

(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
2013 年 5 月 30 日(30.05.2013)

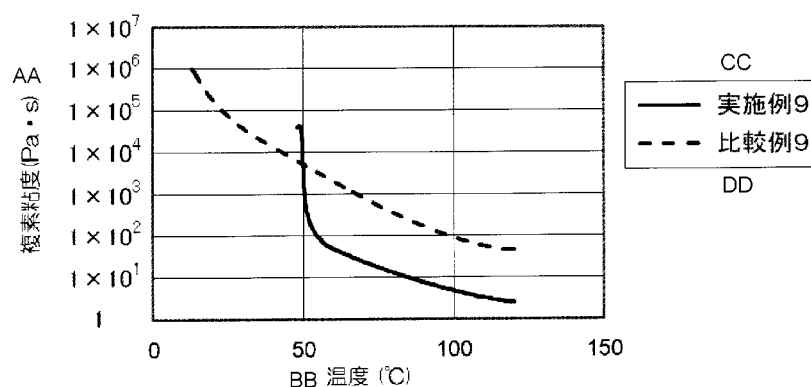


(10) 国際公開番号
WO 2013/076967 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 2/38 (2006.01) *C08F 4/6592* (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) *C08F 10/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/007450
- (22) 国際出願日: 2012 年 11 月 20 日(20.11.2012)
- (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 2011-257677 2011 年 11 月 25 日(25.11.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (71) 出願人 (米国についてのみ): 藤波 弘樹(FUJINAMI, Hiroki) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP). 藤村 剛経(FUJIMURA, Takenori) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 喜平, 外(WATANABE, Kihei et al.); 〒1010041 東京都千代田区神田須田町一丁目 2 6 番 芝信神田ビル 3 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, 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, 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: METHOD FOR STABLY PRODUCING HYDROCARBON COMPOUND POLYMER

(54) 発明の名称: 炭化水素化合物重合体の安定的な製造方法



AA Complex viscosity (Pa·s)
BB Temperature (°C)
CC Example 9
DD Comparative example 9

(57) Abstract: Provided is a method for producing a hydrocarbon compound polymer by using a mixture that contains a radical scavenger and a hydrocarbon compound monomer having an unsaturated bond.

(57) 要約: 不飽和結合を有する炭化水素化合物単量体とラジカル捕捉剤を含む混合物を用いた、炭化水素化合物重合体の製造方法。

WO 2013/076967 A1

明 細 書

発明の名称：炭化水素化合物重合体の安定的な製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、炭化水素化合物重合体の安定的な製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、炭化水素化合物単量体を重合させてその化合物の重合体を得る方法について、意図した用途に適合するよう得られる重合体の物性を調整したり、また、重合の反応効率を向上させたりするために、様々の検討が行われている（例えば、特許文献1及び2）。

[0003] 重合反応の原料である、不飽和結合を有する α オレフィンモノマー等の炭化水素化合物単量体は、微量の空気存在下で光や熱により酸化劣化し、それによって重合活性が低下し、得られる重合体の収量（収率）が低下することが知られている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2005-075908号公報

特許文献2：国際公開第2003/070790号パンフレット

発明の概要

[0005] 本発明の目的は、炭化水素化合物重合体の安定的な製造方法を提供することにある。

[0006] 上述した単量体が酸化劣化する現象は、炭化水素化合物単量体のなかでも、特に固体の単量体の場合深刻である。例えば、炭素数20以上の高級 α オレフィン単量体は室温で固体であり、重合する場合は高温で融解させてから使うが、その際に微量の空気が存在したり混入したりすると酸化劣化が促進され、重合活性が低下し、得られる重合体の収量（収率）が低下することが分かった。

[0007] そのため、単量体の酸化劣化による重合活性の低下と、それに伴う重合体

収量（収率）の低下を抑制することを目的として、炭化水素化合物単量体の保管時には不活性ガス下で保存する等、取り扱いに工夫が必要とされている。

[0008] 本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた。その結果、炭化水素化合物単量体中に酸化劣化を抑制するラジカル捕捉剤を所定量添加することにより、空気存在下であっても単量体の酸化劣化を抑制し、重合活性も保持するとともに、重合体の収量（収率）低下を抑制できることを見出し、この知見に基づき、本発明を完成した。

本発明によれば、以下の炭化水素化合物重合体の製造方法が提供される。

- [0009] 1. 不飽和結合を有する炭化水素化合物単量体とラジカル捕捉剤とを含む混合物を用いた、炭化水素化合物重合体の製造方法。
2. 前記炭化水素化合物単量体が脂肪族炭化水素化合物である、1に記載の炭化水素化合物重合体の製造方法。
3. 前記炭化水素化合物単量体が α オレフィンである、1又は2に記載の炭化水素化合物重合体の製造方法。
4. 前記 α オレフィンの炭素数が5～18である、3に記載の炭化水素化合物重合体の製造方法。
5. 前記 α オレフィンの炭素数が20～40である、3に記載の炭化水素化合物重合体の製造方法。
6. 前記ラジカル捕捉剤が酸化防止剤である、1～5のいずれかに記載の炭化水素化合物重合体の製造方法。
7. 前記酸化防止剤がフェノール系酸化防止剤である、6に記載の炭化水素化合物重合体の製造方法。
8. 前記混合物を触媒と混合して炭化水素化合物重合体を重合する、1～7のいずれかに記載の炭化水素化合物重合体の製造方法。
9. 前記混合物を有機アルミニウムと混合して炭化水素化合物重合体を重合する、1～8のいずれかに記載の炭化水素化合物重合体の製造方法。
10. 前記有機アルミニウムと前記ラジカル捕捉剤を1：1～50：1のモ

ル比で用いる 9 に記載の炭化水素化合物重合体の製造方法。

11. 1～10のいずれかに記載の製造方法によって得られた重合体を用いて得られる接着剤。

[0010] 本発明によれば、炭化水素化合物重合体の安定的な製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]実施例 9 及び比較例 9 で得られた粘接着剤組成物の熱による粘度変化を示す図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の炭化水素化合物重合体の製造方法の実施形態を詳細に説明する。

本発明の炭化水素化合物重合体の製造方法は、不飽和結合を有する炭化水素化合物単量体（1）とラジカル捕捉剤（2）とを含む混合物を用いることを特徴とする。

また、この混合物とは別に、さらに触媒を用いることが好ましい。

例えば、不飽和結合を有する炭化水素化合物単量体と、ラジカル捕捉剤とを予め混合したのち、重合前にこの混合物を重合触媒と組み合わせ、重合反応を行うことにより炭化水素化合物重合体を製造する。

