

(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
2016 年 7 月 28 日(28.07.2016)

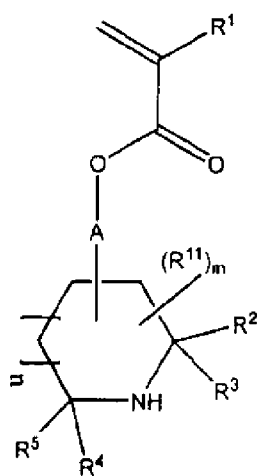


(10) 国際公開番号
WO 2016/117323 A1

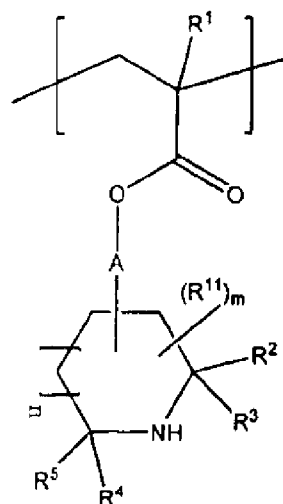
- (51) 国際特許分類:
C08F 20/34 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/000227
- (22) 国際出願日: 2016 年 1 月 18 日(18.01.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-008833 2015 年 1 月 20 日(20.01.2015) JP
- (71) 出願人: 日本曹達株式会社(NIPPON SODA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008165 東京都千代田区大手町 2 丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 新谷 武士(NIITANI, Takeshi); 〒9492392 新潟県上越市中郷区藤沢 9 5 0 日本曹達株式会社 二本木工場内 Niigata (JP). 立石 祐一(TATEISHI, Yuichi); 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸 1 2 - 5 4 日本曹達株式会社 千葉研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 廣田 雅紀(HIROTA, Masanori); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目 2 番 1 9 号アドレシビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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))

(54) Title: POLYMER PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: 重合体の製造方法



[I]



[II]

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a novel production method for polymers having a hindered amine structure in a side chain. The present invention produces a polymer having a repeating unit represented by formula (II) from a (meth)acrylic acid ester monomer represented by formula (I) by group transfer polymerization.

(57) 要約: ヒンダードアミン構造を側鎖に有する重合体の新たな製造方法を提供することを課題とする。本発明は、グルーフトランスファー重合法により、式〔I〕で表される(メタ)アクリル酸エステルモノマーから式〔II〕で表される繰り返し単位を有する重合体を製造する。

明 細 書

発明の名称：重合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、グループトランスファー重合法（GTP）により、特定のヒンダードアミン構造を有する重合体を製造する方法に関する。また、前記方法で得られたヒンダードアミン構造を有する重合体とハロゲン化剤と反応させ、特定のヒンダードハラミン構造を有する重合体を製造する方法に関する。

本願は、2015年 1月20日に出願された日本国特許出願第2015-008833号に対し優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] N-クロロ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル（メタ）アクリレート重合体などのヒンダードハラミン構造を有する重合体は、抗微生物活性を示すことが知られており、抗微生物性ポリマー材料として期待されている（特許文献1）。

[0003] 特許文献1には、N-クロロ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニルメタクリレートを、半連続式エマルジョン重合法（a semi-continuous emulsion polymerization technique）で重合し、N-クロロ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニルメタクリレート重合体を得ている。また、得られた重合体の分子量分布（ M_w/M_n ）は、1.94であったことが記載されている。

[0004] 特許文献2では、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジンメタクリレートをリビングアニオン重合法で重合した後、得られたポリマーをハロゲン化することにより、N-クロロ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジンメタクリレート重合体を得ている。また、N-クロロ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジンメタクリレートをリビングアニオン重合することにより、N-クロロ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジンメタクリレート重合体を得たことも記載されている。特許文献2で

具体的に製造したヒンダードハラミン重合体の分子量分布 (M_w/M_n) は、 $1.11 \sim 1.31$ であったことが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1: WO 2009/158285 A2

特許文献2: WO 2014/087644 A1

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1に記載された方法で、ヒンダードハラミン重合体を製造しようとすると、重合を制御することが難しく、分子量分布 (M_w/M_n) が狭い重合体を得ることができなかった。一方、特許文献2に記載された方法は、高いリビング性で重合反応を行うことが可能であり、分子量分布 (M_w/M_n) が狭い重合体を得ることができる。しかし、特許文献2に記載された方法は、極低温条件下で重合を行う必要がある。そのため、より簡便な製造方法が求められていた。

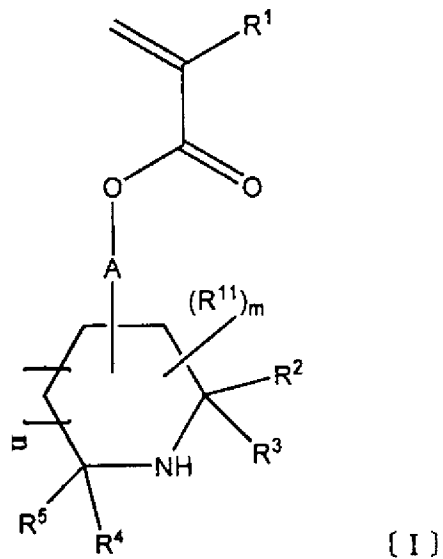
課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、ヒンダードアミン構造を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーを、グループトランスファー重合法(GTP)により重合できることを見出した。得られた重合体をハロゲン化することにより、上記抗微生物活性を示すヒンダードハラミン構造を有する(メタ)アクリル酸エステル重合体を得ることができる。

