

【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19年6月14日(2007.6.14)

【公表番号】特表2006-521442(P2006-521442A)

【公表日】平成18年9月21日(2006.9.21)

【年通号数】公開・登録公報2006-037

【出願番号】特願2006-506008(P2006-506008)

【国際特許分類】

C 0 8 F 4/695 (2006.01)

C 0 8 F 2/38 (2006.01)

【F I】

C 0 8 F 4/695

C 0 8 F 2/38

【手続補正書】

【提出日】平成19年3月16日(2007.3.16)

【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】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

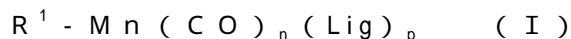
【特許請求の範囲】

【請求項1】

エチレン不飽和モノマーを重合する方法において、マンガニカルボニルラジカル開始剤、ハロゲン含有反応性基質及びアリルハロゲン置換連鎖停止剤を有する触媒系を用いて、少なくとも1種のエチレン不飽和モノマーを重合する方法。

【請求項2】

開始剤が、式(I)



〔ここで、

R^1 は、 $C_1 \sim C_{30}$ の、ヒドロカルビル、又はハロゲン、アルキル、アルコキシ、アシルで置換されたヒドロカルビルであり、あるいは

R^1 は、式 $-Mn(CO)_n(Lig)_p$ (ここで、Lig、 n 及び p は下記に定義されるとおりである)の基であり、

各Ligは、配位子化学種であり、

$n + p = 5$ となるように

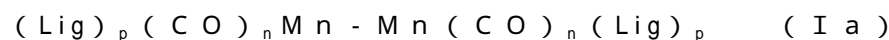
n は、1から5であり、そして

p は、0から4である〕

の化合物であるか又はこの化合物を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

開始剤が、式(Ia)



〔ここで、Lig、 p 及び n は、 $p + n = 5$ となるように、式(I)について定義されたとおりである〕

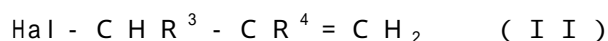
の化合物であるか又はこの化合物を含む、請求項2に記載の方法。

【請求項4】

開始剤がジマンガニカルボニルである、請求項3に記載の方法。

【請求項5】

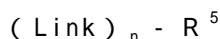
アリルハロゲン置換連鎖停止剤が、式(II)



[ここで、

Halは、ハロゲンであり、そして

R^3 及び R^4 は、各々独立して水素又は基



(ここで、

nは、0又は1であり、

Linkは、連結基であり、そして

R^5 は、ハロゲン、グリシジル、エチレン二重結合、カルボニル、カルボキシル、シアノ、ヒドロキシル、アミノ若しくは第4級アミノ又はアンモニウム、リン含有化学種、硫黄含有化学種、水素結合供与体又は受容体、芳香族環、複素環式環、あるいはサッカライド残基である)

である]

の化合物である、請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

Halが、塩素又は臭素原子である、請求項5に記載の方法。

【請求項7】

反応性基質が連鎖停止剤でもある、請求項1～6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項8】

反応性基質が、ハロゲンで置換されたアルカン、アルコール若しくはカルボン酸エステル、芳香族置換アルキルハライド、環置換ベンジルハライド、又はスルホニルハライドであるか又はこれを含む、請求項1～6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項9】

反応性基質が、多数のハロゲン置換体を有する、請求項8に記載の方法。

【請求項10】

反応性基質が、四塩化炭素、四臭化炭素、クロロトリプロモメタン、トリクロロメタン、トリプロモメタン、ジクロロメタン、ジプロモメタン、1,1-ジクロロエタン、1,1-ジプロモエタン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,1-トリプロモエタン、2,2-ジクロロエタノール、2,2-ジプロモエタノール、2,2,2-トリクロロエタノール、2,2,2-トリプロモエタノール、トリクロロ酢酸、トリクロロ酢酸の $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキルエステル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ アルキル2-プロモ-2-メチルプロピオネート、ベンジルハライド、2-ハロ-2-フェニルエタン、4-アルキルベンジルハライド、4-フルオロベンジルプロマイド、4-クロロベンジルプロマイド、4-フルオロベンジルクロライド、4-クロロベンジルクロライド、1,2-ジ(プロモメチル)ベンゼン、ベンゼンスルホニルクロライド及びトルエンスルホニルクロライドであるか又はこれを含む、請求項8に記載の方法。

