

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-534773

(P2005-534773A)

(43) 公表日 平成17年11月17日(2005.11.17)

(51) Int.Cl.⁷

C08F 8/00

F 1

C08F 8/00

テーマコード(参考)

4 J 1 O O

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 46 頁)

(21) 出願番号	特願2004-526021 (P2004-526021)	(71) 出願人	599056437 スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー
(86) (22) 出願日	平成15年7月3日 (2003.7.3)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(85) 翻訳文提出日	平成17年2月1日 (2005.2.1)	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敏
(86) 國際出願番号	PCT/US2003/021051	(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(87) 國際公開番号	W02004/013189	(74) 代理人	100111903 弁理士 永坂 友康
(87) 國際公開日	平成16年2月12日 (2004.2.12)		
(31) 優先権主張番号	10/211,415		
(32) 優先日	平成14年8月2日 (2002.8.2)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリマー材料の変性方法および得られる組成物

(57) 【要約】

高剪断環境および揮発分除去能力を有する混合装置中で熱誘発反応を実施することによるポリマーの変性方法が開示される。得られる材料もまた開示される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高剪断環境および揮発分除去能力を有する混合装置を提供する工程と、熱誘発反応によって変性することができる少なくとも1つのポリマーを含む組成物を前記装置に導入する工程と、

約100～約180の温度で高剪断環境に前記組成物を暴露する工程とを含むポリマーの変性方法であって、それによって熱誘発反応が起こり、そして揮発性副生物が除去される方法。

【請求項 2】

前記組成物が前記装置中へ導入される時に90重量%以下の固形分を含む、請求項1に記載の方法。 10

【請求項 3】

前記組成物が温度感受性である少なくとも1つのポリマーを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

前記熱誘発反応が少なくとも1つの保護基を除去して官能基を露出する、請求項1に記載の方法。

【請求項 5】

前記露出された官能基がグラフト反応を受けることができる、請求項4に記載の方法。

【請求項 6】

前記熱誘発反応が酸および酸無水物官能性の一方または両方を生じるためのメタクリル酸およびアクリル酸エステルからのイソブチレンおよび水の脱離を含む、請求項4に記載の方法。 20

【請求項 7】

前記ポリマーがフッ素化コモノマーを含む、請求項6に記載の方法。

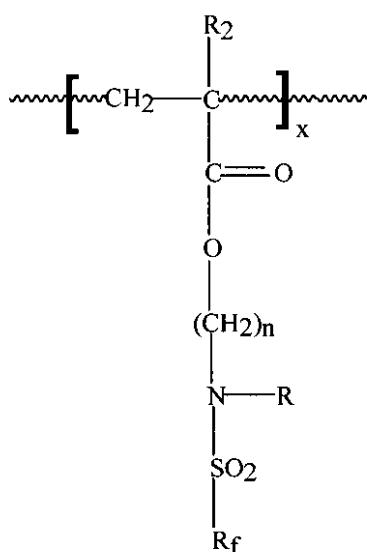
【請求項 8】

前記フッ素化コモノマーが式

【化1】

20

30



40

(式中、

【化2】

~~~~~

は重合性またはポリマー鎖中の結合を表し、R<sub>f</sub>は-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>、-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>、または-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>であり、RおよびR<sub>2</sub>はそれぞれ独立して水素または1～20個の炭素原子のアルキルであり、nは2～11の整数であり、かつ、xは少なくとも1の整数である)を有する少なくとも1つの量体単位を含む、請求項7に記載の方法。 10

## 【請求項9】

前記反応が触媒される、請求項6に記載の方法。

## 【請求項10】

前記反応が酸触媒される、請求項6に記載の方法。

## 【請求項11】

前記熱誘発反応がヒドロキシル末端基または側基官能性ポリマーを生じるためのトリアルキルシロキシ末端基または側基含有ポリマーからのトリアルキルシランの脱離を含む、請求項4に記載の方法。 20

## 【請求項12】

前記熱誘発反応がアミノ末端基または側基官能性ポリマーを生じるためのポリマー末端基または側基からのトリアルキルシランの脱離を含む、請求項4に記載の方法。 20

## 【請求項13】

前記熱誘発反応がヒドロキシル-またはカルボン酸官能化ポリマーを生み出すための脱エステル化反応を含む、請求項4に記載の方法。

## 【請求項14】

前記反応が塩基触媒される、請求項13に記載の方法。

## 【請求項15】

前記熱誘発反応がイソシアネート官能性を形成するためのアシルアジドからのN<sub>2</sub>の脱離およびそれに続く転位を含む、請求項4に記載の方法。 30

## 【請求項16】

前記官能基がエチレン系またはアセチレン系不飽和である、請求項4に記載の方法。

## 【請求項17】

前記熱誘発反応がポリアセチレン含有ポリマーを生じるためのポリ(ビニルフェニルスルホキシド)からのベンゼンスルフェン酸の脱離を含む、請求項16に記載の方法。 30

## 【請求項18】

前記熱誘発反応がチオール末端基または側基官能性ポリマーを生じるためのトリアルキルシラチアン末端基または側基含有ポリマーからのトリアルキルシランの脱離を含む、請求項4に記載の方法。

## 【請求項19】

前記熱誘発反応が、エチニル含有側基または末端官能化ポリマーを生じる、2-、3-および4-[トリメチルシリル]-エチニル]スチレンなどのトリアルキルシリル置換エチニルモノマーからのトリアルキルシランの脱離を含む、請求項4に記載の方法。 40

## 【請求項20】

官能基でのインサイチュ化学反応をさらに含む、請求項4に記載の方法。

## 【請求項21】

前記化学反応がグラフトポリマーを形成することを含む、請求項20に記載の方法。

## 【請求項22】

前記混合装置が高粘度揮発分除去器である、請求項1に記載の方法。

## 【請求項23】

前記混合装置が揮発分除去混練機である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 24】

少なくとも 1 つのジエンプロックと少なくとも 1 つの(メタ)アクリル酸無水物プロックとを含む制御構造材料を含む物質。

【請求項 25】

少なくとも 1 つのスチレン系プロックをさらに含む、請求項 24 に記載の物質。

【請求項 26】

水素化ポリ(ジエン-(メタ)アクリル酸無水物)制御構造材料を含む、請求項 24 に記載の物質。

【請求項 27】

前記ジエンがイソブレン、ブタジエン、およびシクロヘキサジエンよりなる群から選択される、請求項 26 に記載の物質。

【請求項 28】

少なくとも 1 つのスチレン系プロックと N-メチルパーカルオロブタンスルホンアミドを含有する少なくとも 1 つのプロックとを含む制御構造材料を含む物質。

【請求項 29】

ポリ(スチレン系-(メタ)アクリル酸無水物-2(N-メチルパーカルオロブタンスルホンアミド)制御構造材料を含む、請求項 28 に記載の物質。

【請求項 30】

ポリ(スチレン-(メタ)アクリル酸無水物-2-(N-メチルパーカルオロブタンスルホンアミド)制御構造材料を含む、請求項 29 に記載の物質。

【請求項 31】

ポリ(スチレン系-(メタ)アクリル酸-2-(N-メチルパーカルオロブタンスルホンアミド)制御構造材料を含む、請求項 28 に記載の物質。

【請求項 32】

ポリ(スチレン-(メタ)アクリル酸-2-(N-メチルパーカルオロブタンスルホンアミド)制御構造材料を含む、請求項 31 に記載の物質。

【請求項 33】

少なくとも 1 つのジエンプロックと N-メチルパーカルオロブタンスルホンアミドを含有する少なくとも 1 つのプロックとを含む制御構造材料を含む物質。

【請求項 34】

ポリ(ジエン-(メタ)アクリル酸無水物-2-(N-メチルパーカルオロブタンスルホンアミド)制御構造材料を含む、請求項 33 に記載の物質。

【請求項 35】

ポリ(ジエン-(メタ)アクリル酸-2-(N-メチルパーカルオロブタンスルホンアミド)制御構造材料を含む、請求項 33 に記載の物質。

【請求項 36】

少なくとも 1 つのジエンプロックと少なくとも 1 つの(メタ)アクリル酸-コ-(メタ)アクリル酸無水物プロックとを含む制御構造材料を含む物質。

【請求項 37】

少なくとも 1 つのスチレン系プロックをさらに含む、請求項 36 に記載の物質。

【請求項 38】

式

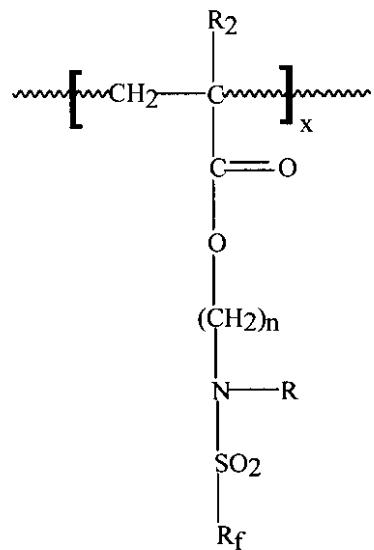
10

20

30

40

## 【化3】



20

(式中、

## 【化4】

~~~~~

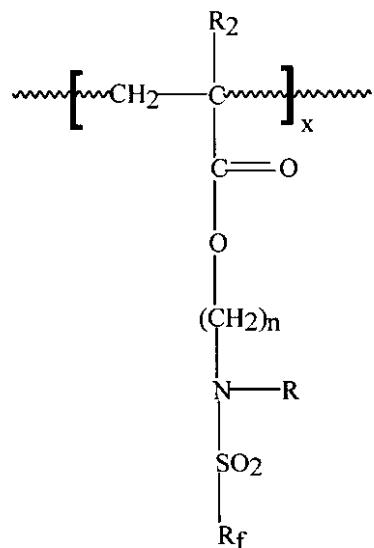
は重合性またはポリマー鎖中の結合を表し、 R_f は $-C_6F_{13}$ 、 $-C_4F_9$ 、または $-C_3F_7$ であり、 R および R_2 はそれぞれ独立して水素または 1 ~ 20 個の炭素原子のアルキルであり、 n は 2 ~ 11 の整数であり、かつ、 x は少なくとも 1 の整数である) を有する少なくとも 1 つの量体単位を含有する少なくとも 1 つのパーフルオロアルキル(メタ)アクリレートブロックをさらに含む、請求項 3 6 に記載の物質。

30

【請求項 3 9】

少なくとも 1 つのスチレン系ブロックと、少なくとも 1 つの(メタ)アクリル酸 - コ - (メタ)アクリル酸無水物ブロックと、式

【化5】



10

20

(式中、

【化6】

 $\sim\sim\sim\sim\sim\sim$

30

は重合性またはポリマー鎖中の結合を表し、R_fは-C₆F₁₃、-C₄F₉、または-C₃F₇であり、RおよびR₂はそれぞれ独立して水素または1～20個の炭素原子のアルキルであり、nは2～11の整数であり、かつ、xは少なくとも1の整数である)を有する少なくとも1つの量体単位を含有する少なくとも1つのパーフルオロアルキル(メタ)アクリレートブロックとを含む物質。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はポリマー材料の変性方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリマーの変性は、かなりの商業的適用可能性を持った材料を生み出すことができ、分散剤、ブレンド相溶化剤、界面活性剤、表面改質剤、コロイド安定剤、汚れ除去剤、カプセル化剤、結合剤、粘度調整剤、および(幾つかの場合には)アイオノマー前駆体としての利用を見いだす。この分野内の重要な合成ターゲットは、それらの高い極性および水混和性のために、カルボン酸、ヒドロキシル、アミンまたはチオール・セグメントを含有するポリマーである。

【0003】

さらに、ヒドロキシルまたは(より重要なことには)酸/酸無水物官能基を含有する変性された材料は、モノマーまたはオリゴマーのアミンおよびアルコールと相互作用してグラフトされたブロック共重合体をもたらす酸無水物の能力のために、反応性グラフトまたはブレンディング用途向けに興味がある。反応性ブレンド相溶化はまた、これらの官能性

40

50

ブロック共重合体の利用によっても達成することができる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

変性によってポリマーを合成するための効率的なおよび制御された方法を求める継続的
要求が存在する。変性には、ポリマー分子の転位および反応性官能基を露出するためのポ
リマーの保護セグメントの脱保護が含まれる。場合により、部分は次に官能基上へグラフ
トされてもよい。容易にスケールアップできる費用効果的な方法でポリマーを効率的にお
よびきれいに変性する能力が必要とされる。本発明はこれらのニーズに取り組むものである。
10

【課題を解決するための手段】

【0005】

簡潔に言えば、本発明の一態様は、高剪断環境および揮発分除去能力を有する混合装置
を提供する工程と、熱誘発反応によって変性することができる少なくとも1つのポリマー
を含有する組成物を前記装置に導入する工程と、約100～約180の温度で高剪断
環境に組成物を暴露し、それによって熱誘発反応が起こり、揮発性副生物が除去される工
程とを含むポリマーの変性方法を提供する。

【0006】

組成物は装置に導入される時に90重量%以下の固形分を含んでもよい。組成物は温度
感受性である少なくとも1つのポリマーを含んでもよい。
20

【0007】

熱誘発反応は、少なくとも1つの保護基を除去してグラフト反応を受けることができる
官能基を露出させることができる。官能基はエチレン系またはアセチレン系不飽和であつ
てもよい。その後、該官能基でインサイチュ(in situ)化学反応が起こってもよ
い。例えば、グラフトポリマーが形成されてもよい。

【0008】

実質的にいかなる熱誘発反応が本発明で実施されてもよい。熱誘発反応は、酸および酸
無水物官能性の一方または両方を生じるためのメタクリル酸およびアクリル酸エステルか
らのイソブチレンおよび水の脱離を含んでもよく、触媒されても、例えば酸触媒されても
よい。熱誘発反応は、ヒドロキシル末端基または側基機能性ポリマーを生じるためのトリ
アルキルシリコキシ末端基または側基含有ポリマーからのトリアルキルシランの脱離を含ん
でもよい。熱誘発反応は、アミノ末端基または側基機能性ポリマーを生じるためのトリアル
キルシラザン末端基または側基含有ポリマーからのトリアルキルシランの脱離を含んでも
よい。熱誘発反応は、ヒドロキシル-またはカルボン酸官能化ポリマーを生み出すため
の脱エステル化反応を含んでもよく、塩基触媒されてもよい。熱誘発反応は、イソシアネ
ート官能性を形成するためのアシルアジドからのN₂脱離およびそれに続く転位を含んでも
よい。熱誘発反応は、ポリアセチレン含有ポリマーを生じるためのポリ(ビニルフェニ
ルスルホキシド)からのベンゼンスルフェン酸の脱離を含んでもよい。熱誘発反応は、チ
オール末端基または側基機能性ポリマーを生じるためのトリアルキルシラチアン末端基ま
たは側基含有ポリマーからのトリアルキルシランの脱離を含んでもよい。熱誘発反応は、
エチニル含有側基または末端機能化ポリマーを生じる、2-、3-および4-[トリメ
チルシリル]-エチニル]スチレンのようなトリアルキルシリル置換エチニルモノマーか
らのトリアルキルシランの脱離を含んでもよい。
30

【0009】

本方法を実施するために使用される混合装置は、高粘度揮発分除去器または揮発分除去
混練機を含んでもよい。

【0010】

本発明の別の態様は、少なくとも1つのジエンブロックと少なくとも1つの(メタ)ア
クリル酸無水物ブロックと、場合により、少なくとも1つのスチレン系ブロックとを含む
制御構造材料を含む物質(composition of matter)である。この
40

物質は、水素化ポリ(ジエン-(メタ)アクリル酸無水物)制御構造材料を含んでもよい。ジエンは、イソプレン、ブタジエン、およびシクロヘキサジエンよりなる群から選択されてもよい。

【0011】

本発明の別の態様は、少なくとも1つのスチレン系ブロックとN-メチルパーカルオロブタンスルホンアミドを含有する少なくとも1つのブロックとを含む制御構造材料を含む物質である。この物質はポリ(スチレン系-(メタ)アクリル酸無水物-2-(N-メチルパーカルオロブタンスルホンアミド)制御構造材料を含んでもよい。この物質はポリ(スチレン系-(メタ)アクリル酸-2-(N-メチルパーカルオロブタンスルホンアミド)制御構造材料を含んでもよい。