[0013] （1）不飽和結合を有する炭化水素化合物単量体

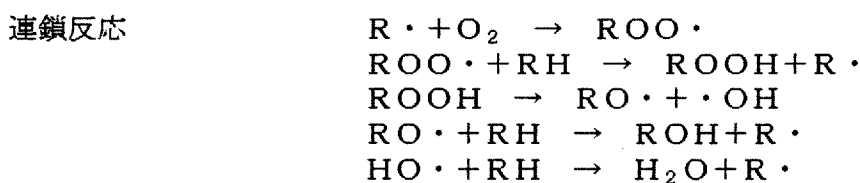
不飽和結合を有する炭化水素化合物単量体とは、炭素原子と水素原子のみから構成された化合物であり、鎖式炭化水素化合物（鎖状構造）と環式炭化水素化合物（環状構造）のいずれも含む。また、不飽和結合には、二重結合、三重結合、その他の多重結合が含まれる。炭化水素化合物単量体とは、重合反応の原料である単量体である。

不飽和結合を有する炭化水素化合物単量体は、熱や光の存在下で分子中にラジカルを生成する。生成したラジカルは例えば空気中の酸素と反応し、炭化水素化合物単量体の酸化劣化を促進させる。この酸化劣化は、重合反応の原料である炭化水素化合物単量体の供給があれば連続的に進行する。本発明

を何らかの理論で括ることを意図するものではないが、ラジカルの生成反応と連鎖反応の機構の例を以下に示す。

[化1]

炭化水素 = RH、ラジカル = $\cdot$



[0014] このような酸化劣化した単量体を重合反応の原料として用いると、重合活性を有意に低下させると推測される。また、オレフィンの重合反応によるポリオレフィンの製造においては、原料のオレフィンが酸化しているとその酸化物が触媒を被毒して、活性を低下させる。

本発明によれば、炭化水素化合物単量体中に酸化劣化を抑制するラジカル捕捉剤を所定量添加することにより、炭化水素化合物単量体の酸化劣化を抑制するとともに、重合活性も保持することができる。

[0015] 不飽和結合を有する炭化水素化合物単量体には、脂肪族炭化水素化合物及び芳香族炭化水素化合物が含まれる。具体的な例としては、1-ヘキセン、1-オクタデセン等の α オレフィンや4-メチル-1-ペンテン等の分岐オレフィン（以上、鎖状構造）、シクロヘキセン等の環状オレフィンやスチレン等の芳香族オレフィン（以上、環状構造）等が挙げられる。好ましくは脂肪族炭化水素化合物であり、より好ましくは α オレフィンである。

α オレフィンは、末端に不飽和結合を有する鎖式炭化水素化合物であり、具体的には、エチレン、プロピレン、1-ペンテン、4-メチルペンテン-1、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン等が挙げられる。炭素数5（C5）から炭素数18（

C 1 8) までの α オレフィンは室温で液体として存在し、炭素数 2 0 (C 2 0) 以上の α オレフィンが室温で固体として存在する。

[0016] 好ましい α オレフィンとしては、炭素数 6 (C 6) 以上炭素数 4 0 (C 4 0) 以下の α オレフィンが挙げられ、より好ましくは炭素数 1 0 (C 1 0) 以上 3 5 (C 3 5) 以下であり、さらに好ましくは炭素数 1 5 (C 1 5) 以上 3 0 (C 3 0) 以下である。

また、炭素数 5 (C 5) 以上炭素数 1 8 (C 1 8) 以下の α オレフィンも好ましい α オレフィンとして挙げられ、より好ましくは炭素数 8 (C 8) 以上炭素数 1 2 (C 1 2) 以下である。

また、炭素数 2 0 (C 2 0) 以上炭素数 4 0 (C 4 0) 以下の α オレフィンも好ましい α オレフィンとして挙げられ、より好ましくは炭素数 2 0 (C 2 0) 以上炭素数 2 8 (C 2 8) 以下である。

好ましい α オレフィンとしては、例えば、1-ヘキサデセン (C 1 6)、1-オクタデセン (C 1 8)、1-エイコセン (C 2 0)、1-ドコセン (C 2 2)、1-テトラコセン (C 2 4)、1-ヘキサコセン (C 2 6)、1-オクタコセン (C 2 8)、1-トリアコンテン (C 3 0) が挙げられる。

[0017] 本発明において、不飽和結合を有する炭化水素化合物単量体として固体の α オレフィンを使用する場合には、その融点以上の温度にて融解させてから使用する。融解処理に際しては、処理に伴う系内への酸素の混入により酸化劣化を引き起こす程度が高くなると推測される。従って、固体である炭化水素化合物単量体を用いる場合は、ラジカル捕捉剤の添加効果の影響が大きくなると考えられる。

本発明において、不飽和結合を有する炭化水素化合物単量体は一種又は二種以上を用いることができる。

[0018] (2) ラジカル捕捉剤

本発明において、ラジカル捕捉剤とは、熱や光の存在下で、不飽和結合を有する炭化水素化合物単量体の分子中に生成されたラジカルと選択的に反応し、ラジカルによる連続的な反応を停止させ、生成ラジカルを安定化させる

機能を有する物質をいう。ラジカル捕捉剤は、炭化水素化合物単量体の水素原子と大気中の酸素原子が反応する速度よりも速い速度で、大気中の酸素原子と反応する。そのため、炭化水素化合物単量体の酸化劣化を抑制できると推測される。

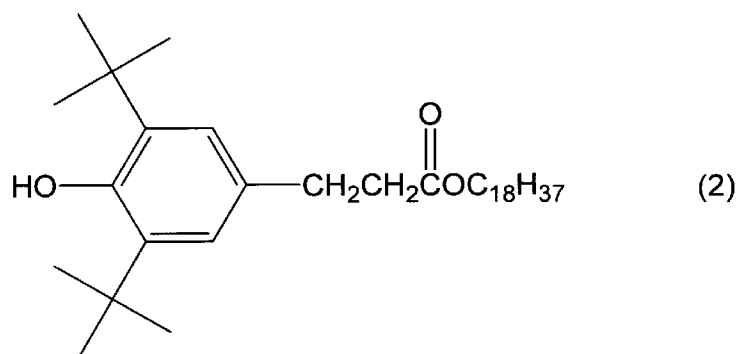
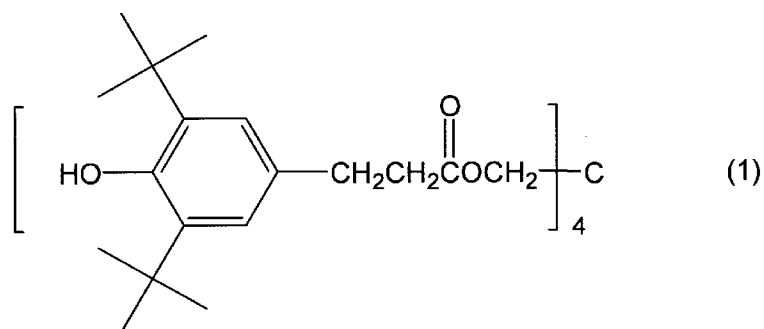
[0019] ラジカル捕捉剤としては、酸化防止剤、熱劣化防止剤、光安定化剤等が挙げられる。

