

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5419208号
(P5419208)

(45) 発行日 平成26年2月19日(2014.2.19)

(24) 登録日 平成25年11月29日(2013.11.29)

(51) Int.Cl.
C08G 16/02 (2006.01)

F1
C08G 16/02

請求項の数 2 (全 9 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2009-114864 (P2009-114864) (22) 出願日 平成21年5月11日 (2009.5.11) (65) 公開番号 特開2010-261000 (P2010-261000A) (43) 公開日 平成22年11月18日 (2010.11.18) 審査請求日 平成24年3月16日 (2012.3.16)</p>	<p>(73) 特許権者 000002901 株式会社ダイセル 大阪府大阪市北区梅田三丁目4番5号 (74) 代理人 100101362 弁理士 後藤 幸久 (72) 発明者 青島 貞人 大阪府豊中市東泉丘4-3-4-303 (72) 発明者 以倉 聖 兵庫県姫路市網干区新在家1239 ダイセル化学工業株式会社内 審査官 久保田 英樹</p>
--	---

最終頁に続く

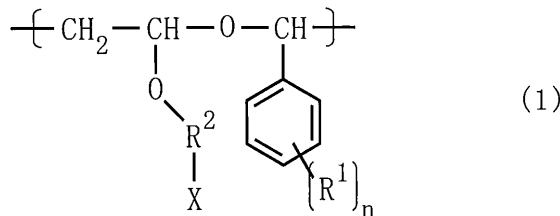
(54) 【発明の名称】 交互共重合体とその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1)

【化1】



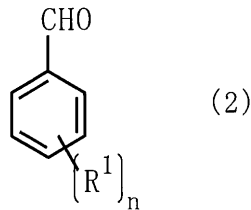
(式中、R¹はアルキル基、R²は2価の炭化水素基、Xは、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、脂環式炭化水素基置換オキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、及びスルホン酸エステル基から選択される電子吸引性基を示す。nは0~5の整数を示す)

で表される繰り返し構造単位を有する交互共重合体。

【請求項2】

添加塩基と、ルイス酸を含む開始剤との存在下、下記式(2)

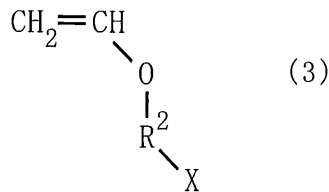
【化 2】



(式中、 R^1 はアルキル基を示す。 n は0～5の整数を示す)
で表されるベンズアルデヒド類と、下記式(3)

10

【化 3】

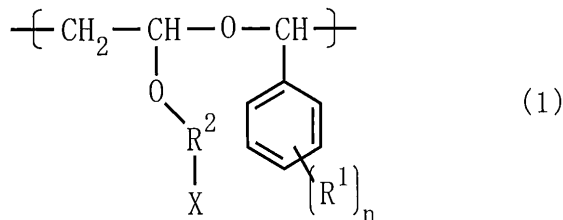


(式中、 R^2 は2価の炭化水素基、 X は、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、脂環式炭化水素基置換オキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、及びスルホン酸

20

エステル基から選択される電子吸引性基を示す)
で表されるビニルエーテルとを共重合させて、下記式(1)

【化 4】



30

(式中、 R^1 、 R^2 、 X 、 n は前記に同じ)

で表される繰り返し構造単位を有する交互共重合体を得ることを特徴とする交互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、主鎖にアセタール構造の一部を含む共重合体とその製造方法に関する。この共重合体は、感光性樹脂等の機能性ポリマーとして利用できる。

【背景技術】

【0002】

40

一般に、アルデヒド化合物のカチオン単独重合は困難であることが知られている。アルデヒド化合物の共重合に関しては、スチレンとの共重合が報告されているが、生成するポリマー及び副生成物の構造解析など反応の詳細な議論は行われていない。

