

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 12 月 22 日 (22.12.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/121189 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 2/38, 4/44, 12/22 (74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒1048453 東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/010485
- (22) 国際出願日: 2005 年 6 月 8 日 (08.06.2005)
- (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2004-170963 2004 年 6 月 9 日 (09.06.2004) JP
特願2004-290963 2004 年 10 月 4 日 (04.10.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本曹達株式会社 (NIPPON SODA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008165 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高橋 栄治 (TAKAHASHI, Eiji) [JP/JP]; 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸 1 2 - 5 4 日本曹達株式会社 高機能材料研究所内 Chiba (JP). 山口 勝司 (YAMAGUCHI, Shoji) [JP/JP]; 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸 1 2 - 5 4 日本曹達株式会社 高機能材料研究所内 Chiba (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ANIONIC POLYMER

(54) 発明の名称: アニオン重合体の製造方法

(57) Abstract: An anionically polymerizable monomer is added into a reaction system wherein there is present an anion species which does not have polymerization initiating ability but is able to react with a polymerization inhibitor and transform the polymerization inhibitor into a compound which does not inhibit polymerization, and then an anion species having polymerization initiating ability is added thereto. Consequently, it becomes possible to produce an anionic polymer having a high molecular weight and to precisely control the molecular weight even when a polymerization inhibitor is present in a reaction system or a polymerization inhibitor flows into the system from the outside.

(57) 要約: 重合開始能力がないが重合阻害物質と反応し重合を阻害しない化合物に変換し得るアニオン種が存在する反応系に、アニオン重合性単量体を添加し、次いで重合開始能力があるアニオン種を添加する。重合阻害物質が系中に存在している若しくは外部から重合阻害物質が流入した場合でも、高分子量のアニオン重合体の製造および精密な分子量制御が可能となる。



WO 2005/121189 A1

明 細 書

アニオン重合体の製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、アニオン重合法により重合体を製造する方法に関し、より詳細には、厳密な原料精製を行なうことなく高分子量の重合体を容易に製造でき、かつ得られる重合体の精密な分子量制御が可能となるアニオン重合体の製造方法に関する。

本願は、2004年6月9日に出願された特願2004-170963号及び2004年10月4日に出願された特願2004-290963号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

- [0002] アニオン重合系においては、水、アルコールなどの活性水素化合物や酸素などが、成長末端アニオンや開始剤を失活させる重合阻害物質となるため、これらの存在下におけるアニオン重合の制御は困難を伴うことが知られている。
- [0003] 一方、例えば数万以上の高分子量の重合体をアニオン重合法によって製造する場合、高分子量の重合体を得ようとすればするほど、重合溶液中の成長末端アニオンの濃度が低下するため、相対的に重合阻害物質の影響が大きくなり、成長末端アニオンが失活しやすくなる。そのため、所望の分子量を有する重合体を得ることが困難となったり、目的とする重合体の収率が減少したりする場合が多く問題となっていた。
- [0004] このような問題を解決すべく、用いる単量体や溶媒にベンジルマグネシウムブロマイドやブチルリチウムなどを添加して、該単量体や溶媒に微量含まれる活性水素含有重合阻害物質と反応させ、単量体や溶媒中から重合阻害物質を除去し、精製する方法が提案されている。
- [0005] この方法においては、重合阻害物質を完全に除去するためにはベンジルマグネシウムブロマイドやブチルリチウムなどを過剰量添加する必要がある。しかし、これらの試薬は重合禁止剤又は重合開始剤として機能する場合もあるため、重合前に単量体や溶媒から完全に除去しなければならない。そのため、精製操作等が煩雑となり、また、単量体を蒸留法等で精製する際に単量体が部分的に重合して、単量体の精

製回収率が低下する場合があります、工業的生産規模でアニオン重合を行う場合に実用面で問題があった。

[0006] またHsieh等は、室温においてsec-ブチルリチウム又はポリスチリルアニオンとジブチルマグネシウムとのアート錯体を重合開始剤とし、スチレンやジエン類のアニオン重合を、澤本らは、n-ブチルリチウム／ジブチルマグネシウム錯体を用いて重合温度が120℃でのスチレンバルク重合を報告している。しかしながら、ジブチルマグネシウムを使用したこれらの例でも、高分子量重合体の分子量を精密に制御するには至っていなかった(非特許文献1～4を参照)。

[0007] 非特許文献1:H. L. Hsieh et. al. , Macromolecules, 1986, 19, 299

非特許文献2:Seltz, L. , Little, G. F. , J. Organomet. Chem. , 1969, 18, 2
27

非特許文献3:A. Deffieux, et. al. , Macromol. Chem. Phys. , 1999, 200, 6
21

非特許文献4:7th SPSJ International Polymer conference, 27A13(199
9)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、上記した従来技術の実情に鑑みてなされたものであって、重合阻害物質が系中に存在している場合、あるいは外部から重合阻害物質が流入した場合であっても、高分子量の重合体を製造でき、かつ、得られるアニオン重合体の精密な分子量子制御が可能となるアニオン重合体の製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、重合開始能力があるアニオン種および重合開始能力がないが重合阻害物質と反応し得るアニオン種が存在する重合反応開始系に、アニオン重合性単量体を添加することにより、高分子量の重合体を製造でき、かつ、得られるアニオン重合体の精密な分子量子制御が可能となることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] かくして本発明によれば、下記(1)～(12)のアニオン重合体の製造方法が提供さ

れる。

(1) 重合開始能力がないが重合阻害物質と反応し重合を阻害しない化合物に変換し得るアニオン種が存在する反応系に、アニオン重合性単量体を添加し、次いで重合開始能力があるアニオン種を添加することを特徴とするアニオン重合体の製造方法。

(2) 重合開始能力がないが重合阻害物質と反応し重合を阻害しない化合物に変換し得るアニオン種が存在する反応系に、アニオン重合性単量体を添加し、次いで重合開始能力がないが重合阻害物質と反応し重合を阻害しない化合物に変換し得るアニオン種と当該重合開始能力がないアニオン種に対して過剰量の重合開始能力があるアニオン種を添加することを特徴とするアニオン重合体の製造方法。

(3) 重合開始能力がないが重合阻害物質と反応し重合を阻害しない化合物に変換し得るアニオン種が存在する反応系が、重合開始能力があるアニオン種が存在する反応系に、重合開始能力がないが重合阻害物質と反応し重合を阻害しない化合物に変換し得るアニオン種を添加した反応系であることを特徴とする(1)または(2)に記載のアニオン重合体の製造方法。

(4) 重合開始能力がないが重合阻害物質と反応し重合を阻害しない化合物に変換し得るアニオン種が存在する反応系が、重合開始能力がないが重合阻害物質と反応し重合を阻害しない化合物に変換し得るアニオン種が存在する反応系に、重合開始能力があるアニオン種を添加した反応系であることを特徴とする(1)または(2)に記載のアニオン重合体の製造方法。

(5) 反応系中における重合開始能力がないが重合阻害物質と反応し重合を阻害しない化合物に変換し得るアニオン種の量が、重合開始能力があるアニオン種1モルに対して0.5モル以上であることを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載のアニオン重合体の製造方法。

(6) 重合開始能力があるアニオン種を添加した後に、さらに、アニオン重合性単量体を添加することを特徴とする(1)～(5)のいずれかに記載のアニオン重合体の製造方法。

(7) 重合開始能力があるアニオン種を添加した後に、さらに、アニオン重合性単量体

と重合開始能力がないが重合阻害物質と反応し重合を阻害しない化合物に変換し得るアニオン種の混合液を添加することを特徴とする(1)～(5)のいずれかに記載のアニオン重合体の製造方法。

(8)重合溶媒中の重合阻害物質を、重合開始能力のあるアニオン種であらかじめ除いた後、重合開始能力がないが重合阻害物質と反応し重合を阻害しない化合物に変換し得るアニオン種が存在する反応系で反応を行うことを特徴とする(1)～(7)のいずれかに記載のアニオン重合体の製造方法。

