(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
2022年6月23日(23.06.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/131230 A1

(51) 国際特許分類:
C07F 5/02 (2006.01) *C08F 4/6592* (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/045926

(22) 国際出願日： 2021年12月14日(14.12.2021)

(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 2020-209071 2020年12月17日(17.12.2020) JP

(71) 出願人：ＡＧＣ株式会社 (**AGC INC.**) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者：藤本　卓也 (**FUJIMOTO, Takuya**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人：高島　一 (**TAKASHIMA, Hajime**); 〒5410044 大阪府大阪市中央区伏見町四丁目１番１号 明治安田生命大阪御堂筋ビル Osaka (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

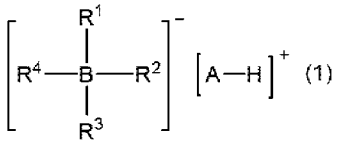
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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)）

WO 2022/131230 A1

(54) **Title:** NOVEL BORATE COMPOUND

(54) 発明の名称： 新規なボレート化合物



(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a borate compound which is useful as a co-catalyst that is used for polymerization of olefins or dienes. The present invention relates to: a borate compound which is represented by formula (1) (wherein the symbols are as defined in the description); and use of the borate compound as a co-catalyst for polymerization of olefins or dienes.

(57) 要約：本発明は、オレフィンやジエンの重合用の助触媒として有用なボレート化合物を提供することを目的とする。本発明は、下記式（１）：［式中の各記号の定義は、明細書に記載の通りである。］で表されるボレート化合物、及びそのオレフィンやジエンの重合用の助触媒としての使用に関する。

明　細　書

発明の名称 ： 新規なボレート化合物

技術分野

[0001] 本発明は、オレフィンやジエンの重合用の助触媒として有用なボレート化合物、及びそれらの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来からオレフィンやジエンの重合用触媒として、メタロセン化合物やジイミン錯体、フェノキシ錯体等の非メタロセン系金属錯体触媒が使用されることが数多く報告されている。これら金属錯体触媒のカチオン性活性種を安定化させるために用いる助触媒として、アルキルアルミニウム、メチルアルミノオキサン等のアルミノキサン（ＭＡＯ）、アンモニウムボレート等のブレンステッド酸塩、及びトリフェニルカルベニウムボレート等のルイス酸塩が使用されている（非特許文献１）。

[0003] 前記ブレンステッド酸塩による触媒活性化反応は、金属錯体触媒上の脱離基がプロトン化され、金属錯体触媒から脱離し、金属錯体触媒のカチオン性活性種を生成することにより、ブレンステッド酸塩由来の非配位性アニオンが活性種を安定化させる。当該ブレンステッド酸塩を構成する、ブレンステッド塩基としては、非配位性アニオンであるテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート等の種々のボレート化合物が報告されており（非特許文献１）、ブレンステッド酸としては、窒素、リン、酸素、及び／又は硫黄を含有するブレンステッド酸が知られている（特許文献１）。

[0004] 前記ブレンステッド酸塩として、ジメチルアニリニウム　テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリ（ｎ－ブチル）アンモニウム　テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、メチルピロリジニウム　テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等の窒素を含有するブレンステッド酸塩（アンモニウムボレート）が知られている（特許文献２）。これらアンモニウムボレートによる触媒活性化反応では、プロトン化段階でプロト

ンを失うことによりアミン化合物が生成する。かかるアミン化合物は、金属錯体触媒のカチオン性活性種と相互作用する可能性があり、その場合は重合反応に悪影響を及ぼすことが懸念される。

[0005] また、重合で使用される溶媒としては、非極性の炭化水素溶媒が使用されている。特に臭気や毒性の観点からトルエン等の芳香族炭化水素溶媒よりもｎ－ヘキサン等の脂肪族炭化水素溶媒への切り替えが進んでいる。

[0006] しかし、通常のテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート化合物は、トルエン等の芳香族炭化水素溶媒に難溶であること、または、溶解したとしても、ボレート化合物が溶解した濃厚相と溶解してない希薄相の液―液２相に分離することが知られている（特許文献３）。

[0007] また、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート化合物は、ｎ－ヘキサンやｎ－ヘプタン等の脂肪族炭化水素溶媒には難溶であることから、脂肪族炭化水素溶媒に可溶な化合物が望まれ、提案されている（特許文献４）。特許文献４に記載のジ（オクタデシル）メチルアンモニウム　テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートやビス（水添牛脂アルキル）メチルアンモニウム　テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートは、炭化水素溶媒に可溶な化合物として有用である。

[0008] しかし、特許文献４に記載のジ（オクタデシル）メチルアンモニウム　テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートやビス（水添牛脂アルキル）メチルアンモニウム　テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートを使用する場合、触媒活性化反応後に生成するトリアルキルアミンが求核性を有するため、オレフィンやジエンの重合反応の触媒毒となり得ることが懸念される。

先行技術文献

非特許文献

[0009] 非特許文献1：Ｃｈｅｍ．Ｒｅｖ．２０００，１００，１３９１－１４３４

特許文献

[0010] 特許文献1：米国特許第５１３２３８０号明細書

特許文献2：国際公開第２０１０／０１４３４４号

特許文献3：特開２０１８－１０４３３５号公報

特許文献4：特表２０００－５０７１５７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

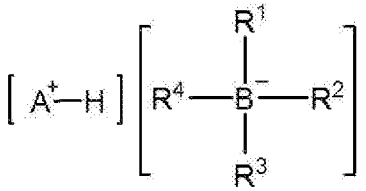
[0011] 本発明は、これら従来技術を鑑み、炭化水素溶媒に可溶であり、且つオレフィンやジエンの重合反応の助触媒として有用なボレート化合物及びその工業的製法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者は、鋭意検討した結果、

下記式（１）：

[0013] [化1]



(1)

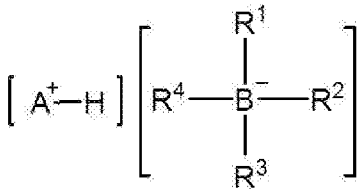
[0014] ［式中、Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、Ｒ^{3}及びＲ^{4}は、それぞれ独立して、１個以上の、フッ素原子又はフルオロＣ$_{1-4}$アルキル基で置換されたＣ$_{6-14}$アリール基を表し、［Ａ$^{+}$－Ｈ］は、同一又は異なる２個以上の、Ｃ$_{1-30}$アルキル基又はＣ$_{1-30}$アルコキシ基で置換された、総炭素数２５以上の５又は６員の単環式含窒素芳香族複素環化合物の環窒素原子がプロトン化されたカチオンを表す。］

で表される化合物（以下、「本発明の化合物」とも言う。）が、オレフィンやジエンの重合反応の触媒毒となる化合物を発生させず、オレフィンやジエンの重合反応の助触媒として有用であることを初めて見出し、本発明を完成するに至った。

[0015] すなわち、本発明は以下の通りである。

［１］下記式（１）：

[0016] [化2]



(1)

[0017] ［式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]及びＲ[4]は、それぞれ独立して、１個以上の、フッ素原子又はフルオロＣ[1-4]アルキル基で置換されたＣ[6-14]アリール基を表し、［Ａ[+]－Ｈ］は、同一又は異なる２個以上の、Ｃ[1-30]アルキル基又はＣ[1-30]アルコキシ基で置換された、総炭素数２５以上の５又は６員の単環式含窒素芳香族複素環化合物の環窒素原子がプロトン化されたカチオンを表す。］

で表される化合物。

［２］Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]及びＲ[4]が、それぞれ独立して、１個以上の、フッ素原子又はトリフルオロメチル基でそれぞれ置換された、フェニル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基、２－ビフェニリル基、３－ビフェニリル基、４－ビフェニリル基、１－アントリル基、２－アントリル基、９－アントリル基、９－フェナントリル基又は３－フェナントリル基である、前記［１］に記載の化合物。

［３］Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]及びＲ[4]が全て、ペンタフルオロフェニル基、２，２’，３，３’，４’，５，５’，６，６’－ノナフルオロ－４－(１，１’－ビフェニリル)基、２，３，４，５，６，７，８－ヘプタフルオロ－１－ナフチル基又は１，３，４，５，６，７，８－ヘプタフルオロ－２－ナフチル基である、前記［１］に記載の化合物。