【請求項11】

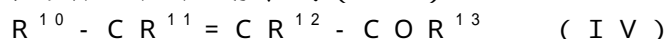
モノマーが、アクリルモノマー、ビニルアセテート、ビニルハライド、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルカプロラクトン、ビニルカプロラクタム又はN-ビニルピロリドンの一つ又はそれ以上であるか又はこれを含む、請求項1～10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項12】

モノマーが、少なくとも40モル%の1種又は複数種のアクリルモノマーを含む、請求項11に記載の方法。

【請求項13】

アクリルモノマーが、式(IV)



[ここで、

R^{10} は、メチル又は水素であり、

R^{11} は、メチル又は水素であり、

R^{12} は、メチル又は水素であり、
但し R^{11} 及び R^{12} の少なくとも一方は水素であることを条件とし、そして
 R^{13} は、 $-OR^{14}$ 又は $-NR^{15}R^{16}$ （ここで、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} は各々水素、ヒドロカルビル又はポリアルキレンオキシ鎖である）である）
のモノマーであるか又はこれを含む、請求項11又は12に記載の方法。

【請求項14】

モノマーが、1種又はそれ以上のアクリレート若しくはメタクリレートエステル、アクリル酸若しくはメタクリル酸、アクリル酸アミド若しくはメタクリル酸アミド、又はスルホン化アクリルモノマーであるか又は含む、請求項13に記載の方法。

【請求項15】

反応条件が、マンガンカルボニルラジカル開始剤を含有する反応混合物を加熱して開始剤の熱分解を開始させることを含む、請求項1～14のいずれか一項に記載の方法。

【請求項16】

反応を50から150の温度にて行う、請求項15に記載の方法。

【請求項17】

反応条件が、マンガンカルボニルラジカル開始剤を含有する反応混合物を化学線に暴露して開始剤の光分解を開始させることを含む、請求項1～16のいずれか一項に記載の方法。

【請求項18】

化学線が、可視光線又は紫外線である、請求項17に記載の方法。

【請求項19】

反応を-50から100の温度にて行う、請求項17又は18に記載の方法。

【請求項20】

反応混合物が、追加的にルイス酸を含む、請求項1～16のいずれか一項に記載の方法。

【請求項21】

そのルイス酸が金属含有ルイス酸である、請求項1～16のいずれか一項に記載の方法

【請求項22】

ルイス酸が、マグネシウム塩、亜鉛塩、ランタン塩、またはイッテルビウム塩である、請求項21に記載の方法。

【請求項23】

ルイス酸が、ハロゲン化マグネシウム、ハロゲン化亜鉛、またはハロゲン化イッテルビウムである、請求項22に記載の方法。

【請求項24】

ルイス酸が、臭化マグネシウム、塩化マグネシウム、臭化亜鉛、塩化亜鉛、亜鉛トリフルオロメタンスルホネート、酢酸ランタン、塩化イッテルビウムまたはイッテルビウムトリフレートである、請求項22に記載の方法。

【請求項25】

エチレン不飽和モノマーを重合するための触媒系であって、マンガンカルボニルラジカル開始剤、ハロゲン含有反応性基質及びアリルハロゲン置換連鎖停止剤の組合わせである触媒系。

【請求項26】

開始剤が、請求項2～4のいずれか一項において定められた化合物であるか又は含む、請求項25に記載の触媒系。

【請求項27】

連鎖停止剤が、請求項5～7のいずれか一項において定められた化合物であるか又はこの化合物を含む、請求項25又は26に記載の触媒系。

【請求項28】

反応性基質が連鎖停止剤でもある、請求項25～27のいずれか一項に記載の触媒系。

【請求項 29】

反応性基質が、請求項 8 ~ 10 のいずれか一項において定められた化合物であるか又はこの化合物を含む、請求項 25 ~ 28 のいずれか一項に記載の触媒系。

【請求項 30】

追加的にルイス酸を含む、請求項 25 ~ 29 のいずれか一項に記載の触媒系。

【請求項 31】

ルイス酸が金属含有ルイス酸である、請求項 25 ~ 30 のいずれか一項に記載の触媒系

【請求項 32】

ルイス酸が、マグネシウム塩、亜鉛塩、ランタン塩、またはイッテルビウム塩である、請求項 31 に記載の触媒系。

【請求項 33】

ルイス酸が、ハロゲン化マグネシウム、ハロゲン化亜鉛、またはハロゲン化イッテルビウムである、請求項 32 に記載の方法。

【請求項 34】

ルイス酸が、臭化マグネシウム、塩化マグネシウム、臭化亜鉛、塩化亜鉛、亜鉛トリフルオロメタンスルホネート、酢酸ランタン、塩化イッテルビウムまたはイッテルビウムトリフレートである、請求項 32 に記載の方法。

