

(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12月8日(08.12.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/255404 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 101/00 (2006.01) *C08K 3/11* (2018.01)
C08K 3/012 (2018.01) *C08K 3/22* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/022286

(22) 国際出願日: 2022年6月1日(01.06.2022)

(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 2021-093221 2021年6月2日(02.06.2021) JP

(71) 出願人: 国立大学法人 東京大学 (THE UNIVERSITY OF TOKYO) [JP/JP]; 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 鈴木 康介(SUZUKI Kosuke); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 山口 和也(YAMAGUCHI Kazuya); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 李 赤峰(LI Chifeng); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 伊藤 耕三(ITO Kohzo); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 小野 誠, 外 (ONO Makoto et al.); 〒1008136 東京都千代田区大手町一丁目1番1号 大手町パークビルディング アンダーソン・毛利・友常法律事務所 外国法共同事業 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PHOTODEGRADABLE POLYMER MATERIAL

(54) 発明の名称: 光分解性ポリマー材料

(57) Abstract: [Problem] To provide a novel technology for decomposing a polymer (plastic) when the polymer is washed away into the ocean. [Solution] A photodegradable polymeric material comprises: a cluster catalyst containing at least one selected from the group consisting of at least one polyoxometalate represented by formula (1) and at least one heteropolyoxometalate represented by formula (2); and at least one polymer.

(57) 要約: 【解決課題】 ポリマー (プラスチック) が海洋に流失した際に分解する新たな技術を提供すること。【解決手段】 以下の式 (1) で表される1種以上のポリオキソメタレート、及び以下の式 (2) で表される1種以上のヘテロポリオキソメタレート からなる群から選択される1種以上を含有するクラスター触媒、及び1種以上のポリマーを含む、光分解性ポリマー材料。



WO 2022/255404 A1

明 細 書

発明の名称：光分解性ポリマー材料

背景技術

[0001] 高分子材料は、自動車、電気・電子、衣類、食品、医療分野など広域な産業分野で開発され多量に利用されている。近年、マイクロプラスチック（大きさが5 mm以下のプラスチック片）や同様に回収困難な高分子材料などの海洋流出による海洋汚染が注目されるようになってきた。例えば、船舶塗料ではその約1割が海洋に流出している。また、海洋からの回収や海洋での分解が困難なタイヤ摩耗粉、繊維、漁網や釣具なども解決すべき対象である。

発明の概要

[0002] 環境低負荷型高分子の分子設計と合成は、グリーンケミストリーとして、化学分野や高分子科学分野において長い間議論がなされてきた。これまで、新規なバイオマス由来の高分子材料や生分解性ポリマーが開発され、すでに実用化されているものもある。しかしながら、土壌と海洋の両方で生分解性を示すポリマー材料で実用化されているものは極めて少なく、また生分解性ポリマーは自然環境下で劣化が進みやすいので耐久性に劣り、機械特性も十分でないため、用途が限られ広範囲な分野での利用が進んでいない。すなわち、高分子の生分解性と耐久性・強靱性は典型的なトレードオフの関係にある。

発明が解決しようとする課題

[0003] 本発明は、ポリマー（プラスチック）が海洋に流失した際に分解する新たな技術を提供することを目的としている。特に、海洋における多重刺激に応答してポリマー分解が進行する新手法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

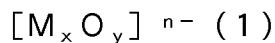
[0004] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定の金属酸化物クラスター触媒を用いることで、海洋における多重刺激に応答してポ

リマー分解が起こることを見出した。特に、光（太陽光など）を照射することで金属酸化物クラスターが光触媒として機能し、ポリマーの分解が進行することを見出し、本発明を完成した。

また、特定の金属酸化物クラスター触媒を用いると、海洋に存在する成分、具体的には水分や塩（硫酸イオンなど）が共存する時に、ポリマーの分解が顕著に促進することも見出し、本発明を完成した。

[0005] 即ち、本発明は、

[1] 以下の式（１）で表される１種以上のポリオキシメタレート、及び以下の式（２）で表される１種以上のヘテロポリオキシメタレートからなる群から選択される１種以上を含有するクラスター触媒、及び１種以上のポリマーを含む、光分解性ポリマー材料。

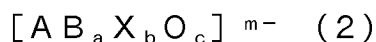


（式（１）中、Mは、W、Mo、Ti又はVであり；

xは、４～３４の整数であり；

yは、１２～１１６の整数であり；

nは、２～２８の整数である。）



（式中、Aは、P、Si、Ge、S又はSbから選択され；

Bは、V、Ti、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Pb、又はAgから選択され；

Xは、W、Mo、Ti又はVであり；

aは、０～４０の整数であり；

bは、４～２００の整数であり；

cは、１２～６００の整数であり；

mは、２～４０の整数である。）

[2] 前記クラスター触媒が式（１）で表される１種以上のポリオキシメタレートを含有する、[1]に記載のポリマー材料。

[3] MがWである、[2]に記載のポリマー材料。

[4] 前記ポリオキシメタレートが $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ で表される、[3]に記載のポリマー材料。

[5] 前記クラスター触媒が、 $Y_4[W_{10}O_{32}]$ の組成を有する、[4]に記載のポリマー材料（Yは、対カチオンを表し、Yで表される各カチオンは同一であっても異なってもよい）。

[6] MがVである、[2]に記載のポリマー材料。

[7] 前記ポリオキシメタレートが $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ で表される、[6]に記載のポリマー材料。

[8] 前記クラスター触媒が、 $Y_6[V_{10}O_{28}]$ の組成を有する、[7]に記載のポリマー材料（Yは、対カチオンを表し、Yで表される各カチオンは同一であっても異なってもよい）。

[9] 前記クラスター触媒が式（2）で表される1種以上のヘテロポリオキシメタレートを含有する、[1]に記載のポリマー材料。

[10] XがWである、[9]に記載のポリマー材料。

[11] AがPであり、BがVである、[10]に記載のポリマー材料。

[12] ヘテロポリオキシメタレートが、 $[PV_2W_{10}O_{40}]^{5-}$ で表される、[11]に記載のポリマー材料

[13] 前記クラスター触媒が、 $Y_5[PV_2W_{10}O_{40}]$ の組成を有する、[7]に記載のポリマー材料（Yは、対カチオンを表し、Yで表される各カチオンは同一であっても異なってもよい）。

[14] 海水に含まれるイオンにより、分解が更に促進される、[9]～[13]のいずれか1項に記載のポリマー材料。

[15] 前記海水に含まれるイオンが、塩化物イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、炭酸水素イオン、臭化物イオン、ナトリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、カリウムイオンからなる群から選択される1種以上である、[14]に記載のポリマー材料。

[16] 前記ポリマーが、天然高分子、合成樹脂、合成繊維又は合成ゴムか

ら選択される1種以上である、[1]～[15]のいずれか1項に記載のポリマー材料。

[17] 前記ポリマーが、熱可塑性樹脂および／又は熱硬化性樹脂である、[1]～[16]のいずれか1項に記載のポリマー材料。

[18] 前記ポリマーが、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリブタジエン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエーテル、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、酢酸セルロース、セルロース、シリコーン樹脂、ポリ乳酸、ポリカプロラクタム、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンテレフタレート、ポリエステル繊維、ナイロン、およびこれらのコポリマー；ポリイソプレン、ポリブタジエン、EPDM、シリコーンゴム、および樹脂とゴムのコポリマー；及びこれらのブレンドからなる群から選択される、[1]～[17]のいずれか1項に記載の光分解性ポリマー材料。