10

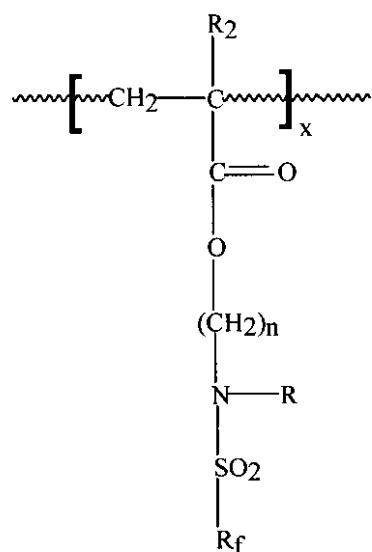
【0012】

本発明の別の態様は、少なくとも1つのジエンブロックとN-メチルパーカルオロブタンスルホンアミドを含有する少なくとも1つのブロックとを含む制御構造材料を含む物質である。この物質は(メタ)アクリル酸無水物ブロックおよび/または(メタ)アクリル酸ブロックをさらに含んでもよい。

【0013】

本発明の別の態様は、少なくとも1つのジエンブロックと少なくとも1つの(メタ)アクリル酸-コ-(メタ)アクリル酸無水物ブロックとを含む制御構造材料を含む物質である。この物質は、場合により、少なくとも1つのスチレン系ブロックおよび/または式

20



30

(式中、

40

【化2】

~~~~~

は重合性またはポリマー鎖中の結合を表し、R<sub>f</sub>は-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>、-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>、または-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>であり、RおよびR<sub>2</sub>はそれぞれ独立して水素または1~20個の炭素原子のアルキルであり、nは2~11の整数であり、かつ、xは少なくとも1の整数である)を有する少な

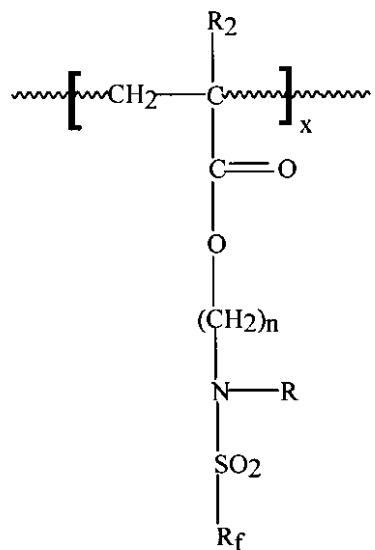
50

くとも 1 つの量体単位を含有する少なくとも 1 つのパーフルオロアルキル(メタ)アクリレートブロックをさらに含んでもよい。

【0014】

本発明の別の態様は、少なくとも 1 つのスチレン系ブロックと、少なくとも 1 つの(メタ)アクリル酸 - コ - (メタ)アクリル酸無水物ブロックと、式

【化 3】



10

20

30

(式中、

【化 4】

は重合性またはポリマー鎖中の結合を表し、R<sub>f</sub>は-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>、-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>、または-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>であり、RおよびR<sub>2</sub>はそれぞれ独立して水素または1~20個の炭素原子のアルキルであり、nは2~11の整数であり、かつ、xは少なくとも1の整数である)を有する少なくとも1つの量体単位を含有する少なくとも1つのパーフルオロアルキル(メタ)アクリレートブロックとを含む物質である。

【0015】

本明細書で用いるところでは、

「ブロック共重合体」は、少なくとも2つの組成的に別個のセグメントを有するポリマー、例えば、2ブロック共重合体、3ブロック共重合体、ランダムブロック共重合体、および星型分岐ブロック共重合体を意味する。

【0016】

「連続の」は、ポリマー生成物が同じ反応器を出ると同時に(そして、一般に同じ速度で)反応体が反応器に入ることを意味する。

【0017】

「揮発分除去混練機」は、混合または混練作用を提供し、揮発性副生物を除去するのに十分な真空下での運転が可能である装置を意味する。

【0018】

40

50

「2ブロック共重合体」または「3ブロック共重合体」は、隣接モノマー単位が（遷移点を除き）同じアイデンティティのものであるポリマーを意味し、例えば、-A Bは、組成的に異なるAブロックとBブロックとよりなる2ブロック共重合体であり、A B Aは、Aブロックは組成的に同じであるがBブロックとは異なる3ブロック共重合体であり、A B Cは、それぞれ組成的に異なるA、B、およびCブロックよりなる3ブロック共重合体である。

## 【0019】

「末端官能化」は、1つのまたは両方の鎖末端が单一官能基で停止されたポリマー鎖を意味する。

## 【0020】

10

「官能基」は、反応を受けることができる結合した部分を意味する。

## 【0021】

「高剪断環境」は、物理混合エレメントが高い溶融粘度を有するブレンド材料に剪断应力および強い混合を与える混合状態を意味する。

## 【0022】

「高粘度揮発分除去器」は、高剪断混合環境と材料または材料の混合物から揮発性副生物を除去するのに十分な真空とを提供する装置を意味する。

## 【0023】

20

「水素化」は、完全にまたは部分的に水素化された、すなわち、水素が不飽和分子のすべてのまたは幾らかの二重結合に添加されたことを意味する。

## 【0024】

「インサイチュグラフト化」は、同じプロセス実行の間に官能化された材料でグラフト反応が実施される、すなわち、材料が官能化とグラフト反応との間に反応器から取り出されないことを意味する。

## 【0025】

30

「リビングアニオン重合」は、一般に、連鎖停止または連鎖移動なしにアニオン機構によって進行する連鎖重合を意味する。（本話題のより完全な議論については、エッチ・エル・シー（H. L. Hsieh）、アール・ピー・クイーク（R. P. Quirk）著、アニオン重合原理および応用（Anionic Polymerization Principles and Applications）、ニューヨーク州ニューヨーク（NY, NY）、マーセル・デッカー（Marcel Dekker）社、1996年、72-127ページを参照されたい。）

## 【0026】

「リビング末端」は、さらなる重合反応を受けることができる安定なラジカル、カチオン、またはアニオンを意味する。

## 【0027】

「変性する」は、反応を行って物理および／または化学反応によって材料または材料の混合物の化学的性質を変えることを意味する。

## 【0028】

40

「プラグ」は、反応混合物の三次元スライスを意味する。

## 【0029】

「プラグ流反応器（PFR）」は、軸混合なしに理想的に動作する（チャールス・ジー・ヒル（Charles G. Hill）著、化学工学速度論および反応器デザイン入門（An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design）、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ（J. Wiley and Sons）社、1977年、251ページを参照されたい）または材料が軸方向に移動するにつれてそれらが消費されるような濃度の何の放射変化も示さない（エッチ・スコット・フォッグラー（H. Scott Fogler）著、化学反応工学の要素（Elements of Chemical Reaction Engineering）、プレンティス・ホール（Prentice Hall）

50

1) 社、1999年を参照されたい) 反応器を意味する。

【0030】

「保護された官能基」は、ある特定部位での反応を防ぐ「保護」基の除去後に反応性である官能性単位を意味し、「温度感受性ポリマー」は、反応温度が上がるにつれて、分解または増加した多分散性指数のような、有意の副反応を受けやすいポリマーを意味する。

【0031】

「ランダムブロック共重合体」は、少なくとも1つのブロックが少なくとも2つのタイプのモノマー単位のランダム配置を含む、少なくとも2つの別個のブロックを有する共重合体を意味する。

【0032】

「星型分岐ブロックポリマー」または「超分岐ブロック共重合体」は、単枝または接触点によって各鎖の一端で一緒に連結された幾つかの線状ブロック鎖よりなり、また放射ブロック共重合体としても知られるポリマーを意味する(エッチ・エル・シー・アール・ピー・クイーク著、アニオン重合原理および応用、ニューヨーク州ニューヨーク、マーセル・デッカー社、1996年、333-368ページを参照されたい)。

【0033】

「スチレン系」は、任意のタイプの置換基を有してよいスチレン分子を意味する。

【0034】

「温度感受性モノマー」は、反応温度が上昇するにつれて、同じ、または異なるポリマー鎖上のカルボニル基のような反応性部位と分解、架橋、および鎖切断のような有意な副反応を起こしやすいモノマーを意味する。および、

【0035】

「熱誘発反応」は、熱によって誘発されるまたは推進される反応を意味する。

【0036】

本発明の少なくとも1つの実施形態の利点は、機能化が溶媒なしで、適切な混合能力を欠くベンチ・スケール回分法におけるよりも穏和な条件下に(すなわち、より低い温度およびより短い時間で)行われることである。これは、有意の経済的および環境上の利点を提供することができる。

【0037】

本発明の少なくとも1つの実施形態の利点は、溶液法で実施される同じ反応と比較して、揮発性副生物を生み出す熱誘発反応についてより速い反応時間(8時間に比べて0.5~1時間)が達成され得ることである。これは、揮発性副生物を取り除くことによって反応を推進する能力のためである。本発明の少なくとも1つの実施形態の利点は、酸無水物形成のために、高粘度混合能力を欠く押出またはベンチスケール回分法のような典型的な熱方法(200~250で運転される)におけるよりも低い反応温度(120~150)が用いられ得ることである。

【0038】

本発明の少なくとも1つの実施形態の利点は、脱保護された基を含む長鎖および機能化材料の長鎖を有するポリマーを生み出すおよび処理する能力である。溶液変性法では、長い極性基または官能基セグメントは、しばしば溶媒への低下した溶解性を示し、水素結合考慮事項による増加した粘度を示す。かかる問題は、本発明の少なくとも1つの実施形態では変性が溶媒なしの環境で行われるので回避される。

【0039】

本発明の少なくとも1つの実施形態の利点は、本方法の連続性および他の連続法と組み合わせて本方法を使用できることが材料の非常に費用効果的な製造方法をもたらすことである。

【0040】

本発明の少なくとも1つの実施形態の利点は、本方法が大量の製品を生産するために容

10

20

30

40

50

易にスケールアップできることである。

【0041】

本発明の少なくとも1つの実施形態の利点は、本方法が有意なポリマー分解を引き起こさないことである。

【0042】

本発明の少なくとも1つの実施形態の利点は、熱暴露の程度を変えることによって、例えば、滞留時間を持つことによって変性の程度を調節できることである。例えば、酸対酸無水物部分の比は(メタ)アクリル酸エステルの熱変性で調節することができる。

【0043】

本発明の少なくとも1つの実施形態の利点は、容易な一工程でエステル交換されたまたはグラフトされた材料を製造するための熱変性の間ずっと、モノマーまたはオリゴマーのノポリマーのアミンおよびアルコールが好適な反応性のまたは変性可能なメタクリル酸エステル材料とブレンドされてもよいことである。これは、現行の合成ルートでは直接入手できない新たな、新規な材料の合成を可能にすることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0044】

本発明の一態様は熱誘発反応を用いてポリマー材料を変性する。多くのタイプの熱誘発反応が本発明に好適である。好適な一タイプの反応は、分子の置換基または部分が転位して新たな分子を形成する、すなわち、置換基または部分の結合部位が一原子から同じ分子中の別の原子に移動する転位反応である。別の好適なタイプの反応は、1つまたは複数の置換基が分子から除去される脱離反応である。実施することができる具体的なタイプの反応には、熱分解反応、酸触媒反応、脱保護反応、縮合反応、加水分解反応、イミド化反応、塩基触媒反応、および脱エステル化、例えば、脱アセチル化が含まれるが、それらに限定されない。熱分解反応では、複雑な分子は熱の使用によってより簡単な単位へと分断される。酸触媒反応では、酸が使用されて熱反応を推進または誘発する。脱保護反応では、保護基が除去された反応性官能基を露出する。縮合反応では、2つの分子が反応して新たな分子を形成し、典型的には水である副生物を放出する。加水分解反応では、水が別の分子(例えば、エステル)と反応して1つまたは複数の新たな分子を形成する。イミド化反応では、酸無水物が第一級アミンと反応し中間のアミド酸官能性を経てイミド環と水とを形成する。塩基触媒反応では、塩基が使用されて熱反応を推進または誘発する。脱エステル化反応では、エステルはカルボン酸または酸無水物へと変換される。脱アセチル化反応では、エステルはアセチル基の除去と共にアルコールへ変換される。例えば、ホーカー(Hawker)ら、高分子(Macromolecules)、31(1998)、1024ページを参照されたい。

【0045】

一タイプの反応は後続反応に続かれてよい。例えば、ポリメタクリル酸を形成するためのポリ(メタ)アクリル酸エステルの酸触媒脱エステル化または変性反応は、ポリメタクリル酸無水物を形成するための縮合反応に続かれ、または脱保護反応で露出された官能基は、次に、例えば、部分を脱保護部位にグラフトすることによってさらに反応させられてもよい。

【0046】

いったん開始反応が起これば、加水分解、縮合およびインサイチュグラフト化のようなさらなる反応が行われてもよい。

【0047】

反応器システム

本発明の熱誘発反応は、高剪断環境を提供する、かつ、揮発除去能力を有する混合装置で実施される。高剪断環境によって提供される強烈な混合は、反応する混合物の異なる部分を混合物材料のバルクの表面に絶えず持ってくる。バルク表面で、反応生成物は装置中の真空にされられる。真空は、典型的には望ましくない副生物である、より低い分子量の生成物を反応混合物から除去させる。副生物の除去は、動力学がさらなる反応に有利に

10

20

30

40

50

働くようにさせる。従って、混合物が混合装置中を移動するにつれて、所望の（より高い分子量の）生成物が連続的に生み出されて混合物に留まるが、望ましくない（低分子量の）副生物は混合物から除去される。有利な反応平衡を提供する、本発明で用いられる装置の高剪断および揮発除去特性は、熱誘発反応が別の方で必要とされるであろうよりも低い温度で実施されるのを可能にする。より低温を用い得ることは、例えば、熱分解および架橋に関連する問題のために以前には製造できなかった分子の生産を可能にするという追加の利点を提供する。

#### 【0048】

本発明では、反応は典型的には約100～約180の温度で実施される。本発明によって実施することができる多くの反応は、用いられる装置が有効な混合および伝熱を提供しないので、通常、より高い温度、例えば、200以上を必要とする。バルク材料の内部部分が反応を推進するのに十分に加熱されることを確実にするために、より高い温度が必要とされる。しかしながら、これらより高い温度は、上に説明されたように、ポリマー分解のような、有害な影響を有することができる。

10

#### 【0049】

本発明の装置の高剪断環境および揮発除去特性は別の方法で必要とされるであろうよりも低い温度で反応が実施されるようにすることは言え、本方法のほとんどは周囲よりも上の温度で実施される。ポリマーおよび／または反応混合物が周囲よりも上の温度で処理される場合、反応混合物への熱安定剤の添加が好ましい。ヒンダードフェノールおよびホスファイトをはじめとする様々な熱安定剤が当業界で広く使用されている。どの安定剤が使用されようとも、それは好ましくは反応混合物および生成物に可溶であり、さもなければ、溶媒が供給機構として必要であろう。

20

#### 【0050】

本発明の方法は、回分または連続プロセスを用いて実施することができる。本発明の方法は、表題「制御構造材料の連続製造方法 (Continuous Process for the Production of Controlled Architecture Materials)」を有する、同時係属米国特許出願第09/500155号明細書に記載されているもののような連続システムでの使用に特に有利である。なぜなら、本発明の装置は、出発ポリマー材料が混合装置中へ直接供給されるようにポリマー生産装置と直列にセットアップすることができるからである。

30

#### 【0051】

本発明の混合装置は、非常に粘性のあるポリマー溶融体を取り扱うことができる。例えば、それらは、約500,000cps(500パスカル(Pa)秒)ほどに高い粘度および約1～約90重量%の固体分濃度を有するポリマー溶融体を処理することができる。それらは、これらの高粘度材料を約10～約60分の滞留時間で処理することができる。混合装置はまた揮発分除去能力をも有する。装置は、真空機器を標準装備してもよいし、または真空機器を備え付けてもよい。装置は、高粘度混合条件下で約1～約200トル(約133～約26600Pa)の真空度を維持することができる。

#### 【0052】

混合装置はまた好ましくは温度制御される。装置は、1つまたは複数の温度制御ゾーンを有してもよい。装置が2つ以上の温度制御ゾーンを有する場合、温度勾配は混合装置の端から端まで維持することができる。実施中の反応に依存して、除熱の必要性は反応器全体にわたって変わり得るので、これは、多くの状況で、例えば発熱反応を実施する時に有利であり得る。

40

#### 【0053】

本発明に好適である装置には、高粘度処理装置および真空装備高性能混練機が含まれる。これらの装置は高剪断環境、揮発分除去能力、および、場合により、温度制御ゾーンを提供する。

#### 【0054】

真空機器を標準装備している好適な高粘度処理装置はリスト・ディスコサーム(LDS)

50

T Discotherm) B 处理装置(リスト AG、マサチューセッツ州アクトン (List AG, Action, MA) から入手可能)である。リスト・ディスコサーク B 高粘度処理装置(実施例セクションにより詳細に記載される)は、本発明での使用に理想的に適している。それは、大きな伝熱面および長い滞留時間と組み合わせて強烈な混合および混練を提供し、それによって反応および副生物の除去が非常に容易に行われることを可能にする。伝熱面は、熱効率を上げ、かつ、高い伝熱速度を確実にする混練要素によって絶えず一掃される。リストの内部空洞もまた大きな作業容量(すなわち、反応混合物によって占められる容積)およびフィルレベルを提供し、こうして高い処理量および長い滞留時間を可能にする。また、作業容量は反応器の全容量の約 60%を占めるにすぎず、それは、オフガスおよび蒸気が強烈な混合によってバルク表面に持つてこられた時に、それらの離脱およびフラッシングを可能にするのに十分な空間を提供する。

10

#### 【0055】

真空システムを備え付けた好適な混練機には、MKD0, 6-H60 IKA 混練機(実施例セクションにより詳細に記載される)、バス(Buss)混練機(コペリオン・バス AG、イスラエルプラッテルン(Coperion Buss AG, Prattein, Switzerland)から入手可能)、およびスルゴ・シグマ(Srugos Sigma)混練機(スルゴ・マシーンズ・エンジニアリング、イスラエル国ネチボ(Srugos Machines Engineering, Netivot, Israel)から入手可能)が含まれる。混練機は、混練機上の真空端子に真空ポンプを取り付けるによって真空機器を備え付けている。

20

#### 【0056】

##### プロセス変数

所望の変性されたポリマーの生産は、様々なプロセス変数を制御することによって得ることができる。プロセス変数は、例えば、反応が起こる速度および程度、ならびに生み出される官能基の割合に影響を及ぼすことができる。本方法を行う時に変えることができる変数には、出発原料の濃度または組成、出発原料のタイプ、混合装置中の圧力(すなわち、真空度)、反応器中の温度および/または温度分布、加えられる成分またはグラフト剤のタイプおよび量、混合の程度、滞留時間、ならびに追加成分が高粘度反応器中へ導入される場所および時が含まれる。例えば、脱保護のレベルは、温度を上げることによっておよび/または副生物を効果的に除去するために真空レベルを上げることによって上げることができる。より少ない脱保護、変性または脱離が望まれる場合には、真空レベルを下げることができる、または温度を下げることができる。

30

#### 【0057】

変数は、連続的にまたは段階的に変えられてもよい。高粘度反応器で供給流れ、供給場所、および組成変動を制御する能力は、連続の、経済的な、および拡大縮小可能な方法で様々な組成物を生み出す機会を提供する。

40

#### 【0058】

##### 出発ポリマーシステム

好適な出発ポリマー材料には、様々なトポロジー(線状、分岐、星型、星型分岐、組合せネットワーク)、組成(2-、3-、および多-ブロック共重合体、ランダムブロック共重合体、ランダム共重合体、ホモポリマー、グラフト共重合体、ティバードまたはグラジエントコポリマー、星型分岐ホモ-、ランダム、およびブロック共重合体)、および/または官能性(末端、部位特異的、テレケリック(telechelic)、多機能性、マクロモノマー)のポリマーである制御構造材料(CAM)が含まれる。

#### 【0059】

本発明は、段階成長重合、特に伝統またはリビング/制御フリーラジカル、基移動、カチオンまたはリビングアニオン重合によって合成されたポリマーの変性を可能にする。好適な出発ポリマーには、同時係属特許出願米国特許出願(USSN)第10/211096号明細書に記載されているフッ素化材料が含まれる。伝統またはリビング/制御フリーラジカルおよびリビングアニオン重合が最も工業的に適切である。

50

## 【0060】

出発ポリマー材料は、当該技術で公知の任意の方法によって製造されてもよい。例えば、それらは、同時係属米国特許出願第09/500155号明細書に記載されている方法によって製造されてもよい。

## 【0061】

出発ポリマーシステムは、回分、半回分、連続攪拌タンク反応器(CSTR)、管型反応器、攪拌管型反応器、プラグ流反応器(PFR)、国際公開第0158962A1号パンフレットおよび同時係属米国特許出願第09/824330号明細書に記載されているような温度制御攪拌管型反応器、静的ミキサー、連続ループ反応器、押出機、国際公開第9740929号パンフレットに記載されているようなシュラウド付き押出機、ならびに国際公開第9607522号パンフレットおよび国際公開第9607674号パンフレットに記載されているような袋状反応器中で実施される方法で合成されてもよい。その中で重合が行われてもよい媒体は、バルク、溶液、懸濁液、乳濁液、イオン性液体または超臨界二酸化炭素のような超臨界流体である。10

## 【0062】

出発ポリマーシステムの具体的な製造方法には、原子移動ラジカル重合(ATRP)、可逆付加-切断連鎖移動重合(RAFT)、およびニトロキシルまたはニトロキシド(安定なフリーラジカル(SFR)または永続性ラジカル)媒介重合が含まれる。これらの制御された方法はすべて、成長中のラジカル化学種と様々な休止化学種との間の動的平衡の使用によって動作する(ケイ・マチャジャスゼフスキ( K. Matyjaszewski )編、制御/リビングラジカル重合(Controlled/Living Radical Polymerization)、米国化学協会シンポジウムシリーズ768、2000年を参照されたい)。20

## 【0063】

好適な出発原料には、アニオン重合性モノマー(シーラ著、アニオン重合:原理および実用化(Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications)、第5、および23章(マーセル・デッカー社、ニューヨーク、1996年)を参照されたい)およびフリーラジカル重合性モノマー(オディアン(Odiain)著、重合の原理(Principles of Polymerization)、第3版、第3章(ウィリー・インターサイエンス(Wiley-Interscience)社、ニューヨーク、1991年)を参照されたい)のような、末端不飽和炭素-炭素結合を持ったものが含まれる。30

## 【0064】

本発明の少なくとも1つの態様は、特に温度感受性ポリマーに実用性を提供する。温度感受性ポリマーの例には、長期間にわたった高温で分解するポリマーシステムだけでなくポリ(スチレン)、ポリ(ジエン)、ポリ((メタ)アクリレート)、およびそれらの混合物も挙げられる。

## 【0065】

他の好適なモノマーには、複数の反応部位を有するものが含まれる。例えば、幾つかのモノマーは少なくとも2つのアニオン重合性部位を有してもよい。このタイプのモノマーは分岐ポリマーを生み出すであろう。このタイプのモノマーは好ましくは所与の反応混合物の10モルパーセント未満を占める。なぜなら、より多量は分岐に加えて高程度の架橋をもたらす傾向があるからである。別の好適なモノマーは、少なくとも1つのアニオン重合性部位に加えてアニオン重合性ではない少なくとも1つの官能性を有するものである。40

## 【0066】

ポリオレフィンベースCAMもまた本発明の変性反応に好適な材料である。これらのポリオレフィンCAMは、ポリジエンシステムの水素化によって製造されてもよい。「リビング」アニオン重合によって合成することができる、水素化ポリ(ブタジエン)、ポリイソブレン、ポリ(1,3-ペンタジエン)、およびポリ(1,3-シクロヘキサジエン)が特に有用である。かかるポリジエンの水素化は、その性質がポリマー主鎖の微細構造に50

よって調節される様々なポリオレフィンを生み出す。例えば、ポリ(1,4-ブタジエン)の水素化はポリエチレン様構造体を生み出しが、ポリ(1,2-ブタジエン)の水素化はポリエチルエチレン(すなわち、ポリブチレン)構造体を生み出す。

### 【0067】

ポリオレフィンベースCAMを水素化し、それに続いて変性する能力は、独特な、ポリオレフィン混和性の工業的に有用である分散剤、相溶化剤、タイ層、および表面改質剤を製造するのに用いることができる。

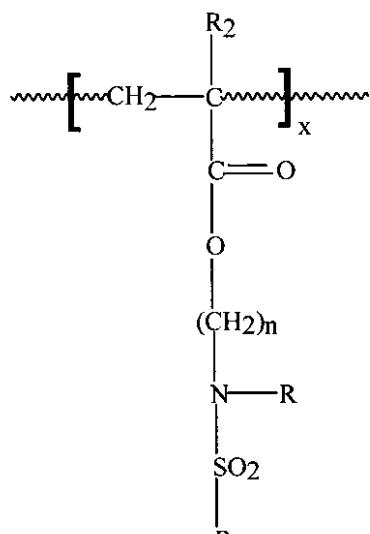
### 【0068】

ポリマーブロックの水素化は、J. Polym. Sci.: Polym. Chem., 30(1992)、397ページにハーン(Hahn)によって記載されているような均一ジイミド還元をはじめとする様々なルートで、およびラッチャップディ(Rachapud)ら、J. Polym. Sci.: Polym. Phys., Ed., 17(1979)、1211ページによって記載されているような不均一Pd触媒還元で行うことができる。ジイミド還元は、140の温度でトリアルキルアミン(例えば、トリプロピルアミン)および溶媒としてのキシレンの存在下にp-トルエンスルホンヒドラジドのような有機還元剤の使用を伴う。

### 【0069】

パーフッ素化(メタ)アクリレートのようなフッ素化材料もまた本発明での使用に好適である。フッ素化モノマー単位は本発明の材料中にコモノマーを含んでもよい。フッ素化材料は、例えば、次の式I

### 【化5】



(式中、  
【化6】

