

明 細 書

発明の名称：

重合体の製造方法、ラジカル重合用組成物及びラジカル重合制御剤

技術分野

[0001] 本発明は、制御ラジカル重合によって重合性単量体を重合させる重合工程を有する重合体の製造方法に関する。また、このような製造方法に用いられるラジカル重合用組成物及びラジカル重合制御剤に関する。

背景技術

[0002] ポリビニルアルコール樹脂は、結晶性の水溶性高分子材料であり、その優れた水溶性や皮膜特性（強度、耐油性、造膜性、酸素ガスバリア性等）を利用して、乳化剤、懸濁剤、界面活性剤、繊維加工剤、各種バインダー、紙加工剤、接着剤、フィルム等に広く利用されている。従来のポリビニルアルコールは、けん化度や重合度の異なるものが、用途に応じて使用されている。また、ポリビニルアルコールに官能基を導入することにより、特殊な機能を付与した変性ポリビニルアルコールも種々提案されている。

[0003] ポリビニルアルコールは、工業的には酢酸ビニルをラジカル重合して得られるポリ酢酸ビニルをけん化することによって生産されている。酢酸ビニルのラジカル重合反応では、重合中に連鎖移動反応や再結合停止反応等種々の副反応が併発するため、得られるポリ酢酸ビニル（及びポリビニルアルコール）の分子配列や末端構造等を精密に制御することは一般に困難とされている。

[0004] 近年、いわゆるリビングラジカル重合技術の進歩により、酢酸ビニルのラジカル重合反応を制御する方法がいくつか提案されてきた。例えば、ラジカル重合開始剤と特定の制御剤の存在下で酢酸ビニルのラジカル重合反応を行うことによって、構造が精密に制御されたポリ酢酸ビニルを得る方法が提案されている。このような重合反応においては、ポリ酢酸ビニルの分子鎖の生長ラジカル末端が制御剤と共有結合してドーマント種を形成し、当該ドーマ

ント種とそれが解離して生じるラジカル種との間で平衡を形成しながら重合が進行する。このような重合反応は制御ラジカル重合と呼ばれる。

[0005] しかし、これまでの制御ラジカル重合では分子量の大きいポリ酢酸ビニルを得ることが困難であった。これは、重合中に一定の確率で生成する Head-to-Head 結合（酢酸ビニルのアセチル基同士が隣接する結合）の末端に生成したラジカルが熱的に極めて不安定であるため、平衡がドーマント種側に大きく偏り、それ以上重合反応が進行しなくなるためであると考えられている。一方、ドーマント種の熱的解離を促進するために重合温度を上昇させた場合は、反応は進行するものの制御性が悪化してしまう。そのため、制御性を維持したまま高分子量のポリ酢酸ビニルを得ることは極めて困難であった。

[0006] こうした課題に対し、有機コバルト錯体を制御剤とする制御ラジカル重合によって、構造が制御された高分子量のポリ酢酸ビニルを合成する手法が提案されている。この重合反応においては、ポリ酢酸ビニルの分子鎖の生長ラジカル末端が有機コバルト錯体のコバルト原子と共有結合してドーマント種を形成し、当該ドーマント種とそれが解離して生じるラジカル種との間で平衡を形成しながら重合が進行する。例えば非特許文献 1 には、コバルト (II) アセチルアセトナートの存在下に酢酸ビニルを重合させることによって、数平均分子量 (M_n) が 99,000 で、分子量分布 (M_w/M_n) が 1.33 のポリ酢酸ビニルを合成した例が報告されている。

[0007] 特許文献 1 には、制御ラジカル重合により得られたポリビニルアルコールは著しく着色する問題があったのに対して、有機コバルト錯体を制御剤とする制御ラジカル重合により得られたポリ酢酸ビニル溶液に対して水溶性配位子を含む水溶液に接触させてコバルト錯体を抽出除去後にけん化することで、着色の低減されたポリビニルアルコールが得られることが記載されている。

[0008] しかしながら、このような金属錯体を用いる重合方法は、使用した錯体を得られる重合体から完全に除去することが容易ではないという欠点があった

。遷移金属には毒性の高いものが多く、得られる重合体を用いた成形品中に残存する遷移金属の毒性が環境上問題となる場合があり、遷移金属を含む成形品を食品包装材、生体・医療材料などに使用することは困難であった。不要となった錯体や、反応後に重合体から除去された錯体の毒性が環境上問題となる場合もあった。また、錯体除去に多量の抽出液を用いなければならず、工程も複雑化するために、コストが高くなる問題もあった。さらに、金属錯体は、通常、高価であることや煩雑な合成を要するという問題もあった。

[0009] 金属錯体を用いる必要がないリビングラジカル重合方法も公知である。例えば、ニトロキシル系、ヨウ素系、又はジチオエステル系の化合物を用いた方法が知られている。しかし、これらの方法においては、特殊な保護基をポリマー成長鎖に導入する必要があり、この保護基が非常に高価であるという欠点がある。高温（例えば、110℃以上）で重合反応を行う必要があるという欠点もある。ビニルエステルの重合制御性が不十分であり、高分子量体を得ることが難しい欠点もある。生成するポリマーが着色したり、臭気を有したりして、好ましくない性質を有するものになりやすいという欠点もある。また、使用した化合物を製品から完全に除去することが容易ではなく、残存する有機ハロゲン化合物や有機硫黄化合物などに起因して健康・環境上の問題が生じるおそれもある。

[0010] ところで、桂皮酸およびその誘導体は自然界に広く存在し、一般的には食品添加物や香料として工業的に使用されている。桂皮酸類は不飽和二重結合を有しているが単独重合し難く、フマル酸ジエステルとの共重合など限られた条件では桂皮酸単量体のラジカル重合が進行することが知られている（非特許文献2、特許文献2）。また、重合後のポリ酢酸ビニル溶液に桂皮酸類を後添加することで、成形時のフィッシュアイや臭気の発生が抑制されたポリビニルアルコールが得られることが知られている（特許文献3）。しかし、桂皮酸類が制御ラジカル重合の制御剤として用いられた例は知られておらず、そのような機能は学術的にも想定されるものではなかった。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：WO 2017-170974号公報

特許文献2：特開2014-129503号公報

特許文献3：特開2002-053728号公報

非特許文献

[0012] 非特許文献1：Highly Efficient Cobalt-Mediated Radical Polymerization of Vinyl Acetate, Angewandte Chemie International Edition, 2005, vol. 44, p1101-1104

非特許文献2：桂皮酸アルキルおよびアトロパ酸アルキルのラジカル共重合性、工業化学雑誌、70巻、11号、1967年、1941-1944頁

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] 本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、低毒性で環境に優しく、重合制御性が高く、高分子量体が得られ、しかも低コストである重合体の製造方法を提供する。また、このような製造方法に好適に用いられる、ラジカル重合用組成物、およびラジカル重合制御剤を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0014] 上記課題は、下記式（I）で表される有機化合物（A）とラジカル発生剤（B）の存在下に、単量体（Y）の制御ラジカル重合を行うことにより重合体を得る重合工程を有し、（A）に対する（B）のモル比（B/A）が0.5～20である、重合体の製造方法を提供することによって解決される。

[0015] [化1]



[式（I）中、R¹はアルケニル基又はアリール基であり、R²は下記式（II）又は（III）で表される基であり、R¹とR²は、相互に連結して環を形成していてもよい。]

[0016] [化2]



[式 (II) 中、R³は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、アセチル基、トリフルオロメチル基又は水酸基であり、*は結合手を示す。]

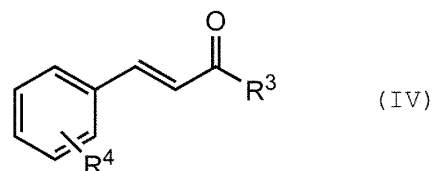
[0017] [化3]



[式 (III) 中、R³は上記式 (II) と同義であり、*は結合手を示す。]

[0018] このとき、R¹がアリール基であることが好ましい。有機化合物 (A) がE体であることも好ましい。有機化合物 (A) が、下記式 (IV) で表されるものであることも好ましい。

[0019] [化4]



[式 (IV) 中、R³は上記式 (II) と同義であり、R⁴は水素原子、アルキル基、アルコキシ基又は水酸基である。]

[0020] このとき、R⁴が水素原子であることが好ましい。R³がメトキシ基又は水酸基であることも好ましい。有機化合物 (A) に対する単量体 (Y) のモル比 (Y/A) が300~3000であることも好ましい。

[0021] 前記製造方法において、単量体 (Y) がオレフィン、ビニルエステル、アクリル酸、アクリル酸エステル、アクリルアミド系単量体、スチレン系単量体、N-ビニルアミド系単量体又はジカルボン酸系単量体を含むことが好ましい。このとき、前記製造方法が、有機化合物 (A) とラジカル発生剤 (B) の存在下に、ビニルエステルの制御ラジカル重合を行うことによりビニル

エステル系重合体を得る重合工程と、得られたビニルエステル系重合体をけん化してビニルアルコール系重合体を得るけん化工程とを有することがより好ましい。

[0022] 前記製造方法が、有機化合物（A）とラジカル発生剤（B）の存在下に、ビニルエステルの制御ラジカル重合と、ビニルエステルとビニルエステル以外の単量体の制御ラジカル重合とを逐次行うことによりビニルエステル系ブロック共重合体を得る重合工程と、得られたビニルエステル系ブロック共重合体をけん化してビニルアルコール系ブロック共重合体を得るけん化工程とを有することがさらに好ましい。

[0023] 上記課題は、下記式（I）で表される有機化合物（A）とラジカル発生剤（B）を含み、（A）に対する（B）のモル比（B／A）が0.5～20である、ラジカル重合用組成物を提供することによっても解決される。

[0024] [化5]



[式（I）中、R¹はアルケニル基又はアリール基であり、R²は下記式（II）又は（III）で表される基であり、R¹とR²は、相互に連結して環を形成していてもよい。]

[0025] [化6]



[式（II）中、R³は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、アセチル基、トリフルオロメチル基又は水酸基であり、*は結合手を示す。]

[0026] [化7]



[式 (III) 中、 R^3 は上記式 (II) と同義であり、*は結合手を示す。]

[0027] このとき、ラジカル重合用組成物が、さらに単量体 (Y) を含み、有機化合物 (A) に対する単量体 (Y) のモル比 (Y/A) が300~30000であることが好ましい。

[0028] 上記課題は、下記式 (I) で表される有機化合物 (A) からなるラジカル重合制御剤を提供することによっても解決される。

[0029] [化8]



[式 (I) 中、 R^1 はアルケニル基又はアリール基であり、 R^2 は下記式 (II)) 又は (III) で表される基であり、 R^1 と R^2 は、相互に連結して環を形成していてもよい。]

[0030] [化9]



[式 (II) 中、 R^3 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、アセチル基、トリフルオロメチル基又は水酸基であり、*は結合手を示す。]

[0031] [化10]



[式 (III) 中、 R^3 は上記式 (II) と同義であり、*は結合手を示す。]

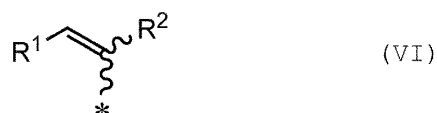
[0032] 下記式 (V) 又は (VI) で示される末端構造を有する重合体が本発明の好適な実施態様である。

[0033] [化11]



〔式（V）中、 R^1 はアルケニル基又はアリール基であり、 R^2 は下記式（II）又は（III）で表される基であり、 R^1 と R^2 は、相互に連結して環を形成していてもよい。＊は結合手を示す。〕

[0034] [化12]



〔式（VI）中、 R^1 及び R^2 は上記式（V）と同義であり、＊は結合手を示す。〕

[0035] [化13]



〔式（II）中、 R^3 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、アセチル基、トリフルオロメチル基又は水酸基であり、＊は結合手を示す。〕

[0036] [化14]



〔式（III）中、 R^3 は上記式（II）と同義であり、＊は結合手を示す。〕

発明の効果

[0037] 本発明の製造方法で用いられる有機化合物（A）は、安全性が高く、重合制御性が高いうえに安価である。したがって、当該製造方法によれば、分子配列や末端構造等を精密に制御しながら、高分子量で安全性の高い重合体を合成できる。また、当該製造方法は、低毒性で環境に優しく、有機化合物（A）を除去する工程が不要であり、低コストである。本発明のラジカル重合用組成物及びラジカル重合制御剤はこのような重合体の製造方法に好適に用いられる。

