(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2009-161724
(P2009-161724A)
(43)公開日　平成21年7月23日(2009.7.23)

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード（参考）
C08F 8/20	(2006.01)	C08F 8/20	4J026
C08F 293/00	(2006.01)	C08F 293/00	4J100

審査請求 未請求　請求項の数 4　ＯＬ　（全 15 頁）

(21)出願番号　特願2008-118691(P2008-118691)
(22)出願日　平成20年4月30日(2008.4.30)
(31)優先権主張番号　特願2007-318848(P2007-318848)
(32)優先日　平成19年12月10日(2007.12.10)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

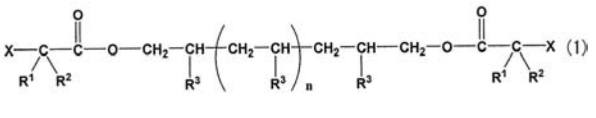
特許法第３０条第１項適用申請有り　発行者名：財団法人　化学技術戦略推進機構内　グリーン・サステイナブル　ケミストリー　ネットワーク　刊行物名：第８回グリーン・サステイナブル　ケミストリー　シンポジウム　予稿集　発行年月日：平成２０年３月６日

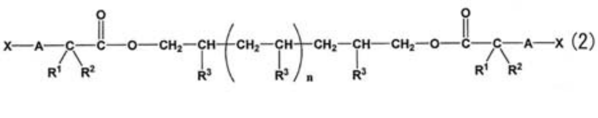
(71)出願人　599103731
澤口　孝志
神奈川県横浜市港南区芹が谷五丁目４８－７
(71)出願人　596056896
株式会社三栄興業
埼玉県三郷市戸ケ崎３丁目３４７番地
(74)代理人　100110593
弁理士　杉本　博司
(74)代理人　100061815
弁理士　矢野　敏雄
(74)代理人　100094798
弁理士　山崎　利臣
(74)代理人　100099483
弁理士　久野　琢也

最終頁に続く

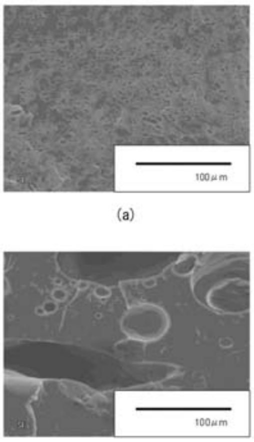
(54)【発明の名称】両末端ハロゲン化オリゴオレフィン及びそれを用いたトリブロック共重合体

(57)【要約】　　（修正有）
【課題】機能性コポリマーの製造原料として有用な両末端ハロゲン化オリゴオレフィン、およびそれを用いたトリブロック共重合体を提供。
【解決手段】下記一般式（１）で表される両末端ハロゲン化オリゴオレフィン、および下記一般式（２）で表されるトリブロック共重合体。

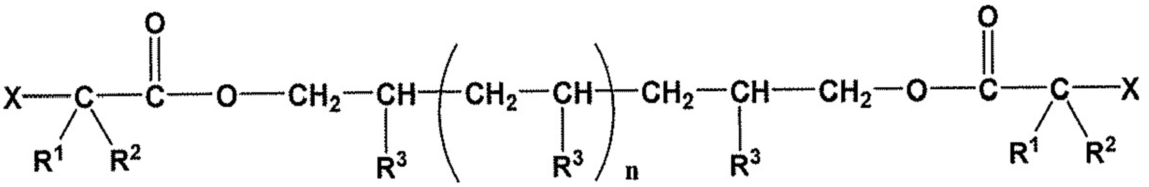


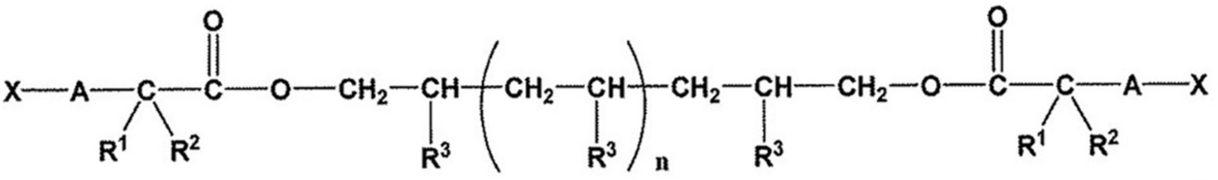


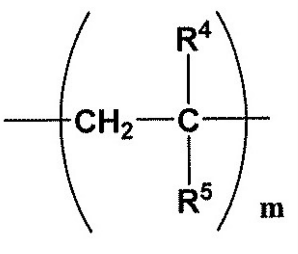
（式Ｘはハロゲン原子、ｎは１０～１０００の整数、Ａはビニル系重合体ブロックである。）
【選択図】図３



(a)
(b)

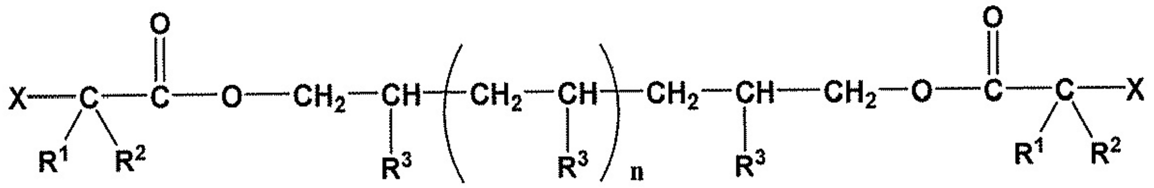
【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記一般式（１）で表される両末端ハロゲン化オリゴオレフィン。
【化１】

(1)

（式中、R^1およびR^2は、それぞれ独立して水素、メチル基、又はフェニル基を表す。また、各R^3は、Ｈ、$-CH_3$、$-C_2H_5$、および$-CH_2CH(CH_3)_2$からなる群から独立に選択され、Ｘはハロゲン原子、ｎは１０～１０００の整数である。）。
【請求項２】
R^3が$-CH_3$、R^1およびR^2がいずれもメチル基、ＸがＢｒである請求項１記載の両末端ハロゲン化オリゴオレフィン。
【請求項３】
下記一般式（２）で表されるトリブロック共重合体。
【化２】

(2)

（式中、R^1およびR^2は、それぞれ独立して水素、メチル基、又はフェニル基を表す。また、各R^3は、Ｈ、$-CH_3$、$-C_2H_5$、および$-CH_2CH(CH_3)_2$からなる群から独立に選択され、Ｘはハロゲン原子、ｎは１０～１０００の整数である。またＡは、ビニル系重合体ブロックを意味し、下記一般式（３）で表される。
【化３】

(3)