~~~~~

10

20

30

40

50

は重合性またはポリマー鎖中の結合を表し、 R_f は - C_6F_{13} 、 - C_4F_9 、または - C_3F_7 であり、 R および R_2 はそれぞれ独立して水素または 1 ~ 20 個の炭素原子のアルキルであり、 n は 2 ~ 11 の整数であり、かつ、 x は少なくとも 1 の整数である) を有する主鎖量体単位を含んでもよい。式 I 構造の例は、N-メチルパーカロブタンスルホンアミドである。フッ素化材料は、反応性末端基で 1 つまたは両方の末端を末端官能化されてもよい。2 つの反応性末端基がある場合、それらは同じものであっても異なるものであってもよい。アルコール、チオール、および / またはアミンで末端官能化されたフッ素化ジエン、メタクリレートおよびスチレン系ホモおよびブロック共重合体は、重合後技術によって除去することができる保護された官能基を含有する好適なアニオン開始剤の使用によってアニオン合成されてもよい。好適なフッ素化開始剤は当該技術では公知であり、例えば、米国特許第 6,197,891 号明細書、同第 6,160,054 号明細書、同第 6,221,991 号明細書、および同第 6,184,338 号明細書に記載されている。

10

【0070】

フッ素化材料は、先に記載されたのと同じリビングアニオン重合法によって製造されてもよい。幾つかの好適なフッ素化材料のより詳細な説明は、同時係属特許出願第 10/211096 号明細書にある。

20

【0071】

熱誘発反応

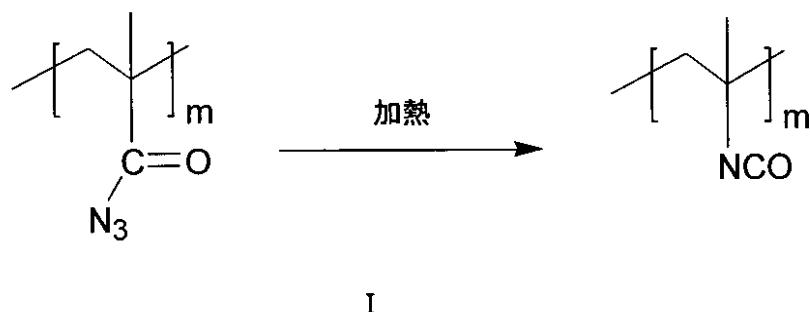
先に述べられたように、様々な熱誘発反応が本発明の方法を用いて出発原料で実施されてもよい。このセクションは、実施することができる反応の非限定例を提供する。

30

【0072】

好適な一反応は、式 I

【化7】



I

に示されるようなイソシアネート基を与えるためのアシリニアジドの転位（すなわち、クルチウス (Curtaius) 転位）である。

40

【0073】

この反応では N₂ が脱離され、窒素原子がポリマー主鎖に結合している炭素原子と置き換わってイソシアネート官能性を形成する。

【0074】

アセチレン含有ポリマーを生み出すために様々な反応が実施されてもよい。これらの反応では、式 II に示されるように、スルホキシドは熱分解されてポリアセチレンおよびスルフェン酸副生物 (RSOH) を与える。例えば、ベンゼンスルフェン酸がポリ(フェニルビニルスルホキシド) 含有共重合体から脱離されて、ポリ(スチレン-アセチレン) ブロック共重合体のようなポリアセチレン含有共重合体を生み出してもよい。ポリアセチレンは、他の材料に非常に不溶性であるので、典型的にはそれを扱う作業をすることは困難である。しかしながら、それをブロック構造体中に含めると、最終構造体を可溶性のま

50

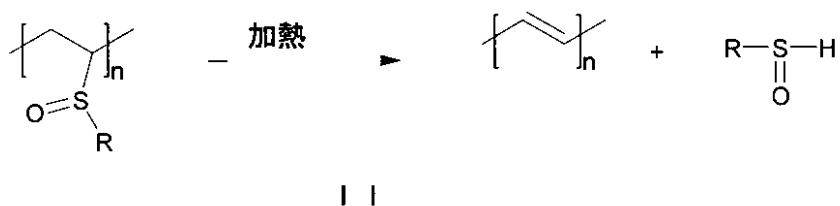
にする。

【0075】

一般構造 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{S OR}$ を有するビニルスルホキシドは重合に好適である。適用できるR基には、第一アルキル、アリール、およびアルキルアリールアミンが含まれ、例えば、アルキル基は、1~10個の炭素原子を有し、シクロアルキル基は、5~12個の炭素原子を有し、アラルキル基は7~22個の炭素原子を有し、またはアリール基は6~12個の炭素原子を有する。