[19] [1]～[18]のいずれか1項に記載のポリマー材料を成形してなる成形体。

[20] 前記成形体が、フィルム、成型品、タイヤ、繊維、包装材、容器、漁網、釣具、ゲル、又は複合材料である、[19]に記載の成形体。
を提供するものである。

発明の効果

[0006] 本発明により、ポリマー（プラスチック）が海洋に流失した際に、光（太陽光など）を照射することにより、ポリマーの分解が進行するポリマー材料を提供することができる。また、多重刺激に応答する（マルチロック型）光分解触媒を用いることにより、海洋に存在する塩（硫酸イオンなど）が共存する時に、ポリマーの分解を更に促進することができる。

このように、本発明により、使用時には分解を抑えてタフネス（強度）を保って劣化を防ぎ、海洋に流失した際には高速なオンデマンド分解が可能と

なるポリマー材料を提供することができる。また、本発明のポリマー材料は、クラスター触媒を添加しても透明な成形品を得ることが可能である。

本発明のポリマー材料から得られるプラスチック製品、タイヤ、繊維、漁網などは、海洋に流失した際に、海洋における多重刺激に応答してポリマー分解を進行させることが可能である。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]触媒含有ポリマーフィルム：W10-PCL、W10-CAの表面を観察した結果を示す。

[図2]触媒含有ポリマーフィルムから抽出した触媒の赤外線吸収スペクトルを測定した結果を示す。

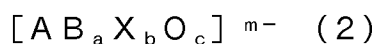
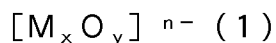
[図3]触媒含有ポリマーフィルムの光分解を測定する実験の模式図を示す。

[図4]W10-PCLフィルムを用いた光分解の実験結果を示す。

[図5]W10-CAフィルムを用いた光分解の実験結果を示す。

発明を実施するための形態

[0008] 本発明の1つの実施態様は、以下の式(1)で表される1種以上のポリオキソメタレート、及び、以下の式(2)で表される1種以上のヘテロポリオキソメタレートからなる群から選択される1種以上を含有するクラスター触媒、及び1種以上のポリマーを含む、光分解性ポリマー材料である。

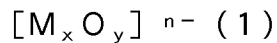


[0009] 即ち、本発明においては、式(1)で表される1種以上のポリオキソメタレート、及び、式(2)で表される1種以上のヘテロポリオキソメタレートからなる群から選択される1種以上を含有する金属酸化物クラスター触媒を用いることが重要であり、太陽光などの光を照射することで金属酸化物クラスターが光触媒として機能し、ポリマーの分解が進行するのである。

理論に拘束されることを意図するものではないが、式(1)で表されるポリオキソメタレートを含有するクラスター触媒は、高活性な光分解触媒として機能してポリマーを分解する特性を有する。また、式(2)で表されるヘ

テロポリオキシメタレートを含むクラスター触媒は、紫外光や可視光に加えて、海水に含まれる水分やイオンにも応答する、多重刺激に応答する（マルチロック型）光分解触媒として機能してポリマーを分解する特性を有する。

[0010] (1) 式(1)で表されるポリオキシメタレート



式(1)において、Mは、W、Mo、Ti又はVである。

[0011] xは、4～34の整数である。

[0012] yは、12～116の整数である。

[0013] nは、2～28の整数である。

[0014] 本発明の1つの態様においては、MがWである。この場合、xの範囲は、好ましくは5～13であり、yの範囲は、好ましくは19～40であり、nの範囲は、好ましくは2～8である。

[0015] 本発明の1つの態様においては、ポリオキシメタレートは、 $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ で表される。

[0016] 本発明の1つの態様においては、クラスター触媒は、 $Y_4[W_{10}O_{32}]$ の組成を有する。ここで、Yは、対カチオンを表し、Yで表される各カチオンは同一であっても異なってもよい。

Yとしては、例えば、テトラブチルアンモニウム(TBA)、水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン等が挙げられる。

[0017] 本発明の1つの好ましい態様においては、クラスター触媒は、 $TBA_4[W_{10}O_{32}]$ である。

[0018] 本発明の1つの態様においては、MがVである。この場合、xの範囲は、好ましくは4～16であり、yの範囲は、好ましくは12～42であり、nの範囲は、好ましくは3～8である。

[0019] 本発明の1つの態様においては、ポリオキシメタレートは、 $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ で表される。

[0020] 本発明の1つの態様においては、クラスター触媒は、 $Y_6[V_{10}O_{28}]$ の組

成を有する。ここで、Yは、対カチオンを表し、Yで表される各カチオンは同一であっても異なってもよい。Yとしては、前記した通りである。

[0021] 本発明の1つの好ましい態様においては、クラスター触媒は、 $TBA_3H_3[V_{10}O_{28}]$ である。

[0022] (11) 式(2)で表される1種以上のヘテロポリオキソメタレート
 $[AB_aX_bO_c]^{m-}$ (2)

式(2)において、Aは、P、Si、Ge、S又はSbから選択され、好ましくは、Pである。

[0023] 式(2)において、Bは、V、Ti、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Pb、又はAgから選択され、好ましくは、V、Tiである。

[0024] Xは、W又はMoである。

[0025] aは、0～40の整数である。aが0の場合は、Bの部分の金属は存在しない。

[0026] bは、4～200の整数である。

[0027] cは、12～600の整数である

[0028] mは、2～40の整数である。

[0029] 本発明の1つの態様においては、式(2)において、XがWであり、AがPであり、BがVである。この場合、aの範囲は、好ましくは1～3であり、bの範囲は、好ましくは9～11であり、cは、好ましくは40であり、mの範囲は、好ましくは4～6である。

[0030] 本発明の1つの態様においては、ヘテロポリオキソメタレートが、 $[PV_2W_{10}O_{40}]^{5-}$ で表される。

[0031] 本発明の1つの態様においては、クラスター触媒は、 $Y_5[PV_2W_{10}O_{40}]$ の組成を有する。ここで、Yは、対カチオンを表し、Yで表される各カチオンは同一であっても異なってもよい。Yとしては、前記した通りである。

[0032] 本発明の1つの好ましい態様においては、クラスター触媒は、 $TBA_4H[\gamma-PV_2W_{10}O_{40}]$ である。

[0033] 本発明のもう1つの態様においては、式(2)において、XがWであり、AがPであり、aが0である(即ち、置換金属がないポリオキソメタレートである)。この場合、bの範囲は、好ましくは9~12であり、cの範囲は、好ましくは34~40であり、mの範囲は、好ましくは3~8である。

[0034] 本発明の1つの態様においては、ヘテロポリオキソメタレートが、 $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ で表される。

[0035] 本発明の1つの態様においては、クラスター触媒は、 $Y_3[PW_{12}O_{40}]$ の組成を有する。ここで、Yは、対カチオンを表し、Yで表される各カチオンは同一であっても異なってもよい。Yとしては、前記した通りである。

[0036] これら式(2)で表されるヘテロポリオキソメタレートを含有するクラスター触媒は、多重刺激に応答する(マルチロック型)光分解触媒として機能し、紫外光や可視光によるポリマーの分解に加えて、海水に含まれる水分やイオンにより、分解を更に促進するという特性を有する。ここで、海水に含まれるイオンとしては、塩化物イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、炭酸水素イオン、臭化物イオン、ナトリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、カリウムイオンからなる群から選択される1種以上である。

