

【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6月2日(2005.6.2)

【公表番号】特表2004-509181(P2004-509181A)

【公表日】平成16年3月25日(2004.3.25)

【年通号数】公開・登録公報2004-012

【出願番号】特願2002-526938(P2002-526938)

【国際特許分類第7版】

C 0 8 F 4/00

C 0 8 F 297/00

【F I】

C 0 8 F 4/00

C 0 8 F 297/00

【手続補正書】

【提出日】平成15年8月21日(2003.8.21)

【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

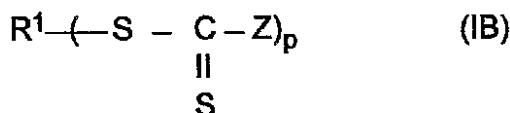
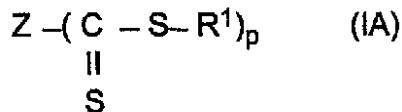
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

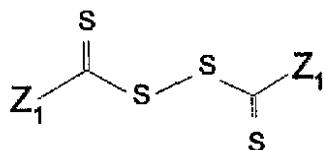
- ・少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマー、
- ・フリーラジカル源、
- ・下記一般式(I A)又は(I B)の少なくとも1種の化合物(I)：

【化1】



- ・次式(II)の化合物

【化2】



を含む組成物のフリーラジカル重合工程を含む、一次発生ポリマーの製造方法。

[ここで、R<sup>1</sup>はアルキル、アシル、アリール、アルアルキル、アルケン若しくはアルキン基、飽和、不飽和若しくは芳香族の炭素環若しくはヘテロ環、又はポリマー鎖から選択される基を表わし、

Z及びZ<sub>1</sub>は同一であっても異なっていてもよく、次のもの：

・アルキル、アシル、アリール、アルアルキル、アルケン若しくはアルキン基又は飽和、不飽和若しくは芳香族の炭素環若しくはヘテロ環（これらは置換されていてもよい）；

・基 - OR<sup>2</sup>

{ここで、R<sup>2</sup>はアルキル、アシル、アリール、アルアルキル、アルケン若しくはアルキン基、飽和、不飽和若しくは芳香族の炭素環若しくはヘテロ環、ポリマー鎖、-CH<sub>2</sub>C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>（ここで、nは1～20の範囲である）又は基-CR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>PO(OR<sup>7</sup>)<sub>2</sub>であり、

ここで、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、それぞれが独立的に水素原子、ハロゲン、アルキル基、ヘテロ環式基、基-NO<sub>2</sub>、-SO<sub>3</sub>R<sup>8</sup>、-NCO、CN、R<sup>8</sup>、-OR<sup>8</sup>、-SR<sup>8</sup>、-NR<sup>8</sup><sub>2</sub>、-COOR<sup>8</sup>、O<sub>2</sub>CR<sup>8</sup>、-CONR<sup>8</sup><sub>2</sub>、-NCOR<sup>8</sup><sub>2</sub>若しくはC<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>

{ここで、nは1～20の範囲であり、

R<sup>8</sup>は同一であっても異なっていてもよく、アルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルケニル、シクロアルキニル、アリール（これは芳香族若しくは非芳香族ヘテロ環と縮合していてもよい）、アルカリール、アルアルキル及びヘテロアリール基より成る群から選択され、このR<sup>8</sup>は、ハロゲン、=O、=S、OH、アルコキシ、SH、チオアルコキシ、NH<sub>2</sub>、モノ-若しくはジアルキルアミノ、CN、COOH、エステル、アミド及びC<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>（ここで、nは1～20の範囲である）から選択される1個以上の同一であっても異なっていてもよい基で置換されていることもでき、且つ又は、O、S、N及びPから選択される1個以上の原子で随意に中断されていてもよい}

であるか、或はR<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>とそれらが結合している炭素原子とが一緒にになって基=O若しくは=S又は炭化水素環若しくはヘテロ環を形成するかのいずれかであり、

R<sup>7</sup>は同一であっても異なっていてもよく、上で定義した基R<sup>8</sup>を表わすか又は2個のR<sup>7</sup>が一緒にになってC<sub>2</sub>～C<sub>4</sub>炭化水素鎖(O、S及びNから選択されるヘテロ原子で随意に中断されていてよい)を形成するかのいずれかである]；

・基 - N R<sup>3</sup> R<sup>4</sup>

{ここで、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は同一であっても異なっていてもよく、随意に置換されたアルキル、アシル、アリール、アルアルキル、アルケン若しくはアルキン基及び飽和、不飽和若しくは芳香族の炭素環若しくはヘテロ環（これらは置換されていてもよい）から選択されるか、又はR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>とが一緒にになって随意に置換された少なくとも5員の環を形成するかのいずれかであり、追加条件として、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は窒素原子の電子密度に対して非局在化又は電子求引効果をもたらすものとする}：

から選択される基を表わし、

pは1以上の整数である。]

