代理人 | 100149401 |
| | | | 弁理士 上西 浩史 |
| | | (72)発明者 | 塩月 雅士 |
| | | | 東京都世田谷区玉堤一丁目28番1号 学校法人五島育英会東京都市大学内 |

最終頁に続く

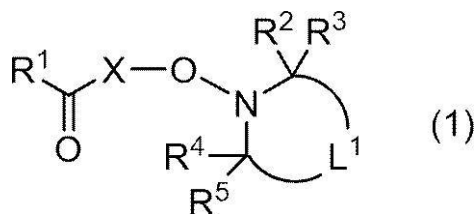
(54)【発明の名称】化合物、化合物の製造方法、重合体の製造方法、重合体

(57)【特許請求の範囲】

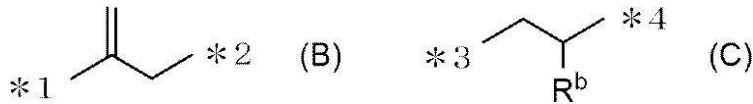
【請求項1】

式(1)で表される化合物。

【化1】

式(1)中、R¹は、式(A)で表される基を表す。式(A)中、*は結合位置を表す。式(A) R^a-Y-*R^aは、環状のアルキル基、または、アルコキシ基、水酸基、アクリロイルオキシ基、若しくは、メタクリロイルオキシ基を有するアルキル基を表す。Yは、-O-、または、-NH-を表す。Xは、式(B)で表される基、または、式(C)で表される基を表す。式(B)中、*1および*2は結合位置を表し、*1はR¹側の結合位置を表し、式(C)中、*3および*4は結合位置を表し、*3はR¹側の結合位置を表す。

【化2】



式 (C) 中、 R^b は、水素原子、炭化水素基、または、アルコキシ基を表す。

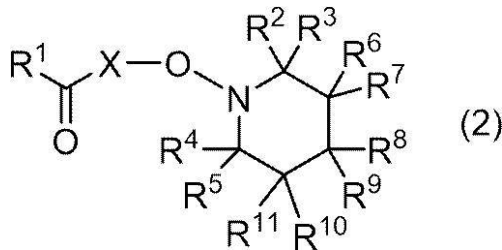
$R^2 \sim R^5$ は、それぞれ独立に、水素原子、または、アルキル基を表す。

L^1 は、炭化水素基またはアルコキシ基を有していてもよい炭素数2～3のアルキレン基を表す。

【請求項2】

式 (2) で表される化合物である、請求項1に記載の化合物。

【化3】



式 (2) 中の $R^1 \sim R^5$ 、および、 X は、式 (1) 中の $R^1 \sim R^5$ 、および、 X と同義である。

$R^6 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、または、アルコキシ基を表す。

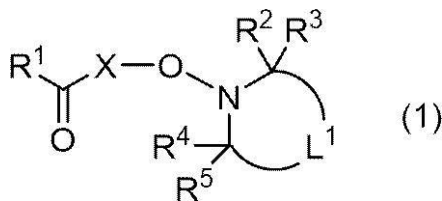
【請求項3】

$R^2 \sim R^5$ がアルキル基であり、 $R^6 \sim R^{11}$ が水素原子である、請求項2に記載の化合物。

【請求項4】

式 (3) で表される化合物と、式 (4) で表される化合物とを含む混合物を加熱して、式 (1) で表される化合物を製造する、化合物の製造方法。

【化4】



式 (1) 中、 R^1 は、式 (A) で表される基を表す。式 (A) 中、 $*$ は結合位置を表す。

式 (A) $R^a - Y - *$

R^a は、環状のアルキル基、または、アルコキシ基、水酸基、アクリロイルオキシ基、若しくは、メタクリロイルオキシ基を有するアルキル基を表す。 Y は、 $-O-$ 、または、 $-NH-$ を表す。

X は、式 (B) で表される基、または、式 (C) で表される基を表す。式 (B) 中、 $*1$ および $*2$ は結合位置を表し、 $*1$ は R^1 側の結合位置を表し、式 (C) 中、 $*3$ および $*4$ は結合位置を表し、 $*3$ は R^1 側の結合位置を表す。

10

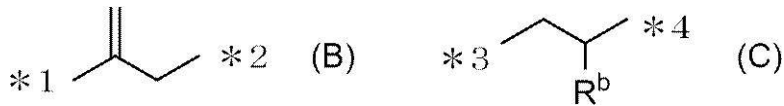
20

30

40

50

【化5】



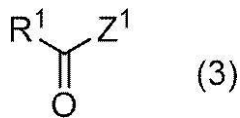
式 (C) 中、 R^b は、水素原子、炭化水素基、または、アルコキシ基を表す。

$R^2 \sim R^5$ は、それぞれ独立に、水素原子、または、アルキル基を表す。

L^1 は、炭化水素基またはアルコキシ基を有していてもよい炭素数2～3のアルキレン基を表す。

【化6】

10



式 (3) 中の R^1 は、式 (1) 中の R^1 と同義である。

Z^1 は、式 (D) で表される基、または、式 (E) で表される基を表す。式 (D) 中、*5 は R^1 側の結合位置を表し、式 (E) 中、*6 は R^1 側の結合位置を表す。

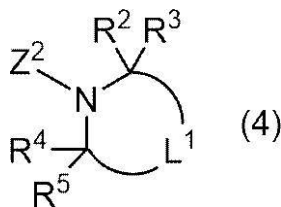
【化7】

20



式 (E) 中の R^b は、式 (C) 中の R^b と同義である。

【化8】



30

式 (4) 中の $R^2 \sim R^5$ 、および、 L^1 は、式 (1) 中の $R^2 \sim R^5$ 、および、 L^1 と同義である。

Z^2 は、 $-O \cdot$ 、または、水酸基を表す。

ただし、式 (3) 中の Z^1 が前記式 (D) で表される基である場合には、式 (4) 中の Z^2 は $-O \cdot$ を表し、式 (3) 中の Z^1 が前記式 (E) で表される基である場合には、式 (4) 中の Z^2 は $-O \cdot$ 、または、水酸基を表す。

【請求項5】

40

溶媒が実質的に存在しない条件下にて、前記加熱を実施する、請求項4に記載の化合物の製造方法。

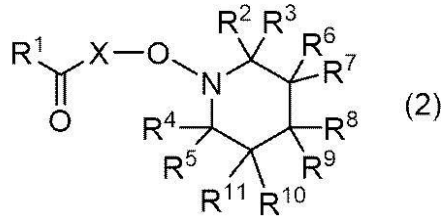
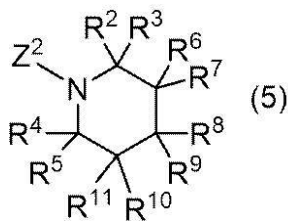
【請求項6】