[0008] すなわち本発明は、

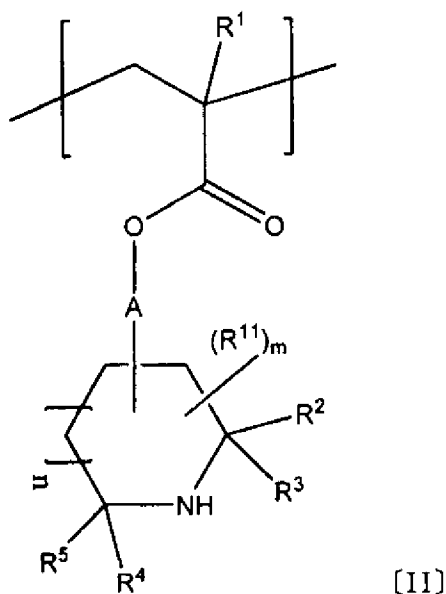
(1) グループトランスファー重合法により、式〔1〕

[化1]



(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示し、 $R^2 \sim R^5$ は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を示す。ただし、 $R^2 \sim R^5$ のうち、少なくとも2つは炭素数1～6のアルキル基である。 R^{11} は、炭素数1～6のアルキル基を示し、 m は、0～5いずれかの整数を示す。 m が2以上の場合、 R^{11} 同士は同一でも相異なってもよい。 $R^2 \sim R^5$ 同士及び R^{11} 同士は、相互に結合して環を形成していてもよい。 n は、0又は1を示し、 A は単結合又は2価の連結基を示す。)で表される(メタ)アクリル酸エステルモノマーを重合する式〔II〕

[化2]



(式中、R¹～R⁵、R¹¹、m、n、Aは、式〔I〕と同様である。)で表される繰り返し単位を有する重合体の製造方法、

(2) 重合温度が0℃～100℃である(1)に記載の製造方法、

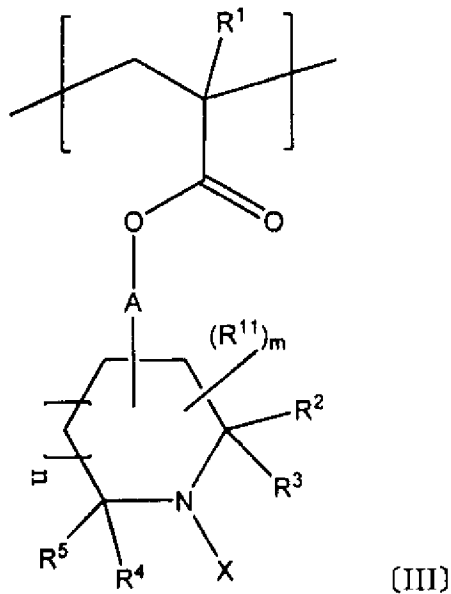
(3) グループトランスファー重合法により、式〔I〕で表される(メタ)アクリル酸エステルモノマーを重合する工程が、重合開始剤と重合触媒を含む有機溶媒溶液に、0℃～100℃にて、式〔I〕で表される(メタ)アクリル酸エステルモノマーを溶媒で希釈せずに添加する工程を含む(1)又は(2)に記載の製造方法、

(4) 有機溶媒溶液がエステル系溶媒溶液である(3)に記載の製造方法、

(5) 重合体の分子量分布(Mw/Mn)が、1.01～1.50である(3)に記載の製造方法、及び

(6) (1)～(5)のいずれか1項の製造方法で得られた式〔II〕で表される繰り返し単位を含む重合体と、ハロゲン化剤を反応させる工程を含む、式〔III〕

[化3]



(式中、R¹は水素原子又はメチル基を示し、R²～R⁵は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を示す。ただし、R²～R⁵のうち、少なくとも2つは炭素数1～6のアルキル基である。R¹¹は、炭素数1～6のアルキル基を示し、mは、0～5いずれかの整数を示す。mが2以上の場合、R¹¹同士は同一でも相異なっているてもよい。R²～R⁵同士及びR¹¹同士は、相互に結合して環を形成しているてもよい。nは、0又は1を示し、Aは単結合又は2価の連結基を示し、Xは、ハロゲン基を示す。)で表される繰り返し単位を有する重合体の製造方法に関する。

発明の効果

[0009] ヒンダードアミン構造を側鎖に有する重合体の新たな製造方法が提供される。本発明の製造方法では、特定のヒンダードアミン構造を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーを、グループ転スファア重合法で(GTP)重合することができる。また、本発明の製造方法によれば、分子量分布(Mw/Mn)が狭い重合体を得ることができる。また、得られたポリマーをハロゲン化することにより、抗微生物活性を示すヒンダードハラミン構造を側鎖に有する重合体を製造することができる。