【0003】

最近、アルデヒド化合物とビニルエーテル化合物とのカチオン重合に関する研究がなされている。非特許文献1には、1,4-ジオキサンなどの添加塩基(ルイス塩基)と、塩化ガリウム等のルイス酸を含む開始剤との存在下、ベンズアルデヒドとイソブチルビニルエーテルとを反応させると、カチオン重合が進行し、対応する共重合体を得られることが報告されている。しかし、この共重合体は、ベンズアルデヒド単位の含有率が約30%であり、交互共重合体とはいえない。また、この文献には、反応性の高いp-メトキシベン

50

ズアルデヒドとイソブチルビニルエーテルとを共重合させると、主鎖にアセタール構造の一部を含む交互共重合体（p-メトキシベンズアルデヒド単位の含有率：約45%）が得られることが記載されている。しかしながら、反応性の低い無置換又はアルキル置換ベンズアルデヒドとビニルエーテル化合物の交互共重合体は未だ得られていない。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献1】 Polymer Preprints 2009, 50(1), 155

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、無置換又はアルキル置換ベンズアルデヒドとビニルエーテル化合物との新規な交互共重合体とその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

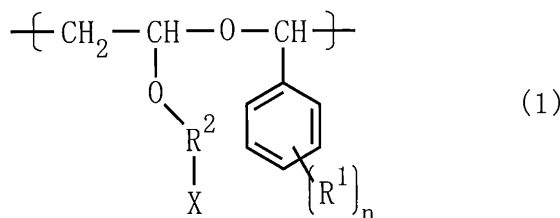
本発明者らは、上記目的を達成するため、主としてモノマーの組合せについて鋭意検討した結果、ビニルエーテル化合物として電子吸引性基を有するビニルエーテル化合物を用いると、無置換又はアルキル置換ベンズアルデヒドとの間で精密共重合が進行し、対応する交互共重合体が見出され、本発明を完成した。

20

【0007】

すなわち、本発明は、下記式(1)

【化1】



30

(式中、R¹はアルキル基、R²は2価の炭化水素基、Xは、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、脂環式炭化水素基置換オキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、及びスルホン酸エステル基から選択される電子吸引性基を示す。nは0~5の整数を示す)

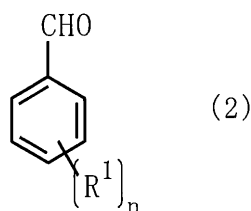
で表される繰り返し構造単位を有する交互共重合体を提供する。

【0008】

本発明は、また、添加塩基と、ルイス酸を含む開始剤との存在下、下記式(2)

【化2】

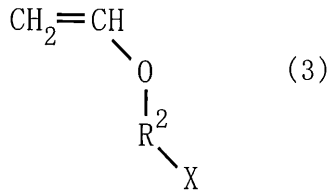
40



(式中、R¹はアルキル基を示す。nは0~5の整数を示す)

で表されるベンズアルデヒド類と、下記式(3)

【化3】

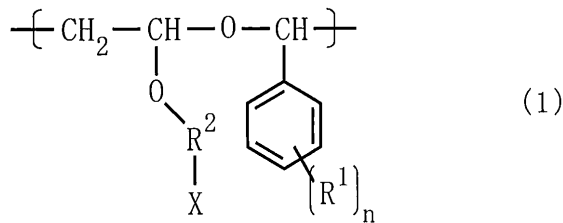


(式中、 R^2 は2価の炭化水素基、 X は、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、脂環式炭化水素基置換オキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、及びスルホン酸

10

エステル基から選択される電子吸引性基を示す)

【化4】



20

(式中、 R^1 、 R^2 、 X 、 n は前記に同じ)

で表される繰り返し構造単位を有する交互共重合体を得ることを特徴とする交互共重合体の製造方法を提供する。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、新規な交互共重合体と、その簡便な製造方法が提供される。この交互共重合体は、主鎖にアセタール構造の一部を含む(アセタール基を構成する2つの酸素原子のうち、1つはポリマー主鎖に含まれ、もう1つは側鎖に含まれ且つ主鎖の炭素原子と結合している)ため、酸により容易に加水分解され低分子化合物となる。そのため、感光性樹脂等の機能性ポリマーとして利用できる。