図面の簡単な説明

[0038] [図1]実施例1において、酢酸ビニルの転化率に対して、数平均分子量 (M_n) をプロットした図である。

発明を実施するための形態

[0039] 本発明は、下記式 (I) で表される有機化合物 (A) とラジカル発生剤 (B) の存在下に、単量体 (Y) の制御ラジカル重合を行うことにより重合体を得る重合工程を有し、(A) に対する (B) のモル比 (B/A) が 0.5 ~ 20 である、重合体の製造方法である。

[0040] [化15]



[0041] [式 (I) 中、 R^1 はアルケニル基又はアリール基であり、 R^2 は下記式 (II) 又は (III) で表される基であり、 R^1 と R^2 は、相互に連結して環を形成していてもよい。]

[0042] 重合工程では、上記式 (I) で表される有機化合物 (A) とラジカル発生剤 (B) の存在下に、単量体 (Y) の制御ラジカル重合を行うことにより重合体を得る。本発明の製造方法で採用される制御ラジカル重合とは、生長ラジカル末端 (活性種) が制御剤と結合した共有結合種 (ドーマント種) との平衡状態におかれて反応が進行する重合反応のことである。本発明の製造方法では、上記式 (I) で表される有機化合物 (A) が制御剤として機能する。有機化合物 (A) を用いることにより、ラジカル重合が高度に制御されるため、分子配列や末端構造等を精密に制御しながら、高分子量の重合体を得ることができる。しかも、有機化合物 (A) は、安価であり、食品添加物や香料として工業的に使用されていて安全性も高いため、有機化合物 (A) を除去する工程も不要である。したがって、本発明の製造方法は、環境に優しく、コスト面でも優れる。

[0043] 上記式 (I) 中、 R^1 はアルケニル基又はアリール基であり、アリール基であることが好ましい。

[0044] 前記アリール基の炭素数は6～15が好ましい。前記炭素数は13以下がより好ましく、12以下がさらに好ましく、10以下が特に好ましい。前記アリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、インデニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インダセニル基、フェナレニル基、アズレニル基、ピリジル基、フリル基等が挙げられ、フェニル基が好ましい。本発明の効果を阻害しない範囲であれば、前記アリール基が置換基を有していてもよい。このような置換基としては、アルコキシ基、アミノ基（モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基を含む）、カルボキシル基、エステル基、シリル基、スルファニル基、シアノ基、ニトロ基、スルホ基、ホルミル基、アリール基、ハロゲン原子、水酸基、エーテル基、アルケニル基等が挙げられ、アルキル基、アルコキシ基が好ましい。アルキル基及びアルコキシ基としては、式(11)中の R^3 として用いられるものとして後述するものが挙げられる。環境面や安全性により優れる点からは、前記アリール基が置換基を有さないことが好ましい。

[0045] 前記アルケニル基の炭素数は2～10が好ましい。前記炭素数は8以下がより好ましい。一方、前記炭素数は4以上がより好ましい。前記アルケニル基は、直鎖や分岐鎖のアルケニル基であってもよいし、環状のシクロアルケニル基であってもよい。アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、メチルビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等の直鎖や分岐鎖のアルケニル基；シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等のシクロアルキル基が挙げられる。中でも、前記アルケニル基として、シクロアルケニル基が好ましく、シクロヘキセニル基がより好ましい。本発明の効果を阻害しない範囲であれば、前記アルケニル基が置換基を有していてもよい。このような置換基としては、前記アリール基の置換基として上述したものが挙げられる。

[0046] 上記式(1)中、 R^2 は下記式(II)又は(III)で表される基であり、下記式(II)で表される基が好ましい。

[0047]

[化16]



[式 (II) 中、 R^3 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、アセチル基、トリフルオロメチル基又は水酸基であり、*は結合手を示す。]

[0048] [化17]



[式 (III) 中、 R^3 は上記式 (II) と同義であり、*は結合手を示す。]

[0049] 上記式 (II) 中、 R^3 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アミノ基（モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基を含む）、ニトロ基、シアノ基、アセチル基、トリフルオロメチル基又は水酸基であり、水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、又は水酸基であることが好ましく、アルキル基、アルコキシ基又は水酸基であることがより好ましく、アルコキシ基又は水酸基であることが最も好ましい。

[0050] 前記アルキル基の炭素数は1～10が好ましい。前記炭素数は8以下がより好ましく、6以下がさらに好ましく、4以下がよりさらに好ましく、2以下が特に好ましい。前記アルキル基は、直鎖や分岐鎖のアルキル基であってもよいし、環状のシクロアルキル基であってもよい。例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基等の直鎖や分岐鎖のアルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプタニル基、

シクロオクタニル基、シクロノナニル基、シクロデカニル基等のシクロアルキル基が挙げられる。中でも、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。本発明の効果を阻害しない範囲であれば、前記アルキル基が置換基を有していてもよい。このような置換基としては、 R^1 として用いられる前記アリール基の置換基として上述したものが挙げられる。環境面や安全性により優れる点からは、前記アルキル基が置換基を有さないことが好ましい。

[0051] 前記アリール基の炭素数は6～15が好ましい。前記炭素数は13以下がより好ましく、12以下がさらに好ましく、10以下が特に好ましい。前記アリール基としては、 R^1 として用いられるものとして上述したものが挙げられる。

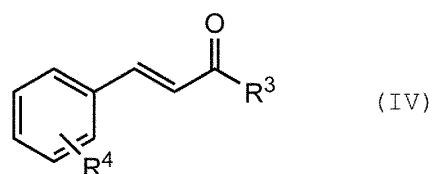
[0052] 前記アルコキシ基の炭素数は1～10が好ましい。前記炭素数は8以下がより好ましく、6以下がさらに好ましく、4以下がよりさらに好ましく、1が特に好ましい。前記アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基等が挙げられる。中でも、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基が好ましく、メトキシ基がより好ましい。本発明の効果を阻害しない範囲であれば、前記アルコキシ基が置換基を有していてもよい。このような置換基としては、 R^1 として用いられる前記アリール基の置換基として上述したものが挙げられる。環境面や安全性により優れる点からは、前記アルコキシ基が置換基を有さないことが好ましい。

[0053] 上記式(1)で表される有機化合物(A)はE体であってもZ体であっても構わないが、E体であること、すなわち、E体である有機化合物(A)と

ラジカル発生剤（B）の存在下に、単量体（Y）の制御ラジカル重合を行うことが好ましい。この場合、さらにZ体である有機化合物（A）が任意成分として存在していてもよい。このように、Z体である有機化合物（A）が存在する場合、E体とZ体の合計に対するE体のモル比（ $E / (E + Z)$ ）が0.5を超えることが好ましく、0.7以上がより好ましく、0.8以上がさらに好ましい。E体とZ体の合計に対するラジカル発生剤（B）のモル比（ $B / (E + Z)$ ）が後述するモル比（ B / A ）と同様の範囲であることも好ましい。また、E体とZ体の合計に対する単量体（Y）のモル比（ $Y / (E + Z)$ ）が後述するモル比（ Y / A ）と同様の範囲であることも好ましい。

[0054] 上記式（I）で表される有機化合物（A）が、下記式（IV）で表されるものであることが特に好ましい。

[0055] [化18]

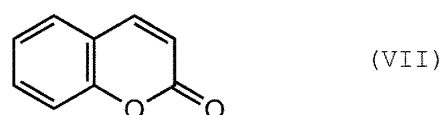


[式（IV）中、 R^3 は上記式（II）と同義であり、 R^4 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基又は水酸基である。]

[0056] 上記式（IV）中、 R^4 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基又は水酸基である。中でも、 R^4 が水素原子であることが好ましい。フェニル基中の R^4 の結合位置は特に限定されない。 R^4 として用いられるアルキル基及びアルコキシ基としては、 R^3 として用いられるものとして上述したものが挙げられる。

[0057] 上記式（I）中、 R^1 と R^2 は、相互に連結して環を形成していてもよい。このような環が形成された有機化合物（A）として、下記式（VII）で表されるものが挙げられる。

[0058] [化19]



[0059] 重合工程で使用するラジカル発生剤（B）としては、従来公知のアゾ系ラジカル発生剤、過酸化物系ラジカル発生剤、レドックス系ラジカル発生剤等が適宜選ばれる。アゾ系ラジカル発生剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）等が挙げられ、過酸化物系ラジカル発生剤としては、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジエトキシエチルパーオキシジカーボネート等のパーカーボネート化合物；t-ブチルパーオキシネオデカネート、 α -クミルパーオキシネオデカネート、t-ブチルパーオキシネオデカネート等のパーエステル化合物；アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、ジイソブチリルパーオキシド；2, 4, 4-トリメチルペンチル-2-パーオキシフェノキシアセテート等が挙げられる。さらには、上記ラジカル発生剤に過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等の過酸化物を組み合わせるラジカル発生剤とすることができる。また、レドックス系ラジカル発生剤としては、上記の過酸化物と亜硫酸水素ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、酒石酸、L-アスコルビン酸、ロンガリット等の還元剤とを組み合わせたものが挙げられる。

[0060] 重合方法としては、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の公知の方法が挙げられる。その中でも、無溶媒で重合する塊状重合法あるいは種々の有機溶媒中で重合する溶液重合法が通常採用される。溶媒や分散媒への連鎖移動反応による生長ラジカル末端減少を抑制する点からは、溶媒や分散媒を使用しない塊状重合法が好ましい。一方、反応液の粘度調整や、重合速度の制御等の面からは、溶液重合が好ましい場合もある。溶液重合時に溶媒として使用される有機溶媒としては、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素；メタノール、エタノール等の低級アルコール；炭酸ジメチル、炭酸ジエチル等の炭酸エステル等が挙げられる。これらのうち、連鎖移動を防ぐためには、エステルや芳香族炭化水素、炭酸ジメチルが好ましく用いられる。また、単量体（Y）が酢酸ビニ

ルを含む場合、重合後にメタノール中でアルカリ処理する場合が多く、工程通過性を考慮して、重合溶媒としてメタノールも好ましく用いられる。溶媒の使用量は、目的とする重合体の数平均分子量や、反応溶液の粘度を考慮して決定すればよい。例えば、質量比〔溶媒／単量体（Y）〕が0.01～10の範囲から選択される。

[0061] 本発明で用いられる制御ラジカル重合では、まず、ラジカル発生剤（B）の分解により発生したラジカルが少数の単量体（Y）と結合して生じた短鎖の重合体の生長末端のラジカルが有機化合物（A）と結合して、有機化合物（A）が重合体末端と共有結合したドーマント種が生成する。反応開始後の一定期間は、短鎖の重合体が生成してはドーマント種に変換されるだけで、高分子量化は実質的に進行しない。この期間を誘導期という。有機化合物（A）が消費された後は、高分子量化が進行する生長期に入り、反応系内のほとんどの分子鎖の分子量が重合時間に比例して同じように増加する。単量体（Y）の重合工程に要する時間は、誘導期と生長期を合わせて、通常0.5～30時間である。

[0062] 上記のように、本発明の制御ラジカル重合では、理論上は、添加する有機化合物（A）一分子から一つのポリマー鎖が生成する。したがって、反応液に添加される有機化合物（A）の量は、目的とする数平均分子量と転化率とを考慮して決定される。高分子量の重合体を得る点からは、重合工程における、有機化合物（A）に対する単量体（Y）のモル比（Y／A）は300以上が好ましく、1000以上がより好ましく、2000以上がさらに好ましく、4000以上がよりさらに好ましく、6000以上が特に好ましい。一方、生長ラジカル末端の活性率向上の点からは、モル比（Y／A）は3000以下が好ましく、2500以下がより好ましく、2000以下がさらに好ましい。有機化合物（A）や単量体（Y）を複数回に分けて添加する場合は、それぞれの合計量を用いてモル比（Y／A）を求める。

[0063] 重合工程における、有機化合物（A）に対するラジカル発生剤（B）の比（B／A）は0.5～20である。発生するラジカルのモル数が有機化合物

(A) のモル数より多くなければ、重合反応はドーマント種から有機化合物 (A) が熱的に解離する機構のみによって進行するため、反応温度によっては重合速度が極めて小さくなってしまふ。したがって、ラジカル発生剤 (B) が2個のラジカルを発生することを考慮すれば、重合工程において、有機化合物 (A) に対するラジカル発生剤 (B) の比 (B/A) は0.5以上となるように両者を反応液に添加する必要がある。一般にラジカル発生剤から供給される活性ラジカル量はラジカル発生剤の効率 (開始剤効率) に依存するので、実際はドーマントの形成に用いられずに失活するラジカル発生剤がある。したがって、(A) に対する (B) のモル比 (B/A) は、0.6以上が好ましく、0.8以上がより好ましい。一方、発生するラジカルのモル数が有機化合物 (A) のモル数よりも多くなりすぎると、制御されないラジカル重合の割合が増えて、重合制御性が低下する。(A) に対する (B) のモル比 (B/A) は、1.5以下が好ましく、1.0以下がより好ましく、5以下がさらに好ましい。有機化合物 (A) やラジカル発生剤 (B) を複数回に分けて添加する場合は、それぞれの合計量を用いてモル比 (B/A) を求める。