【化8】

10

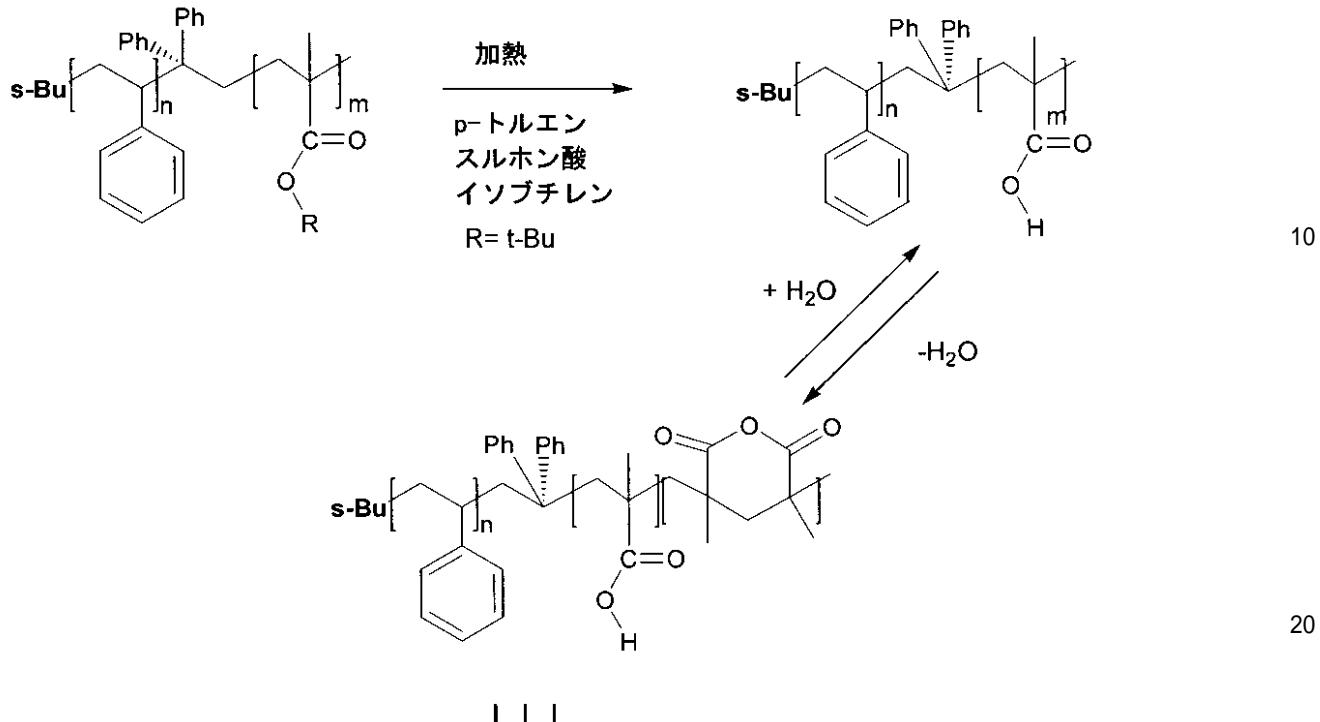


20

【0076】

他の好適な反応では、メタクリル酸およびアクリル酸エステルを含有するポリマー材料は、変性する、例えば、周囲よりも上の温度で触媒量の酸での処理によって、官能化または脱エステル化することができる。周囲よりも上の温度で酸での処理は、エステルのアルキル-酸素開裂を引き起こし、比較的揮発性の脂肪族反応生成物の放出をもたらして（メタ）アクリル酸機能化ポリマーを形成し、（幾つかの場合には）縮合反応による水の放出がそれに続いて式IIに示されるような（メタ）アクリル酸無水物官能化ポリマーを形成する。本方法は、膨大な一連のポリマー試薬に適用されて酸および酸無水物官能性を生み出すことができる。

【化9】



【0077】

適切な(メタ)アクリル酸エステル含有ポリマーには、ホモポリマー、ブロック共重合体、ランダム共重合体、グラフト共重合体、星型分岐および超分岐ポリマーが含まれる。具体例には、メタクリル酸t-ブチル、クロトン酸t-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸t-ペンチル、1,1-ジメチルエチル-プロピルアクリート、1-メチル-1-エチルプロピル-ブチルアクリート、1,1-ジメチルブチル-フェニルアクリート、アクリル酸t-ヘキシル、メタクリル酸t-オクチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸シクロヘキシル、およびメタクリル酸t-ペンチルを含有するポリマーが挙げられるが、それらに限定されない。好ましいシステムには、アクリル酸t-ブチルおよびメタクリル酸t-ブチルが含まれる。

【0078】

反応はまた、メタクリル酸またはアクリル酸ブロック・セグメントを含有するブロック共重合体で実施されてもよい。ポリ(メタクリル酸)(PMAA)、ポリ(アクリル酸)(PAA)、ポリ(メタクリル酸無水物)およびポリ(アクリル酸無水物)ブロック・セグメントを含有するブロック共重合体は、典型的にはポリマー材料中へ導入するのが困難であり、メタクリル酸/アクリル酸またはメタクリル酸/アクリル酸無水物がアニオン重合に関与できないために、特にアニオンルートによって合成されたブロック共重合体システムで導入するのが困難である。本発明は、これらの基が通常のリビング重合技術に応じる保護形にあるので、それらを導入することをより容易にする。これらの保護基は、本発明に記載される手順を用いて容易に除去され、これらの反応性官能基をポリマー主鎖中へ導入するための有用な戦略をもたらす。

【0079】

メタクリル酸t-ブチル基を含有するポリマー材料は、この酸触媒熱分解反応にとって魅力的な試薬である。なぜなら、t-ブチル基は容易に除去されて、ポリマーシステムに水溶性を与えるまたは反応官能性を与えるメタクリル酸(PMAA)およびメタクリル酸

無水物 (PAA)n 部分を生み出すからである。

【0080】

上の変性または脱エステル化に好適な酸には、芳香族スルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、2-プロパンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、および好ましくは、トルエンスルホン酸が含まれる。

【0081】

触媒酸変性に加えて、メタクリル酸エステル官能性はまた、ジメチルスルホキシドとテトラヒドロフランとの混合物のような好適な溶媒中のカリウム超過酸化物のようなアルカリ金属超過酸化物の使用によって変性されてもよい。この技術は、例えば、アール・ディ・アレン (R. D. Allen) ら著、高分子システムにおけるクーロン相互作用 (Coulombic Interactions in Macromolecular Systems)、米国化学協会 (A. C. S.) シンポジウム・シリーズ、#302 (1986年)、79-92ページによって教示された。得られる変性生成物は、溶解性を改善するために少量の塩化水素のような酸で酸性化されてもよい。かかる試薬の取扱いにおける困難さのために、後者の方法は商業的使用には好ましくない。

【0082】

本発明のもの以外の方法では、典型的には、メタクリル酸t-ブチル・セグメントは、無溶媒の条件下200よりも上の温度で、または溶液で微量の酸の存在下110で長時間(8~12時間)熱誘発脱エステル化を受ける。これらの公知の方法は、(1)バルク状態で、酸無水物形成が、新たに形成されたメタクリル酸セグメントとの水素結合のために捕捉され得る水のような副生物の非能率的な除去によって妨げられる、および(2)(メタ)アクリレート材料の溶液脱エステル化はしばしば長い反応時間を必要とし、いかなる工業的溶液法をも費用のかかるものにするなどの幾つかの欠点を有する。

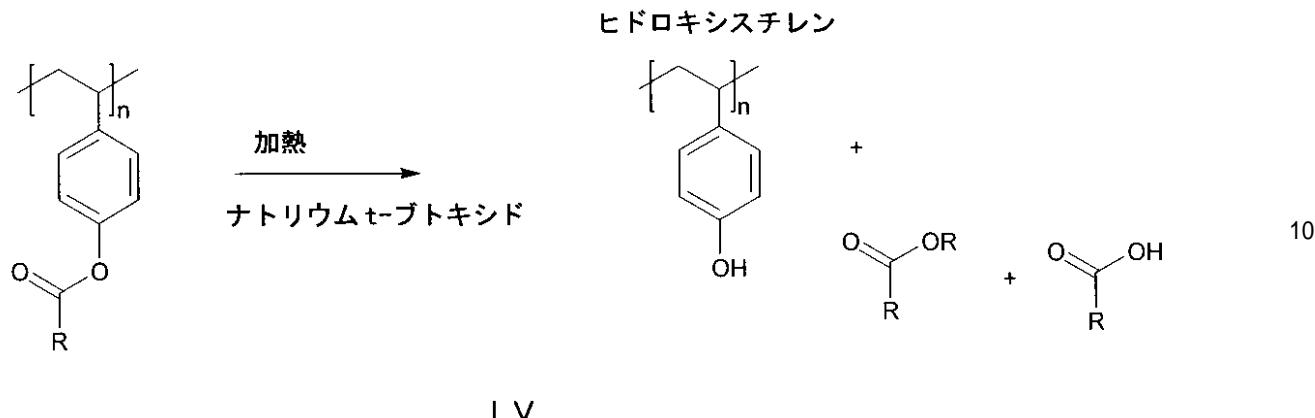
【0083】

本発明の少なくとも1つの態様はこれらの欠点を克服する。なぜなら、それはより低い温度の無溶媒反応を可能にし、高い酸無水物レベルの材料を形成するべく上の平衡反応を駆動するのを助ける、優れた混合および真空制御を提供するからである。

【0084】

本発明の別の態様では、スチレン系-エステル・モノマーを含有するポリマー材料は、周囲よりも上の温度で塩基での処理によって変性することができる。強塩基が当該技術で公知である。例えば、ホーカーら著、高分子、31(1998)、1024ページを参照されたい。例には、カリウムt-ブトキシドおよびナトリウムt-ブトキシドならびに当該技術で公知の他のアルキル金属酸化物塩基、アミン、アルキル金属が挙げられる。この種の反応では、モル当量の塩基が反応器に加えられる。1/2~1重量%ほど少しの塩基を加えると、所望の反応を誘発するであろう。周囲よりも上の温度で塩基での処理は、開裂と比較的揮発性の脂肪族反応生成物の放出と所望のヒドロキシル機能化ポリマーの形成とをもたらす。例えば、エステルの脱エステル化はヒドロキシル機能化化学種を生み出し、例えば、ポリ(4-アセトキシスチレン)の脱エステル化はポリ(4-ヒドロキシスチレン)をもたらす。エステルの脱エステル化はまたカルボン酸官能性をもたらし、例えば、ポリ(アルキル安息香酸エステル)はポリ(アルキル安息香酸)をもたらすことができる。式IVは塩基触媒脱エステル化を示す。

【化10】



【0085】

式IVについて、適切な出発ポリマーには、例えば、パラ-、メタ-、またはオルト-アセトキシスチレンを含有するものが含まれる。Rは、任意のアルキルエステルまたはアリールエステルであってもよく、好ましくは第一アルキルエステルである。

20

【0086】

本発明の態様はまた脱保護反応を実施するにも好適である。潜在的なまたは保護された官能基を含有するポリマーシステムは、例えば、押出機もしくは攪拌管型反応器で、または他の公知の方法によって合成することができる。保護基は、反応プロセスの所望の段階まで官能基が反応するのを防止するために加えられる。官能基は側基または末端基であり得る。それらは、例えば、エチレン系またはアセチレン系不飽和であり得る。ポリマー中へ組み入れられた後で、これらの保護された官能基は脱保護を受けてポリマー材料の所望の位置で官能性を露出するまたは生み出すことができる。官能基は、ランダムポリマーに含まれる場合には主鎖の様々な位置にあり、ブロック共重合体に含まれる場合には主鎖のセグメント中にあり、キャッピング剤として含まれる場合にはポリマー鎖の末端にあろう。官能化ポリマーと受入れ可能な末端基を持つ別のポリマーとの反応よりなるブロック共重合体のインサイチュ形成はまた反応ブレンドの間にも可能である。アミンの酸無水物との反応は、技術的に有用な相溶化ポリマーブレンドを与えるのに十分に速い動力学を溶融状態で示す。

30

【0087】

アルコール、チオール、および/またはアミンで末端機能化されたジエン、メタクリレートおよびスチレン系ホモおよびブロック共重合体は、重合後技術で除去することができる保護された官能基を含有する好適なアニオン開始剤の使用によってアニオン合成されてもよい。好適な機能性開始剤は当該技術で公知であり、例えば、米国特許第6,197,891号明細書、同第6,160,054号明細書、同第6,221,991号明細書、および同第6,184,338号明細書に記載されている。

40

【0088】

末端官能化材料はまた、上に記載されたような「リビング」アニオン重合をクエンチできる反応性ハロゲンまたは不飽和基を含有する試薬を加えることによって合成することができる。アニオン重合は、アミノ、ヒドロキシル、チオール、カルボキシルまたはアセチレン官能基のような比較的酸性のプロトン供与性基を含有するモノマーの重合に容易には応じない。しかしながら、これらの基は、アニオン重合の条件で安定であり、かつ、重合後処理によって容易に除去できる好適な保護基で保護されているならば、官能性クエンチ

50

剤、すなわち、アニオンで生み出されるポリマー鎖をクエンチまたは停止することができる保護された官能基を含有する反応性部分への組み入れによってポリマー中に含めることができる。好適な官能性クエンチ剤には、1,3-ビス(トリメチルシリル)カルボジイミド、および1-(3-ブロモプロピル)-2,2,5,5-テトラメチル-1-アザ-2,5-ジシラシクロヘキサンが含まれる。

【0089】

ヒドロキシル、アミノ、またはチオール官能性を含有するブロック共重合体は、メタクリル酸ヒドロキシエチル、4-ビニルフェニルエチルアミン、または4-ビニルフェニルチオールのような化合物がアニオン重合に関与できないために、ポリマー材料中へ、特にアニオンルートで合成されたシステムに導入することが困難である。これらのブロック共重合体へのよく知られているルートには、保護された官能基を有する(メタ)アクリル酸-またはスチレン系-ベースモノマーの重合が含まれる。重合後に、脱保護反応が実施されてヒドロキシル、アミン、およびチオール官能性を生み出す。この方法は、水溶解性を与える、または反応官能性をポリマーシステムに与えるのに魅力的なアプローチである。

【0090】

第三アルキルで保護された基もまた、パラ-トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、またはヨウ化トリメチルシリルとのポリマーの反応によって除去されてアルコール、アミノ、またはチオール官能性を生み出すことができる。第三アルキル保護基の脱保護の追加方法は、ティー.ダブリュ.グリーン(T.W.Green)およびピー.ジー.エム.ウツ(P.G.M.Wuts)著、有機合成における保護基(Protective Groups in Organic Synthesis)、第2版、ニューヨーク、ウィリー(Wiley)社、1991年、41ページに見いだすことができる。第三ブチルジメチルシリル保護基は、塩酸、酢酸、パラ-トルエンスルホン酸のような酸でのポリマーの処理によって除去することができる。あるいはまた、フルオリドイオン源、例えば、フッ化テトラ-n-ブチルアンモニウム、フッ化カリウムおよび18-クラウン-6、またはピリジン-フッ化水素錯体を第三ブチルジメチルシリル保護基の脱保護に使用することができる。第三ブチルジメチルシリル保護基の脱保護の追加方法は、ティー.ダブリュ.グリーンおよびピー.ジー.エム.ウツ著、有機合成における保護基、第2版、ニューヨーク、ウィリー社、1991年、80-83ページに見いだすことができる。

【0091】

多数のトリアルキルシラン脱保護反応もまた本発明に好適である。これらの反応には、トリアルキルシラチアン末端基または側基含有ポリマーのような、末端-または側鎖-官能化ポリマーから保護のトリアルキルシラン基を除去する酸およびフルオリドアニオン脱保護反応が含まれる。例えば、トリアルキルシランは、次に、塩酸、酢酸、パラ-トルエンスルホン酸のような酸でのポリマーの処理によって除去することができる。あるいはまた、フルオリドイオン源、例えば、フッ化テトラ-n-ブチルアンモニウム、フッ化カリウムおよび18-クラウン-6、またはピリジン-フッ化水素錯体を脱保護に使用することができる。式Vに示されるもののような、ヒドロキシル末端基または側基機能化ポリマーは、4-(t-ブチルジメチルシリルオキシ)スチレン、5-または4-ビニル-1,3-ベンゾジオキソール、およびt-ブチルジメチルシリルまたはトリメチルシリル基で保護された4-ビニルフェニルエタノールのようなスチレン誘導体のアニオン重合によって容易に入手することができる。メタクリル酸ヒドロキシル含有化学種は、トリメチルシリル基で保護されたメタクリル酸2-ヒドロキシエチルまたはジオキソラン環でマスクされたメタクリル酸2,3-ジヒドロキシプロピルの重合によって入手することができる。次にトリメチルシリル基またはジオキソラン環を除去することができる。

