

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 7 月 17 日(17.07.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/109258 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 2/00 (2006.01) C08F 293/00 (2006.01)
C08F 20/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/085051
- (22) 国際出願日: 2013 年 12 月 27 日(27.12.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-000876 2013 年 1 月 8 日(08.01.2013) JP
特願 2013-092188 2013 年 4 月 25 日(25.04.2013) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 高橋 慶太(TAKAHASHI Keita); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). ▲高▼田 佳明(TAKADA Yoshiaki); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 8 番 7 号 京橋日殖ビル 8 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING LIVING POLYMER ON BASE, BLOCK COPOLYMER, AND FILM HAVING MICROPHASE-SEPARATED STRUCTURE PRODUCED USING SAME AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 支持体上でのリビング重合体の製造方法、ブロック共重合体、それを用いたミクロ相分離構造膜およびその製造方法

(57) Abstract: A method for producing a living polymer on a base, characterized by comprising a step of carrying out the living polymerization of a monomer-containing composition on the base. The method has excellent economic performance.

(57) 要約: 支持体上でモノマー含有組成物をリビング重合させる工程を含むことを特徴とする支持体上でのリビング重合体の製造方法は、経済性に優れる。



WO 2014/109258 A1

明 細 書

発明の名称：

支持体上でのリビング重合体の製造方法、ブロック共重合体、それを用いたミクロ相分離構造膜およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、支持体上でのリビング重合体の製造方法、ブロック共重合体、それを用いたミクロ相分離構造膜およびその製造方法に関する。より詳しくは、支持体上でのリビング重合体の製造方法（特にミクロ相分離構造膜の形成用のブロック共重合体を支持体上で製造することができる支持体上でのリビング重合体の製造方法）、支持体上でのリビング重合体の製造方法で製造されたブロック共重合体、ミクロ相分離構造膜を支持体上で製造する製造方法および該製造方法で得られたミクロ相分離構造膜に関する。

背景技術

[0002] ミクロ相分離構造を作製する方法としてリビング重合により製造したブロック共重合体を用い、得られた相分離構造の固定化をする方法が知られている。

[0003] 従来、ミクロ相分離構造を作製するためには高温・長時間（200℃、5時間程度）必要としていた。これに対し、ブロック共重合体が相分離で形成するナノスケールのヘキサゴナルシリンダー構造の配向を、「両親媒性」と「液晶」を導入することで制御した例が知られている（非特許文献1、特許文献1、2）。具体的には、特許文献1では、親水性ポリマー成分（A）と疎水性ポリマー成分（B）が共有結合によって連結されたブロック共重合体で、A及びBの分子量分布が ≤ 1.3 であるブロック共重合体が記載されている。特許文献2では、親水性ポリマー成分と、架橋可能な構造を有する疎水性ポリマー成分とが共有結合してなるブロック共重合体からなる自立性高分子薄膜であって、上記自立性高分子薄膜がその膜中に一定方向に配向した上記親水性ポリマー成分からなるシリンダーを有しており、上記疎水性ポリ

マー成分が架橋している自立性高分子薄膜が記載されている。これらの文献に記載の方法はミクロ相分離構造を、数分程度で作製することができるようになった点で画期的であった。必要な化合物の合成は、例えば特許文献1では、親水的なマクロ開始剤を合成した後に、液晶性モノマーとの原子移動ラジカル重合 (Atom Transfer Radical Polymerization、以下、ATRPと略する) により親水部-疎水部が連結されたブロック共重合体を得ている。また、特許文献2では、疎水部のみをATRPによりリビング重合部分を得たのちに、末端を修飾し、最後に高分子反応により親水部を作製している。

[0004] 一方、非特許文献2には、可逆的付加開裂連鎖移動 (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer、以下、RAFTと称する) 重合によるリビングラジカル重合により、ブロック共重合体を合成する方法や材料が記載されている。RAFT重合では、適切な連鎖移動剤 (RAFT剤とも言う) の存在下で、置換モノマーの一般的なフリーラジカル重合にRAFT平衡に関する反応が加わり、可逆的な連鎖移動反応によって重合反応を制御している。

[0005] また、得られた相分離構造の固定化については、特許文献2にブロック共重合体の疎水性ポリマー鎖に光二量化反応できる基を導入し、電離放射線照射を行う方法が記載されている。また、特許文献3、4には得られた相分離構造の固定化のためにオキセタニル基を導入する方法が記載されており、さらに関連する化合物が特許文献5に記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2004-124088号公報
特許文献2：特開2010-275349号公報
特許文献3：特開2010-116463号公報
特許文献4：特開2010-116466号公報
特許文献5：特開2004-123597号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：液晶、2009年、第13巻（第4号）、250頁、山田武、吉田博久、彌田智一

非特許文献2：Acc. Chem. Res., 2008, 41, 1133-1142.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] これらの文献に記載の方法では、予めリビング重合を反応容器中で実施した後にブロック共重合体を得ることが必須である。

ここで、一般に反応容器中でのリビング重合は反応時間が長時間必要であり、触媒除去やモノマー除去工程が必要のため高価であり、実使用上の制約となっていた。

[0009] 本発明の解決しようとする課題は、経済合理性の優れたリビング重合体の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 上記の課題を解決するために鋭意検討を行った結果、本発明者らは、支持体上でリビング重合を行うことにより、経済合理性の優れたリビング重合体の製造方法を提供できることを見出した。

[0011] [1] 支持体上でモノマー含有組成物をリビング重合させる工程を含むことを特徴とする支持体上でのリビング重合体の製造方法。

[2] [1]に記載の支持体上でのリビング重合体の製造方法は、前記リビング重合が、リビングラジカル重合であることが好ましい。

[3] [1]または[2]に記載の支持体上でのリビング重合体の製造方法は、前記支持体上で前記モノマー含有組成物をリビング重合させる工程が、1000秒以下であることが好ましい。

[4] [1]～[3]のいずれか一項に記載の支持体上でのリビング重合体の製造方法は、前記支持体上で前記モノマー含有組成物をリビング重合さ

せる工程のモノマー消費率を、10～100%に制御することが好ましい。

[5] [1]～[4]のいずれか一項に記載の支持体上でのリビング重合体の製造方法は、前記支持体上で前記モノマー含有組成物をリビング重合させる工程が、50～200℃での加熱であることが好ましい。

[6] [1]～[5]のいずれか一項に記載の支持体上でのリビング重合体の製造方法は、前記リビング重合体の数平均分子量 M_n が1000～10000であることが好ましい。

[7] [1]～[6]のいずれか一項に記載の支持体上でのリビング重合体の製造方法は、前記リビング重合が原子移動ラジカル重合であり、かつ、前記支持体が金属製の支持体であることが好ましい。

[8] [7]に記載の支持体上でのリビング重合体の製造方法は、前記モノマー含有組成物の前記金属製の支持体と接していない面を別の支持体で覆い、前記モノマー含有組成物を挟圧しながら加熱することが好ましい。

[9] [7]または[8]に記載の支持体上でのリビング重合体の製造方法は、前記金属が銅であることが好ましい。

[10] [7]～[9]のいずれか一項に記載の支持体上でのリビング重合体の製造方法は、前記リビング重合体中の銅イオン濃度が、前記リビング重合体に対して5ppm以下であることが好ましい。

[11] [1]～[6]のいずれか一項に記載の支持体上でのリビング重合体の製造方法は、前記リビング重合が可逆的付加開裂連鎖移動重合であることが好ましい。

[12] [1]～[11]のいずれか一項に記載の支持体上でのリビング重合体の製造方法は、前記モノマー含有組成物が、モノマー成分として重合性棒状液晶化合物を含むことが好ましい。

[13] [1]～[12]のいずれか一項に記載の支持体上でのリビング重合体の製造方法は、前記リビング重合体が、ブロック共重合体であることが好ましい。

[14] [13]に記載の支持体上でのリビング重合体の製造方法は、下

記（１）および（２）の工程を、支持体上で実施することが好ましい。

（１）前記モノマー含有組成物として、アルキレンオキサイド鎖を含むポリマー成分および炭素数２～２０のアルキレン鎖を含むモノマー成分を含むモノマー含有組成物、ならびに、アルキレンオキサイド鎖を含むモノマー成分および炭素数２～２０のアルキレン鎖を含むポリマー成分を含むモノマー含有組成物のうち少なくとも一方を用いて、該モノマー含有組成物を前記支持体上に適用する工程

（２）前記支持体上で前記モノマー含有組成物をリビング重合させて、アルキレンオキサイド鎖を含むポリマー成分と炭素数２～２０のアルキレン鎖を含むポリマー成分とが共有結合にて連結されたブロック共重合体を得る工程
〔１５〕 〔１３〕に記載の支持体上でのリビング重合体の製造方法は、下記（１'）および（２）の工程を、支持体上で実施することが好ましい。

（１'）前記モノマー含有組成物として、アルキレンオキサイド鎖を含むポリマー成分および炭素数２～２０のアルキレン鎖を含むモノマー成分を含むモノマー含有組成物を用いて、該モノマー含有組成物を前記支持体上に適用する工程

（２）前記支持体上で前記モノマー含有組成物をリビング重合させて、アルキレンオキサイド鎖を含むポリマー成分と炭素数２～２０のアルキレン鎖を含むポリマー成分とが共有結合にて連結されたブロック共重合体を得る工程
〔１６〕 〔１４〕または〔１５〕に記載の支持体上でのリビング重合体の製造方法は、前記炭素数２～２０のアルキレン鎖を含むモノマー成分が重合性棒状液晶化合物であることが好ましい。

〔１７〕 〔１４〕～〔１６〕のいずれか一項に記載の支持体上でのリビング重合体の製造方法は、前記ブロック共重合体が、ミクロ相分離構造膜の形成用のブロック共重合体であることが好ましい。

〔１８〕 〔１４〕～〔１７〕のいずれか一項に記載の支持体上でのリビング重合体の製造方法で得られたことを特徴とするブロック共重合体。

〔１９〕 （３）〔１８〕に記載のブロック共重合体を前記支持体上で熱、

光、溶媒蒸気または電場により相分離を促進させ、ミクロ相分離構造を形成する工程を含むことを特徴とするミクロ相分離構造膜の製造方法。

[20] [19]に記載のミクロ相分離構造膜の製造方法は、前記ミクロ相分離構造を形成する工程が、40～250℃での加熱であることが好ましい。

[21] [19]または[20]に記載のミクロ相分離構造膜の製造方法は、さらに(4)前記ミクロ相分離構造を有するブロック共重合体を前記支持体上で架橋または重合させてミクロ相分離構造を固定化させる工程を含むことが好ましい。

[22] [19]～[21]のいずれか一項に記載のミクロ相分離構造膜の製造方法は、前記ミクロ相分離構造膜を、前記支持体から剥ぎ取る工程を含むことが好ましい。

[23] [19]～[22]のいずれか一項に記載のミクロ相分離構造膜の製造方法は、前記ミクロ相分離構造膜の厚みが、1～2000nmであることが好ましい。

[24] [19]～[23]のいずれか一項に記載のミクロ相分離構造膜の製造方法で製造されたことを特徴とするミクロ相分離構造膜。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、経済性に優れるリビング重合体の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、ブロック共重合体に、残存モノマーや残存開始剤（開始剤が高分子の場合）が混入するときのGPCチャートにおける、ブロック共重合体のGPC測定エリアを示す概略図である。

[図2]図2は、実施例46で製造したミクロ相分離構造膜のAFM写真である。

[図3]図3は、実施例47で製造したミクロ相分離構造膜のAFM写真である。

[図4]図4は、実施例48で製造したマイクロ相分離構造膜のAFM写真である。

[図5]図5は、本発明の支持体上でのリビング重合体の製造方法の一例によって、マイクロ相分離構造膜を形成するための装置の一例の概略図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下において、本発明について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、代表的な実施形態や具体例に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施形態に限定されるものではない。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は「～」前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

また、(メタ)アクリレートは、アクリレートとメタクリレートの両方を含む意味で使われる。

[0015] [支持体上でのリビング重合体の製造方法]

本発明の支持体上でのリビング重合体の製造方法（以下、本発明の製造方法とも言う）は、支持体上でモノマー含有組成物をリビング重合させる工程を含むことを特徴とする。

このような構成により、経済合理性の優れたリビング重合体の製造方法を提供できる。一般的に溶液中でのリビング重合は（基質にも依存するが）数時間は必要であり、本発明の製造方法における支持体上での重合は、時間の観点からも経済合理性がある。モノマー含有組成物を支持体上でリビング重合を行うことは従来知られておらず、いかなる理論に拘泥するものでもないが、モノマー含有組成物を薄膜の状態としてリビング重合を行うことにより、溶液中でリビング重合を行うよりも、経済合理性の点が優れる。

[0016] <支持体>

本発明の支持体上でのリビング重合体の製造方法に用いられる支持体としては特に制限はなく、ガラス基板であっても、金属性の支持体であっても、樹脂フィルムであってもよい。リビング重合の方式がATRPの場合は、前記支持体として金属性の支持体を用いることが好ましいが、詳細は後述する

。リビング重合の方式がRAFT重合の場合は、ガラス基板及び樹脂フィルムを用いることが好ましい。

[0017] <モノマー成分>

本発明の支持体上でのリビング重合体の製造方法では、前記モノマー含有組成物中にリビング重合に供するモノマー成分を含む。なお、前記モノマー含有組成物は必要に応じて他の成分を含んでもよい。

前記モノマー成分としては、アルキレンオキサイド鎖を含むモノマー成分を用いても、炭素数2～20のアルキレン鎖を含むモノマー成分を用いてもよいが、後述するミクロ相分離構造膜を製造しやすい観点から炭素数2～20のアルキレン鎖を含むモノマー成分を用いることが好ましい。

なお、アルキレンオキサイド鎖を含むモノマー成分は親水性モノマーであり、炭素数2～20のアルキレン鎖を含むモノマー成分は疎水性モノマーである。

[0018] (アルキレンオキサイド鎖を含むモノマー成分)

前記アルキレンオキサイド鎖を含むモノマー成分としては特に制限はなく、公知のアルキレンオキサイド鎖を含むモノマー成分を用いることができる。

前記アルキレンオキサイド鎖を含むモノマー成分としては、メタクリル酸及びアクリル酸と、ポリオール化合物の片末端をアルキルエーテル化した化合物が、エステル結合で連結された化合物を挙げることができる。

「ポリオール化合物の片末端をアルキルエーテル化した化合物」とは下記に記載するポリオール化合物を炭素数1～10のアルキル化合物でエーテル化したものであり、好ましくは炭素数1～5、より好ましくはメチルエーテル化（炭素数1）したものである。

(i) ポリオール化合物

ポリオール化合物としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、分子中に2個以上の水酸基を有する脂肪族炭化水素、分子中に2個以上の水酸

基を有する脂環式炭化水素、分子中に2個以上の水酸基を有する不飽和炭化水素等が用いられる。これらのポリオールは単独で用いることも、2種類以上併用することもできる。

[0019] 上記ポリエーテルポリオールとしては、脂肪族ポリエーテルポリオール、脂環式ポリエーテルポリオール、芳香族ポリエーテルポリオールを挙げることができる。

[0020] ここで、脂肪族ポリエーテルポリオールとしては、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール、ポリヘプタメチレングリコール、ポリデカメチレングリコール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、およびトリメチロールプロパンのエチレンオキサイド付加トリオール、トリメチロールプロパンのプロピレンオキサイド付加トリオール、トリメチロールプロパンのエチレンオキサイドとプロピレンオキサイド付加トリオール、ペンタエリスリトールのエチレンオキサイド付加テトラオール、ジペンタエリスリトールのエチレンオキサイド付加ヘキサオール等のアルキレンオキサイド付加ポリオール等の多価アルコール、あるいは2種類以上のイオン重合性環状化合物を開環重合させて得られるポリエーテルポリオール等が挙げられる。

[0021] なお、イオン重合性環状化合物としては、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブテン-1-オキシド、イソブテンオキシド、3,3-ビス(クロロメチル)オキセタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、トリオキサン、テトラオキサン、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、エピクロルヒドリン、グリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、アリルグリシジルカーボネート、ブタジエンモノオキシド、イソプレンモノオキシド、ビニルオキセタン、ビニルテトラヒドロフラン、ビニルシクロヘキセンオキシド、フェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、安息香酸グリシジルエステル等の環状エーテル類が挙げられる。上記二種類以上のイオン重合性環状化合物の具体的な組

み合わせとしては、テトラヒドロフランとエチレンオキシド、テトラヒドロフランとプロピレンオキシド、テトラヒドロフランと2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフランと3-メチルテトラヒドロフラン、エチレンオキシドとプロピレンオキシド、ブテン-1-オキシドとエチレンオキシド、テトラヒドロフランとブテン-1-オキシドとエチレンオキシド等を挙げることができる。

[0022] また、上記イオン重合性環状化合物と、エチレンイミン等の環状イミン類、 β -プロピオラクトン、グリコール酸ラクチド等の環状ラクトン酸、あるいはジメチルシクロポリシロキサン類とを開環共重合させたポリエーテルポリオールを使用することもできる。

[0023] 脂環式ポリエーテルポリオールとしては、例えば水添ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加ジオール、水添ビスフェノールFのアルキレンオキシド付加ジオール、1,4-シクロヘキサンジオールのアルキレンオキシド付加ジオール等が挙げられる。

[0024] 芳香族ポリエーテルポリオールとしては、例えばビスフェノールAのアルキレンオキシド付加ジオール、ビスフェノールFのアルキレンオキシド付加ジオール、ハイドロキノンのアルキレンオキシド付加ジオール、ナフトハイドロキノンのアルキレンオキシド付加ジオール、アントラハイドロキノンのアルキレンオキシド付加ジオール等が挙げられる。

[0025] 上記ポリエーテルポリオールの市販品としては、例えば脂肪族ポリエーテルポリオールとしては、PTMG650、PTMG1000、PTMG2000（以上、三菱化学（株）製）、PPG1000、EXCENOL1020、EXCENOL2020、EXCENOL3020、EXCENOL4020（以上、旭硝子（株）製）、PEG1000、ユニセーフDC1100、ユニセーフDC1800、ユニセーフDCB1100、ユニセーフDCB1800（以上、日本油脂（株）製）、PPTG1000、PPTG2000、PPTG4000、PTG400、PTG650、PTG2000、PTG3000、PTGL1000、PTGL2000（以上、保土谷化学

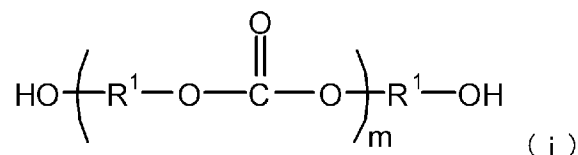
工業（株）製）、PPG400、PBG400、Z-3001-4、Z-3001-5、PBG2000、PBG2000B（以上、第一工業製薬（株）製）、TMP30、PNT4グリコール、EDA P4、EDA P8（以上、日本乳化剤（株）製）、クオドロール（旭電化（株）製）が挙げられる。芳香族ポリエーテルポリオールとしてはユニオールDA400、DA700、DA1000、DB400（以上、日本油脂（株）製）等を挙げることができる。

[0026] また、上記ポリエステルポリオールは、多価アルコールと多塩基酸とを反応させて得られる。ここで、多価アルコールとしては、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,2-ビス（ヒドロキシエチル）シクロヘキサン、2,2-ジエチルー1,3-プロパンジオール、3-メチルー1,5-ペンタンジオール、1,9-ノナンジオール、2-メチルー1,8-オクタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールプロパンのエチレンオキシド付加体、トリメチロールプロパンのプロピレンオキシド付加体、トリメチロールプロパンのエチレンオキシドとプロピレンオキシドの付加体、ソルビトール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、アルキレンオキシド付加ポリオール等が挙げられる。また、多塩基酸としては、例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸等を挙げることができる。これらのポリエステルポリオールの市販品としては、クラポールP1010、クラポールP2010、PMIPA、PKA-A、PKA-A2、PNA-2000（以上、（株）クラレ製）等を使用することができる。

[0027] また、上記ポリカーボネートポリオールとしては、例えば下記一般式（i

)で示されるポリカーボネートジオールが挙げられる。

[0028] [化1]



[0029] 一般式 (i) 中、 R^1 は、炭素数2～20のアルキレン基、(ポリ)エチレングリコール残基、(ポリ)プロピレングリコール残基または(ポリ)テトラメチレングリコール残基を示し、 m は1～30の範囲の整数である。

[0030] R^1 の具体例としては、次の化合物から両末端水酸基を除いた残基、すなわち1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール等から水酸基を除いた残基が挙げられる。これらのポリカーボネートポリオールの市販品としては、DN-980、DN-981、DN-982、DN-983 (以上、日本ポリウレタン工業(株)製)、PC-8000 (PPG社製)、PNOC1000、PNOC2000、PMC100、PMC2000 (以上、(株)クラレ製)、プラクセルCD-205、CD-208、CD-210、CD-220、CD-205PL、CD-208PL、CD-210PL、CD-220PL、CD-205HL、CD-208HL、CD-210HL、CD-220HL、CD-210T、CD-221T (以上、ダイセル化学工業(株)製)等を使用することができる。

[0031] 上記ポリカプロラクトンポリオールとしては、 ϵ -カプロラク톤を例えば、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1,2-ポリブチレングリコール、1,6-ヘキサジオール

ール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-ブタンジオール等のジオールに付加反応させて得られるポリカプロラクトンジオールが挙げられる。これらの市販品としては、プラクセル205、205AL、212、212AL、220、220AL（以上、ダイセル化学工業（株）製）等を使用することができる。

[0032] 分子中に2個以上の水酸基を有する脂肪族炭化水素としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、ヒドロキシ末端水添ポリブタジエン、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等が挙げられる。