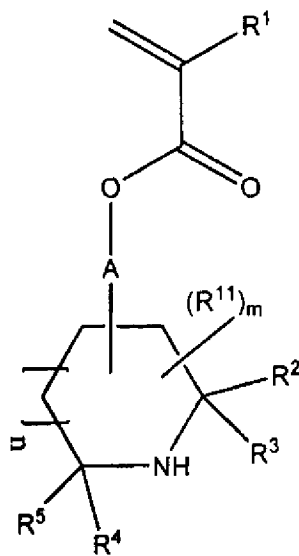
発明を実施するための形態

[0010] ((メタ) アクリル酸エステルモノマー)

本発明において使用される (メタ) アクリル酸エステルモノマーは、式 [1] で表される。

[0011] 式 [1]

[化4]



[0012] 式 [1] 中、R¹は水素原子又はメチル基を示す。

[0013] R²、R³、R⁴及びR⁵は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を示す。

[0014] R²、R³、R⁴及びR⁵における炭素数1～6のアルキル基としては、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、s-ブチル基、t-ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基等が挙げられる。これらのうち、炭素数1～3のアルキル基が好ましく、メチル基又はエチル基がより好ましい。

[0015] R²、R³、R⁴及びR⁵のうち、少なくとも2つは炭素数1～6のアルキル基である。R²、R³、R⁴及びR⁵のうち、3つが炭素数1～6のアルキル基であるのがより好ましく、4つすべてが炭素数1～6のアルキル基であるの

がさらに好ましい。

[0016] 式〔I〕中、 R^{11} は、炭素数1～6のアルキル基を示す。 m は、 R^{11} の数を意味し、0～5いずれかの整数である。 m が2以上の場合、 R^{11} 同士は同一でも相異なってもよい。

R^{11} における炭素数1～6のアルキル基としては、 $R^2 \sim R^5$ における炭素数1～6のアルキル基と同様のものを挙げることができる。

[0017] $R^2 \sim R^5$ 同士及び R^{11} 同士は、相互に結合して環を形成していてもよい。

R^2 、 R^3 のいずれかと、 R^4 、 R^5 のいずれかが相互に結合して架橋構造を形成してもよく、 R^2 と R^3 が相互に結合して、又は、 R^4 と R^5 が相互に結合してスピロ環構造を形成してもよい。

[0018] 式〔I〕中、 A は単結合又は2価の連結基を示す。2価の連結基としては、グルーフトランスファー重合を阻害しない構造であれば特に限定されないが、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数2～6のアルキレンオキシ基又は酸素原子を連結基として有する炭素数2～6のアルキレン基が好ましい。

[0019] 炭素数1～6のアルキレン基としては、メチレン、エチレン、プロピレン、メチルエチレン、ブチレン、1, 2-ジメチルエチレン、ペンチレン、1-メチルブチレン、2-メチルブチレン等が挙げられる。

[0020] 炭素数2～6のアルキレンオキシ基としては、エチレンオキシ基、1, 2-プロピレンオキシ基、1, 3-プロピレンオキシ基、1, 2-ブチレンオキシ基、1, 4-ブチレンオキシ基および1, 6-ヘキシレンオキシ基などが挙げられる。

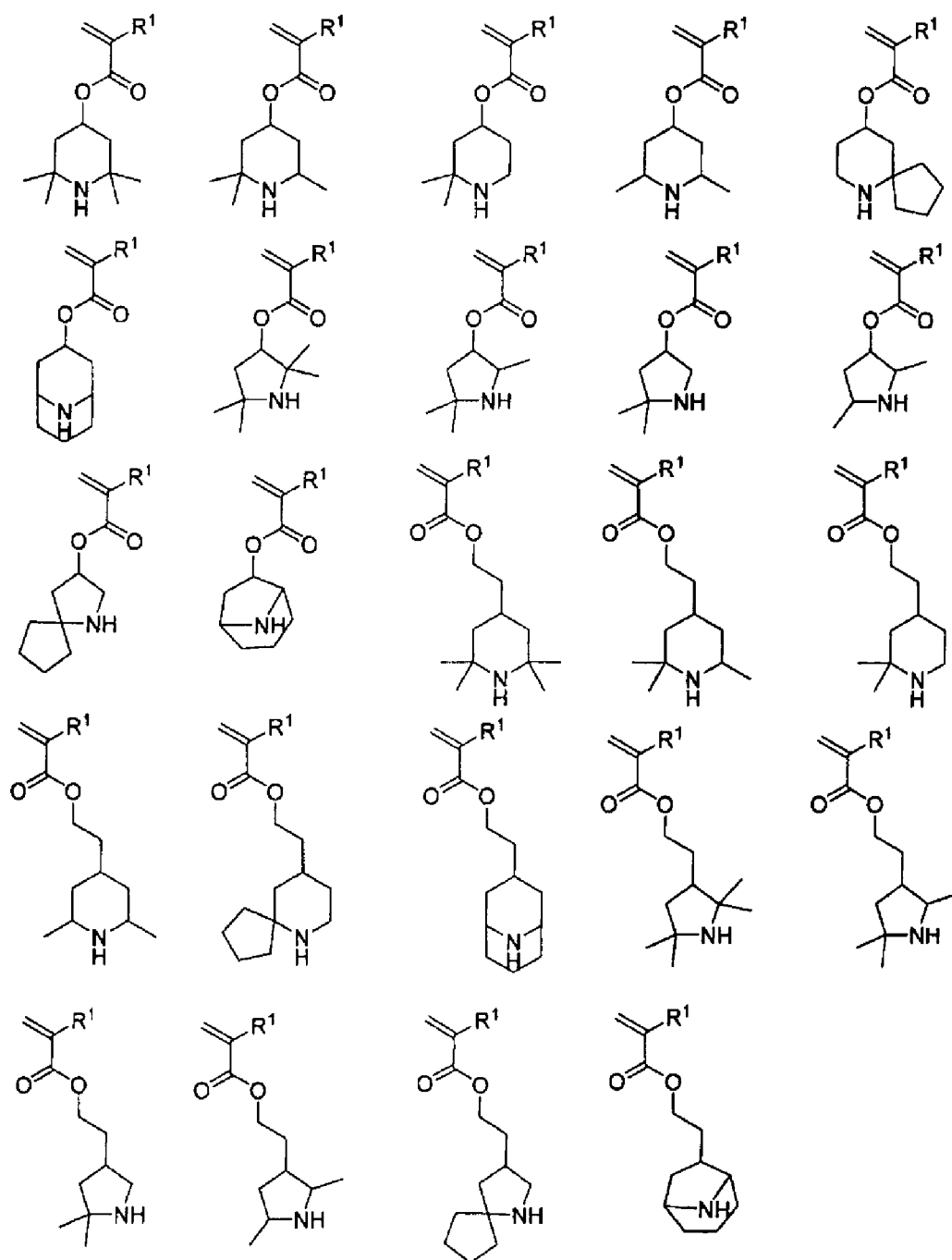
[0021] 酸素原子を連結基として有する炭素数2～6のアルキレン基としては、エチレン- O -エチレン基、エチレン- O -1, 2-プロピレン基などが挙げられる。