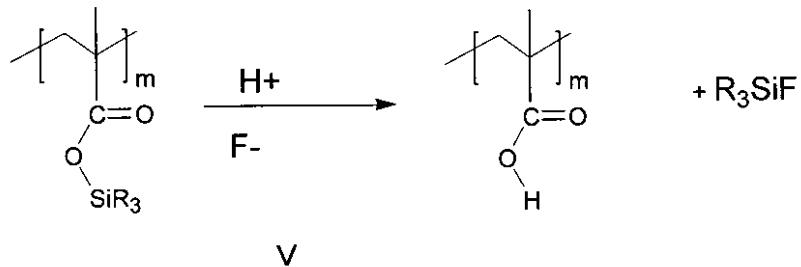
10

20

30

40

【化11】



10

【0092】

チオール末端基または側基官能化ポリマーは、*t*-ブチルジメチルシリル基で保護された4-ビニルフェニルチオールおよび4-ビニルフェニルエチルチオールの重合によって得ることができる。次に*t*-ブチルジメチルシリル基を除去することができる。

【0093】

アミノ末端基または側基官能化ポリマーは、2つのトリメチルシリル基で保護された4-ビニルフェニル、4-ビニルフェニルメチル、および4-ビニルフェニルエチルアミンから誘導されたスチレン系モノマーの重合によって得ることができる。次にトリメチルシリル基を除去することができる。

【0094】

ホルミル(アルデヒド)末端基または側基官能化ポリマーは、ジオキソラン官能化ベンズアルデヒドから誘導されたスチレン系システム、およびN-[(4-ビニルフェニル)メチレン] - シクロヘキサミンを重合させることによって得ることができる。3,4-アシル置換スチレンは、ビニルアセトフェノンの*t*-ブチルジメチルシリル保護エノールエーテルのようなシリルエノールエーテル・ルートによって組み入れることができる。

【0095】

カルボキシ末端基または側基官能化ポリマーは、N-(4-ビニルベンゾイル)-N'-メチルピペラジンおよび4-ビニル安息香酸*t*-ブチルにおけるようなオキサゾリン、エステル、またはアミド官能性で保護された、4-ビニル安息香酸を重合させることによって得ることができる。メタクリレートベースのメタクリル酸トリメチルシリルを用いることができる。次にオキサゾリン、エステル、またはアミド官能性を酸での処理によって除去することができる。

【0096】

エチニル(アセチレン)側基または末端官能化ポリマーを得ることができる。例えば、エチニルは、2-、3-および4-[(トリメチルシリル) - エチニル]スチレンのアニオン重合によってポリマーの側鎖構造の一部として導入することができる。次にトリメチルシリラン基を除去することができる。

【0097】

グラフト化

官能基が露出されるように材料が脱保護された後に、次の反応を本発明の装置中で直ちに実施することができる。これらの次の反応には、ポリマー主鎖上への置換基のグラフト化が含まれる。様々なグラフト反応が実施されてもよい。典型的には、これらの反応は室温で起こり得るが、より高い温度でより速く起こる。

【0098】

メタクリル酸およびアクリル酸エステルの酸触媒熱分解によって生み出されるポリマー材料は、メタクリル酸 / アクリル酸またはメタクリル酸 / アクリル酸無水物官能化ポリマーである。これらの酸 - および酸無水物官能化ポリマーは、エステル化、アミド化、およ

20

30

40

50

びイミド化反応をはじめとするさらなるグラフト反応に関与してもよい。

【0099】

エステル化の場合には、酸 - または酸無水物官能化ポリマー材料は、小さな分子求核試薬、最も好ましくはアルコールとの反応にさらされる。この反応に関与する好適なアルコールは、アルキル、アルケニル、もしくはアルキニル部分の1つもしくは組合せを含有することができ、かつ、直鎖、分岐、もしくは環式またはそれらの組合せであり得るC₁ ~ C₂₀よりなるが、それらに限定されない。低級脂肪族基は典型的にはC₁ ~ C₅である。用語アルキルは、本明細書で用いるところでは、特に明記しない限り、好ましくはC₁ ~ C₂₀の飽和の直鎖、分岐、または環式、第一、第二、または第三炭化水素を意味する。前述の脂肪族アルコールの混合物もまた使用されてもよい。好ましいアリールオキシ基(置換または非置換の)は、とりわけフェノール；クレゾール、キシレノール、p-、o-、およびm-エチルおよびプロピルフェノールなどのようなアルキルフェノール；p-、o-、およびm-クロロおよびプロモフェノールおよびジ-またはトリ-ハロゲン置換フェノールなどのようなハロゲン置換フェノール；ならびに4-メトキシフェノール、4-(n-ブトキシ)フェノールなどのようなアルコキシ置換フェノールをはじめとする芳香族アルコールから誘導されてもよい。前述の芳香族アルコールの混合物もまた使用されてもよい。

10

【0100】

アミド化またはイミド化の場合には、酸 - または酸無水物官能化ポリマー材料はアミン求核試薬との反応にさらされる。この反応に関与する好適なアミンは、典型的には第一アルキル、アリール、およびアルキルアリールアミンよりなるが、それらに限定されない。第一級アミンの式はRNH₂であり、式中、Rは1 ~ 10個の炭素原子を有するアルキル基、5 ~ 12個の炭素原子を有するシクロアルキル基、7 ~ 22個の炭素原子を有するアラルキル基または6 ~ 12個の炭素原子を有するアリール基を表す。

20

【0101】

小さな分子求核試薬に加えて、ポリマー求核試薬を使用してグラフト反応によってポリマーシステムに官能性を加えることができる。例えば、ヒドロキシル基を末端に持つポリ乳酸、ポリカプロラクトン、ポリ(ジメチルシロキサン)、およびポリエチレングリコールは、当該技術で公知であるように、触媒システムの一部として保護されたアルコールを用いることによって合成することができる。アミン基を末端に持つポリ乳酸、ポリカプロラクトン、ポリ(ジメチルシロキサン)、ポリエチレングリコールは、当該技術で公知であるように、触媒システムの一部として保護されたアルコールを用いることによって合成することができる。アミンおよびアルコール基を末端に持つポリマーは、アルドリッヂ(Aldrich)(ウィスコンシン州ミルウォーキー(Milwaukee, WI))、トマー(Tomah)(ウィスコンシン州トマー(Tomah, WI))、シアウォーターポリマーズ(Shearwater Polymers)(アラバマ州ハンツビル(Huntsville, AL))、およびゲレスト(Gelest)(ペンシルバニア州モリスビル(Morrisville, PA))から購入することができる。

30

【0102】

重合後技術で除去することができる保護された官能基を含む、アルコール、チオール、および/またはアミンで末端官能化されたジエン、メタクリレートならびにスチレン系ホモおよびブロック共重合体は、好適なアニオン開始剤の使用によってアニオン合成されてもよい。好適なアニオン開始剤は当該技術で公知であり、例えば、米国特許第6,197,891号明細書、同第6,160,054号明細書、同第6,221,991号明細書および同第6,184,338号明細書に記載されている。

40

【実施例】

【0103】

試験方法

分子量および多分散性

試料の平均分子量および多分散性はゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)分析によっ

50

て測定した。おおよそ 25 mg の試料を 10 ミリリットル (mL) のテトラヒドロフラン (THF) に溶解して混合物を形成した。混合物を、0.2 ミクロンポリテトラフルオロエチレン (PTFE) シリンジフィルターを用いて濾過した。次に約 150 マイクロリットル (μL) の濾過された溶液を、ウォータース 717 オートサンプラー (Waters 717 Autosampler) およびウォータース 590 ポンプをもまた有するGPCシステム (ウォータース・コーポレーション、マサチューセッツ州ミルフォード (Waters Corporation, Milford, Mass.)) の一部であるプルゲル - 混合Bカラム (Pulgel-Mixed B column) (ポリマー研究所、マサチューセッツ州アマースト (Polymer Labs, Amherst, Massachusetts) から入手可能) 中へ注入した。システムを、おおよそ 0.95 mL / 分の流量で移動する THF 溶出液を使って室温で運転した。エルマ (Erma) ERC-7525A 屈折率検出器 (Refractive Index Detector) (JMサイエンス、ニューヨーク州グランドアイランド (JM Science, Grand Island, NY)) を用いて濃度の変化を検出した。数平均分子量 (M_n) および多分散性指数 (PDI) 計算は、分子量が $6 \times 10^6 \sim 600 \times 10^6$ の範囲である狭い多分散性ポリスチレン対照を用いる校正モードに基づいた。実際の計算はキャリバー (Caliber) ソフトウェア (ポリマー研究所、マサチューセッツ州アマーストから入手可能) で行った。

【0104】

赤外分光法

試料を、2つの方法 (試料の小さなスライバーを小刀で薄切りにし、それらを透過率モードで用いられる IR μ S スペクトラ - テック・フーリエ変換赤外線顕微鏡 (IR μ S Spectra-Tech Fourier Transform Infrared Microscope) (テルモ・スペクトラ - テック、コネチカット州シェルトン (Thermo Spectra-Tech, Shelton, Connecticut) から入手可能) で検査することによってか、小さなスライバーとして CsBr もしくは KBr 結晶上へ溶融塗りつけし、ボーメム MB - 100 フーリエ変換赤外分光計 (Bomen MB - 100 Fourier Transform Infrared Spectrometer) (ABB ボーメン、カナダ国ケベック市 (ABB Bomen, Quebec City, Canada) から入手可能) で透過率によって動かすかのどちらか) によって測定した。

【0105】

NMR 分光法

各ブロックの濃度および脱離または転位の確認は、核磁気共鳴 (NMR) 分光分析によって測定した。試料を約 10 重量 % の濃度に重水素化クロロホルムに溶解し、ユニティ 500 MHz NMR 分光器 (Unity 500 MHz NMR Spectrometer) (バリアン、カリフォルニア州パロアルト (Varian, Palo Alto, California) から入手可能) に入れた。ブロック濃度は、特有のブロック成分スペクトルの相対面積から計算した。すべてのスペクトルは、特に明記しない限り、 H^1 NMR についてであった。

【0106】

拡散順序付け (Diffusion Orderred) 分光法

NMR 拡散実験は、ナロラック (NALORAC) 5 mm 双方向プロードバンド・グラジエント探触子を用いるバリアン・イノバ (INOVA) 500 MHz NMR 分光器 (バリアン、カリフォルニア州パロアルト) で行った。試料を、共重合および / または t - ブチル基の加水分解が起こったかどうかを測定するために DOSY (拡散順序付け分光法) による拡散分析にかけた。拡散係数に基づいて混合物中の NMR シグナルの分離を可能にするために、この実験では DOSY 双極パルス対励起エコー (Bipolar Pulse Pair Stimulated Echo) パルスシーケンスを用いた。スペクトルの取得前に試料にグラジエントを 50 ミリ秒かけた。

10

20

30

40

50

【0107】

UV - 可視分光法

スペクトルは、ラムダ (Lambda) 4 B UV ヴィス (Vis) 分光光度計 (パーキン・エルマー (Perkin Elmer)、コネチカット州シェルトン) から入手可能で $100 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ の波長で測定した。1 ~ 3 mg のポリマー材料を 10 mL のジクロロメタンに溶解した。得られた溶液を分光光度計に入れ、分析を行った。

【0108】

出発ポリマー原料

ポリ(イソブレン-メタクリル酸 t - ブチル) (PI-t-BMA)、ポリ(スチレン-メタクリル酸 t - ブチル) (PS-t-BMA)、ポリ(スチレン-イソブレン-メタクリル酸 t - ブチル) (PS-PI-t-BMA)、および PFI2 - 末端官能化ポリスチレン ((t - ブチルジメチルシロキシ) プロピル基を末端に持つポリスチレン) (PFI-2-PS) は、国際公開第 0158962 号パンフレット、「制御構造材料の連続製造方法」に記載されているような搅拌温度制御管型反応器でのリビングアニオン重合によって合成した。PFI2 - 末端機能化ポリスチレン ((t - ブチルジメチルシロキシ) プロピル基を末端に持つポリスチレン) (PFI-2-PS) は、FMC - リチウム、ノースカロライナ州ガストニア (FMC - Lithium, Gastonia, NC) から 3 - (t - ブチルジメチルシリルオキシ) - 1 - プロピルリチウムとして入手可能なシクロヘキサン中の PFI - 2 で sec - ブチルリチウムを置き換えることにより、国際公開第 0158962 号パンフレット、「制御構造材料の連続製造方法」に記載されているような搅拌温度制御管型反応器でのリビングアニオン重合によって合成した。ポリ(スチレン-ビニルフェニールスルホキシド) は、レオン (Leung) ら (ポリマー (Polymer) 35 (1994)、1556 ページ) によって記載されたように回分溶液アニオン重合によって合成した。ポリ(アクリル酸イソオクチル - コ - p - アセトキシスチレン) およびポリ(アクリル酸イソオクチル - コ - アクリル酸トリメチルシリル) は、キシレン中で回分溶液条件下、熱開始剤としての過安息香酸 t - ブチル (アルドリッヂ) (モノマーに対して 2.5 重量 %) でのモノマー混合物の処理によって合成した。ポリ(アクリル酸イソオクチル - コ - p - アセトキシスチレン) およびポリ(アクリル酸イソオクチル - コ - アクリル酸トリメチルシリル) の両方とも、120 の重合温度で o - キシレン中 50 % 固形分であった。

【0109】

10

20

30

【表1】

使用される材料

材料	説明
トルエン	ウォラム・ケミカル、ミネソタ州セントポール (Worum Chemical, St. Paul, Minnesota) から入手可能
イルガノックス (IRGANOX) 1076	チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社、ニューヨーク州タリータウン (Ciba Specialty Chemicals Corp. Tarrytown, New York) から入手可能な 3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシヒドロ桂皮酸オクタデシル
p-トルエンスルホン酸一水和物	アルドリッヂ・ケミカル社、ウィスコンシン州ミルウォーキー (Aldrich Chemical Co., Milwaukee, Wisconsin) から入手可能
THF	テトラヒドロフラン、ISP テクノロジーズ、ニューヨーク州ウェイン (ISP Technologies, Wayne, New York) から入手可能
ブチルアミン	アルドリッヂ・ケミカル社から入手可能
オクチルアミン	アルドリッヂ・ケミカル社から入手可能
シクロヘキシリアミン	アルドリッヂ・ケミカル社から入手可能
3-(ジメチルアミノ)-1-プロピルアミン	アルドリッヂ・ケミカル社から入手可能
シクロヘキサン	ウォラム・ケミカルから入手可能
イソプレン	アルドリッヂ・ケミカル社から入手可能
スチレン	アッシュランド・ケミカル、オハイオ州コロンブス (Ashland Chemical, Columbus, Ohio) から入手可能
メタクリル酸 t-ブチル	サンス・エステルズ社、ニューヨーク州ニューヨーク (Sans Esters Corp., New York, New York) から入手可能
ジフェニルエチレン	アクロス/フィッシャー・サイエンティフィック、イリノイ州イタスカ (Acros/Fisher Scientific, Itasca, Illinois) から入手可能。
sec-ブチルリチウム	アニオン開始剤、シクロヘキサン中 1.3 モル濃度、アルドリッヂ・ケミカル社から入手可能
ビニルフェニルスルホキシド	アルドリッヂ・ケミカル社から入手可能
シクロヘキサン中の PFI-2	FMC-リチウム、ノースカロライナ州ガストニア (FMC-Lithium, Gastonia, NC) から 3-(t-ブチルジメチルシリルオキシ)-1-プロピルリチウム (PFI-2-PS) として入手可能
メタクリル酸トリメチルシリル	アルドリッヂ・ケミカル社から入手可能
4-アセトキシスチレン	アルドリッヂ・ケミカル社から入手可能
エタノールアミン	アルドリッヂ・ケミカル社から入手可能
ポリ(エチレングリコール)メチルエーテル	アルドリッヂ・ケミカル社から Mn350 で入手可能
アクリル酸イソオクチル	3M コーポレーション、ミネソタ州セントポール (3M Corporation, St. Paul, Minnesota) から入手可能
2-(N-メチルパーグルオロブタンスルホニアミド)エチルメタクリレート	3M コーポレーション、ミネソタ州セントポールから入手可能