30

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】実施例1で得られたポリマーの ^1H -NMRスペクトル、及びアルデヒド導入率の算出法を示す図である。

【図2】比較例1で得られたポリマーの ^1H -NMRスペクトル、及びアルデヒド導入率の算出法を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明の交互共重合体は、前記式(1)で表される繰り返し構造単位を有する。式(1)中、 R^1 はアルキル基、 R^2 は2価の炭化水素基、 X は電子吸引性基を示す。 n は0~5

40

【0012】

R^1 におけるアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル基等の炭素数1~20程度の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基などが挙げられる。これらの中でも、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル基等の炭素数1~10のアルキル基が好ましく、特に、炭素数1~5のアルキル基が好ましい。 n としては、0~3の整数が好ましく、特に0又は1(とりわけ0)が好ましい。

【0013】

R^2 における2価の炭化水素基としては、メチレン、エチレン、プロピレン、トリメチ

50

レン、テトラメチレン、ヘキサメチレン基等の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基（例えば、炭素数1～10、好ましくは炭素数1～6のアルキレン基）；2-プロペニレン基等の直鎖状又は分岐鎖状のアルケニレン基（例えば、炭素数2～10、好ましくは炭素数2～6のアルケニレン基）；シクロペンチレン、シクロヘキシレン、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン基等のシクロアルキレン基などの2価の脂環式炭化水素基（例えば、炭素数3～12、好ましくは炭素数5～10の2価の脂環式炭化水素基）；フェニレン基等のアリレン（arylene）基；これらが2以上結合した基などが挙げられる。これらの中でも、アルキレン基（例えば、炭素数1～10、好ましくは炭素数1～6のアルキレン基）、シクロアルキレン基（例えば、炭素数3～12、好ましくは炭素数5～10のシクロアルキレン基）、これらが2以上結合した基が好ましく、特にアルキレン基（例えば、炭素数1～10、好ましくは炭素数1～6のアルキレン基）が好ましい。

10

【0014】

Xにおける電子吸引性基としては、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、ニトロ基、シアノ基、アシル基（例えば、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基等の炭素数1～10の脂肪族、脂環式又は芳香族アシル基など）、アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2～10のアルコキシカルボニル基など）、アリーロキシカルボニル基（例えば、フェニロキシカルボニル基等の炭素数7～11のアリーロキシカルボニル基など）、脂環式炭化水素基置換オキシカルボニル基（例えば、シクロヘキシルオキシカルボニル基等の炭素数5～15の脂環式炭化水素基置換オキシカルボニル基など）、アラルキルオキシカルボニル基（例えば、ベンジルオキシカルボニル基等の炭素数8～12のアラルキルオキシカルボニル基など）、アルキルスルホニル基（例えば、炭素数1～10、好ましくは炭素数1～6のアルキルスルホニル基）、スルホン酸エステル基（例えば、炭素数1～10、好ましくは炭素数1～6のスルホン酸エステル基）などが挙げられる。これらの中でも、塩素原子等のハロゲン原子が好ましい。

20

【0015】

なお、本発明の交互共重合体は、ベンズアルデヒド類に対応する単位とビニルエーテル化合物に対応する単位とが50：50である完全な交互共重合体であってもよく、多少の不規則部分を有する交互共重合体であってもよい。後者の場合、共重合体におけるベンズアルデヒド類に対応する単位の含有率（導入率）が、ベンズアルデヒド類に対応する単位とビニルエーテル化合物に対応する単位の合計に対して、例えば40～60モル%、好ましくは44～56モル%である。

30

【0016】

交互共重合体の数平均分子量は、例えば1000～300000、好ましくは5000～100000程度である。また、分子量分布（ M_w/M_n ； M_w は重量平均分子量、 M_n は数平均分子量を示す）は、例えば1.0～3.0、好ましくは1.0～2.0、さらに好ましくは1.0～1.3である。