[0022] 式〔I〕中、 n は、0又は1を示す。

[0023] 式〔I〕で表される化合物として具体的には、表1で表される化合物を挙げることができる。

[0024]

[表1]



[0025] (グルーフトランスファー重合)

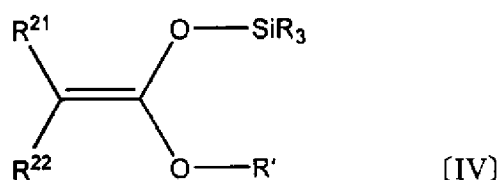
本発明の製造方法は、式〔1〕で表される(メタ)アクリル酸エステルモノマーを、グルーフトランスファー法により重合する方法である。本発明の製造方法では、式〔1〕で表される(メタ)アクリル酸エステルモノマーの

みを重合してもよいし、式〔I〕で表される（メタ）アクリル酸エステルモノマーと他のモノマーを共重合してもよい。また、式〔I〕で表される（メタ）アクリル酸エステルモノマーは、1種又は2種以上の混合物を使用することができる。

[0026] 本発明で用いるグルーフトランスファー重合は、有機溶媒中、重合開始剤および重合触媒の存在下、式〔I〕で表される（メタ）アクリル酸エステルモノマーを重合する重合方法である。

[0027] 重合開始剤としては、シリルケテンアセタールなどのケイ素含有化合物を用いることができる。シリルケテンアセタールとしては、式〔IV〕で表される化合物を挙げることができる。

[0028] [化5]



[0029] 式〔IV〕中、 R_3 、 R' 、 R^{21} 、 R^{22} は、それぞれ独立して、炭素数1～6のアルキル基である。式〔IV〕で表される化合物として具体的には、ジメチルケテンメチルトリメチルシリルアセタール、ジエチルケテンメチルトリメチルシリルアセタール、ジメチルケテンメチルトリエチルシリルアセタール、ジエチルケテンメチルトリエチルシリルアセタール、ジメチルケテンエチルトリメチルシリルアセタール、ジエチルケテンエチルトリメチルシリルアセタール、ジメチルケテンエチルトリエチルシリルアセタール、ジエチルケテンエチルトリエチルシリルアセタールなどを挙げることができる。

[0030] 重合開始剤の使用量は、特に限定されないが、用いるモノマー1モルに対して、通常0.0001～0.2モル、好ましくは0.0005～0.1モルである。

[0031] 重合触媒としては、塩化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛、塩化ジイソブチル

アルミニウム、塩化ジエチルアルミニウムなどのルイス酸触媒や、テトラブチルアンモニウムフルオリド、テトラブチルアンモニウムブロミド、*m*-クロロ安息香酸テトラブチルアンモニウム、*m*-クロロ安息香酸テトラメチルアンモニウム、安息香酸テトラブチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウムビベンゾエートなどの4級アンモニウム塩触媒や、18-クラウン-6のカリウム錯体、フッ化水素カリウム、トリス（ジメチルアミノ）スルホニウムなどを挙げることができ、中でも4級アンモニウム塩が好ましく、さらに、4級アンモニウムの安息香酸類との塩、4級アンモニウムの安息香酸類との塩と安息香酸類との錯体、又は4級アンモニウム塩ハライドが好ましい。

[0032] 重合触媒の使用量は、特に限定されないが、用いる重合開始剤1モルに対して、通常0.001～0.5モル、好ましくは0.01～0.1モルである。

[0033] 重合温度は、モノマー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。0℃以上溶媒沸点以下の温度範囲で行なわれることが好ましく、0℃～100℃で行われることがより好ましく、0℃～50℃で行われるのが特に好ましい。