(9)重合阻害物質が活性水素化合物であることを特徴とする(1)～(8)のいずれかに記載のアニオン重合体の製造方法。

(10)重合開始能力がないが、重合阻害物質と反応し重合を阻害しない化合物に変換し得るアニオン種が、トリフェニルメチルアニオン誘導体；エノレートアニオン；金属アルコキシドアニオン；マグネシウム、アルミニウム若しくは亜鉛を金属種とする有機金属の有機アニオン；又は、有機アルカリ金属と、マグネシウム、アルミニウムもしくは亜鉛を金属種とする有機金属とからなるアート錯体の有機アニオンであることを特徴とする(1)～(9)のいずれかに記載のアニオン重合体の製造方法。

(11)重合開始能力があるアニオン種が、有機アルカリ金属、有機アルカリ土類金属、1, 1-ジフェニルエチレンもしくはスチルベンから誘導される炭素アニオン；又は1, 1-ジフェニルエチレンもしくはスチルベンから誘導される炭素アニオンを一方の有機金属化合物とするアート錯体の有機アニオンであることを特徴とする(1)～(10)のいずれかに記載のアニオン重合体の製造方法。

(12)アニオン重合性単量体が、スチレン誘導体、ブタジエン誘導体及び(メタ)アクリル酸エステル誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする(1)～(11)のいずれかに記載のアニオン重合体の製造方法。

発明の効果

- [0011] 本発明の製造方法を用いることにより、重合阻害物質を微量含むアニオン重合性単量体や溶媒を用いる場合であっても、高分子量の重合体を分子量制御して製造することができる。すなわち、工業的生産規模でアニオン重合体を製造する場合であっても、用いるアニオン重合性単量体や溶媒に重合阻害物質が微量含まれていても

、目的とする分子量制御されたアニオン重合体を収率よく製造することができる。

- [0012] 本発明の製造方法により得られるアニオン重合体、特に高分子量ブロックアニオン共重合体はマイクロ構造が高次に制御されており、ナノパターン形成材料として有用である。

図面の簡単な説明

- [0013] [図1]実施例1で得られた共重合体AのGPC曲線図を示す。
[図2]実施例1で得られた共重合体BのGPC曲線図を示す。
[図3]実施例2で得られた共重合体CのGPC曲線図を示す。
[図4]実施例3で得られた共重合体DのGPC曲線図を示す。
[図5]実施例4で得られた共重合体FのGPC曲線図を示す。
[図6]実施例5で得られた共重合体HのGPC曲線図を示す。
[図7]実施例6で得られた共重合体IのGPC曲線図を示す。
[図8]実施例7で得られた重合体JのGPC曲線図を示す。
[図9]実施例8で得られた重合体KのGPC曲線図を示す。

発明を実施するための最良の形態

- [0014] 本発明に用いられる重合開始能力があるアニオン種は、アニオン重合性不飽和結合を重合させる能力のあるアニオン種であれば特に制限されない。
- [0015] 例えば、アニオン重合性はないが重合開始能力があるアニオン種と反応して重合開始能力のあるアニオン種に変換可能な化合物と、重合開始能力があるアニオン種とを反応させたアニオン種;あるいは、アニオン重合性はないが重合開始能力があるアニオン種と反応して重合開始能力のあるアニオン種に変換可能な化合物と過剰の重合開始能力があるアニオン種とを反応させたものに、重合開始能力がないが重合阻害物質と反応し重合を阻害しない化合物に変換し得るアニオン種を該重合開始能力があるアニオン種に対して当量以上で反応させたアニオン種等でもよい。
- [0016] 前記重合開始能力があるアニオン種としては、例えば、有機アルカリ金属、有機アルカリ土類金属、1, 1-ジフェニルエチレンもしくはスチルベンから誘導される炭素アニオン;又は1, 1-ジフェニルエチレンもしくはスチルベンから誘導される炭素アニオンを一方の有機金属化合物とするアート錯体の有機アニオンが挙げられる。

- [0017] 前記炭素アニオンの具体例としては、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、エチルナトリウム、リチウムビフェニル、リチウムナフタレン、ナトリウムナフタレン、カリウムナフタレン、 α -メチルスチレンナフタレンジアニオン、1, 1-ジフェニルヘキシルリチウム、1, 1-ジフェニル-3-メチルペンチルリチウム、1, 4-ジリチオ-2-ブテン、1, 6-ジリチオヘキサン、ポリスチリルリチウム、クミルカリウム、クミルセシウム、1, 1-ジフェニルエチレンもしくはスチルベン等から誘導される炭素アニオンが挙げられる。
- [0018] 前記重合開始能力があるアニオン種のアート錯体の具体例としては、1, 1-ジフェニルエチレン又はスチルベンから誘導される炭素アニオンを一方の有機金属化合物とするアート錯体、より具体的には、1, 1-ジフェニルエチレンと*n*-ブチルリチウムとの反応により生成する1, 1-ジフェニルヘキシルリチウムとジブチルマグネシウムとのアート錯体、または1, 1-ジフェニルヘキシルリチウムとジエチル亜鉛とのアート錯体等が挙げられる。
- [0019] アート錯体を形成する他方の有機金属化合物としては、前記重合開始能力があるアニオン種とアート錯体を形成できるものであれば特に限定されない。具体的には、マグネシウム、アルミニウム、又は亜鉛を金属種とする有機金属等を例示することができる。
- 以上例示した重合開始能力があるアニオン種は1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。
- [0020] 本発明に用いられる重合開始能力がないが重合阻害物質と反応し重合を阻害しない化合物に変換し得るアニオン種(以下、「重合開始能力がないアニオン種」ということがある)は、アニオン重合性不飽和結合を重合させる能力はないが、活性水素化合物に代表される重合阻害物質と反応して重合を阻害しない化合物に変換し得るアニオン種であれば、特に限定されない。
- [0021] 重合開始能力がないアニオン種としては、例えば、トリフェニルメチルアニオン誘導体;エノレートアニオン;金属アルコキシドアニオン;マグネシウム、アルミニウム若しくは亜鉛を金属種とする有機金属の有機アニオン;有機アルカリ金属と、マグネシウム、アルミニウム若しくは亜鉛を金属種とする有機金属とからなるアート錯体の有機アニ

オンが挙げられる。

- [0022] トリフェニルメチルアニオン誘導体は、例えば、トリフェニルメタン誘導体とアルキルリチウムとを反応させることで調製することができる。
- [0023] エノレートアニオンは、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基等の比較的立体障害の少ないエステル官能基を有する(メタ)アクリル酸エステルと、アルキルリチウムなどのアニオン種を反応させることにより調製することができる。
- [0024] また金属アルコキシドは、アルコール類とアルキルリチウムとを反応させることにより調製することができる。具体的には、メトキシエタノールと*n*-ブチルリチウムとの反応で生成するリチウムメトキシエトキシドを例示することができる。
- [0025] マグネシウム、アルミニウム又は亜鉛を金属種とする有機金属としては、例えば、炭素数1～20のアルキル基や、炭素数6～20のアリール基を金属原子上に置換基として有する、マグネシウム、アルミニウム又は亜鉛の化合物を例示することができる。
- [0026] 前記炭素数1～20のアルキル基や炭素数6～20のアリール基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、イソブチル基、アミル基、ヘキシル基、ベンジル基、フェニル基、ナフチル基等を例示することができる。
- [0027] マグネシウム、アルミニウム、又は亜鉛を金属種とする有機金属の具体例としては、ジ-*n*-ブチルマグネシウム、ジ-*t*-ブチルマグネシウム、ジ-*sec*-ブチルマグネシウム、*n*-ブチル-*sec*-ブチルマグネシウム、*n*-ブチル-エチルマグネシウム、ジ-*n*-アミルマグネシウム、ジベンジルマグネシウム、ジフェニルマグネシウム、ジエチル亜鉛、ジ-*n*-ブチル亜鉛、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-*n*-ヘキシルアルミニウム等が挙げられる。
- [0028] 前記重合開始能力がないアニオン種のアート錯体を形成する有機アルカリ金属としては、前述した重合開始能力があるアニオン種として例示した有機アルカリ金属と同様のものを例示することができる。
- [0029] また、アート錯体を形成するマグネシウム、アルミニウム、又は亜鉛を金属種とする有機金属としては、先に例示した化合物と同様のものを例示することができる。具体的には、*n*-ブチルリチウムとジブチルマグネシウムとのアート錯体、又は、*n*-ブチ