[0064] ラジカル重合性を有するものであれば、重合工程で使用される単量体 (Y) に含まれる単量体は特に限定されないが、エチレン、プロピレン、イソブチレンなどのオレフィン；塩化ビニル、フッ化ビニル、ビニリデンクロリド、ビニリデンフルオリドなどのハロゲン化オレフィン；ギ酸ビニル、酢酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、バーサチック酸ビニルなどのビニルエステル；ビニリデンシアニド；アクリル酸；メタクリル酸；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i-プロピル、アクリル酸N-ブチル、アクリル酸i-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシルなどのアクリル酸エステル；メタクリル酸メチル、メ

タクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルなどのメタクリル酸エステル；アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチルおよびこれらの四級化物；アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびそのナトリウム塩などのアクリルアミド系単量体；メタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、トリメチル[3-(メタクリロイルアミノ)プロピル]アミニウムクロリドなどのメタクリルアミド系単量体；スチレン、 α -メチルスチレン、p-スチレンスルホン酸および、そのナトリウム塩、カリウム塩などのスチレン系単量体；N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルカプロラクタムなどのN-ビニルアミド系単量体；酢酸アリル、塩化アリル、3,4-ジアセトキシー-1-ブテン、2-メチレン-1,3-プロパンジオール、2-メチレン-1,3-プロパンジオールジアセテート、アリルアルコール、ジメチルアリルアルコール等のアリル系単量体；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系単量体；アルキル（炭素数1～18）ビニルエーテル、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、アルコキシアルキルビニルエーテル等のビニルエーテル系単量体；マレイン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、無水マレイン酸、イタコン酸、イタコン酸モノメチル、イタコン酸ジメチル及びイタコン酸無水物などのジカルボン酸系単量体が好ましく、オレフィン、ビニルエステル、アクリル酸、アクリル酸エステル、アクリルアミド系単量体、スチレン系単量体、N-ビニルアミド系単量体又はジカルボン酸系単量体がより好ましく、ビニルエステルスチレン又はN-ビニルピロリドンがさらに好ましく、ビニルエステル又はN-ビニルピロリドンが特に好ましく、ビニルエステルが最も好ましい。単量体（Y）がこれらの単量体の1種を含有していてもよいし、2種以上を含有していてもよい。単量体（Y）がこれらの単量体の1つを主成分として含有することが好ましい。ここで、主成分とは、単量体（Y）

に含まれる単量体のうち、最も含有量が多いものを意味する。単量体（Ｙ）中の主成分である単量体の含有量は３０モル％以上が好ましく、５０モル％以上がより好ましく、７０モル％以上がさらに好ましく、８０モル％以上が特に好ましい。

[0065] 前記ビニルエステルとしては、経済的観点から酢酸ビニルが好ましい。前記アクリル酸エステルとしては、経済的観点からアクリル酸メチルが好ましい。

[0066] 本発明の製造方法において、単量体（Ｙ）として、１種類の単量体を用いて単独重合体を得てもよいし、二種以上の単量体を用いて共重合体を得てもよい。当該共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体のいずれであってもよい。また、本発明の製造方法によって得られる重合体は、分岐状と直鎖状のいずれであっても構わないが、有機化合物（Ａ）による高い重合制御性を活かせる点で、直鎖状であることが好ましい。

[0067] ドーマント種が生成されて、重合体の高分子量化を制御できる方法であれば、有機化合物（Ａ）、ラジカル発生剤（Ｂ）及び単量体（Ｙ）の混合方法は、特に限定されない。例えば、単量体（Ｙ）に対して、有機化合物（Ａ）とラジカル発生剤（Ｂ）とを添加する方法、有機化合物（Ａ）及びラジカル発生剤（Ｂ）を混合した後に、得られた混合物と単量体（Ｙ）を混合する方法、有機化合物（Ａ）、ラジカル発生剤（Ｂ）及び単量体（Ｙ）を一度に混合する方法、有機化合物（Ａ）と単量体（Ｙ）を混合した後に、得られた混合物とラジカル発生剤（Ｂ）を混合する方法などが挙げられる。また、有機化合物（Ａ）、ラジカル発生剤（Ｂ）、単量体（Ｙ）は分割して混合してもよい。例えば、有機化合物（Ａ）及びラジカル発生剤（Ｂ）と、単量体（Ｙ）の一部を混合することにより、有機化合物（Ａ）が短鎖のポリマー末端と共有結合したドーマント種を生成させた後に、当該ドーマント種と単量体（Ｙ）の残部を混合して高分子量化させる方法等が挙げられる。なお、当該ドーマント種をマクロ開始剤として単離してから、単量体（Ｙ）の残部と混合して高分子量化させてもよい。

[0068] 重合温度は、例えば0～80℃が好ましい。重合温度が0℃未満の場合は重合速度が不十分となり、生産性が低下するおそれがある。この点からは重合温度は10℃以上がより好ましく、20℃以上がさらに好ましい。一方、重合温度が80℃を超えるとラジカル重合の制御性が低下するおそれがある。この点からは、重合温度は70℃以下がより好ましく、65℃以下がさらに好ましい。

[0069] 重合制御性がさらに向上する点から、単量体(Y)の転化率が5.0%のときの、重合体の理論数平均分子量(理論Mn)に対する数平均分子量(Mn)(測定値)の比(Mn/理論Mn)が10.0以下であることが好ましく、8.0以下がより好ましく、6.0以下がさらに好ましく、5.0以下であることがよりさらに好ましく、4.5以下であることが特に好ましく、4.0以下であることが最も好ましい。一方、生産性の点からは、単量体(Y)の転化率が5.0%のときの重合体の比(Mn/理論Mn)が、0.5以上であることが好ましく、0.8以上であることがより好ましい。重合終了時の単量体(Y)の転化率は特に限定されず、有機化合物(A)や単量体(Y)の添加量、目的とする数平均分子量等に応じて調整すればよいが、通常、3～50%である。前記転化率は10%以上が好ましく、20%以上がより好ましい。前記転化率が5.0%のときの重合体の数平均分子量(Mn)(測定値)は、以下のとおり求める。重合開始から重合終了までの間に複数回(但し、転化率が1.0%以上5.2%未満の間に少なくとも1回)、重合体のGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)測定を行うことにより、複数の転化率における、数平均分子量(Mn)を求める。そして、転化率に対して、数平均分子量(Mn)をプロットし、転化率が5.0%に近い2点を通る直線から、前記転化率が5.0%のときの重合体の数平均分子量(Mn)を求める。但し、2点のうち少なくとも1つは、転化率が1.0%以上5.2%未満の点を用いる。具体的には、後述する実施例に記載された方法が採用される。重合体の理論数平均分子量(理論Mn)は下記式により求められる。

理論 $M_n = \text{有機化合物 (A) に対する単量体 (Y) のモル比 (Y/A)} \times \text{単量体 (Y) の平均分子量 [g/mol]} \times (\text{転化率 [\%]} / 100)$

[0070] 本発明の製造方法の高い重合制御性を活かせる点から、前記重合工程において、ブロック共重合体を製造することが好ましい。具体的には、前記重合工程において、有機化合物 (A) とラジカル発生剤 (B) の存在下に、単量体 (Y a) の制御重合と、単量体 (Y a) 以外の単量体 (Y b) の制御重合を逐次行うことにより、単量体 (Y a) 単位を含む重合体ブロック (a) と、単量体 (Y b) 単位を含む重合体ブロック (b) とを含むブロック共重合体を得ることが好ましく、有機化合物 (A) とラジカル発生剤 (B) の存在下に、単量体 (Y a) の制御重合と、単量体 (Y a) 及び単量体 (Y b) の制御重合を逐次行うことにより、単量体 (Y a) 単位を含む重合体ブロック (a) と、単量体 (Y a) 単位及び単量体 (Y b) 単位を含む重合体ブロック (a b) とを含むブロック共重合体を得ることがより好ましい。以下、当該重合工程について説明する。

[0071] 前記重合工程において、最初に、単量体 (Y a)、必要に応じて単量体 (Y a) 及び単量体 (Y b) 以外の他の単量体 (Y c)、有機化合物 (A) 並びにラジカル発生剤 (B) を上述した方法で混合することにより単量体 (Y a) の重合を開始する。そして、単量体 (Y a) を含む重合体ブロック (a) の数平均分子量が目的の値に達した後に、単量体 (Y b) の重合を行うことにより、単量体 (Y b) 単位を含む重合体ブロック (b) の合成を行う。このとき、残存している単量体 (Y a) を除去してから、反応液に単量体 (Y b) を添加して単量体 (Y b) の重合を行うことにより、単量体 (Y b) 単位を含む重合体ブロック (b) を合成してもよい。また、単量体 (Y a) を除去することなく反応液に単量体 (Y b) を添加して、残存している単量体 (Y a) と単量体 (Y b) との共重合を行うことにより、単量体 (Y a) 単位及び単量体 (Y b) 単位を含む共重合体ブロック (a b) を合成してもよい。単量体 (Y b) を添加する際に、必要に応じて追加の単量体 (Y a) や他の単量体 (Y c) を添加してもよい。

- [0072] また、最初に、単量体 (Y a)、単量体 (Y b)、必要に応じて他の単量体 (Y c)、有機化合物 (A) 及びラジカル発生剤 (B) を混合することにより重合体ブロック (a b) を合成し、単量体 (Y b) が完全消費された後、または残存している単量体 (Y b) を除去した後に、単量体 (Y a) の重合を行うことにより重合体ブロック (a) を合成してもよい。
- [0073] こうして、重合体ブロック (a) と、重合体ブロック (b) 又は共重合体ブロック (a b) とを合成することにより、二元ブロック共重合体を得てもよいし、さらに、単量体 (Y a)、単量体 (Y b) 又は他の単量体 (Y c) の重合を繰り返し行うことにより、三元以上の多元ブロック共重合体を得てもよい。コスト面からは、前記ブロック共重合体が二元ブロック共重合体、三元ブロック共重合体又は四元ブロック共重合体であることが好ましく、二元ブロック共重合体又は三元ブロック共重合体であることがより好ましく、二元ブロック共重合体であることがさらに好ましい。各ブロックの結合形式は、直鎖状であることが好ましい。
- [0074] 各ブロックに由来する性能が得られやすい点からは、前記ブロック共重合体の数平均分子量 (M_n) に対する、各ブロックの数平均分子量 (M_n) の比 (ブロックの M_n / ブロック共重合体の M_n) が、それぞれ 0.01 ~ 0.99 であることが好ましい。比 (ブロックの M_n / ブロック共重合体の M_n) は 0.05 以上がより好ましく、0.1 以上がさらに好ましい。一方、比 (ブロックの M_n / ブロック共重合体の M_n) は 0.95 以下がより好ましく、0.9 以下がさらに好ましい。
- [0075] 重合体ブロック (a) 中の単量体 (Y a) 単位の含有量は、50 モル%以上が好ましく、70 モル%以上がより好ましく、80 モル%以上がさらに好ましく、90 モル%以上が特に好ましい。重合体ブロック (a) 中の単量体 (Y b) 単位の含有量は、10 モル%未満が好ましく、5 モル%未満がより好ましく、1 モル%未満がさらに好ましい。重合体ブロック (b) 中の単量体 (Y b) 単位の含有量は、50 モル%以上が好ましく、70 モル%以上がより好ましく、80 モル%以上がさらに好ましく、90 モル%以上が特に好

ましい。重合体ブロック (b) 中の単量体 (Y a) 単位の含有量は、10モル%未満が好ましく、5モル%未満がより好ましく、1モル%未満がさらに好ましい。重合体ブロック (a b) 中の単量体 (Y a) 単位の含有量は1～99モル%が好ましく、5～99モル%がより好ましく、10～90モル%がさらに好ましい。重合体ブロック (a b) 中の単量体 (Y b) 単位の含有量は1～99モル%が好ましく、5～99モル%がより好ましく、10～90モル%がさらに好ましい。

[0076] 単量体 (Y a)、単量体 (Y b)、他の単量体 (Y c) は特に限定されず、単量体 (Y) として上述したものを適宜組み合わせて用いることができる。中でも、単量体 (Y a) と単量体 (Y b) の一方として、前記ビニルエステルを用いることが好ましい。ビニルエステルとともに用いられる他方の単量体は、ビニルエステル以外の単量体であれば特に限定されないが、前記アクリル酸エステル、前記オレフィン又は前記アクリル酸が好ましい。