酸化防止剤にはリン系やフェノール系のものがあり、いずれも、重合反応原料である炭化水素化合物単量体の酸化劣化で生成するROOラジカルを安定化させることができ、酸化物濃度の上昇を抑制することができる。ただし、酸化防止剤は重合系中ではそれ自身が酸化物構造をとり不純物となるため、触媒活性に影響を与えないものを選択する必要がある。触媒活性に影響が少ないという点でフェノール系が好ましい。

[0020] フェノール系酸化防止剤の例としては、BASFジャパン株式会社から入手可能なIRGANOX（登録商標）1010（下記式（1）で表されるペンタエリスリトールテトラキス〔3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕）やIRGANOX（登録商標）1076（下記式（2）で表されるオクタデシル-3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート）等が挙げられる。また、フェノール系酸化防止剤のその他の具体例としては、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン、トリエチレングリコールビス〔3-（3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、1,6-ヘキサンジオールビス〔3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、2,2'-エチリデン-ビス（4,6-ジ-tert-ブチルフェノール）、1,3,5-トリス（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）イソシアヌラート、5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナマート、3,9-ビス〔2-〔3-（3-

tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ] - 1, 1-ジメチルエチル] - 2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカン、1, 3, 5-トリス (2, 6-ジメチル-4-tert-ブチル-3-ヒドロキシベンジル) イソシアヌラート、3, 5-ジ (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) メシートル、3, 6-ジオキサオクタメチレンビス (3-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナマート)、1, 1, 3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル) ブタン、1, 3, 5-トリス [2- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナモイルオキシ) エチル] イソシアヌラート、チオジエチレンビス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナマート)、テトラキス [メチレン-3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン-n-オクタデシル3ジ-n-オクタデシル3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホナート、オクタデシル-3- (3, 5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート等が挙げられる。

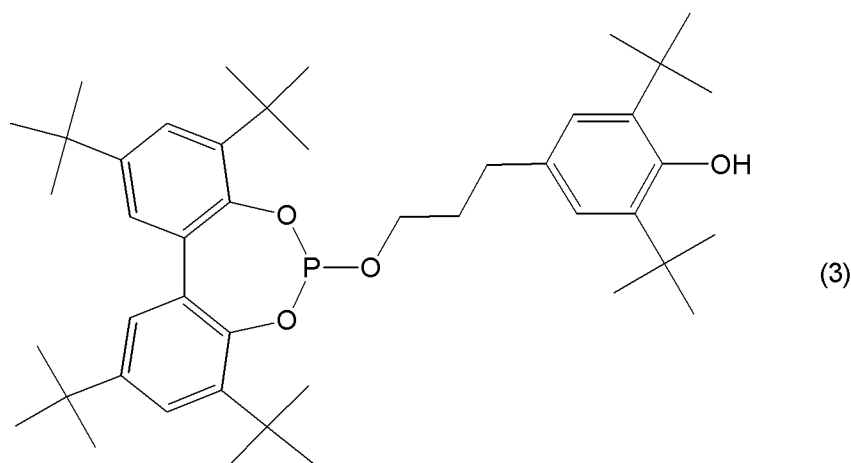
[化2]



- [0021] フェノール系酸化防止剤を使用する場合、フェノール構造中のヒドロキシル基が重合系中の有機アルミニウムと反応し捕捉されるので、酸化防止剤が重合系中に残っていても触媒活性の低下を引き起こさない。
- [0022] リン系酸化防止剤の例としては、住友化学株式会社から入手可能な SUMILIZER（登録商標）GP（下記式（3）で表される 6-〔3-（3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）プロポキシ〕-2, 4, 8, 10-テトラ-tert-ブチルジベンズ〔d, f〕〔1, 3, 2〕ジオキサホスフェピン）等が挙げられる。また、リン系酸化防止剤のその他の具体例としては、トリイソオクチルホスファイト、トリス（2-エチルヘキシル）フォスファイト、トリイソデシルフォスファイト、トリラウリルフォスファイト、ジラウリルハイドロゲンフォスファイト、トリラウリルトリチオフォスファイト、トリス（トリデシル）フォスファイト、トリオクタデシルホスファイト、トリステアリルホスファイト、トリオレイルフォスファイト、テトラフェニルテトラトリデシルペンタエリスリートールテトラフォスファイト、ジエチルエステルオブ 3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホリックアシッド、ジフェニルデシルホスファイト、ジフェニル（トリデシル）ホスファイト、トリス（シクロヘキシルフェニル）ホスファイト、トリス（4-フェニルフェノール）ホスファイト、ジフェニルノニルフェニルホスファイト、ジ（ノニルフェニル）ジノニルフェニルホスファイト、テトラキス（2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル 4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、ジステアリルペンタエリスリートールジホスファイト、ビス（2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル）ペンタエリスリートールジホスファイト、9, 10-ジハイドロ-9-オキサ-10-ホスホフェナンスレン-10-オキサイド、ビス〔2-tert-ブチル-6-メチル-4-〔2-（オクタデシルオキシカルボニル）エチル〕フェニル〕ヒドロゲンホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリートールホスファイト、トリス（2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビ（2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル）

ホスファイト、トリフェニルホスファイト、10-（3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）-9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-デシロキシ-9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビ（2,4-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェニル）ホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス（オクタデシル）ホスファイト、ビス〔2-〔〔2,4,8,10-テトラ-*tert*-ブチルジベンゾ〔d,f〕〔1,3,2〕ジオキサフォスフェフィン-6-イル〕オキシ〕エチル〕アミン等が挙げられる。