[0033] 分子中に2個以上の水酸基を有する脂環式炭化水素としては、例えば1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 2-ビス（ヒドロキシエチル）シクロヘキサン、ジシクロペンタジエンのジメチロール化合物、トリシクロデカンジメタノール等が挙げられる。

[0034] 分子中に2個以上の水酸基を有する不飽和炭化水素としては、例えばヒドロキシ末端ポリブタジエン、ヒドロキシ末端ポリイソプレン等が挙げられる。

[0035] さらにまた、上記以外のポリオールとしては、例えば β -メチル- δ -バレロラクトンジオール、ひまし油変性ジオール、ポリジメチルシロキサン末端ジオール化合物、ポリジメチルシロキサンカルビトール変性ジオール等が挙げられる。

[0036] これらのポリオール化合物の好ましい質量平均分子量は1000～10000、特に好ましくは1000～9000である。質量平均分子量は、ポリマーの一部をテトラヒドロフラン（THF）に溶解し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって測定される値とする。本発明にお

ける質量平均分子量は、ポリスチレンを標準物質とした値である。

[0037] 最も好ましくは、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルであり、その数平均分子量は100～10000であり、好ましくは200～5000であり、最も好ましくは300～1000である。

[0038] (炭素数2～20のアルキレン鎖を含むモノマー成分)

前記炭素数2～20のアルキレン鎖を含むモノマー成分としては特に制限はなく、公知の炭素数2～20のアルキレン鎖を含むモノマー成分を用いることができる。前記炭素数2～20のアルキレン鎖を含むモノマー成分は液晶性モノマーであることが、揮散性が低い観点や、後述するミクロ相分離構造膜を製造しやすい観点から好ましい。いかなる理論に拘泥するものでもないが、液晶性モノマーを用いる場合、リビング重合後の残存モノマー成分が相分離配向を促進することができる。

また、液晶場での重合とすることで、リビング重合の反応速度を速くすることもできる。

[0039] 前記液晶性モノマーの中でも重合性液晶化合物を用いることが好ましい。いかなる理論に拘泥するものでもないが、重合性液晶化合物を用いる場合、リビング重合後の残存モノマー成分を、後述する相分離構造を固定化する工程で架橋または重合させることによって、相分離構造を固定化しやすくなることができる。すなわち、本発明のブロック共重合体は、前記炭素数2～20のアルキレン鎖を含むポリマー成分(B)中、炭素数6～50のメソゲン側鎖を有していることが好ましく、前記メソゲン側鎖が、前記メソゲン側鎖1本の中に少なくとも1個の重合性基を有することがより好ましい。前記重合性基の好ましい範囲は、後述の一般式(X)中の前記Q¹およびQ²が表す重合性基の好ましい範囲と同様である。

炭素数6～50のメソゲン側鎖は、炭素数6～40のメソゲン側鎖であることがより好ましく、炭素数6～30のメソゲン側鎖であることが特に好ましい。「メソゲン基」は、液晶化合物のコア部を形成し得る基を含み、メソゲン基を有する化合物の例には、液晶性化合物が含まれるとともに、メソゲ

ン基を有するが液晶形成をしない、即ち非液晶性化合物、も含まれる。メソゲン基についてさらに説明する。本発明において、メソゲン基とは、液晶形成に寄与する液晶分子の主要骨格を示す基である。液晶分子は、結晶状態と等方性液体状態の中間の状態（メソフェーズ）である液晶性を示す。前記メソゲン基については特に制限はなく、例えば、「Flussige Kristalle in Tabellen II」(VEB Deutsche Verlag für Grundstoff Industrie, Leipzig, 1984年刊)、特に第7頁～第16頁の記載、及び、液晶便覧編集委員会編、液晶便覧（丸善、2000年刊）、特に第3章の記載、を参照することができる。好ましくは、サーモトロピック液晶の残基であり、さらに好ましくは、棒状液晶及びディスコティック液晶の残基である。棒状液晶ではネマティック相及びスメクティックA相を示す液晶の残基がより好ましく、ディスコティック液晶ではディスコティックネマティック相を示す液晶の残基がより好ましい。

ディスコティック液晶の残基の好ましい例には、ベンゼン、トリフェニレン、トルキセン、トリオキサトルキセン、アントラキノン、フタロシアニン又はポリフィリン、マクロサイクレン、ビス（1, 3-ジケトン）銅錯体、テトラアリールビピラニリデン、テトラチアフルバレン、及びイノシトールが含まれる。

棒状液晶の残基、即ち、棒状液晶のメソゲン基あるいはコア部と呼ばれる剛直な液晶形成に寄与する液晶分子の主要骨格としては、後述する一般式（X）中の $-Cy^1-L^2-(Cy^2-L^3)_n-Cy^3-L^4-$ で表される基であることが好ましい。

これらの中でも前記メソゲン基としては、後述する一般式（X）中の $-Cy^1-L^2-(Cy^2-L^3)_n-Cy^3-L^4-$ で表される基であることが好ましく、前記 $-Cy^1-L^2-(Cy^2-L^3)_n-Cy^3-L^4-$ で表される基のより好ましい範囲は後述の一般式（X）における各基の好ましい範囲と同様である。

[0040] 前記液晶性モノマーの中でも棒状液晶化合物であることがより好ましい。支持体上でリビング重合する際に、残存するモノマー成分もしくはポリマー（開始剤由来のポリマーなど）がミクロ相分離構造の形成に不利に作用することが予想された。しかし特定の棒状液晶化合物を液晶性モノマーとして使用した場合には、液晶モノマーが残存し、流動性が高まるため欠陥のない綺麗なシリンダー型ミクロ相分離構造を形成することができる。

[0041] ー棒状液晶化合物ー

棒状液晶化合物としては、アゾメチン類、アゾキシ類、シアノビフェニル類、シアノフェニルエステル類、安息香酸エステル類、シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル類、シアノフェニルシクロヘキサン類、シアノ置換フェニルピリミジン類、アルコキシ置換フェニルピリミジン類、フェニルジオキサン類、トラン類およびアルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル類が好ましく用いられる。以上のような低分子液晶性分子だけではなく、高分子液晶性分子も用いることができる。

前記棒状液晶化合物の中でも、棒状液晶化合物を重合によって配向を固定することができる重合性棒状液晶化合物であることがより好ましい。

[0042] 重合性棒状液晶化合物としては、Makromol. Chem., 190巻、2255頁（1989年）、Advanced Materials 5巻、107頁（1993年）、米国特許4683327号、同5622648号、同5770107号、WO95/22586号、同95/24455号、同97/00600号、同98/23580号、同98/52905号、特開平1-272551号、同6-16616号、同7-110469号、同11-80081号、および特願2001-64627号（特開2001-328973号公報）、特開2004-1235979号公報、Transactions of Materials Research Society of Japan, 28[3], 553-556（2003）、特開2008-127336号公報、特開2010-116463号公報などに記載の化合物、ならびに、後述の一般式（X）にて表される化

合物および後述の一般式（V）で表される化合物などを用いることができる。

[0043] また、重合性棒状液晶化合物として好ましくは、下記一般式（X）にて表される化合物および後述の一般式（V）で表される化合物であり、前記一般式（X）で表される化合物がより好ましい。

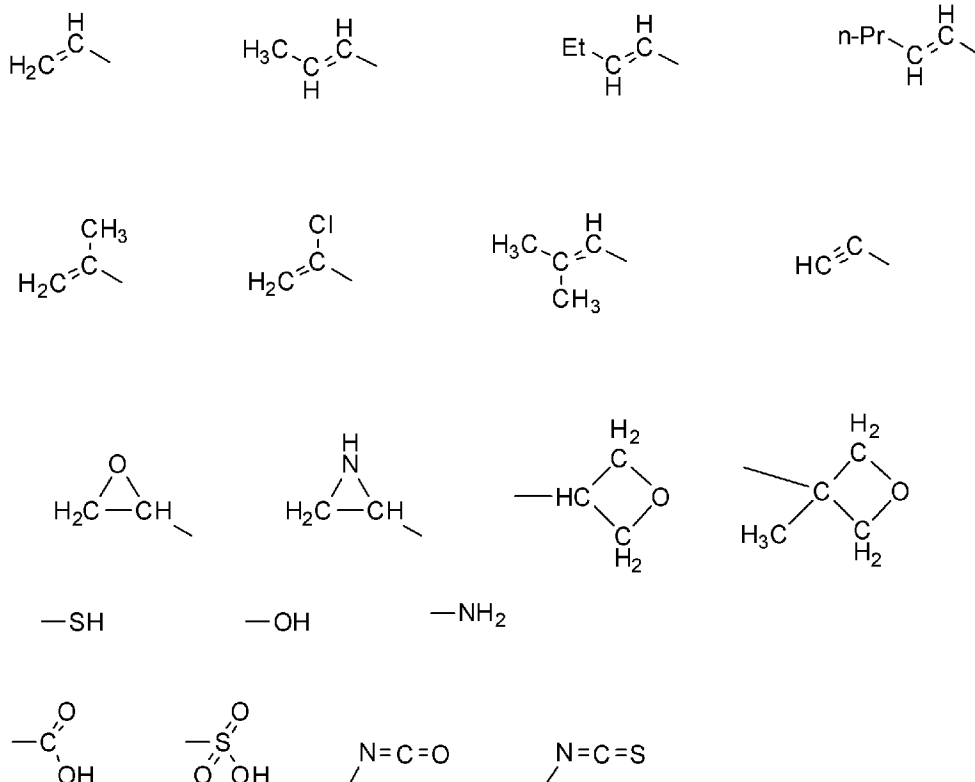
[0044] 一般式（X） $Q^1-L^1-Cy^1-L^2-(Cy^2-L^3)_n-Cy^3-L^4-Q^2$

一般式（X）中、 Q^1 および Q^2 はそれぞれ独立に重合性基であり、 L^1 、および L^4 はそれぞれ独立に二価の連結基であり、 L^1 および L^4 のうち少なくとも一方は、少なくとも炭素数2～20のアルキレン基を含み、 L^2 および L^3 はそれぞれ独立に単結合または二価の連結基であり、 Cy^1 、 Cy^2 および Cy^3 は二価の環状基であり、 n は0、1、2、または3である。

以下にさらに一般式（X）で表される重合性棒状液晶化合物について説明する。

前記一般式（X）中、 Q^1 および Q^2 はそれぞれ独立に重合性基である。重合性基の重合反応は、付加重合（開環重合を含む）または縮合重合であることが好ましい。言い換えると、重合性基は、付加重合反応または縮合重合反応が可能な官能基であることが好ましい。以下に重合性基の例を示す。

[化2]



これらの重合性基の中でも、 Q^1 および Q^2 のうち少なくとも一方が

[化3]



のいずれかであることが好ましく、 Q^1 および Q^2 のうち他の一方がオキセタン環を有する基（以下、オキセタニル基とも言う）であることが好ましい。

[0045] 前記一般式 (X) 中、 L^1 および L^4 はそれぞれ独立に二価の連結基であり、 L^1 および L^4 のうち少なくとも一方は、少なくとも炭素数2～20のアルキレン基を含む。 L^1 および L^4 はそれぞれ独立に、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NR}-$ 、 $-\text{C}=\text{N}-$ 、二価の鎖状基、二価の環状基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であることが好ましい。上記 R は炭素原子数が1から7のアルキル基または水素原子である。

組み合わせからなる二価の連結基の例を以下に示す。ここで、左側が Q (Q^1 または Q^2) に、右側が C_y (C_y^1 または C_y^3) に結合する。

- L-1 : -CO-O-二価の鎖状基-O-
- L-2 : -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-
- L-3 : -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-O-
- L-4 : -CO-O-二価の鎖状基-O-二価の環状基-
- L-5 : -CO-O-二価の鎖状基-O-二価の環状基-CO-O-
- L-6 : -CO-O-二価の鎖状基-O-二価の環状基-O-CO-
- L-7 : -CO-O-二価の鎖状基-O-二価の環状基-二価の鎖状基-
- L-8 : -CO-O-二価の鎖状基-O-二価の環状基-二価の鎖状基-CO-O-
- L-9 : -CO-O-二価の鎖状基-O-二価の環状基-二価の鎖状基-O-CO-
- L-10 : -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-二価の環状基-
- L-11 : -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-二価の環状基-CO-O-
- L-12 : -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-二価の環状基-O-CO-
- L-13 : -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-二価の環状基-二価の鎖状基-
- L-14 : -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-二価の環状基-二価の鎖状基-CO-O-
- L-15 : -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-二価の環状基-二価の鎖状基-O-CO-
- L-16 : -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-O-二価の環状基-
- L-17 : -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-O-二価の環状基-CO-O-
- L-18 : -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-O-二価の環状基-O-CO-
- L-19 : -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-O-二価の環状基-二価

の鎖状基—

L-20: —CO—O—二価の鎖状基—O—CO—O—二価の環状基—二価の鎖状基—CO—O—

L-21: —CO—O—二価の鎖状基—O—CO—O—二価の環状基—二価の鎖状基—O—CO—

L-22: —二価の鎖状基—O—二価の鎖状基—O—

二価の鎖状基は、アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基、置換アルキニレン基を意味する。アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基が好ましく、アルキレン基およびアルケニレン基がさらに好ましい。

アルキレン基は、分岐を有していてもよい。アルキレン基の炭素数は2～20であることが好ましく、3乃至18であることがより好ましく、4乃至16であることがさらに好ましく、5乃至15であることが最も好ましい。

L¹およびL⁴が表す二価の連結基中に含まれるすべてのアルキレン基の炭素数の合計が上記範囲であることが好ましく、例えばL-1～L-22中に二価の鎖状基が複数含まれる場合はアルキレン基である二価の鎖状基の合計の炭素数が上記範囲であることが好ましい。

置換アルキレン基のアルキレン部分は、上記アルキレン基と同様である。置換基の例としてはハロゲン原子が含まれる。

アルケニレン基は、分岐を有していてもよい。アルケニレン基の炭素数は2乃至12であることが好ましく、2乃至10であることがさらに好ましく、2乃至8であることがもっとも好ましい。

置換アルキレン基のアルキレン部分は、上記アルキレン基と同様である。置換基の例としてはハロゲン原子が含まれる。

アルキニレン基は、分岐を有していてもよい。アルキニレン基の炭素数は2乃至12であることが好ましく、2乃至10であることがさらに好ましく、2乃至8であることがもっとも好ましい。

置換アルキニレン基のアルキニレン部分は、上記アルキニレン基と同様で

ある。置換基の例としてはハロゲン原子が含まれる。

二価の鎖状基の具体例としては、エチレン、トリメチレン、プロピレン、テトラメチレン、2-メチルーテトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、オクタメチレン、2-ブテニレン、2-ブチニレンなどが挙げられる。

二価の環状基の定義および例は、後述する Cy^1 、 Cy^2 および Cy^3 の定義および例と同様である。

L^1 および L^4 のうちオキセタン基に結合する一方の連結基が $L-21$ であることが好ましく、 L^1 および L^4 のうち他の一方は $L-1$ であることが好ましい。

[0046] 前記一般式 (X) 中、 R^2 は、炭素原子数 1 から 4 のアルキル基または水素原子であることが好ましく、メチル基、エチル基または水素原子であることがさらに好ましく、水素原子であることがもっとも好ましい。

[0047] 前記一般式 (X) 中、 L^2 または L^3 はそれぞれ独立に単結合または二価の連結基である。 L^2 および L^3 はそれぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR-$ 、 $-C=N-$ 、二価の鎖状基、二価の環状基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基または単結合であることが好ましい。上記 R は炭素原子数が 1 から 7 のアルキル基または水素原子であり、炭素原子数 1 から 4 のアルキル基または水素原子であることが好ましく、メチル基、エチル基または水素原子であることがさらに好ましく、水素原子であることがもっとも好ましい。二価の鎖状基、および二価の環状基については L^1 および L^4 の定義と同義である。

L^2 または L^3 として好ましい二価の連結基としては、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCCO-$ 、 $-OCONR-$ 、 $-COS-$ 、 $-SCO-$ 、 $-CONR-$ 、 $-NRCO-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-C=C-COO-$ 、 $-C=N-$ 、 $-C=N-N=C-$ 、等が挙げられる。

L^2 および L^3 はそれぞれ独立に $-COO-$ または $-OCO-$ であることが好ましい。

[0048] 前記一般式 (X) において、 n は 0、1、2、または 3 である。 n が 2 または 3 の場合、二つの L^3 は同じであっても異なってもよく、二つの Cy^2 も同じであっても異なってもよい。 n は 1 または 2 であることが好ましく、1 であることがさらに好ましい。

[0049] 前記一般式 (X) において、 Cy^1 、 Cy^2 および Cy^3 は、それぞれ独立に、二価の環状基である。

環状基に含まれる環は、5 員環、6 員環、または 7 員環であることが好ましく、5 員環または 6 員環であることがさらに好ましく、6 員環であることが最も好ましい。

環状基に含まれる環は、縮合環であっても良い。ただし、縮合環よりも単環であることがより好ましい。

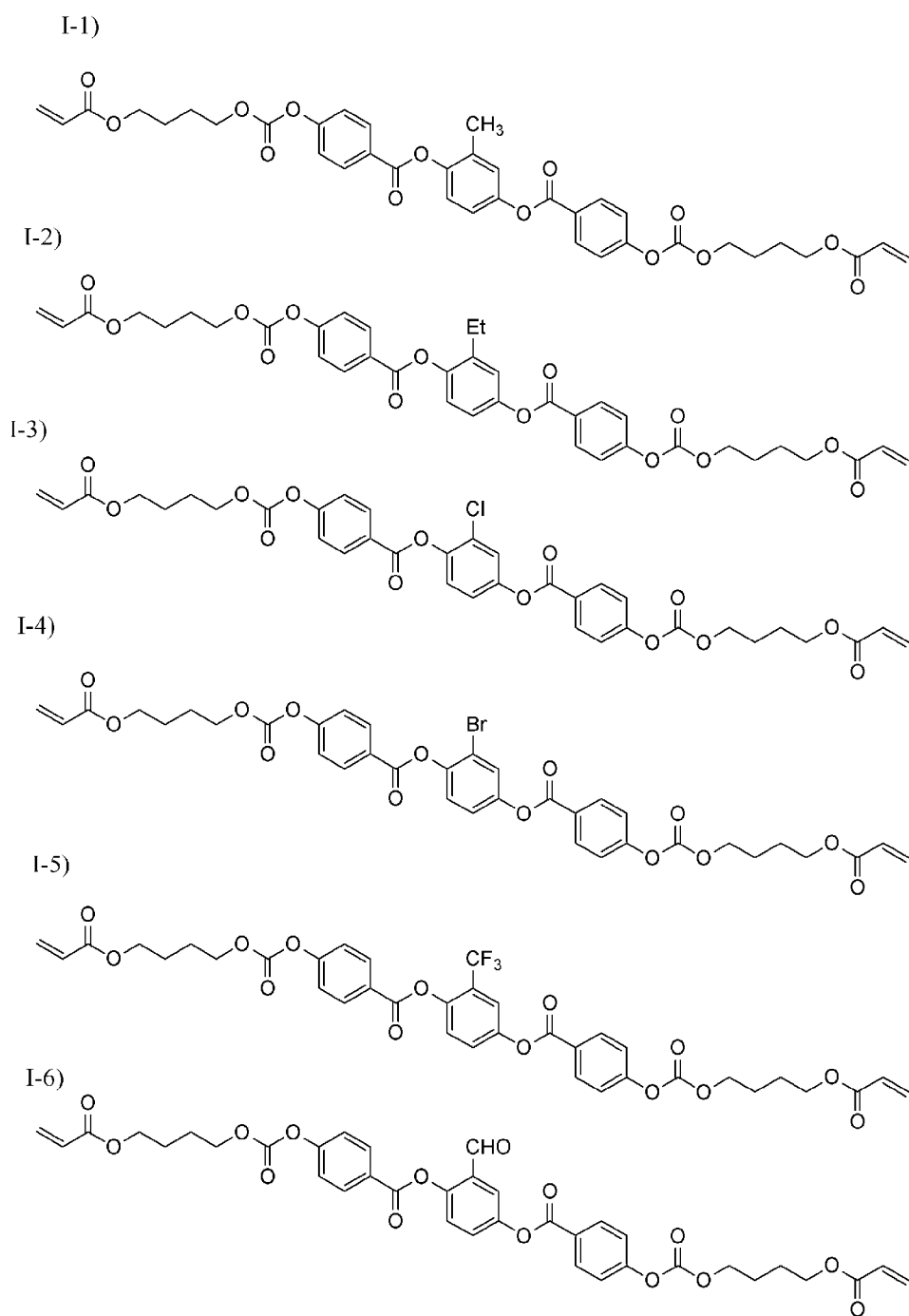
環状基に含まれる環は、芳香族環、脂肪族環、および複素環のいずれでもよい。芳香族環の例には、ベンゼン環およびナフタレン環が含まれる。脂肪族環の例には、シクロヘキサン環が含まれる。複素環の例には、ピリジン環およびピリミジン環が含まれる。

ベンゼン環を有する環状基としては、1, 4-フェニレンが好ましい。ナフタレン環を有する環状基としては、ナフタレン-1, 5-ジイルおよびナフタレン-2, 6-ジイルが好ましい。シクロヘキサン環を有する環状基としては、1, 4-シクロヘキシレンであることが好ましい。ピリジン環を有する環状基としてはピリジン-2, 5-ジイルが好ましい。ピリミジン環を有する環状基としては、ピリミジン-2, 5-ジイルが好ましい。

環状基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数が 1 乃至 5 のアルキル基、炭素原子数が 1 乃至 5 のハロゲン置換アルキル基、炭素原子数が 1 乃至 5 のアルコキシ基、炭素原子数が 1 乃至 5 のアルキルチオ基、炭素原子数が 2 乃至 6 のアシルオキシ基、炭素原子数が 2 乃至 6 のアルコシカルボニル基、カルバモイル基、炭素原子数が 2 乃至 6 のアルキル置換カルバモイル基および炭素原子数が 2 乃至 6 のアシルアミノ基が含まれる。