［４］Ａが、同一又は異なる２個の、Ｃ[9-30]アルキル基又はＣ[9-30]アルコキシ基で置換された、総炭素数２５以上の５又は６員の単環式含窒素芳香族複素環化合物である、前記［１］～［３］のいずれかに記載の化合物。

［５］５又は６員の単環式含窒素芳香族複素環化合物が、ピリジン又はイミダゾールである、前記［４］に記載の化合物。

［６］前記［１］～［５］のいずれかに記載の化合物からなる、オレフィン

及びジエンからなる群より選択される少なくとも１種のモノマーの重合用の助触媒。

［７］前記［１］～［５］のいずれかに記載の化合物を助触媒として使用して、オレフィン及びジエンからなる群から選ばれる少なくとも１種のモノマーを重合することを含む、重合体の製造方法。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、炭化水素溶媒に可溶であり、且つオレフィンやジエンの重合反応の助触媒として有用な、前記ボレート化合物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0019] 本明細書中に用いられる用語及び各記号の定義について、以下に説明する。

[0020] 本明細書中、「ハロゲン原子」とは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を意味する。

[0021] 本明細書中、「アルキル（基）」とは、直鎖状または分岐鎖状の炭素原子数１以上のアルキル基を意味する。

[0022] 本明細書中、「C_{1-30}アルキル（基）」とは、直鎖又は分岐鎖の炭素原子数１～３０のアルキル基を意味し、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、１－エチルプロピル、ヘキシル、イソヘキシル、１，１－ジメチルブチル、２，２－ジメチルブチル、３，３－ジメチルブチル、２－エチルブチル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、ノナデシル、エイコシル、ドコシル、トリコシル、テトラコシル、ペンタコシル、ヘキサコシル、ヘプタコシル、オクタコシル、ノナコシル、トリアコンチル等が挙げられる。

[0023] 本明細書中、「C_{9-30}アルキル（基）」とは、直鎖又は分岐鎖の炭素原子数９～３０のアルキル基を意味し、例えば、ノニル、デシル、ウンデシル、

ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、ノナデシル、エイコシル、ドコシル、トリコシル、テトラコシル、ペンタコシル、ヘキサコシル、ヘプタコシル、オクタコシル、ノナコシル、トリアコンチル等が挙げられる。

[0024] 本明細書中、「C_{1-6}アルキル（基）」とは、直鎖又は分岐鎖の炭素原子数１～６のアルキル基を意味し、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、１－エチルプロピル、ヘキシル、イソヘキシル、１，１－ジメチルブチル、２，２－ジメチルブチル、３，３－ジメチルブチル、２－エチルブチル等が挙げられる。中でも、C_{1-4}アルキル基が好ましい。

[0025] 本明細書中、「ハロC_{1-6}アルキル（基）」は、前記「C_{1-6}アルキル」基中の１以上の水素原子がハロゲンで置換された基を意味する。具体的には、例えば、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、２－クロロエチル、２－ブロモエチル、２－ヨードエチル、２－フルオロエチル、２，２－ジフルオロエチル、２，２，２－トリフルオロエチル、ペンタフルオロエチル、２，２，３，３－テトラフルオロプロピル、３，３，３－トリフルオロプロピル、４，４，４－トリフルオロブチル、５，５，５－トリフルオロペンチル、６，６，６－トリフルオロヘキシル等が挙げられる。中でも、「ハロC_{1-4}アルキル」が好ましい。

[0026] 本明細書中、「フルオロC_{1-6}アルキル（基）」とは、前記「ハロC_{1-6}アルキル」基中のハロゲン原子がフッ素原子である基を意味する。具体的には、例えば、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、２－フルオロエチル、２，２－ジフルオロエチル、２，２，２－トリフルオロエチル、ペンタフルオロエチル、２，２，３，３－テトラフルオロプロピル、３，３，３－トリフルオロプロピル、４，４，４－トリフルオロブチル、５，５，５－トリフルオロペンチル、６，６，６－トリフルオロヘキシル等が挙げられる。中でも、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、２，２，２－トリフルオロエ

チル、ペンタフルオロエチル、２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロピル、２，２，３，３－テトラフルオロプロピル、３，３，３－トリフルオロプロピル、４，４，４－トリフルオロブチル等の「フルオロC_{1-4}アルキル（基）」が好ましく、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、２，２，２－トリフルオロエチル又はペンタフルオロエチルがより好ましく、トリフルオロメチルが特に好ましい。

[0027] 本明細書中、「シクロアルキル（基）」とは、環状アルキル基を意味し、特に炭素数範囲の限定がない場合には、好ましくは、C_{3-8}シクロアルキル基である。

[0028] 本明細書中、「C_{3-8}シクロアルキル（基）」とは、炭素原子数３～８の環状アルキル基を意味し、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル等が挙げられる。中でも、C_{3-6}シクロアルキル基が好ましい。

[0029] 本明細書中、「アルコキシ（基）」とは、直鎖または分岐鎖のアルキル基が酸素原子と結合した基を意味する。

[0030] 本明細書中、「C_{1-30}アルコキシ（基）」とは、直鎖又は分岐鎖の炭素原子数１～３０のアルコキシ基を意味し、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、ｓｅｃ－ブトキシ、ｔｅｒｔ－ブトキシ、ペンチルオキシ、イソペンチルオキシ、ネオペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、イソヘキシルオキシ、１，１－ジメチルブトキシ、２，２－ジメチルブトキシ、３，３－ジメチルブトキシ、２－エチルブトキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、ウンデシルオキシ、ドデシルオキシ、トリデシルオキシ、テトラデシルオキシ、ヘキサデシルオキシ、オクタデシルオキシ、ノナデシルオキシ、エイコシルオキシ、ドコシルオキシ、トリコシルオキシ、テトラコシルオキシ、ペンタコシルオキシ、ヘキサコシルオキシ、ヘプタコシルオキシ、オクタコシルオキシ、ノナコシルオキシ、トリアコンチルオキシ等が挙げられる。

[0031] 本明細書中、「C_{9-30}アルコキシ（基）」とは、直鎖又は分岐鎖の炭素原

子数９～３０のアルコキシ基を意味し、例えば、ノニルオキシ、デシルオキシ、ウンデシルオキシ、ドデシルオキシ、トリデシルオキシ、テトラデシルオキシ、ヘキサデシルオキシ、オクタデシルオキシ、ノナデシルオキシ、エイコシルオキシ、ドコシルオキシ、トリコシルオキシ、テトラコシルオキシ、ペンタコシルオキシ、ヘキサコシルオキシ、ヘプタコシルオキシ、オクタコシルオキシ、ノナコシルオキシ、トリアコンチルオキシ等が挙げられる。

[0032] 本明細書中、「C_{1-6}アルコキシ（基）」とは、直鎖又は分岐鎖の炭素原子数１～６のアルコキシ基を意味し、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、ｓｅｃ－ブトキシ、ｔｅｒｔ－ブトキシ、ペンチルオキシ、イソペンチルオキシ、ネオペンチルオキシ、ヘキシルオキシ等が挙げられる。中でも、C_{1-4}アルコキシ基が好ましい。

[0033] 本明細書中、「ハロC_{1-6}アルコキシ（基）」は、前記「C_{1-6}アルコキシ」基中の１以上の水素原子がハロゲン原子で置換された基を意味する。具体的には、例えば、ジフルオロメトキシ、トリフルオロメトキシ、２－クロロエトキシ、２－ブロモエトキシ、２－ヨードエトキシ、２－フルオロエトキシ、２，２－ジフルオロエトキシ、２，２，２－トリフルオロエトキシ、ペンタフルオロエトキシ、２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロポキシ、２，２，３，３－テトラフルオロプロポキシ、３，３，３－トリフルオロプロポキシ、４，４，４－トリフルオロブトキシ、５，５，５－トリフルオロペンチルオキシ、６，６，６－トリフルオロヘキシルオキシ等が挙げられる。中でも、「ハロC_{1-4}アルコキシ」が好ましい。