（ただし式中、R^4はメチル基又は水素を、R^5は、$-COOCH_3$、$-COOC_2H_5$、$-COOnBu$、$-COOtBu$、$-CONHCH(CH_3)_2$、$-COOCH_2CH_2OH$、$-COOCH_2CH_2N(CH_3)_2$、$-CN$、$-COOH$又はフェニル基を表す。また、ｍは１～１００００の整数である。））。
【請求項４】
下記一般式（１）で表される両末端ハロゲン化オリゴオレフィン

【化４】



（式中、Ｒ^{1}およびＲ^{2}は、それぞれ独立して水素、メチル基、又はフェニル基を表す。また、各Ｒ^{3}は、Ｈ、－ＣＨ$_3$、－Ｃ$_2$Ｈ$_5$、および－ＣＨ$_2$ＣＨ（ＣＨ$_3$）$_2$からなる群から独立に選択され、Ｘはハロゲン原子、ｎは１０～１０００の整数である。）を開始剤として、

（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ｎ－ブチル、（メタ）アクリル酸ｔ－ブチル、Ｎ－イソプロピル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシメチル、（メタ）アクリル酸２－ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリロニトリル、又はスチレンを原子移動ラジカル重合させることを特徴とする、トリブロック共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、新規構造を有する両末端ハロゲン化オリゴオレフィン、それを用いたトリブロック共重合体、及びそれらの製造方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

ポリプロピレンおよびポリ１－ブテンなどの汎用高分子は、安価であるとともに、その優れた性質を利用して種々の用途に用いられている。

【０００３】

しかしながら、これらの汎用高分子は非極性であり、かつ官能基を導くことが困難であるために、他の極性物質との相互作用が乏しく、他の極性基を有する高分子との混合による強化が困難である。また、塗装性、接着性に劣るという問題点を有する。

【０００４】

近年、こうした問題点を解決するための新機能化ポリプロピレンに関する研究が活発に行われている。その１つとして、メタロセン系触媒を用いた重合反応によって合成した片末端ビニリデンポリプロピレンの官能基化を経たジブロック共重合体の合成が挙げられる。これは、重合条件の選択により成長末端でβ位の水素の脱離が選択的に起こり、片末端にビニリデン型の２重結合が生成することに基づくものである。片末端２重結合は、容易に様々な官能基に変換できるため、ポリプロピレンの機能化に非常に有用である。しかしながら、この場合、分子鎖中の官能基が片末端にしか存在しないので、物性の改良に限界がある。

【０００５】

このような技術的背景の下で、すでに本発明者らは、ポリオレフィンの高度制御熱分解により得られる両末端ビニリデン結合含有オレフィンオリゴマーを出発原料とし、当該ビニリデン基の官能基変換を経由して合成される種々の機能性コポリマーを提供した（特許文献１～３参照）。

【特許文献１】特開２００３－２９２５８９号公報

【特許文献２】特許第３９５９０４３号公報

【特許文献３】特開２００４－１０７５０８号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

本発明は、新規構造を有し、機能性コポリマーの製造原料として使用可能な両末端ハロゲン化オリゴオレフィン、それを用いたトリブロック共重合体、及びそれらの製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

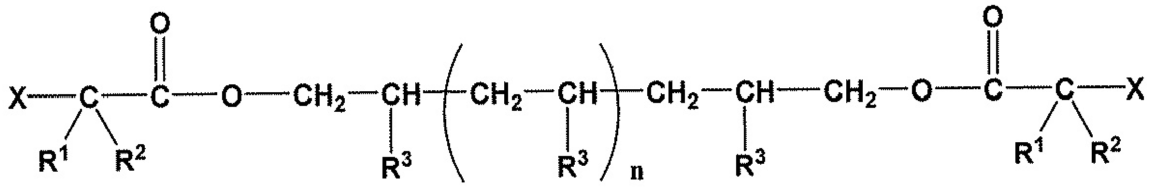
【０００７】

本発明者らは、高度制御熱分解により得られる両末端ビニリデン結合含有オリゴオレフィンのビニリデン結合を官能基変換することにより、両末端ハロゲン化オリゴオレフィンが得られることを見出した。さらに、当該両末端ハロゲン化オリゴオレフィンを開始剤として、種々のビニル系モノマーを用いて原子移動ラジカル重合（Ａｔｏｍ Ｔｒａｎｓｆｅｒ Ｒａｄｉｃａｌ Ｐｏｌｙｍｅｒｉｚａｔｉｏｎ：ＡＴＲＰ）を行うことが可能であり、それにより高分子量のトリブロック共重合体が得られることを見出し、本発明を完成した。

【０００８】

すなわち本発明は、下記一般式（１）で表される両末端ハロゲン化オリゴオレフィンに関する。

【化１】


(1)

（式中、R^1およびR^2は、それぞれ独立して水素、メチル基、又はフェニル基を表す。また、各R^3は、Ｈ、$-CH_3$、$-C_2H_5$、および$-CH_2CH(CH_3)_2$からなる群から独立に選択され、Ｘはハロゲン原子、ｎは１０～１０００の整数である。）

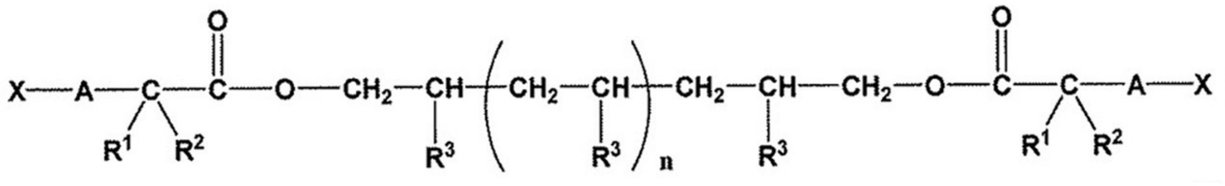
【０００９】

さらに、本発明は、R^3が$-CH_3$、R^1およびR^2がいずれもメチル基、ＸがＢｒである前記両末端ハロゲン化オリゴオレフィンに関する。

【００１０】

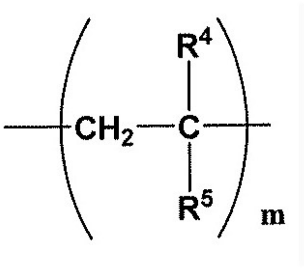
また本発明は、下記一般式（２）で表されるトリブロック共重合体に関する。

【化２】


(2)

（式中、R^1およびR^2は、それぞれ独立して水素、メチル基、又はフェニル基を表す。また、各R^3は、Ｈ、$-CH_3$、$-C_2H_5$、および$-CH_2CH(CH_3)_2$からなる群から独立に選択され、Ｘはハロゲン原子、ｎは１０～１０００の整数である。またＡは、ビニル系重合体ブロックを意味し、下記一般式（３）で表される。