【0017】

上記本発明の交互共重合体は、添加塩基と、ルイス酸を含む開始剤との存在下、前記式（2）で表されるベンズアルデヒド類と、前記式（3）で表されるビニルエーテルとを共重合させることにより製造できる。各式中の符号の意義は前記と同じである。

40

【0018】

式（2）で表されるベンズアルデヒド類の代表的な例として、例えば、ベンズアルデヒド、2-メチルベンズアルデヒド、3-メチルベンズアルデヒド、4-メチルベンズアルデヒド、2-エチルベンズアルデヒド、3-エチルベンズアルデヒド、4-エチルベンズアルデヒド、2-イソプロピルベンズアルデヒド、3-イソプロピルベンズアルデヒド、4-イソプロピルベンズアルデヒド、2-t-ブチルベンズアルデヒド、3-t-ブチルベンズアルデヒド、4-t-ブチルベンズアルデヒド、2,3-ジメチルベンズアルデヒド、2,4-ジメチルベンズアルデヒド、2,5-ジメチルベンズアルデヒド、2,6-ジメチルベンズアルデヒドなどが挙げられる。

50

【 0 0 1 9 】

式(3)で表されるビニルエーテルの代表的な例として、例えば、2-クロロエチルビニルエーテル、2-ブromoエチルビニルエーテル、3-クロロプロピルビニルエーテル、3-ブromoプロピルビニルエーテル、2-シアノエチルビニルエーテル、(2-メトキシカルボニルエチル)ビニルエーテル、(2-エトキシカルボニルエチル)ビニルエーテル、(2-フェノキシカルボニルエチル)ビニルエーテル、(2-ベンジルオキシカルボニルエチル)ビニルエーテル、(3-オキソブチル)ビニルエーテルなどが挙げられる。

【 0 0 2 0 】

式(2)で表されるベンズアルデヒド類と式(3)で表されるビニルエーテルとの使用割合は、例えば、前者/後者(モル比) = 40/60 ~ 60/40、好ましくは45/55 ~ 55/45、さらに好ましくは48/52 ~ 52/48である。

10

【 0 0 2 1 】

添加塩基としては、ルイス塩基として作用する化合物を使用できる。添加塩基としては、弱いルイス塩基、例えば、エステル、エーテルなどが好ましい。エステルの代表的な例として、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸フェニル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、クロロギ酸メチル、クロロギ酸エチル、クロロ酢酸メチル、クロロ酢酸エチル、ジクロロ酢酸エチル、トリクロロ酢酸エチル、トリフルオロ酢酸エチルなどが挙げられる。これらの中でも、脂肪族カルボン酸エステル、ハロゲン化脂肪族カルボン酸エステルが好ましい。

20

【 0 0 2 2 】

前記エーテルとしては、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル等の鎖状エーテル；テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等の環状エーテルなどが挙げられる。これらの中でも、環状エーテルが好ましい。

【 0 0 2 3 】

添加塩基の使用量は、反応原料として用いるアルデヒド類、ビニルエーテル化合物の種類によっても異なるが、通常、式(2)で表されるベンズアルデヒド類1モルに対して、例えば0.001 ~ 100モル、好ましくは0.1 ~ 25モル、さらに好ましくは1 ~ 5モルである。

30

【 0 0 2 4 】

前記ルイス酸を含む開始剤におけるルイス酸としては、例えば、周期表4族元素(チタン、ジルコニウム、ハフニウム等)、8族元素(鉄等)、12族元素(亜鉛等)、13族元素(アルミニウム、ガリウム、インジウム等)、14族元素(ケイ素、ゲルマニウム、スズ等)、15族元素(ビスマス等)のハロゲン化物、硫酸塩などが好ましい。これらの中でも、鉄、スズ又はガリウムのハロゲン化物(特に、塩化物)が好ましい。