[0050] 以下に、前記一般式（X）で表される重合性液晶化合物の例を示す。本発明はこれらに限定されるものではない。

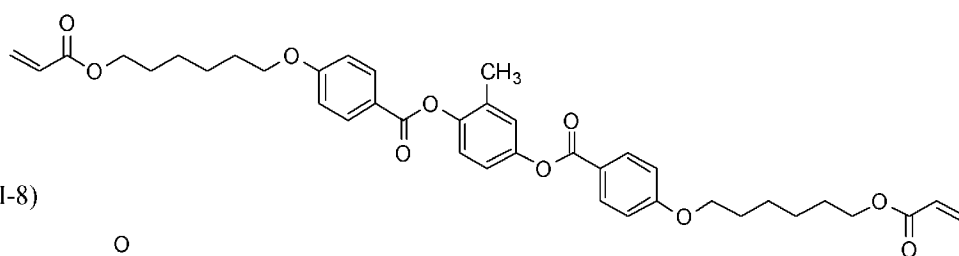
[0051] [化4]



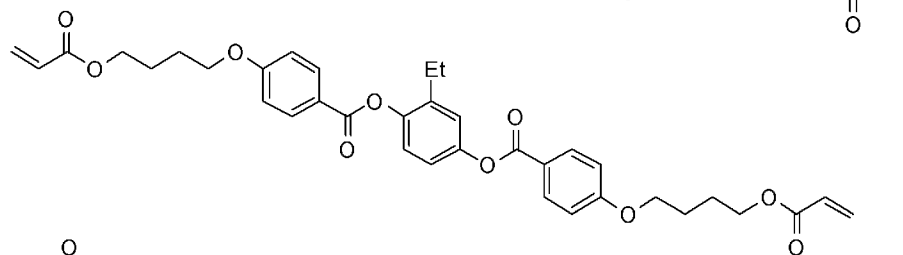
[0052]

[化5]

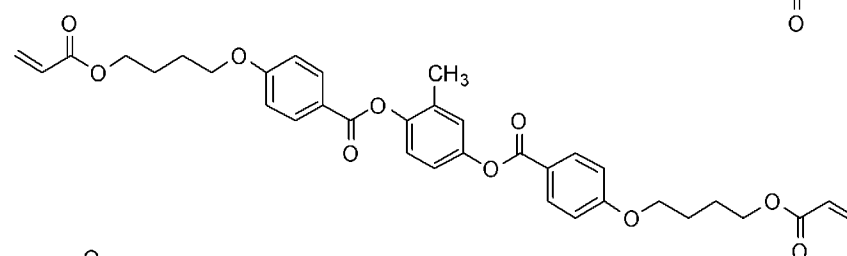
I-7)



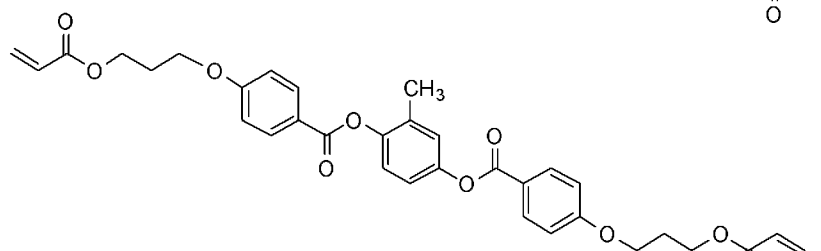
I-8)



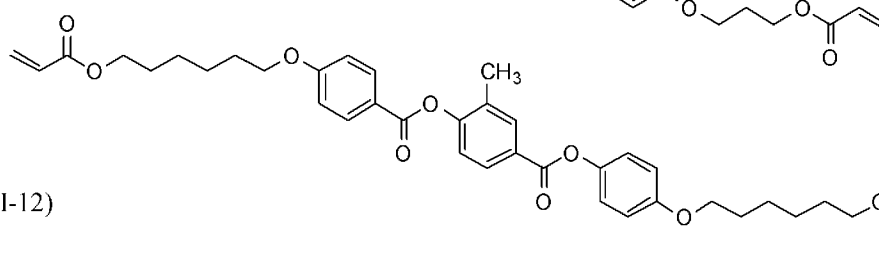
I-9)



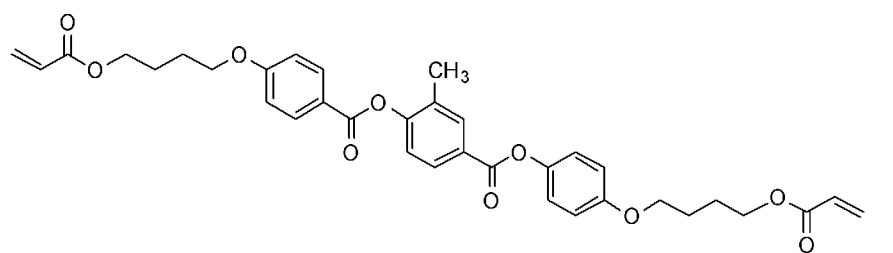
I-10)



I-11)

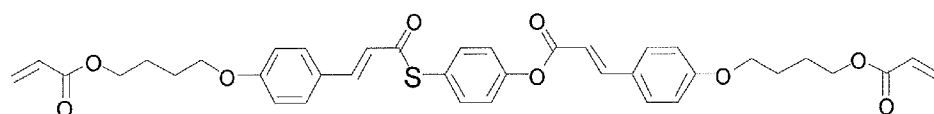
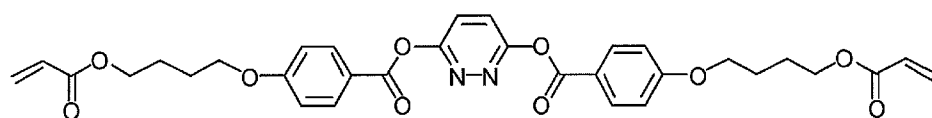
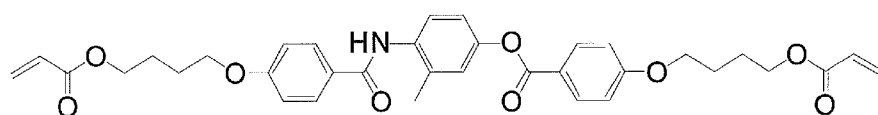
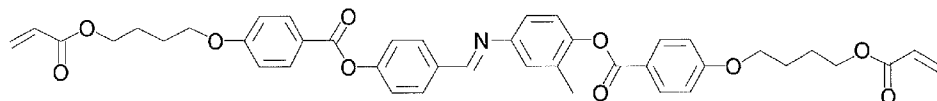
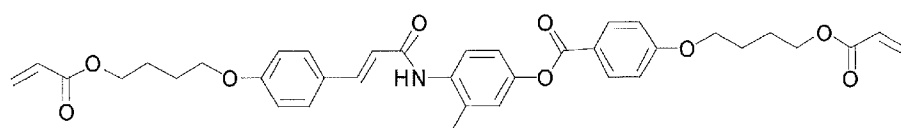
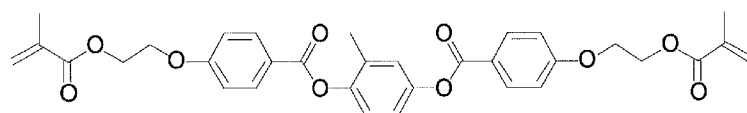
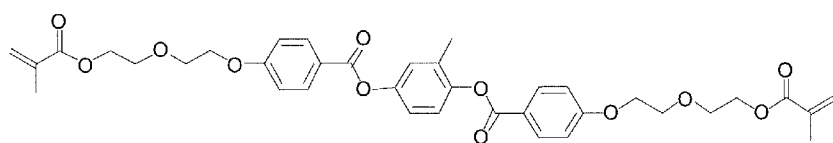


I-12)



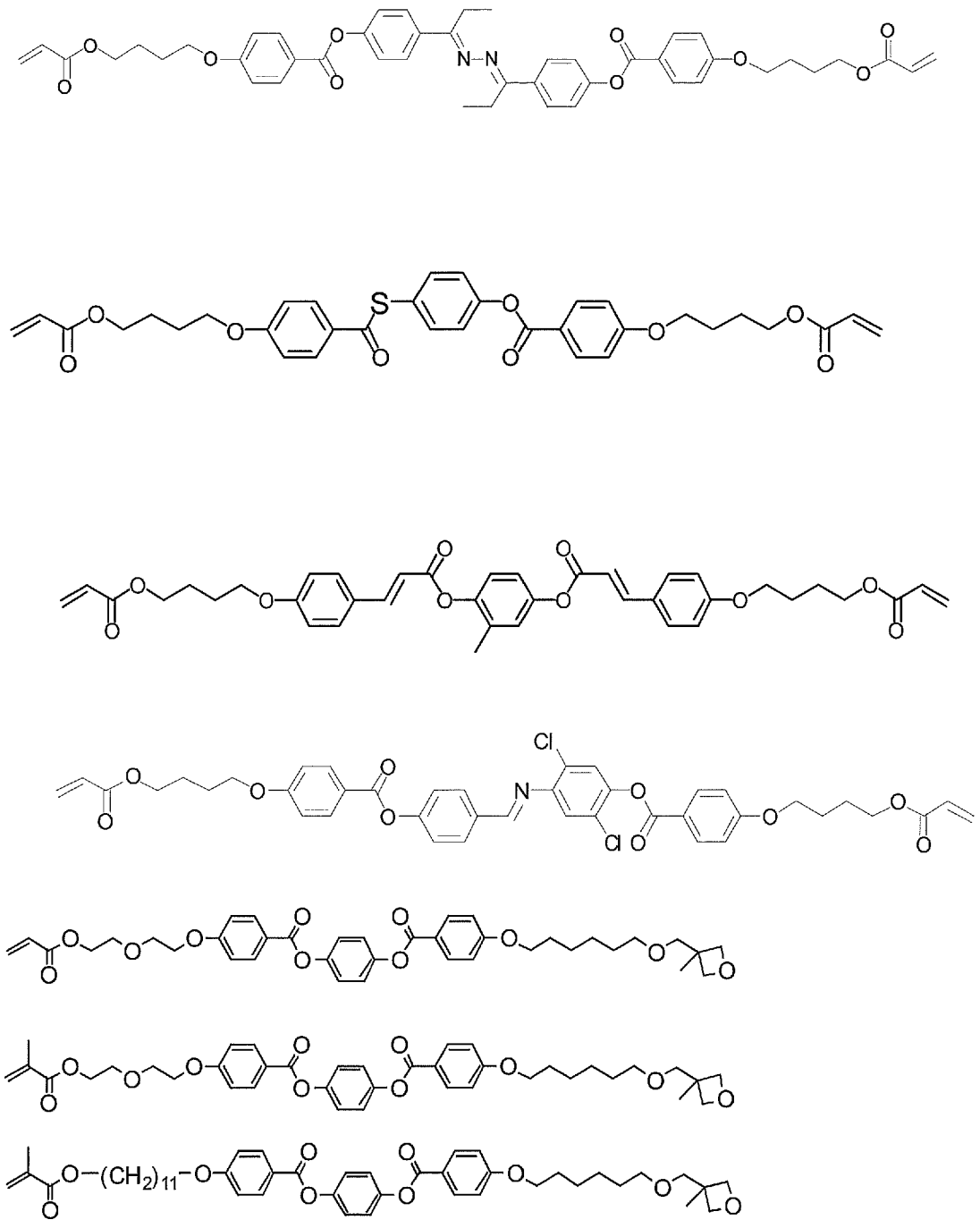
[0053]

[化6]

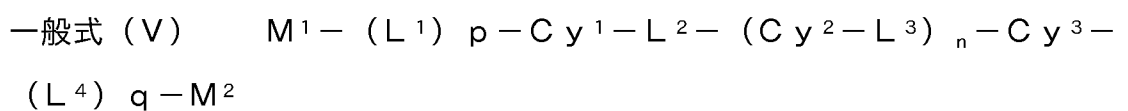


[0054]

[化7]



[0055] また、棒状液晶化合物としては、下記一般式（V）で表される化合物も好ましい。



一般式（V）中、 M^1 、および、 M^2 はそれぞれ独立に、水素原子、置換も

しくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ハロゲン、 $-\text{SCN}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、ニトロ基、または、 Q^1 を表すが、 M^1 、および、 M^2 の少なくとも一つは、 Q^1 以外の基を表す。

ただし、 Q^1 、 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 Cy^1 、 Cy^2 、 Cy^3 および n は前記一般式(X)で表される基と同義である。また、 p および q は0、または1である。

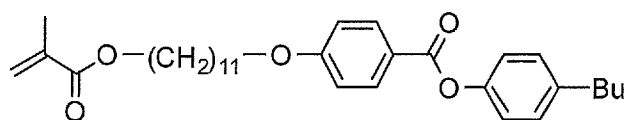
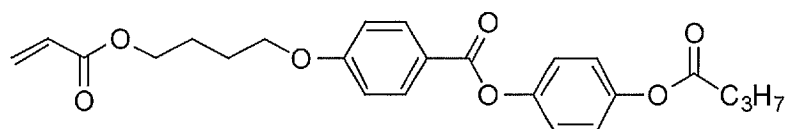
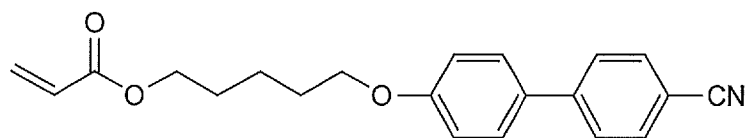
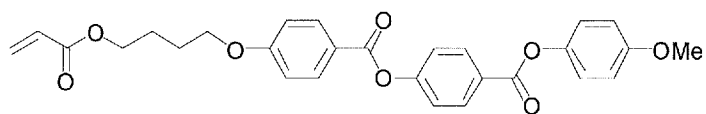
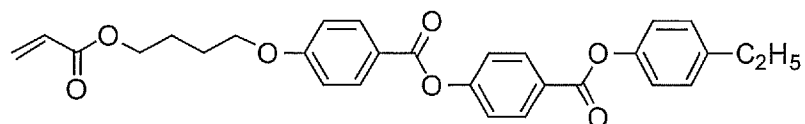
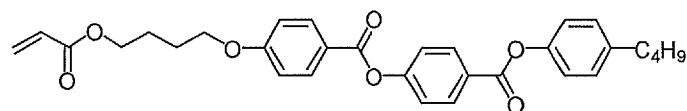
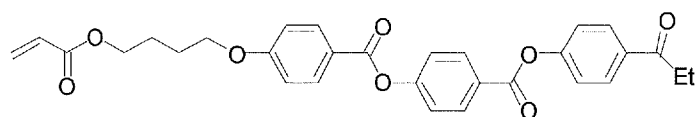
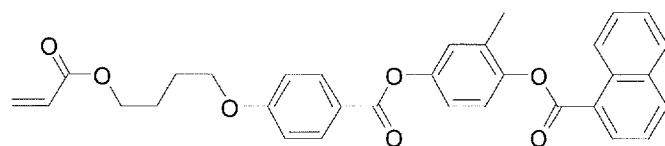
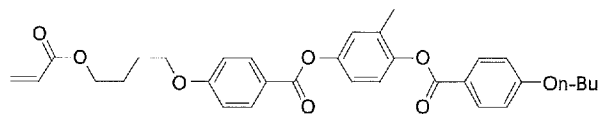
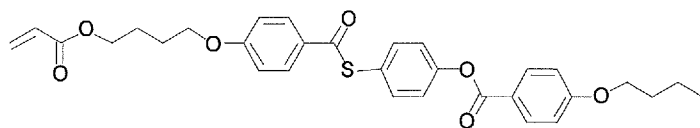
M^1 、および、 M^2 が、 Q^1 を表さない場合、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、シアノ基であることが好ましく、より好ましくは、炭素数1～4のアルキル基、もしくは、フェニル基であり、 p および q は0であることが好ましい。

[0056] なお、前記一般式(X)で表される重合性棒状液晶化合物と前記一般式(V)で表される化合物を混合して用いてもよい。また、前記一般式(X)で表される重合性液晶化合物と、一般式(V)で表される化合物の混合物中における、前記一般式(V)で表される化合物の好ましい混合比率としては、0.1%～40%であり、より好ましくは、1%～30%であり、更に好ましくは、5%～20%である。

[0057] 以下に、前記一般式(V)で表される化合物の好ましい例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

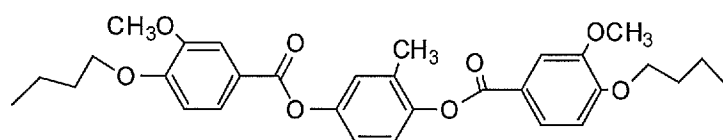
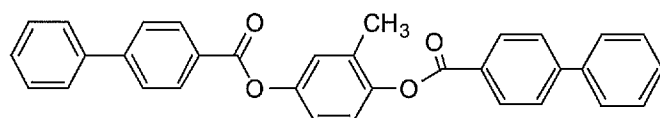
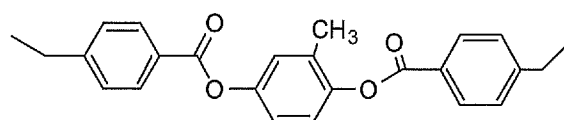
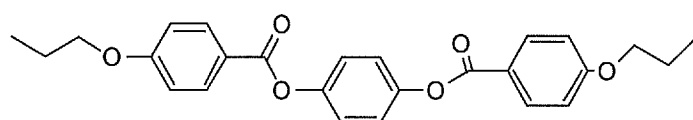
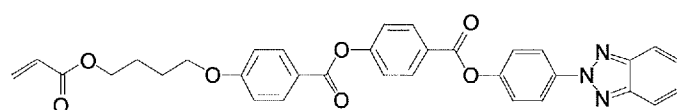
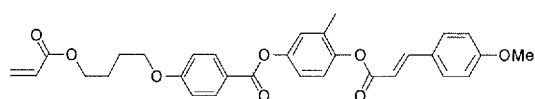
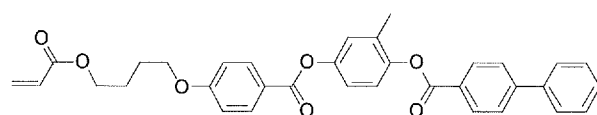
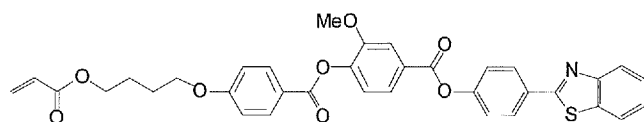
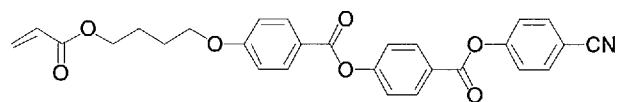
[0058]

[化8]



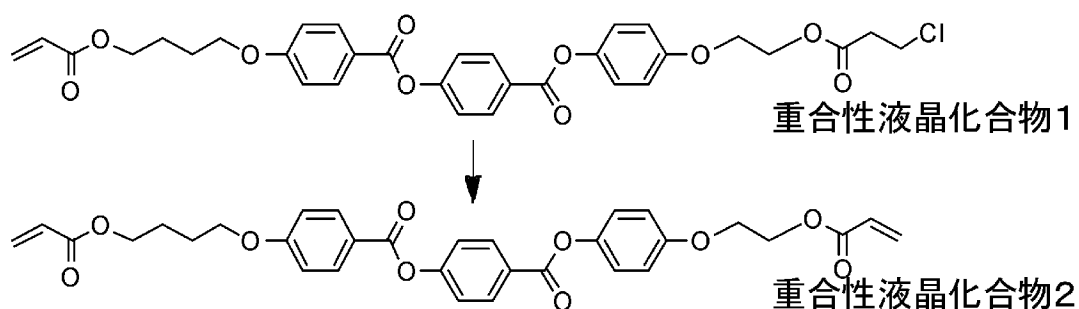
[0059]

[化9]



[0060] また本発明に用いることができる重合性液晶化合物のうち二つ以上のアクリル基及びメタクリル基を有する化合物は、そのうち一つが潜在的に重合性を内在していても構わない。すなわち以下のような化合物からE P 2 1 3 0 8 1 7記載の化学反応により重合性を発現させることができるため、二つ以上のアクリル基及びメタクリル基を有する化合物の一方をリビング重合に用いた後に、潜在的に重合性を内在している部分を化学反応により処理して重合性を発生させても良い。

[0061] [化10]



[0062] 本発明中の各一般式では上記重合性液晶化合物1及び2をなんら区別なく記載しており、本発明中では同義とみなしている。

[0063] <溶媒>

本発明の支持体上でのリビング重合体の製造方法において、前記モノマー含有組成物に使用できる溶媒としては、反応を阻害しないものであればいずれでも使用することができる。

具体的には、ベンゼン、トルエンおよびキシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナンおよびデカン等の脂肪族炭化水素系溶媒、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンおよびデカヒドロナフタレンのような脂環族炭化水素系溶媒、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素およびテトラクロルエチレン等の塩素化炭化水素系溶媒、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*s o -*p*ロパノール、*n*-ブタノール、*s*e c -*p*ブタノールおよび*t*e r t -*p*ブタノール等のアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、

酢酸エチル、酢酸ブチルおよびジメチルフタレート等のエステル系溶媒、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジ-*n*-アミルエーテル、ジフェニルエーテル、テトラヒドロフランおよびアニソールのようなエーテル系溶媒、ジメチルスルホキシド、*N*-ジメチルホルムアミド、ジオキサン等を挙げることができる。