【化３】



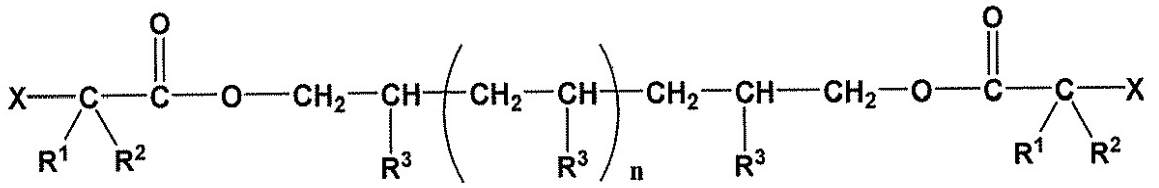
(3)

（ただし式中、R^4はメチル基又は水素を、R^5は、$-COOCH_3$、$-COOC_2H_5$、$-COOnBu$、$-COOtBu$、$-CONHCH(CH_3)_2$、$-COOCH_2CH_2OH$、$-COOCH_2CH_2N(CH_3)_2$、$-CN$、$-COOH$又はフェニル基を表す。また、ｍは１～１００００の整数である。））

【００１１】

また本発明は、下記一般式（１）で表される両末端ハロゲン化オリゴオレフィン

【化４】



(1)

（式中、R^1およびR^2は、それぞれ独立して水素、メチル基、又はフェニル基を表す。また、各R^3は、Ｈ、$-CH_3$、$-C_2H_5$、および$-CH_2CH(CH_3)_2$からなる群から独立に選択され、Ｘはハロゲン原子、ｎは１０～１０００の整数である。）を開始剤として、

（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ｎ－ブチル、（メタ）アクリル酸ｔ－ブチル、Ｎ－イソプロピル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシメチル、（メタ）アクリル酸２－ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリロニトリル、又はスチレンを原子移動ラジカル重合させることを特徴とする、トリブロック共重合体の製造方法に関する。

【００１２】

また本発明は、両末端ビニリデン結合含有オリゴオレフィンをヒドロキシル化し、さらにα－ハロアシルハライドとエステル化反応を行うことを特徴とする、上記一般式（１）で表される両末端ハロゲン化オリゴオレフィンの製造方法を含む。

【００１３】

また本発明は、上記一般式（１）で表される両末端ハロゲン化オリゴオレフィンを開始剤として、一種又は二種以上のビニル系モノマーを原子移動ラジカル重合させることにより得られるトリブロック共重合体を含む。

【００１４】

さらに本発明は、上記一般式（２）で表されるトリブロック共重合体を、原子移動ラジカルカップリング反応させることにより得られるマルチブロック共重合体を含む。

【発明の効果】

【００１５】

本発明による両末端ハロゲン化オリゴオレフィンは、原子移動ラジカル重合の重合開始剤として種々のモノマーと作用し、トリブロック共重合体を生成することができるので、機能性コポリマーの製造原料として有用である。

【００１６】

また、本発明のトリブロック共重合体は、両末端ハロゲン化オリゴオレフィンを開始剤として、ビニル系モノマーを原子移動ラジカル重合して構成される。係るトリブロック共重合体は、両末端のブロックと、それをつなぐブロックが相異する性質を有するものであることから、極性の相異する２種類以上の重合体の相溶化剤等として利用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１７】

両末端ハロゲン化オリゴオレフィン

本発明に係る両末端ハロゲン化オリゴオレフィンは上記一般式（１）の構造を有する。

【００１８】

一般式（１）において、繰り返し単位数ｎに関しては特に制限がないが、通常１０～１０００の整数である。$Ｒ^1$および$Ｒ^2$は、それぞれ独立して水素、メチル基、又はフェニル基を表す。$Ｒ^1$および$Ｒ^2$は、全て水素原子であってもよく、また少なくとも１個が水素原子以外の官能基に置換されていてもよい。２個が水素原子以外の官能基に置換される場合には、それらの置換基は同じでも異なっていてもよい。反応性の観点から、$Ｒ^1$が水素で$Ｒ^2$がメチル基、$Ｒ^1$が水素で$Ｒ^2$がフェニル基、又は$Ｒ^1$と$Ｒ^2$の両方がメチル基であるものが好ましい。また、Ｘはハロゲン原子を意味し、好ましくはＣｌ、Ｂｒ、又はＩであり、反応性の観点からＢｒが最も好ましい。

【００１９】

また、一般式（１）において、各$Ｒ^3$は、Ｈ、$－ＣＨ_3$、$－Ｃ_2Ｈ_5$、および$－ＣＨ_2ＣＨ（ＣＨ_3）_2$からなる群から独立に選択される。すなわち、オリゴオレフィン鎖を構成するオリゴオレフィンが、オリゴプロピレン（$Ｒ^3$がすべて$－ＣＨ_3$）、オリゴ１－ブテン（$Ｒ^3$がすべて$－Ｃ_2Ｈ_5$）、エチレン・プロピレン共重合体（$Ｒ^3$がＨ又は$－ＣＨ_3$）、エチレン・１－ブテン共重合体（$Ｒ^3$がＨ又は$－Ｃ_2Ｈ_5$）、プロピレン・１－ブテン共重合体（$Ｒ^3$が、－ＣＨ３又は$－Ｃ_2Ｈ_5$）又はオリゴ４－メチル－１－ペンテン（$Ｒ^3$がすべて$－ＣＨ_2ＣＨ（ＣＨ_3）_2$）であるもの等が含まれる。なお、共重合体に関してはランダム共重合体およびブロック共重合体の両方を含む。

【００２０】

本発明に係る両末端ハロゲン化オリゴオレフィンは、原子移動ラジカル重合の重合開始剤として種々のビニル系モノマーと作用し、トリブロック共重合体を生成することができるので、機能性コポリマーの製造分野において特に有用である。

【００２１】

重合させるビニル系モノマーとしては、特に制限されないが、たとえば、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、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ｎ－ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ｔ－ブチル、メタクリル酸２－ヒドロキシエチル、メタクリル酸２－ヒドロキシプロピルなどのメタクリル系モノマー、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ｎ－プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ｎ－ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ｔ－ブチル、アクリル酸２－ヒドロキシエチル、アクリル酸２－ヒドロキシプロピル、アクリル酸２－アミノエチルなどのアクリル系モノマー、スチレンなどの芳香族アルケニル化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物などがあげられる。これらは単独でまたは２種以上を組み合わせて用いることができる。二種類以上のモノマーを使用する場合、これらは、同時または逐次的に系内に仕込むことが出来る。同時に仕込む場合、モノマー反応性比に基づいた共重合体を合成することができる。また、逐次的にモノマーを加えれば、鎖長を伸ばしつつ異なるブロックを持つ共重合体を合成することが可能である。