[0034] モノマーの重合溶媒に対する濃度は、特に制限されないが、通常、1～60重量%であり、10～50重量%であることが好ましい。

[0035] 本発明の製造方法に用いられる重合溶媒は、重合反応に関与せず、かつ重合体と相溶性のある溶媒であれば特に制限されず、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溶媒や、ヘキサンやトルエンなどの脂肪族系溶媒、芳香族又は脂環式炭化水素系溶媒、酢酸エチル、酢酸イソプロピルなどのエステル系溶媒を挙げることができ、中でもエステル系溶媒が好ましい。

[0036] 試薬の添加方法は特に限定されないが、重合開始剤と重合触媒を含む有機溶媒溶液に式〔1〕で表される（メタ）アクリル酸エステルモノマーを添加する方法や、式〔1〕で表される（メタ）アクリル酸エステルモノマーと重

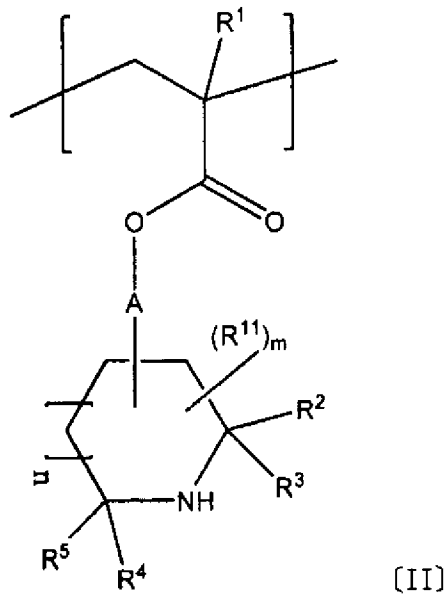
合触媒を含む有機溶媒溶液に重合開始剤を添加する方法や、式〔I〕で表される（メタ）アクリル酸エステルモノマーと重合触媒と重合開始剤を有機溶媒溶液に略同時に添加する方法などを挙げることができる。狭い分子量分布（ M_w/M_n ）の重合体を得るという観点からは、上記のうち、重合開始剤と重合触媒を含む有機溶媒溶液に式〔I〕で表される（メタ）アクリル酸エステルモノマーを添加する方法であるのが好ましい。

[0037] さらに、上記の、重合開始剤と重合触媒を含む有機溶媒溶液に式〔I〕で表される（メタ）アクリル酸エステルモノマーを添加する方法においては、式〔I〕で表される（メタ）アクリル酸エステルモノマーを溶媒で希釈せずに添加するのが好ましい。式〔I〕で表される（メタ）アクリル酸エステルモノマーを添加する際の反応系内の温度は、 0°C ～ 100°C であるのが好ましく、 0°C ～ 50°C であるのがより好ましい。

[0038] （式〔II〕で表される繰り返し単位を有する重合体）

本発明の製造方法で得られる重合体は、式〔I〕で表される（メタ）アクリル酸エステルモノマーをグループトランスファー重合することにより得られる重合体である限り特に制限されない。具体的には、式〔II〕で表される繰り返し単位を有する重合体である。式〔II〕で表される繰り返し単位を有する限り、他の繰り返し単位を有していてもよい。

[化6]



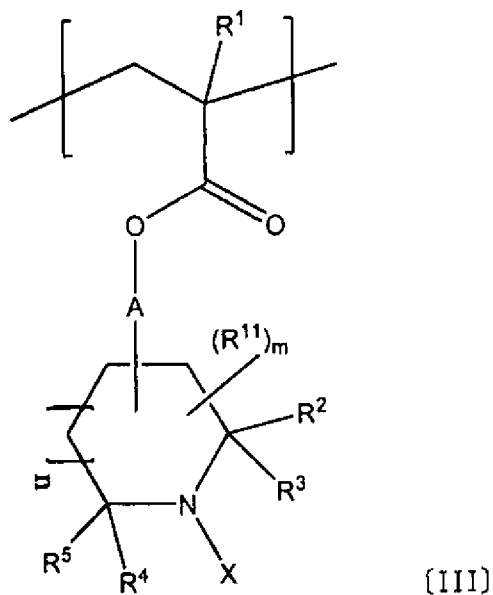
式〔II〕中、 $R^1 \sim R^5$ 、 R^{11} 、 m 、 n 、 A は、式〔I〕と同様である。

[0039] 式〔II〕で表される繰り返し単位を有する重合体の分子量は特に制限されない。GPC（移動相N，N-ジメチルホルムアミド、ポリメチルメタクリレート標準）を用いて測定した、数平均分子量（ M_n ）は、2,000～100,000が好ましく、2,000～30,000がより好ましい。さらに、重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）の比である分子量分布（ M_w/M_n ）は、特に制限されないが、1.01～2.00であるのが好ましく、1.01～1.50であるのがより好ましい。

[0040]（式〔III〕で表される繰り返し単位を有する重合体およびその製造方法）

本発明の製造方法で得られる式〔II〕で表される繰り返し単位を有する重合体と、ハロゲン化剤を接触させることにより、式〔III〕で表される繰り返し単位を有する重合体を製造することができる。