[0064] また、水を溶媒として、懸濁重合、乳化重合することもできる。これらの溶媒は、単独でもまたは2種以上を混合して使用してもよい。また、これらの溶媒の使用によって、反応液が均一相となることが好ましいが、不均一な複数の相となっても構わない。

[0065] (A T R P (原子移動ラジカル重合))

本発明の支持体上でのリビング重合体の製造方法の好ましい態様の一つは、前記リビング重合が原子移動ラジカル重合であり、かつ、前記支持体が金属製の支持体である態様である。

[0066] 本明細書中におけるA T R P (原子移動ラジカル重合)とは、リビングラジカル重合の一つであり、有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物などを開始剤、遷移金属を中心金属とする金属錯体又は遷移金属の単体を触媒としてラジカル重合性単体をラジカル重合する方法である。

[0067] A T R Pの好ましい態様としては、具体的には、例えば、Matyjaszewskiら、Chem. Rev., 101, 2921 (2001)、WO96/30421号公報、WO97/18247号公報、WO98/01480号公報、WO98/40415号公報、WO00/156795号公報、あるいは澤本ら、Chem. Rev., 101, 3689 (2001)、特開平8-41117号公報、特開平9-208616号公報、特開2000-264914号公報、特開2001-316410号公報、特開2002-80523号公報、特開2004-307872号公報などが挙げられる。

[0068] ー開始剤ー

A T R Pに用いられる開始剤としては、特に制限はなく、例えば有機ハロ

ゲン化物やハロゲン化スルホニル化合物が挙げられるが、特に炭素－炭素二重結合または炭素－酸素二重結合の α 位に存在する炭素－ハロゲン結合、あるいは一つの炭素原子上に複数のハロゲンが付加した構造が開始剤構造として好適である。本発明においては、炭素－炭素二重結合の α 位に存在する炭素－ハロゲン結合、あるいは一つの炭素原子上に複数のハロゲンが付加した構造を開始剤構造として利用することができる。

[0069] ATRPに用いられる開始剤は、ミクロ相分離構造膜を製造しやすくする観点からは、親水性ユニットを含むマクロ開始剤であることが好ましく、ポリアルキレンオキシ構造を含むマクロ開始剤であることがより好ましい。

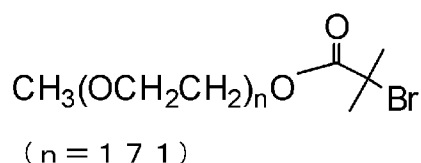
前記ポリアルキレンオキシ構造としては特に制限はないが、アルキレンオキシ基が炭素数1～1000のアルキレンオキシ基であることが好ましく、炭素数10～400のアルキレンオキシ基であることがより好ましく、エチレンオキシ基であることが特に好ましい。

前記ポリアルキレンオキシ構造中、アルキレンオキシ構造の繰り返し単位数は特に制限はないが、1～500であることが好ましく、3～250であることがより好ましく、5～200であることが特に好ましい。

[0070] 本発明では市販のATRP用開始剤を用いてもよく、例えば、低分子ATRP用開始剤としてエチルー α -ブロモイソブチレート（アルドリッチ社製）などを挙げることができる。

[0071] 一方、マクロ開始剤であるATRP用開始剤は、合成により製造してもよい。マクロ開始剤であるATRP用開始剤としては、例えば、以下のものを用いることができるが、本発明は以下の具体例によって制限されるものではない。

[化11]



[0072] 前記モノマー組成物中、前記ATRP用開始剤の添加量は、前記モノマー

成分に対して、1～60質量%であることが好ましく、5～55質量%であることがより好ましく、10～45質量%であることが特に好ましい。

[0073] 配位子としては、Macromolecules、2006、39、4953. に記載の配位子を好適に使用することができる。

2, 2'-ビピリジン、1, 1, 4, 7, 10, 10-ヘキサメチルトリエチレンテトラミン、N, N, N', N'-テトラキス(2-ピリジルメチル)エチレンジアミン、トリス[2-(ジメチルアミノ)エチル]アミンを用いることが特に好ましい。

前記モノマー組成物中、配位子の添加量は、前記モノマー成分に対して、0.1～40質量%であることが好ましく、0.5～20質量%であることがより好ましく、1～10質量%であることが特に好ましい。

[0074] ー重合触媒ー

本発明の支持体上でのリビング重合体の製造方法は、ATRPの重合触媒としては特に制限はない。

[0075] ATRPの重合触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されないが、好ましくは周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体である。更に好ましいものとして、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビピリジル若しくはその誘導体、1, 10-フェナントロリン若しくはその誘導体、又はテトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン若しくはヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等が配位子として添加される。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$)も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビス

トリフェニルホスフィン錯体 ($\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体 ($\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体 ($\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2$) も、触媒として好適である。

[0076] ATRPの重合触媒として用いられる遷移金属の単体としては特に限定されないが、好ましくは周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素の金属である。更に好ましいものとして、銅、ルテニウム、鉄又はニッケルが挙げられる。なかでも、銅が好ましい。

[0077] 本発明の製造方法では、前記支持体として金属製の支持体を用い、この金属製の支持体をATRPの重合触媒としても利用することが好ましい。

金属製の支持体上でのリビング重合は金属製の支持体を触媒として用いることにより、モノマー含有組成物に金属触媒を添加する通常のATRP後の組成物から金属を除去する手間を省けるために経済合理性がある。

本発明の支持体上でのリビング重合体の製造方法は、金属製の支持体が、金属性のフィルムであることが好ましい。金属性のフィルムは、厚み5～50 μm のものを用いることが操作上と経済合理性の観点から好ましい。金属性のフィルムは、幅が100～500 mmのものを用いることが連続生産の観点から好ましい。

本発明の支持体上でのリビング重合体の製造方法は、金属製の支持体における金属が銅であることが好ましい。この場合に用いられる支持体としては、銅フィルムを好ましく用いることができる。

前記金属性の支持体としては市販の支持体を用いてもよく、例えば、銅フィルムとして日本製箔株式会社製、圧延銅箔TCUなどを挙げることができる。

[0078] 本発明の支持体上でのリビング重合体の製造方法は、前記モノマー含有組成物の前記金属製の支持体と接していない面を別の支持体で覆い、前記モノマー含有組成物を挟圧しながら加熱することが、用いる材料（前記モノマー成分や前記開始剤）を揮散させにくくする観点から好ましい。前記別の支持

体は、さらにA T R Pの重合触媒活性を付与する観点から、前述の金属製の支持体をもう1枚用いることが好ましい。

本発明の支持体上でのリビング重合体の製造方法は、前記金属製の膜における金属が銅であることが好ましい。この場合に用いられる金属製の膜の好ましい範囲は、前記金属性の支持体の好ましい範囲と同様である。

前記モノマー含有組成物を挟圧するときにかかる圧力としては特に制限はないが、例えば0.1～500KPaとすることが製造上の観点から好ましい。

[0079] 本発明の支持体上でのリビング重合体の製造方法は、前記リビング重合体中の銅イオン濃度が、前記リビング重合体に対して5ppm以下であることが好ましい。

なお、モノマー含有組成物に重合触媒として金属触媒を添加していた通常のA T R Pでは、例えば金属触媒として銅を用いる場合は、前記リビング重合体中の銅イオン濃度が前記リビング重合体に対して100ppmを超える程度であった。

[0080] —モノマー—

A T R Pで用いられるモノマー（ラジカル重合性単量体）としては、前述のモノマー成分と同様のものが挙げられる。

[0081] （R A F T（可逆的付加開裂連鎖移動）重合）

本発明の支持体上でのリビング重合体の製造方法の好ましい態様の一つは、前記リビング重合が可逆的付加開裂連鎖移動重合である態様である。

[0082] 本発明の支持体上でのリビング重合体の製造方法は、前記モノマー含有組成物が、モノマー成分として重合性棒状液晶化合物を含むことが好ましい。

[0083] —R A F T剤—

R A F T重合で用いられるR A F T剤としては、特に制限はなく、公知のR A F T剤を用いることができる。例えば、Macromolecules、2006、39、4953.に記載のものなどを挙げることができる。

[0084] 本発明では市販のR A F T剤を用いてもよく、例えば、低分子R A F T剤

として4-シアノー4-[(ドデシルスルファニルチオカルボニル)スルファニル]ペンタノイック酸や、2-シアノー2-プロピルベンゾジチオエート(いずれもアルドリッチ社製)などを挙げることができる。また、マクロRAFT剤として、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテル(4-シアノー4-ペンタノエート ドデシル トリチオカーボネートや、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテル(4-シアノー4-(ドデシルスルファニルチオカルボニル)スルファニル)ペンタノエート(いずれもアルドリッチ社製)などを挙げることができる。

[0085] 前記モノマー組成物中、前記RAFT剤の添加量は、前記モノマー成分に対して、1～60質量%であることが好ましく、5～55質量%であることがより好ましく、10～45質量%であることが特に好ましい。

[0086] ラジカル重合開始剤

ラジカル重合開始剤としては市販のラジカル重合開始剤を用いることが可能である。和光純薬製V-70、V-60(AIBN)、V-40、V-65、V-601、V-59、V-30、V-501などが好ましく、AIBNを用いることが特に好ましい。

前記モノマー組成物中、ラジカル重合開始剤の添加量は、前記モノマー成分に対して、0.01～10質量%であることが好ましく、0.1～5質量%であることがより好ましく、0.2～1質量%であることが特に好ましい。

[0087] モノマー

RAFT重合で用いられるモノマー(ラジカル重合性単量体)としては、前述のモノマー成分と同様のものが挙げられる。

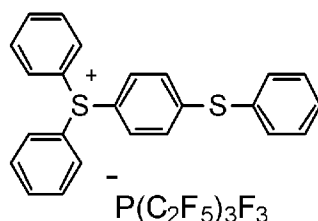
[0088] <光重合開始剤>

本発明では、本発明の支持体上でのリビング重合体の製造方法を用いてミクロ相分離構造膜を形成する場合は、前記モノマー成分として重合性棒状液晶化合物を用いて、さらに光重合開始剤を添加することが好ましい。ミクロ相分離構造膜を形成するときに、重合性棒状液晶化合物と光重合開始剤を併

用することで、相分離構造を容易に固定することができる。前記光重合開始剤としては、光酸発生剤として公知の化合物が好ましく、例えば、特開 2012-150428 号公報に記載されている光酸発生剤などを用いることができる。

前記光酸発生剤としては、例えば、以下のものを用いることができるが、本発明は以下の具体例によって制限されるものではない。

[化12]



[0089] 前記モノマー組成物中、前記光重合開始剤の添加量は、前記モノマー成分に対して、0.01～10質量%であることが好ましく、0.1～5質量%であることがより好ましく、0.2～1質量%であることが特に好ましい。

[0090] <その他の添加剤>

前記モノマー含有組成物には、その他の添加剤を添加してもよい。その他の添加剤としては、例えば、液晶便覧、液晶便覧編集委員会編、丸善株式会社に記載されているような重合性棒状液晶化合物に併用することができる添加剤などを挙げることができる。

[0091] <重合条件>

本発明の支持体上でのリビング重合体の製造方法において、支持体上でリビング重合ができる限りは重合条件や重合方法は特に限定されず、塊状重合、懸濁重合、乳化重合、塊状・懸濁重合などを適用することができる。

本発明の支持体上でのリビング重合体の製造方法では、

- (i) 前記モノマー含有組成物を前記支持体上に適用する工程と、
- (ii) 前記支持体上で前記モノマー含有組成物をリビング重合させる工程を含むことが好ましい。

[0092] (適用方法)

前記モノマー含有組成物を前記支持体上に適用する工程における適用方法としては特に制限はないが、溶液プロセスにより成膜することが特に好ましい。

溶液プロセスによる成膜とは、ここでは有機化合物を溶解させることができる溶媒中に溶解させ、その溶液を基板上に塗布し乾燥させて成膜する方法を指す。具体的には、キャスト法、ブレードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、ディッピング（浸漬）コーティング法、ビードコーティング法、エアーナイフコーティング法、カーテンコーティング法、インクジェット法、スピncコート法、ラングミュアープロジェクト（Langmuir-Blodgett）（LB）法などの通常の方法を用いることができる。本発明においては、キャスト法、スピncコート法、およびインクジェット法を用いることがさらに好ましい。このような溶液プロセスにより、表面が平滑で大面積の薄膜を低コストで生産することが可能となる。

スピncコートは、例えば、100～5000回転／分で、5～60秒間行うことが好ましい。

前記モノマー含有組成物を前記支持体上に適用する工程における前記モノマー含有組成物の適用後の厚みの好ましい範囲は、後述する本発明のミクロ相分離構造膜の厚みの好ましい範囲と同様である。

[0093] 前記モノマー含有組成物を前記支持体上に適用する工程の前に、前記支持体への表面修飾やガイドなど（ラビングなど）を行っても、行わなくてもよいが、製造コストおよび工程の短縮化の観点から、行わないことが好ましい。特に、前記モノマー成分および前記開始剤として、互いに非相溶性の疎水性および親水性のものを組み合わせて用いる場合、支持体への表面修飾やガイドなしで、後述のミクロ相分離構造を形成することができる。特に、本発明の製造方法により、後述する両親媒性・液晶ブロックコポリマーを形成する場合は、支持体への表面修飾やガイドなしでも欠陥のない綺麗なシリンドー型ミクロ相分離構造を形成することができる。

[0094] (重合時間)

本発明の支持体上でのリビング重合体の製造方法は、前記支持体上で前記モノマー含有組成物をリビング重合させる工程が、1000秒以下であることが好ましく、800秒以下であることがより好ましく、600秒以下であることが特に好ましい。

前記支持体上で前記モノマー含有組成物をリビング重合させる工程の時間の下限値は特に制限されるものではないが、5秒以上とすることが好ましい。

[0095] (反応温度)

反応温度は重合反応が進行する温度であればいずれでも構わず、所望する重合体の重合度、使用する重合開始剤および溶媒の種類や量によって一様ではないが、通常、 -100°C ～ 250°C である。

本発明の支持体上でのリビング重合体の製造方法は、前記支持体上で前記モノマー含有組成物をリビング重合させる工程が、 $50\sim 200^{\circ}\text{C}$ での加熱であることが好ましく、より好ましくは 60°C ～ 180°C であり、更に好ましくは 80°C ～ 160°C である。

加熱方法としては特に制限はなく、公知の方法を用いることができ、例えば前記支持体をホットプレート上に載せて、前記モノマー含有組成物を前記支持体ごと加熱する方法などを挙げることができる。

なお、加熱後は、最終的に室温まで放冷してリビング重合体を得ることが好ましい。

[0096] 前記支持体上で前記モノマー含有組成物をリビング重合させる工程でのリビング重合反応は場合によって減圧、常圧または加圧のいずれでも実施できる。

また、上記重合反応は、特に開始剤が低分子開始剤であるときは窒素やアルゴン等の不活性ガスのフロー下で行うことが好ましく、窒素ガスのフロー下で行うことがより好ましい。不活性ガスのフロー条件としては特に制限はないが、例えば、 $0.001\sim 50\text{ L/min}$ とすることができる。

[0097] (モノマー消費率)

本発明の支持体上でのリビング重合体の製造方法は、前記支持体上で前記モノマー含有組成物をリビング重合させる工程のモノマー消費率を、10～100%に制御することが、相分離を迅速に形成する観点から、好ましい。前記モノマー消費率は、20～100%であることがより好ましく、30～100%であることが特に好ましい。

上述のモノマー消費率は、得られたリビング重合体を重THFにて抽出した抽出液について、 $^1\text{H-NMR}$ (BRUKER-300MHz) 測定を行うことにより求めることができる。

[0098] <リビング重合体>

本発明の支持体上でのリビング重合体の製造方法により、リビング重合体が製造される。リビング重合体は、前記支持体上で、フィルム状に形成されることが好ましい。

[0099] 本発明の支持体上でのリビング重合体の製造方法は、得られるリビング重合体の数平均分子量 M_n が1000～100000であることが好ましく、2000～50000であることがより好ましく、3000～30000であることが特に好ましい。

[0100] 本発明の支持体上でのリビング重合体の製造方法は、得られるリビング重合体の抽出液の重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n の比 M_w/M_n が1.3を超えることが、残存モノマーが相分離構造の欠陥を補修する点、残存マクロ開始剤及び残存マクロRAFT剤が相分離構造のサイズを制御する点からは好ましい。

一方、 M_w/M_n が1.3以下であることが、相分離構造を安定的に形成させる観点からは好ましい。

本明細書中、ブロック共重合体、アルキレンオキサイド鎖を含むポリマー成分、炭素数2～20のアルキレン鎖を含むポリマー成分などの数平均分子量 M_n は、以下の方法で測定した値を採用する。

ポリマーをTHFに溶解させ、東ソー製高速GPC (HLC-8220G

PC)を用いて行った。数平均分子量 M_n はポリスチレン換算で計算した。

また、本明細書中、ブロック共重合体、アルキレンオキサイド鎖を含むポリマー成分、炭素数2～20のアルキレン鎖を含むポリマー成分などの重量平均分子量 M_w は、以下の方法で測定した値を採用する。

ポリマーをTHFに溶解させ、東ソー製高速GPC (HLC-8220GPC)を用いて行った。重量平均分子量 M_w はポリスチレン換算で計算した。

[0101] <ブロック共重合体の形成>

本発明の支持体上でのリビング重合体の製造方法は、前記リビング重合体が、ブロック共重合体であることが好ましい。この場合、本発明の支持体上でのリビング重合体の製造方法は、下記(1)および(2)の工程を、支持体上で実施することがより好ましい。

(1) 前記モノマー含有組成物として、アルキレンオキサイド鎖を含むポリマー成分および炭素数2～20のアルキレン鎖を含むモノマー成分を含むモノマー含有組成物、ならびに、アルキレンオキサイド鎖を含むモノマー成分および炭素数2～20のアルキレン鎖を含むポリマー成分を含むモノマー含有組成物のうち少なくとも一方を用いて、該モノマー含有組成物を前記支持体上に適用する工程

(2) 前記支持体上で前記モノマー含有組成物をリビング重合させて、アルキレンオキサイド鎖を含むポリマー成分と炭素数2～20のアルキレン鎖を含むポリマー成分とが共有結合にて連結されたブロック共重合体を得る工程

[0102] 本発明の支持体上でのリビング重合体の製造方法は、下記(1')および

(2)の工程を、支持体上で実施することが特に好ましい。

(1') 前記モノマー含有組成物として、アルキレンオキサイド鎖を含むポリマー成分および炭素数2～20のアルキレン鎖を含むモノマー成分を含むモノマー含有組成物を用いて、該モノマー含有組成物を前記支持体上に適用する工程

(2) 前記支持体上で前記モノマー含有組成物をリビング重合させて、アル

キレンオキサイド鎖を含むポリマー成分と炭素数 2 ～ 20 のアルキレン鎖を含むポリマー成分とが共有結合にて連結されたブロック共重合体を得る工程

[0103] 前記（１）および（１'）工程の好ましい製造条件は、前記（i）工程の好ましい製造条件と同様である。前記（２）工程の好ましい製造条件は、前記（i i）工程の好ましい製造条件と同様である。

[0104] 本発明の支持体上でのリビング重合体の製造方法は、前記ブロック共重合体が、ミクロ相分離構造膜の形成用のブロック共重合体であることが好ましい。

得られたブロック共重合体を機能材料として用いるためには、ブロック共重合体反応混合物を一旦取り出し精製した後に、ブロック共重合体を基材（または支持体）に塗布して相分離構造を形成させるのが一般的である。一方、本発明のリビング重合体の製造方法によりブロック共重合体を得る場合は支持体上でリビング重合した後に、そのまま支持体上に相分離構造を形成させることができるため更に経済合理性に富む。

[0105] [ブロック共重合体]

本発明のブロック共重合体は、本発明の支持体上でのリビング重合体の製造方法において、前記リビング重合体がブロック共重合体となる条件で得られたことを特徴とする。前記リビング重合体がブロック共重合体となる条件としては、上述の（１）および（２）の工程を行う方法を挙げることができ、上述の（１'）および（２）の工程を行う方法が好ましい。

得られたブロック共重合体の好ましい分子量の範囲は、本発明の支持体上でのリビング重合体の製造方法で得られるリビング重合体の好ましい分子量の範囲と同様である。

[0106] 本発明のブロック共重合体の用途としては特に制限はないが、本発明のブロック共重合体はミクロ相分離構造膜の形成用のブロック共重合体であることが好ましい。

[0107] 本発明のブロック共重合体は、構造上の制限は特にないが、アルキレンオキサイド鎖を含むポリマー成分（A）および炭素数 2 ～ 20 のアルキレン鎖

を含むポリマー成分（Ｂ）の互いに非相溶性のポリマーが共有結合によって結合したブロック共重合体であって、前記炭素数２～２０のアルキレン鎖を含むポリマー成分（Ｂ）が炭素数６～５０のメソゲン側鎖を有していることが好ましい。このようなブロック共重合体は、両親媒性・液晶ブロックコポリマーと呼ばれることもある。

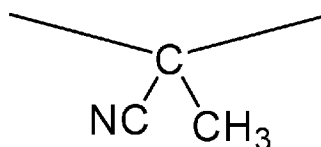
本発明のブロック共重合体は、前記炭素数２～２０のアルキレン鎖を含むポリマー成分（Ｂ）が炭素数６～５０のメソゲン側鎖を有するポリ（（メタ）アクリレート）であることが好ましく、前記重合性棒状液晶化合物由来のポリマー成分を含むことがより好ましい。

本発明のブロック共重合体は、前記アルキレンオキサイド鎖を含むポリマー成分（Ａ）が、ポリアルキレンオキシ構造を含むことが好ましく、前記マクロ開始剤由来のポリマー成分を含むことがより好ましい。

