

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7075583号
(P7075583)

(45)発行日 令和4年5月26日(2022.5.26)

(24)登録日 令和4年5月18日(2022.5.18)

(51)国際特許分類

C 08 F 130/02 (2006.01)	F I
C 08 F 4/04 (2006.01)	C 08 F 130/02
	C 08 F 4/04

請求項の数 6 (全10頁)

(21)出願番号	特願2018-57802(P2018-57802)	(73)特許権者	504145320
(22)出願日	平成30年3月26日(2018.3.26)		国立大学法人福井大学
(65)公開番号	特開2019-167482(P2019-167482)		福井県福井市文京3丁目9番1号
	A)	(73)特許権者	000157603
(43)公開日	令和1年10月3日(2019.10.3)		丸善石油化学株式会社
審査請求日	令和2年12月16日(2020.12.16)		東京都中央区入船二丁目1番1号
		(74)代理人	110000590
			特許業務法人 小野国際特許事務所
		(72)発明者	杉原 伸治
			福井県福井市文京3丁目9番1号 国立
		(72)発明者	大学法人福井大学内
			遠藤 雅大
		(72)発明者	千葉県市原市五井南海岸3番地 丸善石
			油化学株式会社研究所内
		(72)発明者	多田 幸海

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリビニルホスホン酸の製造方法

(57)【特許請求の範囲】**【請求項1】**

ラジカル重合開始剤の存在下、ビニルホスホン酸モノマーをラジカル重合することによりポリビニルホスホン酸を製造する方法であって、溶媒として無水酢酸と有機溶媒との重量比(無水酢酸:有機溶媒)4:96~40:60の混合溶媒を用い、ビニルホスホン酸モノマー100重量部に対する混合溶媒の量が250~850重量部であり、前記ラジカル重合開始剤が、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2,2'-アゾビスイソブチレートまたは2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)のいずれかであることを特徴とするポリビニルホスホン酸の製造方法。

【請求項2】

前記有機溶媒が、エステル化合物、エーテル化合物または炭化水素化合物のいずれか1つ以上である請求項1に記載のポリビニルホスホン酸の製造方法。

【請求項3】

前記エステル化合物が、酢酸エステルである請求項2に記載のポリビニルホスホン酸の製造方法。

【請求項4】

前記ポリビニルホスホン酸の重量平均分子量(Mw)が50,000~400,000の範囲内のものである請求項1ないし3のいずれかに記載のポリビニルホスホン酸の製造方法。

【請求項5】

前記重合温度が、30ないし70である請求項1ないし4のいずれかに記載のポリビニルホスホン酸の製造方法。

【請求項6】

前記重合時間が1時間ないし12時間である請求項1ないし5のいずれかの項に記載のポリビニルホスホン酸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリビニルホスホン酸の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリビニルホスホン酸は、燃料電池のポリマー電解質材料、ハロゲンフリー難燃剤、金属表面処理剤、生体適合材料、食品包装材料等として使用されている。そして、用途展開が多岐に渡ることから、ポリビニルホスホン酸の重合方法に関して、その最適化が活発に検討されている。

【0003】

高分子量のポリビニルホスホン酸を得る一般的な方法としては、アニオン重合開始剤存在下で、重合溶媒として脂肪族エーテルを用い、ビニルホスホン酸ジメチルを主成分として含む単量体成分からポリビニルホスホン酸ジメチルを製造し、得られた生成物を酸の存在下で加水分解することにより、目的物を製造する方法が知られている（特許文献1）。

【0004】

しかしながら、この方法は重合工程と脱保護工程の2段階の合成経路が必要であり、コストと時間を要することから、工業的な製造方法としては経済性に若干難がある。

【0005】

これに対し、1段階の反応でポリビニルホスホン酸を製造する方法として、ビニルホスホン酸にラジカル重合開始剤を加えて反応させる方法が知られており、この方法では、水、エタノール等の低級アルコール、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル、無水酢酸等の酸無水物、ジオキサン、アセトニトリルなどが溶媒として使用できるように記載されている（特許文献2）。