[化3]



[0023] リン系酸化防止剤を使用する場合は、分子構造中に存在するヘテロ原子が触媒と反応して触媒活性の低下を招き、フェノール系酸化防止剤を使用する場合と比較して重合により得られる炭化水素化合物重合体の収量が少なくなると考えられる。

[0024] 熱劣化防止剤にはフェノール系やアクリレート系のものがあり、重合反応の原料である炭化水素化合物単量体の劣化により生成するRラジカルを捕捉する効果がある。熱劣化防止剤の具体的な例としては、トリエチレングリコールビス〔3-（3-*tert*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェ

ニル) プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオールビス [3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2, 2'-エチリデン-ビス (4, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、1, 3, 5-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌラート、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナマート、3, 9-ビス [2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ]-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカン、1, 3, 5-トリス (2, 6-ジメチル-4-tert-ブチル-3-ヒドロキシベンジル) イソシアヌラート、3, 5-ジ (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) メシートル、3, 6-ジオキサオクタメチレンビス (3-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナマート)、1, 1, 3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル) ブタン、1, 3, 5-トリス [2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナモイルオキシ) エチル] イソシアヌラート、チオジエチレンビス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナマート)、テトラキス [メチレン-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン-n-オクタデシル3ジ-n-オクタデシル3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホナート、オクタデシル-3-(3, 5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート等が挙げられる。

[0025] 光安定化剤としては、光エネルギーを無害な熱エネルギーに変換する紫外線吸収剤 (UVA)、光酸化で生成するラジカルを捕捉するヒンダードアミン系光安定剤 (HALS) 等が挙げられる。

[0026] 紫外線吸収剤 (UVA) としては、例えば、ベンゾトリアゾール系、カル

バジド系、ベンゾエート系、ベンゾフェノン系、サリチレート系、シアノアクリルレート系、ニッケル錯塩系、トリアジン系、ヒンダードアミン系紫外線吸収剤、桂皮酸エステル系紫外線吸収剤が挙げられる。

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、例えば、2-（2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル）-5-カルボン酸ブチルエステルベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-5'-アミノフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-3'，5'-ジクロルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-5'-シクロヘキシルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-5'-メトキシフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-3'，5'-ジ-tert-ブチルフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-3'，5'-ジメチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-3'，5'-ジ-tert-ブチルフェニル）-5'-クロロベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-4'，5'-ジメチルフェニル）-5-カルボン酸ベンゾトリアゾールブチルエステル、2-（2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル）-5，6-ジクロルベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-3'，5'-ジメチルフェニル）-5-エチルスルホンベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール2-（2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル）-5-エチルスルホンベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-3'，5'-ジメチルフェニル）-5-メトキシベンゾトリアゾール、2-（2'-メチル-4'-ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2'-ステアリルオキシ-3'，5'-ジメチルフェニル）-5-メチルベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-3'-メチル-5'-tert-ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-5'-メトキシフェニル）-5-メチル

ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール2-(2'-ヒドロキシ-5-カルボン酸フェニル)ベンゾトリアゾールエチルエステル、2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4', 5'-ジクロルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5-カルボン酸エステルベンゾトリアゾール、2-(2'-アセトキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

[0027] ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、例えば、オクタベンゾン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、ビス-(2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルフェニル)メタン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-5-クロルベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ベンゾイルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホンベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン等が挙げられる。

[0028] サリチレート系紫外線吸収剤としては、例えば、フェニルサリチレート、p-tert-ブチルフェニルサリチレート、p-オクチルフェニルサリチレート、レゾルシノールモノベンゾエート、2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等が挙げられる。

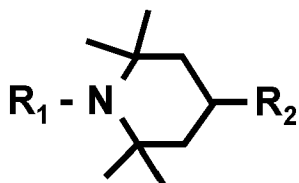
[0029] シアノアクリレート系紫外線吸収剤としては、例えば、メチル-2-シアノー-3-メチル-3-(p-メトキシフェニル)アクリレート、ブチル-2-シアノー-3-メチル-3-(p-メトキシフェニル)アクリレート、エチル-2-シアノー-3, 3'-ジフェニルアクリレート等が挙げられる。

[0030] ニッケル錯塩系紫外線吸収剤としては、例えば、2, 2'-チオビス(4

ーtert-オクチルフェノレート) トリエタノールアミンニッケル (II)、ニッケルビス (オクチルフェニル) サルファイド、2, 2'-チオビス (4-tert-オクチルフェノレート) -n-ブチルアミンニッケル (II)、2, 2'-チオビス (4-tert-オクチルフェノレート) -2-エチルヘキシルアミンニッケル (II) 等が挙げられる。

[0031] ヒンダードアミン系光安定剤 (HALS) としては、例えば、以下の構造のヒンダードアミン系光安定剤が挙げられ、 R_1 の種類によって、 $R-CH_3$ タイプ、 $R-H$ タイプ、 $R-OH$ タイプ又は $R-OR$ タイプがある。

[化4]



[式中、 R_1 は CH_3 、 H 、 OH 又は OR_3 (R_3 はアルキル鎖を示す) を示し、 R_2 は任意の構造を示す。]

[0032] ヒンダードアミン系光安定剤の例として、セバシン酸ビス (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、1-[2-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ] エチル]-4-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ]-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、セバシン酸モノ (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、コハク酸ジメチル・1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物、2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチル-マロン酸ビス (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、セバシン酸モノ (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)、セバシン酸ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)、ポリ [[6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルアミノ)-S-トリアジン-2, 4-ジイル] [(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ] ヘキサメチレン

〔(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ〕〕、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)セバケート、メチル(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)セバケート等が挙げられる。

[0033] ラジカル捕捉剤の添加量は、使用するラジカル捕捉剤の種類、重合原料として使用する炭化水素化合物単量体に同伴される酸素濃度等に依存して適宜決定することができる。添加量は、一般的に 10～1,000 w t . p p m が好ましく、用途により適宜決定することができる。

また、ラジカル捕捉剤は、二種以上を組み合わせ使用することができる。

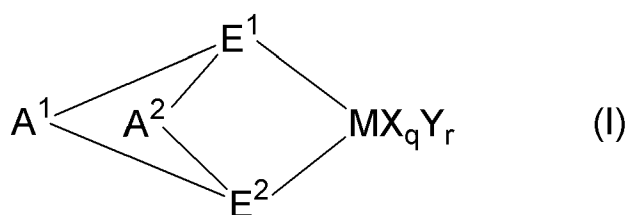
[0034] (3) 重合反応

本発明の炭化水素化合物重合体の製造方法においては、上記説明した不飽和結合を有する炭化水素化合物単量体（１）とラジカル捕捉剤（２）とを予め混合することにより、重合触媒の活性を低下させるラジカルの生成を抑え、その後、重合前にこの混合物を重合触媒と組み合わせ、重合反応を行う。