[0108] 本発明のブロック共重合体は、前記アルキレンオキサイド鎖を含むポリマー成分（Ａ）および前記炭素数２～２０のアルキレン鎖を含むポリマー成分（Ｂ）が直接結合していても、連結基を介して結合していてもよい。着色が少ないため、光関連用途では、前記アルキレンオキサイド鎖を含むポリマー成分（Ａ）および前記炭素数２～２０のアルキレン鎖を含むポリマー成分（Ｂ）の連結部に、下記２価の連結基のいずれかを含むブロック共重合体であってもよい。前記ポリマー成分（Ａ）および前記ポリマー成分（Ｂ）の連結部に、下記一般式（１１）および（１２）で表される２価の連結基のうち少なくとも一方を導入する方法としては特に制限はない。例えば、アルキレンオキサイド鎖を含むポリマー成分（Ａ）、すなわち親水性マクロRAFT剤として下記一般式（１１）および（１２）で表される２価の連結基のうち少なくとも一方を有するものを用いる方法を挙げることができる。

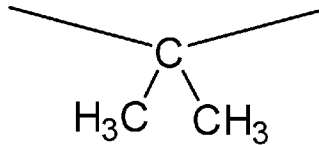
[化13]

一般式（１１）



[化14]

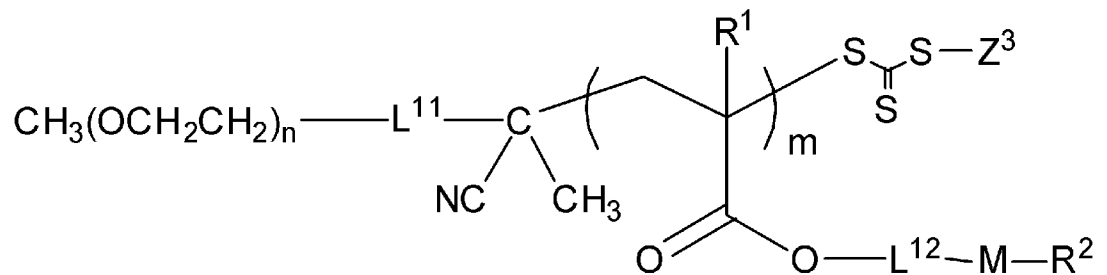
一般式 (12)



[0109] 本発明のブロック共重合体としては、下記一般式 (1-1)、(1-2) などで表されるものなどを挙げることができる。

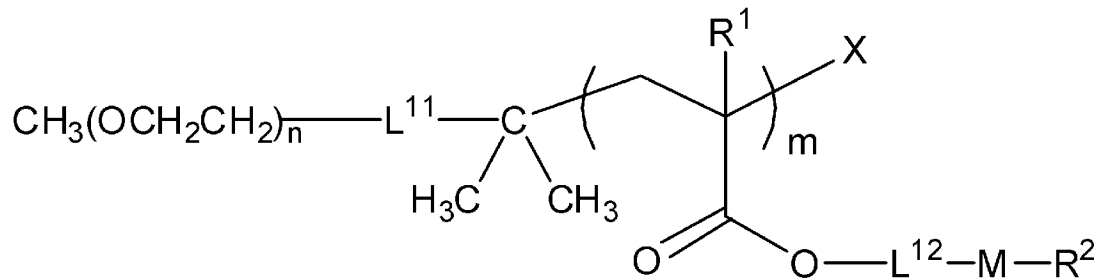
[化15]

一般式 (1-1)



[化16]

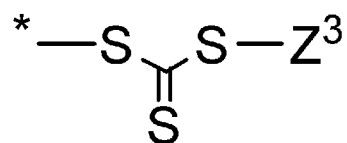
一般式 (1-2)



ここでXは下記一般式 (3) に記載の構造およびハロゲン原子（ヨウ素、臭素、塩素原子）もしくは水素原子を表す。

[化17]

一般式 (3)



(一般式 (1-1)、(1-2) 中、nおよびmはそれぞれ独立に1~50

0の整数を表し、 L^{11} および L^{12} はそれぞれ独立に単結合またはアルキレン基、アリーレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、メタロセニレン基、 $-CO-N(R^{101})-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-SO_2-N(R^{102})-$ 、 $-SO_2-O-$ 、 $-N(R^{103})-CO-N(R^{104})-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-N(R^{105})-$ 、ヘテリレン基を1つまたはそれ以上組み合わせて構成される炭素数0~100以下、好ましくは1以上20以下の連結基を表し(R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} 、 R^{104} 、 R^{105} は、各々独立に、水素原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基を表す。ただし、 L^{12} は少なくとも炭素数2~20のアルキレン基を含む。)、 R^1 はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し、 R^2 はそれぞれ独立にオキセタニル基、エポキシ基、アクリレート基、メタクリレート基、置換基を有していてもよいアルキル基または置換基を有していてもよいアルコキシ基を表し、 M は炭素数6~50のメソゲン基を表し、 Z^3 は置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアルキル基を表す。但し、 m 個の繰り返し単位は互いに同一であっても異なってもよい。)

ここで一般式(1-1)および(1-2)、中、 Z^3 は置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアルキル基であることが好ましく、置換もしくは無置換のアルキル基であることがより好ましく、炭素数4~20のアルキル基であることが特に好ましい。

[0110] 一般式(1-1)、(1-2)中、 n は1~500であることが好ましく、3~250であることがより好ましく、5~200であることが特に好ましい。

一般式(1-1)、(1-2)中、 m は3~200であることが好ましく、5~150であることがより好ましく、10~100であることが特に好ましい。

一般式(1-1)、(1-2)中、 L^{11} 、 L^{12} は各々独立に、単結合、下記に記載する官能基または下記に記載する官能基から水素原子を2つ除去してなる2価の連結基を表すことが好ましく、特に限定は無いが、好ましくは

アルキレン基（炭素数2～20、例えばメチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン）、アリーレン基（炭素数6～26、例えばフェニレン、ナフチレン）、アルケニレン基（炭素数2～20、例えばエテニレン、プロペニレン）、アルキニレン基（炭素数2～20、例えばエチニレン、プロピニレン）、メタロセニレン基（例えばフェロセン）、 $-\text{CO}-\text{N}(\text{R}^{101})-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-\text{N}(\text{R}^{102})-$ 、 $-\text{SO}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{103})-\text{CO}-\text{N}(\text{R}^{104})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{105})-$ 、ヘテリレン基（炭素数1～26、例えば6-クロロ-1,3,5-トリアジル-2,4-ジイル基、ピリミジン-2,4-ジイル基）を1つまたはそれ以上組み合わせて構成される炭素数0～100以下、好ましくは1以上20以下の連結基を表す。

ただし、 L^{12} は少なくとも炭素数2～20のアルキレン基を含む。 L^{12} が含むアルキレン基の炭素数は3～18であることが好ましく、4～16であることがより好ましく、5～15であることが特に好ましい。

上記、 R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} 、 R^{104} 、 R^{105} は、各々独立に、水素原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基を表す。また、 L^{11} 、 L^{12} で表される連結基は、1つ以上複数個存在していてもよく、複数個（好ましくは2つ）が結合して環を形成してもよい。

一般式（I-1）、（I-2）中、 R^1 はそれぞれ独立に水素原子、メチル基であることが汎用性の観点から好ましい。

一般式（I-1）、（I-2）中、 M は炭素数6～50のメソゲン基であることが好ましく、炭素数6～40のメソゲン基であることがより好ましく、炭素数6～30のメソゲン基であることが特に好ましい。 M が表す炭素数6～50のメソゲン基の好ましい範囲は、前記一般式（X）中の前記 $-\text{Cy}^1-\text{L}^2-(\text{Cy}^2-\text{L}^3)_n-\text{Cy}^3-\text{L}^4-$ の好ましい範囲と同様である。

一般式（I-1）、（I-2）中、 R^2 は重合性基である、オキセタニル基、エポキシ基、アクリレート基、メタクリレート基であることが好ましく、オキセタニル基、エポキシ基であることがより好ましい。

[0111] 本発明のブロック共重合体は、前記アルキレンオキサイド鎖を含むポリマー成分（A）および前記炭素数2～20のアルキレン鎖を含むポリマー成分（B）の共重合割合（数平均分子量比）は、65：35～1：99であることが好ましく、55：45～5：95であることがより好ましく、45：55～10：90であることが特に好ましい。

[0112] [ミクロ相分離構造膜の製造方法]

本発明のミクロ相分離構造膜の製造方法は、（3）本発明のブロック共重合体を前記支持体上で熱、光、溶媒蒸気または電場により相分離を促進させ、ミクロ相分離構造を形成する工程を含むことを特徴とする。ミクロ相分離構造を形成するための、本発明のブロック共重合体への熱、光、溶媒蒸気または電場により相分離を促進させる方法としては、加熱により相分離を促進する方法が好ましい。

[0113] 図5に、ミクロ相分離構造膜の製造装置の一例の概略図を示す。図5では、支持体21を送り出しロール11から送り出し、塗布装置12により支持体上にモノマー含有組成物22が塗布され、前記モノマー含有組成物を前記支持体上に適用する工程が行われる。

支持体上に設けられたモノマー含有組成物は、乾燥ゾーン13を経て、第一の熟成ゾーン14で、前記支持体上で前記モノマー含有組成物をリビング重合させる工程が行われる。

その後、第二の熟成ゾーン15にて、前記支持体上でミクロ相分離構造を形成する工程が行われ、前記モノマー含有組成物は高速相分離される。

その後、UV照射ゾーン16にて、ミクロ相分離構造が固定化される。

その後、剥ぎ取りロール17により、支持体21からミクロ相分離構造膜が剥ぎ取られる。

なお、支持体21は、巻取りロール18で巻取られてもよい。

以下、各工程の好ましい態様を説明する。

[0114] <ミクロ相分離構造を形成する工程>

（反応時間）

本発明のマイクロ相分離構造膜の製造方法は、前記（３）本発明のブロック共重合体を前記支持体上で加熱して、マイクロ相分離構造を形成する工程の時間は、５～１０００秒であることが好ましく、１０～６００秒であることがより好ましく、３０～２００秒であることが特に好ましい。

[0115] （反応温度）

本発明のマイクロ相分離構造膜の製造方法は、前記（３）本発明のブロック共重合体を前記支持体上で加熱して、マイクロ相分離構造を形成する工程の加熱開始温度が４０～２５０℃であることが好ましく、より好ましくは５０℃～２００℃であり、更に好ましくは６０℃～１９０℃である。

前記（３）工程における加熱方法としては特に制限はなく、公知の方法を用いることができ、例えば前記支持体をホットプレート上に載せて、前記モノマー含有組成物を前記支持体ごと加熱する方法などを挙げることができる。

なお、加熱開始後は、最終的に後述する（４）工程の開始温度（活性放射線の照射温度）まで降温することが好ましい。加熱開始後からＵＶ照射温度までの降温速度は、１～１００℃／分であることが好ましく、５～８０℃／分であることがより好ましく、１０～５０℃／分であることが特に好ましい。

[0116] ＜マイクロ相分離構造を固定化させる工程＞

本発明のマイクロ相分離構造膜の製造方法は、さらに（４）前記マイクロ相分離構造を有するブロック共重合体を前記支持体上で架橋または重合させてマイクロ相分離構造を固定化させる工程を含むことが好ましい。

前記マイクロ相分離構造を有するブロック共重合体を前記支持体上で架橋または重合させてマイクロ相分離構造を固定化させる工程の方法としては特に制限はないが、前記マイクロ相分離構造を有するブロック共重合体への活性放射線の照射であることが好ましく、ＵＶ照射であることがより好ましい。

[0117] （活性放射線の照射）

本発明のマイクロ相分離構造膜の製造方法は、（４）前記マイクロ相分離構造

を有するブロック共重合体を前記支持体上で架橋または重合させてマイクロ相分離構造を固定化させる工程の活性放射線の照射温度は、 $40\sim 200^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、より好ましくは $50^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ であり、更に好ましくは $60^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ である。

本発明のマイクロ相分離構造膜の製造方法は、前記活性放射線の照射が、 $50\sim 2000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であることが好ましく、 $100\sim 1500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であることが好ましく、 $200\sim 1000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であることが特に好ましい。

前記（４）工程における活性放射線の照射装置としては特に制限はなく、公知の装置を用いることができ、例えばHOYA社製 EXECURE 3000などを挙げることができる。

なお、活性放射線の照射後は、最終的に室温まで放冷してマイクロ相分離構造膜を得ることが好ましい。

[0118] <マイクロ相分離構造膜を剥ぎ取る工程>

本発明のマイクロ相分離構造膜の製造方法は、前記マイクロ相分離構造膜を、前記支持体から剥ぎ取る工程を含むことが好ましい。

前記マイクロ相分離構造膜を、前記支持体から剥ぎ取る方法としては特に制限はない。

[0119] [マイクロ相分離構造膜]

本発明のマイクロ相分離構造膜は、本発明のマイクロ相分離構造膜の製造方法で製造されたことを特徴とする。ここで、本明細書中、原子間力顕微鏡（AFMとも言う）で観察した場合に、ラメラ構造やシリンダー構造が確認できたときは「マイクロ相分離構造」を有していることとみなす。

本発明のマイクロ相分離構造膜の製造方法で得られるマイクロ相分離構造膜は、基板上に形成されるが、基板から剥離して用いてもよい。

前記マイクロ相分離構造膜の厚みが、 $1\sim 2000\text{ nm}$ であることが好ましい。用途によって前記マイクロ相分離構造膜のより好ましい厚みは異なるが、例えば $1\sim 500\text{ nm}$ であることがより好ましい。

前記マイクロ相分離構造膜は、シリンダー型マイクロ相分離構造膜であることが好ましい。シリンダー型マイクロ相分離構造膜とは、前記アルキレンオキサイド鎖を含むポリマー成分が固定されたシリンダーが、面内に多数並んでいる膜のことを言い、各シリンダーは等間隔で整列していることが好ましい。各シリンダーの高さは、1～2000nmであることが好ましく、1～500nmであることがより好ましい。各シリンダーの直径は、1～1000nmであることが好ましく、1～200nmであることがより好ましい。

[0120] (用途)

本発明のマイクロ相分離構造膜の製造方法で得られるマイクロ相分離構造膜は、光・電子機能材料（例えば輝度向上膜）、エネルギー関連材料、表面修飾材料、パターンドメディアのような高密度記録材料、種々のナノフィルター（透過膜、限外ろ過膜、ナノリアクター）、異方性イオン伝導膜、異方性導電膜、等として有用な配向の制御されたブロック共重合体からなるマイクロ相分離構造膜である。

このようなマイクロ相分離構造膜は、シリンダー構造部分を除去することにより、多孔質構造体として用いることもできる。マイクロ相分離構造膜から得られる多孔質構造体は、燃料電池用高分子電解質、イオン交換樹脂、マイクロリアクター用薄膜、蛋白質の分離膜、有機ゼオライトや種々のピラー用高配向用テンプレートなどの異方性イオン伝導材料として利用できる。

このようなマイクロ相分離構造膜は、シリンダー構造部分を除去して、別の物質を導入することもできる。

実施例

[0121] 以下に実施例と比較例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。

以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0122] 以下の実施例では、得られるリビング重合体（ブロック共重合体）に残存モノマーや残存開始剤（開始剤が高分子の場合）が混入するために図1のよ

うなGPCチャートが得られるが、その際にリビング重合体（ブロック共重合体）の M_w （重量平均分子量）、 M_n （数平均分子量）、分子量分布（ M_w/M_n ）は矢印のGPC測定エリアの値を記載している。

また、モノマー消費率は、モノマー添加量に対して、 ^1H-NMR の面積比から求められる残存モノマー量の割合（モル比）から計算した。

[0123] まず、各実施例および比較例で使用了材料およびその調製方法を以下に示す。

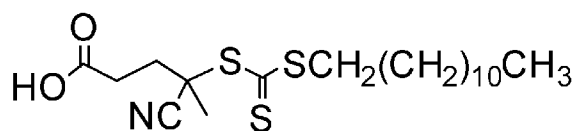
[0124] <低分子RAFT剤の調製>

（低分子RAFT剤（1））

市販の低分子RAFT剤（1）として、4-シアノー4-〔（ドデシルスルファニルーチオカルボニル）スルファニル〕ペンタノイック酸（アルドリッチ社製）を利用する。

[化18]

低分子RAFT剤（1）

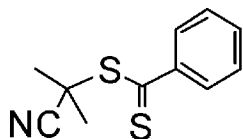


[0125] （低分子RAFT剤（2））

市販の低分子RAFT剤（2）として、2-シアノー2-プロピルベンゾジチオエート（アルドリッチ社製）を利用する。

[化19]

低分子RAFT剤（2）

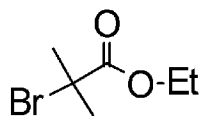


[0126] （低分子ATRP開始剤（3））

市販の低分子ATRP開始剤（3）として、エチルー α -ブロモイソブチレート（アルドリッチ社製）を利用する。

[化20]

低分子 ATRP 開始剤 (3)



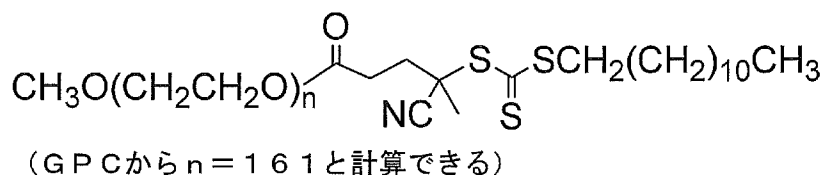
[0127] <親水性部分の調製>

(親水性マクロ RAFT 剤 A-1)

市販の親水性マクロ RAFT 剤 A-1 (ポリ (エチレングリコール) メチルエーテル (4-シアノ-4-ペンタノエート ドデシル トリチオカーボネート) (Mn 5400、アルドリッチ社製)) を利用する (分子量 Mw 8000、Mn 7500、Mw/Mn = 1.07 : GPC ポリスチレン換算)。

[化21]

親水性マクロ RAFT 剤 A-1 (RAFT 剤)

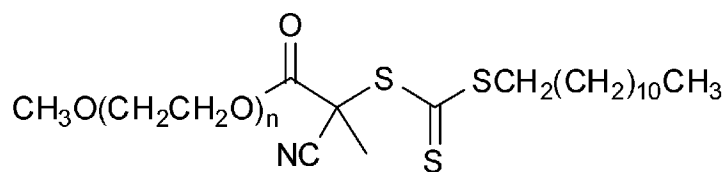


[0128] (親水性マクロ RAFT 剤 A-2)

市販の親水性マクロ RAFT 剤 A-2 (ポリ (エチレングリコール) メチルエーテル (4-シアノ-4- (ドデシルスルファニルチオカルボニル) スルファニル) ペンタノエート) (Mn 10000、アルドリッチ社製)) を利用する。

[化22]

親水性マクロ RAFT 剤 A-2 (RAFT 剤)



[0129] (親水性マクロ開始剤 A-3)

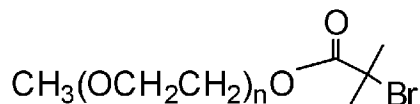
市販のポリ（エチレングリコール）メチルエーテル（ M_n 5000、アルドリッチ社製）30 g、 N, N' －ジメチルアミノピリジン0.81 gを塩化メチレン180 mlに溶解させ、2－ブロモイソラキサンプロミド（東京化成社製）1.52 gを塩化メチレン20 mlに溶解させた後に室温で滴下し、40℃で加熱環流して48時間攪拌した。

1規定の塩酸水溶液、0.5規定の炭酸水素ナトリウム水溶液、1規定の塩酸水溶液の順番に分液操作を施し、硫酸マグネシウムで乾燥後、ジエチルエーテルで再結晶した。

目的とするATRP親水性マクロ開始剤A－3を22 g（分子量 M_w 8000、 M_n 7700、 $M_w/M_n = 1.04$ ：GPCポリスチレン換算）を得た。

[化23]

親水性マクロ開始剤A－3（ATRP用）



（GPCから $n = 171$ と計算できる）

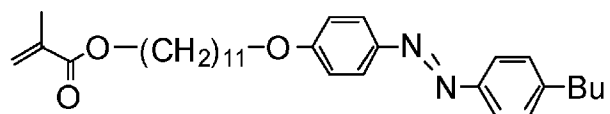
[0130] ＜疎水性モノマーの調製＞

（疎水性モノマー合成例1）

Transactions of Materials Research Society of Japan, 28 [3], 553–556, (2003) に記載の合成方法により液晶性モノマーB－1を合成した。

[化24]

液晶性モノマーB－1

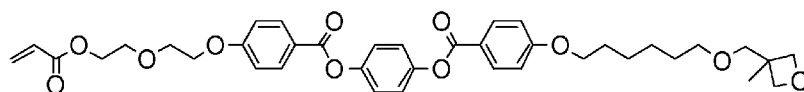


[0131] （疎水性モノマー合成例2）

特開2008－127336号公報の実施例1に記載の合成法により液晶性モノマーB－2を合成した。

[化25]

液晶性モノマーB-2

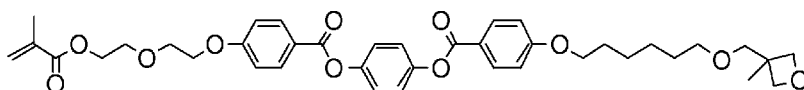


[0132] (疎水性モノマー合成例3)

特開2008-127336号公報の実施例4に記載の合成法において、用いるカルボン酸化合物10の置換基の鎖長を変更した以外は同様の合成法により液晶性モノマーB-3を合成した。

[化26]

液晶性モノマーB-3

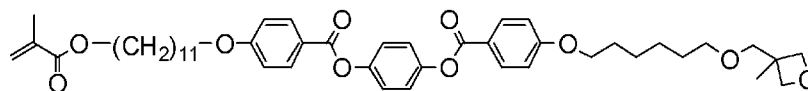


[0133] (疎水性モノマー合成例4)