前記式 (4) で表される化合物が、式 (5) で表される化合物であり、

前記式 (1) で表される化合物が、式 (2) で表される化合物である、請求項4または5に記載の化合物の製造方法。

50

【化9】



式(5)中の $R^2 \sim R^5$ 、および、 Z^2 は、式(4)中の $R^2 \sim R^5$ 、および、 Z^2 と同義である。

10

式(2)中の $R^1 \sim R^5$ 、および、 X は、式(1)中の $R^1 \sim R^5$ 、および、 X と同義である。

式(2)および式(5)中、 $R^6 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、または、アルコキシ基を表す。

【請求項7】

$R^2 \sim R^5$ がアルキル基であり、 $R^6 \sim R^{11}$ が水素原子である、請求項6に記載の化合物の製造方法。

【請求項8】

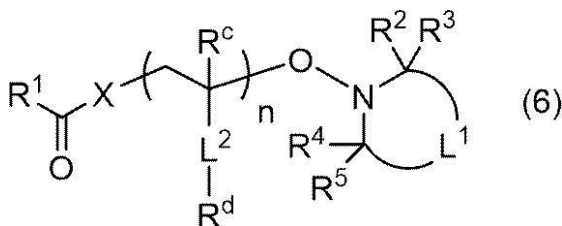
請求項1～3のいずれか1項に記載の化合物の存在下、モノマーを重合させ、重合体を製造する、重合体の製造方法。

20

【請求項9】

式(6)で表される重合体。

【化10】



30

式(6)中、 R^1 は、式(A)で表される基を表す。式(A)中、*は結合位置を表す。

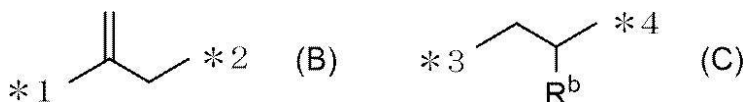
式(A) $R^a - Y - *$

R^a は、環状のアルキル基、または、アルコキシ基、水酸基、アクリロイルオキシ基、若しくは、メタクリロイルオキシ基を有するアルキル基を表す。 Y は、 $-O-$ 、または、 $-NH-$ を表す。

X は、式(B)で表される基、または、式(C)で表される基を表す。式(B)中、*1および*2は結合位置を表し、*1は R^1 側の結合位置を表し、式(C)中、*3および*4は結合位置を表し、*3は R^1 側の結合位置を表す。

40

【化12】



式(C)中、 R^b は、水素原子、炭化水素基、または、アルコキシ基を表す。

$R^2 \sim R^5$ は、それぞれ独立に、水素原子、または、アルキル基を表す。

L^1 は、炭化水素基またはアルコキシ基を有していてもよい炭素数2～3のアルキレン基を表す。

R^c は、水素原子、または、アルキル基を表す。

50

L^2 は、単結合、または、2価の連結基を表す。

R^d は、炭化水素基、または、アルコキシ基を表す。

n は、繰り返し単位数を表す。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、化合物、化合物の製造方法、重合体の製造方法、および、重合体に関する。

【背景技術】

【0002】

$N-O-C$ で表される基を有するアルコキシアミン化合物は重合開始剤として有用であり、種々の検討がなされている。 $N-O-C$ で表される基は、熱によってC（炭素原子）とO（酸素原子）との間の結合が可逆的に解離し、安定なニトロキシラジカルと不安定ラジカルが生じる。そのため、ラジカル重合反応に活用が可能である。

例えば、特許文献1においては、所定の構造を有するアルコキシアミン化合物が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2008-500307号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

一方で、新たな重合体の開発の点からは、重合開始剤として機能し得る新規なアルコキシアミン化合物が求められている。

本発明は、上記実情を鑑みて、重合開始剤として機能し得る新規なアルコキシアミン化合物を提供することを課題とする。

また、本発明は、化合物の製造方法、重合体の製造方法、および、重合体を提供することも課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者は、上記課題について鋭意検討した結果、以下に示す化合物により上記課題を解決できることを見出し、発明を完成するに至った。

【0006】

(1) 後述する式(1)で表される化合物。

(2) 後述する式(2)で表される化合物である、(1)に記載の化合物。

(3) $R^2 \sim R^5$ がアルキル基であり、 $R^6 \sim R^{11}$ が水素原子である、(2)に記載の化合物。

(4) R^a で表される置換基が、置換基を有していてもよい炭化水素基である、(1)～(3)のいずれかに記載の化合物。

(5) 後述する式(3)で表される化合物と、後述する式(4)で表される化合物とを含む混合物を加熱して、後述する式(1)で表される化合物を製造する、化合物の製造方法。

(6) 溶媒が実質的に存在しない条件下にて、加熱を実施する、(5)に記載の化合物の製造方法。

(7) 後述する式(4)で表される化合物が、後述する式(5)で表される化合物であり、

後述する式(1)で表される化合物が、後述する式(2)で表される化合物である、(5)または(6)に記載の化合物の製造方法。

(8) $R^2 \sim R^5$ がアルキル基であり、 $R^6 \sim R^{11}$ が水素原子である、(7)に記載の化合物の製造方法。

(9) R^aで表される置換基が、置換基を有していてもよい炭化水素基である、(5)～(8)のいずれかに記載の化合物の製造方法。

(10) (1)～(4)のいずれかに記載の化合物の存在下、モノマーを重合させ、重合体を製造する、重合体の製造方法。

(11) 後述する式(6)で表される重合体。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、重合開始剤として機能し得る新規なアルコキシアミン化合物を提供できる。これら化合物は、重合開始剤として有効に機能し得る。

また、本発明によれば、化合物の製造方法、重合体の製造方法、および、重合体を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】化合物2の¹H NMRスペクトルである。

【図2】化合物3の¹H NMRスペクトルである。

【図3】化合物4の¹H NMRスペクトルである。

【図4】化合物5の¹H NMRスペクトルである。

【図5】化合物6の¹H NMRスペクトルである。

【図6】化合物7の¹H NMRスペクトルである。

【図7】化合物8の¹H NMRスペクトルである。

【図8】化合物9の¹H NMRスペクトルである。

【図9】化合物10の¹H NMRスペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下に、本発明について詳述する。

本明細書において「～」とは、その前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。

【0010】

後述する式(1)で表される化合物(以下、単に「本発明の化合物」ともいう。)は、各種モノマーの重合開始剤として機能する。つまり、本発明の化合物を用いることにより、ラジカル重合により重合体を効率よく合成できる。本発明の化合物をラジカル重合は、リビングラジカル重合的な挙動で進行するため、ブロックポリマーを合成しやすい。また、得られるポリマーの末端に所定の官能基を導入しやすい。

さらに、後述するように、本発明の化合物は簡便な手順で合成でき、本発明の化合物の製造方法は工業的に優れる。

以下では、まず、本発明の化合物について詳述し、その後、化合物の製造方法、および、重合体の製造方法について詳述する。

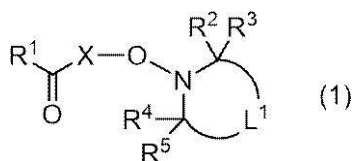
【0011】

<式(1)で表される化合物>

本発明の化合物は、以下式(1)で表される化合物(アルコキシアミン化合物)である。

【0012】

【化1】



【0013】

式(1)中、R¹は、式(A)で表される基を表す。式(A)中、*は結合位置を表す。

式 (A) $R^a - Y - *$

R^a は、置換基を表す。 R^a で表される置換基の種類は特に制限されず、例えば、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、および、ヨウ素原子）、炭化水素基（例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、および、アリール基）、ヘテロ環基、水酸基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アミノ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基、アクリロイルオキシ基、および、メタクリロイルオキシ基、また、これらを2種以上組み合わせさせた基が挙げられる。