ルリチウムとジエチル亜鉛とのアート錯体が挙げられる。

以上例示した重合開始能力がないアニオン種は一種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0030] 本発明の製造方法は、重合開始能力がないアニオン種とアニオン重合性単量体が共存する反応系に、重合開始能力があるアニオン種を添加することを特徴とする。

[0031] 前記重合開始能力がないアニオン種は、反応系内に存在する重合阻害物質と速やかに反応して重合阻害しない化合物に変換することにより、相対的に低濃度の重合末端アニオンが失活することなく重合反応を安定的に行うことができ、それ自体は重合反応に関与しない。そのため、重合開始能力があるアニオン種のみによって分子量が決定されるので、得られる重合体の構造を高度に制御することができる。

[0032] 反応系中における、重合開始能力があるアニオン種と重合開始能力がないアニオン種の存在量の比は、任意に設定することができるが、より効果的に重合反応を行うためには、重合開始能力がないアニオン種が重合開始能力があるアニオン種に比して、モル比で等モル若しくは過剰であるのが好ましい。

[0033] 反応系内に存在する、あるいは存在し得る重合阻害物質の量にもよるが、重合開始能力がないアニオン種の存在量が、重合開始能力があるアニオン種の存在量よりかなり少ない場合には、重合開始能力がないアニオン種の重合阻害物質除去剤としての機能が十分に発揮されないおそれがある。

[0034] また、重合開始能力がないアニオン種と重合開始能力があるアニオン種との存在量の比率は、製造する高分子の分子量が大きくなるにつれて大きくした方がよく、分子量が2～3万以上の高分子を製造する場合には1以上とする(すなわち、重合開始能力がないアニオン種の存在量を重合開始能力があるアニオン種の存在量よりも多くする)のが好ましい。

[0035] 具体的には、使用するモノマーにより異なるが、重合開始能力がないアニオン種の存在量が、重合開始能力があるアニオン種1モルに対して、0.3モル以上、好ましくは0.5モル以上、より好ましくは0.5～50モル、より好ましくは0.5～20モル、特に好ましくは1～10モルである。

[0036] 重合開始能力がないアニオン種の存在量が、重合開始能力があるアニオン種1モ

ルに対して0.3モル未満の場合には、分子量が制御された高分子量の重合体を安定的に再現性よく製造できなくなるおそれがある。一方、50モルより多くなると、重合反応において、成長速度が低下するおそれがある。

- [0037] 本発明に用いられるアニオン重合性単量体は、アニオン重合性不飽和結合を有するものであれば特に限定されないが、具体的には、スチレン誘導体、ブタジエン誘導体、(メタ)アクリル酸エステル誘導体等を好ましく例示することができる。
- [0038] スチレン誘導体として具体的には、スチレン、 α -アルキルスチレン、核置換基を有するスチレン等を例示することができる。
- [0039] 核置換基としては、重合開始能力があるアニオン種、及び重合開始能力がないアニオン種に対して不活性な基であれば特に制限されない。具体的には、アルキル基、アルコキシアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、*t*-ブトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニルメチル基、テトラヒドロピラニル基等を例示することができる。
- [0040] α -アルキルスチレン、核置換基を有するスチレンの具体例としては、 α -メチルスチレン、 α -メチル-*p*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、*p*-イソプロピルスチレン、2,4,6-トリイソプロピルスチレン、*p*-*t*-ブトキシスチレン、*p*-*t*-ブトキシ- α -メチルスチレン、*m*-*t*-ブトキシスチレンなどが挙げられる。
- [0041] ブタジエン誘導体としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチルブタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンなどが挙げられる。
- [0042] (メタ)アクリル酸エステル誘導体は、エステルアルコール残基の炭素数が1~20のものが反応性の観点より好ましい。かかる(メタ)アクリル酸エステル誘導体としては、メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステル、*n*-ブチルエステル等を例示することができる。
- [0043] これらの単量体は1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

本発明の製造方法は、ブロック共重合体、ランダム共重合体などの共重合体の製

造においても適用が可能である。

[0044] アニオン重合性単量体の重合温度は、移動反応や停止反応などの副反応が起こらず、単量体が消費され重合が完結する温度範囲であれば特に制限されないが、 -100°C 以上かつ 20°C 以下の温度範囲で行なわれることが好ましい。

[0045] アニオン重合性単量体の重合反応は、適当な重合溶媒中で行うことができる。
用いる重合溶媒は、重合反応に関与せず、かつ重合体と相溶性のある極性溶媒であれば、特に制限されない。

[0046] 具体的には、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)、ジオキサン、トリオキサンなどのエーテル系化合物;テトラエチレンジアミン、ヘキサメチルホスホリックトリアミドなどの第3級アミン等を例示することができる。これらの溶媒は1種単独で、又は2種以上の混合溶媒として用いることができる。これらの中でも、極性の低いエーテル系化合物が好ましく、THFが特に好ましい。

[0047] また、極性の低い脂肪族、芳香族又は脂環式炭化水素化合物であっても、重合体と比較的相溶性があるものであれば、極性溶媒と組み合わせることにより使用することができる。例えば、エーテル系化合物と脂肪族炭化水素化合物との混合溶媒、エーテル系化合物と脂環式炭化水素化合物との混合溶媒、又はエーテル系化合物と芳香族炭化水素化合物との混合溶媒を例示することができる。具体的には、ヘキサンとTHFの組み合わせ、シクロヘキサンとTHFの組み合わせ、またはトルエンとTHFとの組み合わせを例示できる。

[0048] 溶媒の使用量は、特に制限されないが、アニオン重合性単量体の重合溶媒に対する濃度が、通常1～40重量%の範囲となる量、好ましくは2～5重量%の範囲となる量である。

[0049] 本発明においては、必要に応じて添加剤を、重合開始時又は重合中に添加することができる。

用いる添加剤としては、ナトリウムやカリウム等の、硫酸塩、硝酸塩、ホウ酸塩などのアルカリ金属鉍酸塩;バリウム、マグネシウム等の、硫酸塩、硝酸塩、ホウ酸塩などのアルカリ土類金属鉍酸塩;ナトリウムやカリウム等のアルカリ金属のハロゲン化物;バリウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属のハロゲン化物等を例示することができる。

- [0050] より具体的には、リチウムやバリウムの塩化物、臭化物、ヨウ化物や、ホウ酸リチウム、硝酸マグネシウム、塩化ナトリウム、塩化カリウムなどが挙げられる。これらの中でも、リチウムのハロゲン化物、例えば塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム又はフッ化リチウム、特に塩化リチウムを使用するのが好ましい。
- [0051] また、得られる重合体の分子量を更に正確に規定するため、一定の単量体を重合した後、その分子量をゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) を測定することで、重合反応の進行状態を把握し、更に所望する重合体の分子量に必要とされる単量体を加え分子量を調整する多段重合を用いることにより、さらに精密に分子量を規定することができる。多段階重合またはブロック重合体を製造するときには、加える単量体に、重合開始能力がないアニオン種を加えておくことが好ましい。
- [0052] 本発明においては、重合反応の前処理として、重合溶媒中の重合阻害物質を重合開始能力のあるアニオン種であらかじめ除くことができる。
- [0053] 重合開始能力のあるアニオン種としては、先に例示した化合物と同様のものを例示することができる。これらの中でも特に有機アルカリ金属が好ましく、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム等のアルキルリチウムがより好ましい。
- [0054] 重合溶媒中の重合阻害物質を重合開始能力のあるアニオン種であらかじめ除く方法としては特に制限されないが、以下の方法を具体的に例示することができる。
- (1) 重合溶媒に、 -10°C 以上、重合溶媒の沸点以下の温度で、重合阻害物質よりも過剰量の有機アルカリ金属を添加し、該有機アルカリ金属の重合活性が消失した後、重合溶媒の温度を重合温度に設定する方法。
- (2) 重合溶媒に、重合阻害物質よりも過剰量の有機アルカリ金属を添加し、 -10°C 以上、重合溶媒の沸点以下の温度で攪拌し、その後重合溶媒の温度を重合温度に設定し、有機金属で残存する有機アルカリ金属を不活性化する方法。ここで有機金属としては、先に例示したマグネシウム、アルミニウム、又は亜鉛を金属種とする有機金属と同様のものを例示することができる。攪拌時間は5分以上が好ましい。
- これらの方法は、エーテル系化合物と芳香族炭化水素化合物からなる重合溶媒において、重合開始能力のあるアニオン種の重合開始能力の有無を、着色により容易に視認でき、特に好ましく用いることができる。