【0006】

しかし、特許文献2の実施例には、得られたポリビニルホスホン酸の物性について、その分子量も含め全く開示されていない。

【0007】

また、ビニルホスホン酸の重合反応を、水の不存在化、1段階で行う研究がなされており、この場合、溶媒を酢酸エチルから、無水酢酸に変更することで、ビニルホスホン酸の転化率が上がることが示されている（非特許文献1）。

【0008】

しかしながら、上述した非特許文献1により、2段階でポリビニルホスホン酸を製造する方法では、重量平均分子量（M_w）が109,000である高分子量の目的物を得るために63時間もの長時間反応が必要であった。

【0009】

また、上記非特許文献には、反応温度を上昇させ、反応時間を短縮させたことも記載されており、M_wが44,000のものが得られたと報告されている。しかし、本発明者らがスケールを上げ、該方法によりポリビニルホスホン酸の製造を試みたところ、熱暴走反応が起こり、目的の高分子量のポリビニルホスホン酸の作製には至らなかった（後記比較例1参照）。

【0010】

従って、工業的な製造方法として、簡易的な手段で、ポリビニルホスホン酸の高分子量体を短時間で製造可能であり、且つ、系の発熱をも制御し得る製造方法は、未だ提供されていないのが現状である。

10

20

30

40

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【文献】国際公開 WO 2015 / 186649

U S P 3,297,663 号明細書

【非特許文献】

【0012】

【文献】Macromol. Chem. Phys. 2008, 209, 366 - 374

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は、上記実情を鑑みてなされたものであり、簡単な手段によって、反応の熱暴走を抑制し、短時間の重合反応で高分子量のポリビニルホスホン酸を製造することができる方法の提供をその課題とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者らは、上記課題を解決すべくポリビニルホスホン酸のラジカル重合による製造方法について鋭意研究を行っていたところ、混合溶媒としてカルボン酸無水物及び特定の有機溶媒を用いることで、反応の熱暴走を抑制し、短時間で高分子量をもつポリビニルホスホン酸を製造することができることを見出し、本発明を完成した。

10

【0015】

すなわち本発明は、次の内容のものである。

(1) ラジカル重合開始剤の存在下、ビニルホスホン酸モノマーをラジカル重合することによりポリビニルホスホン酸を製造する方法であって、溶媒としてカルボン酸無水物と有機溶媒の混合溶媒を用いることを特徴とするポリビニルホスホン酸の製造方法。

【0016】

(2) 前記カルボン酸無水物が無水酢酸である(1)のポリビニルホスホン酸の製造方法。

【0017】

(3) 前記混合溶媒のカルボン酸無水物と有機溶媒の重量比が4:96~40:60である(1)のポリビニルホスホン酸の製造方法。

30

【0018】

(4) 上記有機溶媒が、エステル化合物、エーテル化合物または炭化水素化合物のいずれか1つ以上である(1)ないし(3)のポリビニルホスホン酸の製造方法。

【0019】

(5) 前記エステル化合物が、酢酸エステルである(4)のポリビニルホスホン酸の製造方法。

【0020】

(6) 前記ラジカル重合における重合開始剤が、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2,2'-アゾビスイソブチレート、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)のいずれか1つである(1)ないし(5)の何れかのポリビニルホスホン酸の製造方法。

40

【0021】

(7) 前記ポリビニルホスホン酸の重量平均分子量(Mw)が50,000~400,000の範囲内のものである(1)ないし(6)の何れかのポリビニルホスホン酸の製造方法。

【0022】

(8) 前記ラジカル重合温度が30~ないし70である(1)ないし(7)のいずれかのポリビニルホスホン酸の製造方法。

【0023】

(9) 前記ラジカル重合時間が1時間ないし12時間である(1)ないし(8)のいずれかのポリビニルホスホン酸の製造方法。

50

【発明の効果】**【0024】**

本発明のポリビニルホスホン酸の製造方法によれば、反応の熱暴走を抑制しながら、短い反応時間で高分子量のポリビニルホスホン酸を製造することができる。

【発明を実施するための形態】**【0025】**

本明細書中において、重量平均分子量 (M_w) は、ゲルパーミエイションクロマトグラフィー (G P C) で測定された値を意味し、具体的には後記実施例に記載の方法により、測定した値を意味する。