上記置換基は、さらに置換基で有していてもよい。

【0014】

なかでも、合成のしやすさの点で、置換基としては、置換基を有していてもよい炭化水素基が好ましく、置換基を有していてもよいアルキル基がより好ましい。

上記アルキル基は、直鎖状であってもよいし、分岐鎖状であってもよいし、環状であってもよい。

アルキル基の炭素数は特に制限されず、例えば、1~10が好ましく、1~6がより好ましい。

上記の置換基を有していてもよい炭化水素基、および、置換基を有していてもよいアルキル基が有していてもよい置換基としては、上記で例示した基が挙げられ、アルコキシ基、水酸基、アクリロイルオキシ基、または、メタクリロイルオキシ基が好ましい。

上記アルコキシ基のアルキル基の炭素数は特に制限されず、1~3が好ましい。

【0015】

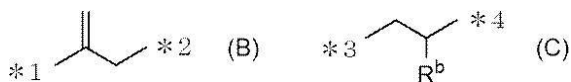
Yは、-O-、または、-NH-を表す。

【0016】

Xは、式 (B) で表される基、または、式 (C) で表される基を表す。

【0017】

【化2】

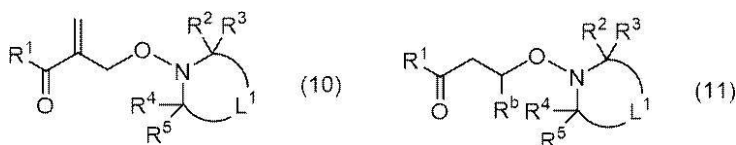


【0018】

式 (B) 中、*1 および *2 は結合位置を表し、*1 は R^1 側の結合位置を表し、式 (C) 中、*3 および *4 は結合位置を表し、*3 は R^1 側の結合位置を表す。つまり、X が式 (B) で表される基である場合は、本発明の化合物は式 (10) で表される化合物を表し、X が式 (C) で表される基である場合は、本発明の化合物は式 (11) で表される化合物を表す。

【0019】

【化3】



10

20

30

40

50

【0020】

式 (C) 中、 R^b は、水素原子、または、置換基を表す。

R^b で表される置換基の種類は特に制限されず、上述した R^a で表される置換基として例示した基が挙げられる。なかでも、本発明の化合物の合成がしやすい点で、炭化水素基、または、アルコキシ基が好ましく、アルキル基、アリール基、または、アルコキシ基がより好ましい。

上記アルコキシ基のアルキル基の炭素数は特に制限されず、1～3が好ましい。

上記アルキル基の炭素数は特に制限されず、1～3が好ましい。

【0021】

$R^2 \sim R^5$ は、それぞれ独立に、水素原子、または、アルキル基を表す。なかでも、重合開始剤としての性能がより優れる点で、アルキル基が好ましい。

$R^2 \sim R^5$ で表されるアルキル基の炭素数は特に制限されず、1～5が好ましく、1～3がより好ましく、1がさらに好ましい。

【0022】

L^1 は、置換基を有していてもよい炭素数2～3のアルキレン基を表す。なかでも、重合開始剤としての性能がより優れる点で、置換基を有していてもよい炭素数3のアルキレン基が好ましい。

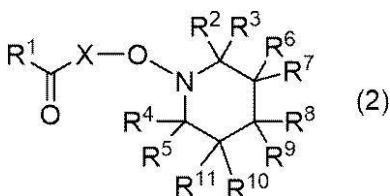
上記アルキレン基が有していてもよい置換基の種類は特に制限されず、上述した R^a で表される置換基として例示した基が挙げられる。なかでも、本発明の化合物の合成がしやすい点で、炭化水素基（例えば、アルキル基、アリール基）、または、アルコキシ基が好ましい。

【0023】

なかでも、重合開始剤としての性能がより優れる点で、式 (1) で表される化合物としては、式 (2) で表される化合物が好ましい。

【0024】

【化4】



【0025】

式 (2) 中の $R^1 \sim R^5$ 、および、 X は、式 (1) 中の $R^1 \sim R^5$ 、および、 X と同義である。

$R^6 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。なかでも、重合開始剤としての性能がより優れる点で、水素原子が好ましい。

$R^6 \sim R^{11}$ で表される置換基の種類は特に制限されず、上述した R^a で表される置換基として例示した基が挙げられる。なかでも、本発明の化合物の合成がしやすい点で、炭化水素基（例えば、アルキル基、アリール基）、または、アルコキシ基が好ましい。

【0026】

<式 (1) で表される化合物の製造方法>

上述した本発明の化合物の製造方法は特に制限されず、公知の方法で合成できる。なかでも、生産性に優れる点で、式 (3) で表される化合物と、式 (4) で表される化合物とを含む混合物を加熱して、式 (1) で表される化合物を製造する方法（以下、単に「特定方法」ともいう。）が好ましい。

以下、上記方法について詳述する。

【0027】

(式 (3) で表される化合物)

10

20

30

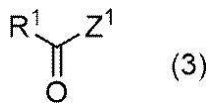
40

50

特定方法においては、式(1)で表される化合物を製造する際の原料として、式(3)で表される化合物を用いる。

【0028】

【化5】



【0029】

式(3)中の R^1 は、式(1)中の R^1 と同義である。

Z^1 は、式(D)で表される基、または、式(E)で表される基を表す。

なお、式(E)で表される基においては R^b の位置はトランスが型として記載されているが、本明細書においては、式(E)で表される基においては、トランス型およびシス型の両方を含む。

【化6】

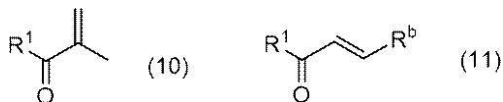


【0030】

式(D)中、*5は R^1 側の結合位置を表し、式(E)中、*6は R^1 側の結合位置を表す。つまり、 Z^1 が式(D)で表される基である場合は、式(3)で表される化合物は式(12)で表される化合物を表し、 Z^1 が式(E)で表される基である場合は、式(3)で表される化合物は式(11)で表される化合物を表す。

【0031】

【化7】



【0032】

式(E)中の R^b は、式(C)中の R^b と同義である。

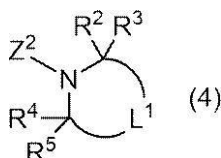
【0033】

(式(4)で表される化合物)

特定方法においては、式(1)で表される化合物を製造する際の原料として、式(4)で表される化合物を用いる。

【0034】

【化8】



【0035】

式(4)中の $\text{R}^2 \sim \text{R}^5$ 、および、 L^1 は、式(1)中の $\text{R}^2 \sim \text{R}^5$ 、および、 L^1 と同義である。

