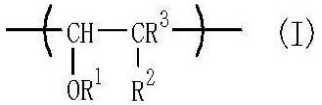
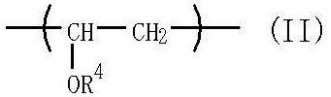
【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第３部門第３区分
【発行日】平成17年7月28日(2005.7.28)

【公開番号】特開2004-18572(P2004-18572A)
【公開日】平成16年1月22日(2004.1.22)
【年通号数】公開・登録公報2004-003
【出願番号】特願2002-172249(P2002-172249)
【国際特許分類第７版】
　Ｃ０８Ｆ 216/14
【ＦＩ】
　Ｃ０８Ｆ 216/14

【手続補正書】
【提出日】平成16年12月20日(2004.12.20)
【手続補正１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】特許請求の範囲
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
一般式（Ｉ）
【化１】



(式中、R^1、R^2およびR^3は、同一または異なって、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す）で表される構造単位と、一般式（ＩＩ）
【化２】



(式中、R^4は、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す）で表される構造単位を含むビニル系共重合体。
【請求項２】
重量平均分子量が5,000～5,000,000である請求項１記載のビニル系共重合体。
【請求項３】
重量平均分子量／数平均分子量の比が２．０以下である請求項１または２に記載のビニル系共重合体。
【請求項４】
一般式（Ｉ）で表される構造単位と一般式（ＩＩ）で表される構造単位の比率が、１：９９～６０：４０である請求項１～３のいずれかに記載のビニル系共重合体。
【請求項５】
R^2およびR^3がメチルである請求項１～４のいずれかに記載のビニル系共重合体。
【請求項６】
R^1およびR^4が同一または異なって低級アルキルである請求項１～５のいずれかに記載のビニル系共重合体。

【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００６
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０００６】
【課題を解決するための手段】
本発明は、以下、［１］～［６］を提供する。
［１］一般式（Ｉ）
【手続補正３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１０
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１０】
(式中、R^4は、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す)で表される構造単位を含むビニル系共重合体。
［２］重量平均分子量が5,000～5,000,000である［１］記載のビニル系共重合体。
［３］重量平均分子量／数平均分子量の比が２．０以下である［１］または［２］に記載のビニル系共重合体。
［４］一般式（Ｉ）で表される構造単位と一般式（ＩＩ）で表される構造単位の比率が、１：９９～６０：４０である［１］～［３］のいずれかに記載のビニル系共重合体。
［５］R^2およびR^3がメチルである［１］～［４］のいずれかに記載のビニル系共重合体。

［６］R^1およびR^4が同一または異なって低級アルキルである［１］～［５］のいずれかに記載のビニル系共重合体。
【手続補正４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１３
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１３】
置換低級アルキルおよび置換シクロアルキルにおける置換基としては、低級アルコキシ、ハロゲン原子等があげられる。その置換数は、１～３であるのが好ましい。
【手続補正５】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１４
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１４】
置換アリールおよび置換アラルキルにおける置換基としては、低級アルキル、低級アルコキシ、ハロゲン原子等があげられる。その置換数は、１～３であるのが好ましい。
上記置換基の定義において、低級アルキルおよび低級アルコキシにおけるアルキル部分としては、前記低級アルキルと同様のものがあげられ、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素の各原子があげられる。
本発明のビニル系共重合体は、ルイス酸等のカチオン重合触媒による通常のカチオン重合方法、もしくは公知のリビング重合方法［例えば、高分子学会編：新高分子実験学２、高分子の合成・反応（１）　２４２－２７６頁、１９９５年　東村敏延、澤本光男、上垣外正己 著　共立出版等］等により得ることができる。具体的には、本発明のビニル系共