【００２２】

これらのビニル系単量体は、トリブロック共重合体に必要とされる性能を付与するために好ましいものを選択することができる。たとえば、耐熱性が要求される場合には、比較的ガラス転移温度の高い化合物を選択することができる。また、耐油性が要求される場合

には、アクリロニトリルなどの高極性の化合物を選択することができる。また、トリブロック共重合体を熱可塑性樹脂、ゴム、充填剤などと組み合わせる場合には、それらとの相溶性によっても好ましいものを選択することができる。

【００２３】

両末端ハロゲン化オリゴオレフィンの製造方法

本発明に係る両末端ハロゲン化オリゴオレフィンは、両末端ビニリデン結合含有オリゴオレフィンをヒドロキシル化し、さらに適当なα－ハロアシルハライドを用いてエステル化反応を行うことによって合成することができる。

【００２４】

原料である両末端ビニリデン結合含有オリゴオレフィンは、本発明者らが開発した高度制御熱分解（Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ，　２８，　７９７３（１９９５）参照。）によるポリオレフィンの熱分解生成物として得られる。

【００２５】

ポリプロピレンを例に説明すると、高度制御熱分解法によって得られるポリプロピレンの熱分解生成物は、数平均分子量Ｍｎが１０００～５００００程度、分散度Ｍｗ／Ｍｎが２程度、１分子当たりのビニリデン基の平均数が１．５～１．８程度であり、分解前の原料ポリプロピレンの立体規則性を保持しているという特性を有している。分解前の原料のポリプロピレンの重量平均分子量は、好ましくは１万～１００万の範囲内、さらに好ましくは２０万～８０万の範囲内である。

【００２６】

熱分解装置としては、Ｊｏｕｒｎａｌ　ｏｆ　ＰｏｌｙｍｅｒＳｃｉｅｎｃｅ：Ｐｏｌｙｍｅｒ　Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ　Ｅｄｉｔｉｏｎ，　２１，　７０３（１９８３）に開示された装置を用いることができる。パイレックス（Ｒ）ガラス製熱分解装置の反応容器内にポリプロピレンを入れて、減圧下、溶融ポリマー相を窒素ガスで激しくバブリングし、揮発性生成物を抜き出すことにより、２次反応を抑制しながら、所定温度で所定時間、熱分解反応させる。熱分解反応終了後、反応容器中の残存物を熱キシレンに溶解し、熱時濾過後、アルコールで再沈殿させ精製する。再沈物を濾過回収して、真空乾燥することにより両末端ビニリデン結合含有オリゴプロピレンが得られる。

【００２７】

熱分解条件は、分解前のポリプロピレンの分子量と最終目的物のブロック共重合体の１次構造から生成物の分子量を予測し、予め実施した実験の結果を勘案して調整する。熱分解温度は３００℃～４５０℃の範囲が好ましい。３００℃より低い温度では、ポリプロピレンの熱分解反応が充分に進行しない恐れがあり、４５０℃より高い温度では、熱分解生成物の劣化が進行する恐れがある。

【００２８】

ヒドロキシル化は、上記方法に従って得られた両末端ビニリデン結合含有オリゴオレフィンの２重結合を、ヒドロホウ素化に続く、酸化反応によってヒドロキシル化することにより達成される。例えば、テトラヒドロフランを溶媒とし、まずホウ素化試薬を加えてヒドロホウ素化する。ホウ素化試薬としては、９－ボランビシクロノナンやボラン－テトラヒドロフラン錯体を用いることができる。ヒドロホウ素化後の反応溶液に過酸化水素水を加え、酸化反応させると両末端ヒドロキシル基含有オリゴオレフィンが得られる。

【００２９】

続いて、上のように得られた両末端ヒドロキシル基含有オリゴオレフィンを、適当なα－ハロアシルハライドを用いてエステル化反応を行うことにより、一般式（１）で表される両末端ハロゲン化オリゴオレフィンが得られる。

【００３０】

ここで、α－ハロアシルハライドとは、α位の炭素がハロゲン化されたアシルハライドを意味し、工業的に容易に入手することが可能である。

【００３１】

反応は、酸ハロゲン化物とアルコールによる通常のエステル化反応で行うことができる

。具体的には、トリエチルアミン等の塩基の存在下、α－ハロアシルハライドと両末端ヒドロキシル基含有オリゴオレフィンとを反応させれば良い。

【００３２】

トリブロック共重合体

本発明に係るトリブロック共重合体は、上で説明した両末端ハロゲン化オリゴオレフィンを開始剤として用い、通常公知のビニル系モノマー、特に、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ｎ－ブチル、（メタ）アクリル酸ｔ－ブチル、Ｎ－イソプロピル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシメチル、（メタ）アクリル酸２－ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリロニトリル、又はスチレンを原子移動ラジカル重合させることにより得られ、上記一般式（２）の構造を有する。

【００３３】

一般式（１）において、R^1、R^2、R^3、ｎ、およびＸに関しては、上で定義した通りであり、Ａは上記一般式（３）で表されるビニル系重合体ブロックである。また、繰り返し単位数ｍは、特に制限はないが、通常１～１００００の整数である。

【００３４】

また、特に、アクリル酸ｔ－ブチルによるトリブロック共重合体は、容易に加水分解され、アクリル酸とのトリブロック共重合体（R^4：Ｈ、R^5：－ＣＯＯＨ）を与える。

【００３５】

本発明のトリブロック共重合体は両末端のブロックと、それをつなぐブロック（オリゴオレフィンブロック）の極性が相異する。従って、極性の相異する２種類以上の重合体の相溶化剤として利用することができる。また、ビニル系重合体ブロックが親水性の共重合体（例えば、R^4：Ｈ、R^5：－ＣＯＯＨの場合）に関しては、両親媒性を有することから、界面活性剤として利用することができる。

【００３６】

また、本発明のトリブロック共重合体は、両末端にハロゲン原子を有するので、原子移動ラジカルカップリング反応を行うことにより、さらに高分子量化したマルチブロック共重合体を合成することも可能である。

【００３７】

ここで、原子移動ラジカルカップリングはラジカルの反応性を応用した公知のカップリング反応である（例えば、ｅ－Ｐｏｌｙｍｅｒｓ　２００５、ｎｏ．４９、第1頁～１１頁参照）。一般的に、ビニル系重合体ブロックが、再結合反応を主たる停止反応として生起するスチレンなどのモノマーによって構成されているトリブロック共重合体を使用する場合には、原子移動ラジカルカップリングを行うことにより、直接マルチブロック共重合体を合成することができる。一方、メタクリル酸メチル等停止反応として再結合と不均化の二種類を生起するモノマーによって構成されているトリブロック共重合体は、必要に応じて原子移動ラジカル重合によりスチレン等の再結合反応を生起するモノマーを末端に導入した後で、原子移動ラジカルカップリングさせることでマルチブロック共重合体へと変換することができる。