[0055] 本発明の製造方法により、アニオン重合を阻害する物質、例えば水などの活性水素含有化合物を重合系中で除去することが可能となる。

従って、(a) 蒸留などの精製が困難な化合物を単量体として用いてもアニオン重合を行なうことが可能となり、また (b) 重合開始能力があるアニオン種の失活が抑制されるため重合体の分子量を規定することが容易になる。さらに (c) 通常アニオン重合が困難とされる数十万以上の高分子量体の製造においても、生長末端アニオンの失活が抑制されるため、効率よくアニオン重合を行うことができる。

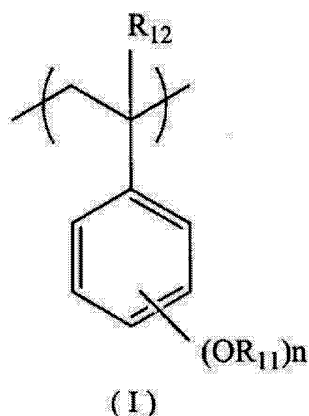
[0056] また、マグネシウム、アルミニウム、亜鉛を金属種とする有機金属を用いた場合には、(d) 有機金属が成長末端アニオンに配位することにより安定化し、さらに制御良くアニオン重合が可能となり、また (e) 1, 1-ジフェニルエチレン若しくはスチルベンから誘導されるアニオン種とジブチルマグネシウムなどの有機金属とのアート錯体を重合開始能力があるアニオン種として用いた場合、このアニオン種の量を規定することが容易となるため、さらに分子量が精密に制御された重合体を得ることができる。

[0057] 本発明の製造方法から得られる重合体のうち、異なる単量体の組合せから製造される多元ブロック共重合体は、精密なマイクロ相分離を必要とする自己組織化ナノパターンニング材料用の重合体として好適に使用される。

[0058] 特に、スチレン、ビニールナフタレンやブタジエンのような非極性単量体と、p-tert-ブトキシスチレン、tert-ブチルメタクリレート及び2-ヒドロキシエチルメタクリレートのアセタール保護モノマーなどの極性単量体を保護した単量体や、グリシジルメタクリレートなどの官能基を有する単量体との多元ブロック共重合体が好適である。保護基のある重合体は保護基を外すことにより誘導体に導くことができる。

[0059] 本発明の製造方法から得られる重合体としては、例えば、
(1) 式(I)で表される繰返し単位を有し、重量平均分子量が10万以上、好ましくは20万以上、さらに好ましくは30万以上で、あることを特徴とする重合体、
(2) 式(I)で表される繰返し単位を有し、重量平均分子量が5万以上であり且つ分子量分散度(重量平均分子量/数平均分子量)が1.01~2.50であることを特徴とする重合体等が挙げられる。
重量平均分子量の上限が1000万の重合体の合成も可能である。

[0060] [化1]



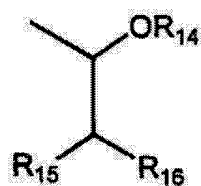
(式中、 R_{11} は、水素原子又は1価の有機基を表し、 R_{12} は水素原子又はC1～4アルキル基を表し、 n は1～3の整数を表す。)

[0061] R_{11} の1価の有機基は、好ましくは保護基であり、特に酸分解脱離基及び酸分解脱離基が酸により分解した分解残基が好ましくて有用である。

[0062] R_{11} の保護基にはメチル基等のC1～6アルキル基も含まれ、酸分解脱離基としては、具体的には、メキシメチル基、2-エトキシエチル基のようなC1～4アルキコキシ-C1～4アルキル基、2-メキシエトキシメチル基のようなC1～4アルキコキシ-C1～4アルキル基、 t -ブチル基のようなトリ-C1～4アルキルメチル基、ビス(2-クロロエトキシ)メチル基、テトラヒドロピラニル基、4-メキシテトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリフェニルメチル基、トリメチルシリル基、2-(トリメチルシリル)エトキシメチル基、 t -ブチルジメチルシリル基、トリメチルシリルメチル基；

また、下式

[0063] [化2]



(式中、 R_{14} はC1～C20の無置換又はアルコキシ置換のアルキル基、C5～C10のシ

クロアルキル基、又はC6～C20の無置換又はアルコキシ置換のアリール基を表し、 R_{15} は、水素又はC1～C3のアルキル基を表し、 R_{16} は水素、C1～C6のアルキル基、又はC1～C6のアルコキシ基を表す。)で表される基を例示することができ、このような置換基として具体的には、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-メキシプロピル基、1-メチルー1-メトキシエチル基、1-(イソプロポキシ)エチル基等を例示することができる。

[0064] R_{12} のC1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基等を例示することができる。

[0065] 以下実施例を用いて本発明を詳細に説明するが、本発明の範囲は実施例に限定されるものではない。

実施例において、GPCはウォーターズ社製GPCシステムを用いて測定した。カラムは、KF-805LとKF-804L2本を組み合わせたものを用いた。THFを溶媒として用い、流量1.0ml/min、40℃で測定した。分子量は標準ポリスチレンを用いたキャリブレーションカーブより決定した。

実施例 1

[0066] THF570g中に、窒素雰囲気下、-40℃でジブチルマグネシウム溶液(DBuMg) 2.56g(3.67mmol)を加えた後、スチレン29.8g(286.1mmol)を加え10分間攪拌した。この溶液中にn-BuLi溶液1.15g(2.76mmol)を加え-40℃で30分間攪拌した。次いでこの反応溶液に、p-tertブトキシスチレン(PTBST)11.2g(63.7mmol)を添加し、さらに-40℃で1時間半攪拌した。得られた反応混合物にメタノールを添加して反応を停止させた後、メタノール溶媒で再沈殿操作を行ない、ろ取り、得られたろ過物を風乾することにより、スチレン-PTBST共重合体Aを得た(収率99%)。共重合体Aの $M_w=219500$ 、 $M_w/M_n=1.15$ であった。

この共重合体AのGPC曲線を図1に示す。図中、横軸は保持時間(分)を表す。(以下同じ)。

[0067] 得られた共重合体Aをエタノール/トルエン(体積比7:3)溶媒に溶解し、硫酸を用いて65℃、90分反応させた。この反応溶液をアルカリ溶液で洗浄した後、メタノール/水(体積比1:1)溶媒で再沈殿操作を行ない、ろ取り、得られたろ過物を風乾する

ことにより、スチレン-p-ヒドロキシスチレン(PHS)共重合体Bを得た(収率87%)。共重合体Bの $M_w=216300$ 、 $M_w/M_n=1.15$ であった。

この共重合体BのGPC曲線を図2に示す。

実施例 2

- [0068] THF570g中に、窒素雰囲気下、 -40°C でジブチルマグネシウム溶液(DBuMg) 2.46g(3.46mmol)を加えた後、スチレン32.7g(314.0mmol)を加え15分間攪拌した。この溶液中にn-BuLi溶液1.01g(2.42mmol)を加え -40°C で30分間攪拌した。次いでこの反応溶液に、DBuMg0.40g(0.56mmol)とp-t-ブトキシスチレン(PTBST)12.7g(72.1mmol)の混合液を添加し、さらに -40°C で1時間半攪拌した。得られた反応混合物にメタノールを添加して反応を停止させた後、メタノール溶媒で再沈殿操作を行ない、ろ取し、得られたろ過物を風乾することにより、スチレン-PTBST共重合体Cを得た(収率99%)。共重合体Cの $M_w=335550$ 、 $M_w/M_n=1.17$ であった。