[0077] 中でも、前記重合工程において、有機化合物 (A) とラジカル発生剤 (B) の存在下に、ビニルエステルの制御ラジカル重合と、ビニルエステルとビニルエステル以外の単量体の制御ラジカル重合とを逐次行うことにより、ビニルエステル重合体ブロックと、ビニルエステル単位とビニルエステル以外の単量体由来の単位とを含有する重合体ブロックとを含むビニルエステル系ブロック共重合体を得ることが特に好ましい。

[0078] 前記重合工程において、重合体の数平均分子量や単量体 (Y) の転化率が目的の値になったところで、重合停止剤を添加することによって重合反応を停止する停止工程を行うことが好ましい。重合停止剤としては、1、1-ジフェニルエチレン；p-メトキシフェノール、ヒドロキノン、クレゾール、t-ブチルカテコール、p-ニトロソフェノール等のヒドロキシ芳香族化合物；ベンゾキノン、ナフトキノン等のキノン化合物；ムコン酸、ソルビン酸等の共役カルボン酸；フェノチアジン、ジステアリルチオジプロピオネート、ジラウリルチオジプロピオネート等のチオエーテル；p-フェニレンジアミン、N-ニトロソジフェニルアミン等の芳香族アミン；2, 2, 6, 6-

テトラメチルピペリジン１－オキシル、４－ヒドロキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン１－オキシル等のニトロキシド；酢酸銅、ジチオカルバミン酸銅、酢酸マンガン等の遷移金属塩等が例示される。中でも１，１－ジフェニルエチレン、ソルビン酸及びベンゾキノンが好ましく、１，１－ジフェニルエチレンがより好ましい。

[0079] 添加される重合停止剤のモル数は、添加された有機化合物（Ａ）１モルに対して、１～１００モルであることが好ましい。前記重合停止剤のモル数が少なすぎると、ポリマー末端のラジカルを十分に捕捉できず、得られる重合体の色調が悪化するおそれがある。一方、前記重合停止剤のモル数が多すぎると生産コストが上昇するおそれがある。

[0080] 停止工程における反応液の温度は、重合停止剤が重合体の末端のラジカルと反応できる温度であればよく、０～８０℃であることが好ましい。停止工程に要する時間は、通常、１分～５時間である。

[0081] 重合工程の後に、得られた重合体中に含まれる有機化合物（Ａ）等を除去する、除去工程を行っても構わないが、環境面、安全性及びコスト面のバランスに優れる点から、このような除去工程を行わないことが好ましい。有機化合物（Ａ）は安全性が高いため、除去工程を行わなくても、得られる重合体の安全性は高い。

[0082] 上述のとおり、重合工程で使用する単量体（Ｙ）がビニルエステルを含むことが好ましい。すなわち、前記重合工程において、有機化合物（Ａ）とラジカル発生剤（Ｂ）の存在下に、ビニルエステルの制御ラジカル重合を行うことによりビニルエステル系重合体を得ることが好ましい。前記ビニルエステル系重合体としては、ビニルエステルの単独重合体、ビニルエステル単位とビニルエステル以外の単量体由来の単位とを含むランダム共重合体、ビニルエステル単位を含む重合体ブロック（ａ）と、ビニルエステル以外の他の単量体由来の単位を含む重合体ブロック（ｂ）とを含むビニルエステル系ブロック共重合体等が挙げられる。こうして得られるビニルエステル系重合体は種々の用途に好適に用いられる。

- [0083] また、前記ビニルエステル系重合体をけん化して、ビニルエステル単位をビニルアルコール単位に変換することにより、ビニルアルコール系重合体を得るけん化工程を行うことも好ましい。
- [0084] けん化工程では、例えば、前記ビニルエステル系重合体をアルコールに溶解した状態でけん化してビニルアルコール系重合体を得ることができる。前記ビニルエステル系重合体にアクリル酸エステル単位が含まれている場合、けん化条件を調整することにより、アクリル酸エステル単位をアクリル酸単位に変換できる。また、アクリル酸エステル単位またはアクリル酸単位が隣接するビニルアルコール単位とラクトン環を形成することがある。
- [0085] けん化反応に使用されるアルコールとしては、メタノール、エタノール等の低級アルコールが挙げられ、メタノールが特に好適に使用される。また、前記アルコールは、含水アルコールであってもよいし、脱水アルコールであってもよい。けん化反応に使用されるアルコールは、アセトン、酢酸メチルや酢酸エチル等のエステル、トルエン等の溶剤を含有していてもよい。けん化反応に用いられる触媒としては、例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属の水酸化物；ナトリウムメチラート等のアルカリ触媒；鉍酸等の酸触媒が挙げられる。けん化反応の温度については、例えば20～80℃の範囲が適当である。けん化反応の進行に伴って、ゲル状生成物が析出してくる場合には、その時点で生成物を粉碎し、洗浄後、乾燥することにより、ビニルアルコール系重合体を得られる。
- [0086] 前記ビニルアルコール系重合体のけん化度は用途に応じて調整すればよく、特に限定されないが、通常、50～99.99モル％である。本発明において、けん化度とは、ビニルアルコール系重合体中のビニルエステル単位、ビニルアルコール単位（ラクトン環を形成しているビニルアルコール単量体由来の単位を含む）の合計モル数に対して、ビニルアルコール単位（ラクトン環を形成しているビニルアルコール単量体由来の単位を含む）の合計モル数が占める割合（モル％）をいう。けん化度はビニルアルコール系重合体の¹H-NMR測定により求めることができる。

- [0087] 前記ビニルアルコール系重合体中のビニルエステル単位及びビニルアルコール単位の合計量は、50モル%以上が好ましく、70モル%以上がより好ましく、80モル%以上がさらに好ましい。
- [0088] ビニルエステル単位を含む重合体ブロック（a）と、ビニルエステル以外の他の単量体由来の単位を含む重合体ブロック（b）とを含む、前記ビニルエステル系ブロック共重合体をけん化した場合、ビニルアルコール単位を含む重合体ブロック（a'）と、ビニルエステル以外の単量体由来の単位を含む重合体ブロック（b'）とを含むビニルアルコール系ブロック共重合体を得られる。また、ビニルエステル単位を含む重合体ブロック（a）と、ビニルエステル単位とビニルエステル以外の単量体由来の単位を含む共重合体ブロック（a b）とを含む、前記ビニルエステル系ブロック共重合体をけん化した場合、ビニルアルコール系重合体ブロック（a'）と、ビニルアルコール単位とビニルエステル以外の単量体由来の単位を含む共重合体ブロック（a b'）とを含むビニルアルコール系ブロック共重合体を得られる。
- [0089] 本発明の製造方法によって得られる重合体の数平均分子量（M_n）は特に限定されないが、1,000以上が好ましい。本発明の製造方法によれば、分子配列や末端構造等を精密に制御しつつ、高分子量の重合体を合成することが可能である。したがって、当該製造方法は、数平均分子量（M_n）の高い重合体の製造に好適に用いられる。前記重合体の数平均分子量（M_n）は2,000以上がより好ましく、4,000以上がさらに好ましく、10,000以上がよりさらに好ましく、20,000以上が特に好ましく、40,000以上が最も好ましい。一方、取り扱い易さの点からは、重合体の数平均分子量（M_n）は1,000,000以下が好ましく、500,000以下がより好ましく、300,000以下がさらに好ましい。数平均分子量（M_n）及び分子量分布（M_w/M_n）はGPC法により、標準物質にポリメチルメタクリレートを用いて測定した値である。カラムは、重合体の溶媒への溶解性等を考慮して適宜選択すればよく、テトラヒドロフラン系カラムまたはHFIP系カラム等が好適に用いられる。具体的な測定方法は実施例

に記載した通りである。

[0090] 本発明の製造方法によって得られる重合体の分子量分布 (M_w/M_n) は特に限定されないが、1.00～3.5であることが好適である。制御ラジカル重合によって重合することで分子量分布の狭い重合体を得ることができる。分子量分布 (M_w/M_n) はより好適には3.4以下であり、さらに好適には3.3以下であり、特に好適には3.2以下である。

[0091] 本発明の製造方法では、有機化合物 (A) を用いることにより、ラジカル重合が高度に制御されるため、分子配列や末端構造等を精密に制御しながら、高分子量の重合体を得ることができる。しかも、有機化合物 (A) は、安価であり、食品添加物や香料として工業的に使用されていて安全性も高いため、有機化合物 (A) を除去する工程も不要である。したがって、本発明の製造方法は、環境に優しく、コスト面でも優れる。得られる重合体は、その特性を利用して、衛生用、日用品用、建築・土木用、工業用、農業用、医療用又は食品用等の用途において好適に用いられる。

[0092] 本発明の好適な実施態様は、下記式 (I) で表される有機化合物 (A) とラジカル発生剤 (B) を含み、(A) に対する (B) のモル比 (B/A) が0.5～20である、ラジカル重合用組成物である。当該組成物を用いることにより、高度に制御しながら、単量体 (Y) のラジカル重合を行うことができる。また、当該ラジカル重合用組成物は安全性が高い。したがって、上述した重合体の製造方法をはじめとして、種々の単量体のラジカル重合に好適に用いることができる。前記ラジカル重合用組成物に用いられる有機化合物 (A)、ラジカル発生剤 (B) 及び単量体 (Y) として、重合体の製造方法で使用されるものとして上述したものが挙げられる。

[0093] [化20]



[式 (I) 中、 R^1 はアルケニル基又はアリール基であり、 R^2 は下記式 (II) 又は (III) で表される基であり、 R^1 と R^2 は、相互に連結して環を形成し

ていてもよい。]

[0094] [化21]



[式 (II) 中、 R^3 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、アセチル基、トリフルオロメチル基又は水酸基であり、*は結合手を示す。]

[0095] [化22]



[式 (III) 中、 R^3 は上記式 (II) と同義であり、*は結合手を示す。]

[0096] 前記ラジカル重合用組成物が、さらに単量体 (Y) を含むことが好ましい。このとき、有機化合物 (A) に対する単量体 (Y) のモル比 (Y/A) が 300~3000 であることが好ましい。

[0097] 下記式 (I) で表される有機化合物 (A) からなるラジカル重合制御剤もまた本発明の好適な実施態様である。当該ラジカル重合制御剤として用いられる有機化合物 (A) として、重合体の製造方法で使用されるものとして上述したものが挙げられる。ラジカル重合を行うにあたり、前記ラジカル重合制御剤と共に用いられるラジカル発生剤 (B) 及び単量体 (Y) として、重合体の製造方法で使用されるものとして上述したものが挙げられる。

[0098] [化23]



[0099] [式 (I) 中、 R^1 はアルケニル基又はアリール基であり、 R^2 は下記式 (II) 又は (III) で表される基であり、 R^1 と R^2 は、相互に連結して環を形成していてもよい。]

[0100]

[化24]



[式 (II) 中、R³は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、アセチル基、トリフルオロメチル基又は水酸基であり、*は結合手を示す。]

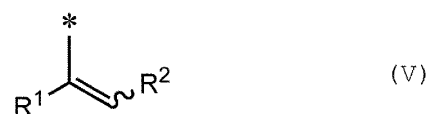
[0101] [化25]



[式 (III) 中、R³は上記式 (II) と同義であり、*は結合手を示す。]

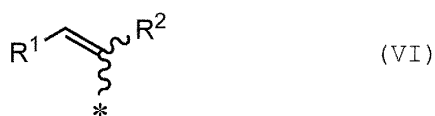
[0102] 下記式 (V) 又は (VI) で示される末端構造を有する重合体が本発明の好適な実施態様である。

[化26]



[式 (V) 中、R¹はアルケニル基又はアリール基であり、R²は下記式 (II) 又は (III) で表される基であり、R¹とR²は、相互に連結して環を形成していてもよい。*は結合手を示す。]

[0103] [化27]



[式 (VI) 中、R¹及びR²は上記式 (V) と同義であり、*は結合手を示す。]

[0104] [化28]



[式 (II) 中、 R^3 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、アセチル基、トリフルオロメチル基又は水酸基であり、* は結合手を示す。]

[0105] [化29]



[式 (III) 中、 R^3 は上記式 (II) と同義であり、* は結合手を示す。]

実施例

[0106] 以下、実施例を用いて本発明を更に具体的に説明する。

[0107] [有機化合物 (A)]

- ・ *trans*-桂皮酸
- ・ 桂皮酸メチル
- ・ *trans*-ベンザルアセトン
- ・ 桂皮アルコール
- ・ 4-フェニル-2-ブタノン
- ・ β -イオノン
- ・ クマリン