[0037] 式(1)で表されるポリオキソメタレート、又は、式(2)で表されるヘテロポリオキソメタレートを含有する金属酸化物クラスター触媒は、公知の合成方法で製造することができる。実施例で用いたクラスター触媒は、Inorg. Synth. 1990, 27, 71-135、Nat. Chem. 2010, 2, 478-483に従って合成することができる。

[0038] 本発明に使用できるポリマーとしては、天然高分子、合成高分子、半合成高分子が挙げられる。本発明に使用できるポリマーは、有機ポリマー、無機ポリマー、有機・無機ハイブリッドポリマーの何れでもよい。

[0039] 天然高分子としては、ポリアミン、セルロース、アミロース、デンプン、キチン、天然ゴム等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0040] 合成高分子としては、合成樹脂、合成繊維、合成ゴムが挙げられる。

[0041] 合成樹脂としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれも使用することができる。

[0042] 熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン系樹脂（高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン等）、ポリプロピレン系樹脂、ポリオレフィン系エラストマー、環状ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリ乳酸、フッ素系樹脂（ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等）、ABS樹脂、AS樹脂、アクリル系樹脂（ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリブチルアクリレート等）、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド（ナイロン等）、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリエーテル（ポリテトラヒドロフラン等）、変性ポリフェニレンエーテル、ポリエステル系樹脂（ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリ（1，4－アジピン酸ブチレン、ポリカプロラクトン等）、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリプロピレングリコール（PPG）等が挙げられるが、これらに限定されない。

また、いわゆるスーパーエンジニアリングプラスチック、例えば、ポリフェニレンスルファイド、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、非晶ポリアリレート、液晶ポリマー、ポリエーテルエーテルケトン、熱可塑性ポリイミド、ポリアミドイミド等も使用することができる。

また、ゴム系の材料、ポリイソプレン、ポリブタジエン、EPDM、シリコーンゴム、および樹脂とゴムのコポリマー、スチレン系、オレフィン系、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリアミド系熱可塑性樹脂。およびこれらのブレンド成形物等も使用することができる。

[0043] また、熱硬化性樹脂としては、フェノール系樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、エポキシ樹脂、セルロース樹脂、キシレン樹脂、アルキッド樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、熱硬化性ポリイミド等が挙げられる。これらの樹脂を一種単独で用いてもよく、二種以上組み合

わせて用いてもよい。

[0044] 合成繊維としては、例えば、ナイロン（6，6－ナイロン等）、ビニロン（ポリビニルアルコールをアセタール化して得られる合成繊維）、ポリエステル繊維（ポリエチレンテレフタレート等）、アラミド繊維等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0045] 合成ゴムとしては、例えば、スチレンブタジエンゴム（SBR）、ブタジエンゴム（BR）、イソプレンゴム（IR）、ブチルゴム、クロロプレンゴム等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0046] 半合成高分子としては、例えば、酢酸セルロース、硝酸セルロース、セルロイド、レイヨン等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0047] 無機ポリマーとしては、特定の樹脂に限定されるものではないが、例えば、シリコーン樹脂、ポリシロキサン、ポリシルセスキオキサン、ポリチタノキサン、ポリジルコノキサン、ポリシラザン、シリコーンゴム等が挙げられる。

[0048] また、有機・無機ハイブリッドポリマーは、有機ポリマーの炭素骨格に部分的にシリカを複合させたポリマーで、特定のポリマーに限定されるものではないが、例えばエポキシ樹脂－シリカハイブリッドポリマー、ポリアルキルシロキサン等が挙げられる。

[0049] これらポリマーは、ホモポリマーであっても共重合体であってもよい。

また、ポリマーは1種類でもよく、2種以上のポリマーの混合物（ポリマーブレンド）であってもよい。

[0050] また、ポリマーには、ガラス繊維や炭素繊維で強化したガラス繊維強化プラスチックや炭素繊維強化プラスチックも含まれる。

[0051] 本発明のポリマー材料においては、クラスター触媒の含有量は、通常、ポリマー100重量%に対して、0.1～20重量パーセントの濃度、好ましくは0.1～10重量パーセントの濃度である。

[0052] 本発明に使用されるポリマーが、合成樹脂、合成繊維又は合成ゴムである場合、本発明のポリマー材料は、「本発明の樹脂組成物」、「本発明の繊維

組成物」又は「本発明のゴム組成物」と呼ぶこともできる。また、これらと、ポリマーがその他のポリマーである場合も含めて、本発明のポリマー材料を「本発明の高分子組成物」と言うこともできる。

[0053] 本発明のポリマー材料においては、クラスター触媒をポリマーに様々な方法で混入させることができる。例えば、クラスター触媒をポリマーと一緒に練り込んだり、ポリマーとクラスター触媒を溶媒に溶解又は分散させて、その後、溶媒を蒸発させることでポリマーにクラスター触媒を混入させることもできる。

[0054] 本発明のポリマー材料には、目的とする製品に要求される特性（耐熱性や耐候性等）を付与するために各種添加剤を配合することができる。

具体例としては、例えば、帯電防止剤、酸化防止剤、中和剤、滑剤、アンチブロッキング剤、可塑剤、熱安定剤、光安定剤、染顔料、結晶核剤、紫外線吸収剤、充填剤、剛性を付与する無機フィラー、及び柔軟性を付与するためにエラストマー等を、本発明の効果を阻害しない範囲において用いてもよい。

[0055] 本発明のポリマー材料は、優れた光分解性を示す。光分解性の指標として、光を照射する前の重量平均分子量を M_{w0} とし、光（太陽光など）を一定時間照射した後の重量平均分子量を M_w とすると、両者の比として、 $M_w/M_{w0} \times 100$ を用いることができる。

[0056] 本発明のもう1つの実施態様は、本発明のポリマー材料を成形してなる成形体である（以下「本発明の成形体」とも言う）。

本発明の成形体は、ポリマー材料に含まれるポリマーの種類や目的とする製品の種類に応じて、種々の成形方法で得ることができる。例えば、フィルム成形（カレンダー成形、Tダイ成形、ブロー成形、キャスト成形等）、射出成形、ブロー成型、押出成形、紡糸法（熔融紡糸法、湿式紡糸法、乾式紡糸法）、引き抜き成形等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0057] 本発明のポリマー材料から得られる製品としては、例えば、フィルム、玩具、タイヤ、繊維、梱包材、容器、漁網、釣具、ゲル、複合材料などが挙げ

られるが、これらに限定されない。

[0058] 本発明のポリマー材料を成形してなる成形体を調製するには、クラスター触媒をポリマーに様々な方法で混入させて本発明のポリマー材料を一旦得て、これを用いて上記の成形方法により成形することができる。

例えば、クラスター触媒をポリマーと一緒に練り込んだり、ポリマーとクラスター触媒を溶媒に溶解又は分散させて、その後、溶媒を蒸発させることにより、ポリマーにクラスター触媒を混入させた本発明のポリマー材料を得て、これを、フィルム成形、射出成形、ブロー成型、押出成形、紡糸法、引き抜き成形等に供することで成形体を得ることができる。

[0059] また、クラスター触媒をポリマーと一緒に練り込んで、これを直接、射出成形、ブロー成型、押出成形、紡糸法、引き抜き成形することで成形体を得ることもできる。

また、ポリマーとクラスター触媒を溶媒に溶解又は分散させて、得られた溶液又は分散液をキャスト成形することによりフィルムを得ることもできる。この際に、用いる溶媒は、使用するポリマーを溶解又は分散させることができ、クラスター触媒に安定な溶媒を適宜使用することができる。また、乾燥は、自然乾燥を行ってもよく、フィルムに所定の温度の熱をかけて乾燥させてもよい。