この共重合体CのGPC曲線を図3に示す。

実施例 3

- [0069] THF570g中に、窒素雰囲気下、 -40°C でジブチルマグネシウム溶液(DBuMg) 3.80g(5.35mmol)を加えた後、スチレン30.8g(297.6mmol)を加え10分間攪拌した。この溶液中にn-BuLi溶液1.02g(2.45mmol)を加え -40°C で30分間攪拌した。次いでこの反応溶液に、4-(2-エトキシ-エトキシスチレン)(PEES)6.43g(33.4mmol)を添加し、さらに -40°C で3時間攪拌した。得られた反応混合物にメタノールを添加して反応を停止させた後、メタノール溶媒で再沈殿操作を行ない、ろ取し、得られたろ過物を風乾することにより、St-PEES共重合体Dを得た(収率99%)。共重合体Dの $M_w=282000$ 、 $M_w/M_n=1.19$ であった。

この共重合体DのGPC曲線を図4に示す。

- [0070] 得られた共重合体DをTHF溶媒に溶解し、塩酸を用いて室温で、90分反応させた。この反応溶液をアルカリ溶液で洗浄した後、メタノール/水(体積比1:1)溶媒で再沈殿操作を行ない、ろ取し、得られたろ過物を風乾することにより、スチレン-PHS共重合体Eを得た(収率98%)。共重合体Eの $M_w=233300$ 、 $M_w/M_n=1.18$

であった。

実施例 4

- [0071] THF570g中に、窒素雰囲気下、 -40°C でジブチルマグネシウム溶液(DBuMg) 4.06g(5.71mmol)を加えた後、p-t-ブトキシスチレン(PTBST)33.1g(188.0mmol)を加え10分間攪拌した。この溶液中にn-BuLi溶液1.59g(3.81mmol)を加え -40°C で60分間攪拌した。次いでこの反応溶液に、4-(2-エトキシ-エトキシスチレン)(PEES)9.34g(48.6mmol)を添加し、さらに -40°C で1時間半攪拌した。得られた反応混合物にメタノールを添加して反応を停止させた後、メタノール溶媒で再沈殿操作を行ない、ろ取し、得られたろ過物を風乾することにより、PTBST-PEES共重合体Fを得た(収率98%)。共重合体Fの $M_w=217900$ 、 $M_w/M_n=1.32$ であった。

この共重合体FのGPC曲線を図5に示す。

- [0072] 得られた共重合体FをTHF溶媒に溶解し、塩酸を用いて室温で、150分反応させた。この反応溶液をアルカリ溶液で洗浄した後、メタノール/水(体積比1:1)溶媒で再沈殿操作を行ない、ろ取し、得られたろ過物を風乾することにより、PTBST-PHS共重合体Gを得た(収率79%)。共重合体Gの $M_w=213000$ 、 $M_w/M_n=1.27$ であった。

実施例 5

- [0073] THF570g中に、窒素雰囲気下、 -40°C でn-BuLi溶液1.43g(3.43mmol)ジエチル亜鉛溶液(DEtZn)2.29g(3.15mmol)を加えた後、スチレン33.6g(322.6mmol)を加え10分間攪拌した。この溶液中にn-BuLi溶液0.51g(1.22mmol)を加え -40°C で30分間攪拌した。次いでこの反応溶液に、1,1-ジフェニルエチレン0.45g(2.5mmol)、塩化リチウム0.31g(7.29mmol)、メタクリル酸メチル(MMA)7.71g(78.4mmol)を添加し、さらに -40°C で1時間半攪拌した。得られた反応混合物にメタノールを添加して反応を停止させた後、メタノール溶媒で再沈殿操作を行ない、ろ取し、得られたろ過物を風乾することにより、スチレン-MMA共重合体Hを得た(収率99%)。共重合体Hの $M_w=39600$ 、 $M_w/M_n=1.04$ であった。

この共重合体HのGPC曲線を図6に示す。

実施例 6

- [0074] THF52.9g中に、窒素雰囲気下、 -40°C で $n\text{-BuLi}$ 溶液10.8g(26.0mmol)、PEES6.1g(31.7mmol)を加え、 -40°C で30分間攪拌し重合開始種を調製した。これとは別にTHF583g中に、窒素雰囲気下、 -40°C でジブチルマグネシウム3.41g(4.8mmol)を加え10分間攪拌した後、4-(2-エトキシ-エトキシスチレン)(PEES)27.8g(27.5mmol)を添加した。この溶液中に先に調製した重合開始種3.17g(1.17mmol)を添加し、 -40°C で30分間攪拌した。次いでこの反応溶液に、スチレン16.7g(322.6mmol)を添加し、さらに -40°C で30分間攪拌した。得られた反応混合物にメタノールを添加して反応を停止させた後、メタノール溶媒で再沈殿操作を行ない、ろ取し、得られたろ過物を風乾することにより、PEES-スチレン共重合体Iを得た(収率98%)。共重合体Iの $M_w=51400$ 、 $M_w/M_n=1.07$ であった。

この共重合体IのGPC曲線を図7に示す。

実施例 7

- [0075] THF631.8g中に、窒素雰囲気下、室温で $n\text{-BuLi}$ 溶液3.84g(9.21mmol)を加え30分間攪拌した。 -40°C に冷却後、ジブチルマグネシウム3.59g(5.05mmol)、スチレン16.6g(159.1mmol)を添加した。この溶液中に $n\text{-BuLi}$ 溶液2.17g(5.21mmol)を添加し、 -40°C で30分間攪拌した。得られた反応混合物にメタノールを添加して反応を停止させた後、メタノール溶媒で再沈殿操作を行ない、ろ取し、得られたろ過物を風乾することにより、スチレン重合体Jを得た(収率98%)。重合体Jの $M_w=348600$ 、 $M_w/M_n=1.23$ であった。

この重合体JのGPC曲線を図8に示す。

実施例 8

- [0076] THF611.9g中に、窒素雰囲気下、室温で $n\text{-BuLi}$ 溶液3.56g(8.54mmol)を加えアニオン色が完全に消失するまで攪拌した。 -40°C に冷却後、ジエチル亜鉛溶液(DEtZn)2.37g(3.15mmol)、スチレン15.5g(148.5mmol)を添加した。この溶液中に $n\text{-BuLi}$ 溶液1.58g(3.79mmol)を加え -40°C で30分間攪拌した。

得られた反応混合物にメタノールを添加して反応を停止させた後、メタノール溶媒で再沈殿操作を行ない、ろ取し、得られたろ過物を風乾することにより、スチレン重合体Kを得た(収率98%)。重合体Kの $M_w=76900$ 、 $M_w/M_n=1.04$ であった。

この重合体KのGPC曲線を図9に示す。

実施例 9

- [0077] THF523.3g、トルエン62.1g混合溶媒中に、窒素雰囲気下、室温で $n\text{-BuLi}$ 溶液2.52g(8.04mmol)を加え60分間攪拌した。 -40°C に冷却後、ジエチル亜鉛溶液(DEtZn)を、溶媒の着色が消えるまで添加し、 $n\text{-BuLi}$ の重合開始能力を不活性化させた。添加総量3.61g(4.97mmol)。この溶液中にスチレン15.5g(148.5mmol)を添加した後、 $n\text{-BuLi}$ 溶液2.18g(5.22mmol)を加え -40°C で30分間攪拌した。得られた反応混合物にメタノールを添加して反応を停止させた後、メタノール溶媒で再沈殿操作を行ない、ろ取し、得られたろ過物を風乾することにより、スチレン重合体Lを得た(収率95%)。重合体Lの $M_w=32200$ 、 $M_w/M_n=1.12$ であった。