[化7]



[0041] 式 [III] 中、R¹～R⁵、R¹¹、m、n、Aは、式 [I] 中のR¹～R⁵、R¹¹、m、n、Aと同様である。

[0042] 式 [III] 中、Xは、ハロゲン基を示す。

[0043] 上記ハロゲン化剤としては、次亜塩素酸ナトリウム、ベンジルトリメチルアンモニウムテトラクロロイオデート、t-ブチルハイポクロリド、クロラミン、クロロメチルメチルエーテル、N-クロロフタルイミド、N-クロロスクシンイミドなどの塩素化剤、次亜臭素酸ナトリウム、ブロモトリクロロメタンなどの臭素化剤、N-イオドスクシンイミドなどのヨウ素化剤、フッ化カリウムなどのフッ素化剤を挙げることができる。

[0044] 式 [III] で表される繰り返し単位を有する重合体の分子量は特に制限されない。GPC（移動相テトラヒドロフラン、ポリメチルメタクリレート標準）を用いて測定した、数平均分子量（M_n）は、2,000～100,000が好ましく、2,000～10,000がより好ましい。さらに、重量平均分子量（M_w）と数平均分子量（M_n）の比である分子量分布（M_w/M_n）は、特に制限されないが、1.01～2.00であるのが好ましく、1.01～1.50であるのがより好ましい。

[0045] 式〔I〕、及び〔III〕で表される繰り返し単位を有する重合体は、一般衣料材、寝装材、生活関連材、医療用品、衛生用品、水処理材、空気清浄フィルターとして好適に使用することができ、特に、子供用おむつ、大人用おむつ、失禁パットなどの紙おむつ用分野、生理用ナプキン、生理用タンポンなどの生理用品分野、メディカルアンダーパッド、マスク、ガーゼ、包帯、医療用ドレープ、術者用ガウン、患者衣、医療用キャップ、医療用エプロン、医療用カバーなどのホスピタル分野およびパップ材基布分野などの衛材用素材として好適に使用することができる。

実施例

[0046] 以下実施例を用いて本発明を詳細に説明するが、本発明の技術的範囲はこれらの例示に限定されるものではない。

[0047] [実施例 1]

300 mL フラスコに、酢酸エチル 44.97 g、 m -クロロ安息香酸テトラブチルアンモニウム 0.12 g、エチルトリメチルシリルジメチルケテンアセタール 1.21 g を仕込み、30℃で攪拌した。次いでメタクリル酸 2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジン（以下 TMPMA と略す）の粉末 30.51 g を 30℃にて添加し、75 分間熟成した。一部をサンプリングし、プロトン NMR 測定によりモノマー消失を確認した後、蒸留水 0.75 g を加えて反応を停止した。

得られた重合体を GPC（移動相 N, N-ジメチルホルムアミド（以下 DMF と略す）、ポリメチルメタクリレート標準（以下 PMMA 標準と略す））により分析し、分子量（ M_n ）が 8,260、分子量分布（ M_w/M_n ）が 1.39 であることを確認した。

[0048] 得られた重合液に次亜塩素酸ナトリウム溶液 150 g を加え、40℃で 75 分間、加熱攪拌を行った。分液後、モノマー重量に対して 2 倍量の蒸留水にて水洗し、有機層を分取し濃縮した。これにテトラヒドロフラン（以下 THF と略す）およびアセトンを加えて 40 重量%溶液を調製し、大量の水に滴下することで粉体化した。真空乾燥することで白色粉末 32.02 g を得

た。GPC（移動相THF、PMMA標準）により分析し、分子量（ M_n ）が9,580、分子量分布（ M_w/M_n ）が1.40であることを確認した。

[0049] [実施例2]

300 mLフラスコに、酢酸エチル18.50 g、 m -クロロ安息香酸テトラブチルアンモニウム0.10 g、エチルトリメチルシリルジメチルケテンアセタール1.18 gを仕込み、室温で攪拌した。次いでTMPMA33.70 gと酢酸エチル32.89 gからなる溶液を、室温にて10分かけて滴下し、90分間熟成した。一部をサンプリングし、プロトンNMR測定によりモノマー消失を確認した後、蒸留水0.73 gを加えて反応を停止した。

得られた重合体をGPC（移動相DMF、PMMA標準）により分析し、分子量（ M_n ）が7,020、分子量分布（ M_w/M_n ）が1.61であることを確認した。

[0050] 得られた重合液に次亜塩素酸ナトリウム溶液150 gを加え、40℃で75分間、加熱攪拌を行った。分液後、モノマー重量に対して2倍量の蒸留水にて水洗し、有機層を分取し濃縮した。これにTHFおよびアセトンを加えて40重量%溶液を調製し、大量の水に滴下することで粉体化した。真空乾燥することで白色粉末22.3 gを得た。GPC（移動相THF、PMMA標準）により分析し、分子量（ M_n ）が8,360、分子量分布（ M_w/M_n ）が1.59であることを確認した。

[0051] [実施例3]