実施例

[0060] 以下、本発明の実施例及び比較例を示して、具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例により何ら限定されるものではない。

[0061] 1. クラスター触媒 $TBA_4[W_{10}O_{32}]$ を用いた各種ポリマーの分解
[触媒の調製]

クラスター触媒 $TBA_4[W_{10}O_{32}]$ は、文献 (Inorg. Synth. 1990, 27, 81-83) に従って合成した。

[0062] [実施例 1]

クラスター触媒 $TBA_4[W_{10}O_{32}]$ を用いた PBA の分解

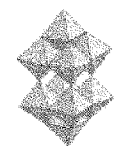
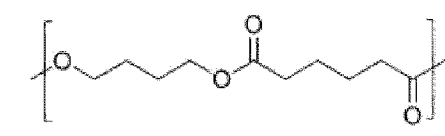
ガラス製試験管に、ポリ (1, 4-アジピン酸ブチレン) (PBA、40

mg)、触媒TBA₄ [W₁₀O₃₂] (TBAW10、添加量10wt%)を加え、溶媒としてアセトニトリル(4mL)、攪拌子、酸素(1気圧)を入れて栓をした後、出力300Wのキセノンランプで光照射を行った。8時間の反応後、溶媒を減圧留去した。その後、クロロホルムまたはテトラヒドロフランを加えて、分解生成物を抽出した。

この分解生成物について、ゲル浸透クロマトグラフィーを用いて分子量(数平均分子量及び重量平均分子量)の分析を行った。なお、ゲル浸透クロマトグラフィーでは、東ソーのTSK gel SuperHM-Nカラムを用いて分離し、示差屈折率検出器を用いて検出した。分析の結果、反応前には、重量平均分子量M_w=7297であったものが、反応後にはM_w=739まで低下し、分解が進行したことを確認した。

[0063] 結果を以下に示す。表1から、TBA₄ [W₁₀O₃₂] の存在下での光照射によりPBAが高速分解されることが示される。

[0064] [表1]

 [W ₁₀ O ₃₂] ⁴⁻		 ポリ(1,4-アジピン酸ブチレン): PBA		Catalyst (10 wt%) UV light ≈ 40°C, O ₂ (1 atm)		
Entry	Catalyst (wt%)	Additive (wt%)	Time (h)	M _n	M _w	M _w /M _n (%)
1	W/O	W/O	0	2542	7297	-
2	W/O	W/O	8	2440	7139	98
3	TBAW10 (10)	W/O	8	473	739	10

PBA (40 mg), TBAW10 (10 wt%), AN (4 mL), ≈ 40°C, UV light (xenon lamp), O₂ (1 atm), collected by evaporation, TBAW10 removed by extraction using CHCl₃.

[0065] [実施例2]

クラスター触媒TBA₄ [W₁₀O₃₂] を用いた酢酸セルロースの分解

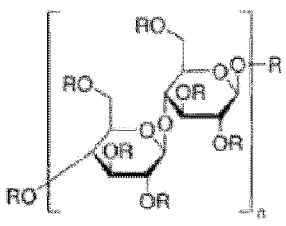
ガラス製試験管に酢酸セルロース(40mg)、触媒TBA₄ [W₁₀O₃₂] (TBAW10、添加量10wt%)を加え、溶媒としてアセトニトリル(4mL)、攪拌子、酸素(1気圧)を入れて栓をした後、出力300Wの

キセノンランプで光照射を行った。一定時間の反応後、溶媒を減圧留去した。その後、クロロホルムまたはテトロヒドロフランを加えて、分解生成物を抽出した。この分解生成物について、ゲル浸透クロマトグラフィーを用いて分子量（数平均分子量及び重量平均分子量）の分析を行った。なお、ゲル浸透クロマトグラフィーでは、東ソーのTSK gel SuperHM-Nカラムを用いて分離し、示差屈折率検出器を用いて検出した。

[0066] 結果を以下に示す。表2から、 $\text{TBA}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ の存在下での光照射により酢酸セルロースが高速分解されたことが示される。

[0067] [表2]


 $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$



酢酸セルロース: CA

$\text{R} = \text{H or } \text{CH}_3$

$\xrightarrow[\text{UV light, } \approx 40^\circ\text{C, O}_2 (1 \text{ atm})]{\text{Catalyst (10 wt\%)}}$

Entry	Catalyst (wt%)	Additive (wt%)	Time (h)	M_n	M_w	M_w/M_{w0} (%)
1	W/O	W/O	0	31399	83877	—
2	TBAW10 (10)	W/O	4	3254	6502	8
3	TBAW10 (10)	TBAHSO ₄ (10)	4	1596	2717	3
4	W/O	TBAHSO ₄ (10)	4	31255	81739	97

CA (40 mg), **TBAW10** (10 wt%), AN (4 mL), $\approx 40^\circ\text{C}$, UV light (xenon lamp), O₂ (1 atm), collected by evaporation, Catalyst removed by extraction using THF.

[0068] [実施例3]

クラスター触媒 $\text{TBA}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ を用いたPTHFの分解

ポリマーをPTHFに代えた以外は、実施例2と同様の手順で実験を行った。

結果を以下に示す。表3から、 $\text{TBA}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ の存在下での光照射によりPTHFが高速分解されたことが示される。

[0069]

[表3]

 $\text{HO} \left[\text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{O} \right]_n$ ポリテトラヒドロフラン: PTHF $\xrightarrow[\text{UV light, } \approx 40^\circ\text{C, O}_2 (1 \text{ atm})]{\text{Catalyst (10 wt\%)}}$						
Entry	Catalyst (wt%)	Additive (wt%)	Time (h)	M_n	M_w	M_w/M_{w0} (%)
1	W/O	W/O	0	4691	9223	—
2	TBAW10 (10)	W/O	4	<500	<500	<5
3	TBAW10 (10)	TBAHSO ₄ (10)	4	<500	<500	<5
4	W/O	TBAHSO ₄ (10)	4	4440	8934	97

PTHF (40 mg), TBAW10 (10 wt%), AN (4 mL), $\approx 40^\circ\text{C}$, UV light (xenon lamp), O₂ (1 atm), collected by evaporation, Catalyst removed by extraction using THF.

[0070] [実施例4]

クラスター触媒 TBA₄[W₁₀O₃₂] を用いたポリカプロラク톤の分解

ポリマーをポリカプロラク톤に代えた以外は、実施例2と同様の手順で実験を行った。

結果を以下に示す。表4から、TBA₄[W₁₀O₃₂]の存在下での光照射によりポリカプロラク톤が高速分解されたことが示される。

[0071] [表4]

 $\left[\text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C}(=\text{O}) \text{---} \text{O} \right]_n$ ポリカプロラク톤: PCLT $\xrightarrow[\text{UV light, } \approx 40^\circ\text{C, O}_2 (1 \text{ atm})]{\text{Catalyst (10 wt\%)}}$						
Entry	Catalyst (wt%)	Additive (wt%)	Time (h)	M_n	M_w	M_w/M_{w0} (%)
1	W/O	W/O	0	13669	21993	—
2	TBAW10 (10)	W/O	4	1446	2344	11
3	TBAW10 (10)	TBAHSO ₄ (10)	4	1342	2096	10
4	W/O	TBAHSO ₄ (10)	4	10759	21071	96

PCLT (40 mg), TBAW10 (10 wt%), AN (4 mL), $\approx 40^\circ\text{C}$, UV light (xenon lamp), O₂ (1 atm), collected by evaporation, Catalyst removed by extraction using THF.