[0034] 本明細書中、「フルオロC_{1-6}アルコキシ（基）」とは、前記「ハロC_{1-6}アルコキシ」基中のハロゲン原子がフッ素原子である基を意味する。具体的には、例えば、ジフルオロメトキシ、トリフルオロメトキシ、２－フルオロエトキシ、２，２－ジフルオロエトキシ、２，２，２－トリフルオロエトキシ、ペンタフルオロエトキシ、２，２，３，３－テトラフルオロプロポキシ、３，３，３－トリフルオロプロポキシ、４，４，４－トリフルオロブトキシ、５，５，５－トリフルオロペンチルオキシ、６，６，６－トリフルオロ

ヘキシルオキシ等が挙げられる。中でも、ジフルオロメトキシ、トリフルオロメトキシ、２，２，２－トリフルオロエトキシ、ペンタフルオロエトキシ、２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロポキシ、２，２，３，３－テトラフルオロプロポキシ、３，３，３－トリフルオロプロポキシ、４，４，４－トリフルオロブトキシ等の「フルオロC_{1-4}アルコキシ（基）」が好ましく、ジフルオロメトキシ、トリフルオロメトキシ、２，２，２－トリフルオロエトキシ又はペンタフルオロエトキシがより好ましく、トリフルオロメトキシが特に好ましい。

[0035] 本明細書中、「アリール（基）」とは、芳香族性を示す単環式あるいは多環式（縮合）の炭化水素基を意味し、具体的には、例えば、フェニル、１－ナフチル、２－ナフチル、２－ビフェニリル、３－ビフェニリル、４－ビフェニリル、１－アントリル、２－アントリル、９－アントリル、３－フェナントリル、９－フェナントリル等のC_{6-14}アリール基が挙げられる。中でも、フェニル、１－ナフチル又は２－ナフチルが好ましい。

[0036] 本明細書中、「５又は６員の単環式含窒素芳香族複素環化合物」とは、環構成原子として炭素原子以外に窒素原子、硫黄原子および酸素原子から選ばれる１～４個のヘテロ原子を含有する５又は６員の単環式の芳香族複素環化合物であって、環構成原子として少なくとも１個以上の窒素原子を含有する化合物を意味する。

該「５又は６員の単環式含窒素芳香族複素環化合物」の好適な例としては、例えば、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、チアゾール、イソチアゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、１，２，４－オキサジアゾール、１，３，４－オキサジアゾール、１，２，４－チアジアゾール、１，３，４－チアジアゾール、トリアゾール、テトラゾール、トリアジン等が挙げられ、中でも、ピリジン又はイミダゾールがより好ましい。

[0037] 本明細書中、「置換されていてもよい」とは、無置換、又は１個以上の置換基を有することを意味し、該「置換基」としては、特に言及がない限り、

（１）ハロゲン原子、（２）ニトロ基、（３）シアノ基、（４）C_{1-30}アルキル基、（５）ハロC_{1-6}アルキル基、（６）C_{3-8}シクロアルキル基、（７）C_{1-30}アルコキシ基、（８）ハロC_{1-6}アルコキシ基、（９）C_{6-14}アリール基等が挙げられる。中でも、ハロゲン原子、シアノ基、C_{1-6}アルキル基、ハロC_{1-6}アルキル基、C_{1-6}アルコキシ基、ハロC_{1-6}アルコキシ基又はフェニル基が好ましく、ハロゲン原子（例、フッ素原子）、C_{1-6}アルキル基（例、メチル、エチル）、C_{1-6}アルコキシ基（例、メトキシ、エトキシ）又はハロC_{1-6}アルキル基（例、トリフルオロメチル）がより好ましい。また、複数の置換基が存在する場合、各置換基は、同一でも異なっていてもよい。上記置換基は、また、さらに、それぞれ１個以上の、C_{1-6}アルキル基、C_{1-6}アルコキシ基、ハロゲン原子、フェニル基等で置換されていてもよい。

[0038] 本明細書中、「炭化水素溶媒」とは、芳香族炭化水素溶媒、及び／又は脂肪族炭化水素溶媒を包含する溶媒を意味する。中でも、臭気や毒性の観点から脂肪族炭化水素溶媒が好ましい。

[0039] 本明細書中、「芳香族炭化水素溶媒」としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられる。

[0040] 本明細書中、「脂肪族炭化水素溶媒」としては、例えば、ｎ－ヘキサン、イソヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、それらの混合溶媒等が挙げられる。

[0041] 本明細書中、「炭化水素溶媒に可溶」とは、２５℃下で炭化水素溶媒と本発明の化合物との溶液において、本発明の化合物が、５重量％以上の濃度で溶解し、透明の均一溶液を形成することを意味する。

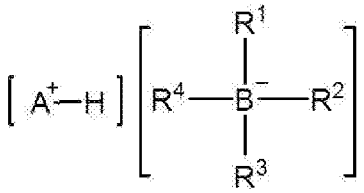
[0042]（本発明の化合物）

以下、本発明の化合物について説明する。

[0043] 本発明の化合物は、下記式（１）：

[0044]

[化3]



(1)

[0045] ［式中、Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、Ｒ^{3}及びＲ^{4}は、それぞれ独立して、１個以上の、フッ素原子又はフルオロＣ$_{1-4}$アルキル基で置換されたＣ$_{6-14}$アリール基を表し、［Ａ$^{+}$－Ｈ］は、同一又は異なる２個以上の、Ｃ$_{1-30}$アルキル基又はＣ$_{1-30}$アルコキシ基で置換された、総炭素数２５以上の５又は６員の単環式含窒素芳香族複素環化合物の環窒素原子がプロトン化されたカチオンを表す。］で表される化合物である。

[0046] Ａの好ましい態様について、以下に説明する。

Ａとしては、同一又は異なる２個の、Ｃ$_{9-30}$アルキル基又はＣ$_{9-30}$アルコキシ基で置換された、５又は６員の単環式含窒素芳香族複素環化合物（例、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、チアゾール、イソチアゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、１，２，４－オキサジアゾール、１，３，４－オキサジアゾール、１，２，４－チアジアゾール、１，３，４－チアジアゾール、トリアゾール、テトラゾール、トリアジン等）が好ましく、同一又は異なる２個の、Ｃ$_{14-30}$アルキル基又はＣ$_{14-30}$アルコキシ基で置換された、ピリジン又はイミダゾールがより好ましい。

また、Ａの総炭素数は、２５以上が好ましく、３０以上がより好ましく、３５以上がさらに好ましい。

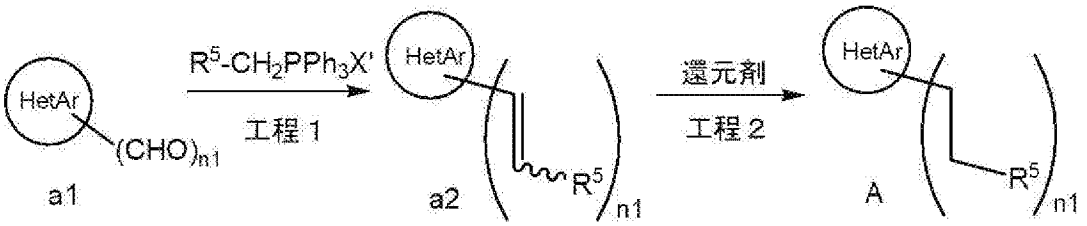
[0047] Ａの好ましい具体例としては、例えば、２，５－ジノナデシルピリジン、２，６－ジノナデシルピリジン、２－ノナデシル－５－オクタデシルピリジン、２－ノナデシル－４－オクタデシルオキシピリジン、２－ノナデシル－６－オクタデシルオキシピリジン、４－ノナデシル－１－オクタデシルイミダゾール、５－ノナデシル－１－オクタデシルイミダゾール、２－ノナデシ

ル－１－オクタデシルイミダゾール等が挙げられる。

[0048] （Ａ（同一又は異なる２個以上の、C_{1-30}アルキル基又はC_{1-30}アルコキシ基で置換された、総炭素数２５以上の５又は６員の単環式含窒素芳香族複素環化合物）の製造方法）

前記Ａは、下式：

[0049] [化4]



[0050] （式中、式：

[0051] [化5]