Z^2 は、 $-\text{O}\cdot$ 、または、水酸基を表す。なお、 $-\text{O}\cdot$ は、酸素ラジカルを表す。

ただし、式(3)中の Z^1 が式(D)で表される基である場合には、式(4)中の Z^2 は

10

20

30

40

50

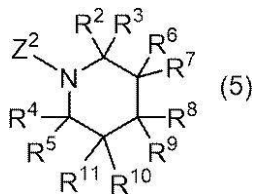
—O·を表し、式(3)中のZ¹が式(E)で表される基である場合には、式(4)中のZ²は、—O·、または、水酸基を表す。

【0036】

式(4)で表される化合物としては、式(5)で表される化合物が好ましい。

【0037】

【化9】



10

【0038】

式(5)中のR²~R⁵、および、Z²は、式(4)中のR²~R⁵、および、Z²と同義である。

式(5)中のR⁶~R¹¹は、式(2)中のR⁶~R¹¹と同義である。

【0039】

(製造手順)

特定方法においては、まず、式(3)で表される化合物、および、式(4)で表される化合物を含む混合物を準備する。混合物の調製方法は特に制限されず、式(3)で表される化合物、および、式(4)で表される化合物を混合する方法が挙げられる。

20

混合方法としては、公知の方法が挙げられる。

混合物中における式(3)で表される化合物に対する式(4)で表される化合物のモル比(式(4)で表される化合物のモル量/式(3)で表される化合物のモル量)は特に制限されず、0.2~5.0が好ましく、1.0~2.5がより好ましい。

【0040】

また、混合物は、式(3)で表される化合物、および、式(4)で表される化合物以外の他の成分が含まれていてもよく、例えば、溶媒が含まれていてもよい。

溶媒としては、水、および、有機溶媒が挙げられる。有機溶媒としては、例えば、ハロゲン系溶媒(例:ジクロロメタン、テトラクロロエタン、クロロホルム、および、クロロベンゼン)、ケトン系溶媒(例:アセトン)、アミド系溶媒(例:N,N-ジメチルホルムアミド)、スルホキシド系溶媒(例:ジメチルスルホキシド)、アルコール系溶媒(例:メタノール)、炭化水素系溶媒(例:ベンゼン、および、ヘキサン)、エステル系溶媒(例:酢酸メチル、酢酸エチル、および、酢酸ブチル)、ケトン系溶媒(例:アセトン、および、メチルエチルケトン)、ニトリル系溶媒(例:アセトニトリル)、および、エーテル系溶媒(例:テトラヒドロフラン、および、1,2-ジメトキシエタン)が挙げられる。

30

なお、本発明の化合物が効率的に得られる点で、混合物には溶媒が実質的に含まれていないことが好ましい。溶媒が実質的に含まれていないとは、溶媒の含有量が、混合物全質量に対して、1質量%以下であることを意味し、0.5質量%以下が好ましい。下限は特に制限されず、0質量%が挙げられる。

40

なお、式(3)で表される化合物、および、式(4)で表される化合物以外の他の成分としては、溶媒以外に、例えば、還元剤が挙げられる。

【0041】

次に、得られた混合物を加熱する。

加熱温度は特に制限されず、本発明の化合物が効率的に得られる点で、30~200℃が好ましく、50~180℃がより好ましい。なかでも、Xが式(B)で表される基である場合、加熱温度は120~160℃が好ましく、Xが式(C)で表される基である場合、加熱温度は50~90℃が好ましい。

50

加熱時間は特に制限されず、本発明の化合物が効率的に得られる点で、0.5～72時間が好ましく、6～48時間がより好ましい。

なお、上述したように、混合物には溶媒が実質的に含まれていないことが好ましい。言い換えると、溶媒が実質的に存在しない条件下にて、上記加熱を実施することが好ましい。

【0042】

＜重合体の製造方法、および、重合体＞

上述したように、本発明の化合物は、重合開始剤（特に、ラジカル重合開始剤）として有用である。つまり、本発明の化合物の存在下、モノマーを重合させ、重合体を製造できる。

本発明の化合物によって重合できるモノマーの種類は特に制限されず、重合性の点から、ラジカル重合性モノマーが好ましい。 10

ラジカル重合性モノマーは、ラジカル重合性基を少なくとも1つ有しており、2つ以上有していてもよい。

ラジカル重合性モノマーとしては、エチレン性不飽和結合を有する化合物が好ましく、例えば、スチレン系モノマー、アクリレート系モノマー、および、メタクリレート系モノマーが挙げられる。スチレン系モノマーとしては、例えば、スチレン、および、芳香環に置換基を有するスチレン（ 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、 p -メトキシスチレン）が挙げられる。アクリレート系モノマーとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n -ブチル、アクリル酸イソブチル、および、アクリル酸 n -プロピルが挙げられる。メタクリレート系モノマーとしては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n -プロピル、メタクリル酸 n -ブチル、および、メタクリル酸イソブチルが挙げられる。 20

これら以外のラジカル重合性モノマーとしては、アクリルアミドなどのアクリルアミド系モノマー、アクリロニトリル、メタクリロニトリルが挙げられる。

なお、芳香環に置換基を有するスチレンが有する置換基としては、上述した R^a で表される置換基として例示した基が挙げられる。

【0043】

本発明の化合物を用いてモノマーの重合を行う方法としては、本発明の化合物およびモノマーを含む混合物を加熱する方法が挙げられる。 30

上記混合物中における本発明の化合物とモノマーとの混合割合は特に制限されない。

混合物中には、さらに溶媒が含まれていてもよい。溶媒としては、上述した、式(3)で表される化合物、および、式(4)で表される化合物を含む混合物に含まれていてもよい溶媒として例示される溶媒が挙げられる。

また、混合物には、溶媒以外の他の成分（例えば、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシラジカルなどの重合禁止剤）が含まれていてもよい。

【0044】

混合物を加熱する際の条件は特に制限されない。

加熱温度は特に制限されず、重合が効率的に進行する点で、20～180℃が好ましく、50～160℃がより好ましい。 40

加熱時間は特に制限されず、重合が効率的に進行する点で、0.5～72時間が好ましく、6～48時間がより好ましい。

【0045】

上記反応後、必要に応じて、再沈殿処理などの精製処理を実施してもよい。

【0046】

本発明の重合体の製造方法によって得られる重合体の数平均分子量は特に制限されず、1000以上が好ましく、2000～1000000が好ましい。

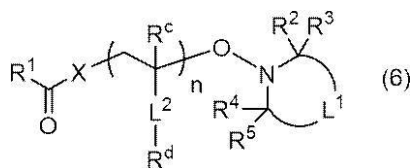
本発明の重合体の製造方法によって得られる重合体の分子量分布は特に制限されず、1.00～2.00が好ましく、1.00～1.50がより好ましい。