特開2010-116463号公報に記載の合成法に基づいて、液晶性モノマーB-4を合成した。

[化27]

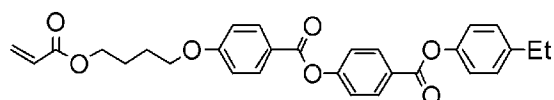
液晶性モノマーB-4



[0134] (疎水性モノマー合成例5)

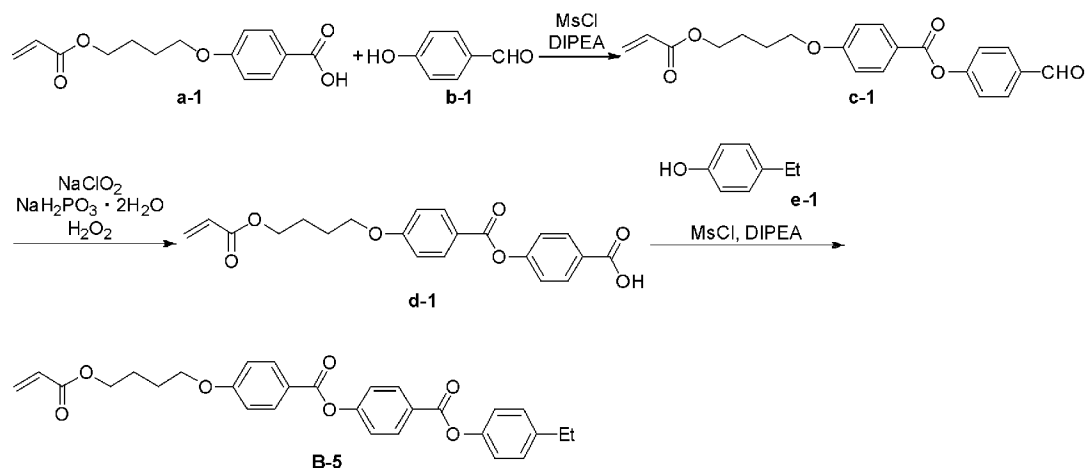
以下に記載の合成法に従い、液晶性モノマーB-5を合成した。

[化28]



[0135]

[化29]



メタンスルホニルクロリド (33.0 mmol, 2.6 mL) の THF 溶液 (17 mL) にヒドロキノンモノメチルエーテル (37 mg) を加え、内温を -5°C まで冷却した。そこに、a-1 (31.5 mmol, 8.33 g) とジイソプロピルエチルアミン (33.0 mmol, 5.75 mL) の THF 溶液 (16 mL) を内温が 0°C 以上に上昇しないように滴下した。 -5°C で 30 分撹拌した後、ジイソプロピルエチルアミン (33.0 mmol, 5.75 mL)、b-1 の THF 溶液 (20 mL)、DMAP (スパチュラー杯) を加えた。その後、室温で 4 時間撹拌した。メタノール (5 mL) を加えて反応を停止した後に、水と酢酸エチルを加えた。酢酸エチルで抽出した有機層を、ロータリーエバポレーターで溶媒を除去し c-1 の粗生成物を得た。

アルデヒド c-1 のアセトニトリル溶液 (67 mL) に対し、亜塩素酸ナトリウム (42.0 mmol, 3.80 g) の水溶液 (32 mL)、リン酸二水素ナトリウム二水和物 (6.0 mmol, 0.94 g) の水溶液 (8.2 mL)、過酸化水素水 (4.0 mL) を加え、室温で 12 時間撹拌した。1 N 塩酸水溶液を 100 mL 加えた後に、ろ過した。残渣をメタノールで少量のアセトニトリルで洗浄することにより、カルボン酸 d-1 を定量的に得た。

メタンスルホニルクロリド (6.0 mmol, 0.46 mL) の THF 溶液 (3 mL) にヒドロキノンモノメチルエーテル (7 mg) を加え、内温を

−5℃まで冷却した。そこに、カルボン酸d-1 (5.5 mmol, 2.1 g) とジイソプロピルエチルアミン (6.0 mmol, 1.1 mL) のTHF溶液 (6 mL) を内温が0℃以上に上昇しないように滴下した。−5℃で30分攪拌した後、ジイソプロピルエチルアミン (6.0 mmol, 1.1 mL)、4-エチルフェノールであるe-1 (5.0 mmol, 0.82 g) のTHF溶液 (4 mL)、DMA P (スパチュラー杯) を加えた。その後、室温で2時間攪拌した。メタノール (5 mL) を加えて反応を停止した後に、水と酢酸エチルを加えた。酢酸エチルで抽出した有機層を、ロータリーエバポレーターで溶媒を除去し液晶性モノマーB-5の粗生成物を得た。酢酸エチルとメタノールで再結晶を行い、液晶性モノマーB-5を78%の収率で得た。

$^1\text{H-NMR}$ (溶媒: CDCl_3) δ (ppm) : 1.2 (t, 3H)、1.8–2.0 (m, 4H)、2.6 (d, 2H)、4.1–4.3 (m, 4H)、5.8 (d, 1H)、6.1 (dd, 1H)、6.4 (d, 1H)、6.9–7.0 (m, 2H)、7.1–7.2 (m, 2H)、7.2–7.3 (m, 2H)、7.3–7.4 (m, 2H)、8.1–8.2 (m, 2H)、8.2–8.3 (m, 2H)

[0136] [実施例1～48：支持体上でのRAFT重合]

<実施例1：リビング重合体合成例>

低分子RAFT剤(1) (0.0081 g)、液晶性モノマーB-1 (0.493 g)、アゾビスイソブチロニトリル (以下AIBNと略、0.0028 g) をトルエン5 mLに溶解させた。得られたトルエン溶液50 μL をガラス基板上 (2 cm角) に塗布して、スピンコーター (MIKASA社製 SPINCOATER 1H-D7) を用いて1500回転/分、30秒間回転させてスピンコートした。窒素フロー (0.5 L/min) 下、ホットプレート (PMC社製 DATAPLATE) 上で下表に従い加熱した。その後、室温まで放冷し、リビング重合体1を得た (実施例1)。該フィルム状の実施例1のリビング重合体を重THFにて抽出して、 $^1\text{H-NMR}$ (BR

UKER-300MHZ)測定によりモノマー消費量とGPC(TOSOH社製 HLC-8220GPC)の分析を実施した。ここでMwとは重量平均分子量を、Mnとは数平均分子量、PDIはMw/Mnを表し、分子量分布の意味である。得られた結果を下記表に記載した。

[0137] <実施例2～5：リビング重合体合成例>

実施例1で使用した液晶性モノマーを等モル使用してB-1からB-2～5に変更する以外は合成例1と同様にしてリビング重合体を得た(実施例2～5)。実施例1と同様に¹H-NMR測定によりモノマー消費量とGPCの分析を行い、得られた結果を下記表に記載した。

[0138] [表1]

実施例	モノマー	温度	時間 (秒)	モノマー 消費量	Mw	Mn	PDI
実施例1	B-1	140°C	180	60%	20000	16500	1.21
実施例2	B-2	140°C	180	44%	16000	13000	1.23
実施例3	B-3	140°C	180	56%	20000	16000	1.25
実施例4	B-4	140°C	180	60%	21000	17500	1.20
実施例5	B-5	140°C	180	40%	16000	14000	1.14

[0139] <実施例6～10：リビング重合体合成例>

実施例1で使用した低分子RAFT剤(1)を等モル使用して低分子RAFT剤(2)に変更する以外は実施例1と同様にしてリビング重合体を得た(実施例6～10)。実施例1と同様に¹H-NMR測定によりモノマー消費量とGPCの分析を行い、得られた結果を下記表に記載した。

[0140] [表2]

実施例	モノマー	温度	時間 (秒)	モノマー 消費量	Mw	Mn	PDI
実施例6	B-1	140°C	180	60%	20000	16500	1.21
実施例7	B-2	140°C	180	44%	16000	13000	1.23
実施例8	B-3	140°C	180	56%	20000	16000	1.25
実施例9	B-4	140°C	180	60%	21000	17500	1.20
実施例10	B-5	140°C	180	40%	16000	14000	1.14

[0141] <実施例11～22：ブロック共重合体合成例>

親水性マクロRAFT剤A-1（0.216g）、液晶性モノマーB-2（0.677g）、AIBN（0.0028g）をトルエン5mlに溶解させた。得られたトルエン溶液50 μ lをガラス基板上（2cm角）に塗布して、スピncーター（MIKASA社製 SPINCOATER1H-D7）を用いて1500回転/分、30秒間回転させてスピncートした。窒素フロー（0.5L/min）下、ホットプレート（PMC社製 DATAPLATE）上で下表に従い加熱した。その後、室温まで放冷し、ブロック共重合体11～22を得た（実施例11～22）。該フィルム状の実施例11～22のブロック共重合体11～22を重THFにて抽出して、¹H-NMR（BRUKER-300MHZ）測定によりモノマー消費量とGPC（TOSOH社製 HLC-8220GPC）の分析を実施した。得られた結果を下記表に記載した。

[0142] [表3]

実施例	温度	時間 (秒)	モノマー 消費量	Mw	Mn	PDI
実施例 1 1	120°C	60	71%	19000	16500	1.15
実施例 1 2	120°C	600	84%	44000	26000	1.69
実施例 1 3	140°C	30	8%	7500	6900	1.09
実施例 1 4	140°C	60	14%	8500	7200	1.18
実施例 1 5	140°C	120	25%	10000	8000	1.25
実施例 1 6	140°C	180	49%	21000	17000	1.24
実施例 1 7	140°C	300	64%	35000	21000	1.67
実施例 1 8	180°C	30	65%	13000	9400	1.38
実施例 1 9	180°C	60	96%	20000	12000	1.67
実施例 2 0	180°C	120	100%	23000	12000	1.92
実施例 2 1	180°C	180	100%	23000	12000	1.92
実施例 2 2	180°C	300	100%	32000	22000	1.45

[0143] <実施例23～31：ブロック共重合体合成例>

親水性マクロRAFT剤A-1（0.216g）、液晶性モノマーB-2（0.677g）、AIBN（0.0028g）をトルエン5mlに溶解させた。得られたトルエン溶液50 μ lをガラス基板上（2cm角）に塗布して、1500回転/分、30秒間回転させてスピncートした。大気下、上

記ガラス基板をホットプレート上で下表に従い加熱した。その後、室温まで放冷し、ブロック共重合体 2 3 ～ 3 1 を得た（実施例 2 3 ～ 3 1）。実施例 1 と同様に ^1H -NMR 測定によりモノマー消費量と GPC の分析を行い、得られた結果を下記表に記載した。

[0144] [表4]

実施例	温度	時間 (秒)	モノマー 消費量	Mw	Mn	PDI
実施例 2 3	140°C	30	14%	7500	6700	1.12
実施例 2 4	140°C	60	15%	8500	7600	1.12
実施例 2 5	140°C	120	19%	8500	7500	1.13
実施例 2 6	140°C	300	33%	10000	9000	1.11
実施例 2 7	180°C	30	31%	9600	8700	1.10
実施例 2 8	180°C	60	62%	9400	7800	1.21
実施例 2 9	180°C	120	89%	11000	8600	1.28
実施例 3 0	180°C	180	100%	14000	11000	1.27
実施例 3 1	180°C	300	100%	14000	10000	1.40

[0145] <実施例 3 2 ～ 3 5 : ブロック共重合体合成例>

親水性マクロ RAFT 剤 A-1 (0.216 g)、液晶性モノマー B-2 (0.677 g)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサノール-1-カルボニトリル) (以下 V-40 と略す。0.0043 g) をトルエン 5 ml に溶解させた。得られたトルエン溶液 50 μ l をガラス基板上 (2 cm 角) に塗布した。上記ガラス基板の保護カバーとしてスライドガラスをのせ、窒素フロー (0.5 L/min) 下、ホットプレート上で下表に従い加熱した。その後、室温まで放冷し、ブロック共重合体 3 2 ～ 3 5 を得た (実施例 3 2 ～ 3 5)。実施例 1 と同様に ^1H -NMR 測定によりモノマー消費量と GPC の分析を行い、得られた結果を下記表に記載した。

[0146]

[表5]

実施例	温度	時間 (秒)	モノマー 消費量	Mw	Mn	PDI
実施例 3 2	120℃	180	60%	28000	21000	1.33
実施例 3 3	120℃	300	52%	24000	19000	1.26
実施例 3 4	140℃	180	60%	30000	20000	1.50
実施例 3 5	140℃	300	100%	26000	20000	1.30

[0147] <実施例 3 6～4 2：ブロック共重合体合成例>

親水性マクロRAFT剤A-1 (0.216 g)、液晶性モノマーB-2 (0.677 g)、V-40 (0.0043 g) をトルエン5 ml に溶解させた。得られたトルエン溶液50 μ l をガラス基板上 (2 cm 角) に塗布した。窒素フロー (0.5 L/min) 下、ホットプレート上で下表に従い加熱した。その後、室温まで放冷し、ブロック共重合体3 6～4 2を得た (実施例 3 6～4 2)。実施例 1 と同様に¹H-NMR測定によりモノマー消費量とGPCの分析を行い、得られた結果を下記表に記載した。

[0148] [表6]

実施例	温度	時間 (秒)	モノマー 消費量	Mw	Mn	PDI
実施例 3 6	120℃	300	58%	34000	22000	1.55
実施例 3 7	140℃	60	21%	16000	15000	1.07
実施例 3 8	140℃	90	40%	22000	18000	1.22
実施例 3 9	140℃	120	52%	19000	16500	1.15
実施例 4 0	140℃	180	72%	31000	21000	1.48
実施例 4 1	140℃	300	79%	36000	22000	1.64
実施例 4 2	160℃	60	84%	37000	16000	2.31

[0149] <実施例 4 3～4 5：ブロック共重合体合成例>

親水性マクロRAFT剤A-1 (0.216 g)、液晶性モノマーB-2 (0.677 g)、V-40 (0.0043 g) をトルエン5 ml に溶解させた。得られたトルエン溶液50 μ l をガラス基板上 (2 cm 角) に塗布した。大気下、ホットプレート上で下表に従い加熱した。その後、室温まで放冷し、ブロック共重合体4 3～4 5を得た (実施例 4 3～4 5)。実施例 1

と同様に¹H-NMR測定によりモノマー消費量とGPCの分析を行い、得られた結果を下記表に記載した。

[0150] [表7]

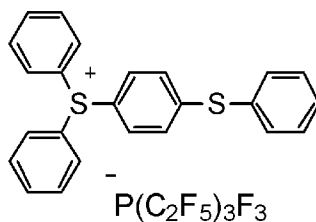
実施例	温度	時間(秒)	モノマー消費量	Mw	Mn	PDI
実施例 4 3	140°C	180s	36%	9000	7500	1.20
実施例 4 4	140°C	300s	24%	10000	8000	1.25
実施例 4 5	180°C	300s	100%	11000	7000	1.57

[0151] <実施例 4 6～4 8：ブロック共重合体合成例・ミクロ相分離構造の確認・硬化>

親水性マクロRAFT剤A-1（0.216g）、液晶性モノマーB-2（0.677g）、AIBN（0.0028g）、下記構造の光酸発生剤E-1（0.0040g）をトルエン5mlに溶解させた。得られたトルエン溶液50μlをガラス基板（支持体）上（2cm角）に塗布して、スピコーターを用いて1500回転/分、30秒間回転させてスピコートした。窒素フロー（0.5L/min）下、ホットプレート上でガラス基板を加熱し（熟成1）、さらに別のホットプレートを用いて大気下にて下表に従い既定の開始温度からUV照射温度まで降温させて（熟成2）、UV照射装置（HOYA社製 EXECURE3000）にて500mJ/cm²にて硬化させた。

[化30]

光酸発生剤E-1



[0152]

[表8]

実施例	熟成 1 (窒素下)		熟成 2 (大気下)		
	温度	時間 (秒)	開始温度	UV照射 温度	降温速度
実施例 4 6	140℃	120	180℃	100℃	1 0℃/分
実施例 4 7	140℃	180	180℃	100℃	1 0℃/分
実施例 4 8	160℃	120	180℃	100℃	1 0℃/分

[0153] (AFM測定)

上記ガラス基板上でのリビング重合体の製造方法（実施例 4 6～4 8）で製造された、ガラス基板上のブロック共重合体を、AFM（S I I 社製 S P I 3 8 0 0 N）にて測定した。測定した表面形状の代表例を図 2～図 4 に記す。ラメラやシリンダー状のマイクロ相分離構造が観察された。

[0154] (支持体からのマイクロ相分離構造膜の剥離)

実施例 4 6～4 8において、ガラス基板からマイクロ相分離構造膜を剥離することも可能であった。

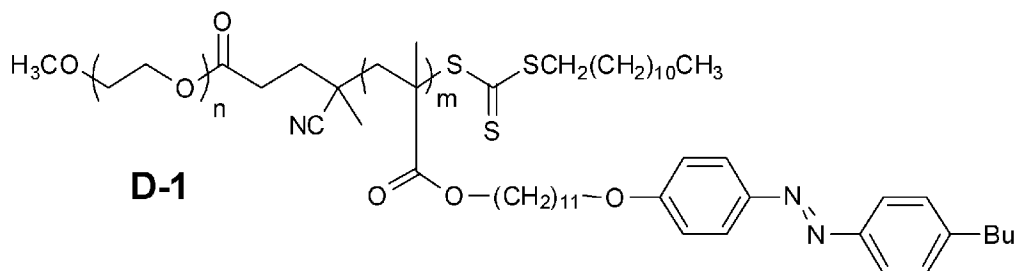
実施例 4 6～4 8で剥離したマイクロ相分離構造膜の厚みは、それぞれ 1 5 0 n m、2 0 0 n m、2 1 0 n mであった。

[0155] [比較例 1～1 4：溶液中でのRAFT重合]

(ブロック共重合体比較合成例 1)

液晶性モノマー B-1 (0. 4 9 3 g)、A I B N (0. 0 0 2 8 g)、キシレン 5 m l に親水性マクロRAFT剤 A-1 (0. 1 0 8 g) を加えて窒素フローを開始し、オイルバスで 6 0℃・1 1 時間加熱攪拌した。その後、室温まで放冷し、ヘキサン 2 0 0 m l に反応溶液を添加して、濾過した。さらに得られたポリマーをエタノール 4 0 m l に懸濁して、1 時間後にろ過した。ブロック共重合体 D-1 を 0. 3 3 g 得た。GPC の分析結果から M_w 2 2 2 0 0、 M_n 1 7 5 0 0、 $M_w/M_n=1. 2 7$ であった。

[化31]



[0156] (ブロック共重合体比較合成例2)

液晶性モノマーB-1 (0.739 g)、AIBN (0.0028 g)、キシレン5 mlに親水性マクロRAFT剤A-1 (0.108 g)を加えて窒素フローを開始し、オイルバスで60℃・11時間加熱攪拌した。その後、室温まで放冷し、冷却したヘキサン300 mlに反応溶液を添加して、濾過した。さらに得られたポリマーをヘキサン/酢酸エチル=20 ml/30 mlに懸濁して、1時間後にろ過した。ブロック共重合体D-2を0.6 g得た。GPCの分析結果からMw 31100、Mn 25600、Mw/Mn = 1.22であった。

[0157] (ブロック共重合体比較合成例3)

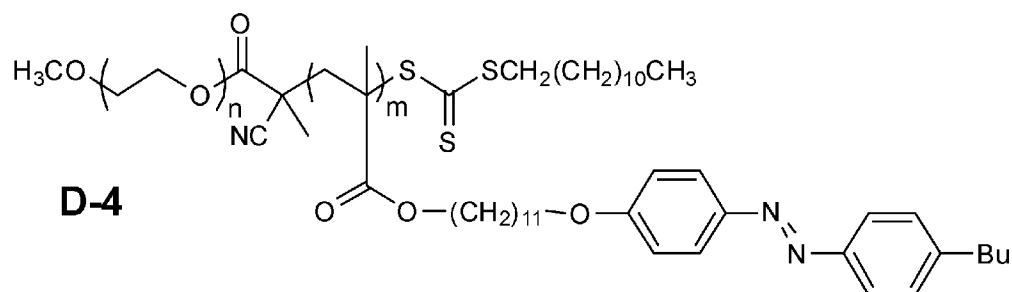
液晶性モノマーB-1 (0.985 g)、AIBN (0.0028 g)、キシレン5 mlに親水性マクロRAFT剤A-1 (0.108 g)を加えて窒素フローを開始し、オイルバスで60℃・11時間加熱攪拌した。その後、室温まで放冷し、冷却したヘキサン300 mlに反応溶液を添加して、濾過した。さらに得られたポリマーをヘキサン/酢酸エチル=20 ml/30 mlに懸濁して、1時間後にろ過した。ブロック共重合体D-3を0.8 g得た。GPCの分析結果からMw 37100、Mn 29100、Mw/Mn = 1.28であった。

[0158] (ブロック共重合体比較合成例4)

液晶性モノマーB-1 (0.493 g)、AIBN (0.0028 g)、キシレン5 mlに親水性マクロRAFT剤A-2 (0.200 g)を加えて窒素フローを開始し、オイルバスで60℃・11時間加熱攪拌した。その後

、室温まで放冷し、冷却したヘキサン 200 ml に反応溶液を添加して、濾過した。さらに得られたポリマーをエタノール 40 ml に懸濁して、1 時間後にろ過した。ブロック共重合体 D-4 を 0.4 g 得た。GPC の分析結果から M_w 22600、 M_n 17200、 $M_w/M_n = 1.31$ であった。