[0035] 本発明において使用できる重合触媒は特に限定されず、遷移金属化合物及び助触媒成分等を含有する公知の重合触媒、例えばメタロセン触媒やチーグラナーナッタ触媒等を用いることができる。

[0036] メタロセン触媒としては、例えば、（Ａ）下記の一般式（１）で表される遷移金属化合物と、（Ｂ）（Ｂ－１）該（Ａ）成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成し得る化合物及び（Ｂ－２）アルミノキサンから選択される少なくとも一種の成分とを含有する触媒が挙げられる。

[化5]



[式(1)中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、E¹及びE²はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及びケイ素含有基の中から選ばれた配位子であって、A¹及びA²を介して架橋構造を形成しており、E¹及びE²は互いに同一でも異なってもよく、Xはσ結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同一でも異なってもよく、他のX、E¹、E²又はYと架橋していてもよい。

Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同一でも異なってもよく、他のY、E¹、E²又はXと架橋していてもよく、A¹及びA²は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO₂-、-Se-、-NR¹-、-PR¹-、-P(O)R¹-、-BR¹-又は-AIR¹-を示し、R¹は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基又は炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、A¹及びA²は互いに同一でも異なってもよい。qは1～5の整数であって[(Mの原子価)-2]を示し、rは0～3の整数を示す。]

[0037] 上記一般式(1)において、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、具体例としてはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、イットリウム、バナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、コバルト、パラジウム及びランタノイド系金属等が挙げられるが、これらの中ではオレフィン共重合活性等の点からチタン、ジルコニウム及びハフニウムが好適である。

E¹及びE²としては、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基及び置換インデニル基が好ましい。

[0038] Xの具体例としては、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数1

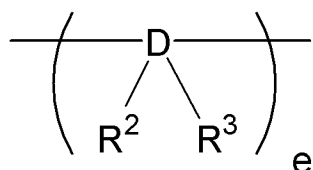
～20のアミド基、炭素数1～20の珪素含有基、炭素数1～20のホスフィド基、炭素数1～20のスルフィド基、炭素数1～20のアシル基等が挙げられる。

Yのルイス塩基の具体例としては、アミン類、エーテル類、ホスフィン類、チオエーテル類等を挙げることができる。

[0039] 次に、 A^1 及び A^2 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-PR^1-$ 、 $-P(O)R^1-$ 、 $-BR^1-$ 又は $-AlR^1-$ を示し、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよい。

このような架橋基としては、例えば、下記一般式で表されるものが挙げられる。

[化6]



(式中、Dは炭素、ケイ素又はスズを示し、 R^2 及び R^3 はそれぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、これらは互いに同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成していてもよい。eは1～4の整数を示す。)

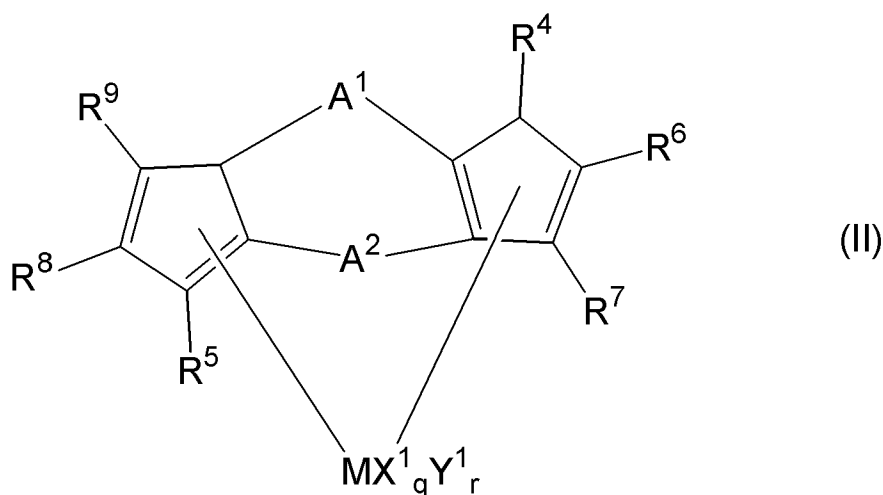
上記一般式で表される架橋基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、シクロヘキシリデン基、1,2-シクロヘキシレン基、ビニリデン基($CH_2=C=$)、ジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基、ジメチルゲルミレン基、ジメチルスタニレン基、テトラメチルジシリレン基、ジフェニルジシリレン基等を挙げることができる。

これらの中で、エチレン基、イソプロピリデン基及びジメチルシリレン基が好適である。

q は 1 ～ 5 の整数で $[(M \text{ の原子価}) - 2]$ を示し、 r は 0 ～ 3 の整数を示す。

[0040] このような一般式 (I) で表される遷移金属化合物の中では、下記一般式 (II) で表される二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体を配位子とする遷移金属化合物が好ましい。

[化7]



上記一般式 (II) において、 M 、 A^1 、 A^2 、 q 及び r は、一般式 (I) と同じである。

X^1 は σ 結合性の配位子を示し、 X^1 が複数ある場合、複数の X^1 は同一でも異なってもよく、他の X^1 又は Y^1 と架橋していてもよい。

この X^1 の具体例としては、一般式 (I) の X の説明で例示したのと同じものを挙げることができる。

Y^1 はルイス塩基を示し、 Y^1 が複数ある場合、複数の Y^1 は同一でも異なってもよく、他の Y^1 又は X^1 と架橋していてもよい。

この Y^1 の具体例としては、一般式 (I) の Y の説明で例示したのと同じものを挙げることができる。

[0041] $R^4 \sim R^9$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 20 のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基又はヘテロ原子含

有基を示すが、その少なくとも一つは水素原子でないことが必要である。

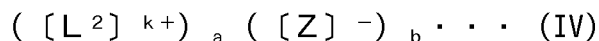
また、 $R^4 \sim R^9$ は互いに同一でも異なってもよく、隣接する基同士が互いに結合して環を形成していてもよい。