【0047】

本発明の重合体の製造方法によって得られる重合体としては、式(6)で表される重合体が好ましい。

【0048】

【化10】



10

【0049】

式(6)中の $R^1 \sim R^5$ 、 X 、および、 L^1 は、式(1)中の $R^1 \sim R^5$ 、 X 、および、 L^1 と同義である。

R^c は、水素原子、または、アルキル基を表す。 R^c で表されるアルキル基の炭素数は特に制限されず、1~3が好ましい。

L^2 は、単結合、または、2価の連結基を表す。2価の連結基としては、例えば、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^e-$ (R^e は、水素原子、または、アルキル基を表す。)、2価の炭化水素基(例えば、アルキレン基、アルケニレン基(例： $-CH=CH-$)、アルキニレン基(例： $-C \equiv C-$)、および、アリーレン基)、または、これらを2種以上組み合わせさせた基が挙げられる。

20

R^d は、置換基を表す。 R^d で表される置換基の種類は特に制限されず、上述した R^a で表される置換基として例示した基が挙げられる。なかでも、重合が効率的に進行する点で、炭化水素基、または、アルコキシ基が好ましく、アルキル基、または、アリール基がより好ましい。

なお、 n が2以上である場合、 R^c 、 L^2 、および、 R^d は、同一であっても異なってもよい。例えば、式(6)で表される重合体は、 R^c 、 L^2 、および、 R^d のいずれか1つが異なる2種以上の繰り返し単位を含んでもよい。式(6)で表される重合体が2種以上の繰り返し単位を含む場合、各繰り返し単位はブロック状になっていてもよい。つまり、式(6)で表される重合体は、ブロックポリマーであってもよい。

【0050】

n は、繰り返し単位数を表す。繰り返し単位数の範囲は特に制限されず、2~10000が好ましく、10~10000がより好ましい。

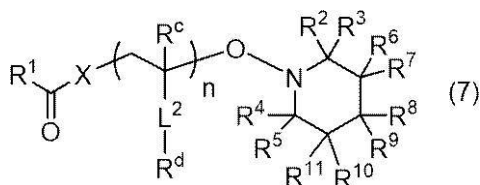
30

【0051】

式(6)で表される重合体としては、式(7)で表される重合体が好ましい。

【0052】

【化11】



40

【0053】

式(7)中の $R^1 \sim R^5$ 、 X 、 n 、 R^c 、 L^2 、および、 R^d は、式(1)中の $R^1 \sim R^5$ 、 X 、 n 、 R^c 、 L^2 、および、 R^d と同義である。

式(7)中の $R^6 \sim R^{11}$ は、式(2)中の $R^6 \sim R^{11}$ と同義である。

【0054】

上記式(6)で表される重合体(または、式(7)で表される重合体)の末端には、 R^a で表される基が位置する。よって、重合体の末端に所定の R^a で表される基を導入できる

50

。つまり、本発明の化合物は、重合開始剤であると同時に、機能性高分子化合物の原料としても有用である。

また、R^aで表される基が所定の反応性基である場合、その反応性基と反応し得る化合物を用いて、高分子反応によって末端に所定の官能基を導入することもできる。

さらに、式(6)で表される重合体(または、式(7)で表される重合体)が重合性基を有する場合(例えば、式(6)中のXが式(B)で表される基である場合)、式(6)で表される重合体(または、式(7)で表される重合体)自体をいわゆるマクロモノマーとして用いることもできる。

【実施例】

【0055】

以下、実施例を用いて、本発明について詳細に説明する。ただし、本発明はこれに限定されるものではない。

【0056】

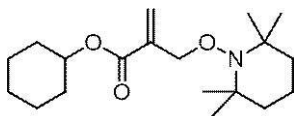
<実施例1>

窒素雰囲気下、シクロヘキシルメタクリレートと2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシラジカルとを混合し、得られた混合物を150℃で48時間加熱した。なお、シクロヘキシルメタクリレートと2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシラジカルとの混合モル比は、1:2であった。

シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:ヘキサン/酢酸エチル=40/1)を用いた分離処理により、得られた生成物から以下式で表されるアルコキシアミン化合物(化合物1)を得た。

【0057】

【化12】



【0058】

得られた化合物1は、¹H NMR測定、¹³C NMR測定、および、高解像度質量分析装置によってその構造を同定した。

¹H NMR (CDCl₃): 6.26 (dd, J = 3.1 and 1.4 Hz, olefinic CH, 1H), 5.87 (dd, J = 3.7 and 1.8 Hz, olefinic CH, 1H), 4.85 (m, CH of cHex, 1H), 4.49 (dd, J = 1.6 Hz, OCH₂, 2H), 1.87 (m, cHex, 2H), 1.74 (m, cHex, 2H), 1.57-1.22 (cHex and TEMPO, 12H), 1.18 (s, CH₃ of TEMPO, 6H), 1.12 (s, CH₃ of TEMPO, 6H).

¹³C NMR (CDCl₃): 165.4 (C=O), 137.7 (quaternary C), 124.8 (olefinic CH₂), 74.7 (OCH₂), 72.8 (OCH), 59.9 (quaternary C of TEMPO), 39.7 (CH₂ of TEMPO), 32.8 (CH₃ of TEMPO), 31.6 (CH₂ of cHex), 25.4 (CH₂ of cHex), 23.7 (CH₂ of cHex), 20.2 (CH₃ of TEMPO), 17.1 (CH₂ of TEMPO).

HR-MS (FAB): found m/z 324.2542, calculated for C₁₉H₃₄NO₃, [M+H]⁺324.2539.

【0059】

<実施例2~5>

後述するスキームにおいて、シクロヘキシルメタクリレートの代わりに、表1に示すようなR¹で表される基を有する化合物を用いた以外は、実施例1と同様の手順に従って、アルコキシアミン化合物(化合物2~5)を得た。なお、実施例2~5にて得られた化合物は、それぞれ化合物2~5に対応する。

化合物2~5の¹H NMRチャートを図1~4にそれぞれ示す。

【0060】

10

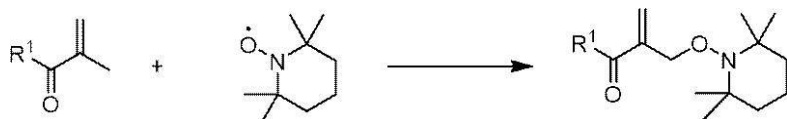
20

30

40

50

【化13】



【0061】

【表1】

| 表1 | R ¹ の種類 | 収率(%) |
|------|--------------------|-------|
| 実施例1 | | 33 |
| 実施例2 | | 75 |
| 実施例3 | | 30 |
| 実施例4 | | 31 |
| 実施例5 | | 35 |

10

【0062】

表1に示すように、上記スキームに従って方法により、本発明の化合物（化合物1～5）を簡便に合成した。

【0063】

＜実施例6＞

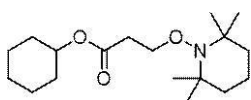
窒素雰囲気下、シクロヘキシルアクリレートと1-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジンとを混合し、得られた混合物を60℃で24時間加熱した。なお、シクロヘキシルアクリレートと1-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジンとの混合モル比は、1：2であった。