[ラジカル発生剤 (B)]

- ・ [2, 2'-アゾビス (4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)] (V-70)

[単量体]

- ・ 酢酸ビニル (VAc)
- ・ N-ビニルピロリドン (VP)
- ・ アクリル酸メチル (MA)
- ・ エチレン (Et)
- ・ スチレン (Sty)

- ・ N, N-ジメチルアクリルアミド (D E A A)
- ・ 無水マレイン酸 (M A n)
- [重合禁止剤]
- ・ 1, 1-ジフェニルエチレン (1, 1-D P E t)

[0108] [数平均分子量 (M n)]

株式会社島津製作所製ゲル浸透クロマトグラフィー装置を用い、重合体の数平均分子量 (M n) 及び分子量分布 (M w / M n) を測定した。測定条件は以下のいずれかを採用した。

<条件 1>

カラム：昭和電工株式会社製テトラヒドロフラン系カラム「K F - 8 0 6 M」

標準試料：ポリメチルメタクリレート

溶媒及び移動相：テトラヒドロフラン (T H F)

流量：1. 0 m L / m i n

温度：4 0 °C

試料溶液濃度：0. 2 質量% (開口径 0. 4 5 μ m フィルターでろ過)

注入量：1 0 0 μ L

検出器：R I

<条件 2>

カラム：東ソー株式会社製 H F I P 系カラム「G M H H R - H (S) 」 2 本直列接続

標準試料：ポリメチルメタクリレート

溶媒及び移動相：トリフルオロ酢酸ナトリウム-H F I P 溶液 (濃度 2 0 m M)

流量：0. 2 m L / m i n

温度：4 0 °C

試料溶液濃度：0. 1 w t % (開口径 0. 4 5 μ m フィルターでろ過)

注入量：1 0 μ L

検出器：R I

[0109] [理論数平均分子量（理論M_n）]

所定転化率における理論数平均分子量（理論M_n）は以下の式より求めた。

理論M_n = 有機化合物（A）に対する単量体（Y）のモル比（Y / A） × 単量体（Y）の平均分子量 [g / mol] × （転化率 [%] / 100）

[0110] [重合制御性]

単量体（Y）の転化率が5.0%のときの、重合体の理論数平均分子量（理論M_n）に対する数平均分子量（M_n）（測定値）の比（M_n / 理論M_n）が10.0以下を示し、かつ転化率増加に伴いM_nが増加するものを制御性に優れると判定した。前記転化率が5.0%のときの重合体の数平均分子量（M_n）（測定値）は、以下のとおり求めた。重合開始から重合終了までの間に複数回（但し、転化率が1.0%以上5.2%未満の間に少なくとも1回）、反応液中の重合体のGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）測定を行うことにより、複数の転化率における、数平均分子量（M_n）を求めた。図1は、実施例1において、転化率に対して、数平均分子量（M_n）をプロットした図である。図1に示されるとおり、転化率（横軸、線形スケール）に対して、数平均分子量（M_n）（横軸、線形スケール）をプロットした後、転化率が5.0%に近い2つの点を通る直線から、前記転化率が5.0%のときの重合体の数平均分子量（M_n）を求めた。但し、2つの点のうち少なくとも1つは、転化率が1.0%以上5.2%未満における点を用いることとした。

[0111] [VAcに溶存するEt量]

VAcに溶存したEt量は以下の通り算出した。Nature Chemistry volume 6, pages179-187(2014)の表1には、Et圧10、25、50 [bar]条件下でVAcとEtの共重合を実施し、得られたVAc / Etランダム共重合体に含まれるEtモル分率が各々0.13、0.33、0.54であることが示されている。これに原点（Et圧0のときのEt成分が0）を加えた

4点について、E t 圧 (E) [b a r] に対して得られる共重合体に含まれる E t モル分率 (F e t) の相関をプロットし、最小二乗法で求めた近似曲線は以下の式で表される。

$$F_{et} = 0.0108E + 0.0208$$

[0112] V A c / E t 共重合体に含まれる E t 単位に対する V A c 単位のモル比 ($F = F_{vac} / F_{et}$) は以下の式で表される。

$$F = (1 - F_{et}) / F_{et}$$

[0113] ところで、Polymer Handbook fourth edition, pagesII/273には V A c と E t の共重合反応性比が $r(V A c) = 1.03$ 、 $r(E t) = 0.88$ であることが記載されている。一般的に、単量体のモル比 [E t に対する V A c のモル比 ($D = D_{vac} / D_{et}$)] と、得られる V A c / E t 共重合体に含まれる単量体単位のモル比 [E t 単位に対する V A c 単位のモル比 ($F = F_{vac} / F_{et}$)] と、モノマーの共重合反応性比の間には、M a y o - L e w i s 式が成り立つことから、(D) は以下の式で表される。

$$D = (F - 1 + ((1 - F)^2 + 3.6256F)^{0.5}) / 2.06$$

[0114] そして、V A c と E t の共重合における V A c と E t の合計量 ($Y_{vac} + e t$) (モル) は、共重合における V A c の量 (Y_{vac}) (モル) とモル比 D を用いて、以下の式により求められる。

$$(Y_{vac} + e t) = (Y_{vac}) + (Y_{vac}) / D$$

[0115] [酢酸ビニル系ブロック共重合体におけるアクリル酸メチル単量体単位の含有量 (U)]

酢酸ビニル系ブロック共重合体におけるアクリル酸メチル単量体単位の含有量 (U) (モル%) は以下の方法で求めた。酢酸ビニル系ブロック共重合体の ^1H-NMR 測定を行なった。酢酸ビニル単量体単位のメチンプロトン ($-CH_2CH(OCOCH_3)-$) に由来するピークの積分値 (4.8 p p m) を T、アクリル酸メチル単量体単位の側鎖プロトン ($-CH_2CH(COOCH_3)-$) に由来するピークの積分値 (3.6 p p m) を S として、下記式

により酢酸ビニル系ブロック共重合体におけるアクリル酸エステル単量体単位の含有量 (U) (モル%) を算出した。また、含有量 (U)、各重合体ブロックの数平均分子量 (M_n) を用いて、VAc単位とMA単位を含む共重合ブロック中のMA単位の含有量を求めた。

$$(U) \text{ (モル\%)} = (S / 3) / (S / 3 + T) \times 100$$

[0116] [酢酸ビニル系ブロック共重合体におけるEt単量体単位の含有量 (R)]

酢酸ビニル系ブロック共重合体におけるEt単量体単位の含有量 (R) (モル%) は以下の方法で求めた。酢酸ビニル系ブロック共重合体の¹H-NMR測定を行なった。酢酸ビニル単量体単位のメチンプロトン ($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-$) に由来するピークの積分値 (4.8 ppm) をT、酢酸ビニル単量体単位のメチレンプロトン ($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-$) およびEt単位の主鎖プロトン ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$) に由来するピークの積分値 (1.0–1.8 ppm) をQとして、下記式により酢酸ビニル系ブロック共重合体におけるEt単位の含有量 (R) (モル%) を算出した。また、含有量 (R)、各重合体ブロックの数平均分子量 (M_n) を用いて、VAc単位とEt単位を含む共重合ブロック中のEt単位の含有量を求めた。

$$(R) \text{ (モル\%)} = (Q - 2T) / 4 / ((Q - 2T) / 4 + T) \times 100$$

[0117] [酢酸ビニル系ブロック共重合体におけるアクリル酸単量体単位の含有量 (O)]

酢酸ビニル系ブロック共重合体におけるアクリル酸単量体単位の含有量 (O) (モル%) は以下の方法で求めた。酢酸ビニル系ブロック共重合体の¹H-NMR測定を行なった。酢酸ビニル単量体単位のメチンプロトン ($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-$) に由来するピークの積分値 (4.8 ppm) をT、アクリル酸単量体単位の側鎖プロトン ($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})-$) に由来するピークの積分値 (12.2 ppm) をPとして、下記式により酢酸ビニル系ブロック共重合体におけるアクリル酸単量体単位の含有量 (O) (モル%) を算出した。また、含有量 (U)、各重合体ブロックの数平均分子量

(M_n) を用いて、VAc 単位と AA 単位を含む共重合ブロック中の AA 単位の含有量を求めた。

$$(O) \text{ (モル\%)} = P / (P + T) \times 100$$

[0118] [酢酸ビニル系ブロック共重合体における N, N-ジメチルアクリルアミド単量体単位の含有量 (M)]

酢酸ビニル系ブロック共重合体における N, N-ジメチルアクリルアミド単位の含有量 (M) (モル%) は以下の方法で求めた。酢酸ビニル系ブロック共重合体の ¹H-NMR 測定を行なった。酢酸ビニル単量体単位のメチンプロトン ($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-$) に由来するピークの積分値 (4.8 ppm) を T、N, N-ジメチルアクリルアミド単量体単位の側鎖プロトン ($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CONH}(\text{CH}_3)_2)-$) に由来するピークの積分値 (3.0 ppm) を N として、下記式により酢酸ビニル系ブロック共重合体における N, N-ジメチルアクリルアミド単量体単位の含有量 (M) (モル%) を算出した。また、含有量 (M)、各重合体ブロックの数平均分子量 (M_n) を用いて、VAc 単位と DMAA 単位を含む共重合ブロック中の DMAA 単位の含有量を求めた。

$$(M) \text{ (モル\%)} = (N / 6) / ((N / 6) + T) \times 100$$

[0119] [酢酸ビニル系ブロック共重合体における無水マレイン酸単量体単位の含有量 (J)]

酢酸ビニル系ブロック共重合体における無水マレイン酸単位の含有量 (J) (モル%) は以下の方法で求めた。酢酸ビニル系ブロック共重合体の ¹H-NMR 測定を行なった。酢酸ビニル単量体単位のメチンプロトン ($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-$) に由来するピークの積分値 (5.1 ppm) を K、無水マレイン酸単量体単位の主鎖プロトン ($-\text{CHCH}(\text{CO}_2\text{CO})-$) に由来するピークの積分値 (3.0 ppm) を L として、下記式により酢酸ビニル系ブロック共重合体における無水マレイン酸単量体単位の含有量 (J) (モル%) を算出した。また、含有量 (J)、各重合体ブロックの数平均分子量 (M_n) を用いて、VAc 単位と MAAn 単位を含む共重合ブロック中の M

A n 単位の含有量を求めた。

$$(J) \text{ (モル\%)} = (L / 2) / ((L / 2) + K) \times 100$$

[0120] [重合体における、式 (V) または (V I) で表される末端構造単位の含有量 (W)]

重合体における、式 (V) または (V I) で表される末端構造単位の含有量 (W) (モル%) は以下のように算出した。例としてポリ酢酸ビニル末端に付加した桂皮酸メチルの含有量を定量した。ポリ酢酸ビニルをメタノールに溶解し、ヘキサンで再沈殿を繰り返すことで、ポリ酢酸ビニル末端に付加していない桂皮酸メチルを除去し、回収したポリ酢酸ビニルを真空乾燥機で 40℃ 24 時間乾燥させた後に、得られたポリ酢酸ビニルの ¹H-NMR 測定を行なった。酢酸ビニル単量体単位のメチンプロトン ($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OOCCH}_3)-$) に由来するピークの積分値 (4.8 ppm) H、および、桂皮酸メチルの芳香族環に由来する 7.1 ~ 7.5 ppm の範囲に検出される全ピークの積分値 G を算出した。なお、7.1 ~ 7.5 ppm の積分値を算出する際、ベースラインに傾斜が見られる場合には、その傾斜を考慮して各ピークの面積値を算出した。積分値 H と、積分値 G を芳香族環に結合した水素原子の数で割った値 ($G / \text{芳香族環に結合した水素原子の数}$) を用いて、 $[(G / \text{芳香族環に結合した水素原子の数}) / H]$ から含有量 (W) を求めた。

$$(W) \text{ (モル\%)} = (G / 5) / H \times 100$$

[0121] [重合体の鎖数に対する、式 (V) または (V I) で表される末端構造の含有モル比 (F)]

重合体の鎖数に対する、式 (V) または (V I) で表される末端構造の含有モル比 (F) は以下の通り算出した。重合体における、式 (V) または (V I) で表される末端構造単位の含有量 (W)、M n および単量体単位分子量を用いて、 $[W / (M n / \text{単量体単位分子量} \times 100)]$ からモル比 (F) を求めた。モル比 (F) が 1 の場合、全ての重合体鎖の片末端に式 (V) または (V I) で表される構造単位が導入されていることを示し、1 に近いほど制御性に優れるといえる。

$$(F) = W / (M_n / 86 \times 100)$$

[0122] [実施例 1]