【 0 0 2 5 】

ルイス酸の代表的な例として、 FeCl_3 、 SnCl_4 、 GaCl_3 などが挙げられる。

【 0 0 2 6 】

開始剤としては、ルイス酸とプロトン酸ないしカチオン源との組合せからなる開始剤系を用いるのが好ましい。前記プロトン酸としては、例えば、塩化水素等の鉱酸；酢酸、トリフルオロ酢酸等のカルボン酸；メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸等のスルホン酸などが挙げられる。これらの中でも、環状三量体の副生抑制効果、生長種の安定化効果等の点で、エタンスルホン酸等のスルホン酸が好ましい。前記カチオン源としては、ハロゲン化トリメチルシリルが挙げられる。特に、トリメチルシリルアイオダイドが好ましい。また、前記カチオン源としては、例えば、式(3)で表されるビニルエーテルの2重結合にハロゲン化水素が付加した化合物が挙げられる。特に、塩化水素が付加した化合物が好ましい。

40

【 0 0 2 7 】

50

ルイス酸の使用量は、式(2)で表されるベンズアルデヒド類1モルに対して、例えば0.0001~0.1モル、好ましくは0.0005~0.05モル、さらに好ましくは0.001~0.02モルである。

【0028】

開始剤としてルイス酸とプロトン酸との組み合わせからなる開始剤系を用いる場合、プロトン酸の使用量は、式(2)で表されるベンズアルデヒド類1モルに対して、例えば0.0001~0.1モル、好ましくは0.0005~0.05モル、さらに好ましくは0.001~0.02モルである。

【0029】

本発明の方法では、生長種が安定化され、長寿命生長種が生成し、重合がリビング的に進行しやすくなる。このため、環状三量体等の副生成物の生成が抑制され、分子量分布の狭い交互共重合体が高収率で得られる。上記添加塩基とルイス酸との相互作用を添加塩基とルイス酸の組合せや重合条件により微調整することでリビング重合の速度を増大させることができる。

【0030】

反応は溶媒の存在下又は非存在下で行われる。溶媒としては、反応に不活性な溶媒であればよく、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素基；これらの混合溶媒などが挙げられる。

【0031】

本発明の方法では、必要に応じて（例えば、反応性の比較的高い反応原料を用いる場合等）、反応系にプロトントラップ剤を存在させてもよい。プロトントラップ剤を存在させることにより、移動反応に起因する副生物の生成を抑制できる。プロトントラップ剤としては、例えば、2,6-ジ-*t*-ブチルピリジン(DTBP)などが挙げられる。プロトントラップ剤の使用量は、式(2)で表されるベンズアルデヒド類1モルに対して、例えば0.0001~0.1モル、好ましくは0.0005~0.05モル、さらに好ましくは0.001~0.02モルである。

【0032】

反応温度は、反応原料として用いるベンズアルデヒド類、ビニルエーテル化合物の種類により、例えば-100~50（好ましくは-100~20）の範囲から適宜選択できる。反応時間は、例えば0.5時間~5日、好ましくは1時間~4日、さらに好ましくは10時間~3日である。

【0033】

反応後、例えば、アンモニア性メタノール溶液等でクエンチし、抽出、沈殿、再沈殿等の慣用の分離精製手段を用いることにより交互共重合体を単離することができる。

【実施例】

【0034】

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、生成ポリマーの数平均分子量(M_n)、重量平均分子量(M_w)、分子量分布(M_w/M_n)は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により求めた(ポリスチレン換算)。測定は、クロロホルム溶媒を使用し40で行い、3つのポリスチレンゲルカラム(M_n=292-1.09×10⁶)を用いた。

【0035】

実施例1 [CEVE(2-クロロエチルビニルエーテル)-BzA(ベンズアルデヒド)の共重合]

反応容器にトルエン2.96mL、1,4-ジオキサン0.43mL、2-クロロエチルビニルエーテル(CEVE)0.3mL、ベンズアルデヒド(BzA)0.31mLを順次加えた。その後、エタンスルホン酸の200mM溶液[DCM(ジクロロメタン)]をトルエンで希釈した40mM溶液0.5mL及び塩化ガリウムの40mM溶液0.5m