[0072] [実施例5]

クラスター触媒 $\text{TBA}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ を用いた PPG の分解

ポリマーを PPG に代えた以外は、実施例 2 と同様の手順で実験を行った。

結果を以下に示す。表 5 から、 $\text{TBA}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ の存在下での光照射によりポリカプロラクトンが高速分解されたことが示される。

[0073] [表5]

 $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ $\text{H}-\left[\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2\right]_n-\text{OH}$ ポリプロピレングリコール: PPG Catalyst (10 wt%) UV light $\approx 40^\circ\text{C}$, O_2 (1 atm)						
Entry	Catalyst (wt%)	Additive (wt%)	Time (h)	M_n	M_w	M_w/M_{w0} (%)
1	W/O	W/O	0	3423	5379	—
2	TBAW10 (10)	W/O	4	<500	<500	<10
3	TBAW10 (10)	TBAHSO ₄ (10)	4	<500	<500	<10
4	W/O	TBAHSO ₄ (10)	4	2972	4087	76

PPG (40 mg), TBAW10 (10 wt%), AN (4 mL), $\approx 40^\circ\text{C}$, UV light (xenon lamp), O_2 (1 atm), collected by evaporation, Catalyst removed by extraction using THF.

[0074] 2. 多重刺激応答型光触媒を用いた各種ポリマーの分解

[触媒の調製]

触媒 $\text{TBA}_4\text{H}[\gamma\text{-PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]$ (TBAPV2W10) は、文献 (Nat. Chem. 2010, 2, 478-483) に従って合成した。

触媒 $\text{TBA}_3\text{H}_3[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ (TBAV10) は、文献 (Inorg. Synth. 1990, 27, 83-85) に従って合成した。

[0075] [実施例 6]

多重刺激応答型光触媒 $[\gamma\text{-PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]$ を用いた PBA の分解

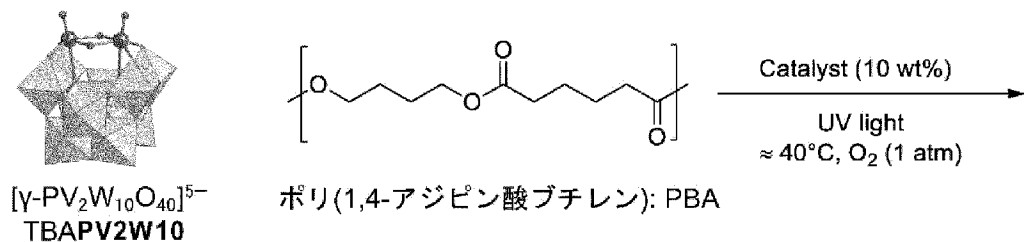
ガラス製試験管に PBA (40 mg)、触媒 $\text{TBA}_4\text{H}[\gamma\text{-PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]$ (TBAPV2W10、添加量 10 wt%)、添加剤 (テトラブチルアンモニウム硫酸水素塩、10 wt%)、溶媒アセトニトリル (4 mL)、攪拌子、酸素 (1 気圧) を入れて栓をした後、300W キセノンランプで光照射

を行った。一定時間の反応後、溶媒を減圧留去した。その後、クロロホルムまたはテトロヒドロフランを加えて、分解生成物を抽出した。

この分解生成物について、ゲル浸透クロマトグラフィーを用いて分子量（数平均分子量及び重量平均分子量）の分析を行った。なお、ゲル浸透クロマトグラフィーでは、東ソーのTSK gel Super HM-Nカラムを用いて分離し、示差屈折率検出器を用いて検出した。

[0076] 結果を以下に示す。表6から、TBAPV2W10及び添加剤の存在下での光照射によりPBAの分解が促進されたことが示される（試料3及び5を参照）。

[0077] [表6]



Entry	Catalyst (wt%)	Additive (wt%)	Time (h)	M_n	M_w	M_w/M_{w0} (%)
1	W/O	W/O	0	2542	7297	—
2	W/O	W/O	8	2440	7139	98
3	TBAPV2W10 (10)	W/O	8	1837	5514	76
4	W/O	TBAHSO ₄ (10)	8	2430	7107	97
5	TBAPV2W10 (10)	TBAHSO ₄ (10)	8	1462	4026	55

PBA (40 mg), TBAPV2W10 (10 wt%), AN (4 mL), ≈ 40°C, UV light (xenon lamp), O₂ (1 atm), collected by evaporation, TBAPV2W10 was removed by extraction using CHCl₃.

[0078] [実施例7]

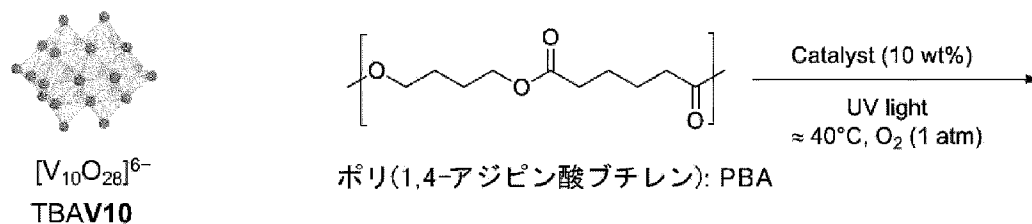
多重刺激応答型光触媒を用いたPBAの分解

触媒をTBA₃H₃[V₁₀O₂₈] (TBAV10、添加量10wt%)に代えた以外は、実施例6と同様の手順で実験を行った。

結果を以下に示す。表7から、TBAV10及び添加剤の存在下での光照射によりPBAの分解が促進されたことが示される（試料3及び4を参照）。

。

[0079] [表7]



Entry	Catalyst (wt%)	Additive (wt%)	Time (h)	M_n	M_w	M_w/M_{w0} (%)
1	W/O	W/O	0	2542	7297	—
2	W/O	W/O	8	2440	7139	98
3	TBAV10 (10)	W/O	8	1681	4575	63
4	TBAV10 (10)	TBAHSO₄ (10)	8	1286	3396	47

PBA (40 mg), **TBAV10** (10 wt%), AN (4 mL), ≈ 40°C, UV light (xenon lamp), O₂ (1 atm), collected by evaporation, catalyst was removed by extraction using CHCl₃.

[0080] [実施例 8]

多重刺激応答型光触媒 $[\gamma\text{-PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$ を用いた酢酸セルロースの分解

ガラス製試験管に酢酸セルロース（単量体換算で 0.2 mmol）、触媒 **TBA₄H** $[\gamma\text{-PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]$ （**TBA₄PV₂W₁₀O₄₀**、添加量 10 wt %）、添加剤（テトラブチルアンモニウム硫酸水素塩、10 wt %）、溶媒 アセトニトリル（4 mL）、攪拌子、酸素（1 気圧）を入れて栓をした後、300 W キセノンランプで光照射を行った。一定時間の反応後、溶媒を減圧留去した。その後、クロロホルムまたはテトロヒドロフランを加えて、分解生成物を抽出した。

この分解生成物について、ゲル浸透クロマトグラフィーを用いて分子量（数平均分子量及び重量平均分子量）の分析を行った。なお、ゲル浸透クロマトグラフィーでは、東ソーの **TSK gel SuperHM-N** カラムを用いて分離し、示差屈折率検出器を用いて検出した。

[0081] 結果を以下に示す。表 8 から、**TBA₄PV₂W₁₀O₄₀** 及び添加剤の存在下での光照射により酢酸セルロースの分解が促進されたことが示される。

[0082]

[表8]

$[\gamma\text{-PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$
TBAPV2W10

酢酸セルロース: CA

$R = \text{H or } \text{CH}_3$

Catalyst (10 wt%)
UV light
≈40°C, O₂ (1 atm)

Entry	Catalyst (wt%)	Additive (wt%)	Time (h)	M_n	M_w	M_w/M_{w0} (%)
1	W/O	W/O	0	31399	83877	—
2	TBAPV2W10 (10)	W/O	4	17227	55466	66
3	TBAPV2W10 (10)	TBAHSO ₄ (10)	4	6728	23137	28
4	W/O	TBAHSO ₄ (10)	4	31255	81739	97

CA (40 mg), TBAPV2W10 (10 wt%), AN (4 mL), ≈ 40°C, UV light (xenon lamp), O₂ (1 atm), collected by evaporation, TBAPV2W10 was removed by extraction using THF.