[0052] で表される基は、５又は６員の単環式含窒素芳香族複素環基を表し、Ｘ’は、ハロゲン原子を表し、R^5は、置換されていてもよいC_{1-30}アルキル基を表し、ｎ１は、２以上の整数を表す。）で示されるように、反応に影響を及ぼさない溶媒中で、塩基存在下、化合物（ａ１）にホスホニウム塩（$R^5-CH_2PPh_3X'$）を反応させることにより化合物（ａ２）を得（工程１）、還元剤との反応（工程２）によりＡを製造することができる。

[0053] 前記工程１において、使用される塩基としては、例えば、水素化ナトリウム、炭酸カリウム、ｔｅｒｔ－ブトキシカリウム等が挙げられる。

塩基の使用量は、化合物（ａ１）のホルミル基の当量（１モル）に対して、１～２モル（好ましくは、１～１．２モル）である。

使用されるホスホニウム塩（$R^5-CH_2PPh_3X'$）の使用量も、化合物（ａ１）のホルミル基の当量（１モル）に対して、１～２モル（好ましくは、１～１．２モル）である。

工程１の反応溶媒としては、特に限定されないが、例えば、テトラヒドロ

フラン、ジエトキシエタン等のエーテル系溶媒、トルエン等の芳香族炭化水素溶媒、ｎ－ヘキサン等の脂肪族炭化水素溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等が好ましい。

工程１の反応温度は、室温から１８０℃が好ましい。

工程１の反応時間は、通常、０．５時間から４８時間である。

[0054] 前記工程２においては、還元剤として、例えば、金属触媒存在下、水素、ギ酸アンモニウム、塩化アンモニウム等を使用することができる。当該金属触媒としては、Ｐｄ／Ｃ，Ｐｔ／Ｃ等の遷移金属触媒が好ましい。

金属触媒の使用量は、化合物（ａ２）の二重結合の当量（１モル）に対して、０．００１～１．０モル（好ましくは、０．０１～０．５モル）である。

工程２の反応溶媒としては、特に限定されないが、例えば、ｎ－ヘキサン、トルエン、テトラヒドロフラン、エタノール等が好ましく、それらの混合溶媒を用いてもよい。

工程２の還元反応は、反応の進行状況に応じて、常圧、中圧等の条件を適宜選択することができる。

工程２の反応温度は、室温から１８０℃が好ましい。

工程２の反応時間は、通常、１時間から７２時間である。

[0055] 前記式（１）で表される化合物（以下、「化合物（１）」とも言う。）の好ましい態様について、以下に説明する。

[0056] 以下、化合物（１）の各基について説明する。

[0057] R^1、R^2、R^3及びR^4は、好ましくは、それぞれ独立して、１個以上の、フッ素原子又はフルオロC_{1-4}アルキル基（例、トリフルオロメチル基）で置換された、フェニル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基、２－ビフェニリル基、３－ビフェニリル基、４－ビフェニリル基、１－アントリル基、２－アントリル基、９－アントリル基、３－フェナントリル基又は９－フェナントリル基であり、より好ましくは、それぞれ独立して、１個以上の、フッ素原子又はトリフルオロメチル基で置換された、フェニル基、１－ナフチル基又は２－ナフチル基であり、特に好ましくは、R^1、R^2、R^3及びR^4が全て

同一の、ペンタフルオロフェニル基、２，２’，３，３’，４’，５，５’，６，６’－ノナフルオロ－４－(１，１’－ビフェニリル)基、２，３，４，５，６，７，８－ヘプタフルオロ－１－ナフチル基又は１，３，４，５，６，７，８－ヘプタフルオロ－２－ナフチル基である。

[0058] Ａ由来のカチオンである［Ａ－Ｈ］$^{+}$中のＡの好ましい態様は、前記と同様である。

[0059] 好適な化合物（１）としては、以下の化合物が挙げられる。

[0060] ［化合物（１－１）］

前記式（１）中の

R^{1}、R^{2}、R^{3}及びR^{4}が、それぞれ独立して、１個以上の、フッ素原子又はフルオロC_{1-4}アルキル基（例、トリフルオロメチル基）で置換された、フェニル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基、２－ビフェニリル基、３－ビフェニリル基、４－ビフェニリル基、１－アントリル基、２－アントリル基、９－アントリル基、３－フェナントリル基、又は９－フェナントリル基であり、

Ａが、同一又は異なる２個以上の、C_{9-30}アルキル基又はC_{9-30}アルコキシ基で置換された、５又は６員の単環式含窒素芳香族複素環化合物（例、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、チアゾール、イソチアゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、１，２，４－オキサジアゾール、１，３，４－オキサジアゾール、１，２，４－チアジアゾール、１，３，４－チアジアゾール、トリアゾール、テトラゾール、トリアジン等）であり、且つ

総炭素数２５以上（好ましくは、３０以上）である、

化合物（１）。

[0061] ［化合物（１－２）］

前記式（１）中の

R^{1}、R^{2}、R^{3}及びR^{4}が、それぞれ独立して、１個以上の、フッ素原子又はトリフルオロメチル基で置換された、フェニル基、１－ナフチル基又は２

－ナフチル基であり、

Ａが、同一又は異なる２個の、C_{14-30}アルキル基又はC_{14-30}アルコキシ基で置換された、ピリジン又はイミダゾール（好ましくは、２，５－ジノナデシルピリジン、２，６－ジノナデシルピリジン、２－ノナデシル－５－オクタデシルピリジン、２－ノナデシル－４－オクタデシルオキシピリジン、２－ノナデシル－６－オクタデシルオキシピリジン、４－ノナデシル－１－オクタデシルイミダゾール、５－ノナデシル－１－オクタデシルイミダゾール、又は２－ノナデシル－１－オクタデシルイミダゾール）であり、且つ

総炭素数３５以上である、化合物（１）。

[0062] ［化合物（１－３）］

前記式（１）中の

R^1、R^2、R^3及びR^4が、全て同一の、ペンタフルオロフェニル基、２，２’，３，３’，４’，５，５’，６，６’－ノナフルオロ－４－(１，１’－ビフェニリル)基、２，３，４，５，６，７，８－ヘプタフルオロ－１－ナフチル基又は１，３，４，５，６，７，８－ヘプタフルオロ－２－ナフチル基（好ましくは、ペンタフルオロフェニル基）であり、

Ａが、同一又は異なる２個の、C_{14-30}アルキル基又はC_{14-30}アルコキシ基で置換されたピリジン（好ましくは、２，５－ジノナデシルピリジン、２，６－ジノナデシルピリジン、２－ノナデシル－５－オクタデシルピリジン、２－ノナデシル－４－オクタデシルオキシピリジン又は２－ノナデシル－６－オクタデシルオキシピリジン）であり、且つ

総炭素数３５以上である、化合物（１）。

[0063] 化合物（１）の好ましい具体例としては、例えば、２，６－ジノナデシルピリジニウム　テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、２－ノナデシル－５－オクタデシルオキシピリジニウム　テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、４－ノナデシル－１－オクタデシルイミダゾリウム

テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、５－ノナデシル－１－オクタデシルイミダゾリウム　テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレ

ート、２－ノナデシル－１－オクタデシルイミダゾリウム　テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等が挙げられる。

[0064] 本発明の化合物は、室温（１５～３０℃）下で炭化水素溶媒に可溶である。また、従来公知のボレート型助触媒は、ｎ－ヘキサン等の脂肪族炭化水素溶媒に不溶であるのに対し、本発明の化合物は、脂肪族炭化水素溶媒に対しても可溶性を示すことから、均一系のオレフィンやジエンの重合反応の助触媒として有用である。

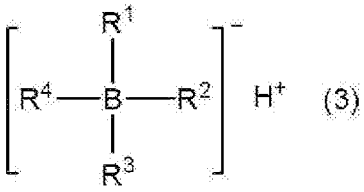
[0065] （本発明の化合物の製造方法）

以下、本発明の化合物の製造方法（以下、「本発明の製造方法」とも言う。）について説明する。

[0066] 本発明の化合物は、総炭素数が、７以下のエーテル化合物と錯体を形成して触媒毒となり得る、後述する式（３）で表される水素化ボレート化合物（例えば、水素化テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート）、又は後述するテトラ置換されたボレート化合物の金属塩（例えば、リチウム　テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート）を含有しないことが好ましい。また、本発明の組成物は、触媒毒となり得る、総炭素数が、７以下のエーテル化合物を含有しないことが好ましい。総炭素数が、７以下のエーテル化合物を含有しないとは、^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析の結果、総炭素数が、７以下のエーテル化合物が検出されないことを意味する。