<重合工程>

攪拌機、還流冷却管、ラジカル発生剤の添加口を備えた反応器に、VAc 900質量部を添加してから、反応器内に窒素を導入して不活性ガス置換を行った。調製容器にVAc 100質量部、有機化合物(A)として桂皮酸を0.22質量部、ラジカル発生剤(B)としてV-70を0.45質量部添加し、溶解した後に窒素を導入して不活性ガス置換を行った。調製容器内の溶液を反応器に添加してから、反応器内温が50℃になるように加熱し攪拌した。適宜サンプリングを行い、その固形分濃度から重合の進行を確認した。VAcの転化率が3.9質量%の時点の数平均分子量(Mn)は86,800、理論数平均分子量(理論Mn)は26,800、比(Mn/理論Mn)は3.2であった。VAcの転化率が9.5質量%の時点の数平均分子量(Mn)は132,800、理論数平均分子量(理論Mn)は65,300、比(Mn/理論Mn)は2.0であった。VAcの転化率が12.7質量%の時点の数平均分子量(Mn)は166,900、理論数平均分子量(理論Mn)は87,100、比(Mn/理論Mn)は1.9であった。VAcの転化率が22質量%に到達したところで、重合停止剤として1,1-DPEtを1.31質量部添加した。このときの数平均分子量(Mn)は226,400、理論数平均分子量(理論Mn)は149,300、比(Mn/理論Mn)は1.5、分子量分布(Mw/Mn)は2.57であった。当該溶液から未反応VAcを減圧留去してポリ酢酸ビニルを回収し、真空乾燥機にて40℃で24時間乾燥し、ポリ酢酸ビニルを得た。以上の重合工程の詳細を表1に示す。図1は、VAcの転化率に対して、数平均分子量(Mn)をプロットした図である。図1から求められた、VAcの転化率が5.0%のときの、重合体の理論数平均分子量(理論Mn)に対する数平均分子量(Mn)(測定値)の比(Mn/理論Mn)は3.0であった。

[0123] [実施例 2]

<重合工程>

有機化合物（A）として桂皮酸メチルを0.24質量部添加し、反応器内温が50℃になるように加熱し攪拌した以外は実施例1と同様に重合反応を実施した。重合停止剤添加後に、反応器を真空ラインに接続し、メタノールを添加しながら未反応のVAcを共沸除去することでポリ酢酸ビニルのメタノール溶液を得た。詳細を表1に示す。

[0124] <けん化工程>

次に、上記と同様の反応器に、得られたポリ酢酸ビニル100質量部に対しメタノール1834質量部となるようにメタノール溶液の濃度を調整した後、水浴を加熱して内温が40℃になるまで加熱攪拌した。ここに水酸化ナトリウムのメタノール溶液（濃度14質量%、水酸化ナトリウムとして9.3質量部）66.4質量部を添加した。こうして調製された濃度5質量%のポリ酢酸ビニルを含むメタノール溶液で65℃にて1時間けん化反応を行った。脱液後、洗液（メタノール）にフェノールフタレイン液を添加し、アルカリ性反応を認めなくなるまでメタノールで洗浄し、水酸化ナトリウム及び酢酸ナトリウムを除去した。遠心脱水して得られた固体を真空乾燥機にて40℃で24時間乾燥することで、白色のポリビニルアルコールを得た。けん化度は99.9%であった。

[0125] [実施例3]

<重合工程>

有機化合物（A）として桂皮酸メチルを0.15質量部、ラジカル発生剤（B）としてV-70を0.29質量部、添加し、反応器内温が45℃になるように加熱し、停止剤として1,1-DPEtを0.84質量部添加した以外は実施例1と同様に重合反応を実施し、ポリ酢酸ビニルを得た。詳細を表1に示す。

[0126] [実施例4]

<重合工程>

有機化合物（A）として桂皮酸メチルを0.09質量部、ラジカル発生剤

(B)としてV-70を0.18質量部、添加し、反応器内温が40℃になるように加熱し、停止剤として1,1-DPEtを0.52質量部添加した以外は実施例1と同様に重合反応を実施し、ポリ酢酸ビニルを得た。詳細を表1に示す。

[0127] [実施例5]

<重合工程>

有機化合物(A)として桂皮酸メチルを1.88質量部、ラジカル発生剤(B)としてV-70を35.81質量部、添加し、反応器内温が45℃になるように加熱し、停止剤として1,1-DPEtを10.47質量部添加した以外は実施例1と同様に重合反応を実施し、ポリ酢酸ビニルを得た。詳細を表1に示す。

[0128] [実施例6]

<重合工程>

有機化合物(A)として桂皮酸メチルを0.24質量部、ラジカル発生剤(B)としてV-70を0.22質量部、添加した以外は実施例1と同様に重合反応を実施し、ポリ酢酸ビニルを得た。詳細を表1に示す。

[0129] [実施例7]

<重合工程>

単量体(Y)としてN-ビニルピロリドン(計)1000質量部、有機化合物(A)として桂皮酸メチルを0.18質量部、ラジカル発生剤(B)としてV-70を0.35質量部、添加した以外は実施例1と同様に重合反応を実施し、ポリビニルピロリドンを得た。

[0130] [実施例8]

<重合工程>

有機化合物(A)として桂皮酸メチルを0.24質量部添加し、反応器内温が65℃になるように加熱し、停止剤としてソルビン酸を0.81質量部添加した以外は実施例1と同様に重合反応を実施し、ポリ酢酸ビニルを得た。詳細を表1に示す。

[0131] [実施例 9]

<重合工程>

有機化合物 (A) として桂皮酸メチルを 0.24 質量部、溶媒としてメタノールを 25.0 部添加し、反応器内温が 60℃ になるように加熱し攪拌した以外は実施例 1 と同様に重合反応を実施し、ポリ酢酸ビニルを得た。詳細を表 1 に示す。

[0132] [実施例 10]

<重合工程>

単量体 (Y) としてスチレンを 1000 質量部、有機化合物 (A) として *trans*-ベンザルアセトン を 0.18 質量部、ラジカル発生剤 (B) として V-70 を 0.37 質量部添加し、停止剤としてソルビン酸を 0.81 質量部添加した以外は実施例 1 と同様に重合反応を実施し、ポリスチレンを得た。詳細を表 1 に示す。

[0133] [実施例 11]

<重合工程>

有機化合物 (A) として *trans*-ベンザルアセトン を 0.21 質量部添加し、反応器内温が 60℃ になるように加熱した以外は実施例 1 と同様に重合反応を実施し、ポリ酢酸ビニルを得た。詳細を表 1 に示す。

[0134] [実施例 12]

<重合工程>

有機化合物 (A) としてクマリンを 0.21 質量部添加し、反応器内温が 45℃ になるように加熱し攪拌した以外は実施例 1 と同様に重合反応を実施し、ポリ酢酸ビニルを得た。詳細を表 1 に示す。

[0135] [実施例 13]

<重合工程>

有機化合物 (A) として桂皮アルコールを 0.19 質量部添加し、反応器内温が 60℃ になるように加熱した以外は実施例 1 と同様に重合反応を実施した。詳細を表 1 に示す。

[0136] [実施例 1 4]

<重合工程>

有機化合物 (A) として β -イオノン を 0.28 質量部添加し、反応器内温が 30℃ になるように加熱した以外は実施例 1 と同様に重合反応を実施し、ポリ酢酸ビニルを得た。詳細を表 1 に示す。

[0137] [比較例 1]

<重合工程>

有機化合物 (A) の代わりに 4-フェニル-2-ブタノン を 0.22 質量部添加し、反応器内温が 60℃ になるように加熱した以外は実施例 1 と同様に重合反応を実施し、ポリ酢酸ビニルを得た。詳細を表 2 に示す。

[0138] [比較例 2]

<重合工程>

有機化合物 (A) を添加せず、反応器内温が 30℃ になるように加熱した以外は実施例 1 と同様に重合反応を実施し、ポリ酢酸ビニルを得た。詳細を表 2 に示す。

[0139] [比較例 3]

<重合工程>

有機化合物 (A) として桂皮酸メチルを 0.24 質量部、ラジカル発生剤 (B) として V-70 を 0.09 質量部、添加した以外は実施例 1 と同様に重合反応を実施した。5 時間後も重合がほぼ進行しなかったため、重合を中止した。詳細を表 2 に示す。

[0140] [実施例 1 5]

<重合工程>

攪拌機、還流冷却管、ラジカル発生剤 (B) の添加口を備えた反応器に、VAc 900 質量部を添加してから、反応器内に窒素を導入して不活性ガス置換を行った。調製容器に VAc 100 質量部、有機化合物 (A) として桂皮酸メチルを 0.24 質量部、ラジカル発生剤 (B) として V-70 を 0.45 質量部添加し、溶解した後に窒素を導入して不活性ガス置換を行った。

調製容器内の溶液を反応器に添加してから、反応器内温が45℃になるように加熱し攪拌した。適宜サンプリングを行い、その固形分濃度から重合の進行を確認し、VAcの転化率が8.4質量%に到達したところで、MAを30.00質量部添加した。転化率8.4質量%における重合体の数平均分子量(M_n)は150,700であった。算出したモル比(Y/A)は8240であった。引き続き加熱攪拌を実施し、その固形分濃度から重合の進行を確認するとともに、サンプリングした重合体のGPC測定及び¹H-NMR測定を行い、VAcとMAの合計転化率が17.4質量%に到達したところで、重合停止剤として1,1-DPEtを1.31質量部添加した。このときの数平均分子量(M_n)は233,700であった。反応器を真空ラインに接続し、メタノールを添加しながら未反応のVAcを共沸除去することで酢酸ビニル系ブロック共重合体のメタノール溶液を得た。詳細を表2に示す。得られた酢酸ビニル系ブロック共重合体中のMA単位の含有量は9モル%、VAc単位とMA単位を含む共重合ブロック中のMA単位の含有量は25モル%であった。

[0141] <けん化工程>

次に、上記と同様の反応器に、得られた酢酸ビニル系ブロック共重合体100質量部に対しメタノール1834質量部となるようにメタノール溶液の濃度を調整した後、水浴を加熱して内温が40℃になるまで加熱攪拌した。ここに水酸化ナトリウムのメタノール溶液(濃度14質量%、水酸化ナトリウムとして9.3質量部)66.4質量部を添加した。こうして調製された濃度5質量%の酢酸ビニル系ブロック共重合体溶液で65℃にて1時間けん化反応を行った。脱液して得られたけん化物に水酸化ナトリウム46.5質量部と脱水メタノール2000質量部とイオン交換水210質量部を添加し、65℃でさらに1時間加熱を継続した。脱液後、洗液(メタノール)にフェノールフタレイン液を添加し、アルカリ性反応を認めなくなるまでメタノールで洗浄し、水酸化ナトリウム及び酢酸ナトリウムを除去した。遠心脱水して得られた固体を真空乾燥機にて40℃で24時間乾燥することで、白色

のビニルアルコール系ブロック共重合体（ビニルアルコール系重合体ブロックービニルアルコール系単量体単位及びアクリル酸系単量体単位を含む共重合体ブロックの二元ブロック共重合体）を得た。けん化度は99.9%であった。詳細を表2に示す。

[0142] [実施例16]

<重合工程>

攪拌機、還流冷却管、ラジカル発生剤（B）の添加口を備えた反応器に、VAc900質量部を添加してから、反応器内に窒素を導入して不活性ガス置換を行った。調製容器にVAc100質量部、有機化合物（A）として桂皮酸メチルを0.24質量部、ラジカル発生剤（B）としてV-70を0.45質量部添加し、溶解した後に窒素を導入して不活性ガス置換を行った。調製容器内の溶液を反応器に添加してから、反応器内温が45℃になるように加熱し攪拌した。適宜サンプリングを行い、その固形分濃度から重合の進行を確認し、VAcの転化率が10.2質量%に到達したところで、Etを内圧9[b a r]となるように圧力調整した。算出したY/Aモル比は9120であった。転化率10.2質量%における重合体の数平均分子量（Mn）は176,600であった。引き続き加熱攪拌を実施し、その固形分濃度から重合の進行を確認するとともに、サンプリングした重合体のGPC測定及び¹H-NMR測定を行い、VAcとEtの合計転化率が18.3質量%に到達したところで、重合停止剤として1,1-DPEtを1.31質量部添加した。このときの数平均分子量（Mn）は203,600であった。反応器を真空ラインに接続し、メタノールを添加しながら未反応のVAcを共沸除去することで酢酸ビニル系ブロック共重合体のメタノール溶液を得た。詳細を表2に示す。得られた酢酸ビニル系ブロック共重合体中のEt単位の含有量は2モル%、VAc単位とEt単位を含む共重合ブロック中のEt単位の含有量は12モル%であった。

