

【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18年8月31日(2006.8.31)

【公表番号】特表2005-533901(P2005-533901A)

【公表日】平成17年11月10日(2005.11.10)

【年通号数】公開・登録公報2005-044

【出願番号】特願2004-524384(P2004-524384)

【国際特許分類】

C O 8 F 283/02 (2006.01)

【F I】

C O 8 F 283/02

【手続補正書】

【提出日】平成18年7月10日(2006.7.10)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項1】

多官能性開始剤の存在下に実施され、かつ酵素的に触媒された少なくとも一の単独または共重合反応および酵素的に触媒されていない制御された少なくとも一の単独または共重合反応を含む、ブロック共重合体の製造方法において、金属触媒の使用が避けられ、かつ酵素的に触媒されていない制御された単独または共重合反応がフリーラジカル重合反応、イオン重合反応、重縮合反応、および開環重合（ROP）反応を含む群から選ばれることを特徴とする、ブロック共重合体の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項2】

酵素的に触媒されていない制御された重合反応が、ニトロキシドに媒介されたラジカル重合反応である、請求項1に従う方法。

【手続補正3】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項3】

酵素的に触媒されていない制御された重合反応が（メタ）アクリレート、スチレン、アクリロニトリル、ビニルピリジン、ビニルホルムアミド、（メタ）アクリルアミド、およびマレイミドを含む群から選ばれた単量体の重合を含む、請求項1または2のいずれか1項に従う方法。

【手続補正4】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 9】

酵素的に触媒された少なくとも一の重合反応および酵素的に触媒されていない制御された少なくとも一の重合反応がバルクで実施される、請求項 1～8 のいずれか 1 項に従う方法。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項 1 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 1 0】

酵素的に触媒された少なくとも一の重合反応および酵素的に触媒されていない制御された少なくとも一の重合反応が 1 つの反応器で実施される、請求項 1～9 のいずれか 1 項に従う方法。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項 1 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 1 1】

酵素的に触媒された少なくとも一の重合反応および酵素的に触媒されていない制御された少なくとも一の重合反応が同時に実施される、請求項 1 0 に従う方法。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 0 1】

本発明は多ブロック共重合体の製造方法に関し、本方法は多官能性開始剤の存在下に実施され、当該方法は、開環重合（ROP）反応および重縮合反応を含む群から選ばれた、酵素的に触媒された少なくとも一の単独または共重合反応、ならびに酵素的に触媒されていない制御された少なくとも一の単独または共重合反応を含む。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 0 5】

本発明の目的は、したがって、酵素的に触媒された少なくとも一の単独または共重合反応、および酵素的に触媒されていない制御された少なくとも一の単独または共重合反応が採用され、そして金属触媒の使用が避けられている、ブロック共重合体の製造方法を提供することである。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 0 6】

この目的は本発明に従い、酵素的に触媒されていない制御された単独または共重合反応として、フリーラジカル重合反応、イオン重合反応、重縮合反応、および開環重合（ROP）反応を含む群から選ばれた重合反応を採用することによって達成される。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

驚くべきことに、当該酵素的に触媒されていない制御された重合反応が、本発明に従う方法によって、酵素的に触媒された単独または共重合反応に使用される酵素を著しく阻害することなく実施されうることが見出された。実際に、当該酵素的に触媒されていない重合反応は、酵素的に触媒された重合反応の前に、反応中に、または反応後に、同じ反応媒体中で、多官能性開始剤の存在下に用いられることができ、その結果ブロック共重合体の生成に至る。

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

本発明の枠組みの中で、酵素的に触媒されていない制御された重合反応とは、開始剤、すなわち、多官能性開始剤の存在下に実施され、そして開始剤が成長重合体鎖内に取り込まれる重合反応であると理解される。

【手続補正 12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

本発明の枠組みの中で、酵素的に触媒されていないフリーラジカル重合反応とは、可逆的付加開裂連鎖移動重合（RAFT）、ニトロキシド媒介ラジカル重合、およびイニフター重合を含む群から選ばれた重合反応であると理解される。当該重合反応は、たとえば K. Matyjaszewski（編）、「Controlled Radical Polymerization」、ICS Symposium Series 685 巻、Oxford University Press 社刊（1998 年）に記載されている。当該重合反応は金属含有触媒なしで実施されることができる。

【手続補正 13】

【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】

本発明の枠組みの中で、酵素的に触媒されていないイオン重合反応は、アニオンまたはカチオン重合反応であることができる。当該重合反応は、たとえば国際特許出願公開第 2000/063256 号および国際特許出願公開第 96/28487 号に、それぞれ記載されている。