[0067] 本発明の製造方法は、下記式（３）：

[0068] [化6]



[0069] ［式中のＲ^{1}、Ｒ^{2}、Ｒ^{3}及びＲ^{4}の定義は、前記と同義である。］

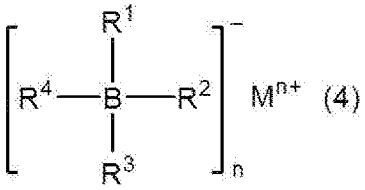
で表される水素化ボレート化合物（以下、「化合物（３）」とも言う。）と前記Ａとを反応させる工程を含み、且つ化合物（３）１モルに対して等モル量（１～１．０１モルであり、好ましくは1モルである。）のＡを用いること

を特徴とする。

[0070] 本製造方法において、原料として用いられる化合物（３）としては、例えば、水素化テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、水素化テトラキス（ノナフルオロ［１，１’－ビフェニル］－４－イル）ボレート、水素化テトラキス（ヘプタフルオロ－２－ナフチル）ボレート、水素化［３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル］ボレート等の公知化合物が挙げられる。

[0071] 化合物（３）の製造方法としては、特に限定されないが、例えば、式（４）：

[0072] [化7]



[0073] ［式中、R^1、R^2、R^3及びR^4は、それぞれ独立して、１個以上の、フッ素原子又はフルオロC_{1-4}アルキル基で置換されたC_{6-14}アリール基を表し、Ｍは、リチウム、カリウム、ナトリウム等のアルカリ金属、又はカルシウム、マグネシウム、バリウム等のアルカリ土類金属を表し、及び
ｎは、１又は２を表す。］で表される化合物（以下、「化合物（４）」とも言う。）をプロトン酸で処理する方法等が挙げられる。

[0074] 化合物（３）の製造に使用される前記化合物（４）は、市販品や精製品を用いてもよいし、自体公知の方法（例えば、Ａｎｇｅｗ．Ｃｈｅｍ．Ｉｎｔ．Ｅｄ．，２００９，４８（４０），７４４４－７４４７参照）により調製したものを用いてもよい。

[0075] 化合物（３）の製造の際に使用される溶媒としては、特に限定されないが、ジエチルエーテル、ｔｅｒｔ－ブチルメチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン系溶媒、トルエン、ベンゼン等の芳香族炭化水素溶媒、ｎ－ヘキサン、イソヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサ

ン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素溶媒を用いることが望ましい。また、これら溶媒を単独または混合して使用してもよい。

[0076] また、化合物（４）を処理する際に使用されるプロトン酸としては、特に限定されないが、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸等が挙げられる。

[0077] 化合物（３）の製造に使用されるプロトン酸の使用量は、化合物（４）１モルに対して等モル量（１～１．０１モルであり、好ましくは1モルである。）であることが望ましい。１モル以上のプロトン酸を使用する場合は、処理後の有機相に使用したプロトン酸が残存しないように、水洗後の水相のｐＨが３以上になるまで有機相を水洗することが好ましい。水相のｐＨが３未満の場合には、有機相に使用したプロトン酸塩が残存し、続くＡとの反応において、Ａのプロトン酸塩が生成し、本発明の組成物中に残存することで、重合時の触媒毒となることが懸念される。

[0078] 本製造方法においては、上記のように調製された化合物（３）の溶液を、そのままＡとの反応に使用することができる。

[0079] 本発明の製造方法に使用されるＡとしては、前記した総炭素数２５以上（好ましくは、３０以上、より好ましくは、３５以上）の５又は６員の単環式含窒素芳香族複素環化合物が挙げられる。Ａの具体例としては、例えば、２，５－ジノナデシルピリジン、２，６－ジノナデシルピリジン、２－ノナデシル－５－オクタデシルピリジン、２－ノナデシル－４－オクタデシルオキシピリジン、２－ノナデシル－６－オクタデシルオキシピリジン、４－ノナデシル－１－オクタデシルイミダゾール、５－ノナデシル－１－オクタデシルイミダゾール、２－ノナデシル－１－オクタデシルイミダゾール等が挙げられる。

[0080] 中でも、化合物（３）と、C_{9-30}アルキル基（好ましくは、C_{14-30}アルキル基）又はC_{9-30}アルコキシ基（好ましくは、C_{14-30}アルコキシ基）を２個以上（好ましくは、２個）有する、総炭素数２５以上のＡとの反応により得られる、化合物（１）は、炭化水素溶媒にも可溶となる。

[0081] 本発明の製造方法における、反応温度及び時間は特に限定されないが、反応温度は、通常、０℃～４０℃、好ましくは、１０～３５℃、より好ましくは、室温（１５～３０℃）であり、時間は、１０分以上である。

[0082] 化合物（３）と前記Ａとの反応終了後、反応液を無水硫酸ナトリウム、無水硫酸マグネシウム等の乾燥剤で脱水した後、溶媒を除去することにより、化合物（１）を得ることができる。

[0083] また、別法として、化合物（３）と前記Ａとの反応終了後、反応溶媒の一部を留去することにより、又は溶媒希釈、溶媒留去（溶媒置換）を単回、又は複数回行うことにより、化合物（１）の溶液を得ることができる。

[0084] 前記化合物（３）の好ましい態様は、前記化合物（１）におけるアニオン部分の好ましい態様（化合物（１－１）～化合物（１－３）のアニオン部分）に準ずる。

[0085] また、更なる別法として、前記Ａとプロトン酸との塩（例えば、Ａの塩酸塩）をあらかじめ調製し、等モル量の当該塩と化合物（４）とを溶媒中で混合し、撹拌することによっても、化合物（１）の溶液を得ることができる。

[0086] 別法における、プロトン酸及び溶媒の種類、反応温度、反応時間等は、前記した本発明の製造方法に準ずる。

[0087] 好適な化合物（４）としては、以下の化合物が挙げられる。

［化合物（４－１）］

前記式（４）中の

R^1、R^2、R^3及びR^4が、それぞれ独立して、１個以上の、フッ素原子又はフルオロC_{1-4}アルキル基（例、トリフルオロメチル基）で置換された、フェニル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基、２－ビフェニリル基、３－ビフェニリル基、４－ビフェニリル基、１－アントリル基、２－アントリル基、９－アントリル基、３－フェナントリル基又は９－フェナントリル基であり、

Ｍが、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム又はバリウムであり、且つ

ｎが、１又は２である、

化合物（４）。

[0088] ［化合物（４－２）］

前記式（４）中の

Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]及びＲ[4]が、それぞれ独立して、１個以上の、フッ素原子又はトリフルオロメチル基で置換された、フェニル基、１－ナフチル基又は２－ナフチル基であり、

Ｍが、リチウム、ナトリウム又はカリウムであり、且つ

ｎが、１である、

化合物（４）。

[0089] ［化合物（４－３）］

前記式（４）中の

Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]及びＲ[4]が、全て同一の、ペンタフルオロフェニル基、２，２’，３，３’，４’，５，５’，６，６’－ノナフルオロ－４－(１，１’－ビフェニリル)基、２，３，４，５，６，７，８－ヘプタフルオロ－１－ナフチル基又は１，３，４，５，６，７，８－ヘプタフルオロ－２－ナフチル基であり、

Ｍが、リチウム又はナトリウムであり、且つ

ｎが、１である、

化合物（４）。

[0090] 化合物（４）の好ましい具体例としては、例えば、リチウム　テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ナトリウム　テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、リチウム　テトラキス（ノナフルオロ［１，１’－ビフェニル］－４－イル）ボレート、リチウム　テトラキス（ヘプタフルオロ－２－ナフチル）ボレート、リチウム　［３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル］ボレート、ナトリウム　［３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル］ボレート、リチウム　テトラキス（２，３，４，５，６，７，８－ヘプタフルオロ－１－ナフチル）ボレート、リチウム　テトラ

キス（１，３，４，５，６，７，８－ヘプタフルオロ－２－ナフチル）ボレート、ナトリウム　テトラキス（２，３，４，５，６，７，８－ヘプタフルオロ－１－ナフチル）ボレート、ナトリウム　テトラキス（１，３，４，５，６，７，８－ヘプタフルオロ－２－ナフチル）ボレート等の公知化合物が挙げられる。