10

20

30

40

【0110】

連続真空反応器

連続合成反応は、高粘度揮発除去反応器 (リスト A G、マサチューセッツ州アクトンか

50

ら入手可能なリスト・ディスコサークル B 6 高粘度処理装置)で行った。約 13.8 cm の全長および 2.8 cm の内径を有する反応器は、3 ゾーンを含む水平の円筒形ハウジングよりなった。約 6.35 cm の直径を有する同心の主スクリュー攪拌機シャフトをハウジングの中央に置いた。角度がついた周辺混合・混練棒(一般にシャフトに平行に伸びる)を有するディスク要素をシャフトに取り付けた(そしてシャフトに垂直に伸びる)。ハウジングの内側に取り付けた固定フック形状棒は、シャフトおよびディスク要素が回転する時にそれらと相互作用し、きれいにした。固定フック形状棒に呼応したディスク要素と混合・混練棒との配置は、最小の軸方向混合で実質的に前方へのプラグ流移動を材料に与えた。(反応器のプラグ流性は、滞留時間分布曲線を得るためにトレーサーと共に注入されるパン生地様製品を用いることによって定量化された。曲線を、直列の 14 の理想連続攪拌タンク反応器についての理論曲線に対してプロットした。データは理論曲線とよく合い、プラグ流挙動を示唆する。) 材料を、二軸スクリュー排出スクリューによってリストから排出した。

10

【0111】

反応器の総容量は 17.5 L であり、作業容量は 12 L であった。ハウジング、シャフト、およびディスク要素はすべて熱油加熱システムによって加熱した。反応器中の伝熱面積は 0.67 m² であった。温度は、反応器内の 3 つの場所、(1) 反応器入口ゾーン(温度 T1)、(2) 反応器中間ゾーン(温度 T2) および(3) 反応器出口ゾーン(温度 T3) で制御し、監視した。可变速モーターが 5 ~ 70 rpm の速度および 885 フィート・ポンド(1200 Nm) の最大トルクで攪拌機シャフトを駆動した。真空ポンプを蒸気除去のために反応器に取り付けた。凝縮物は、好適な冷却剤、典型的にはエクソン・カンパニー米国、テキサス州ヒューストン(Exxon Company USA, Houston, Texas) から入手可能なイソパール(I SOPAR)(イソパラフィン炭化水素 C₁₈₋₂₅) とドライアイス(CO₂) とよりなるスラリー浴に浸けた、2 つの排気した高真空ガラス溶媒トラップに集めた。

20

【0112】

回分真空反応器

回分合成反応は、高性能計量混練機、MKD0, 6-H60 イカビスク計量混練機(IKA VISC Measuring Kneader)(イカ・レイバー・テクニック、ジヤンケ&クンケル有限責任会社、KG、德国(IKA Labortechnik, Janké & Kunke1 GmbH & Co. KG, Germany) から入手可能)で行った。混練機は、600 mL を保有し、300 mL の作業容量を有する混練トラフよりなった。トラフの底部は、バッヂを熱油サーチュレーターによって加熱させる二重壁であった。混練は、ポリマー材料を水平および垂直の両方に混合する、モーターに固定した 2 つの混練櫂で成し遂げた。櫂は壁および互いを絶えず一掃した。蓋には端子があり、それから真空を確立し、液体を導入することができた。

30

【0113】

混練機櫂の速度は、RE162/P アナログ制御装置(IKA レイバー・テクニックから入手可能)で制御した。櫂の速度は 0.5 ~ 64 rpm の範囲であり得た。トルクは、ヴィスク MS トルク計(Visc MS Torque Meter)(IKA レイバー・テクニックから入手可能)で測定した。温度は、イカトロン(Ikatron)DTM11 温度計(IKA レイバー・テクニックから入手可能)で櫂内側から測定した。真密度は、375 対流真空計(Convection Vacuum Meter)(グリーンビル・フィリップス、コロラド州ボルダー(Greenville Phillips, Boulder, CO) から入手可能)でデジタル測定した。160 W の一定電力出力の DC モーターを、櫂を駆動するための 60 Nm のトルクを伝達することができるギア・アセンブリの下流に取り付けた。混練機を、40 ~ 250 の温度範囲を有する高温浴制御装置/読み出し(High Temperature Bath Controller/Reader)(両方ともネスラブ、ニューハンプシャー州ポートマス(Neslab, Portsmouth, NH) から入手可能)を備え付けたエクソカル(EXOCAL)

40

50

EX-250HT高温浴 (High Temperature Bath) によって加熱した。伝熱流体 (ペトロ・カナダ、カナダ国アルバータ州カルガリー (Petro-Canada, Calgary Alberta, Canada) からステフリフラッシュ (STEFRIFLUSH) として入手可能なC₁₁~C₂₅石油炭化水素) を浴に使用した。ボック・エドワーズ、マサチューセッツ州ウィルミントン (Boc Edwards, Wilmington, MA) から入手可能な、二段回転真空ポンプ (4.1 cfm (117 L / 分) 置換、1.5 × 10⁻³トル (200 mPa) の最終真空度 (ガスバラストなし)、38トル (5.1 kPa) の水蒸気についての最大入口圧力、および1/2馬力 (0.373 kW) モーターのモデルRV5真空ポンプ) によって、蒸気除去のために、真空を供給した。凝縮物は、液体窒素を含有するデュアー (Dewars) 瓶中に浸けた、2つの排気した高真空ガラス溶媒トラップに集めた。

【0114】

実施例1

ポリ(イソブレン-メタクリル酸t-ブチル)のp-トルエンスルホン酸触媒変性によるポリ(イソブレン-メタクリル酸/酸無水物)の回分合成およびそれに続くポリ(エチレングリコール)メチルエーテルでのエステル交換

本実施例は、本発明が高温 (> 100)への長期暴露時に架橋反応を受けるポリイソブレンのような温度感受性ポリマーシステムを変性するために用いられてもよいことを例示する。さらに、本実施例は、インサイチュ形成の酸および酸無水物材料からグラフト反応を行う能力を示す。

【0115】

トルエン中のポリ(イソブレン-メタクリル酸t-ブチル) (PI-t-BMA) の溶液 (60重量% 固形分の濃度で250g) を、100に設定した回分真空反応器中へサイホンで吸い込ませ、11Nmのトルクを生み出すための68rpmの速度で攪拌した。30分間約1170Pa (8.8トル) の真空をかけて溶媒を蒸発させた。反応器の温度を106に上げ、THF中のp-トルエンスルホン酸一水和物の溶液 (13重量% 固形分で20g) を反応器中へサイホンで吸い込ませ、反応器の内部真空度を約1170Paに回復させた。30分後に、変性された出発原料 (PI-t-BMA) の色は白色から淡黄色へ変化し、測定トルクは13Nmに増加した。次に12.2gの求核試薬ポリ(エチレングリコール)メチルエーテル (PEGME) を純液体として反応器中へサイホンで吸い込ませ、反応器の内部真空度を1200Pa (9.0トル) に回復させた。内容物を15分後に取り出した。

【0116】

試料を赤外分光法、NMR分光法および拡散順序付け分光法で試験した。赤外分光法からの結果は変性が起こったことを裏づけた。スペクトルは、酸無水物官能性 (1801cm⁻¹および1760cm⁻¹)、メタクリレート部分の存在を示唆するエステルカルボニル (1734cm⁻¹)、および酸官能性 (1709cm⁻¹のショルダーピーク) の形成を示唆する赤外共鳴を例示した。NMR分光法の結果はメタクリル酸t-ブチル基のロスおよびPEGMEのグラフトの存在を裏づけた。実施例1についての結果は、実施例4に続く表1に示す。拡散順序付け分光法からの結果は、PEGMEがグラフトしたこと、および反応混合物が加水分解されたPI-t-BMAとPEGMEがそれにグラフトした共重合体との混合物よりなることを明らかにした。

【0117】

実施例2

ポリ(スチレン-メタクリル酸t-ブチル)のp-トルエンスルホン酸触媒変性によるポリ(スチレン-メタクリル酸/酸無水物)の回分合成およびそれに続くアミンでのグラフト化

本実施例は、本発明がインサイチュ形成の酸および酸無水物官能性上へ求核試薬の混合物をグラフトするために用いられてもよいことを例示する。

【0118】

10

20

30

40

50

シクロヘキサン中のポリ(スチレン-メタクリル酸t-ブチル)(PS-t-BMA)の溶液(40重量%の固体分濃度で300g)を、引き続きTHF中のイルガノックス(Irganox)1076の溶液(17重量%の固体分濃度で24g)を、約100の温度に設定した回分真空反応器中へサイホンで吸い込ませた。溶液を30Nmのトルク下68rpmの速度で混合した。約667Pa(5.0トル)の真空を反応器にかけ、混合物を30分間攪拌することによって溶媒を反応混合物から蒸発させた。反応器のバッチ温度を140に上げ、その時点で、4gのp-トルエンスルホン酸一水和物を反応器中へ加え、反応器の内部真空度を約667Paに回復させた。追加の15分間混合した後、変性された出発PS-t-BMA原料の色は白色から暗褐色へ変化した。反応混合物をこの時点でのサンプリングした。

10

【0119】

中間試料を赤外分光法で試験した。得られたスペクトルは、酸無水物(1801cm^{-1} のIRバンドおよび 1760cm^{-1} のショルダーピーク)、メタクリレート部分の存在を示唆するエステルカルボニル(1734cm^{-1} バンド)および酸官能性(1709cm^{-1} のバンド)の形成を示唆する特徴的なIRスペクトルを描いた。

【0120】

5gのオクチルアミンを反応混合物中へサイホンで吸い込ませ、反応器の内部真空度を約667Paに回復させた。約5分後に15gのブチルアミンを反応器中へサイホンで吸い込ませ、反応器の内部真空度を約667Paに回復させた。5分後に内容物を取り出した。

20

【0121】

最終試料を赤外分光法、NMR分光法、および拡散順序付け分光法で試験した。赤外分光法からの結果は、変性ならびに酸無水物、酸、およびグラフトされたアミドの形成が起こったことを裏づけた。スペクトルは、メタクリル酸無水物(1801cm^{-1} のIRバンドおよび 1760cm^{-1} のショルダーピーク)、エステル(1734cm^{-1})、酸(1709cm^{-1})、およびアミド(1644cm^{-1})の形成を示唆する赤外共鳴を例示した。NMR分光法の結果はメタクリル酸t-ブチル基のロスを裏づけた。実施例2についての結果は、実施例4に続く表1に示す。拡散順序付け分光法からの結果は共重合体からのt-ブチル基のロスを裏づけた。

30

【0122】

実施例3

ポリ(イソプレン-メタクリル酸t-ブチル)のp-トルエンスルホン酸触媒変性によるポリ(イソプレン-メタクリル酸)の回分合成

本実施例は、i)本発明が高温(>100)への長期暴露時に架橋反応を受けるポリイソプレンのような温度感受性ポリマーシステムを変性するために用いられてもよいこと、およびii)反応器での反応時間を制御することによって、酸官能性が短い反応時間で優先的に生み出され得ることを例示する。

【0123】

トルエン中のポリ(イソプレン-メタクリル酸t-ブチル)(PI-t-BMA)の溶液(60重量%の固体分濃度で365g)を、100の温度に設定した回分真空反応器中へサイホンで吸い込ませ、16Nmのトルクで68rpmの速度で攪拌した。約467Pa(3.5トル)の真空を反応器にかけ、溶液を約20分間攪拌することによって溶媒を溶液から蒸発させた。反応器の温度を111に上げ、1.5gのp-トルエンスルホン酸一水和物を反応器中へ加え、反応器の内部真空度を約467Paに回復させた。10分後に、変性された出発PI-t-BMA原料の色は白色から淡黄色へ変化し、トルク計で測定されたトルクは、粘度増加を示唆する17Nmに増加した。

40

【0124】

反応生成物を赤外分光法およびNMR分光法で試験した。赤外分光法の結果は、変性が起こったこと、および酸が形成されたことを裏づけた。スペクトルは、メタクリル酸の存在を示唆する赤外共鳴(酸官能性に関係する 1712cm^{-1})を例示した。NMR分光法

50

の結果はメタクリル酸 t - ブチル基のロスを裏づけた。実施例 3 についての結果は、実施例 4 に続く表 1 に示す。

【0125】

実施例 4

ポリ(スチレン-イソブレン-メタクリル酸 t - ブチル)の p - トルエンスルホン酸触媒変性によるポリ(スチレン-イソブレン-メタクリル酸 / 酸無水物)の回分合成およびそれに続くアミンでのグラフト化

本実施例は、ポリマーの別のクラス、ABC3 ブロック共重合体のクラスでの反応を例示する。

【0126】

シクロヘキサン中のポリ(スチレン-イソブレン-メタクリル酸 t - ブチル)(P(S-I-t-BMA))の溶液(40重量%の固体分濃度で337g)を、100に設定した回分真空反応器中へサイホンで吸い込ませ、13Nmのトルクで68rpmの速度で混合した。次の30分にわたって467Pa(3.5トル)で真空を反応器にかけることによって溶媒を溶液から蒸発させた。反応器の温度を133に上げ、1gのイルガノックス1076および1.5gのp - トルエンスルホン酸一水和物の両方を反応器中へ加えた。反応器の内部真空度を約467Paに回復させた。10分後に、変性された出発P(S-I-t-BMA)原料の色は白色から淡黄色へ変化した。反応混合物をサンプリングした。

【0127】

試料を赤外分光法およびNMR分光法で試験した。赤外分光法の結果は、酸無水物および酸に帰属させられる共鳴の存在を示した。スペクトルは、酸無水物に関する1802と1760cm⁻¹とにIRバンド、メタクリレート部分の存在を示唆する、エステルカルボニルに関する1734cm⁻¹にバンド、および酸官能性に関する1706cm⁻¹にショルダーピークを描いた。NMR分光法の結果はメタクリル酸 t - ブチル基のロスを裏づけた。実施例4についての結果は、実施例1~3の結果と一緒に表1に示す。

【0128】

【表2】

10

20

30

表1

実施例	出発原料	t-BMA モル%		温度 °C	求核試薬	グラフト 時間 (分)
		前	後			
1	PI-t-BMA	30.9	7.1	106	ポリ(エチレングリコール) メチルエーテル (PEGME)	15
2	PS-t-BMA	24	1.0	132	オクチルアミン	30
3	PI-t-BMA	30.9	1.7	130	なし	なし
4	PS-PI-t-BMA	23.5	2.0	133	なし	なし

40

【0129】

実施例 5

ポリ(スチレン-ビニルフェニルスルホキシド)の熱変性によるポリ(スチレン-アセチレン)ブロック共重合体の回分合成

本実施例は、ポリ(スチレン-アセチレン)ブロック共重合体を生み出すためのポリ(スチレン-ビニルフェニルスルホキシド)(P(S-VPS))からのベンゼンスルフェ

50

ン酸の熱脱離を例示する。

【0130】

トルエン中の(P (S - V P S))の溶液(57重量%の固体分濃度で200g)を100に設定した回分真空反応器中へサイホンで吸い込ませ、16Nmのトルクで68rpmの速度で混合した。次の30分にわたって約400Pa(3.0トル)の真空を反応器にかけることによって溶媒を溶液から蒸発させた。30分後に、変性された出発P(S-VPS)原料の色は淡黄色からワイン赤色へ変化した。反応混合物をサンプリングし、反応器の内容物を取り出した。

【0131】

試料をNMR分光法およびUV-可視分光法で試験した。NMR分光法の結果はベンゼンスルフェン酸のロスを裏づけた。UV-可視分光法の結果は、ポリアセチレン発色団(375~500nmのバンド)に帰属させられる共鳴の存在を裏づけた。