産業上の利用可能性

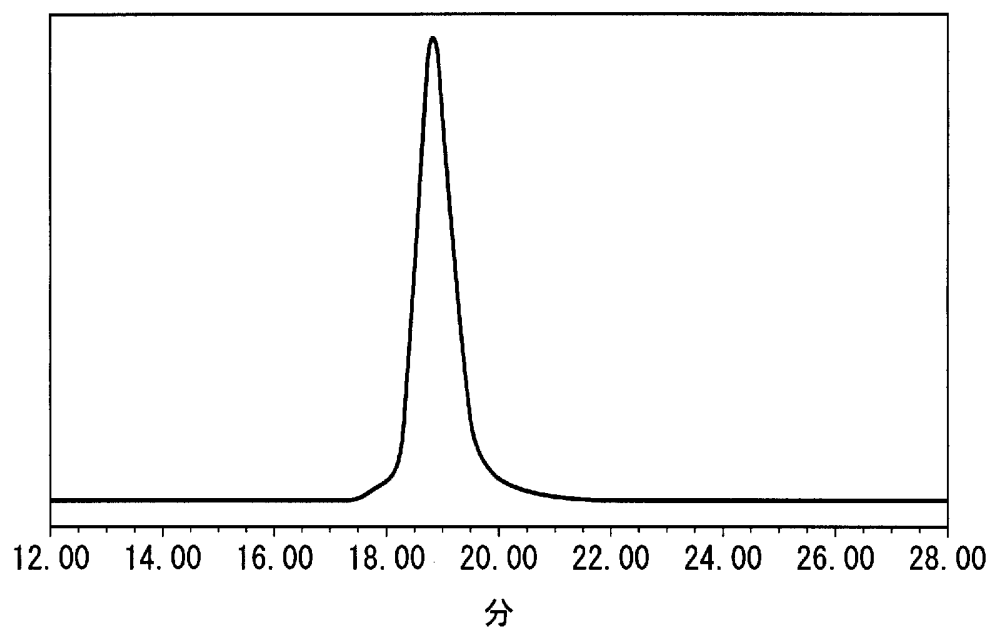
- [0078] 本発明のアニオン重合体の製造方法を用いることにより、重合阻害物質を微量含むアニオン重合性単量体や溶媒を用いる場合であっても、高分子量の重合体を分子量制御して製造することができる。すなわち、工業的生産規模でアニオン重合体を製造する場合であっても、用いるアニオン重合性単量体や溶媒に重合阻害物質が微量含まれていても、目的とする分子量制御されたアニオン重合体を収率よく製造することができる。
- [0079] また、本発明の製造方法により得られるアニオン重合体、特に高分子量ブロックアニオン共重合体はマイクロ構造が高次に制御されており、ナノパターン形成材料として有用である。

請求の範囲

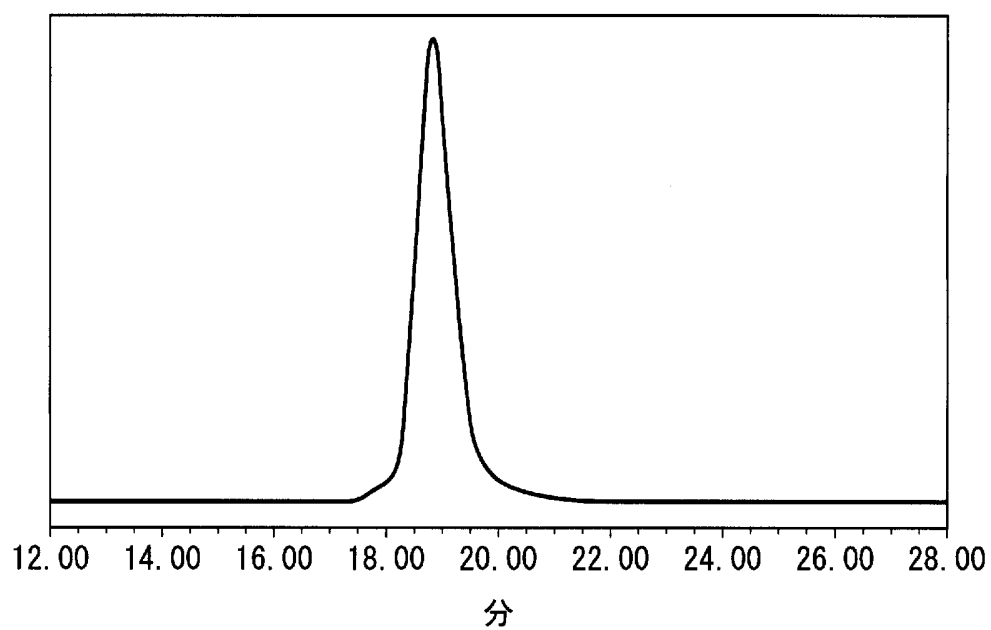
- [1] 重合開始能力がないが重合阻害物質と反応し重合を阻害しない化合物に変換し得るアニオン種が存在する反応系に、アニオン重合性単量体を添加し、次いで重合開始能力があるアニオン種を添加することを特徴とするアニオン重合体の製造方法。
- [2] 重合開始能力がないが重合阻害物質と反応し重合を阻害しない化合物に変換し得るアニオン種が存在する反応系に、アニオン重合性単量体を添加し、次いで重合開始能力がないが重合阻害物質と反応し重合を阻害しない化合物に変換し得るアニオン種と過剰量の重合開始能力があるアニオン種を添加することを特徴とするアニオン重合体の製造方法。
- [3] 重合開始能力がないが重合阻害物質と反応し重合を阻害しない化合物に変換し得るアニオン種が存在する反応系が、重合開始能力があるアニオン種が存在する反応系に、重合開始能力がないが重合阻害物質と反応し重合を阻害しない化合物に変換し得るアニオン種を添加した反応系であることを特徴とする請求項1または2に記載のアニオン重合体の製造方法。
- [4] 重合開始能力がないが重合阻害物質と反応し重合を阻害しない化合物に変換し得るアニオン種が存在する反応系が、重合開始能力がないが重合阻害物質と反応し重合を阻害しない化合物に変換し得るアニオン種が存在する反応系に、重合開始能力があるアニオン種を添加した反応系であることを特徴とする請求項1または2に記載のアニオン重合体の製造方法。
- [5] 反応系中における重合開始能力がないが重合阻害物質と反応し重合を阻害しない化合物に変換し得るアニオン種の量が、重合開始能力があるアニオン種1モルに対して0.5モル以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のアニオン重合体の製造方法。
- [6] 重合開始能力があるアニオン種を添加した後に、さらに、アニオン重合性単量体を添加することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のアニオン重合体の製造方法。
- [7] 重合開始能力があるアニオン種を添加した後に、さらに、アニオン重合性単量体と重合開始能力がないが重合阻害物質と反応し重合を阻害しない化合物に変換し得る

- アニオン種の混合液を添加することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のアニオン重合体の製造方法。
- [8] 重合溶媒中の重合阻害物質を、重合開始能力のあるアニオン種であらかじめ除いた後、重合開始能力がないが重合阻害物質と反応し重合を阻害しない化合物に変換し得るアニオン種が存在する反応系で反応を行うことを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載のアニオン重合体の製造方法。
- [9] 重合阻害物質が活性水素化合物であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載のアニオン重合体の製造方法。
- [10] 重合開始能力がないが、重合阻害物質と反応し重合を阻害しない化合物に変換し得るアニオン種が、トリフェニルメチルアニオン誘導体；エノレートアニオン；金属アルコキシドアニオン；マグネシウム、アルミニウム若しくは亜鉛を金属種とする有機金属の有機アニオン；又は、有機アルカリ金属と、マグネシウム、アルミニウムもしくは亜鉛を金属種とする有機金属とからなるアート錯体の有機アニオンであることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載のアニオン重合体の製造方法。
- [11] 重合開始能力があるアニオン種が、有機アルカリ金属、有機アルカリ土類金属、1, 1-ジフェニルエチレンもしくはスチルベンから誘導される炭素アニオン；又は1, 1-ジフェニルエチレンもしくはスチルベンから誘導される炭素アニオンを一方の有機金属化合物とするアート錯体の有機アニオンであることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載のアニオン重合体の製造方法。
- [12] アニオン重合性単量体が、スチレン誘導体、ブタジエン誘導体及び(メタ)アクリル酸エステル誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載のアニオン重合体の製造方法。