[0143] <けん化工程>

次に、実施例2と同様にけん化反応を行い、白色のビニルアルコール系ブ

ロック共重合体（ビニルアルコール系重合体ブロックービニルアルコール系単量体単位及びE t 単位を含む共重合体ブロックの二元ブロック共重合体）を得た。詳細を表2に示す。

[0144] [実施例17]

<重合工程>

攪拌機、還流冷却管、ラジカル発生剤（B）の添加口を備えた反応器に、VAc900質量部、MA180質量部を添加してから、反応器内に窒素を導入して不活性ガス置換を行った。調製容器にVAc100質量部、有機化合物（A）として桂皮酸メチルを0.63質量部、ラジカル発生剤（B）としてV-70を3.58質量部添加し、溶解した後に窒素を導入して不活性ガス置換を行った。算出したモル比（Y/A）は3000であった。調製容器内の溶液を反応器に添加してから、反応器内温が40℃になるように加熱し攪拌した。適宜サンプリングを行い、その固形分濃度から重合の進行を確認し、VAc及びMAの合計転化率が25.0質量%の時点でMAが完全に消費されたこと[モル比（アクリル酸エステル／ビニルエステル）が0.0001未満]を¹H-NMRにより確認した。このときの数平均分子量（M_n）は109,400であった。その直後にVAcを4000.00質量部添加した。このときのVAc及びMAの合計転化率は5.8質量%であり、算出したモル比（Y/A）は13000であった。引き続き加熱攪拌を実施し、その固形分濃度から重合の進行を確認するとともに、サンプリングした重合体のGPC測定及び¹H-NMR測定を行い、VAcとMAの合計転化率が20.3質量%に到達したところで、重合停止剤として1,1-DPEtを3.49質量部添加した。このときの数平均分子量（M_n）は195,500であった。反応器を真空ラインに接続し、メタノールを添加しながら未反応のVAcを共沸除去することで酢酸ビニル系ブロック共重合体のメタノール溶液を得た。詳細を表2に示す。得られた酢酸ビニル系ブロック共重合体中のMA単位の含有量は19モル%、VAc単位とMA単位を含む共重合ブロック中のMA単位の含有量は63モル%であった。

[0145] <けん化工程>

次に、実施例2と同様にけん化反応を行い、白色のビニルアルコール系ブロック共重合体を得た。詳細を表2に示す。

[0146] [実施例18]

<重合工程>

攪拌機、還流冷却管、ラジカル発生剤(B)の添加口を備えた反応器に、VAc900質量部を添加してから、反応器内に窒素を導入して不活性ガス置換を行った。調製容器にVAc100質量部、有機化合物(A)として桂皮酸メチルを0.24質量部、ラジカル発生剤(B)としてV-70を1.34質量部添加し、溶解した後に窒素を導入して不活性ガス置換を行った。調製容器内の溶液を反応器に添加してから、反応器内温が40℃になるように加熱し攪拌した。適宜サンプリングを行い、その固形分濃度から重合の進行を確認し、VAcの転化率が9.7質量%に到達したところで、AAを83.72質量部添加した。転化率9.7質量%における重合体の数平均分子量(Mn)は104,900であった。算出したモル比(Y/A)は8100であった。引き続き加熱攪拌を実施し、その固形分濃度から重合の進行を確認するとともに、サンプリングした重合体のGPC測定及び¹H-NMR測定を行い、VAcとAAの合計転化率が16.2質量%に到達したところで、重合停止剤として1,1-DPEtを1.31質量部添加した。このときの数平均分子量(Mn)は144,400であった。反応器を真空ラインに接続し、メタノールを添加しながら未反応のVAcを共沸除去することで酢酸ビニル系ブロック共重合体のメタノール溶液を得た。詳細を表2に示す。得られた酢酸ビニル系ブロック共重合体中のAA単位の含有量は8モル%、VAc単位とAA単位を含む共重合ブロック中のAA単位の含有量は20モル%であった。

[0147] <けん化工程>

次に、実施例2と同様にけん化反応を行い、白色のビニルアルコール系ブロック共重合体を得た。詳細を表2に示す。

[0148] [実施例 19]

<重合工程>

攪拌機、還流冷却管、ラジカル発生剤 (B) の添加口を備えた反応器に、VAc 900 質量部を添加してから、反応器内に窒素を導入して不活性ガス置換を行った。調製容器に VAc 100 質量部、有機化合物 (A) として桂皮酸メチルを 0.24 質量部、ラジカル発生剤 (B) として V-70 を 1.34 質量部添加し、溶解した後に窒素を導入して不活性ガス置換を行った。調製容器内の溶液を反応器に添加してから、反応器内温が 40℃ になるように加熱し攪拌した。適宜サンプリングを行い、その固形分濃度から重合の進行を確認し、VAc の転化率が 8.4 質量% に到達したところで、DMAA を 115.10 質量部添加した。転化率 8.4 質量% における重合体の数平均分子量 (M_n) は 114,600 であった。算出したモル比 (Y/A) は 8100 であった。引き続き加熱攪拌を実施し、その固形分濃度から重合の進行を確認するとともに、サンプリングした重合体の GPC 測定及び ^1H-NMR 測定を行い、VAc と DMAA の合計転化率が 19.9 質量% に到達したところで、重合停止剤として 1,1-DPEt を 1.31 質量部添加した。このときの数平均分子量 (M_n) は 145,000 であった。反応器を真空ラインに接続し、メタノールを添加しながら未反応の VAc を共沸除去することで酢酸ビニル系ブロック共重合体のメタノール溶液を得た。詳細を表 2 に示す。得られた酢酸ビニル系ブロック共重合体中の DMAA 単位の含有量は 6 モル%、VAc 単位と DMAA 単位を含む共重合ブロック中の DMAA 単位の含有量は 20 モル% であった。

[0149] <けん化工程>

次に、実施例 2 と同様にけん化反応を行い、白色のビニルアルコール系ブロック共重合体を得た。詳細を表 2 に示す。

[0150] [実施例 20]

<重合工程>

攪拌機、還流冷却管、ラジカル発生剤 (B) の添加口を備えた反応器に、

VAc 900 質量部を添加してから、反応器内に窒素を導入して不活性ガス置換を行った。調製容器に VAc 100 質量部、有機化合物 (A) として桂皮酸メチルを 0.24 質量部、ラジカル発生剤 (B) として V-70 を 1.34 質量部添加し、溶解した後に窒素を導入して不活性ガス置換を行った。調製容器内の溶液を反応器に添加してから、反応器内温が 40℃ になるように加熱し攪拌した。適宜サンプリングを行い、その固形分濃度から重合の進行を確認し、VAc の転化率が 7.4 質量% に到達したところで、MA n を 113.95 質量部添加した。転化率 7.4 質量% における重合体の数平均分子量 (M_n) は 74,400 であった。算出したモル比 (Y/A) は 8100 であった。引き続き加熱攪拌を実施し、その固形分濃度から重合の進行を確認するとともに、サンプリングした重合体の GPC 測定及び ¹H-NMR 測定を行い、VAc と MA n の合計転化率が 18.1 質量% に到達したところで、重合停止剤として 1,1-DPEt を 1.31 質量部添加した。このときの数平均分子量 (M_n) は 100,800 であった。反応器を真空ラインに接続し、メタノールを添加しながら未反応の VAc を共沸除去することで酢酸ビニル系ブロック共重合体のメタノール溶液を得た。詳細を表 2 に示す。得られた酢酸ビニル系ブロック共重合体中の MA n 単位の含有量は 8 モル%、VAc 単位と MA n 単位を含む共重合ブロック中の MA n 単位の含有量は 13 モル% であった。

[0151] <けん化工程>

次に、実施例 2 と同様にけん化反応を行い、白色のビニルアルコール系ブロック共重合体を得た。詳細を表 2 に示す。

[0152] [実施例 2 1]

<重合工程>

実施例 1 の重合において、重合停止剤を添加する直前にサンプリングを行い、ヘキサン中に滴下して再沈殿により重合体を回収した。重合体をメタノールに溶解し、再度ヘキサン中に滴下し、乾燥することでポリ酢酸ビニルを得た。ポリ酢酸ビニル末端に有する t r a n s -桂皮酸由来構造の含有量 (

W) は 0.036 モル% であった。ポリ酢酸ビニル末端量に対する *trans*-桂皮酸由来構造の含有モル比 (F) は 0.95 であった。詳細を表 2 に示す。

[0153] [実施例 22]

<重合工程>

実施例 5 の重合において、重合停止剤を添加する直前にサンプリングを行い、ヘキサン中に滴下して再沈殿により重合体を回収した。重合体をメタノールに溶解し、再度ヘキサン中に滴下し、乾燥することでポリ酢酸ビニルを得た。ポリ酢酸ビニル末端に有する桂皮酸メチル由来構造の含有量 (W) は 0.48 モル%、ポリ酢酸ビニル末端量に対する桂皮酸メチル由来構造の含有モル比 (F) は 0.97 であった。

[0154]

[表1]

	A	B	Y	B/A	Y/A	温度 [°C]	時間 [h]	転化率 [%]	Mn	理論Mn	Mn/ 理論Mn	Mn/ 理論Mn (転化率5%)	Mw/Mn
実施例1	trans-桂皮酸	V70	VAc	1	8000	50	1.5	3.9	86800	26800	3.2	3.0	1.85
							2.5	9.5	132800	65300	2.0		2.14
							3.0	12.7	166900	87100	1.9		2.38
							3.8	21.7	226400	149300	1.5		2.57
実施例2	桂皮酸メチル	V70	VAc	1	8000	50	0.8	4.5	88100	31200	2.8	2.7	1.89
							1.3	8.7	122200	59600	2.1		2.07
							1.6	13.4	154900	92200	1.7		2.27
							2.2	20.9	208500	143700	1.5		2.57
実施例3	桂皮酸メチル	V70	VAc	1	12500	45	1.0	2.8	109900	30100	3.7	2.5	1.83
							1.5	4.0	127700	42500	3.0		1.88
							1.6	4.6	132300	49600	2.7		1.94
実施例4	桂皮酸メチル	V70	VAc	1	20000	40	1.9	2.9	161641	50600	3.2	2.6	1.94
							3.2	6.8	232750	116600	2.0		2.05
							3.7	9.4	240575	161400	1.5		2.38
							4.2	13.5	312213	231600	1.3		2.20
実施例5	桂皮酸メチル	V70	VAc	10	1000	45	1.7	5.1	7300	4500	1.6	1.6	1.55
							2.7	12.0	11100	10300	1.1		2.07
							3.2	17.7	16000	15300	1.0		2.35
							3.5	20.7	17400	17900	1.0		2.74
実施例6	桂皮酸メチル	V70	VAc	1	8000	50	4.8	2.1	66200	14600	4.5	1.4	1.96
							5.8	3.1	74000	21400	3.5		2.14
							0.4	3.9	142300	34900	4.1		2.00
実施例7	桂皮酸メチル	V70	VP	1	8000	50	0.6	7.4	169200	66100	2.6	3.6	2.15
							0.8	12.2	195700	108400	1.8		2.28
							1.1	21.4	223300	190300	1.2		2.37
							0.7	3.9	73300	26900	2.7		1.75
実施例8	桂皮酸メチル	V70	VAc	1	8000	65	0.9	7.7	90700	52900	1.7	2.4	2.03
							1.2	16.5	146100	113700	1.3		2.25
							1.5	25.2	201400	173400	1.2		2.24
							0.2	4.0	52300	27300	1.9		1.85
実施例9 ¹⁾	桂皮酸メチル	V70	VAc	1	8000	60	0.5	6.4	63200	43800	1.4	1.7	1.94
							1.1	13.6	91200	93700	1.0		2.13
							1.5	17.5	110300	120600	0.9		1.99
							0.9	2.5	63800	20900	3.1		1.66
実施例10	trans-ベンザ ルアセトン	V70	Sty	1	8000	50	1.2	3.2	66400	27000	2.5	1.9	1.66
							1.8	4.2	70800	35000	2.0		1.69
							3.0	7.3	85100	61100	1.4		1.75
							1.3	2.0	53700	13800	3.9		1.70
実施例11	trans-ベンザ ルアセトン	V70	VAc	1	8000	60	2.6	6.1	92600	41900	2.2	2.7	2.20
							3.6	12.9	162200	88700	1.8		2.31
							5.1	22.3	207100	153100	1.4		2.72
							0.1	2.2	197900	15500	12.8		1.90
実施例12	クマリン	V70	VAc	1	8000	45	0.6	6.7	205300	46300	4.4	7.7	2.00
							0.9	10.9	242300	74700	3.2		1.93
							1.5	19.1	289200	131400	2.2		2.02
							0.5	3.2	141400	22000	6.4		1.80
実施例13	桂皮 アルコール	V70	VAc	1	8000	60	2.5	10.3	157300	70800	2.2	5.4	1.83
							3.5	13.3	172243	91700	1.9		1.86
							4.5	15.3	174300	105100	1.7		1.91
							0.2	3.0	212900	20800	10.2		1.84
実施例14	β -イオノン	V70	VAc	1	8000	30	0.5	6.0	218500	41300	5.3	6.9	1.83
							1.0	10.6	211500	72900	2.9		1.94
							1.8	16.0	233800	109900	2.1		1.82
							0.1	2.9	302700	20000	15.1		1.91
比較例1	4-フェニル- 2-ブタノン	V70	VAc	1	8000	60	0.2	7.6	286400	52600	5.4	10.8	1.96
							0.5	14.1	311400	97200	3.2		1.97
							0.7	19.4	311000	133500	2.3		2.01
							0.0	3.5	249200	—	—		2.06
比較例2	—	V70	VAc	1	8000	30	0.1	7.1	277100	—	—	—	1.93
							0.3	12.1	271800	—	—		1.99
							0.6	22.4	259100	—	—		2.11
							—	—	—	—	—		—