30

シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶離液：ヘキサン／酢酸エチル＝20／1）を用いた分離処理により、得られた生成物から以下式で表されるアルコキシアミン化合物（化合物6）を得た。

【0064】

【化14】



40

【0065】

＜実施例7～10＞

後述するスキームにおいて、シクロヘキシルアクリレートの代わりに、表2に示すようなR¹およびR²で表される基を有する化合物を用いた以外は、実施例6と同様の手順に従って、アルコキシアミン化合物（化合物7～10）を得た。なお、実施例7～10にて得られた化合物は、それぞれ化合物7～10に対応する。

また、実施例10においては、混合物中に溶媒としてクロロベンゼンを加えた。

【0066】

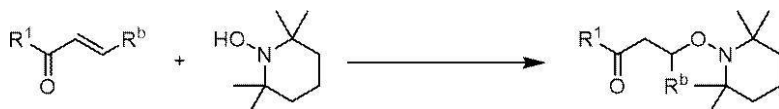
50

化合物6～10は、 ^1H NMR測定、 ^{13}C NMR測定、および、高解像度質量分析装置によってその構造を同定した。

なお、化合物6～10の ^1H NMRチャートを図5～9にそれぞれ示す。

【0067】

【化15】



【0068】

【表2】

| 表2 | R ¹ の種類 | R ² の種類 | 収率(%) |
|-------|--------------------|--------------------|-------|
| 実施例6 | | H | 87 |
| 実施例7 | | H | 95 |
| 実施例8 | | H | 92 |
| 実施例9 | | OCH ₃ | 74 |
| 実施例10 | | H | 13 |

【0069】

表2に示すように、上記スキームに従って方法により、本発明の化合物（化合物6～10）を簡便に合成した。

【0070】

<実施例11>

化合物1とスチレンとを混合して、得られた混合物に対して凍結脱気を3回行った後、得られた混合物を後述する加熱温度にて加熱して、後述するスキームに示すように、スチレンの重合を実施した。反応終了後、反応溶液をクロロホルムで希釈し、大量のメタノールに滴下することで不溶部として重合体を回収した。

なお、スチレンと化合物1との混合モル比は、後述する表3の比となるように調整した。得られた重合体の数平均分子量および分子量分布は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）測定によって求めた。

なお、GPC測定は、GPCカラムに東ソー製TSKgel α -3000、移動相としてN,N-ジメチルホルムアミド（with LiBr（5.8mM））を用い、Jasco製ポンプPU2080とJasco製示差屈折検出器RI2031にJasco製カラムオープンCO-2065を接続して、流速0.750mL/min、カラム温度40℃で使用し、ポリエチレングリコールで校正した。

【0071】

以下のスキーム中、Phはフェニル基を表す。

【0072】

10

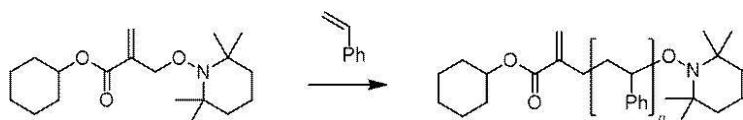
20

30

40

50

【化16】



【0073】

【表3】

| 表3 | 混合モル比 (スチレン：化合物1) | 温度 (°C) | 収率 (%) | M_n | M_w/M_n |
|-------|----------------------|------------|-----------|-------|-----------|
| 実施例11 | 100:1 | 140 | 81 | 3900 | 1.86 |
| 実施例12 | 50:1 | 140 | 48 | 2300 | 1.45 |
| 実施例13 | 50:1 | 130 | 62 | 3200 | 1.53 |

10

【0074】

表3に示すように、化合物1はラジカル重合開始剤として機能することが確認された。また、得られた重合体においては、上記式に示すように、その末端には化合物1由来の構造が位置していた。

なお、化合物1の代わりに、化合物2～5を用いた場合も、化合物1を用いた場合と同様に、スチレンの重合が進行した。

20

【0075】

<実施例12>

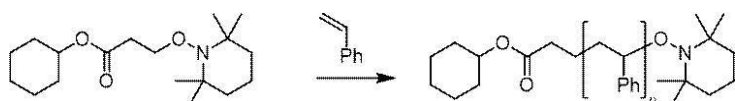
化合物6とスチレンとを混合して、得られた混合物に対して凍結脱気を3回行った後、得られた混合物を後述する加熱温度にて加熱して、後述するスキームに示すように、スチレンの重合を実施した。反応終了後、反応溶液をクロロホルムで希釈し、大量のメタノールに滴下することで不溶部として重合体を回収した。

なお、スチレンと化合物6との混合モル比は、後述する表4の比となるように調整した。得られた重合体の数平均分子量および分子量分布は、上述したゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 測定によって求めた。

30

【0076】

【化17】



【0077】

【表3】

| 表4 | 混合モル比 (スチレン：化合物6) | 温度 (°C) | 収率 (%) | M_n | M_w/M_n |
|-------|----------------------|------------|-----------|-------|-----------|
| 実施例14 | 50:1 | 140 | 71 | 2800 | 1.45 |
| 実施例15 | 50:1 | 130 | 53 | 3100 | 1.35 |

40

【0078】

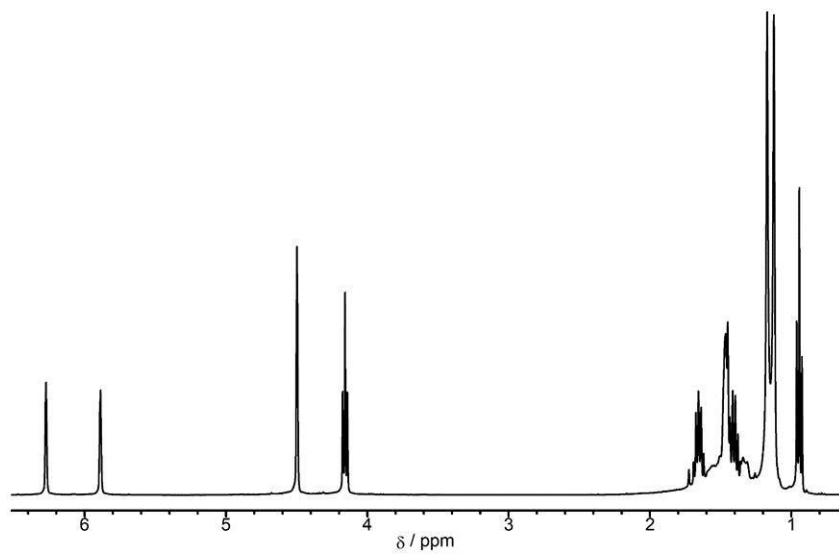
表4に示すように、化合物6はラジカル重合開始剤として機能することが確認された。また、得られた重合体においては、上記式に示すように、その末端には化合物6由来の構造が位置していた。