【0026】

本発明のポリビニルホスホン酸の製造方法（以下、「本発明方法」ということがある）は、ラジカル重合開始剤の存在下、ビニルホスホン酸をラジカル重合する方法であり、溶媒として、カルボン酸無水物及び特定の有機溶媒を含む混合溶媒を用いることを特徴とするものである。

【0027】

本発明方法において、カルボン酸無水物と共に混合溶媒として用いる有機溶媒としては、エステル化合物、エーテル化合物及び炭化水素化合物が好ましい。

【0028】

前記カルボン酸無水物としては、例えば、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水シュウ酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水安息香酸が挙げられる。これらの中でもモノマー成分および重合開始剤の溶解性並びに重合反応性の点において、無水酢酸が好ましい。本発明で用いる無水酢酸は、酢酸2分子が脱水縮合したカルボン酸無水物の一種であり、本発明においては、市販されている化合物を使用することができる。

【0029】

前記有機溶媒のうち、エステル化合物としては、例えば、チオエステル、硝酸エステル、炭酸エステル、リン酸エステル、硫酸エステル、カルボン酸エステルが挙げられる。これらの中でもカルボン酸エステルが好ましい。

【0030】

上記カルボン酸エステルとしては、例えば、ギ酸エステル、酢酸エステル、プロピオン酸エステル、酪酸エステルが挙げられる。これらの中でもモノマー成分および重合開始剤の溶解性並びに重合反応性の点において、酢酸エステルが好ましく、特に酢酸エチル若しくは酢酸ブチルが好ましい。

【0031】

また、前記有機溶媒のうち、エーテル化合物としては、例えば、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、メチル-tert-ブチルエーテル (M T B E) 、エチル-tert-ブチルエーテル (E T B E) 、ジブチルエーテル、ジイソアミルエーテル、ヘキシリルメチルエーテル、オクチルメチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル (C P M E) 、ジシクロペンチルエーテル等の炭素数2～10程度のエーテル化合物が挙げられる。これらの中でも、モノマー成分および重合開始剤の溶解性並びに重合反応性の点で、M T B E が特に好ましい。

【0032】

更に、前記有機溶媒のうち、炭化水素化合物としては、脂肪族炭化水素化合物、脂環式炭化水素化合物、芳香族炭化水素化合物等が挙げられる。

【0033】

このうち、脂肪族炭化水素化合物としては、アルカン、アルケン、アルキン等が挙げられ、例えば、n-ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の炭素数6～10程度の脂肪族炭化水素化合物が挙げられる。これらの中でも、モノマー成分および重合開始剤の溶解性並びに重合反応性の点で、n-ヘキサンが特に好ましい。

【0034】

また、脂環式炭化水素化合物としては、単環のシクロアルカンにはシクロプロパン、シク

10

20

30

40

50

ロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロノナン、シクロデカン、シクロウンデカン、シクロドデカンなどがある。また、単環のシクロアルケンにはシクロプロペン、シクロブテン、シクロプロペン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどがある。二環式アルカンにはビシクロウンデカンやデカヒドロナフタレン（デカリン）がある。これらの中でも、モノマー成分および重合開始剤の溶解性並びに重合反応性の点で、シクロヘキサンが特に好ましい。

【0035】

更に、芳香族炭化水素化合物としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等が挙げられ、これらの中でも、モノマー成分および重合開始剤の溶解性並びに重合反応性の点で、トルエンが特に好ましい。

10

【0036】

前記混合溶媒は、その重量比としては、カルボン酸無水物：特定有機溶媒 = 4 : 96 ~ 40 : 60 であることが好ましい。

【0037】

上記した混合溶媒は、本発明のラジカル重合反応において使用されるが、その使用量は、モノマーであるビニルホスホン酸 100 重量部に対して、通常 100 ~ 850 重量部であり、好ましくは 250 ~ 400 重量部の範囲である。