#### 【請求項2】

化合物(II)の量が化合物(I)のモル数に対して0.1～20モル%の範囲である、請求項1に記載の方法。

#### 【請求項3】

Zがアルキル、ハロアルキル、フェニル、アルケン及びアルキン基から選択される、請求項1又は2に記載の方法。

#### 【請求項4】

Zが-OR<sup>2</sup>であり、R<sup>2</sup>がアルキル基である、請求項1又は2に記載の方法。

#### 【請求項5】

Zが-NR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>であり、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>が同一であっても異なっていてもよく、アルキル基である、請求項1又は2に記載の方法。

#### 【請求項6】

R<sup>1</sup>が置換アルキル基である、請求項1～5のいずれかに記載の方法。

#### 【請求項7】

モノマーに対する化合物(I)の移動定数が10より小さい、請求項1～6のいずれかに記載の方法。

#### 【請求項8】

モノマーに対する化合物(I)の移動定数が1より小さい、請求項7に記載の方法。

## 【請求項 9】

前記エチレン性不飽和モノマーが次式：



(ここで、V及びV'は同一であっても異なっていてもよく、水素原子、アルキル基又はハロゲンを表わし、

X及びX'は同一であっても異なっていてもよく、H、ハロゲン又は基R<sup>4</sup>、OR<sup>4</sup>、O<sub>2</sub>COR<sup>4</sup>、NHCOH、OH、NH<sub>2</sub>、NHR<sup>4</sup>、N(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>、(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>N<sup>+</sup>O<sup>-</sup>、NHCOR<sup>4</sup>、CO<sub>2</sub>H、CO<sub>2</sub>R<sup>4</sup>、CN、CONH<sub>2</sub>、CONHR<sup>4</sup>若しくはCON(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>を表わし、

ここで、R<sup>4</sup>はアルキル、アリール、アルアルキル、アルカリール、アルケン又はオルガノシリル基から選択され、これらはペルフッ素化されていてもよく、カルボキシ、エポキシ、ヒドロキシル、アルコキシ、アミノ、ハロゲン又はスルホン基の1個以上で置換されていてもよく、

bは0又は1である)

に相当する、請求項1～8のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 10】

・次のもの：

- ・・少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマー、
- ・・フリーラジカル源、
- ・・請求項1～9のいずれかに記載の一般式(I A)又は(I B)の少なくとも1種の化合物(I)

を含む組成物を用いる一次発生ポリマーを生成させるための第1のフリーラジカル重合工程；並びに

・各回において次のもの：

- ・・少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマー、
- ・・フリーラジカル源、及び
- ・・前の重合工程で得られたポリマー

を含む組成物を用いる(N-1)回のフリーラジカル重合工程

を含むフリーラジカル重合による、N次発生ブロックコポリマー(Nは2以上である)の製造方法であって、

前記のエチレン性不飽和モノマーが、ある工程において生成されるブロックがその次の工程において生成されるブロックとは性状の点で異なるものとなるようなものであり、

前記の第1の重合工程及び/又はその後の重合工程が請求項1～9のいずれかに記載の少なくとも1種の式(II)の化合物の存在下で実施される、前記方法。

## 【請求項 11】

第1の重合を化合物(II)の存在下で実施する、請求項10に記載の方法。

## 【請求項 12】

(N-1)回の工程の内の少なくとも1つを化合物(II)の存在下で実施する、請求項10又は11に記載の方法。

## 【請求項 13】

- ・少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマー、
- ・フリーラジカル源、及び
- ・前記の一次発生ポリマー

を含む組成物のフリーラジカル重合を含む、二次発生ブロックコポリマーを製造するための、請求項10～12のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 14】

前記エチレン性不飽和モノマーがスチレン又はその誘導体、ジエン類、(メタ)アクリル酸エステル、ビニルニトリル類及びビニルエステル類から選択される、請求項1～13のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 15】

前記の二次発生ブロックコポリマーが次の組合せ：

- ・ポリスチレン／ポリ(メチルアクリレート)、
- ・ポリスチレン／ポリ(エチルアクリレート)、
- ・ポリスチレン／ポリ(*t*-ブチルアクリレート)、
- ・ポリ(エチルアクリレート)／ポリ(ビニルアセテート)、
- ・ポリ(ブチルアクリレート)／ポリ(ビニルアセテート)、
- ・ポリ(エチルアクリレート)／ポリ(*t*-ブチルアクリレート)、
- ・ポリ(*t*-ブチルアクリレート)／ポリ(ビニルアセテート)、
- ・ポリ(エチルアクリレート)／ポリ(ブチルアクリレート)、
- ・ポリ(ブチルアクリレート)／ポリ(ビニルアルコール)、
- ・ポリ(アクリル酸)／ポリ(ビニルアルコール)

から選択される 2 つのブロックを含む、請求項 1\_3 に記載の方法。

【請求項 1\_6】

前記の二次発生コポリマーがエチレン性不飽和モノマーの混合物を用いて得られるランダムポリマーか成る少なくとも 1 つのブロックを含む、請求項 1\_3 に記載の方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0037】

1 つの具体例に従えば、開始剤の使用量は、ラジカルの発生量が化合物 (I) の量に対してせいぜい 50 モル%、好ましくはせいぜい 20 モル%となるように決定される。