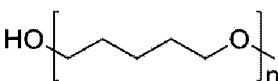
[0083] [実施例 9]

多重刺激応答型光触媒 $[\gamma\text{-PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$ を用いた PTHF の分解
ポリマーを PTHF に代えた以外は、実施例 8 と同様の手順で実験を行った。
。

結果を以下に示す。表 9 から、TBAPV2W10 及び添加剤の存在下での光照射により PTHF の分解が促進されたことが示される。

[0084]

[表9]

 $[\gamma\text{-PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$ TBAPV2W10		 ポリテトラヒドロフラン: PTHF		$\xrightarrow[\text{UV light, } \approx 40^\circ\text{C, O}_2 (1 \text{ atm})]{\text{Catalyst (10 wt\%)}}$		
Entry	Catalyst (wt%)	Additive (wt%)	Time (h)	M_n	M_w	M_w/M_{w0} (%)
1	W/O	W/O	0	4691	9223	—
2	TBAPV2W10 (10)	W/O	4	4642	13418	>99
3	TBAPV2W10 (10)	TBAHSO ₄ (10)	4	1505	3765	41
4	W/O	TBAHSO ₄ (10)	4	4440	8934	97

PTHF (40 mg), **TBAPV2W10** (10 wt%), AN (4 mL), $\approx 40^\circ\text{C}$, UV light (xenon lamp), O₂ (1 atm), collected by evaporation, **TBAPV2W10** was removed by extraction using THF.

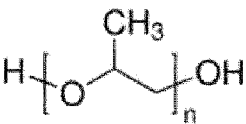
[0085] [実施例 10]

多重刺激応答型光触媒 $[\gamma\text{-PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$ を用いた PPG の分解

ポリマーを PPG に代えた以外は、実施例 8 と同様の手順で実験を行った。

結果を以下に示す。表 10 から、**TBAPV2W10** 及び添加剤の存在下での光照射により PPG の分解が促進されたことが示される。

[0086] [表10]

 $[\gamma\text{-PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$ TBAPV2W10		 ポリプロピレングリコール: PPG		$\xrightarrow[\text{UV light, } \approx 40^\circ\text{C, O}_2 (1 \text{ atm})]{\text{Catalyst (10 wt\%)}}$		
Entry	Catalyst (wt%)	Additive (wt%)	Time (h)	M_n	M_w	M_w/M_{w0} (%)
1	W/O	W/O	0	3423	5379	—
2	TBAPV2W10 (10)	W/O	4	2278	3208	60
3	TBAPV2W10 (10)	TBAHSO ₄ (10)	4	1318	1822	34
4	W/O	TBAHSO ₄ (10)	4	2972	4087	76

PPG (40 mg), **TBAPV2W10** (10 wt%), AN (4 mL), $\approx 40^\circ\text{C}$, UV light (xenon lamp), O₂ (1 atm), collected by evaporation, **TBAPV2W10** was removed by extraction using THF.

[0087] 3. 溶液キャスト法による触媒含有ポリマーフィルムの作成

[実施例 11]

(1) クラスタ触媒を含有するポリマーフィルムの調製

ポリマーとしてポリカプロラクトン (PCL) (180 mg) と触媒 $\text{TBA}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ (TBAW10 ; 以下「 W10 」とも略記する) (1.0 重量%) をアセトンに溶解し、この溶液を $\Phi 10\text{ cm}$ の蒸発皿にキャストした後、自然乾燥することで触媒含有フィルム (厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$) を作製した。作製したフィルムサンプルを W10-PCL ともいう。

[0088] また、触媒として $\text{TBA}_4\text{H}[\gamma\text{-PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]$ (TBA PV2W10 ; 以下「 V2W10 」とも略記する) を用いて、上記と同様の手順により触媒含有フィルム (厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$) を作製した。作製したフィルムサンプルを V2W10-PCL ともいう。

[0089] 上記で調製した触媒含有ポリマーフィルム: W10-PCL の表面をデジタルカメラで観察した写真を図 1 の左図に示す。

[0090] 調製した触媒含有ポリマーフィルムの分子量を調べた結果を以下に示す。

[表11]

サンプル	M_n	M_w
PCL	112458	170305
W10-PCL	106664	163849
V2W10-PCL	115858	174288

[0091] 上記の結果から、触媒の有無による分子量 (数平均分子量及び重量平均分子量) の変化はないことが確認された。

[0092] 次に、溶液キャスト法で作製したフィルム中での触媒の構造を調べるため、フィルムから抽出した触媒の赤外線吸収スペクトルを測定した。 W10-PCL のフィルムを THF に溶かして、 W10 を沈殿として回収し、得られた試料を日本分光 赤外分光光度計 FT/IR-4100 により測定した。結果を図 2 に示す。

図2から、溶液キャスト法で作成したフィルム中でも触媒の構造は保持されていることが示される。

[0093] (2) W10-PC Lフィルムの光分解の測定

次に、W10-PC Lフィルムの光分解を以下の実験方法で評価した。

<実験方法>

ガラス製試験管に触媒含有ポリマーフィルム(80mg)、水、攪拌子、酸素(1気圧)を入れて栓をした後、300Wキセノンランプで光照射を行った。一定時間の反応後、フィルムを取り出して水で洗浄した後、乾燥した。クロロホルムまたはテトロヒドロフランにフィルムを溶かした後、濾過により触媒を除去した。ゲル浸透クロマトグラフィーを用いてポリマーの分子量の分析を行った。なお、ゲル浸透クロマトグラフィーでは、東ソーのTSK gel Super HM-Nカラムを用いて分離し、示差屈折率検出器を用いて検出した。

図3に本実験の模式図を示す。

[0094] W10-PC Lフィルムを用いた実験結果を図4に示す。同図から、触媒W10を含有したPC Lフィルムは、数平均分子量及び重量平均分子量が反応時間の経過により減少したことが分かる。従って、触媒W10を含有したPC Lフィルムの光分解が顕著に促進したことが理解できる。

[0095] [実施例12]

(1) クラスタ触媒を含有するポリマーフィルムの調製

ポリマーとして酢酸セルロース(CA)を用いて、実施例11と同様の手順により触媒含有フィルム(厚さ20μm)を作製した。作製したフィルムサンプルをW10-CAともいう。

上記で調製した触媒含有ポリマーフィルム:W10-CAの表面をデジタルカメラで観察した写真を図1の右図に示す。

[0096] (2) W10-CAフィルムの光分解の測定

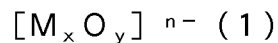
W10-CAフィルムの光分解を実施例11に記載の実験方法で評価した。結果を図5に示す。触媒W10を含有したCAフィルムは、数平均分子量