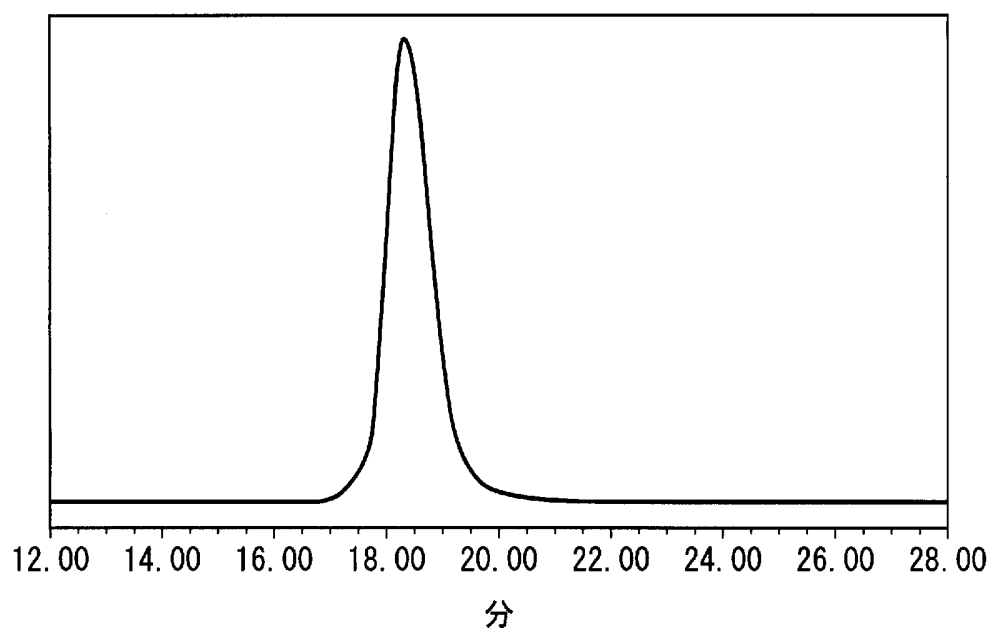
[図1]



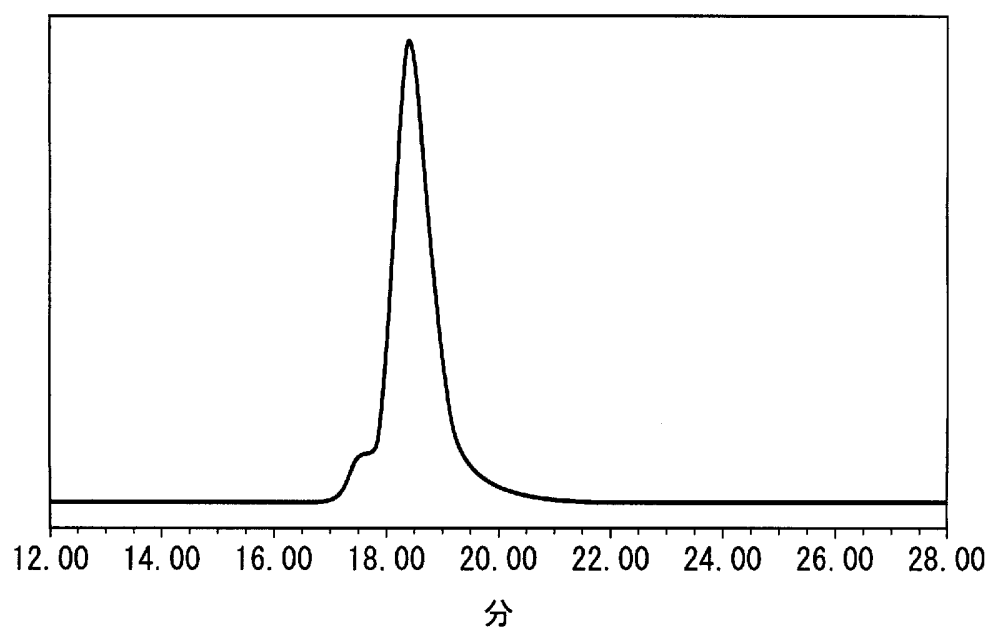
[図2]



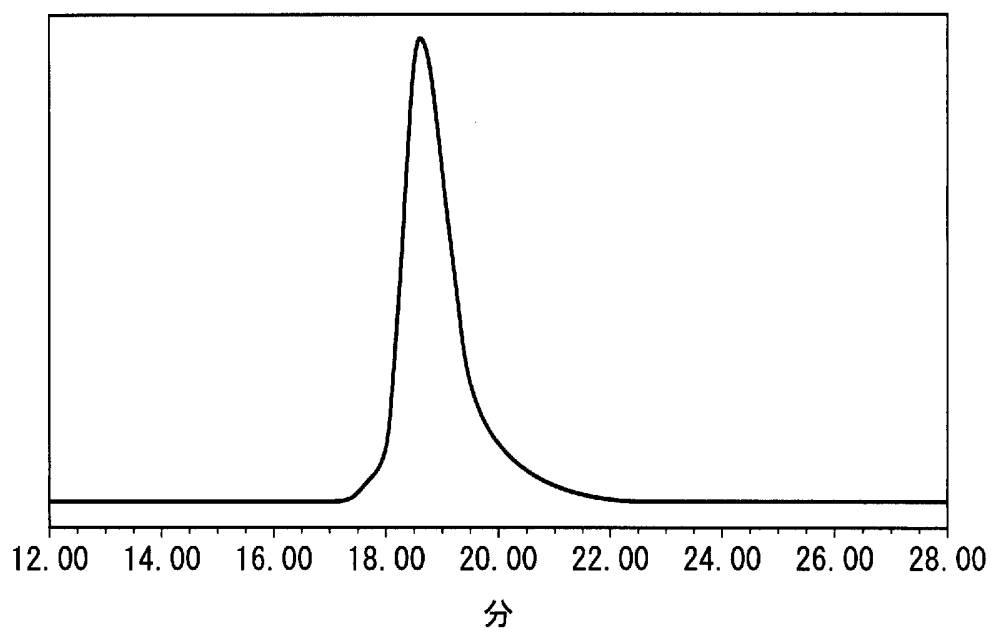
[図3]



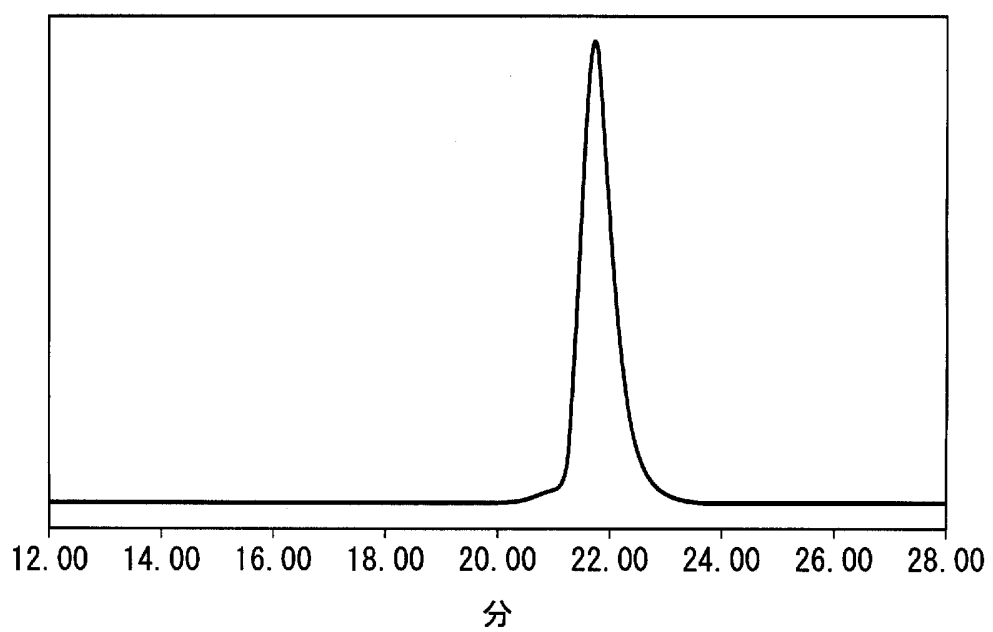
[図4]