【0038】

一方、本発明方法におけるラジカル重合法としては、開始剤存在下、加熱重合する方法が挙げられる。このラジカル重合法としては、特に限定はされないが、重合開始剤、モノマー、溶媒を同時に反応容器に導入して重合を開始する方法や、重合開始剤、溶媒等をあらかじめ導入しておいた反応容器にモノマーを逐次滴下することで重合する方法が挙げられる。

20

【0039】

上記重合開始剤として例えば、ケトンパーオキシド、ジアシルパーオキシド、ジアルキルパーオキシド、パーオキシケタール、アルキルパーオキシエステル、パーオキシカーボネート等の有機過酸化物、アゾニトリル、アゾエステル、アゾアミド等の有機アゾ化合物を使用することができる。

【0040】

これらの中でも特に 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル 2,2'-アゾビスイソブチレート、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)のいずれか 1 つから選択することが好ましい。

30

【0041】

また、ラジカル重合反応において、加熱する温度は、重合開始剤の種類に応じて適宜選択すれば良いが、30 ~ 70 度程度が好ましい。

【0042】

更に、ラジカル重合反応においては攪拌をすることが好ましく、スターラーを用いた場合の回転速度は 30 ~ 600 rpm が好ましく、30 ~ 1000 rpm がより好ましい。

【0043】

本発明方法での重合時間は、系によって異なるが、通常は 1 時間 ~ 36 時間、好ましくは 1 時間 ~ 24 時間、より好ましくは 1 時間 ~ 12 時間である。

40

【0044】

以上説明した本発明方法により得られたポリビニルホスホン酸の重量平均分子量 (M_w) は 50,000 ~ 400,000、好ましくは 70,000 ~ 400,000、特に好ましくは 100,000 ~ 350,000 の範囲である。

【0045】

本発明方法は、ラジカル重合反応において、溶媒としてカルボン酸無水物に特定有機溶媒を加えた上記混合溶媒を用いることにより、重合系内の温度上昇の抑制を可能とし、重合系内の内温上昇幅及び重合速度を調整することができるものである。そして、その結果として従来のラジカル反応では困難とされていた高分子量のポリビニルホスホン酸までも製

50

造することが可能となったのである。

【0046】

以上のようにして調製されたポリビニルホスホン酸は、必要により更に精製することができる。この精製方法に関しては特に制限は無いが、例えば減圧蒸留や、貧溶媒を使用しての再沈精製若しくは再結晶により、単離精製することが好ましい。

【実施例】

【0047】

次に、実施例及び比較例を挙げ、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例等に何ら制約されるものではない。

【0048】

なお本実施例中、重合反応におけるモノマー転化率はJ E O L 製 A L 4 0 0 を使用し、P - N M R を測定することで行った。また、ホモポリマー及び共重合体の重量平均分子量 (M_w) 及び分子量分布 (M_w / M_n) の分析は、ゲルパーミネーションクロマトグラフィー (G P C) を用い、下記条件で行った。

【0049】

< 条件 >

カラム： Shodex G P C S B - G 6 B + S B - 8 0 5

H Q + S B - 8 0 4 H Q (昭和電工(株)製)

溶 媒： 0.2 mol / L 塩化ナトリウム水溶液

測定温度： 4 0

流 速： 0.5 ml / 分

検量線： 標準ポリエチレングリコール / ポリオキシエチレンスタンダード

【0050】

実 施 例 1

フラスコ内へ、攪拌子と、ビニルホスホン酸 (E U T I C A L S 製) 1 2.5 g (116 mmol)、アゾビスイソブチロニトリル (和光純薬工業(株)製、以下、「A I B N」と記載する) 0.392 g (2.3 mmol、モノマーに対して 2 mol %)、無水酢酸 (和光純薬工業(株)製) 5.60 g 及び酢酸エチル 44.4 g を加えて栓をした。

【0051】

A I B N が溶解するまで攪拌を行い、60℃にあらかじめ予熱しておいたウォーターバスにフラスコをつけ、8時間加熱し常時攪拌を行いながら重合した。重合終了後、氷浴でフラスコを冷却して重合を停止し、ポリビニルホスホン酸を得た。モノマー転化率は 81%、M_w は 188,000 であった。