1) 反応器にメタノールを添加して溶液重合を行った。

[0155]

[表2]

	A	B	Y	B/A	Y/A	温度 [°C]	時間 [h]	転化率 [%]	Mn	理論Mn	Mn/ 理論Mn	Mn/ 理論Mn (転化率5%)	Mw/Mn
比較例3	桂皮酸メチル	V70	VAc	0	8000	50	0.5	0.1	—	688	—	—	—
							1.0	0.2	—	1376	—	—	—
							3.0	0.3	—	2064	—	—	—
							5.0	0.3	—	2064	—	—	—
実施例15	桂皮酸メチル	V70	VAc	1	8000 ²⁾	45	1.1	2.7	78500	18700	4.2	2.9	1.79
							1.7	4.4	91900	30100	3.1		1.93
							2.0	5.5	105200	37900	2.8		1.96
							3.0	8.4	150700	57600	2.6		2.32
			MA		8240 ³⁾		3.1	10.4	151996	74000	2.1		2.47
							3.3	12.6	188387	89600	2.1		3.00
							3.6	16.3	210269	115700	1.8		3.20
							4.1	17.4	233697	123400	1.9		3.08
実施例16	桂皮酸メチル	V70	VAc	1	8000 ²⁾	45	1.5	3.2	109900	22100	5.0	4.0	1.91
							2.0	6.1	145600	41800	3.5		1.88
							2.3	8.8	164700	60700	2.7		2.05
							2.5	10.2	176600	70000	2.5		2.08
			Et ¹⁾		9120 ³⁾		2.6	11.9	177900	81900	2.2		2.21
							2.9	14.7	187400	101000	1.9		2.25
							3.1	15.9	193200	109600	1.8		2.21
							3.3	18.3	203600	126000	1.6		2.15
実施例17	桂皮酸メチル	V70	VAc +MA	3	3000 ²⁾	40	1.5	2.1	31700	5500	5.8	4.7	2.94
							2.0	8.6	73500	22200	3.3		2.60
							2.6	16.9	102800	43600	2.4		2.37
							3.3	25.0	109400	64500	1.7		2.31
			VAc		13000 ³⁾		5.1	7.8	140037	87696	1.6		2.10
							5.6	10.3	161800	114700	1.4		2.05
							6.1	15.6	184900	174400	1.1		2.17
							6.7	20.3	195500	226600	0.9		2.46
実施例18	桂皮酸メチル	V70	VAc	3	8000 ²⁾	40	1.4	3.2	63700	22000	2.9	2.4	1.83
							1.9	5.3	84300	36500	2.3		1.99
							2.3	8.3	77100	57100	1.4		2.50
							2.6	9.7	104900	66600	1.6		2.22
			AA		8100 ³⁾		2.7	11.1	122700	77100	1.6		1.88
							2.8	13.8	125000	96100	1.3		1.95
							3.2	16.2	144400	112800	1.3		2.09
実施例19	桂皮酸メチル	V70	VAc	3	8000 ²⁾	40	1.3	2.3	64100	15900	4.0	2.7	1.65
							2.1	4.7	87600	32200	2.7		1.64
							2.9	8.4	114600	57700	2.0		1.90
			DMAA		8100 ³⁾		3.9	16.1	127100	112500	1.1		2.13
							4.4	19.9	145000	138800	1.0		1.90
実施例20	桂皮酸メチル	V70	VAc	1	8000 ²⁾	40	0.9	1.6	42200	11300	3.7	1.8	1.82
							2.0	4.0	55200	27700	2.0		1.93
							2.9	7.4	74400	51000	1.5		2.16
			MAn		8100 ³⁾		3.9	13.0	90500	90900	1.0		2.42
							4.4	13.2	97200	92300	1.1		2.37
実施例21	trans-桂皮酸	V70	VAc	1	8000	50	5.4	18.1	100800	126400	0.8		2.56
							1.5	3.9	86800	26800	3.2	3.0	1.85
							2.5	9.5	132800	65300	2.0		2.14
							3.0	12.7	166900	87100	1.9		2.38
実施例22	桂皮酸メチル	V70	VAc	10	1000	45	3.8	21.7	226400	149300	1.5		2.57
							1.7	5.1	7300	4500	1.6	1.6	1.55
							2.7	12.0	11100	10300	1.1		2.07
							3.2	17.7	16000	15300	1.0		2.35
							3.5	20.7	17400	17900	1.0		2.74

1) 内圧: 9 bar

2) Mn/理論Mn(転化率5%)の算出に用いた値

3) 添加した有機化合物(A)の合計量及び有機化合物(A)の合計量を用いて求めたモル比(Y/A)

[0156] 実施例1～20においては重合初期の比(Mn/理論Mn)が10.0以下であり、かつ転化率増加に伴いMnが増加していることから、制御的に重合進行することが確認された。

- [0157] 実施例 1 ～ 11、15 ～ 20 においては重合初期の比 (M_n / 理論 M_n) が 5.0 以下であり、かつ転化率増加に伴い M_n が増加していることから、より好ましく制御的に重合進行することが確認された。
- [0158] 実施例 21 ～ 22 においては得られた重合体はその末端に式 (V) または (VI) で表される構造を有することが確認された。ポリマー末端量に対する、式 (V) または (VI) で表される構造の含有モル比 (F) が 1 に近いことから、ポリマー末端に対して定量的に式 (V) または (VI) で表される構造を有することが確認された。
- [0159] 比較例 1 においては重合初期の M_n / 理論 M_n の値が 10.0 を超えることから、重合制御性に乏しいことが確認された。
- [0160] 比較例 2 においては転化率増加に伴い M_n が増加しないことから、重合制御性に乏しいことが確認された。
- [0161] 比較例 3 においては重合進行が極めて遅いことから、生産性に乏しいことが確認された。

請求の範囲

[請求項1] 下記式 (I) で表される有機化合物 (A) とラジカル発生剤 (B) の存在下に、単量体 (Y) の制御ラジカル重合を行うことにより重合体を得る重合工程を有し、

(A) に対する (B) のモル比 (B/A) が 0.5 ~ 20 である、重合体の製造方法。

[化1]



[式 (I) 中、R¹ はアルケニル基又はアリール基であり、R² は下記式 (II) 又は (III) で表される基であり、R¹ と R² は、相互に連結して環を形成していてもよい。]

[化2]



[式 (II) 中、R³ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、アセチル基、トリフルオロメチル基又は水酸基であり、* は結合手を示す。]

[化3]



[式 (III) 中、R³ は上記式 (II) と同義であり、* は結合手を示す。]

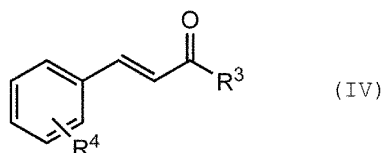
[請求項2] R¹ がアリール基である、請求項 1 に記載の重合体の製造方法。

[請求項3] 有機化合物 (A) が E 体である、請求項 1 又は 2 に記載の重合体の製造方法。

[請求項4] 有機化合物 (A) が、下記式 (IV) で表されるものである、請求項

3に記載の重合体の製造方法。

[化4]



[式 (IV) 中、 R^3 は上記式 (II) と同義であり、 R^4 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基又は水酸基である。]

- [請求項5] R^4 が水素原子である、請求項4に記載の重合体の製造方法。
- [請求項6] R^3 がメトキシ基又は水酸基である、請求項1～5のいずれかに記載の重合体の製造方法。
- [請求項7] 有機化合物 (A) に対する単量体 (Y) のモル比 (Y/A) が300～30000である、請求項1～6のいずれかに記載の重合体の製造方法。
- [請求項8] 単量体 (Y) がオレフィン、ビニルエステル、アクリル酸、アクリル酸エステル、アクリルアミド系単量体、スチレン系単量体、N-ビニルアミド系単量体又はジカルボン酸系単量体を含む、請求項1～7のいずれかに記載の重合体の製造方法。
- [請求項9] 有機化合物 (A) とラジカル発生剤 (B) の存在下に、ビニルエステルの制御ラジカル重合を行うことによりビニルエステル系重合体を得る重合工程と、得られたビニルエステル系重合体をけん化してビニルアルコール系重合体を得るけん化工程とを有する、請求項8に記載の重合体の製造方法。
- [請求項10] 有機化合物 (A) とラジカル発生剤 (B) の存在下に、ビニルエステルの制御ラジカル重合と、ビニルエステルとビニルエステル以外の単量体の制御ラジカル重合とを逐次行うことによりビニルエステル系ブロック共重合体を得る重合工程を有する、請求項8に記載の重合体の製造方法。
- [請求項11] 有機化合物 (A) とラジカル発生剤 (B) の存在下に、ビニルエス

テルの制御ラジカル重合と、ビニルエステルとビニルエステル以外の単量体の制御ラジカル重合とを逐次行うことによりビニルエステル系ブロック共重合体を得る重合工程と、得られたビニルエステル系ブロック共重合体をけん化してビニルアルコール系ブロック共重合体を得るけん化工程とを有する、請求項10に記載の重合体の製造方法。

[請求項12] 下記式(Ⅰ)で表される有機化合物(A)とラジカル発生剤(B)を含み、

(A)に対する(B)のモル比(B/A)が0.5~20である、ラジカル重合用組成物。

[化5]



[式(Ⅰ)中、R¹はアルケニル基又はアリール基であり、R²は下記式(Ⅱ)又は(Ⅲ)で表される基であり、R¹とR²は、相互に連結して環を形成していてもよい。]

[化6]



[式(Ⅱ)中、R³は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、アセチル基、トリフルオロメチル基又は水酸基であり、*は結合手を示す。]

[化7]



[式(Ⅲ)中、R³は上記式(Ⅱ)と同義であり、*は結合手を示す。]

[請求項13] さらに単量体(Y)を含み、有機化合物(A)に対する単量体(Y

) のモル比 (Y /

A) が 300 ~ 30000 である、請求項 12 に記載のラジカル重合用組成物。

[請求項14] 下記式 (I) で表される有機化合物 (A) からなるラジカル重合制御剤。

[化8]



[式 (I) 中、R¹ はアルケニル基又はアリール基であり、R² は下記式 (II) 又は (III) で表される基であり、R¹ と R² は、相互に連結して環を形成していてもよい。]

[化9]



[式 (II) 中、R³ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、アセチル基、トリフルオロメチル基又は水酸基であり、* は結合手を示す。]

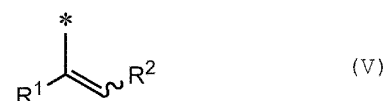
[化10]



[式 (III) 中、R³ は上記式 (II) と同義であり、* は結合手を示す。]

[請求項15] 下記式 (V) 又は (VI) で示される末端構造を有する重合体。

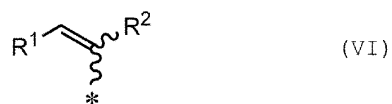
[化11]



[式 (V) 中、R¹ はアルケニル基又はアリール基であり、R² は下

記式 (II) 又は (III) で表される基であり、 R^1 と R^2 は、相互に連結して環を形成していてもよい。*は結合手を示す。]

[化12]



[式 (VI) 中、 R^1 及び R^2 は上記式 (V) と同義であり、*は結合手を示す。]

[化13]



[式 (II) 中、 R^3 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、アセチル基、トリフルオロメチル基又は水酸基であり、*は結合手を示す。]

[化14]



[式 (III) 中、 R^3 は上記式 (II) と同義であり、*は結合手を示す。]