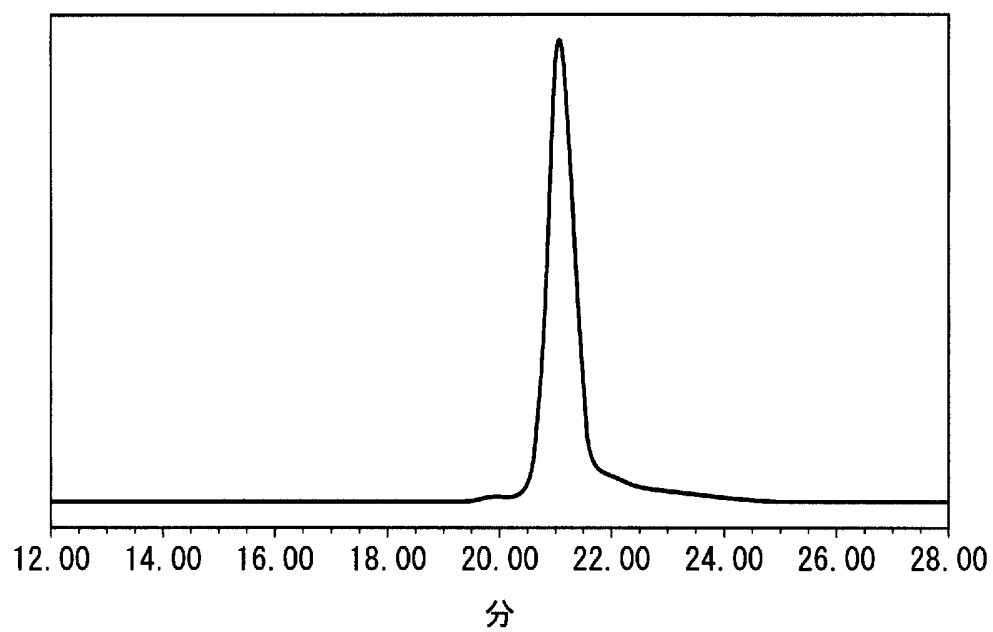
[図5]



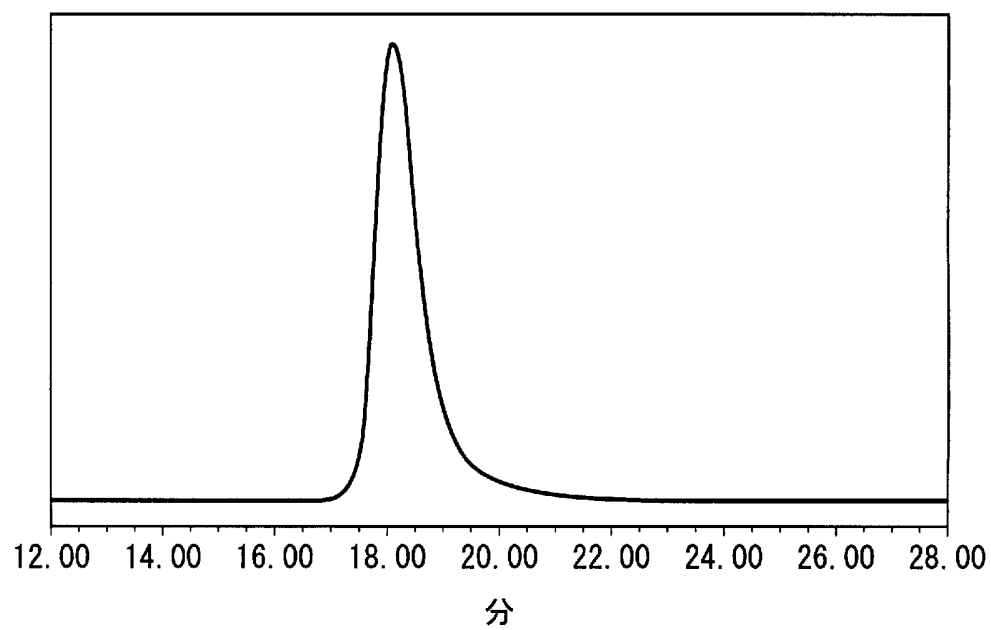
[図6]



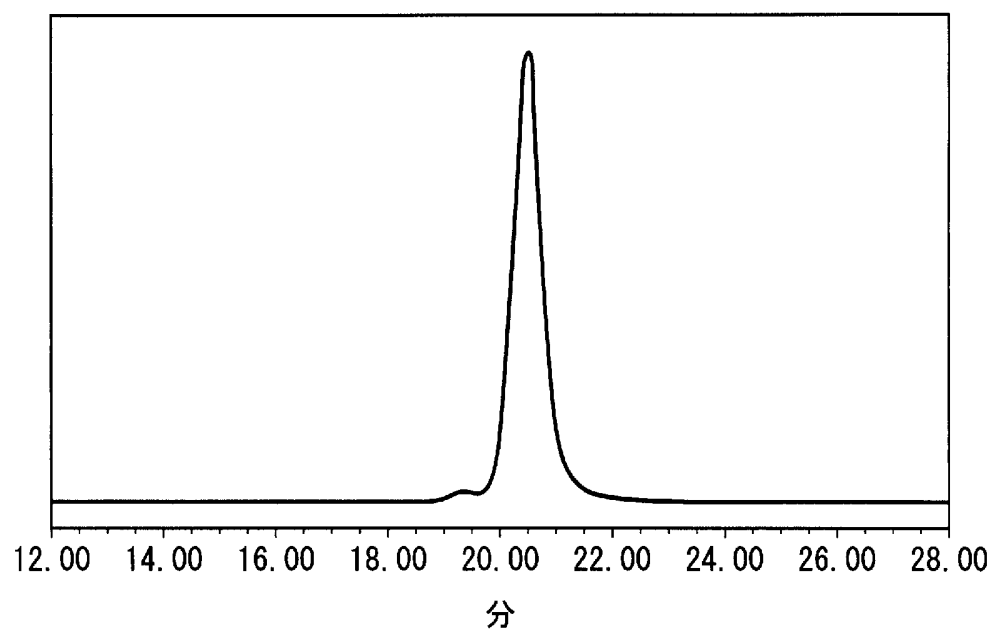
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/010485

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08F2/38, 4/44, 12/22

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)

Int.Cl.⁷ C08F2/38, 4/44, 12/22

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	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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

WPIL (QWEB)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-523417 A (BASF AG.), 05 August, 2003 (05.08.03), Claims & WO 01/36494 A & EP 1242469 B & US 6686423 B1	1-12
A	JP 11-80220 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 26 March, 1999 (26.03.99), Claims (Family: none)	1-12



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

22 August, 2005 (22.08.05)

Date of mailing of the international search report

13 September, 2005 (13.09.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/010485

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97/33923 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 18 September, 1997 (18.09.97), Claims & JP 3145716 B & US 6429273 B1	1-12
A	JP 2002-145920 A (Nippon Soda Co., Ltd.), 22 May, 2002 (22.05.02), Claims (Family: none)	1-12
A	JP 2002-206003 A (Nippon Soda Co., Ltd.), 26 July, 2002 (26.07.02), Claims (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08F2/38, 4/44, 12/22

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))

Int.Cl.⁷ C08F2/38, 4/44, 12/22

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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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)

WPIL (QWEB)

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 請求の範囲の番号
A	JP 2003-523417 A(ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト)2003.08.05 特許請求の範囲&WO 01/36494 A&EP 1242469 B&US 6686423 B1	1-12
A	JP 11-80220 A(旭化成工業株式会社)1999.03.26 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-12

☒ 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

22.08.2005

国際調査報告の発送日

13.9.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

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)

4 J

9543

▲吉▼澤 英一

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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 請求の範囲の番号
A	WO 97/33923 A(旭化成工業株式会社)1997. 09. 18 特許請求の範囲&JP 3145716 B&US 6429273 B1	1-12
A	JP 2002-145920 A(日本曹達株式会社)2002. 05. 22 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-12
A	JP 2002-206003 A(日本曹達株式会社)2002. 07. 26 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-12