なお、化合物1の代わりに、化合物7～10を用いた場合も、化合物6を用いた場合と同

50

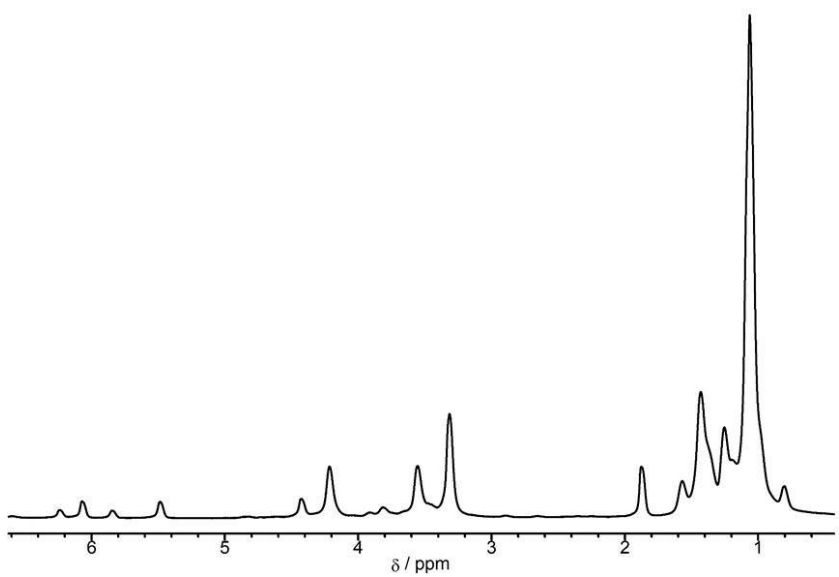
様に、スチレンの重合が進行した。

【図1】



10

【図2】



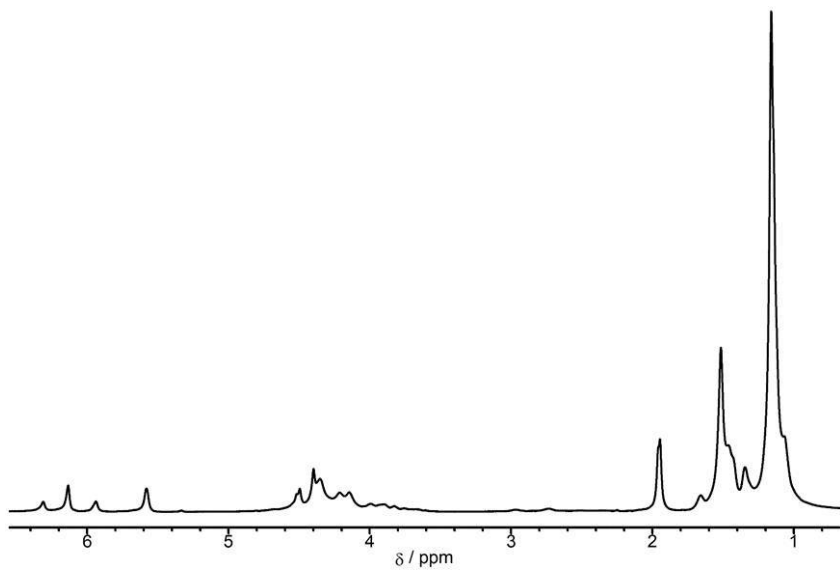
20

30

40

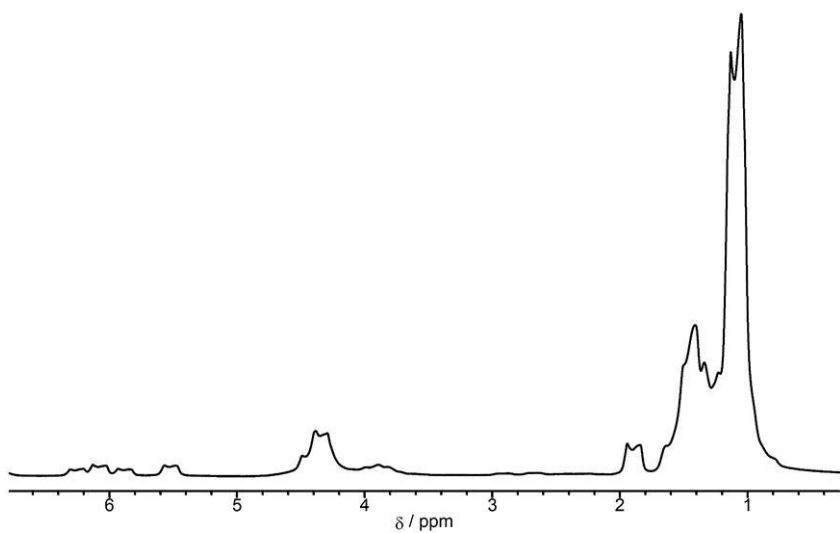
50

【図3】



10

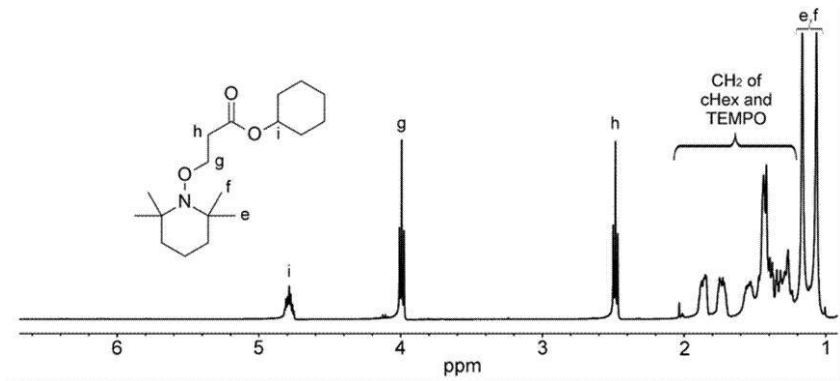
【図4】



20

30

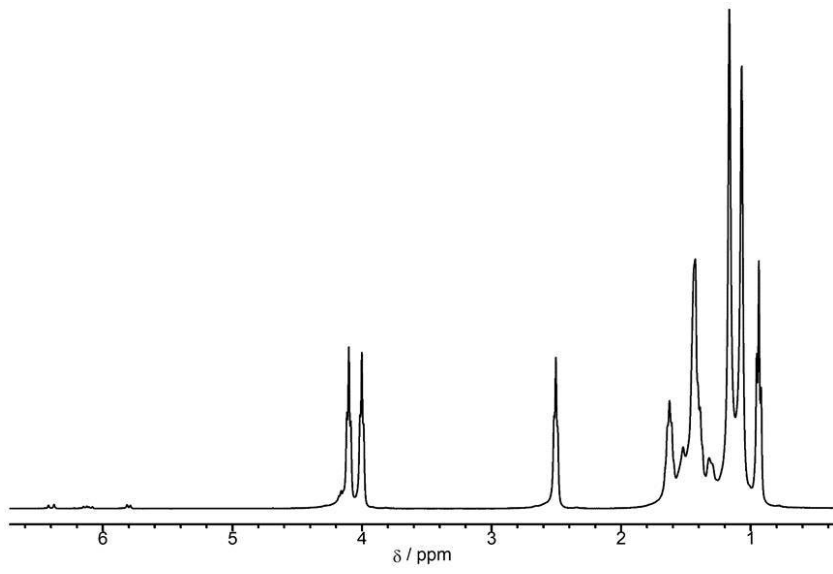
【図5】



40

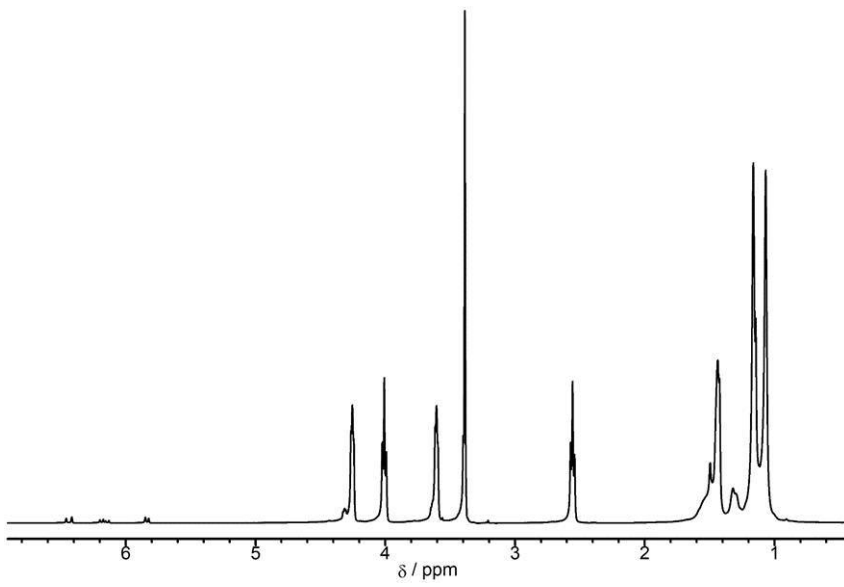
50

【図 6】



10

【図 7】



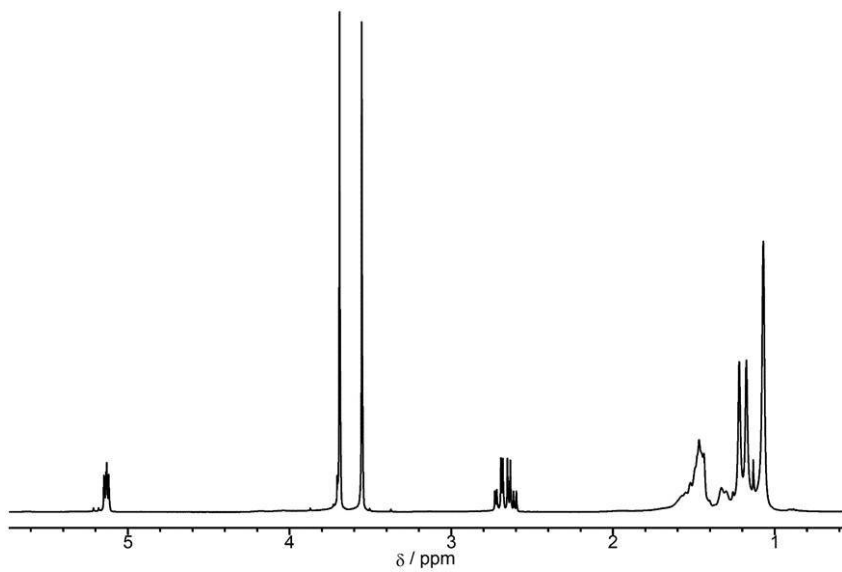
20

30

40

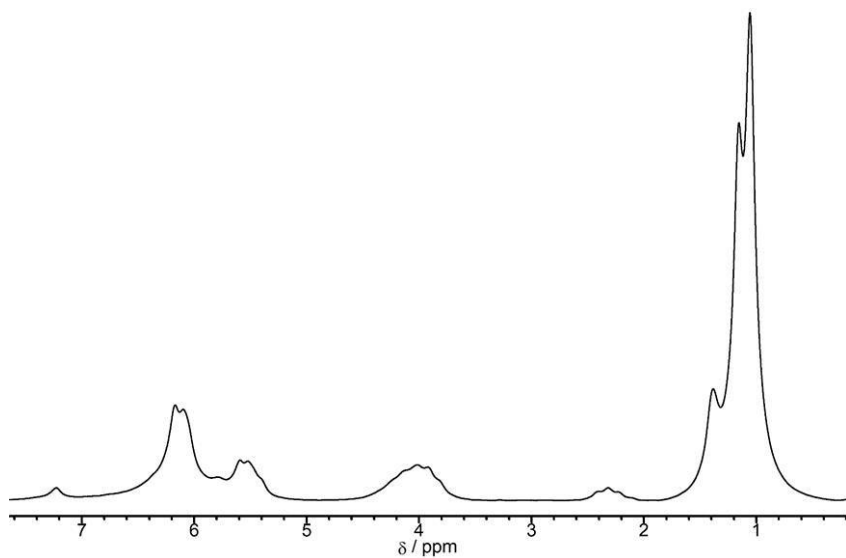
50

【図 8】



10

【図 9】



20

30

40

50

フロントページの続き

特許法第30条第2項適用 開催日：平成31年3月2日 集会名、開催場所：関東高分子若手研究会2018年度 学生発表会・交流会

(72)発明者 京兼 周司

東京都世田谷区玉堤一丁目28番1号 学校法人五島育英会東京都市大学内

(72)発明者 渡邊 元樹

東京都世田谷区玉堤一丁目28番1号 学校法人五島育英会東京都市大学内

審査官 高森 ひとみ

(56)参考文献 中国特許出願公開第106928128 (CN, A)

特開2001-002949 (JP, A)

特開平04-233906 (JP, A)

特表2009-541428 (JP, A)

特表2008-500307 (JP, A)

特開平02-286658 (JP, A)

Gilbert, Bruce C., Initiation of radical cyclization reactions using dimanganese decacarbonyl. A flexible approach to preparing 5-membered rings, *Perkin 1*, 2000年, (8),, 1187-1194

Gilbert, Bruce C., Radical cyclizations promoted by dimanganese decacarbonyl: a new and flexible approach to 5-membered N-heterocycles, *Tetrahedron Letters*, 1999年, 40(33),, 6095-6098

Kippo, Takashi, Radical bromoallylation of alkynes leading to 1-bromo-1,4-dienes, *Tetrahedron*, 2016年, 72(48),, 7866-7874

Herrera, Antonio J., 1,3-Dithiane-derived alkoxyamines as one-carbon radical precursors, *Synthesis*, 2005年, (9), 1389-1396

Nakamura, Tomoyuki, Free Radical Initiation Mechanisms in the Polymerization of Methyl Methacrylate and Styrene with 1,1,3,3-Tetramethylbutyl Peroxypivalate: Addition of Neopentyl Radicals, *Journal of the American Chemical Society*, 1997年, 119(45),, 10987-10991

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D

C08F