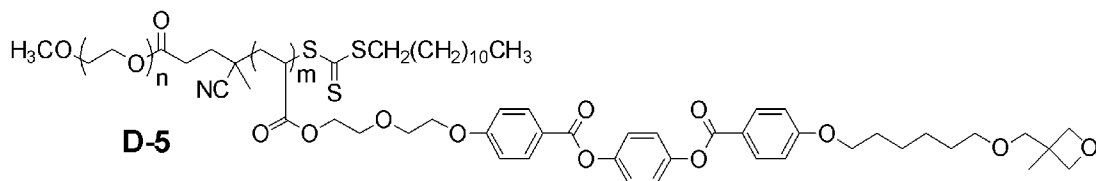
[化32]



[0159] (ブロック共重合体比較合成例 5)

液晶性モノマー B-2 (0.677 g)、AIBN (0.0028 g)、キシレン 5 ml に親水性マクロ RAFT 剤 A-1 (0.108 g) を加えて窒素フローを開始し、オイルバスで 60℃・9 時間加熱攪拌した。その後、室温まで放冷し、THF 2 ml を添加後冷却したヘキサン 300 ml に反応溶液を添加して、濾過した。さらに得られたポリマーをヘキサン／酢酸エチル = 20 ml / 30 ml に懸濁して、1 時間後にろ過した。ブロック共重合体 D-5 を 0.4 g 得た。GPC の分析結果から M_w 24200、 M_n 17800、 $M_w/M_n = 1.35$ であった。

[化33]



[0160] (ブロック共重合体比較合成例 6)

液晶性モノマー B-2 (1.015 g)、AIBN (0.0028 g)、キシレン 5 ml に親水性マクロ RAFT 剤 A-1 (0.108 g) を加えて窒素フローを開始し、オイルバスで 60℃・9 時間加熱攪拌した。その後、

室温まで放冷し、THF 5 ml を添加後、冷却したヘキサン 300 ml に反応溶液を添加して、濾過した。さらに得られたポリマーをヘキサン／酢酸エチル＝20 ml／30 ml に懸濁して、1 時間後にろ過した。ブロック共重合体 D-6 を 0.7 g 得た。GPC の分析結果から M_w 32700、 M_n 24700、 $M_w/M_n = 1.32$ であった。

[0161] (ブロック共重合体比較合成例 7)

液晶性モノマー B-2 (1.354 g)、AIBN (0.0028 g)、キシレン 5 ml に親水性マクロ RAFT 剤 A-1 (0.108 g) を加えて窒素フローを開始し、オイルバスで 60℃・9 時間加熱攪拌した。その後、室温まで放冷し、THF 5 ml を添加後、冷却したヘキサン 300 ml に反応溶液を添加して、濾過した。さらに得られたポリマーをヘキサン／酢酸エチル＝20 ml／30 ml に懸濁して、1 時間後にろ過した。ブロック共重合体 D-7 を 1.06 g 得た。GPC の分析結果から M_w 38600、 M_n 27200、 $M_w/M_n = 1.42$ であった。

[0162] (ブロック共重合体比較合成例 8)

液晶性モノマー B-2 (0.846 g)、AIBN (0.0028 g)、キシレン 5 ml に親水性マクロ RAFT 剤 A-1 (0.108 g) を加えて窒素フローを開始し、オイルバスで 60℃・9 時間加熱攪拌した。その後、室温まで放冷し、THF 5 ml を添加後、冷却したヘキサン 300 ml に反応溶液を添加して、濾過した。さらに得られたポリマーをヘキサン／酢酸エチル＝20 ml／30 ml に懸濁して、1 時間後にろ過した。ブロック共重合体 D-8 を 0.6 g 得た。GPC の分析結果から M_w 29200、 M_n 23100、 $M_w/M_n = 1.27$ であった。

[0163] (ブロック共重合体比較合成例 9)

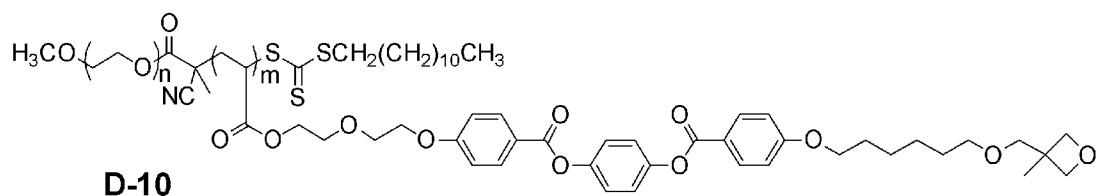
液晶性モノマー B-2 (1.015 g)、AIBN (0.0028 g)、キシレン 5 ml に親水性マクロ RAFT 剤 A-1 (0.108 g) を加えて窒素フローを開始し、オイルバスで 60℃・7 時間加熱攪拌した。その後、室温まで放冷し、THF 5 ml を添加後、冷却したヘキサン 300 ml に反

応溶液を添加して、濾過した。さらに得られたポリマーをヘキサン／酢酸エチル＝20 ml／30 mlに懸濁して、1時間後にろ過した。ブロック共重合体D-9を0.4 g得た。GPCの分析結果から M_w 26300、 M_n 21800、 $M_w/M_n=1.21$ であった。

[0164] (ブロック共重合体比較合成例 10)

液晶性モノマーB-2 (0.677 g)、AIBN (0.0028 g)、キシレン5 mlに親水性マクロRAFT剤A-2 (0.200 g)を加えて窒素フローを開始し、オイルバスで60℃・9時間加熱攪拌した。その後、室温まで放冷し、THF 2 mlを添加後冷却したヘキサン300 mlに反応溶液を添加して、濾過した。さらに得られたポリマーをヘキサン／酢酸エチル=20 ml／30 mlに懸濁して、1時間後にろ過した。ブロック共重合体D-10を0.6 g得た。GPCの分析結果から M_w 24500、 M_n 18100、 $M_w/M_n=1.35$ であった。

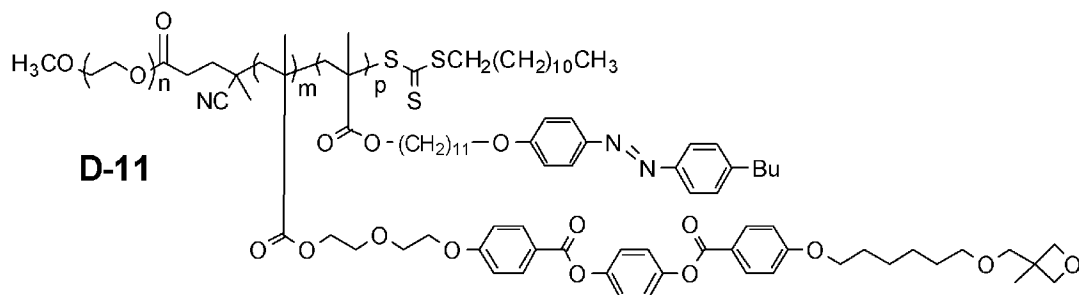
[化,34]



[0165] (ブロック共重合体比較合成例 1 1)

液晶性モノマーB-3 (0.329 g)、液晶性モノマーB-1 (0.246 g)、AlBN (0.0028 g)、キシレン5 mlに親水性マクロRAFT剤A-1 (0.108 g)を加えて窒素フローを開始し、オイルバスで60℃・11時間加熱攪拌した。その後、室温まで放冷し、冷却したヘキサン300 mlに反応溶液を添加して、濾過した。さらに得られたポリマーをヘキサン／酢酸エチル=20 ml／30 mlに懸濁して、1時間後にろ過した。ブロック共重合体D-11を0.4 g得た。GPCの分析結果から M_w 27400、 M_n 21500、 $M_w/M_n=1.28$ であった。

[化35]



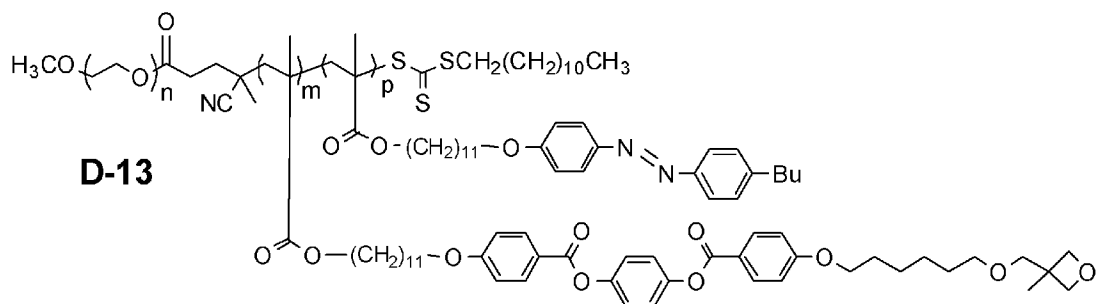
[0166] (ブロック共重合体比較合成例 1 2)

液晶性モノマーB-3 (0.066 g)、液晶性モノマーB-1 (0.443 g)、AIBN (0.0028 g)、キシレン5 mlに親水性マクロRAFT剤A-1 (0.108 g)を加えて窒素フローを開始し、オイルバスで60℃・11時間加熱攪拌した。その後、室温まで放冷し、冷却したヘキサン300 mlに反応溶液を添加して、濾過した。さらに得られたポリマーをヘキサン／酢酸エチル=20 ml／30 mlに懸濁して、1時間後にろ過した。ブロック共重合体D-12を0.3 g得た。GPCの分析結果から M_w 25300、 M_n 19500、 $M_w/M_n=1.30$ であった。

[0167] (ブロック共重合体比較合成例 13)

液晶性モノマーB-4 (0.329 g)、液晶性モノマーB-1 (0.246 g)、AIBN (0.0028 g)、キシレン5 mlに親水性マクロRAFT剤A-1 (0.108 g)を加えて窒素フローを開始し、オイルバスで60℃・11時間加熱攪拌した。その後、室温まで放冷し、冷却したヘキサン300 mlに反応溶液を添加して、濾過した。さらに得られたポリマーをヘキサン／酢酸エチル=20 ml／30 mlに懸濁して、1時間後にろ過した。ブロック共重合体D-13を0.3 g得た。GPCの分析結果から M_w 23000、 M_n 19000、 $M_w/M_n=1.21$ であった。

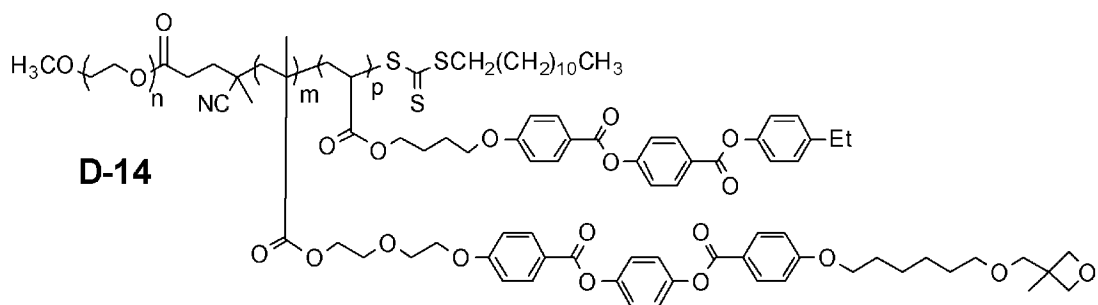
[化36]



[0168] (ブロック共重合体比較合成例 14)

液晶性モノマーB-5 (0.329 g)、液晶性モノマーB-3 (0.246 g)、AIBN (0.0028 g)、キシレン5 mlに親水性マクロRAFT剤A-1 (0.108 g)を加えて窒素フローを開始し、オイルバスで60℃・11時間加熱攪拌した。その後、室温まで放冷し、冷却したヘキサン300 mlに反応溶液を添加して、濾過した。さらに得られたポリマーをヘキサン／酢酸エチル＝20 ml／30 mlに懸濁して、1時間後にろ過した。ブロック共重合体D-14を0.4 g得た。GPCの分析結果からMw 25000、Mn 19000、Mw/Mn＝1.32であった。

[化37]



[0169] 以上の実施例1～48と比較例1～14の比較から、本発明の支持体上でのリビング重合体の製造方法によれば、RAFT重合の場合にリビング重合体（特にブロック共重合体）を短時間で経済合理的に製造できることがわかった。

また、本発明の支持体上でのリビング重合体の製造方法を用いることにより、ミクロ相分離構造膜を経済合理的に製造できることがわかった。

[0170] [実施例101～121：支持体上でのATRP検討]

<実施例101：リビング重合体合成例>

ATRP開始剤A-3 (0.0039g)、液晶性モノマーB-1 (0.492g)、N, N, N', N', N'-ペンタメチルジエチレントリアミン (以下PMDETAと略) 0.021gをトルエン5mlに溶解させた。得られたトルエン溶液50 μ lを銅フィルム (日本製箔株式会社、圧延銅箔TCU、厚み; 18 μ m、2cm角) 上に塗布して、1500回転/分、30秒間回転させてスピコートした。上記銅フィルム上のモノマー含有組成物の保護カバーとしてさらにモノマー含有組成物上に支持体として用いたものを同じ銅フィルムをのせ、5.3KPaで加圧しながら、N₂フロー (0.5L/min) 下、上記銅フィルムをホットプレート上で下表に従い加熱した。その後、室温まで放冷し、ブロック共重合体101を得た (実施例101)。実施例1と同様に¹H-NMR測定によりモノマー消費量とGPCの分析を行い、得られた結果を下記表に記載した。

[0171] <実施例102～105：リビング重合体合成例>

実施例101のリビング重合体合成例で使用した液晶性モノマーを等モル使用してB-1からB-2～5にそれぞれ変更する以外は実施例101のリビング重合体合成例と同様にしてリビング重合体を得た (実施例102～105)。実施例1と同様に¹H-NMR測定によりモノマー消費量とGPCの分析を行い、得られた結果を下記表に記載した。

[0172] [表9]

実施例	モノマー	温度	時間 (秒)	モノマー 消費量	M _w	M _n	PDI
実施例101	B-1	140°C	30	60%	22000	17000	1.29
実施例102	B-2	140°C	30	44%	17000	15000	1.13
実施例103	B-3	140°C	30	56%	23000	15000	1.53
実施例104	B-4	140°C	30	60%	24000	18500	1.30
実施例105	B-5	140°C	30	40%	15000	13000	1.15

[0173] <実施例106～117：ブロック共重合体合成例>

親水性マクロ開始剤A-3 (0.103 g)、液晶性モノマーB-2 (0.677 g)、PMDETA 0.021 gをトルエン5 mlに溶解させた。得られたトルエン溶液50 μ lを銅フィルム（日本製箔株式会社、圧延銅箔TCU、厚み；18 μ m、2 cm角）上に塗布して、1500回転/分、30秒間回転させてスピコートした。上記銅フィルム上のモノマー含有組成物の保護カバーとしてさらにモノマー含有組成物上に支持体として用いたものを同じ銅フィルムをのせ、5.3 KPaで加圧しながら、N₂フロー（0.5 L/min）下、上記銅フィルムをホットプレート上で下表に従い加熱した。その後、室温まで放冷し、ブロック共重合体106～117を得た（実施例106～117）。実施例1と同様に¹H-NMR測定によりモノマー消費量とGPCの分析を行い、得られた結果を下記表に記載した。

[0174] [表10]

実施例	温度	時間 (秒)	モノマー 消費量	Mw	Mn	PDI
実施例106	120°C	60	64%	41000	24000	1.71
実施例107	120°C	45	52%	27700	21500	1.29
実施例108	120°C	45	48%	48000	27000	1.78
実施例109	120°C	30	44%	27000	21000	1.29
実施例110	120°C	30	40%	44000	24000	1.83
実施例111	120°C	15	36%	22500	18500	1.22
実施例112	120°C	15	24%	26500	21000	1.26
実施例113	120°C	10	36%	21000	18000	1.17
実施例114	120°C	5	28%	23000	18500	1.24
実施例115	140°C	30	64%	29500	22000	1.34
実施例116	140°C	10	32%	30500	20500	1.49
実施例117	140°C	5	40%	24000	18000	1.33

[0175] <実施例118：ブロック共重合体合成例>

親水性マクロ開始剤A-3 (0.103 g)、液晶性モノマーB-2 (0.677 g)、2,2'-ビピリジン0.038 gをトルエン5 mlに溶解させた。得られたトルエン溶液50 μ lを銅フィルム上（2 cm角）に塗布して、1500回転/分、30秒間回転させてスピコートした。上記銅フィルム上のモノマー含有組成物の保護カバーとしてさらにモノマー含有組成

物上に支持体として用いたものを同じ銅フィルム（2 cm角）をのせ、5.3 KPaで加圧しながら、N₂フロー（0.5 L/min）下、上記銅フィルムをホットプレート上で120℃・30秒加熱した。その後、室温まで放冷し、ブロック共重合体118を得た（実施例118）。GPCの分析結果からM_w55500、M_n30000、M_w/M_n=1.85であった。

[0176] <実施例119：ブロック共重合体合成例>

親水性マクロ開始剤A-3（0.103 g）、液晶性モノマーB-2（0.677 g）、1, 1, 4, 7, 10, 10-ヘキサメチルトリエチレンテトラミン0.028 gをトルエン5 mlに溶解させた。得られたトルエン溶液50 μlを銅フィルム上（2 cm角）に塗布して、1500回転/分、30秒間回転させてスピコートした。上記銅フィルム上のモノマー含有組成物の保護カバーとしてさらにモノマー含有組成物上に支持体として用いたものを同じ銅フィルム（2 cm角）をのせ、5.3 KPaで加圧しながら、N₂フロー（0.5 L/min）下、上記銅フィルムをホットプレート上で120℃・30秒加熱した。その後、室温まで放冷し、ブロック共重合体119を得た（実施例119）。GPCの分析結果からM_w36000、M_n23500、M_w/M_n=1.53であった。

[0177] <実施例120：ブロック共重合体合成例>

親水性マクロ開始剤A-3（0.103 g）、液晶性モノマーB-2（0.677 g）、N, N, N', N'-テトラキス（2-ピリジルメチル）エチレンジアミン0.051 gをトルエン5 mlに溶解させた。得られたトルエン溶液50 μlを銅フィルム上（2 cm角）に塗布して、1500回転/分、30秒間回転させてスピコートした。上記銅フィルム上のモノマー含有組成物の保護カバーとしてさらにモノマー含有組成物上に支持体として用いたものを同じ銅フィルム（2 cm角）をのせ、5.3 KPaで加圧しながら、N₂フロー（0.5 L/min）下、上記銅フィルムをホットプレート上で120℃・30秒加熱した。その後、室温まで放冷し、ブロック共重合体120を得た（実施例120）。GPCの分析結果からM_w60000、M

$n\ 28000$ 、 $M_w/M_n = 2.14$ であった。

[0178] <実施例121：ブロック共重合体合成例>

親水性マクロ開始剤A-3 (0.103 g)、液晶性モノマーB-2 (0.677 g)、トリス [2- (ジメチルアミノ) エチル] アミン0.028 gをトルエン5 mlに溶解させた。得られたトルエン溶液50 μ lを銅フィルム上に塗布して、1500回転/分、30秒間回転させてスピンコートした。上記銅フィルム上のモノマー含有組成物の保護カバーとしてさらにモノマー含有組成物上に支持体として用いたものを同じ銅フィルム (2 cm角) をのせ、5.3 KPaで加圧しながら、 N_2 フロー (0.5 L/min) 下、上記銅フィルムをホットプレート上で120°C・30秒加熱した。その後、室温まで放冷し、ブロック共重合体121を得た (実施例121)。GPCの分析結果から $M_w\ 29500$ 、 $M_n\ 21000$ 、 $M_w/M_n = 1.40$ であった。

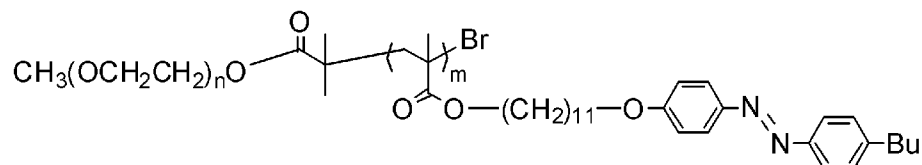
[0179] [比較例101～105：溶液中でのATRP]

(ブロック共重合体比較合成例101)

親水性マクロ開始剤A-3 (0.4122 g)、液晶性モノマーB-1 (1.97 g)、N, N, N', N', N'-ペンタメチルジエチレントリアミン (PMDETA) 0.0832 g、臭化銅(I) (0.069 g)をアニソール20 mlに溶解させた。窒素フローを開始し、オイルバス80°C・10時間加熱攪拌した。その後、室温まで放冷し、アルミナ処理した後にTHF200 mlにて洗浄し、濾過・濃縮した。さらに得られたポリマーをヘキサン250 mlに懸濁して、1時間後に濾過した。ブロック共重合体D-15を0.50 g得た。GPCの分析結果から $M_w\ 26900$ 、 $M_n\ 22000$ 、 $M_w/M_n = 1.22$ であった。アルミナ処理後の銅イオンの残存は130 ppmであった。

[化38]

(ブロック共重合体D-15)

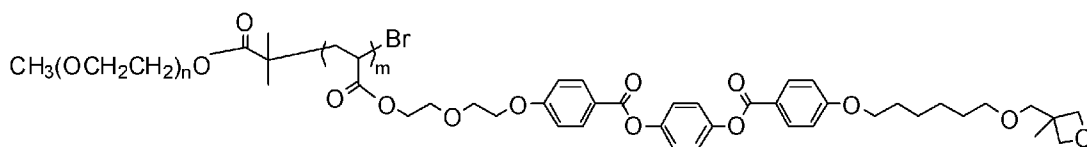


[0180] (ブロック共重合体比較合成例 102)