[0091] 本発明の化合物は、炭化水素溶媒に可溶であり、且つ、塩基性及び求核性の高いアミン化合物やそのプロトン酸塩、総炭素数が７以下のエーテル化合物等の触媒毒となり得る化合物を含有しない。そのため、オレフィンやジエンの重合用助触媒として有用である。

[0092] 本発明は、本発明の化合物を助触媒として使用して、オレフィン及びジエンから成る群から選ばれる少なくとも１種のモノマーを重合することを含む、重合体の製造方法を包含する。

[0093] 本発明の化合物を助触媒として使用する重合体の製造は、具体的には、例えば、後述する試験例に記載の方法に準じて、実施することができる。

実施例

[0094] 以下の製造例及び実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの製造例及び実施例のみに限定されるものではない。％は、収率についてはｍｏｌ／ｍｏｌ％を示し、その他については特記しない限り、重量％を示す。また、室温とは、特記しない限り、１５℃から３０℃の温度を示す。

[0095] なお、分析に際しては下記機器を使用した。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ及び^{19}Ｆ－ＮＭＲ：日本電子株式会社（ＪＥＯＬ）製４００ＹＨ

また、下記実施例において使用した溶媒及び試薬は、特に明記していない場合は、シグマアルドリッチ、東京化成工業株式会社、富士フイルム和光純薬株式会社、純正化学株式会社、関東化学株式会社、コンビ・ブロックス社等の販売業者から購入した。ＮＭＲ測定に使用した重溶媒は、ケンブリッジアイソトープ研究所から購入した。

[0096] ［製造例１］

２，６－ビス（ノナデセ－１－ニル）ピリジンの合成

ピリジン－２，６－ジカルバルデヒド（１．０ｇ，７．４ｍｍｏｌ）、臭化オクタデシルトリフェニルホスホニウム（１０ｇ，１７ｍｍｏｌ）及びテトラヒドロフラン（１００ｍＬ）の混合物に、ｔｅｒｔ－ブトキシカリウム（２．０ｇ，１８ｍｍｏｌ）を室温で加えた。混合物を６０℃で２時間撹拌し、室温に放冷した。反応混合物を注意深く水に加え、酢酸エチルで抽出した。有機相を飽和食塩水溶液で洗浄、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧下溶媒を留去した。得られた残渣をジエチルエーテルに懸濁させて、不溶物を濾別し、濾液を減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ｎ－ヘキサン／酢酸エチル＝９８／２から９０／１０）で精製することにより、２，６－ビス（ノナデセ－１－ニル）ピリジン（Ｅ／Ｚ混合物；３．９ｇ，８６％）を得た。

^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ: 0.88 (6H, t), 1.20-1.48 (60H, m), 2.56-2.62 (4H, m), 5.82-5.89(1H, m), 6.42-6.49 (2H, m), 7.04 (2H, d), 7.26-7.35 (1H, m), 7.53-7.57 (1H, m).

[0097] ［製造例２］

２，６－ジ（ノナデシル）ピリジンの合成

製造例１で得られた２，６－ビス（ノナデセ－１－ニル）ピリジン（Ｅ／Ｚ混合物；３．５ｇ，５．８ｍｍｏｌ）、１０％Ｐｄ／Ｃ（５０％含水；０．７０ｇ）及びテトラヒドロフラン（１００ｍＬ）の混合物を水素雰囲気下、室温常圧で１５時間撹拌した。混合物を濾過した後、濾液を減圧濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ｎ－ヘキサン／酢酸エチル＝９５／５）で精製することにより、２，６－ジ（ノナデシル）ピリジン（３．０ｇ，８５％）を得た。

^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ: 0.88 (6H, t), 1.17-1.40 (64H, m), 1.65-1.70 (4H, m), 2.72-2.76 (4H, m), 6.93 (2H, d), 7.48 (1H, t).

[0098] ［製造例３］

２，６－ジ（ノナデシル）ピリジン塩酸塩の合成

製造例２で得られた２，６－ジ（ノナデシル）ピリジン（３．０ｇ，４．９ｍｍｏｌ）のｎ－ヘキサン溶液（３０ｍＬ）に１Ｍ　塩化水素－ジエチルエーテル溶液（１０ｍＬ）を室温で加え、１時間撹拌した。得られた沈殿物を濾取し、ｎ－ヘキサンで洗浄、減圧下で乾燥することにより、２，６－ジ（ノナデシル）ピリジン塩酸塩（３．０ｇ，９４％）を得た。

^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ: 0.88 (6H, t), 1.24-1.45 (64H, m), 1.79-1.87 (4H, m), 3.32 (4H, br), 7.41 (2H, d), 8.08 (1H, br).

[0099] ［実施例１］

２，６－ジ（ノナデシル）ピリジニウム　テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート

製造例３で得られた２，６－ジ（ノナデシル）ピリジン塩酸塩（０．５０ｇ，０．７７ｍｍｏｌ）及びリチウム　テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートのージエチルエーテル錯体（０．５９ｇ，０．７８ｍｍｏｌ）をジクロロメタン（２０ｍＬ）に懸濁させた後、室温下、１時間撹拌した。得られた懸濁液を濾過し、濾液を５０℃で減圧濃縮することにより、２，６－ジ（ノナデシル）ピリジニウム　テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（０．９９ｇ，９９％）を得た。

^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ: 0.85-0.89 (6H, m), 1.23-1.35 (64H, m), 1.72-1.76 (4H, m), 2.94-2.98 (4H, t), 7.57 (2H, d), 8.27 (1H, dd);

^{19}F NMR ($CDCl_3$) δ: -133.3 (8F, t), -163.2 (4F, t), -167.7 (8F, t).

[0100] 実施例１で得られた化合物は、１０重量％の濃度でメチルシクロヘキサンに溶解することを確認した。

[0101] ［製造例４］

２－（ノナデセ－１－ニル）－５－オクタデコキシピリジンの合成

５－オクタデコキシピリジン－２－カルバルデヒド（２．０ｇ，５．３ｍｍｏｌ）、臭化オクタデシルトリフェニルホスホニウム（７．０ｇ，１２ｍｍｏｌ）及びテトラヒドロフラン（１００ｍＬ）の混合物に、ｔｅｒｔ－ブトキシカリウム（１．４ｇ，１２ｍｍｏｌ）を室温で加えた。混合物を６０

℃で２時間撹拌し、室温に放冷した。反応混合物を注意深く水に加え、酢酸エチルで抽出した。有機相を飽和食塩水溶液で洗浄、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧濃縮した。得られた残渣をジエチルエーテルに懸濁させて、不溶物を濾別し、濾液を減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ｎ－ヘキサン／酢酸エチル＝９８／２～９０／１０）で精製することにより、２－（ノナデセ－１－ニル）－５－オクタデコキシピリジン（Ｅ／Ｚ混合物；３．１ｇ，９５％）を得た。

^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ: 0.87 (6H, t), 1.24-1.50 (60H, m), 1.76-1.80 (2H, m), 2.48-2.54 (2H, m), 3.95-4.00 (2H, m), 7.71-7.78 (1H, m), 6.36-6.40 (1H, m), 7.13-7.18 (2H, m), 8.2-8.27 (1H, m).

[0102] ［製造例５］

２－ノナデシル－５－オクタデコキシピリジンの合成

製造例４で得られた２－（ノナデセ－１－ニル）－５－オクタデコキシピリジン（Ｅ／Ｚ混合物；２．５ｇ，４．１ｍｍｏｌ）、１０％Ｐｄ／Ｃ（５０％含水；０．７０ｇ）、ｎ－ヘキサン（１００ｍＬ）及びテトラヒドロフラン（１００ｍＬ）の混合物を水素雰囲気下、室温常圧で１５時間撹拌した。反応混合物を濾過後、濾液を減圧濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ｎ－ヘキサン／酢酸エチル＝９５／５）で精製することにより、２－ノナデシル－５－オクタデコキシピリジン（１．０ｇ，４０％）を得た。

^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ: 0.87 (6H, t), 1.17-1.40 (64H, m), 1.42-1.76 (4H, m), 2.67-2.72 (2H, m), 3.95 (1H, t), 7.02 (2H, d), 7.10 (2H, dd), 8.19 (1H, d).