【手続補正 14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

本発明に従う方法に使用されることができる、酵素的に触媒されていない重縮合反応は、たとえばG. C. Eastmondら著、「Comprehensive Polymer Science」、5巻、Pergamon Press社刊（1989年）に記載されている。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

酵素的に触媒されていないROP反応は、たとえばE. F. Connorら著、J. Am. Chem. Soc. 誌、124巻（2002年）、914ページに記載されている。

【手続補正16】

【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】

上述の酵素的に触媒されていない制御された単独または共重合反応の内、好ましくはフリーラジカル重合反応、より好ましくはニトロキシド媒介ラジカル重合反応が、本発明に従う方法に使用される。ニトロキシド開始剤は合成が比較的容易で、熱的に活性化され、そして広い種類の単量体に適用可能であり、その結果、予測できる分子量および狭い多分散性を持つ重合体を得られる。ニトロキシド開始剤の好適な例は、たとえばHawkerら著、Chem. Rev. 誌、（2001年）101巻、3661ページに述べられており、引用することによって本明細書に含められる。

【手続補正17】

【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】

制御されたフリーラジカル重合反応、特にニトロキシド媒介ラジカル重合反応は、重合反応中の伝播ラジカルを安定化することができる単量体の単独または共重合を一般に含む。当該単量体の例はHawkerら著、「Chem. Rev.」誌、（2001年）101巻、3661ページに述べられているものを含み、たとえば（メタ）アクリレート、スチレン、アクリロニトリル、ビニルピリジン、ビニルホルムアミド、（メタ）アクリルアミド、およびマレイミドである。好ましくは、（メタ）アクリレートまたはスチレンが、酵素的に触媒されていない制御された重合反応における単量体として使用される。

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0022】

本発明に従う方法は、酵素的に触媒された少なくとも一の単独または共重合反応、および酵素的に触媒されていない制御された少なくとも一の単独または共重合反応を含み、バルクでならびに1種以上の溶媒の存在下で実施されることができる。

【手続補正19】

【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】

本発明に従う方法では、酵素的に触媒された少なくとも一の重合反応および酵素的に触媒されていない制御された少なくとも一の重合反応は、好ましくは両方ともバルクで実施される。そのような態様では、反応後に溶媒を除去する必要が避けられる。

【手続補正20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0025】

当該酵素的に触媒された重合反応および酵素的に触媒されていない重合反応の組み合わせは、どのような順序でも、1つの反応器の反応構成でもまたは複数の反応器の反応構成でも、同時にまたは順次にも実施されることができる。好ましくは当該重合反応は1つの反応器で実施される。重合反応を1つの反応器で実施することは、中間の処理工程を省き、必要な装置の数量を抑える。より好ましくは当該重合反応は、反応時間を最小化しそして生産量を最大化するために、同時に実施される。

【手続補正21】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0026】

本発明に従う方法は、一般に50から200℃、好ましくは70から140℃、より好ましくは90から110℃の反応温度で実施される。本発明に従う方法が実施される圧力は特に重大ではなく、たとえば使用される単量体および溶媒ならびに反応温度に依存する。反応時間は一般に0.5時間から7日、好ましくは4から72時間である。反応条件は、異なる重合反応間、すなわち酵素的に触媒された重合反応および酵素的に触媒されていない重合反応間で、および1つの重合反応内でも変えることができる。

【手続補正22】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0027】

酵素的に触媒された重合反応および酵素的に触媒されていない重合反応を含む、本発明に従う方法は、酵素的に触媒されたROP反応または酵素的に触媒された重縮合反応を開始するすくなくとも1種の官能基、および酵素的に触媒されていないフリーラジカル重合反応、酵素的に触媒されていないアニオン重合反応、または酵素的に触媒されていないROP反応を開始する少なくとも一の官能基、を含む多官能性開始剤の存在下で実施されることができる。

【手続補正23】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0029】

酵素的に触媒されていないフリーラジカル重合反応、酵素的に触媒されていないアニオン重合反応、または酵素的に触媒されていないROP反応を開始する官能基は一般に、活性な

開始種に容易に転化する基または活性な開始種を表す基であり、たとえばラジカル、イオンまたは重合体鎖と共有結合を形成することができる他の任意の反応基である。好適な反応基は、たとえばハロゲン、ニトロキシド、チオール、およびアルコール基を含む。