200 mLフラスコに、酢酸エチル47.10 g、テトラブチルアンモニウム安息香酸塩0.11 g、エチルトリメチルシリルジメチルケテンアセタール1.18 gを仕込み、30℃で攪拌した。次いでTMPMA粉末32.18 gを混合し、1時間熟成した。反応液の一部をサンプリングし、プロトンNMR測定によりモノマー消失を確認した後、メタノール1.08 gを加えて反応を停止した。得られた重合体をGPC（移動相N,N-ジメチルホ

ルムアミド（以下DMFと略す）、ポリメチルメタクリレート標準（以下PMMA標準と略す）により分析し、分子量（ M_n ）が19,300、分子量分布（ M_w/M_n ）が1.50であることを確認した。

[0052] [実施例4]

200 mLフラスコに、酢酸エチル49.07 g、テトラブチルアンモニウムビベンゾエート0.14 g、エチルトリメチルシリルジメチルケテンアセタール1.29 gを仕込み、30℃で攪拌した。次いでTMPMA粉末31.71 gを混合し、1時間熟成した。反応液の一部をサンプリングし、プロトンNMR測定によりモノマー消失を確認した後、メタノール1.68 gを加えて反応を停止した。得られた重合体をGPC（移動相DMF、PMMA標準）により分析し、分子量（ M_n ）が6,560、分子量分布（ M_w/M_n ）が1.14であることを確認した。

[0053] [実施例5]

200 mLフラスコに、酢酸エチル47.55 g、テトラブチルアンモニウムフルオリドテトラヒドロフラン溶液（1モル/L）0.37 g、エチルトリメチルシリルジメチルケテンアセタール1.28 gを仕込み、30℃で攪拌した。次いでTMPMA粉末31.07 gを混合し、3.5時間熟成した。反応液の一部をサンプリングし、プロトンNMR測定によりモノマー消失を確認した後、メタノール1.87 gを加えて反応を停止した。得られた重合体をGPC（移動相DMF、PMMA標準）により分析し、分子量（ M_n ）が51,600、分子量分布（ M_w/M_n ）が1.51であることを確認した。

[0054] [実施例6]

200 mLフラスコに、酢酸エチル45.04 g、テトラメチルアンモニウムm-クロロ安息香酸塩0.18 g、エチルトリメチルシリルジメチルケテンアセタール1.28 gを仕込み、30℃で攪拌した。次いでTMPMA粉末31.18 gを混合し、4時間熟成した。反応液の一部をサンプリングし、プロトンNMR測定によりモノマー消失を確認した後、メタノール2.

91 gを加えて反応を停止した。得られた重合体をGPC（移動相DMF、PMMA標準）により分析し、分子量（ M_n ）が5,140、分子量分布（ M_w/M_n ）が1.30であることを確認した。

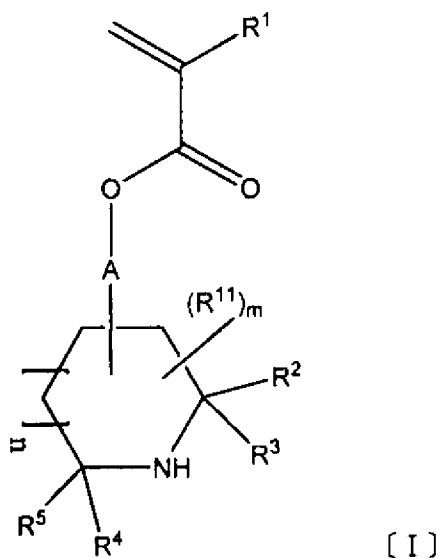
[0055] [参考例1]

300 mLフラスコに、酢酸エチル44.97 g、*m*-クロロ安息香酸テトラブチルアンモニウム0.12 g、エチルトリメチルシリルジメチルケトンアセタール1.21 gを仕込み、30℃で攪拌した。次いでメタクリル酸*N*-クロロ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジンの粉末30.51 gを混合し、75分間熟成した。重合反応は進行しなかった。

請求の範囲

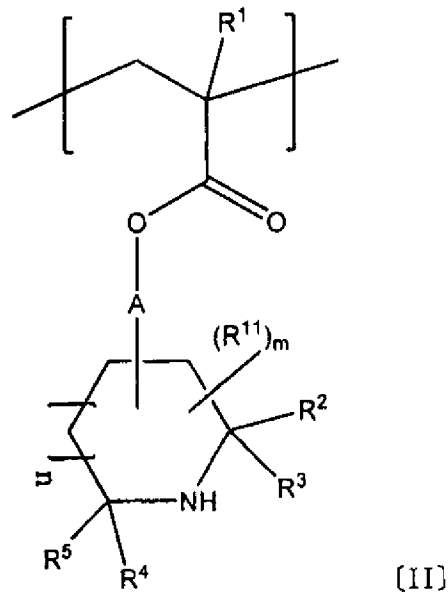
[請求項1] グループトランスファー重合法により、式〔I〕

[化1]



(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示し、 $R^2 \sim R^5$ は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を示す。ただし、 $R^2 \sim R^5$ のうち、少なくとも2つは炭素数1～6のアルキル基である。 R^{11} は、炭素数1～6のアルキル基を示し、 m は、0～5いずれかの整数を示す。 m が2以上の場合、 R^{11} 同士は同一でも相異なってもよい。 $R^2 \sim R^5$ 同士及び R^{11} 同士は、相互に結合して環を形成していてもよい。 n は、0又は1を示し、 A は単結合又は2価の連結基を示す。)で表される(メタ)アクリル酸エステルモノマーを重合する式〔II〕