【0052】

実 施 例 2 ~ 4

無水酢酸と酢酸エチルの使用量を変更したこと以外は実施例 1 と同様にしてポリビニルホスホン酸を重合した。

【0053】

実 施 例 5 ~ 6

酢酸エチルを酢酸ブチルに変更したこと以外は実施例 1、2 と同様にしてポリビニルホスホン酸を重合した。

【0054】

実 施 例 7

酢酸エチルを M T B E に変更し、反応温度を還流下にしたこと以外は実施例 1 と同様にしてポリビニルホスホン酸を重合した。

【0055】

実 施 例 8

酢酸エチルをヘキサンに変更したこと以外は実施例 1 と同様にしてポリビニルホスホン酸を重合した。

【0056】

10

20

30

40

50

実施例 9

酢酸エチルをシクロヘキサンに変更したこと以外は実施例 1 と同様にしてポリビニルホスホン酸を重合した。

【0057】**実施例 10**

酢酸エチルをトルエンに変更したこと以外は実施例 1 と同様にしてポリビニルホスホン酸を重合した。

【0058】**実施例 11**

フラスコ内へ、攪拌子と、ビニルホスホン酸（BASF 製）12.5 g (116 mmol)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレノトリル)（和光純薬工業（株）製、以下、「V-65」と記載する）0.144 g (0.58 mmol)、モノマーに対して 0.5 mol % の無水酢酸（和光純薬工業（株）製）5.60 g 及び酢酸エチル 44.4 g を加えて栓をした。

10

【0059】

V-65 が溶解するまで攪拌を行い、50℃にあらかじめ予熱しておいたウォーターバスにフラスコをつけ、1時間攪拌しながら加熱し、重合した。重合終了後、氷浴でフラスコを冷却して重合を停止し、ポリビニルホスホン酸を得た。モノマー転化率は 60%、M_w は 283,000 であった。

【0060】

20

実施例 12

酢酸エチルを酢酸ブチルに変更したこと以外は実施例 11 と同様にしてポリビニルホスホン酸を重合した。

【0061】**比較例 1**

フラスコ内へ、攪拌子と、ビニルホスホン酸（EUTICALS 製）12.5 g (116 mmol)、AIBN 0.39 g (2.3 mmol)、モノマーに対して 2 mol % 及び無水酢酸（和光純薬工業（株）製）18.3 g を加えて栓をした。

【0062】

AIBN が溶解するまで攪拌を行い、60℃にあらかじめ予熱しておいたウォーターバスにフラスコをつけて重合した。内温が 60℃に達したのち反応熱で温度は上昇し続け 17 分後、内温が 110℃に達したためすぐにフラスコを冷却し、反応を中断した。モノマー転化率は 83%、M_w は 32,000 であった。

30

【0063】**比較例 2**

フラスコ内へ、攪拌子と、ビニルホスホン酸（EUTICALS 製）12.5 g (116 mmol)、AIBN 0.39 g (2.3 mmol)、モノマーに対して 2 mol % 及び無水酢酸（和光純薬工業（株）製）49.8 g を加えて栓をした。

【0064】

AIBN が溶解するまで攪拌を行い、60℃にあらかじめ予熱しておいたウォーターバスにフラスコをつけ、8時間攪拌しながら加熱し、重合した。重合終了後、氷浴でフラスコを冷却して重合を停止し、ポリビニルホスホン酸を得た。モノマー転化率は 80%、M_w は 26,000 であった。