10

20

30

40

50

Lを - 78 にて加え48時間反応させた。アンモニア性メタノール溶液を用いてクエンチを行い、抽出などの後処理操作を行い、0.5686gの固体を得た(収率89%)。¹H-NMR分析(CDC1₃溶媒)の結果、BzAは47%含有されており、CEVEとBzAの交互共重合体であることが確認できた(図1参照)。なお、得られたコポリマーの数平均分子量(M_n)は17300、分子量分布(M_w/M_n)は1.12であった。

得られたコポリマーの0.75重量%アセトン溶液を、塩酸(0.50M)で処理したところ(30、30分)、単一の低分子量化合物が得られた(GPCで確認)。

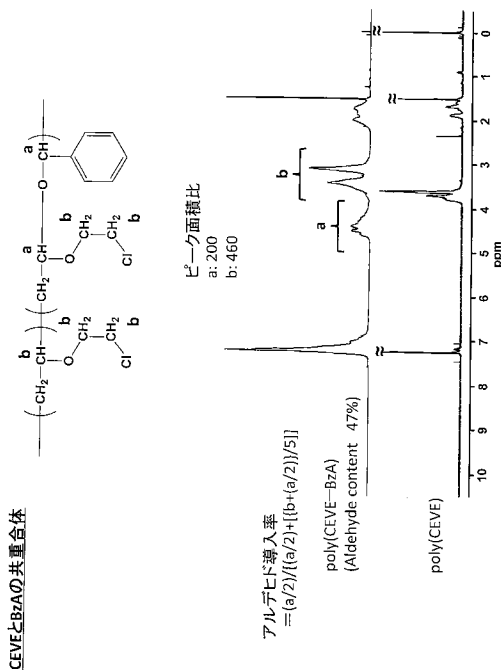
【0036】

比較例1 [IBVE(イソブチルビニルエーテル) - BzA(ベンズアルデヒド)の共重合]

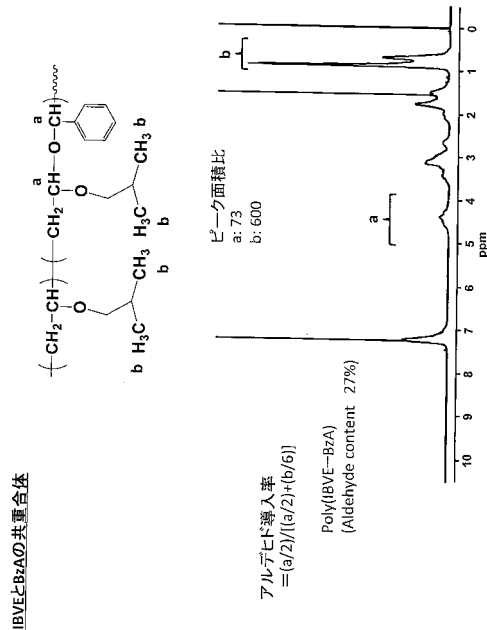
トルエンを2.86mL、2-クロロエチルビニルエーテル(CEVE)の代わりにイソブチルビニルエーテル(IBVE)0.4mLを用いたこと以外は実施例1と同様の操作を行った。その結果、0.4514gの固体を得た(収率72%)。¹H-NMR分析(CDC1₃溶媒)の結果、BzAは27%含有されており、共重合体であるものの、IBVEとBzAの交互共重合体ではないことが確認できた(図2参照)。なお、得られたポリマーの数平均分子量(M_n)は14400、分子量分布(M_w/M_n)は1.12であった。

10

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭53-117096(JP,A)

特開昭53-133429(JP,A)

特開昭48-089003(JP,A)

特開昭60-010250(JP,A)

Y. Ishido, R. Aburaki, S. Mnaoka, S. Aoshima, Controlled cationic copolymerization of benzaldehydes with vinyl ethers using sulfonic acid/GaCl₃ initiating system, Polymer preprints, American Chemical Society, 2009年, Vol. 50, No. 2, p.446

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 8/00-16/06

C08G 65/00-65/48

C A p l u s (S T N)

R E G I S T R Y (S T N)