及び重量平均分子量が反応時間の経過により減少したことが分かる。従って、触媒W10を含有したCAフィルムの光分解が顕著に促進したことが理解できる。

請求の範囲

[請求項1] 以下の式（１）で表される１種以上のポリオキシメタレート、及び以下の式（２）で表される１種以上のヘテロポリオキシメタレートからなる群から選択される１種以上を含有するクラスター触媒、及び１種以上のポリマー

を含む、光分解性ポリマー材料。

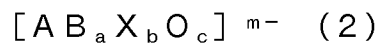


（式（１）中、Mは、W、Mo、Ti又はVであり；

xは、４～３４の整数であり；

yは、１２～１１６の整数であり；

nは、２～２８の整数である。）



（式中、Aは、P、Si、Ge、S又はSbから選択され；

Bは、V、Ti、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Pb、又はAgから選択され；

Xは、W、Mo、Ti又はVであり；

aは、０～４０の整数であり；

bは、４～２００の整数であり；

cは、１２～６００の整数であり；

mは、２～４０の整数である。）

[請求項2] 前記クラスター触媒が式（１）で表される１種以上のポリオキシメタレートを含有する、請求項１に記載のポリマー材料。

[請求項3] MがWである、請求項２に記載のポリマー材料。

[請求項4] 前記ポリオキシメタレートが $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ で表される、請求項３に記載のポリマー材料。

[請求項5] 前記クラスター触媒が、 $Y_4[W_{10}O_{32}]$ の組成を有する、請求項４に記載のポリマー材料（Yは、対カチオンを表し、Yで表される各カチオンは同一であっても異なってもよい）。

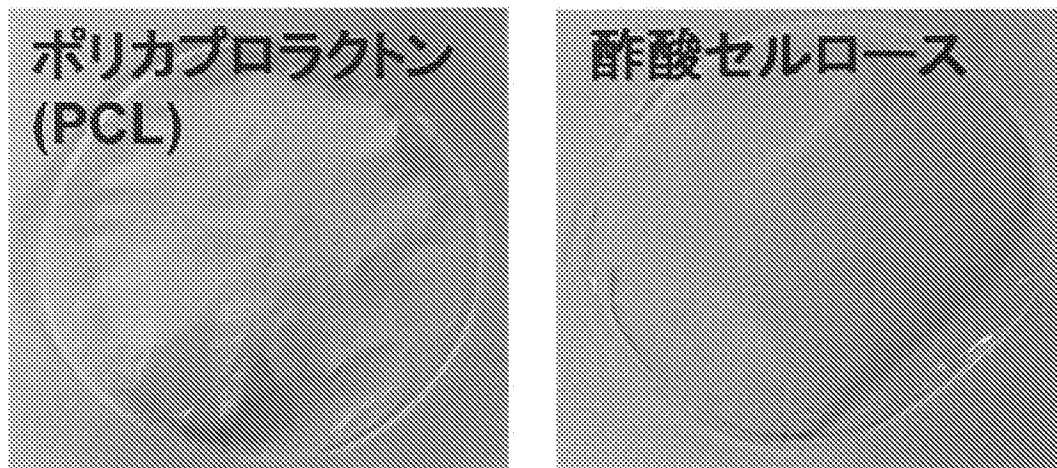
- [請求項6] MがVである、請求項2に記載のポリマー材料。
- [請求項7] 前記ポリオキソメタレートが $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ で表される、請求項6に記載のポリマー材料。
- [請求項8] 前記クラスター触媒が、 $Y_6[V_{10}O_{28}]$ の組成を有する、請求項7に記載のポリマー材料（Yは、対カチオンを表し、Yで表される各カチオンは同一であっても異なってもよい）。
- [請求項9] 前記クラスター触媒が式（2）で表される1種以上のヘテロポリオキソメタレートを含有する、請求項1に記載のポリマー材料。
- [請求項10] XがWである、請求項9に記載のポリマー材料。
- [請求項11] AがPであり、BがVである、請求項10に記載のポリマー材料。
- [請求項12] ヘテロポリオキソメタレートが、 $[PV_2W_{10}O_{40}]^{5-}$ で表される、請求項11に記載のポリマー材料
- [請求項13] 前記クラスター触媒が、 $Y_5[PV_2W_{10}O_{40}]$ の組成を有する、請求項7に記載のポリマー材料（Yは、対カチオンを表し、Yで表される各カチオンは同一であっても異なってもよい）。
- [請求項14] 海水に含まれるイオンにより、分解が更に促進される、請求項9～13のいずれか1項に記載のポリマー材料。
- [請求項15] 前記海水に含まれるイオンが、塩化物イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、炭酸水素イオン、臭化物イオン、ナトリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、カリウムイオンからなる群から選択される1種以上である、請求項14に記載のポリマー材料。
- [請求項16] 前記ポリマーが、天然高分子、合成樹脂、合成繊維又は合成ゴムから選択される1種以上である、請求項1～15のいずれか1項に記載のポリマー材料。
- [請求項17] 前記ポリマーが、熱可塑性樹脂および／又は熱硬化性樹脂である、請求項1～16のいずれか1項に記載のポリマー材料。
- [請求項18] 前記ポリマーが、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリブタジエン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩

化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエーテル、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、酢酸セルロース、セルロース、シリコン樹脂、ポリ乳酸、ポリカプロラクタム、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンテレフタレート、ポリエステル繊維、ナイロン、およびこれらのコポリマー；ポリイソプレン、ポリブタジエン、EPDM、シリコンゴム、および樹脂とゴムのコポリマー；及びこれらのブレンドからなる群から選択される、請求項1～17のいずれか1項に記載の光分解性ポリマー材料。

[請求項19] 請求項1～18のいずれか1項に記載のポリマー材料を成形してなる成形体。

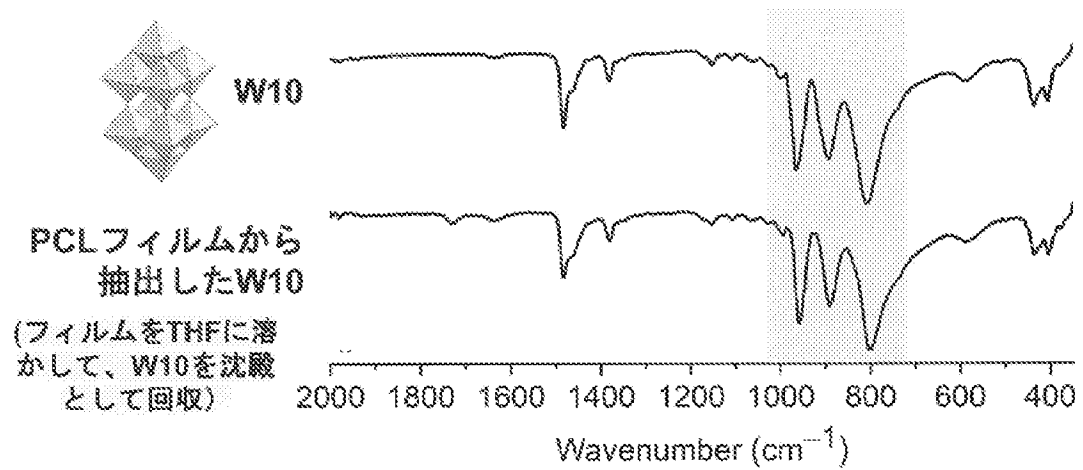
[請求項20] 前記成形体が、フィルム、成型品、タイヤ、繊維、包装材、容器、漁網、釣具、ゲル、又は複合材料である、請求項19に記載の成形体。