【0132】

実施例6

PFI-2-末端官能化ポリスチレン((t-ブチルジメチルシロキシ)プロピル基を末端に持つポリスチレン)(PFI-2-PS)の脱保護

本実施例は、反応性の末端官能性材料の形成をもたらす脱保護反応を例示する。

【0133】

シクロヘキサン中のPFI-2-PSの溶液(40重量%の固体分濃度で364g)と、1gのイルガノックス1076との混合物を、100に設定した回分真空反応器中へサイホンで吸い込ませ、24Nmのトルクで68rpmの速度で攪拌した。30分間3.3kPa(25トル)の真空を反応器にかけることによって溶媒を溶液から蒸発させた。反応器の温度を122に上げ、1.5gのp-トルエンスルホン酸一水和物を加え、反応器の内部真空度を約3.3kPaに回復させた。30分後に、変性された出発PFI-2-PS原料の色は白色から淡褐色へ変化した。反応混合物を30分後にサンプリングし、反応器の内容物を取り出した。

【0134】

試料をNMR分光法および拡散順序付け分光法で試験した。NMR分光法からの結果は、PFI-2末端基に関するt-ブチル(ジメチル)シリル(t-Bu(Me)₂Si)基のロスを裏づけた。拡散順序付け分光法からの結果は、何のポリマーPFI-2-官能化ポリスチレンも存在しないが、遊離t-Bu(Me)₂Si基およびポリスチレンが存在することを示した。これは、保護基のすべてが除去されたが、すべてが揮発分除去されなかつたことを示唆する。定量結果(モル%および重量%での)を表2に示す。

【0135】

【表3】

表2

実施例	遊離t-Bu(Me) ₂ Si モル%	ポリt-Bu(Me) ₂ Si モル%	PS モル%
6	0.1	0.0	99.9

40

【0136】

実施例7

ポリ(アクリル酸イソオクチル-コ-p-アセトキシスチレン)の塩基触媒変性によるポリ(アクリル酸イソオクチル-コ-p-ヒドロキシスチレン)の回分合成

本実施例は、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)セグメントの前駆体として役割を果たすポリ(アクリル酸イソオクチル-コ-p-アセトキシスチレン)のランダム共重合体の塩

50

基触媒加水分解による、官能性スチレン系材料の製造を例示する。

【0137】

キシレン中のポリ(アクリル酸イソオクチル-コ-p-アセトキシスチレン)の溶液(50重量%の固体分濃度で360g)と、1gのイルガノックス1076との混合物を、120℃に設定した回分真空反応器中へサイホンで吸い込ませ、24Nmのトルクで68rpmの速度で攪拌した。140℃に温度を上げ、40分間3.3kPa(25トル)の真空を反応器にかけることによって溶媒を溶液から蒸発させた。1.5gのナトリウムt-ブトキシド(NaOt-Bu)を加え、反応器の内部真空度を3.3kPaに回復させた。30分後に、変性された出発ポリマー原料の色は白色から淡褐色へ変化し、反応混合物をサンプリングした。同様なサンプリングを、温度を150℃に上げた後30分、および温度を160℃に上げた後30分に再び行った。

10

【0138】

各試料をNMR分光法で試験した。結果は酢酸のロスおよびアセトキシスチレンの減少したモル%を裏づけた。定量結果を表3に示す。

【0139】

【表4】

表3

試料	説明	P(10A)	P(アセトキシスチレン)
7A	P(10A/4-アセトキシスチレン) 出発原料	53.3%	46.4%
7B	P(10A/4-アセトキシスチレン) + NaOt-Bu 140℃で	97.8%	2.2%
7C	P(10A/4-アセトキシスチレン) + NaOt-Bu 150℃で	98.7%	1.3%
7D	P(10A/4-アセトキシスチレン) + NaOt-Bu 160℃で	98.7%	1.3%

20

30

【0140】

実施例8

ポリ(アクリル酸イソオクチル-コ-メタクリル酸トリメチルシリル)の酸触媒変性によるポリ(アクリル酸イソオクチル-コ-メタクリル酸)の回分合成

本実施例は、ポリ(アクリル酸イソオクチル-コ-メタクリル酸トリメチルシリル)のランダム共重合体の酸触媒変性による、側鎖酸官能性材料の製造を例示する。

【0141】

キシレン中のポリ(アクリル酸イソオクチル-コ-メタクリル酸トリメチルシリル)の溶液(50重量%の固体分濃度で360g)と、1gのイルガノックス1076との混合物を、120℃に設定した回分真空反応器中へサイホンで吸い込ませ、24Nmのトルクで68rpmの速度で攪拌した。温度を140℃に上げ、40分間2.2kPa(25トル)の真空を反応器にかけることによって溶媒を除去した。1.5gのp-トルエンスルホン酸一水和物を反応器中へ加え、反応器の内部真空度を3.3kPaに回復させた。30分後に、変性された出発ポリマー原料の色は白色から淡褐色へ変化し、反応混合物をサンプリングした。温度を150℃に上げ、追加の30分が経過した後に別の試料を採取した。

40

【0142】

試料を赤外分光法およびNMR分光法で試験した。赤外分光法の結果はカルボン酸基に対応する1707cm⁻¹にバンドの存在を示した。NMR分光法の結果はメタクリル酸の

50

存在を裏づけた。定量結果を表4に示す。

【0143】

【表5】

表4

実施例	説明	P(メタクリル酸) モル %
8A	ポリ(アクリル酸イソオクチルーコーメタクリル酸トリメチルシリル)	0.0%
8B	ポリ(アクリル酸イソオクチルーコーメタクリル酸トリメチルシリル) + PTSA 140°Cで	9.3%
8C	ポリ(アクリル酸イソオクチルーコーメタクリル酸トリメチルシリル) + PTSA 150°Cで	9.2%

10

20

30

40

【0144】

実施例9

ポリ(スチレン-メタクリル酸t-ブチル)のp-トルエンスルホン酸触媒変性によるポリ(スチレン-メタクリル酸/酸無水物)の連続合成

本実施例は、他の連続反応器技術と組み合わせることができる連続の拡大縮小可能なプロセス(この場合には温度制御攪拌管型反応器)と、連続運転を用いることによって変性反応のために用いることができるより低温とを例示する。

【0145】

トルエン中のPS-t-BMAの溶液を、国際公開第0158962号パンフレット、「制御構造材料の連続製造方法」、実施例6に従った攪拌管型反応器(STR)中で約37重量%の固体分濃度で製造した。ブロック共重合体組成物は、表5に示すようにスタートアップからの時間の関数として数平均分子量および多分散性指数の両方で変化した。

【0146】

トルエン中のp-トルエンスルホン酸一水和物の溶液を、463gのp-トルエンスルホン酸一水和物を4169gトルエン中で混合することによって調製した。p-トルエンスルホン酸一水和物触媒溶液を、蠕動ポンプによって9.6g/分の速度でSTRの最後のゾーン中へポンプ送液し、PS-t-BMA溶液と0.0083対1の比で混合した。

【0147】

【表6】

表5

実施例	時間	スチレン	t-BMA	M _n x10 ⁴	PDI
	分	モル %	モル %		
9A	0	92.8	7.2	2.59	2.43
9B	13	80.3	19.7	3.26	2.48
9C	60	76.7	23.3	3.12	2.68

50

【0148】

得られた溶液を S T R から連続真空反応器の第 1 ゾーンにポンプ送液した（ゼニス（Zenith）ポンプによって 19.7 r p m で）。真空反応器の主スクリュー攪拌機シャフトの速度はおよそ 34 r p m で一定に保持したが、反応器の排出スクリューは 47 r p m に維持した。反応器を約 2.7 kPa (20 トル) の真空度におよび 150 ~ 175 の温度に維持した。

【0149】

得られた材料を赤外分光法および NMR 分光法で試験した。赤外分光法の結果は酸無水物基の存在を裏づけた (1760cm^{-1})。反応器から様々な間隔でサンプリングした。試料のすべては酸無水物の存在を示した。表 6 に示す定量結果には、 1760cm^{-1} (酸無水物から) の赤外分光法スペクトルバンド下の面積対 1601cm^{-1} (芳香族環吸収) のスペクトルバンド下の面積の比較が含まれる。芳香族吸収は、それが PS ブロックに関係しているので、一定のままであるはずである。これは、酸無水物レベルの変化の追跡を可能にする。時間 0 は、最初の試料が採取された時を示す。

【0150】

【表 7】

表 6

実施例	時間	PS	Pt-BMA	M_n $\times 10^4$	PDI	面積 1601cm^{-1}	面積 1760cm^{-1}	面積の比 $1760/1601\text{cm}^{-1}$
	分	モル %	モル %					
9D	0	95.9	4.1	2.29	2.21	0.65	0.65	1
9E	30	97.8	2.2	2.28	2.18	0.54	0.59	1.09
9F	35	98.7	1.3	2.37	2.13	1.02	1.24	1.22
9G	105	99.2	0.8	2.51	2.13	1.48	1.6	1.08
9H	150	99.1	0.9	2.45	2.21	0.65	0.79	1.22

【0151】

NMR 分光法の結果は、加水分解の一貫性のある t - プチル基の大幅な減少を示した。

【0152】

実施例 10

ポリ(イソブレン - メタクリル酸 t - プチル) の p - トルエンスルホン酸触媒変性によるポリ(イソブレン - メタクリル酸 / 酸無水物) の連続合成

本実施例は、高温で架橋を受けやすい温度感受性材料を用いる合成反応と、連続真空反応器中の温度を変えることによって酸対酸無水物比を制御する能力とを例示する。

【0153】

実施例 10 は、異なる材料を使用し、幾つかの条件を変えたことを除いては実施例 9 に類似のやり方で行った。1 : 100 の p - トルエンスルホン酸 - 水和物対ポリ(イソブレン - メタクリル酸 t - プチル) 溶液の重量比で、76 g の p - トルエンスルホン酸 - 水和物をトルエン中のポリ(イソブレン - メタクリル酸 t - プチル) の溶液 (40 重量 % の固体分濃度で 19 kg) に加えた。混合物を、100 r p m で運転する空気力攪拌機で室温で 20 分間攪拌した。得られた溶液を連続反応器の第 1 ゾーンにポンプ送液した (19.7 r p m のゼニスポンプによって)。反応器の温度設定値を変えて加水分解および架橋の程度に及ぼす温度の影響を検討した。変えた温度は (1) 反応器入口ゾーン温度 (T1) 、(2) 反応器中間ゾーン温度 (T2) および (3) 反応器出口ゾーン温度 (T3) であった。表 7 は、温度設定値および得られた真空度読みを示す。

【0154】

試料を赤外分光法で連続的に試験した。連続法は架橋が観察された時に停止した。架橋

10

20

30

40

50

が起こらないであろう範囲に温度が低下した時に連続運転を再開した。

【0155】

赤外分光法の結果は、酸無水物に関する 1801 cm^{-1} および 1758 cm^{-1} に、酸官能性に関する 1709 cm^{-1} に、およびメタクリレート部分におけるようなエステルカルボニルに関する 1736 cm^{-1} に特徴的なバンドの存在を示した。酸無水物対酸の比およびエステル対酸の比を赤外スペクトルの様々なバンド下の面積から計算した。該比もまた表7に示す。

【0156】

【表8】

10

表7

実施例	時間	T1	T2	T3	真密度	酸無水物：酸	エステル：酸
		分	°C	°C	kPa (トル)	の比	の比
10A	0	91	100	103	19.2 (144)	0.08	0.73
10B	10	91	100	110	19.2 (144)	0.10	0.72
10C	25	99	110	116	18.0 (135)	0.16	0.75
10D	32	104	112	124	17.6 (132)	0.29	0.83
10E	56	113	120	136	16.9 (127)	架橋された	架橋された
10F	295	88	100	113	16.0 (120)	0.49	0.90
10G	305	88	100	113	16.0 (120)	0.30	0.91
10H	315	88	100	113	16.0 (120)	0.33	0.91
10I	325	88	100	102	16.0 (120)	0.14	0.75

20

【0157】

実施例11

30

ポリ(2-(N-メチルパーカルオロブタンスルホンアミド)エチルメタクリレート-メタクリル酸t-ブチル)(P(MeFBSEMA-t-BMA))のp-トルエンスルホン酸触媒加水分解によるポリ(2-(N-メチルパーカルオロブタンスルホンアミド)エチルメタクリレート-b-メタクリル酸無水物/酸)の回分合成

本実施例は、ポリ(2-(N-メチルパーカルオロブタンスルホンアミド)エチルメタクリレート-メタクリル酸t-ブチル)(P(MeFBSEMA-t-BMA))のような半フッ素化ブロック共重合体システムを加水分解することを例示する。

【0158】

出発原料を次のように製造した。

シクロヘキサン中の反応体モノマー(メタクリル酸t-ブチル(t-BMA)、MeFBSEMA(2-(N-メチルパーカルオロブタンスルホンアミド)エチルメタクリレート)、および1,1'-ジフェニルエチレンを、O₂濃度が百万部当たり1部(ppm)未満になるまで窒素スパージした。

【0159】

反応溶媒(シクロヘキサン、THF)を、分子篩ビーズ(UOP、アラバマ州チカソー(Chickasaw, Alabama)からゼオライト(Zeolite)3Aとして入手可能)を通してポンプ送液した。

【0160】

開始剤スラリーを、50gの1.3Msec-ブチルリチウム溶液を600gの乾燥酸素なしシクロヘキサンと混合し、室温で攪拌しながら16.8gの脱酸素化1,1'-ジ

40

50

フェニルエチレンを徐々に加え、1,1'-ジフェニルヘキシリチウムの形成をもたらすことによって調製した。

【0161】

脱酸素化M e F B S E M Aモノマーを、熱トルエンからの再結晶で精製し、無水ヘプタンで洗浄し、真空オープン中室温で一晩乾燥した。次に精製M e F B S E M Aモノマー(400g)を2000gのトルエンで希釈して約20重量%の固形分濃度を有する溶液を形成した。

【0162】

脱酸素化メタクリル酸t-ブチルモノマーを、塩基性アルミナ(Al₂O₃、アルドリッチ、ブロックマン I (A l d r i c h , B r o c k m a n n I)、約150メッシュ、58)のカラム(l = 50cm、d = 2cm)を通してポンプ送液した。

【0163】

P(M e F B S E M A - t - B M A)を、次の構造を有する搅拌管型反応器(STR)で製造した。それは0.94Lの容量を有し、5つの外套付き(外殻および管)ガラス・セクション(パイレックス(Pyrex)シリンドー)よりなった。管は3.01cmの内径および3.81cmの外径を有した。外殻は6.4cmの直径を有した。すべての5セクションは25.4cm長さであった。セクションをポリ塩化ビニル(PVC)コネクタ・ディスクと一緒に接合した。STRを、前面はポリテトラフルオロエチレン(PTFE)ディスクで、終わりはPVCディスクで閉鎖した。接合されたシリンドーの中心を通って伸びているのは、シャフト位置合わせピンによってシリンドー軸に沿って吊された0.95cm直径ステンレススチール・シャフトであった。シャフトに、各櫂間おおよそ2.1cmで30の取り外し可能な長方形ステンレススチール櫂を付けた。櫂は厚さが1.6mm、幅が1.91cm、長さが2.54cmであった。各セクションは6個の櫂を含有した。シャフトを1/14馬力可変速度モーターに取り付け、おおよそ125rpmで駆動させた。伝熱は、外套へのリサーチュレーターの取り付けによって成し遂げられた。すべてのゾーンを加熱または水で冷却した。ゾーン1および2は、それらがリサーチュレーター(モデル9105、フィッシャー・サイエンティフィック、イリノイ州ハノーヴァー・パーク(Fischer Scientific, Hanover Park, IL))によって同じ温度に制御されるように直列に取り付けた。ゾーン1は並流法で加熱/冷却したが、ゾーン2は向流法で加熱/冷却した。ゾーン3は、別個のリサーチュレーター(モデルRT-E110、サー・モ・ネスラブ、ニューハンプシャー州ポートsmouth, New Hampshire)を用いて独立して制御し、向流法で加熱/冷却した。ゾーン4および5は、それらが温度調節器(モデルM3、MGWラウダ、ラウダ・ケニッヒスフォーフェン、独国(MGW Lauda, Lauda-Koenigshofen, Germany))によって同じ温度に制御されるように直列に取り付け、向流法で加熱/冷却した。