なかでも、 R^6 と R^7 は環を形成していること及び R^8 と R^9 は環を形成していることが好ましい。

R^4 及び R^5 としては、酸素、ハロゲン、珪素等のヘテロ原子を含有する基が共重合活性が高くなり好ましい。

この二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体を配位子とする遷移金属化合物は、配位子間の架橋基にケイ素を含むものが好ましい。具体的な構造は、特開2005-75908号公報に記載のメタロセン錯体と同様である。

[0042] 次に、(B)成分のうちの(B-1)成分としては、上記(A)成分の遷移金属化合物と反応して、イオン性の錯体を形成しうる化合物であればいずれのものでも使用できるが、次の一般式(III)、(IV)で表されるものを好適に使用することができる。



(式(IV)中、 L^2 は M^2 、 $R^{11}R^{12}M^3$ 、 R^{13}_3C 又は $R^{14}M^3$ である。)

式(III)、(IV)中、 L^1 はルイス塩基であり、 $[Z]^-$ は、非配位性アニオン $[Z^1]^-$ 又は $[Z^2]^-$ である。ここで $[Z^1]^-$ は複数の基が元素に結合したアニオン、即ち $[M^1G^1G^2 \cdots G^f]^-$ (ここで、 M^1 は周期律表第5～15族元素、好ましくは周期律表第13～15族元素を示す。 $G^1 \sim G^f$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～40のジアルキルアミノ基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数7～40のアルキルアリール基、炭素数7～40のアリールアルキル基、炭素数1～20のハロゲン置換炭化水素基、炭素数1～20のアシルオキシ基、有機メタロイド基、又は炭素数2～20のヘテロ原子含有炭化水素基を示す。 $G^1 \sim G$

f のうち2つ以上が環を形成していてもよい。 f は〔(中心金属 M^1 の原子価) + 1〕の整数を示す。)であり、 $[Z^2]^-$ は、酸解離定数の逆数の対数(pK_a)が-10以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基、あるいは一般的に超強酸と定義される酸の共役塩基を示す。また、ルイス塩基が配位していてもよい。

R^{10} は水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~40のアルキルアリール基又は炭素数7~40のアリールアルキル基を示す。 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基を示し、 R^{13} は炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~40のアルキルアリール基又は炭素数7~40のアリールアルキル基を示す。 R^{14} は、テトラフェニルポルフィリン、フタロシアニン等の大環状配位子を示す。

k は $[L^1 - R^{10}]$ 、 $[L^2]$ のイオン価数であって1~3の整数であり、 a は1以上の整数であり、 b は $(k \times a)$ である。

M^2 は、周期律表第1~3、11~13、17族元素を含むものであり、 M^3 は、周期律表第7~12族元素を示す。

[0043] ここで、 L^1 の具体例としては、アンモニア、メチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、 N -メチルアニリン、ジフェニルアミン、 N , N -ジメチルアニリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ- n -ブチルアミン、メチルジフェニルアミン、ピリジン、 p -ブロモ- N , N -ジメチルアニリン、 p -ニトロ- N , N -ジメチルアニリン等のアミン類、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン等のホスフィン類、テトラヒドロチオフェン等のチオエーテル類、安息香酸エチル等のエステル類、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類等を挙げることができる。

[0044] R^{10} の具体例としては水素、メチル基、エチル基、ベンジル基、トリチル基等を挙げることができ、 R^{11} 、 R^{12} の具体例としては、シクロペンタジエ

ニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基等を挙げることができる。

R^{13} の具体例としては、フェニル基、*p*-トリル基、*p*-メトキシフェニル基等を挙げることができ、 R^{14} の具体例としてはテトラフェニルポルフィリン、フタロシアニン、アリル、メタリル等を挙げることができる。

また、 M^2 の具体例としては、Li、Na、K、Ag、Cu、Br、I、 I_3 等を挙げることができ、 M^3 の具体例としては、Mn、Fe、Co、Ni、Zn等を挙げることができる。

[0045] また、 $[Z^1]^-$ 、即ち $[M^1G^1G^2 \cdots G^f]$ において、 M^1 の具体例としてはB、Al、Si、P、As、Sb等、好ましくはB及びAlが挙げられる。より好ましくはBである。

また、 G^1 、 $G^2 \sim G^f$ の具体例としては、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等、アルコキシ基若しくはアリーロキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、*n*-ブトキシ基、フェノキシ基等、炭化水素基としてメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*n*-オクチル基、*n*-エイコシル基、フェニル基、*p*-トリル基、ベンジル基、4-*t*-ブチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基等、ハロゲン原子としてフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、ヘテロ原子含有炭化水素基として

-フルオロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、ペンタクロロフェニル基、3, 4, 5-トリフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、ビス(トリメチルシリル)メチル基等、有機メタロイド基としてペンタメチルアンチモン基、トリメチルシリル基、トリメチルゲルミル基、ジフェニルアルシン基、ジシクロヘキシルアンチモン基、ジフェニル硼素等が挙げられる。

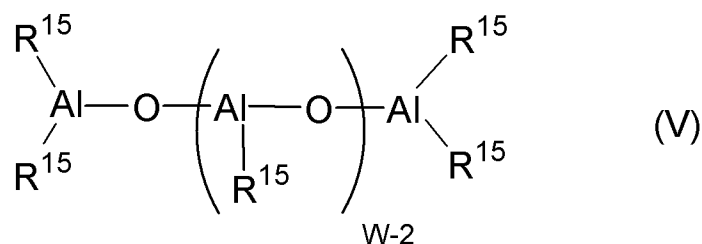
[0046] また、非配位性のアニオン、即ち pK_a が-10以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組み合わせの共役塩基 $[Z^2]^-$ の具体例としては、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン(CF_3SO_3) $^-$ 、

ビス（トリフルオロメタンスルホニル）メチルアニオン、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）ベンジルアニオン、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）アミド、過塩素酸アニオン（ ClO_4^- ）、トリフルオロ酢酸アニオン（ CF_3CO_2^- ）、ヘキサフルオロアンチモンアニオン（ SbF_6^- ）、フルオロスルホン酸アニオン（ FSO_3^- ）、クロロスルホン酸アニオン（ ClSO_3^- ）、フルオロスルホン酸アニオン／５－フッ化アンチモン（ $\text{FSO}_3/\text{SbF}_5^-$ ）、フルオロスルホン酸アニオン／５－フッ化砒素（ $\text{FSO}_3/\text{AsF}_5^-$ ）、トリフルオロメタンスルホン酸／５－フッ化アンチモン（ $\text{CF}_3\text{SO}_3/\text{SbF}_5^-$ ）等を挙げることができる。