【請求項 35】

(コ) ポリマー鎖の一端に反応性基質の残基及び他端に連鎖停止剤の残基を有するところの 1 種又はそれ以上のエチレン不飽和モノマーのポリマー又はコポリマー。

【請求項 36】

(コ) ポリマー鎖が、請求項 11 ~ 14 のいずれか一項において定められた 1 種又はそれ以上のモノマーの残基を含む、請求項 35 に記載のポリマー又はコポリマー。

【請求項 37】

連鎖停止剤の残基が、請求項 5 ~ 7 のいずれか一項において定められた連鎖停止剤の残基であるか又はこれを含む、請求項 35 又は 36 に記載のポリマー又はコポリマー。

【請求項 38】

反応性基質の残基が、請求項 8 ~ 10 のいずれか一項において定められた反応性基質の残基であるか又はこれを含む、請求項 35 ~ 37 のいずれか一項に記載のポリマー又はコポリマー。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0066

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0066】

比較合成例 CSE2

例 CSE 1 を繰り返したが、但しベンジルブロマイド対ジマンガндеカカルボニルのモル比は 2 : 1 であった。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0073

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0073】

合成例 SE8

例 SE 7 を繰り返したが、但し反応性基質対連鎖停止剤対ジマンガндеカカルボニルのモル比は 2 : 3 : 1 であった。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0074
 【補正方法】変更
 【補正の内容】
 【0074】

合成例SE9

例SE7を繰り返したが、但し2,3-ジクロロプロプ-1-エンを連鎖停止剤として用いた。

【手続補正5】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0075
 【補正方法】変更
 【補正の内容】
 【0075】

合成例SE10

例SE7を繰り返したが、但し反応性基質対連鎖停止剤対ジマンガндеカカルボニルのモル比は2:3:1であった。

【手続補正6】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0079
 【補正方法】変更
 【補正の内容】
 【0079】
 【表2】

表2

| 例番号 | 連鎖停止剤 | 比率* | 転化度 (%) | M _n | PDI |
|------|------------------|-------|---------|----------------|------|
| SE7 | 2,3-ジプロモプロプ-1-エン | 2:2:1 | 29.0 | 7100 | 1.5 |
| SE8 | 2,3-ジプロモプロプ-1-エン | 2:3:1 | 31.5 | 6600 | 1.45 |
| SE9 | 2,3-ジクロロプロプ-1-エン | 2:2:1 | 38.8 | 10600 | 1.66 |
| SE10 | 2,3-ジクロロプロプ-1-エン | 2:3:1 | 34.7 | 11600 | 1.61 |
| CSE5 | ベンジルブロマイド | 2:2:1 | 40.0 | 約45000 | — |
| CSE6 | ベンジルブロマイド | 2:3:1 | 37.2 | 約50000 | — |

* 反応性基質 (四塩化炭素) 対連鎖停止剤対ジマンガндеカカルボニルのモル比

【手続補正7】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0081
 【補正方法】変更
 【補正の内容】
 【0081】

【表 3】

表 3

| 例番号 | 温度 (°C) | 時間 (h) | 転化度 (%) | M_n | PDI |
|---------|---------|--------|---------|-------|------|
| SE11. 1 | 60 | 6 | 25 | 5500 | 1.52 |
| SE11. 2 | 70 | 5 | 35 | 7600 | 1.49 |
| SE11. 3 | 80 | 5 | 42 | 10200 | 1.27 |
| SE11. 4 | 90 | 5 | 66 | 5900 | 1.49 |
| SE11. 5 | 100 | 5 | 70 | 5300 | 1.51 |
| SE11. 6 | 110 | 5 | 83 | 3700 | 1.36 |

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0083

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0083】

【表 4】

表 4

| 例番号 | 温度 (°C) | 時間 (h) | 転化度 (%) | M_n | PDI |
|---------|---------|--------|---------|-------|------|
| SE12. 1 | 60 | 5.5 | 54 | 6000 | 1.51 |
| SE12. 2 | 70 | 5 | 57 | 6500 | 1.36 |
| SE12. 3 | 80 | 5 | 64 | 5700 | 1.42 |
| SE12. 4 | 90 | 5 | 88 | 5500 | 1.64 |
| SE12. 5 | 110 | 5 | 77 | 4000 | 1.38 |
| SE12. 6 | | | | | |