[図1]

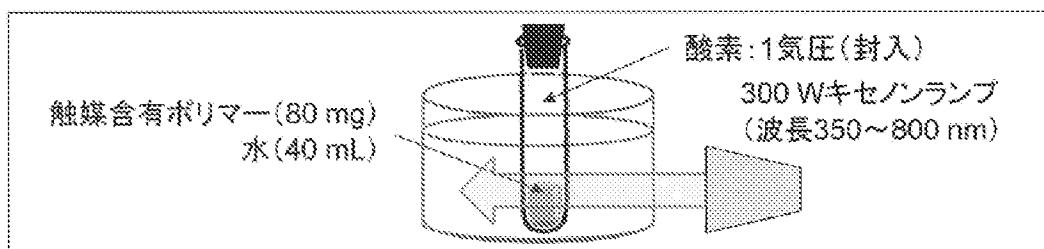


[図2]

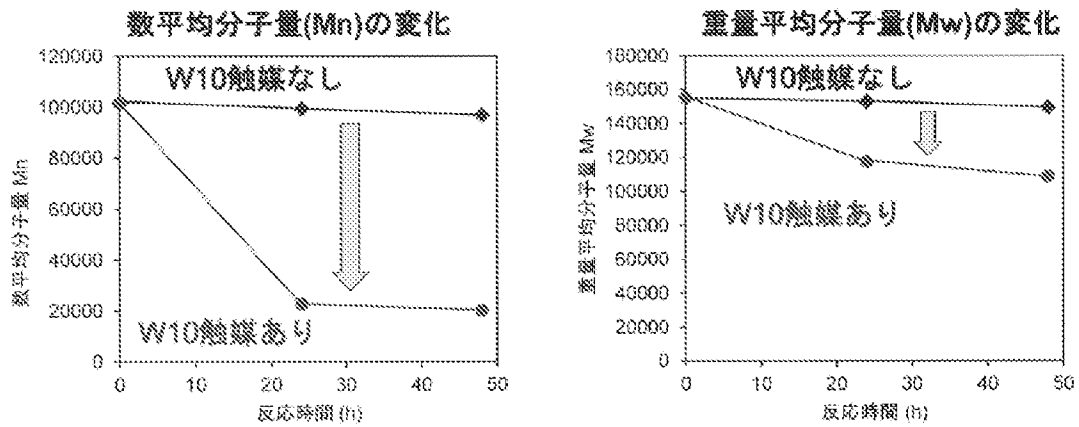
a



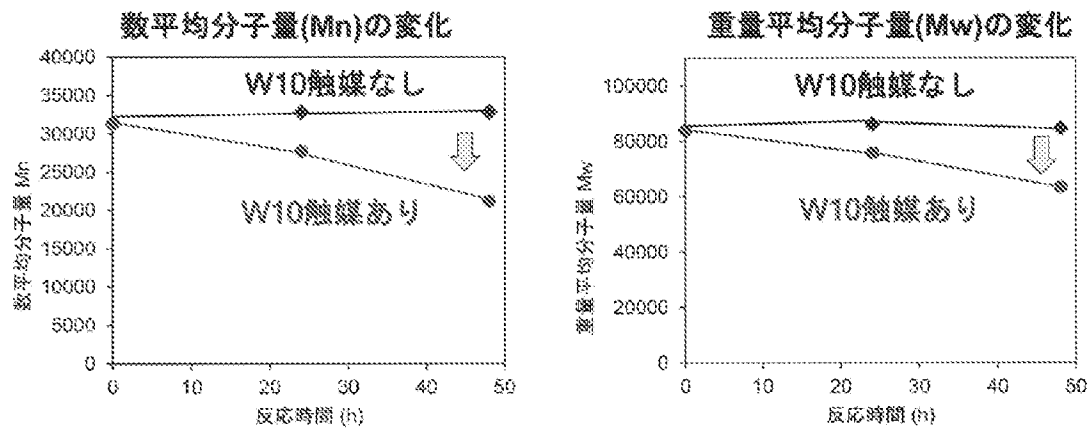
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/022286

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C08L 101/00*(2006.01)i; *C08K 3/012*(2018.01)i; *C08K 3/11*(2018.01)i; *C08K 3/22*(2006.01)i

FI: C08L101/00; C08K3/012; C08K3/11; C08K3/22

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)

C08L101/00; C08K3/012; C08K3/11; C08K3/22

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.
X	JP 2011-186043 A (DIC CORP.) 22 September 2011 (2011-09-22)	1-5, 14-20
A	claims, examples	6-13
X	AMINI, Mojtaba et al. Novel thin film nanocomposite membranes incorporated with polyoxovanadate nanocluster for high water flux and antibacterial properties. Applied Organometallic Chemistry. 14 January 2020, vol. 34, issue 4, https://doi.org/10.1002/aoc.5494	1-2, 6-8, 14-20
A	Experimental	3-5, 9-13
X	JP 2019-178187 A (POLYPLASTICS CO.) 17 October 2019 (2019-10-17)	1, 9-20
A	claims, examples	2-8
A	CN 107365429 A (JIANGSU ZHONGXIN CENTURY NEW MATERIAL CO., LTD.) 21 November 2017 (2017-11-21)	1-20
	claims, examples	

☐ 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

04 August 2022

Date of mailing of the international search report

16 August 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/JP2022/022286

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2011-186043	A	22 September 2011	(Family: none)	
JP	2019-178187	A	17 October 2019	CN	111770945 A
CN	107365429	A	21 November 2017	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 101/00(2006.01)i; C08K 3/012(2018.01)i; C08K 3/11(2018.01)i; C08K 3/22(2006.01)i FI: C08L101/00; C08K3/012; C08K3/11; C08K3/22										
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）） C08L101/00; C08K3/012; C08K3/11; C08K3/22										
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table>			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
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								
X	JP 2011-186043 A (D I C株式会社) 22.09.2011 (2011-09-22)	1-5, 14-20								
A	特許請求の範囲、実施例	6-13								
X	AMINI, Mojtaba et al., Novel thin film nanocomposite membranes incorporated with polyoxovanadate nanocluster for high water flux and antibacterial properties, Applied Organometallic Chemistry, 2020.01.14, Volume 34, Issue 4, https://doi.org/10.1002/aoc.5494	1-2, 6-8, 14-20								
A	EXPERIMENTAL	3-5, 9-13								
X	JP 2019-178187 A (ポリプラスチックス株式会社) 17.10.2019 (2019-10-17)	1, 9-20								
A	特許請求の範囲、実施例	2-8								
A	CN 107365429 A (JIANGSU ZHONGXIN CENTURY NEW MATERIAL CO., LTD.) 21.11.2017 (2017-11-21)	1-20								
	請求の範囲、実施例									
☐ 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、一般的な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 04.08.2022	国際調査報告の発送日 16.08.2022									
名称及びあて先 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	権限のある職員（特許庁審査官） 宮内 弘剛 4J 1972 電話番号 03-3581-1101 内線 3457									

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/JP2022/022286

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2011-186043	A	22.09.2011	(ファミリーなし)	
JP	2019-178187	A	17.10.2019	CN	111770945 A
CN	107365429	A	21.11.2017	(ファミリーなし)	