（Ｂ－１）は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

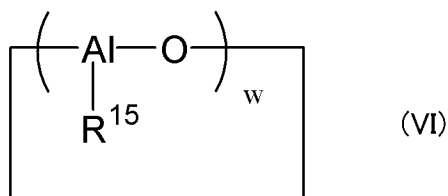
[0047] 一方、（Ｂ－２）成分のアルミノキサンとしては、下記一般式（Ｖ）で示される鎖状アルミノキサン、及び下記一般式（ＶＩ）で示される環状アルミノキサンを挙げることができる。

[化８]



（式中、 R^{15} は炭素数１～２０、好ましくは炭素数１～１２のアルキル基、炭素数２～２０のアルケニル基、炭素数６～２０のアリール基、炭素数７～４０のアリールアルキル基等の炭化水素基あるいはハロゲン原子を示す。 w は平均重合度を示し、通常２～５０、好ましくは２～４０の整数である。尚、複数の R^{15} は同一でも異なってもよい。）

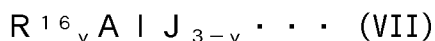
[化９]



(式中、 R^{15} 及び w は前記一般式(V)におけるものと同じである。)

[0048] 助触媒成分としては、ラジカル捕捉剤の水酸基を安定化させる機能を有することから、有機アルミニウム化合物を使用することが好ましい。

有機アルミニウム化合物としては、下記一般式(VII)で示される化合物が用いられる。好ましくは、 $v = 3$ の有機アルミニウム化合物が用いられる。



[式中、 R^{16} は炭素数1～10のアルキル基、 J は水素原子、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基又はハロゲン原子を示し、 v は1～3の整数である]

[0049] 上記一般式(VII)で示される化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げられる。

好ましい有機アルミニウム化合物としては、例えば、ジアルキルアルミニウム、トリアルキルアルミニウム等が挙げられ、好ましくは、ジイソブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムである。

[0050] これらの有機アルミニウム化合物は一種用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。

メタロセン触媒等の触媒成分と助触媒成分との使用割合は、モル比で好ましくは1 : 1～1 : 10000、より好ましくは1 : 5～1 : 2000、さらに好ましくは1 : 10～1 : 1000である。

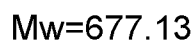
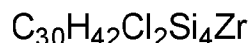
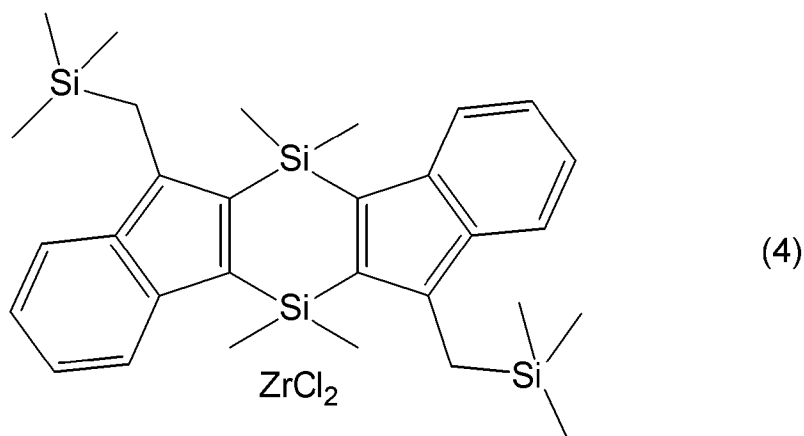
また、有機アルミニウム化合物とラジカル捕捉剤との使用割合は、モル比で好ましくは1 : 1～50 : 1、より好ましくは1 : 1～45 : 1、さらに好ましくは1 : 1～40 : 1である。有機アルミニウム化合物は重合中のモノマーのスキャベンジ用にも使われるため、ラジカル捕捉剤より多い方が好ま

しい。

[0051] 本発明の一態様においては、まず、不飽和結合を有する炭化水素化合物単量体とラジカル捕捉剤とを混合し、これを、二架橋メタロセン触媒（例えば、下記式（４）で表される錯体）と、メチルアルミノキサン又はイオン性の錯体を形成し得るホウ素化合物（例えば、テトラキスペンタフルオロフェニルボレート）と、有機アルミニウム化合物（例えば、トリイソブチルアルミニウム）とからなる触媒と混合して、炭化水素化合物重合体を重合する。

また、本発明の別の態様においては、まず、不飽和結合を有する炭化水素化合物単量体とラジカル捕捉剤とを混合し、これを、有機アルミニウム化合物（例えば、トリイソブチルアルミニウム）と混合し、さらに、二架橋メタロセン触媒（例えば、下記式（４）で表される錯体）と、メチルアルミノキサン又はイオン性の錯体を形成し得るホウ素化合物（例えば、テトラキスペンタフルオロフェニルボレート）とからなる触媒と混合して、炭化水素化合物重合体を重合する。

[化10]



[0052] また、重合触媒は、適当な担体に担持して用いることができる。担体の種類は特に制限はなく、無機酸化物担体、それ以外の無機担体及び有機担体のいずれも用いることができる。

本発明の炭化水素化合物重合体の製造方法において、重合方法は特に制限されず、スラリー重合法、気相重合法、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法等のいずれの方法を用いてもよい。

重合条件について、重合温度は通常 $-100\sim 250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-50\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $0\sim 130^{\circ}\text{C}$ である。重合時間は通常5分～10時間、重合圧力は好ましくは常圧～ 20MPa （ゲージ）、さらに好ましくは常圧～ 10MPa （ゲージ）である。

[0053] また、本発明の炭化水素化合物重合体の製造方法において、水素を添加すると重合活性が向上するので好ましい。水素を用いる場合は、通常、常圧～ 5MPa （ゲージ）、好ましくは常圧～ 3MPa （ゲージ）、さらに好ましくは常圧～ 2MPa （ゲージ）である。

以上説明した本発明の製造方法によれば、重合原料である炭化水素化合物単量体の保管方法、保管・製造過程で曝露され得る空気（酸素）や熱等の影響を受けることなく、安定的に炭化水素化合物重合体を製造することが可能になる。