[0103] ［製造例６］

２－ノナデシル－５－オクタデコキシピリジン塩酸塩の合成

製造例５で得られた２－ノナデシル－５－オクタデコキシピリジン（１．０ｇ，１．６３ｍｍｏｌ）とｎ－ヘキサン（１００ｍＬ）の混合物に１．０Ｍ塩化水素－ジエチルエーテル（１０ｍＬ）を加え、１時間撹拌した。減圧

下で溶媒を留去することにより、標題化合物（０．９８ｇ，９３％）を得た。

^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ: 0.88 (6H, t), 1.24-1.45 (62H, m), 1.78-1.83 (4H, m), 3.14 (2H, t), 4.96 (2H, t), 7.50 (1H, d), 7.73-7.76 (1H, m), 8.20 (1H, d).

[0104] ［実施例２］

２－ノナデシル－５－オクタデコキシピリジニウム　テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートの合成

製造例６で得られた２－ノナデシル－５－オクタデコキシピリジン塩酸塩（０．２５ｇ，０．３８ｍｍｏｌ）及びリチウム　テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート　ジエチルエーテル錯体（０．２９ｇ，０．３８ｍｍｏｌ）をシクロヘキサン（５０ｍＬ）に懸濁させた後、室温下、１時間撹拌した。食塩水を加えて、有機相を洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮した。４５℃で減圧乾燥することにより、標題化合物（０．４５ｇ，９０％）を得た。

^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ: 0.86-0.90 (6H, m), 2.00-1.44 (62H, m), 1.70-1.86 (4H, m), 2.91 (2H, t), 4.04 (2H, t), 7.66 (1H, d), 7.83 (1H, d), 7.93 (1H, dd);

^{19}F NMR ($CDCl_3$) δ: -134.0 (8F, d), -163.4 (4F, t), -167.5 (8F, t).

[0105] 実施例２で得られた化合物は、１０重量％の濃度でメチルシクロヘキサンに溶解することを確認した。

[0106] ［製造例７］

１－オクタデシルイミダゾール－２－カルバルデヒドの合成

１Ｈ－イミダゾール－２－カルバルデヒド（２．０ｇ，２１ｍｍｏｌ）、１－ブロモオクタデカン（７．５ｇ，２２ｍｍｏｌ）、炭酸カリウム（４．５ｇ，３３ｍｍｏｌ）及びＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミドの混合物を室温で１５時間撹拌した。混合物を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧濃縮した。残渣をシリカゲルクロマトグラ

フィー（ｎ－ヘキサン－酢酸エチル＝９８／２～９０／１０）で精製することにより、１－オクタデシルイミダゾール－２－カルバルデヒド（６．４５ｇ，８９％）を得た。

^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ: 0.88 (3H, t), 1.24-1.30 (34H, m), 1.75-1.79 (2H, m), 4.36-4.40 (2H, m), 7.15 (1H, s), 7.29 (1H, d), 9.81 (1H, s).

[0107] ［製造例８］

２－（ノナデセ－１－ニル）－１－オクタデシルイミダゾールの合成

製造例７で得られた１－オクタデシルイミダゾール－２－カルバルデヒド（５．０ｇ，１４ｍｍｏｌ）、臭化オクタデシル－トリフェニルホスホニウム（１０ｇ，１６．８ｍｍｏｌ）及びテトラヒドロフラン（５０ｍＬ）の混合物に、ｔｅｒｔ－ブトキシカリウム（２．０ｇ，１７．８ｍｍｏｌ）を室温で加えた。混合物を６０℃で２時間撹拌し、室温に放冷した。反応混合物を注意深く水に加え、酢酸エチルで抽出した。有機相を飽和食塩水溶液で洗浄、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧濃縮した。得られた残渣をジエチルエーテルに懸濁させて、不溶物を濾別し、濾液を減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ｎ－ヘキサン／酢酸エチル＝９８／２～９０／１０）で精製することにより、２－（ノナデセ－１－ニル）－１－オクタデシルイミダゾール（Ｅ／Ｚ混合物；７．５ｇ，８９％）を得た。

^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ: 0.88 (6H, t), 1.11-1.73 (64H, m), 2.20-2.26 (2H, m), 3.85-3.90 (2H, m), 6.11-6.23 (1H, m), 6.67-6.74 (1H, m), 6.81-6.82 (1H, m), 6.98-7.09 (1H, m).

[0108] ［製造例９］

２－ノナデシル－１－オクタデシルイミダゾールの合成

製造例８で得られた２－（ノナデセ－１－ニル）－１－オクタデシルイミダゾール（Ｅ／Ｚ混合物；１．５ｇ，２．６ｍｍｏｌ）、１０％Ｐｄ／Ｃ（５０％含水；０．３０ｇ）及びテトラヒドロフラン（１００ｍＬ）の混合物を水素雰囲気下、室温常圧で１５時間撹拌した。混合物を濾過した後、濾液を減圧濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ｎ

－ヘキサン／酢酸エチル＝９５／５）で精製することにより、２－ノナデシル－１－オクタデシルイミダゾール（１．０ｇ，６７％）を得た。

^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ：0.88 (6H, t), 1.25-1.75 (66H, m), 2.60-2.64 (2H, m), 3.79-3.82 (2H, m), 6.79 (1H, d), 6.93 (1H, d).

[0109] ［製造例１０］

２－ノナデシル－１－オクタデシルイミダゾール塩酸塩の合成

製造例９で得られた２－ノナデシル－１－オクタデシルイミダゾール（０．８８ｇ，１．５ｍｍｏｌ）及びｎ－ヘキサン（１００ｍＬ）の懸濁液に１Ｍ　塩化水素－ジエチルエーテル溶液（１０ｍＬ）を室温で加え、１時間撹拌した。得られた懸濁液の溶媒を減圧留去することにより、２－ノナデシル－１－オクタデシルイミダゾール塩酸塩（０．９８ｇ，１００％）を得た。

^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ：0.88 (6H, t), 1.25-1.40 (62H, m),1.80-1.88 (4H, m), 3.02-3.07 (2H, t), 3.96-4.00 (2H, t), 6.97 (1H, d), 7.29 (1H, d).

[0110] ［実施例３］

２－ノナデシル－１－オクタデシルイミダゾリウム　テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートの合成

製造例１０で得られた２－ノナデシル－１－オクタデシルイミダゾール塩酸塩（０．９８ｇ，１．５７ｍｍｏｌ）及びリチウム　テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート　ジエチルエーテル錯体（１．１９ｇ，１．５７ｍｍｏｌ）をシクロヘキサン（３０ｍＬ）に懸濁させた後、室温下、１時間撹拌した。食塩水を加えて、有機相を洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮した。４５℃で減圧乾燥して、２－ノナデシル－１－オクタデシルイミダゾリウム　テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（０．８２ｇ，９４％）を得た。

^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ：0.88 (6H, t), 1.25-1.43 (62H, m), 1.66-1.82 (4H, m), 2.81 (2H, t), 3.94 (2H, t), 6.99 (1H, d), 7.03 (1H, d)；

^{19}F NMR ($CDCl_3$) δ：-133.9 (8F, t), -164.1 (4F, t), -167.9 (8F, t).