【００３８】

トリブロック共重合体の製造方法

本発明に係るトリブロック共重合体の製造方法は、上で説明した両末端ハロゲン化オリゴオレフィンを開始剤として用い、通常公知のビニル系モノマー、特に、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ｎ－ブチル、（メタ）アクリル酸ｔ－ブチル、Ｎ－イソプロピル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシメチル、（メタ）アクリル酸２－ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリロニトリル、又はスチレンを原子移動ラジカル重合させることを特徴とする。

【００３９】

原子移動ラジカル重合は、有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物を開始

剤とし、周期律表第８族、９族、１０族または１１族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として重合することを特徴とする、公知の重合方法である。（たとえば、マティジャスツェウスキー（Ｍａｔｙｊａｓｚｅｗｓｋｉ）ら、ジャーナルオブアメリカンケミカルソサエティ（Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．）、１９９５年、１１７巻、５６１４頁、マクロモレキュールズ（Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ）、１９９５年、２８巻、７９０１頁、サイエンス（Ｓｃｉｅｎｃｅ）、１９９６年、２７２巻、８６６頁、または、澤本（Ｓａｗａｍｏｔｏ）ら、マクロモレキュールズ（Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ）、１９９５年、２８巻、１７２１頁参照）。

【００４０】

原子移動ラジカル重合の触媒として用いられる遷移金属錯体としては、とくに制限はないが、好ましいものとして、１価および０価の銅、２価のルテニウム、２価の鉄、ならびに、２価のニッケルの錯体があげられる。これらの中でも、コストや反応制御の点から銅の錯体が好ましい。

【００４１】

１価の銅化合物としては、たとえば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅などがあげられる。その中でも塩化第一銅、臭化第一銅が、重合の制御の観点から好ましい。

【００４２】

使用する配位子は、とくに限定されないが、開始剤、単量体、および溶媒を考慮して、必要とする反応速度の関係から適宜決定すればよい。１価の銅化合物を用いる場合、配位子として、２，２'－ビピリジルおよびその誘導体（たとえば４，４'－ジノリル－２，２'－ビピリジル、４，４'－ジ（５－ノリル）－２，２'－ビピリジルなど）などの２，２'－ビピリジル系化合物、１，１０－フェナントロリンおよびその誘導体（たとえば４，７－ジノリル－１，１０－フェナントロリン、５，６－ジノリル－１，１０－フェナントロリンなど）などの１，１０－フェナントロリン系化合物、テトラメチルジエチレントリアミン（ＴＭＥＤＡ）、ペンタメチルジエチレントリアミン（ＰＭＤＥＴＡ）、ヘキサメチル（２－アミノエチル）アミンなどのポリアミンなどを使用することができる。

【００４３】

また、２価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体（$RuCl_2(PPh_3)_3$）も触媒として好ましい。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類を添加してもよい。さらに、２価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体（$FeCl_2(PPh_3)_2$）、２価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体（$NiCl_2(PPh_3)_2$）、及び２価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体（$NiBr_2(PBu_3)_2$）も触媒として好ましい。

【００４４】

重合反応は、通常室温～２００℃の範囲、好ましくは５０～１００℃の範囲で行なうことができる。

【実施例】

【００４５】

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、各実施例において分子量は、ＧＰＣ分析装置（ＨＬＣ－８１２１ＧＰＣ／ＨＴ（東ソー（株）製））で測定した。その際、ＴＨＦを移動相として測定し、ポリスチレン換算の分子量を求めた。また、ＮＭＲはＦＴ－ＮＭＲ：ＪＮＭ－ＧＸ４００（日本電子（株）製）を使用した。SEMは日立製S-3000Nを用いて加速電圧15kVで観察した。

【００４６】

（実施例１）：両末端ブロモ化オリゴプロピレン（ｉＰＰ－Ｂｒ）の合成

下記（１）～（３）に示す方法により、両末端ブロモ化オリゴプロピレン（ｉＰＰ－Ｂｒ）を合成した。

【００４７】

（１）両末端ビニリデン結合含有オリゴプロピレン（ｉＰＰ－ＴＶＤ）の合成
熱分解装置として試料量最大５ｋｇのラボスケール高度制御熱分解装置を使用した。市販のイソタクチックポリプロピレン（ノバテックＰＰ（日本ポリプロピレン株式会社製）、グレード：ＥＡ９Ａ、メルトフローインデックス（ＭＦＲ）：０．５ｇ／１０ｍｉｎ）２ｋｇを反応器に仕込み、系内を窒素置換後、２ｍｍＨｇに減圧して、反応器を２００℃に加熱して溶融した。その後、３９０℃に設定されたメタルバスに反応器を沈め、熱分解を行った。熱分解中は、系内を２ｍｍＨｇ程度の減圧状態に保ち、溶融ポリマーを導入されたキャピラリーから排出される窒素ガスのバブリングによって攪拌した。３時間経過後、反応器をメタルバスからあげ、室温まで冷却した後、反応系を常圧にし、反応器内の残渣を熱キシレンにて溶解した後、メタノールに滴下して再沈殿精製した。得られたポリマーは収率７７％、数平均分子量（Ｍｎ）が７５００、分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）が１．７８、一分子当たり末端二重結合の平均数（ｆＴＶＤ）が１．７８であった。
【００４８】
（２）両末端ヒドロキシル化オリゴプロピレン（ｉＰＰ－ＯＨ）の合成
高度制御熱分解によって得られた両末端ビニリデン結合含有オリゴプロピレン（Ｍｎ：１０００、Ｍｗ／Ｍｎ：１．１、ｆＴＶＤ：１．８０）２０ｇおよびテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）２００ｍｌを反応器に仕込み、窒素置換後、６０ｍｌのボラン－テトラヒドロフラン錯体（BH_3－ＴＨＦ）ＴＨＦ溶液（１Ｍ）を加え、環流下で３時間加熱した。その後、氷浴中で５Ｎ水酸化ナトリウム水溶液６０ｍｌを加え、続いて、３０％過酸化水素水溶液６０ｍｌを加え、環流下で１５時間加熱した。反応後、反応混合物をメタノールに注ぎ、再沈殿精製し、両末端ヒドロキシル化オリゴプロピレン（ｉＰＰ－ＯＨ）を得た。
【００４９】
（３）両末端臭素化オリゴプロピレン（ｉＰＰ－Ｂｒ）の合成
上記の両末端ヒドロキシル化オリゴプロピレン（ｉＰＰ－ＯＨ、Ｍｎ：１０００）１０ｇと、トリエチルアミン５．６ｍｌおよびクロロホルムを反応器に仕込み、窒素置換後、２－ブロモイソブチリルブロミド（ＢｉＢＢ）のクロロホルム溶液（ＢｉＢＢ／$CHCl_3$＝５ｍｌ／２０ｍｌ）を滴下し、２４時間室温で攪拌した。反応後、１ＮＨＣｌ／メタノール溶液に反応溶液を注ぎ、再沈殿精製し、両末端臭素化オリゴプロピレン（ｉＰＰ－Ｂｒ）を合成した。
【００５０】
図１に、上記で得られたｉＰＰ－Ｂｒ（図１ａ）、ｉＰＰ－ＯＨ（図１ｂ）、およびｉＰＰ－ＴＶＤ（図１ｃ）のプロトンＮＭＲを示す。また、図２に、種々の数平均分子量を有するｉＰＰ－ＢｒのプロトンＮＭＲを示す。
【００５１】
（実施例２）：ポリメタクリル酸メチル－ポリプロピレントリブロック共重合体の合成
上記の両末端臭素化オリゴプロピレン０．６３５ｇ、臭化銅（Ｉ）０．１４３５ｇをシュレンク管に仕込み、窒素置換後、脱気したメタクリル酸メチル４．２６ｍｌ、ｏ－キシレン１０ｍｌ、１，１，４，７，７－ペンタメチルジエチレントリアミン（ＰＭＤＥＴＡ）２０９μｌを加え、室温で３０分攪拌した後、８０℃で６時間加熱攪拌した。反応終了後、反応溶液をメタノールに注ぎ、再沈殿精製した。得られたトリブロック共重合体は、Ｍｎが１０７００、Ｍｗ／Ｍｎが１．５０であった。
【００５２】
（実施例３）：ポリスチレン－ポリプロピレントリブロック共重合体の合成
上記の両末端臭素化オリゴプロピレン１．２７５ｇ、臭化銅（Ｉ）０．２８６９ｇをシュレンク管に仕込み、窒素置換後、脱気したスチレン２３ｍｌ、トルエン６０ｍｌ、ＰＭＤＥＴＡ４１８μｌを加え、室温で３０分攪拌した後、８０℃で６時間加熱攪拌した。反応終了後、反応溶液をメタノールに注ぎ、再沈殿精製した。得られたトリブロック共重合体は、Ｍｎが８７００、Ｍｗ／Ｍｎが１．２４であった。
【００５３】
（実施例４）：ポリアクリル酸エチル－ポリプロピレントリブロック共重合体の合成