[化2]



[II]

(式中、R¹～R⁵、R¹¹、m、n、Aは、式〔I〕と同様である。

)で表される繰り返し単位を有する重合体の製造方法。

[請求項2] 重合温度が0℃～100℃である請求項1に記載の製造方法。

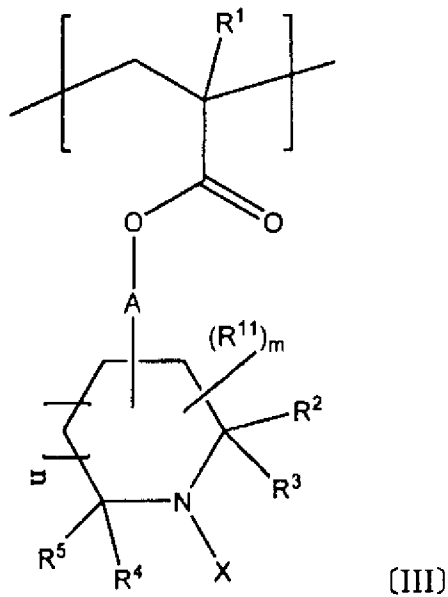
[請求項3] グループトランスファー重合法により、式〔I〕で表される(メタ)アクリル酸エステルモノマーを重合する工程が、重合開始剤と重合触媒を含む有機溶媒溶液に、0℃～100℃にて、式〔I〕で表される(メタ)アクリル酸エステルモノマーを溶媒で希釈せずに添加する工程を含む請求項1又は2に記載の製造方法。

[請求項4] 有機溶媒溶液がエステル系溶媒溶液である請求項3に記載の製造方法。

[請求項5] 重合体の分子量分布(Mw/Mn)が、1.01～1.50である請求項3に記載の製造方法。

[請求項6] 請求項1～5のいずれか1項の製造方法で得られた式〔II〕で表される繰り返し単位を含む重合体と、ハロゲン化剤を反応させる工程を含む、式〔III〕

[化3]



(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示し、 $R^2 \sim R^5$ は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を示す。ただし、 $R^2 \sim R^5$ のうち、少なくとも2つは炭素数1～6のアルキル基である。 R^{11} は、炭素数1～6のアルキル基を示し、 m は、0～5いずれかの整数を示す。 m が2以上の場合、 R^{11} 同士は同一でも相異なってもよい。 $R^2 \sim R^5$ 同士及び R^{11} 同士は、相互に結合して環を形成していてもよい。 n は、0又は1を示し、 A は単結合又は2価の連結基を示し、 X は、ハロゲノ基を示す。)で表される繰り返し単位を有する重合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/000227

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F20/34(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F20/00-20/70

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), 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.
P, X	WO 2015/083360 A1 (Nippon Soda Co., Ltd.), 11 June 2015 (11.06.2015), claims; paragraphs [0027] to [0031], [0041] to [0047] & TW 201529615 A	1-6
A	YAO Jinrong, SUN Yuyu, Preparation and Characterization of Polymerizable Hindered Amine-Based Antimicrobial Fibrous Materials, Ind Eng Chem Res, 2008.07.17, Vol.47, No.16, Page.5819-5824	1-6
A	WO 2014/087644 A1 (Nippon Soda Co., Ltd.), 12 June 2014 (12.06.2014), claims & CN 104822714 A	1-6

☒ 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
25 March 2016 (25.03.16)

Date of mailing of the international search report
12 April 2016 (12.04.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/000227

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Zhengbing Cao and Yuyu Sun, Polymeric N-Halamine Latex Emulsions for Use in Antimicrobial Paints, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2009.02.04, Vol.1, No.2, pp 494-504	1-6
A	JP 2002-145933 A (Kaneka Corp.), 22 May 2002 (22.05.2002), claims; paragraphs [0022] to [0023], [0025], [0029], [0037] to [0042] (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F20/34(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F20/00-20/70

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), Cplus/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
P, X	WO 2015/083360 A1 (日本曹達株式会社) 2015.06.11, 請求の範囲, [0027]-[0031], [0041]-[0047] & TW 201529615 A	1-6
A	YAO Jinrong, SUN Yuyu, Preparation and Characterization of Polymerizable Hindered Amine-Based Antimicrobial Fibrous Materials, Ind Eng Chem Res, 2008.07.17, Vol.47, No.16, Page.5819-5824	1-6

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

25.03.2016

国際調査報告の発送日

12.04.2016

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)

佐藤 のぞみ

4 J

4513

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 請求項の番号
A	WO 2014/087644 A1 (日本曹達株式会社) 2014.06.12, 請求の範囲 & CN 104822714 A	1-6
A	Zhengbing Cao and Yuyu Sun, Polymeric N-Halamine Latex Emulsions for Use in Antimicrobial Paints, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2009.02.04, Vol.1, No.2, pp 494-504	1-6
A	JP 2002-145933 A (鐘淵化学工業株式会社) 2002.05.22, 特許請求の範囲, [0022]-[0023], [0025], [0029], [0037]-[0042] (ファミリーなし)	1-6