[0111] 実施例３で得られた化合物は、１０重量％の濃度でメチルシクロヘキサン

に溶解することを確認した。

[0112] ［試験例］（重合性能評価）

本発明の化合物又は組成物を助触媒として用いた一般的な重合方法を以下に示す。

[0113] グローブボックス内で、１００ｍＬのオートクレーブに、１－オクテン、トリイソブチルアルミニウム（ＴＩＢＡ，０．５５Ｍｎ－ヘキサン溶液）、溶媒（メチルシクロヘキサン（ＭＣＨ））を加え、コモノマー溶液を調製した。重合触媒（ジメチルシリレン（ｔｅｒｔ－ブチルアミド）－（テトラメチルシクロペンタジエニル）－チタニウム（ＩＶ）－ジクロリド（ＣＧＣ））、トリイソブチルアルミニウム（０．５５Ｍｎ－ヘキサン溶液）及び溶媒を加え、あらかじめ定めた濃度の触媒溶液を調製し、シュレンク管に移した。助触媒を溶媒に溶解し、あらかじめ定めた濃度の助触媒溶液を調製し、シュレンク管に移した。コモノマー溶液、触媒溶液、及び助触媒溶液を混合した後の反応時には、溶媒総量及びトリイソブチルアルミニウム総量が一定になるように調製した。オートクレーブ内をエチレンガスでパージした後に、触媒溶液及び助触媒溶液をオートクレーブに順次加えてすぐに、エチレン圧力をあらかじめ定めた圧力に調節し、あらかじめ定めた温度（２５℃）であらかじめ定めた時間撹拌した。反応混合物を氷冷後、エチレンガスを抜いた後、混合物を、塩酸（３ｍＬ）を含むメタノール（１００ｍＬ）に注ぎ、３０分間室温で撹拌した。沈殿物を濾取し、減圧下、６０℃で乾燥することにより、エチレン－オクテン共重合体を得た。

[0114] （融点測定）

示差走査熱量測定法（ＤＳＣ）による測定をＤＳＣ６２２０機器（Ｓｅｉｋｏ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ　Ｉｎｃ．）を用いて行い、試料（重合体）を１０℃／分の速度で４０℃から１５０℃に加熱し、融点を測定した。

[0115] 以下、各種助触媒を用いた２５℃での重合反応の結果を、それぞれ表１に示す。比較例１の助触媒としては、自体公知の方法（例えば、米国特許第６１２１１８５号明細書等参照）により得られたＮ，Ｎ－ジオクタデシルメチ

ルアンモニウム　テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートを用いた。

[0116] [表1]

助触媒	触媒量（μmol）	溶媒	時間（分）	収量（g）	活性（kg/mol of Ti・h）	融点（℃）
比較例1[1)]	0.5	MCH	6	0.033	5660	77.6
実施例1	0.5	MCH	3	0.185	7400	79.3
実施例2	0.5	MCH	3	1.76	70400	N.D.

反応条件；触媒：CGC，触媒:助触媒=1:1，TIBA（総量3000 μmol），溶媒:メチルシクロヘキサン，溶媒総量（40 mL），1-オクテン（1 mL），エチレン圧（8気圧），25℃

1) ジ（オクタデシル）メチルアンモニウム　テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート

[0117] 表１によれば、実施例１及び２は、いずれも比較例１よりも高い重合活性を示すことが確認された。

産業上の利用可能性

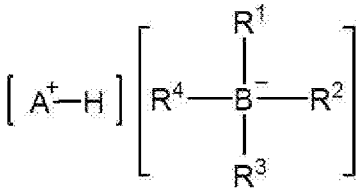
[0118] 本発明の化合物は、炭化水素溶媒に可溶であり、触媒毒にならないことから、オレフィンやジエンの重合用助触媒として有用である。

[0119] 本出願は、日本国で２０２０年１２月１７日に出願された特願２０２０－２０９０７１を基礎としており、その内容は本明細書にすべて包含されるものである。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）：

[化1]



(1)

［式中、Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、Ｒ^{3}及びＲ^{4}は、それぞれ独立して、１個以上の、フッ素原子又はフルオロＣ$_{1-4}$アルキル基で置換されたＣ$_{6-14}$アリール基を表し、

［Ａ$^{+}$－Ｈ］は、同一又は異なる２個以上の、Ｃ$_{1-30}$アルキル基又はＣ$_{1-30}$アルコキシ基で置換された、総炭素数２５以上の５又は６員の単環式含窒素芳香族複素環化合物の環窒素原子がプロトン化されたカチオンを表す。］

で表される化合物。

[請求項2] Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、Ｒ^{3}及びＲ^{4}が、それぞれ独立して、１個以上の、フッ素原子又はトリフルオロメチル基でそれぞれ置換された、フェニル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基、２－ビフェニリル基、３－ビフェニリル基、４－ビフェニリル基、１－アントリル基、２－アントリル基、９－アントリル基、９－フェナントリル基又は３－フェナントリル基である、請求項１に記載の化合物。

[請求項3] Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、Ｒ^{3}及びＲ^{4}が全て、ペンタフルオロフェニル基、２，２’，３，３’，４’，５，５’，６，６’－ノナフルオロ－４－(１，１’－ビフェニリル)基、２，３，４，５，６，７，８－ヘプタフルオロ－１－ナフチル基又は１，３，４，５，６，７，８－ヘプタフルオロ－２－ナフチル基である、請求項１に記載の化合物。

[請求項4] Ａが、同一又は異なる２個の、Ｃ$_{9-30}$アルキル基又はＣ$_{9-30}$アルコキシ基で置換された、総炭素数２５以上の５又は６員の単環式含窒

素芳香族複素環化合物である、請求項１～３のいずれか一項に記載の化合物。

[請求項5] ５又は６員の単環式含窒素芳香族複素環化合物が、ピリジン又はイミダゾールである、請求項４に記載の化合物。

[請求項6] 請求項１～５のいずれか一項に記載の化合物からなる、オレフィン及びジエンからなる群より選択される少なくとも１種のモノマーの重合用の助触媒。

[請求項7] 請求項１～５のいずれか一項に記載の化合物を助触媒として使用して、オレフィン及びジエンからなる群から選ばれる少なくとも１種のモノマーを重合することを含む、重合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/045926

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F 5/02(2006.01)i; ***C08F 10/00***(2006.01)i; ***C08F 4/6592***(2006.01)i
FI: C07F5/02 A CSP; C08F4/6592; C08F10/00 510

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)

C07F5/02; C08F10/00; C08F4/6592

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-500921 A (MINNESOTA MINING & MANUFACTURING CO.) 28 January 1997 (1997-01-28) claims, examples	1-7
A	JP 9-316117 A (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.) 09 December 1997 (1997-12-09) claims, examples	1-7
A	JP 2000-507157 A (THE DOW CHEMICAL CO.) 13 June 2000 (2000-06-13) claims, examples	1-7
P, X	WO 2021/182439 A1 (AGC INC.) 16 September 2021 (2021-09-16) claims, examples	1-7

☐ 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	Date of mailing of the international search report
26 January 2022	**08 February 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/045926

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 9-500921 A	28 January 1997	US 5514728 A claims, examples WO 1995/003338 A1 EP 710254 A1	
JP 9-316117 A	09 December 1997	(Family: none)	
JP 2000-507157 A	13 June 2000	US 5919983 A claims, examples US 6121185 A WO 1997/035893 A1 EP 889912 A1 CN 1214699 A KR 10-2000-0005028 A	
WO 2021/182439 A1	16 September 2021	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/045926

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））
C07F 5/02(2006.01)i; C08F 10/00(2006.01)i; C08F 4/6592(2006.01)i
FI: C07F5/02 A CSP; C08F4/6592; C08F10/00 510

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（ＩＰＣ））
C07F5/02; C08F10/00; C08F4/6592

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　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０２２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）
CAplus/REGISTRY (STN)

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
A	JP 9-500921 A (ミネソタ マイニング アンド マニュファクチャリング カンパニー) 28.01.1997 (1997-01-28) 特許請求の範囲、実施例	1-7
A	JP 9-316117 A (東洋インキ製造株式会社) 09.12.1997 (1997-12-09) 特許請求の範囲、実施例	1-7
A	JP 2000-507157 A (ザ ダウ ケミカル カンパニー) 13.06.2000 (2000-06-13) 特許請求の範囲、実施例	1-7
P, X	WO 2021/182439 A1 (ＡＧＣ株式会社) 16.09.2021 (2021-09-16) 請求の範囲、実施例	1-7

☐ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
26.01.2022	08.02.2022

名称及びあて先	権限のある職員（特許庁審査官）
日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	早川　裕之 4H 4802 電話番号 03-3581-1101 内線 3443

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/045926

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 9-500921 A	28.01.1997	US 5514728 A Claims, Examples WO 1995/003338 A1 EP 710254 A1	
JP 9-316117 A	09.12.1997	（ファミリーなし）	
JP 2000-507157 A	13.06.2000	US 5919983 A Claims, Examples US 6121185 A WO 1997/035893 A1 EP 889912 A1 CN 1214699 A KR 10-2000-0005028 A	
WO 2021/182439 A1	16.09.2021	（ファミリーなし）	