重合体は、一般式（ＩＩＩ）
【手続補正６】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１８
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１８】
(式中、R^4は、前記と同義である)で表されるビニル系モノマーを含む原料を開始剤およびルイス酸等の存在下、重合させて得ることができる。
本発明のビニル系共重合体において、一般式（Ｉ）で表される構造単位と一般式（ＩＩ）で表される構造単位の比率が、１：９９～６０：４０であるのが好ましく、さらには１０：９０～５５：４５であるのが好ましく、さらには１０：９０～５０：５０であるのがより好ましい。
【手続補正７】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２０
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００２０】
開始剤は、通常、カチオン重合に用いられる開始剤であれば、特には限定されないが、例えば、１－アセトキシ－１－エトキシエタン、１－アセトキシ－１－プロポキシエタン、１－アセトキシ－１－イソプロポキシエタン、１－アセトキシ－１－ブトキシエタン、１－アセトキシ－１－イソブトキシエタン等の低級アルカノイルおよび低級アルコキシにより置換されたアルカン、１－メトキシ－１－エトキシエタン、１，１－ジエトキシエタン、１－メトキシ－１－プロポキシエタン、１－エトキシ－１－プロポキシエタン、１－メトキシ－１－イソプロポキシエタン、１－エトキシ－１－イソプロポキシエタン、１－メトキシ－１－ブトキシエタン、１－エトキシ－１－ブトキシエタン、１－メトキシ－１－イソブトキシエタン、１－エトキシ－１－イソブトキシエタン等のジ低級アルコキシ置換アルカン、フェノキシエタノール、ｐ－メトキシフェノキシエタノール等のアリールオキシアルコール、フェニルエチルクロライド、フェニルエチルブロマイド、フェニルエチルアイオダイド等のアリールアルキルハライド、エトキシエチルクロライド、イソブトキシエチルクロライド、エトキシエチルブロマイド、イソブトキシエチルブロマイド、エトキシエチルアイオダイド、イソブトキシエチルアイオダイド等のアルコキシアルキルハライド等があげられる。中でも低級アルカノイルおよび低級アルコキシにより置換されたアルカンが好ましく、さらには１－アセトキシ－１－アルコキシエタンがより好ましい。前記の開始剤は、官能基を有するビニルエーテルモノマーまたはスチレン等のカチオン重合性のモノマーに、ぎ酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸等の有機酸、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素等の無機酸、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール等のアルコールを付加させることにより得てもよいが、市販品として入手することも可能である。
【手続補正８】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２４
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００２４】
重合温度は、特には限定されないが、-120～100℃であるのが好ましく、-90～80℃であるのがより好ましい。
重合時間は特に限定されず、ビニル系モノマーや開始剤の種類または使用量等により調整することができる。

重合反応液からの本発明のビニル系共重合体の回収は、一級、二級または三級のアミン、メタノール等のアルコール、水、アンモニア水、水酸化ナトリウム水溶液等の重合停止剤により、重合を停止後、（１）ポリマー溶液から揮発分を留去する方法、または（２）大量の貧溶媒を添加し、ポリマーを沈殿させ分離する方法等にて行われる。この場合、重合停止剤は、通常、ルイス酸に対して、等モル量から過剰量使用される。

【手続補正９】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２８
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００２８】
【実施例】
比較例１：ポリイソブチルビニルエーテルの合成（１）

三方コックをつけた反応器にイソブチルビニルエーテル０．５ml（３．８mmol）、１－アセトキシ－１－イソブトキシエタン０．０２mmol、ヘキサン３．０ml、ジオキサン０．５ml、エチルアルミニウムジクロリド０．１mmolを含むヘキサン溶液０．５mlを０℃で添加し、十分に撹拌した。０℃にて３０分間、撹拌後、この重合溶液にアンモニア入りメタノール２．０mlを添加して重合を停止させた。この溶液をヘキサンで希釈し、塩酸水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、水の順で洗浄後、溶媒を留去し、ポリイソブチルエーテル０.２３gを回収した。このときのイソブチルビニルエーテルの転化率は６１％、得られたポリイソブチルビニルエーテルの数平均分子量Mn（ゲルパーミションクロマトグラフィー法により測定した）は、１３，２００、分子量分布Mw/Mnは、１．０８であった。ポリマーの構造は^{1}H-NMRにより確認した。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーは以下の条件により行った。以下の比較例および実施例についても同様の条件で分析を行い、数平均分子量を測定した。

（ゲルパーミションクロマトグラフィー分析条件）
検出器：ＲＩおよびＵＶ
カラム：Shodex K-805L（昭和電工株式会社製）３本を直列につないだ
カラムオーブン：４０℃
展開溶媒：クロロホルム、流速 1.0ml/分
内部標準物質：ポリスチレン

【手続補正１０】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００３０
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００３０】
実施例１：エチルビニルエーテル（EVE）とエチルイソブテニルエーテル（EIBE）の共重合体

三方コックをつけた反応器にエチルビニルエーテル０．３６ml（３．８mmol）、エチルイソブテニルエーテル０．５ml（３．８mmol）、１－アセトキシ－１－イソブトキシエタン０．０２mmol、ヘキサン２．６ml、ジオキサン０．５ml、エチルアルミニウムジクロリド０．１mmolを含むヘキサン溶液０．５mlを０℃で添加し、十分に撹拌した。０℃にて１３時間撹拌後、この重合溶液にアンモニア入りメタノール２．０mlを添加して重合を停止させた。この溶液をヘキサンで希釈し、塩酸水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、水の順で洗浄後、溶媒を留去し、エチルビニルエーテルとエチルイソブテニルエーテルの共重合体０.３９gを回収した。このときのエチルビニルエーテルの転化率は９４％、エチルイソブテニルエーテルの転化率は３３％（ガスクロマトグラフィーにより測定した。ガスクロマトグラフィー条件は、以下の通りである）、得られた共重合体の数平均分子量Mn（ゲルパーミションクロマトグラフィーにより測定した）は、８，７００、分子量分布Mw/Mnは、

１．７３であった。共重合体の構造は^{1}H-NMRにより確認した。