両末端臭素化オリゴプロピレン（Ｍｎ：１０００）０．０６３５ｇ、臭化銅（Ｉ）０．０１４３ｇをシュレンク管に仕込み、窒素置換後、脱気したアクリル酸エチル１．１ｍｌ、トルエン３ｍｌ、ＰＭＤＥＴＡ　２０．９ｕｌを加え、室温で３０分撹拌後、１２０℃で３時間加熱撹拌した。反応後、反応溶液をメタノールに注ぎ、再沈殿精製した。得られたトリブロック共重合体はＭｎ：１０７００、Ｍｗ／Ｍｎ：１．５７であった。

【００５４】

（実施例５）ポリアクリル酸ｎ－ブチル－ポリプロピレントリブロック共重合体の合成

両末端臭素化オリゴプロピレン（Ｍｎ：１０００）０．０６３５ｇ、臭化銅（Ｉ）０．０１４３ｇをシュレンク管に仕込み、窒素置換後、脱気したアクリル酸ｎ－ブチル１．４ｍｌ、トルエン３ｍｌ、ＰＭＤＥＴＡ　２０．９ｕｌを加え、室温で３０分撹拌後、１２０℃で３時間加熱撹拌した。反応後、反応溶液をメタノールに注ぎ、再沈殿精製した。得られたトリブロック共重合体はＭｎ：１０４００、Ｍｗ／Ｍｎ：２．２５であった。

【００５５】

（実施例６）ポリアクリル酸ｔ－ブチル－ポリプロピレントリブロック共重合体の合成

両末端臭素化オリゴプロピレン（Ｍｎ：１０００）０．０６３５ｇ、臭化銅（Ｉ）０．０１４３ｇをシュレンク管に仕込み、窒素置換後、脱気したアクリル酸ｔ－ブチル１．５ｍｌ、トルエン３ｍｌ、ＰＭＤＥＴＡ　２０．９ｕｌを加え、室温で３０分撹拌後、１２０℃で３時間加熱撹拌した。反応後、反応溶液をメタノールに注ぎ、再沈殿精製した。得られたトリブロック共重合体はＭｎ：１２１００、Ｍｗ／Ｍｎ：１．６３であった。

【００５６】

（実施例７）ポリアクリル酸ｔ－ブチル－ポリプロピレントリブロック共重合体の加水分解によるポリアクリル酸－ポリプロピレントリブロック共重合体への変換

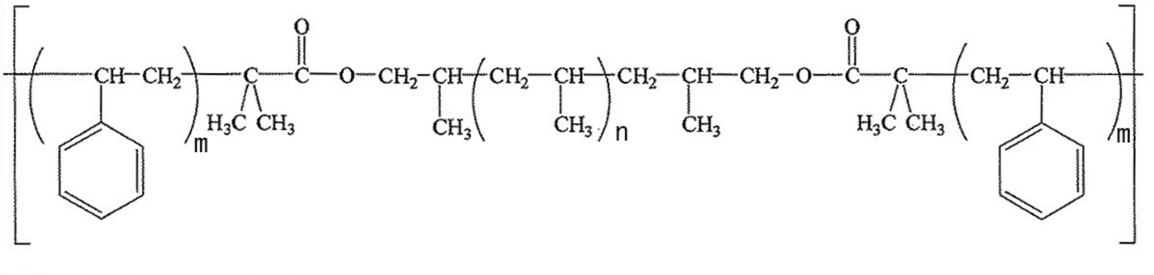
ポリアクリル酸ｔ－ブチル－ポリプロピレントリブロック共重合体（Ｍｎ：１００００）１ｇをフラスコに仕込み、窒素置換後、トリフルオロ酢酸１ｍｌ及び脱水クロロホルム５ｍｌを加え、室温で２４時間撹拌した。反応後、蒸留にて溶媒、トリフルオロ酢酸及びｔ－ブチルアルコールを除去して、ポリアクリル酸－ポリプロピレントリブロック共重合体を得た。

【００５７】

（実施例８）ポリスチレン－ポリプロピレントリブロック共重合体の原子移動ラジカルカップリングによるポリスチレン－ポリプロピレンマルチブロック共重合体の合成

ポリスチレン－ポリプロピレントリブロック共重合体（Ｍｎ：８７００）０．８７ｇ、銅（０）０．１２７２ｇ及び臭化銅（Ｉ）０．０２８７ｇを反応器に仕込み、窒素置換後、脱気したｏ－キシレン１ｍｌ及びＰＭＤＥＴＡ４６０μｌを仕込み、８０℃で５時間撹拌した。反応後、反応溶液をメタノールに注ぎ、再沈殿精製することにより、下記式（４）で表される繰り返し単位を有するマルチブロック共重合体を得た。当該マルチブロック共重合体のＭｎ：２５０００、Ｍｗ／Ｍｎ：３．６６であった。