【0164】

P(M e F B S E M A - t - B M A)材料を次のように製造した。精製t-BMAモノマー(往復ピストンポンプによって12ml/分の速度で供給される)、シクロヘキサン(往復ピストンポンプによって17ml/分の速度で供給される)、およびシクロヘキサン中の開始剤スラリー(往復ピストンポンプによって10ml/分の速度でポンプ送液される)をSTRの第1ゾーン中へ供給した。開始剤溶液がモノマーに接触した時に透明から淡緑色への色変化がゾーン1で観察された。STRの5ゾーンのそれぞれでの反応混合物の温度を、個々に、#1 = 30、#2 = 30、#3 = 25、#4 = 25、および#5 = 25に維持した。反応混合物は、反応経路に沿って搅拌櫂によって促進される最初の4つのゾーンを通って流れた。重合は、ゾーン4の終わりまでに実質的に100%完了まで続行し、それによって「リビング」ポリ(メタクリル酸t-ブチル)反応(P(t-BMA))ホモポリマーを形成した。

【0165】

次に、7ml/分の速度で往復ピストンポンプを用いて、(P(t-BMA))と反応

10

20

30

40

50

するMeFBSEMA溶液をSTRのゾーン5中へ供給することによって該ホモポリマーをブロック共重合体にした。総固形分含有率は両重合反応後に約29.7重量%であった。総反応滞留時間は約20分であった。結果は、17対83のMeFBSEMA対t-BMAモル比、 8.2×10^4 のM_n、および1.97PDIの(P(MeFBSEMA-t-BMA))ブロック共重合体であった。

【0166】

P(MeFBSEMA-t-BMA)(120g)を、147に設定した回分真空反応器中へ入れ、67rpmの速度で攪拌して14Nmのトルクを生み出した。約4.0kPa(30トル)の真空を5分間かけて、いかなる残留溶媒も蒸発させた。反応器のバッチ温度を160に上げた。次にp-トルエンスルホン酸一水和物(10ml THF中1g)を反応器中へサイホンで吸い込ませ、反応器の内部真空度を約4.0kPaに回復させた。15分後に、変性された出発原料P(MeFBSEMA-t-BNA)の色は黄色から暗褐色に変化し、測定トルクは17Nmに増加した。この時点で、反応器の内容物を分析用にサンプリングし、反応器から取り出した。

【0167】

試料を赤外分光法で試験し、それは加水分解が起こったことを裏づけた。スペクトルは、(1802cm^{-1} と 1760cm^{-1} とに)酸無水物官能性の形成および 1709cm^{-1} にメタクリル酸の存在を示唆するIR共鳴を例示した。

【0168】

実施例12

ポリ(スチレン-b-メタクリル酸t-ブチル-b-2-(N-メチルパーカルオロブタンスルホンアミド)エチルメタクリレート(P(S-t-BMA-MeFBSEMA))のp-トルエンスルホン酸触媒変性によるポリ(スチレン-b-メタクリル酸無水物/酸-b-2-(N-メチルパーカルオロブタンスルホンアミド)エチルメタクリレート)の回分合成

本実施例は、半フッ素化メタクリル酸無水物/酸トリブロックが真空反応器の使用によって製造できることを例示する。

【0169】

P(S-t-BMA-MeFBSEMA)材料を実施例11に記載した方法によって製造した。開始剤スラリーを、室温で攪拌しながら、115gの1.3Msec-ブチルリチウム溶液を3000gの乾燥酸素なしシクロヘキサンと混合することによって調製した。トルエン中のMeFBSEMAの26重量%溶液を、260gのMeFBSEMAを96.2mlのトルエンに溶解することによって調製した。シクロヘキサン中の1,1'-ジフェニルエチレンの2.5重量%溶液を、33gの1,1'-ジフェニルエチレンを127.3gの前精製したシクロヘキサン中で混合することによって調製した。

【0170】

精製スチレンモノマー(往復ピストンポンプによって5.5ml/分の速度で供給される)、シクロヘキサン(往復ピストンポンプによって11ml/分の速度で供給される)、およびシクロヘキサン中の開始剤スラリー(往復ピストンポンプによって10ml/分の速度でポンプ送液される)をSTRの第1ゾーン中へ供給した。開始剤溶液がモノマーに接触した時に透明から橙色への色変化がゾーン1で観察された。STRの5ゾーンのそれぞれでの反応混合物の温度を、個々に、#1=53、#2=53、#3=52、#4=47、#5=25に維持した。

【0171】

材料は「リビング」ポリスチレン反応混合物を形成する第1ゾーンを通って流れた。ゾーン2の初めに、往復ピストンポンプによって(4.4ml/分の速度で)シクロヘキサン中の1,1'-ジフェニルエチレンの2.5重量%溶液を「リビング」ポリスチレン反応混合物に加え、1,1'-ジフェニルエチレン-変性ポリスチレン鎖をもたらした。

【0172】

ゾーン3の初めに、精製t-BMAモノマー(往復ピストンポンプによって5.5ml

10

20

30

40

50

/ 分の速度で供給される)を1, 1' -ジフェニルエチレン-変性ポリスチリル鎖に付加させ、「リビング」ポリ(メタクリル酸t-ブチル)鎖を示唆する、赤ワイン色から淡緑色への色変化が観察された。

【0173】

ゾーン5の初めにトルエン中のM e F B S E M Aの26重量%溶液を(2.2m1/分の速度で往復ピストンポンプによって)加え、それはP(S-t-B M A)と反応してP(S-t-B M A-M e F B S E M A)3ブロック共重合体をもたらした。この重合反応の総固形分含有量は約31重量%であった。これらの反応のための総滞留時間は約29分であった。結果は、57.3対38.8対4.0のP S対t-B M A対M e F B S E M Aのモル比および 3.5×10^4 のM_nで、1.9のP D Iの(P(S-t-B M A-M e F B S E M A))ブロック共重合体であった。
10

【0174】

P(S-t-B M A-M e F B S E M A)材料を、1ガロンのガラスジャーに集め、真空オーブン中減圧下に濃縮し、粘性溶液をメタノールに加えることによって沈殿させた。

【0175】

P(S-t-B M A-M e F B S E M A)(150g)を、160に設定した回分真空反応器中へ入れ、67r p mの速度で攪拌して18Nmのトルクを生み出した。5分間約533Pa(4トル)の真空をかけて、いかなる可能な残留溶媒も蒸発させた。混練機のバッチ温度を170に上げた。p-トルエンスルホン酸一水和物(10m1T H F中1g)を反応器中へサイホンで吸い込ませ、反応器の内部真空度を約533Paに回復させた。20分後に変性出発原料P(S-t-B M A-M e F B S E M A)の色が白色から暗褐色に変化し、測定トルクは31Nmに増加した。この時点で、反応器の内容物を分析用にサンプリングし、反応器から取り出した。
20

【0176】

試料を赤外分光法で試験し、それは脱エステル化が起こったことを裏づけた。スペクトルは、1802cm⁻¹と1760cm⁻¹とに酸無水物官能性の形成および1709cm⁻¹にメタクリル酸の存在を示唆するI R共鳴を例示した。

【0177】

実施例13

水素化ポリ(イソプレン-メタクリル酸t-ブチル)のp-トルエンスルホン酸触媒脱エステル化による水素化ポリ(イソプレン-メタクリル酸/酸無水物)の回分合成
30

本実施例は、水素化ポリイソプレンまたはポリプロピレンもしくはポリブチレンのようなポリオレフィンベースのブロック共重合体システムの脱エステル化と、記載される方法の反応生成物を反応滞留時間の変化によって制御できることを例示する。

【0178】

実施例13Aは、次の通り製造した水素化ポリ(イソプレン-メタクリル酸t-ブチル)であり、脱エステル化反応に好適であろう。

【0179】

シクロヘキサン(500m1)中のポリ(イソプレン-メタクリル酸t-ブチル)(4.3g)の溶液を2L攪拌回分反応器(プレッシャー・プロダクツ社、ペンシルバニア州ウェストミンスター(Pressure Products, Inc., Westminster, PA)から316SSとして入手可能)に加える。この溶液に、5%パラジウム-BaSO₄(5.5g)(ストレム・ケミカルズ、マサチューセッツ州ニューベリーポート(Strem Chemicals, Newburyport, MA)から入手可能)を加え、反応器を窒素で15分間バージした。反応器ヘッドスペースを排気し、689.5kPa(100psi)の水素ガスを装入した。反応器を105に加熱し、その時点で反応器中の圧力は3447kPa(500psi)に增加了。反応器をこの温度で12時間攪拌し、その後反応器をガス抜きして水素を除去した。1μmフィルターを通して触媒を濾去し、メタノール中での沈殿によってポリマーを回収した。表8は得られた材料の組成を示す。
40
50

【0180】

【表9】

表8

実施例	水素化PI	1,2-PI	3,4-PI	1,4-PI	t-BMA
	モル%	モル%	モル%	モル%	モル%
13A	47.7	1.0	19.5	20.6	11.2

10

【0181】

実施例13Bおよび13Cは、本実施例に実際に使用した材料であった。それらは、専売特許の水素化法を用いて、プレッシャー・ケミカル社(Pressure Chemical Co.) (ペンシルバニア州ピッツバーグ(Pittsburgh, Pennsylvania))によって製造された。プレッシャー・ケミカル法によれば、ポリ(イソブレン)ベースのシステムは溶解され、攪拌バー(Parr)容器中に入れられた。最初の窒素スパージングの後、これらの溶液は水素で加圧され、攪拌され、目標温度に加熱された。表9は、出発原料の組成と得られた水素化材料の組成および特性とをまとめている。

【0182】

【表10】

表9

実施例	出発原料	ポリマー	シクロヘキサン	トルエン	M _n	PDI	飽和イソブレン	不飽和イソブレン	TBMA
		(グラム)	(グラム)	(グラム)	(×10 ⁴)		(モル%)	(モル%)	(モル%)
13B	PI-TBMA	75	500	897	8.39	1.64	62.8	26.4	10.8
13C	PI-TBMA	75	500	1428	7.77	1.65	55.1	32.2	12.7

30

【0183】

実施例13Cの水素化ポリ(イソブレン-メタクリル酸t-ブチル)(60g)を、140℃に設定した実施例1で記載した回分真空反応器中に入れ、68rpmの速度で攪拌して16Nmのトルクを生み出した。約6.6kPa(50トル)の真空を5分間かけて、いかなる溶媒も蒸発させた。反応器のバッチ温度を148℃に上げ、p-トルエンスルホン酸-水和物(10ml THF中0.5g)を反応器中へサイホンで吸い込ませ、反応器の内部真密度を約6.6kPaに回復させた。35分後に、出発原料PPBI-t-BMAの色は黄色から暗褐色へと変化して変性を示唆し、測定トルクは17Nmに増加した。この時点で、反応器の内容物の試料を分析用に採取した。

40

【0184】

試料を赤外分光法で試験し、それは脱エステル化が起こったことを裏づけた。スペクトルは、1800cm⁻¹と1758cm⁻¹とに酸無水物官能性の形成および1711cm⁻¹にメタクリル酸の存在を示唆するIR共鳴を例示した。

【0185】

50

反応を追加の35分間(70分の全反応時間)続行させた。試料を再び採取し、赤外分光法で試験し、それは脱エステル化が起こったことを裏づけた。スペクトルは、 1800 cm^{-1} と 1758 cm^{-1} とに酸無水物官能性の形成を示唆するIR共鳴を例示し、何のメタクリル酸部分も観察されず、100%変換が起こったことを示した。

【0186】

実施例14

水素化ポリ(イソプレン-*b*-メタクリル酸*t*-ブチル)のp-トルエンスルホン酸触媒溶液脱エステル化による水素化ポリ(イソプレン-*b*-メタクリル酸)の回分合成

本実施例は、水素化ポリイソプレンの脱エステル化を例示する。

【0187】

トルエン(50ml)中の水素化ポリ(イソプレン-*b*-メタクリル酸*t*-ブチル)(3.6g)の攪拌された溶液に、p-トルエンスルホン酸(0.05g)を加えた。反応混合物を80℃に8時間加熱した。試料を赤外分光法で試験し、それは脱エステル化が起こったことを裏づけた。スペクトルは 1709 cm^{-1} にメタクリル酸の形成を示唆するIR共鳴を例示した。

【0188】

本発明の目的および利点は次の実施例によってさらに例示される。これらの実施例で列挙される、他の条件および詳細だけでなく、特定の材料およびその量は、本発明を不当に限定するために用いられるべきではない。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/US 03/21051
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F8/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, IBM-TDB, INSPEC, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/058962 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO) 16 August 2001 (2001-08-16) page 12, line 1 - line 8; claims 5-7 page 21, line 10 - line 24 page 25, line 19 - line 24; examples 1,4-6,11 -----	1-23
X	US 2001/027234 A1 (NEUMANN PETRA ET AL) 4 October 2001 (2001-10-04) *whole document* -----	1-23
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the International filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed		
"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the International search 6 October 2003	Date of mailing of the International search report 29.12.03	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5016 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Gold, J	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/US 03/21051
--

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.

2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1-23

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US 03/21051

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-23

A method for modifying a polymer comprising: providing a mixing apparatus having a high shear environment and devolatilization capabilities, introducing into the apparatus a composition containing at least one polymer that can be modified by a thermally-induced reaction, exposing the composition to the high shear environment at a temperature of about 100 °C to about 180 °C, whereby a thermally-induced reaction occurs and volatile by-product is removed.

2. claims: 24-27

A composition of matter comprising a controlled architecture material comprising at least one diene block and at least one (meth)acrylic anhydride block.

3. claims: 28-32

A composition of matter comprising a controlled architecture material comprising at least one styrenic block and at least one block containing N-methylperfluorobutanesulfonamido.

4. claims: 33-35

A composition of matter comprising a controlled architecture material comprising at least one diene block and at least one block containing N-methylperfluorobutanesulfonamido.

5. claims: 36-38

A composition of matter comprising a controlled architecture material comprising at least one diene block and at least one (meth)acrylic acid-co-(meth)acrylic anhydride block.

6. claim: 39

A composition of matter comprising at least one styrenic block, at least one (meth)acrylic acid-co-(meth)acrylic anhydride block and at least one N-alkylperfluoroalkanesulfonamido block.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat'l Application No
PCT/US 03/21051

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 0158962	A	16-08-2001	US	6448353 B1		10-09-2002
			AU	5618900 A		20-08-2001
			EP	1263794 A1		11-12-2002
			JP	2003522256 T		22-07-2003
			WO	0158962 A1		16-08-2001
US 2001027234	A1	04-10-2001	DE	10016652 A1		18-10-2001
			EP	1142915 A1		10-10-2001

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NI,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(特許庁注：以下のものは登録商標)

パイレックス

P Y R E X

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 ネルソン , ジェイムズ エム .

アメリカ合衆国 , ミネソタ 55133 - 3427 , セント ポール , ポスト オフィス ボックス 33427

(72)発明者 マークス , ライアン イー .

アメリカ合衆国 , ミネソタ 55133 - 3427 , セント ポール , ポスト オフィス ボックス 33427

(72)発明者 サーノハウス , ジエフリー ジェイ .

アメリカ合衆国 , ミネソタ 55133 - 3427 , セント ポール , ポスト オフィス ボックス 33427

(72)発明者 マックナーニ , ジェイムズ アール .

アメリカ合衆国 , ミネソタ 55133 - 3427 , セント ポール , ポスト オフィス ボックス 33427

(72)発明者 ジョーンズ , トッド ディー .

アメリカ合衆国 , ミネソタ 55133 - 3427 , セント ポール , ポスト オフィス ボックス 33427

(72)発明者 ハンレー , ケネス ジェイ .

アメリカ合衆国 , ミネソタ 55133 - 3427 , セント ポール , ポスト オフィス ボックス 33427

F ターム(参考) 4J100 AB07P AL04Q BA03H BA10P BA34H BA42H BC55H HA00 HA61 HA62

HC12 HC43 HC71 HE14 HG01