40

【0065】

実施例 1 ~ 12、比較例 1 ~ 2 における、各試薬の使用量およびモノマー転化率、得られたポリマーの M_w、M_w / M_n を表 1 に示す。

【0066】

50

【表1】

実験系	モノマー / g	第一溶媒 / g	有機溶媒		重量比	開始剤	温度 / °C	熟成時間 / hr	最大上昇温度 / °C	conv. / %	Mw	Mw/Mn	
	ビニルホスホン酸	無水酢酸	種類	重量	第一溶媒:有機溶媒	種類							
実施例1	12.5	5.6		44.4	11:89				65	81.0	188000	6.41	
実施例2	12.5	10.0		40.0	20:80				65	80.4	194500	7.33	
実施例3	12.5	18.8	酢酸エチル	31.3	38:62				65	87.2	55000	3.45	
実施例4	12.5	2.2		47.8	4:96		60		60	74.4	54800	3.64	
実施例5	12.5	5.6	酢酸ブチル	44.4	11:89	AIBN	0.39	8	67	77.0	214000	5.69	
実施例6	12.5	10.0		40.0	20:80				68	79.2	178700	7.06	
実施例7	12.5	10.0	MTBE	40.0	20:80		reflux		59	81.4	167000	5.83	
実施例8	12.5	10.0	ヘキサン	40.0	20:80				63	80.8	294300	4.37	
実施例9	12.5	10.0	シクロヘキサン	40.0	20:80		60		64	78.9	206200	3.38	
実施例10	12.5	10.0	トルエン	40.0	20:80				62	72.6	156100	3.46	
実施例11	12.5	5.6	酢酸エチル	44.4	11:89	V-65	0.11	50	1	54	60.0	283200	5.35
実施例12	12.5	5.6	酢酸ブチル	44.4	11:89		0.11	50	1	53	48.0	331100	5.41
比較例1	12.5	18.3	未使用		100:0	AIBN	0.39	60	0.3 (反応暴走)	110	82.7	32000	2.95
比較例2	12.5	49.8			100:0		0.39	60	8	62	80.3	26000	2.36

【0067】

実施例1～6の結果から、ラジカル重合反応において、重量比率を変更させたカルボン酸無水物(無水酢酸)とエステル化合物(酢酸エステル)の混合溶媒を用いることにより、重合系内の内温上昇幅及び重合速度を調整することができ、短い反応時間で高分子量のポリビニルホスホン酸を製造することが可能であることがわかった。更に、無水酢酸の混合量によって、製造されたポリビニルホスホン酸の分子量(Mw)値が変化し、一定の値で極大値を持つことがわかった。

【0068】

また、実施例7～10の結果からは、エステル化合物からエーテル化合物若しくは炭化水素化合物に変更した場合においても、実施例1～6と同様に、重合系内の内温上昇幅及び重合速度を調整することができ、短い反応時間で高分子量のポリビニルホスホン酸を製造することが可能であり、いずれも今回の系に適用できることができた。

【0069】

一方、比較例1は、非特許文献1の方法により、ラジカル重合反応において、無水酢酸を溶媒として用いることにより、ポリビニルホスホン酸の製造を試みた結果であるが、熱暴走反応が起こり、重合系内の内温上昇を調整することができず、目的の高分子量のポリビニルホスホン酸の作製には至らないことが確認された。

【0070】

また、比較例2は、非特許文献1の方法により、溶媒である無水酢酸の使用量を比較例1よりも増加させてポリビニルホスホン酸の製造を試みた結果であるが、重合系内の内温上昇は抑制できたものの、目的の高分子量のポリビニルホスホン酸の作製には至らないことが確認された。

【0071】

実施例11～12の結果から、ラジカル重合反応において、無水酢酸とエステル化合物(酢酸エステル)の混合溶媒を用い、重合開始剤の種類をAIBNからV-65へ変更した場合でも、重合系内の内温上昇幅及び重合速度を調整することができ、高分子量のポリビニルホスホン酸を製造することが可能であることがわかった。

【0072】

10

20

30

40

50

更に、重合開始剤に A I B N を使用した場合と比較すると、モノマー転化率はやや低いが、より短い時間で高分子量の目的物を製造することが可能であることがわかった。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

千葉県市原市五井南海岸 3 番地 丸善石油化学株式会社研究所内

審査官 中村 英司

(56)参考文献 国際公開第 2 0 0 8 / 0 9 0 1 5 3 (WO , A 2)

特開昭 6 3 - 1 8 2 3 1 8 (J P , A)

米国特許第 0 3 2 9 7 6 6 3 (U S , A)

特表 2 0 0 9 - 5 1 3 7 5 6 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , DB名)

C 0 8 F 1 3 0 / 0 2

C 0 8 F 4 / 0 4