【化５】



(4)

【００５８】

（実施例９）トリブロック共重合体の相溶化性能の評価

下記（１）に示す方法により、トリブロック共重合体（ＰＭＭＡ－ｉＰＰ－ＰＭＭＡ）を合成し、その相溶化性能を評価した。

【００５９】

（１）ポリメタクリル酸メチル－ポリプロピレントリブロック共重合体（ＰＭＭＡ－ｉＰＰ－ＰＭＭＡ）の合成

両末端臭素化オリゴプロピレン（Ｍｎ＝１４０００）０．７ｇ、臭化銅（Ｉ）０．０１４３ｇをシュレンク管に仕込み、窒素置換後、脱気したメタクリル酸メチル３．１９ｍｌ、ｏ－キシレン５ｍｌ、ＰＭＤＥＴＡ２０．９μｌを加え、室温で３０分撹拌した後、１２０℃で５時間加熱撹拌した。反応終了後、反応溶液をメタノールに注ぎ、再沈殿精製した。プロトンＮＭＲにより得られたトリブロック共重合体の組成はｉＰＰ：ＰＭＭＡ＝１：０．８９であった。

【００６０】

（２）相溶化性能の評価

ｉＰＰ（日本ポリプロ製、ＮＯＶＡＴＥＣ　ＰＰ　ＥＡ９、Ｍｎ：１６０，０００）とＰＭＭＡ（アルドリッチ製、Ｍｎ：８０，０００）をそれぞれ２．５ｇ及び上で合成したＰＭＭＡ－ｉＰＰ－ＰＭＭＡを０．５ｇ採取し、キシレン２００ｍｌとともにナスフラスコ中で１４０℃で加熱撹拌した。完全に溶解した後、メタノール２０００ｍｌ中にゆっくりと滴下し、生成した沈殿を回収後、減圧加温乾燥してブレンドパウダーを得た。ブレンドパウダーを２００℃で溶融混練後、２００℃でヒートプレスしてシートを作成した。得られたシートを液体窒素で冷却し、破断後、クロロホルム還流下でＰＭＭＡ相をエッチングした後、破断面をＳＥＭにより観察した。得られたＳＥＭ像を図３（ａ）に示す。また、比較として、ＰＭＭＡ－ｉＰＰ－ＰＭＭＡを添加しない以外は上記と同様の条件で実験を行い、同様の条件で作製したサンプルについてＳＥＭ像を観察した。得られたＳＥＭを図３（ｂ）に示す。

【００６１】

図３（ａ）を図３（ｂ）と比較することにより、本発明のトリブロック共重合体を添加したサンプルにおいては、ＰＭＭＡに由来する空孔サイズの大幅な低下が確認され、本発明のトリブロック共重合体が極めて高い相溶化性能を有することが分かる。

【産業上の利用可能性】

【００６２】

本発明による両末端ハロゲン化オリゴオレフィンは、原子移動ラジカル重合の重合開始剤として用いることで、種々のモノマーと反応してトリブロック共重合体を生成することが可能なので、機能性コポリマー（相溶性、両親媒性、接着性、耐衝撃性、生体適合性などを有するコポリマー）の製造原料として使用することができる。