親水性マクロ開始剤A-3 (0.103 g)、液晶性モノマーB-2 (0.677 g)、PMDETA 0.021 g、臭化銅(I) (0.017 g) をキシレン5 ml に溶解させた。窒素フローを開始し、オイルバス80℃・18時間加熱攪拌した。その後、室温まで放冷し、ヘキサン200 ml に反応溶液を添加して、濾過した。さらに得られたブロック共重合体D-16をヘキサン／酢酸エチル＝20 ml／30 ml に懸濁して、1時間後に濾過した。ブロック共重合体D-16を0.56 g 得た。GPCの分析結果からMw 26800、Mn 20500、Mw/Mn=1.31であった。

[化39]

(ブロック共重合体D-16)



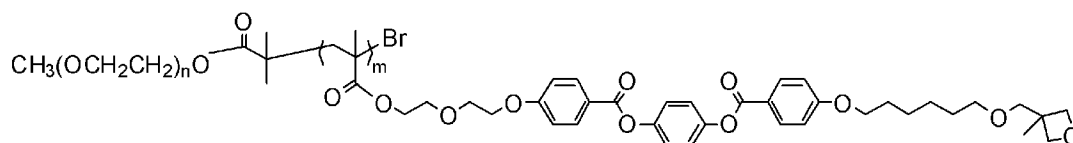
得られたブロック共重合体D-16を0.1 g、THF 5 mlに完溶させた後、吸着剤としてアルミナ、KW700SN、アンバーリスト15 DR Yを0.1 g加え、室温で1 h攪拌。セライトろ過の後にTHF 10 mlでの洗浄後、溶媒留去した。その後ブロック共重合体D-16の¹H-NMRを測定したところいずれもオキセタニル部位が分解していることを確認した。これは吸着剤がルイス酸として働き、オキセタニル基の開環を促進したと考えている。アルミナ処理後の銅イオンの残存はブロック共重合体D-16に対して50 ppmであった。

[0181] (比較例 103)

親水性マクロ開始剤A-3 (0.103 g)、液晶性モノマーB-3 (0.658 g)、PMDETA 0.021 g、臭化銅(I) (0.017 g) をアニソール5 mlに溶解させた。窒素フローを開始し、オイルバス80℃・12時間加熱撹拌した。その後、室温まで放冷し、ヘキサン200 mlに反応溶液を添加して、濾過した。さらに得られたポリマーをヘキサン／酢酸エチル＝20 ml／30 mlに懸濁して、1時間後に濾過した。ブロック共重合体D-17を0.45 g得た。GPCの分析結果からMw 26800、Mn 20500、Mw/Mn＝1.31であった。

[化40]

(ブロック共重合体D-17)



得られたブロック共重合体D-17を0.1 g、THF 5 mlに完溶させた後、吸着剤としてアルミナを0.1 g加え、室温で1 h撹拌。セライトろ過の後にTHF 10 mlでの洗浄後、溶媒留去した。その後ブロック共重合体D-17の¹H-NMRを測定したところいずれもオキセタニル部位が分解していることを確認した。これは吸着剤がルイス酸として働き、オキセタニル基の開環を促進したと考えている。アルミナ処理後の銅イオンの残存はブロック共重合体D-17に対して120 ppmであった。

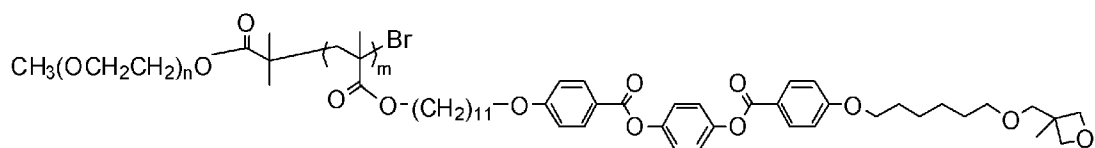
[0182] (比較例104)

親水性マクロ開始剤A-3 (0.103 g)、液晶性モノマーB-4 (0.773 g)、PMDETA 0.021 g、臭化銅(I) (0.017 g) をアニソール5 mlに溶解させた。窒素フローを開始し、オイルバス80℃・17時間加熱撹拌した。その後、室温まで放冷し、ヘキサン300 mlに反応溶液を添加して、濾過した。さらに得られたポリマーをヘキサン／酢酸エチル＝20 ml／30 mlに懸濁して、1時間後に濾過した。ブロック共重合体D-18を0.48 g得た。GPCの分析結果からMw 30500、Mn

$n = 23800$ 、 $M_w/M_n = 1.28$ であった。

[化41]

(ブロック共重合体D-18)



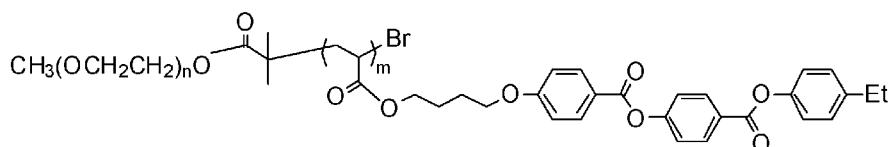
得られたブロック共重合体D-18を0.1 g、THF 5 mlに完溶させた後、吸着剤としてアルミナを0.1 g加え、室温で1 h攪拌。セライトろ過の後にTHF 10 mlでの洗浄後、溶媒留去した。その後ブロック共重合体D-18の $^1\text{H-NMR}$ を測定したところいずれもオキセタニル部位が分解していることを確認した。これは吸着剤がルイス酸として働き、オキセタニル基の開環を促進したと考えている。アルミナ処理後の銅イオンの残存はブロック共重合体D-18に対して220 ppmであった。

[0183] (比較例105)

親水性マクロ開始剤A-3 (0.103 g)、液晶性モノマーB-5 (0.4885 g)、PMDETA 0.021 g、臭化銅(I) (0.017 g)をトルエン 5 mlに溶解させた。窒素フローを開始し、オイルバス 80°C・24時間加熱攪拌した。その後、室温まで放冷し、ヘキサン 300 mlに反応溶液を添加して、濾過した。さらに得られたポリマーをヘキサン/酢酸エチル = 20 ml / 50 mlに懸濁して、1時間後に濾過した。ブロック共重合体D-19を0.06 g得た。GPCの分析結果から $M_w 12300$ 、 $M_n 9800$ 、 $M_w/M_n = 1.25$ であった。

[化42]

(ブロック共重合体D-19)



得られたブロック共重合体D-19を0.1 g、THF 5 mlに完溶させ

た後、吸着剤としてアルミナを0.1 g 加え、室温で1 h 攪拌。セライトろ過の後にTHF 10 ml での洗浄後、溶媒留去した。アルミナ処理後の銅イオンの残存はブロック共重合体D-19に対して150 ppmであった。

[0184] 以上の実施例101～121と比較例101～105の比較から、本発明の支持体上でのリビング重合体の製造方法によれば、ATRPの場合にリビング重合体（特にブロック共重合体）を短時間で経済合理的に製造できることがわかった。

また、本発明の支持体上でのリビング重合体の製造方法を用いることにより、ミクロ相分離構造膜を経済合理的に製造できることがわかった。

さらに、実施例101～121で得られたリビング重合体（ブロック共重合体）では、銅イオンの残存量はブロック共重合体に対して5 ppm以下であった。なお、本明細書中では、銅イオンの残存量は群馬県立産業技術センター研究報告2010に記載の方法で求めた。

符号の説明

- [0185]
- | | |
|----|-----------------------|
| 1 | リビング重合体（ブロック共重合体）のピーク |
| 2 | 残存開始剤のピーク |
| 3 | 残存モノマーのピーク |
| 4 | GPC測定エリア |
| 11 | 送り出しロール |
| 12 | 塗布装置 |
| 13 | 乾燥ゾーン |
| 14 | 第一の熟成ゾーン |
| 15 | 第二の熟成ゾーン |
| 16 | UV照射ゾーン |
| 17 | 剥ぎ取りロール |
| 18 | 巻取りロール |
| 21 | 支持体 |
| 22 | モノマー含有組成物 |

23 ミクロ相分離構造膜

請求の範囲

- [請求項1] 支持体上でモノマー含有組成物をリビング重合させる工程を含むことを特徴とする支持体上でのリビング重合体の製造方法。
- [請求項2] 前記リビング重合が、リビングラジカル重合であることを特徴とする請求項1に記載の支持体上でのリビング重合体の製造方法。
- [請求項3] 前記支持体上で前記モノマー含有組成物をリビング重合させる工程が、1000秒以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の支持体上でのリビング重合体の製造方法。
- [請求項4] 前記支持体上で前記モノマー含有組成物をリビング重合させる工程のモノマー消費率を、10～100%に制御することを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の支持体上でのリビング重合体の製造方法。
- [請求項5] 前記支持体上で前記モノマー含有組成物をリビング重合させる工程が、50～200℃での加熱であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の支持体上でのリビング重合体の製造方法。
- [請求項6] 前記リビング重合体の数平均分子量 M_n が1000～100000であることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の支持体上でのリビング重合体の製造方法。
- [請求項7] 前記リビング重合が原子移動ラジカル重合であり、かつ、
前記支持体が金属製の支持体であることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の支持体上でのリビング重合体の製造方法。
- [請求項8] 前記モノマー含有組成物の前記金属製の支持体と接していない面を別の支持体で覆い、前記モノマー含有組成物を挟圧しながら加熱することを特徴とする請求項7に記載の支持体上でのリビング重合体の製造方法。
- [請求項9] 前記金属が銅であることを特徴とする請求項7または8に記載の支持体上でのリビング重合体の製造方法。
- [請求項10] 前記リビング重合体中の銅イオン濃度が、前記リビング重合体に対

して5 ppm以下であることを特徴とする請求項7～9のいずれか一項に記載の支持体上でのリビング重合体の製造方法。

[請求項11] 前記リビング重合が可逆的付加開裂連鎖移動重合であることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の支持体上でのリビング重合体の製造方法。

[請求項12] 前記モノマー含有組成物が、モノマー成分として重合性棒状液晶化合物を含むことを特徴とする請求項1～11のいずれか一項に記載の支持体上でのリビング重合体の製造方法。

[請求項13] 前記リビング重合体が、ブロック共重合体であることを特徴とする請求項1～12のいずれか一項に記載の支持体上でのリビング重合体の製造方法。

[請求項14] 下記(1)および(2)の工程を、支持体上で実施することを特徴とする請求項13に記載の支持体上でのリビング重合体の製造方法。

(1) 前記モノマー含有組成物として、アルキレンオキサイド鎖を含むポリマー成分および炭素数2～20のアルキレン鎖を含むモノマー成分を含むモノマー含有組成物、ならびに、アルキレンオキサイド鎖を含むモノマー成分および炭素数2～20のアルキレン鎖を含むポリマー成分を含むモノマー含有組成物のうち少なくとも一方を用いて、該モノマー含有組成物を前記支持体上に適用する工程

(2) 前記支持体上で前記モノマー含有組成物をリビング重合させて、アルキレンオキサイド鎖を含むポリマー成分と炭素数2～20のアルキレン鎖を含むポリマー成分とが共有結合にて連結されたブロック共重合体を得る工程

[請求項15] 下記(1')および(2)の工程を、支持体上で実施することを特徴とする請求項13に記載の支持体上でのリビング重合体の製造方法。

(1') 前記モノマー含有組成物として、アルキレンオキサイド鎖を含むポリマー成分および炭素数2～20のアルキレン鎖を含むモノマ

一成分を含むモノマー含有組成物を用いて、該モノマー含有組成物を前記支持体上に適用する工程

(2) 前記支持体上で前記モノマー含有組成物をリビング重合させて、アルキレンオキサイド鎖を含むポリマー成分と炭素数2～20のアルキレン鎖を含むポリマー成分とが共有結合にて連結されたブロック共重合体を得る工程

[請求項16] 前記炭素数2～20のアルキレン鎖を含むモノマー成分が重合性棒状液晶化合物であることを特徴とする請求項14または15に記載の支持体上でのリビング重合体の製造方法。

[請求項17] 前記ブロック共重合体が、ミクロ相分離構造膜の形成用のブロック共重合体であることを特徴とする請求項14～16のいずれか一項に記載の支持体上でのリビング重合体の製造方法。

[請求項18] 請求項14～17のいずれか一項に記載の支持体上でのリビング重合体の製造方法で得られたことを特徴とするブロック共重合体。

[請求項19] (3) 請求項18に記載のブロック共重合体を前記支持体上で熱、光、溶媒蒸気または電場により相分離を促進させ、ミクロ相分離構造を形成する工程を含むことを特徴とするミクロ相分離構造膜の製造方法。

[請求項20] 前記ミクロ相分離構造を形成する工程が、40～250℃での加熱であることを特徴とする請求項19に記載のミクロ相分離構造膜の製造方法。

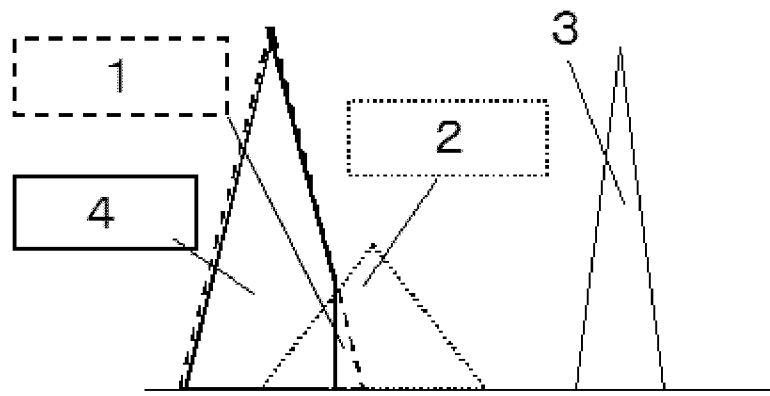
[請求項21] さらに(4) 前記ミクロ相分離構造を有するブロック共重合体を前記支持体上で架橋または重合させてミクロ相分離構造を固定化させる工程を含むことを特徴とする請求項19または20に記載のミクロ相分離構造膜の製造方法。

[請求項22] 前記ミクロ相分離構造膜を、前記支持体から剥ぎ取る工程を含むことを特徴とする請求項19～21のいずれか一項に記載のミクロ相分離構造膜の製造方法。

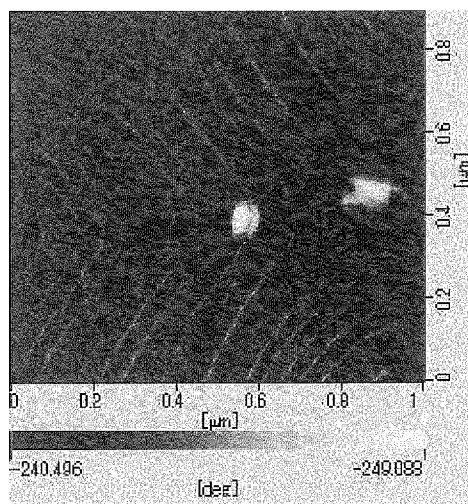
[請求項23] 前記マイクロ相分離構造膜の厚みが、1～2000nmであることを特徴とする請求項19～22のいずれか一項に記載のマイクロ相分離構造膜の製造方法。

[請求項24] 請求項19～23のいずれか一項に記載のマイクロ相分離構造膜の製造方法で製造されたことを特徴とするマイクロ相分離構造膜。

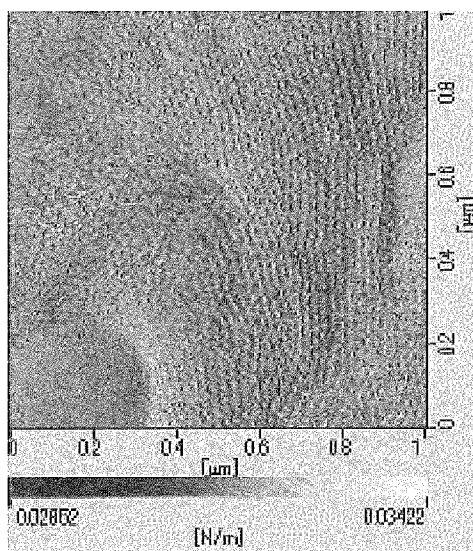
[図1]



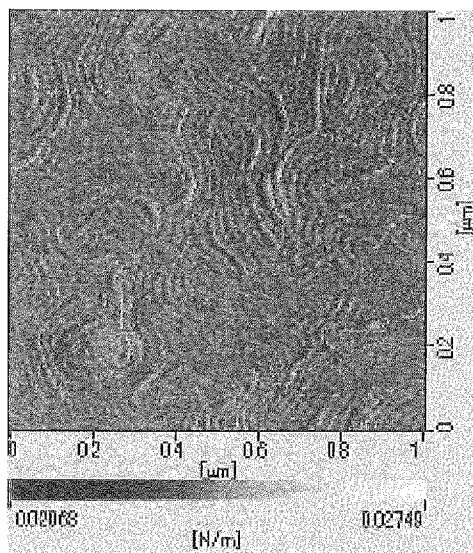
[図2]



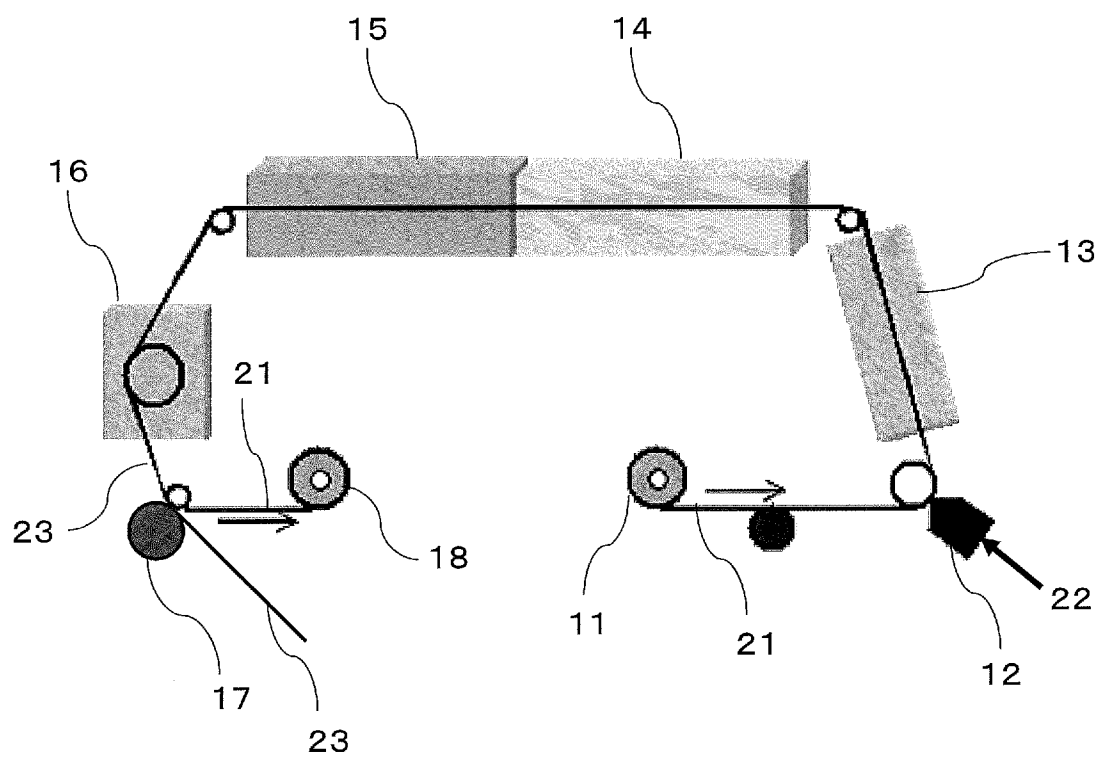
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/085051

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F2/00(2006.01)i, C08F20/30(2006.01)i, C08F293/00(2006.01)i

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)

C08F2/00, C08F20/30, C08F293/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2008-285617 A (Riken, Japan), 27 November 2008 (27.11.2008), claims; paragraphs [0015], [0018], [0019] & US 2009/0029137 A1	1-5 6-24
X A	JP 2002-053630 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 19 February 2002 (19.02.2002), claims; examples (Family: none)	1, 2, 4, 5 3, 6-24
X A	JP 2009-035640 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 19 February 2009 (19.02.2009), claims; paragraphs [0025], [0035], [0036], [0046]; examples (Family: none)	1, 2, 4-6, 11 3, 7-10, 12-24

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family 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 application or patent 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
26 March, 2014 (26.03.14)

Date of mailing of the international search report
08 April, 2014 (08.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/085051

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2010-275349 A (Tokyo Institute of Technology), 09 December 2010 (09.12.2010), claims; paragraph [0031]; examples & US 2012/0116024 A1 & EP 2436722 A1 & WO 2010/137374 A1 & CN 102439076 A	18, 24 1-17, 19-23

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F2/00(2006.01)i, C08F20/30(2006.01)i, C08F293/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F2/00, C08F20/30, C08F293/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2008-285617 A（独立行政法人理化学研究所）2008.11.27, 特許請求の範囲, 段落[0015], [0018], [0019] & US 2009/0029137 A1	1-5 6-24
X A	JP 2002-053630 A（積水化学工業株式会社）2002.02.19, 特許請求の範囲, 実施例（ファミリーなし）	1, 2, 4, 5 3, 6-24
X A	JP 2009-035640 A（三井化学株式会社）2009.02.19, 特許請求の範囲, 段落[0025], [0035], [0036], [0046], 実施例（ファミリーなし）	1, 2, 4-6, 11 3, 7-10, 12-24

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 6 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 8 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

松元 洋

4 J

4 1 6 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2010-275349 A (国立大学法人東京工業大学) 2010. 12. 09, 特許 請求の範囲, 段落[0031], 実施例 & US 2012/0116024 A1 & EP 2436722 A1 & WO 2010/137374 A1 & CN 102439076 A	18, 24 1-17, 19-23