【００６３】

また、本発明のトリブロック共重合体は、極性の相異する２種類以上の重合体の相溶化剤などとして利用することができる。

【図面の簡単な説明】

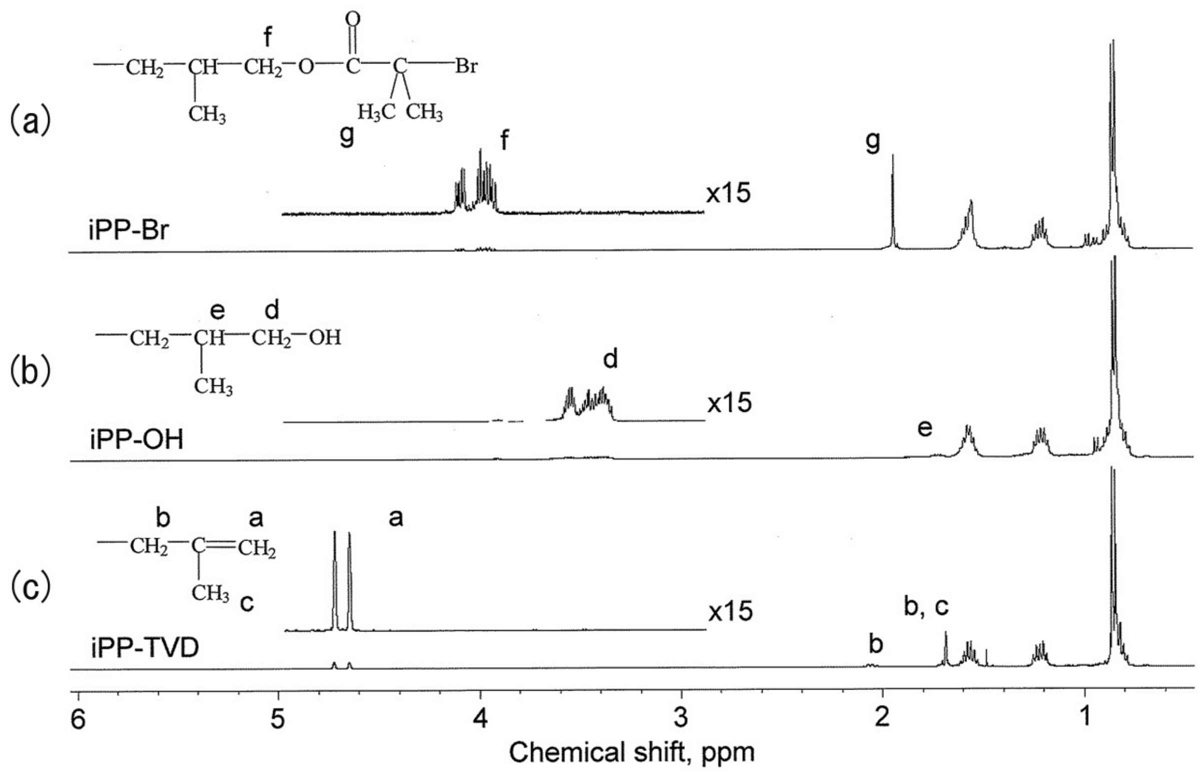
【００６４】

【図１】図１は、ｉＰＰ－Ｂｒ（図１ａ）、ｉＰＰ－ＯＨ（図１ｂ）およびｉＰＰ－ＴＶＤ（図１ｃ）のプロトンＮＭＲ（４００ＭＨｚ、$CDCl_3$）を示す。

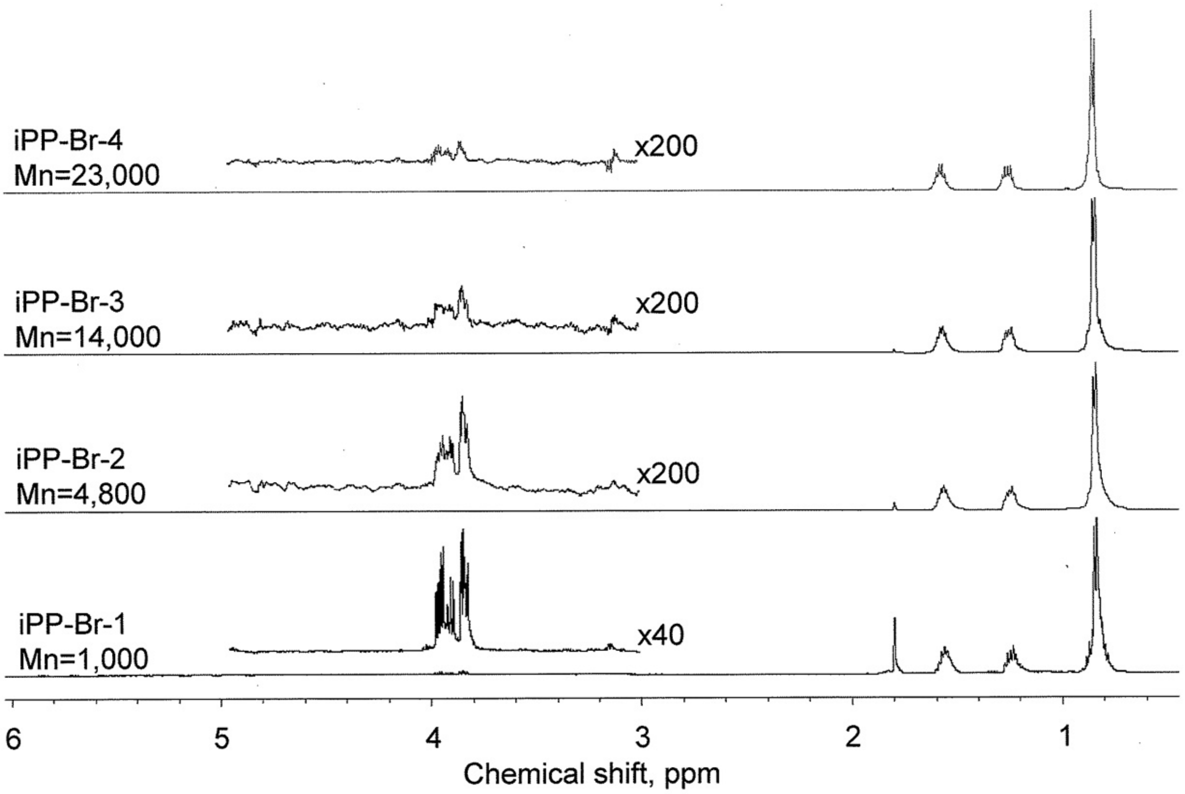
【図２】図２は、種々の数平均分子量を有するｉＰＰ－ＢｒのプロトンＮＭＲ（４００ＭＨｚ、$CDCl_3$）を示す。

【図３】図３は、実施例９で得られたＳＥＭ像であり、図３（ａ）はＰＭＭＡ－ｉＰＰ－ＰＭＭＡを添加したサンプルのＳＥＭ像を示し、図３（ｂ）はＰＭＭＡ－ｉＰＰ－ＰＭＭＡを添加しないで調製したサンプルのＳＥＭ像である。

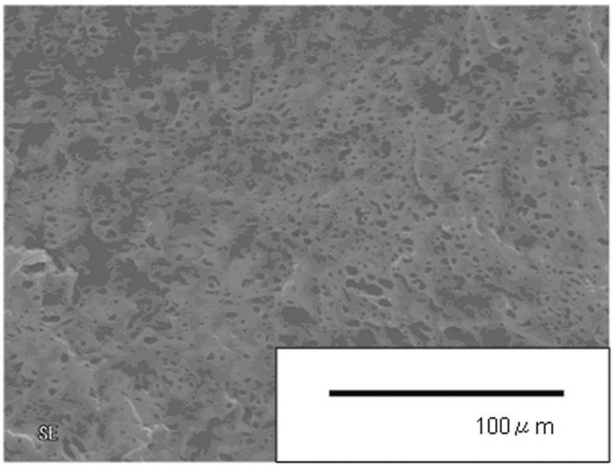
【図１】


(a)
f
g
f
g
x15
iPP-Br
(b)
e d
d
x15
e
iPP-OH
(c)
b a
a
c
x15
b, c
b
iPP-TVD
6
5
4
3
2
1
Chemical shift, ppm

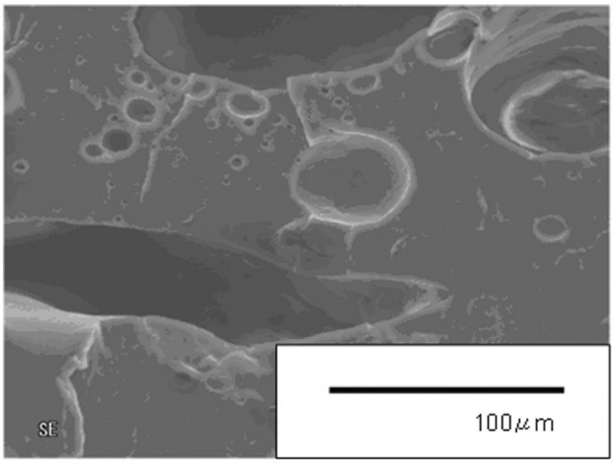
【図２】


iPP-Br-4
Mn=23,000
x200
iPP-Br-3
Mn=14,000
x200
iPP-Br-2
Mn=4,800
x200
iPP-Br-1
Mn=1,000
x40
6
5
4
3
2
1
Chemical shift, ppm

【図３】



(a)



(b)

フロントページの続き

(74)代理人　100114890
弁理士　アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
(72)発明者　澤口　孝志
神奈川県横浜市港南区芹が谷五丁目４８－７
(72)発明者　佐々木　大輔
埼玉県三郷市戸ヶ崎３丁目３４７番地　株式会社三栄興業内

Ｆターム(参考)　4J026 HA02　HA03　HA04　HB06　HB11　HB32　HB40　HE02
4J100 AA02P AA02Q AA03P AA04P AA04Q AA07P CA01　CA04　CA31　HA21
HB34　HC05　JA00