[0054] 本発明の製造方法により製造される炭化水素化合物重合体は、接着剤に用いることができる。

ここで、接着剤としては、ゴム系、アクリル系、シリコーン系、ウレタン系等の粘着剤の他に、エポキシ樹脂やアクリル樹脂等の反応性接着剤、酢酸ビニル系やゴム系等の溶剤型接着剤、酢酸ビニル系エマルジョンやEVA系エマルジョン、合成ゴム系ラテックス等の水性型接着剤、ホットメルト接着剤、フェノール系接着剤、シリコーン系接着剤等の接着剤や粘接着剤を含む。

[0055] 接着剤中の本発明の炭化水素化合物重合体の含有量は特に制限されないが、通常、 $0.01\sim 90$ 質量%、好ましくは $0.1\sim 70$ 質量%、さらに好ましくは $1\sim 60$ 質量%、特に好ましくは $3\sim 50$ 質量%、極めて好ましくは $5\sim 40$ 質量%である。 0.01 質量%未満では、固化速度の高速化等の感温性が得られないおそれがあり、 90 質量%を超えると、接着剤の強度が

低下するおそれがある。

接着剤中には、樹脂やエラストマー等の主成分と本発明の炭化水素化合物重合体の他に、接着剤に一般に使用される各種材料を配合することができる。具体的には、溶剤や粘着付与剤、オイルやワックス等の可塑剤、硬化剤、架橋剤、希釈剤、充填材、増粘剤、顔料、酸化防止剤や老化防止剤等の添加剤等を挙げることができる。

[0056] 特に、本発明で得られる材料は、ホットメルト系粘接着剤への適用性に優れ、本材料の結晶化温度付近で急激に粘接着剤の固化が始まるといった固化速度の高速化（オープンタイムの短縮）や、硬度、溶融粘度のコントロールに用いることができる。さらに、オイルのブリード（しみ出し）防止や、べた付き感の抑制等によるハンドリング性の向上等が得られる。

また、感圧型の粘着テープの粘着剤層の空気面に本材料を分散させることで、離型調整剤としての効果も得ることができる。即ち、このテープは、常温で貼り付けた際には強い粘着力を示すが、加熱することで本材料が被着体と粘着層の界面にブリードすることで粘着力を大きく下げる効果を示し、再剥離が容易な粘着テープとなる。

実施例

[0057] 次に、本発明の具体的実施例について説明する。

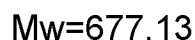
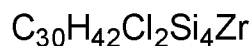
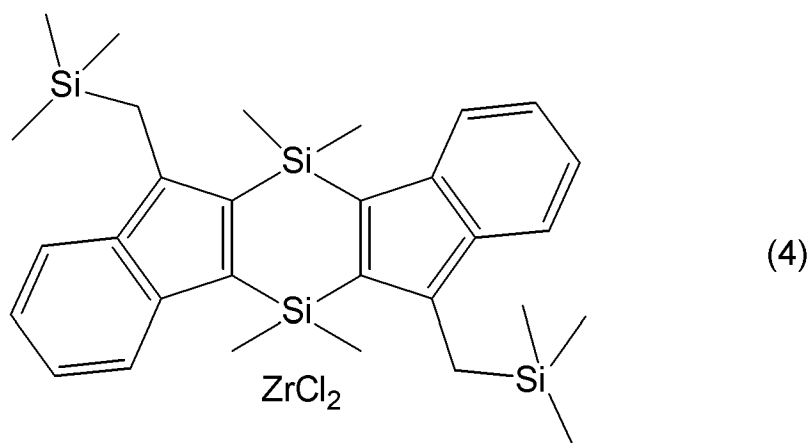
以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明の範囲はこれら実施例の記載によって何ら限定されるものではない。

[0058] [実施例 1]

いずれも室温で固体である炭素数 26 の α オレフィン (C 26) と炭素数 28 の α オレフィン (C 28) の混合物 (C 26 : 56.9 質量%、C 28 : 39.4 質量%) を溶融させた状態で、酸化防止剤として I R G A N O X (登録商標) 1076 (オクタデシル-3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、BASF ジャパン株式会社製) を 50 w t . p p m (2.97×10^{-5} モル) 添加、混合し、室温まで冷却させた (ガスクロマトグラフィー (GC) 測定による酸化物濃度 < 10

w t. p p m)。これを再融解させた後、加熱乾燥した１リットルオートクレーブに４００ミリリットル加え、トリイソブチルアルミニウム１ミリモル、下記式（４）で表される錯体２マイクロモル、テトラキスペンタフルオロフェニルボレート８マイクロモルを加え、さらに水素０．１５ＭＰaを導入した。攪拌しながら温度１１０℃で１時間重合した。重合反応終了後、反応液をメチルエチルケトン中へ展開した。沈殿物をろ過後、加熱、減圧下にて乾燥することにより、高級αオレフィン重合体１３０ｇを得た。

[化11]



[0059] [比較例１]

IRGANOX（登録商標）１０７６を添加しなかったことを除いて、実施例１と同様にして炭素数２６のαオレフィンと炭素数２８のαオレフィンの溶融混合物を調製した（ＧＣ測定による酸化物濃度＝７０w t. p p m）。加熱乾燥した１リットルオートクレーブに、この溶融混合物４００ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム１ミリモル、式（４）で表される錯体２マイクロモル、テトラキスペンタフルオロフェニルボレート８マイクロモルを加え、さらに水素０．１５ＭＰaを導入した。攪拌しながら温度１１０℃で１時間重合した。重合反応終了後、反応液をメチルエチルケトン中へ展開した。沈殿物をろ過後、加熱、減圧下にて乾燥することにより、高級αオ

レフィン重合体 30 g を得た。

[0060] [実施例 2-1]

室温で液体である 1-オクタデセン (C18) に、空气中で I R G A N O X (登録商標) 1076 を 50 wt. ppm (2.97×10^{-5} モル) 添加し、100℃で6時間混合し、室温まで冷却させた (GC測定による酸化物濃度 < 10 wt. ppm)。その後、加熱乾燥した 1 リットルオートクレーブに、この混合物 400 ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム 1 ミリモル、式 (4) で表される錯体 2 マイクロモル、テトラキスペンタフルオロフェニルボレート 8 マイクロモルを加え、さらに水素 0.15 MPa を導入した。攪拌しながら温度 90℃で1時間重合した。重合反応終了後、反応液をアセトン中へ展開した。沈殿物をろ過後、加熱、減圧下にて乾燥することにより、高級 α オレフィン重合体 181 g を得た。

[0061] [実施例 2-2]

I R G A N O X (登録商標) 1076 の代わりに、S U M I L I Z E R (登録商標) G P (6-[3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロポキシ]-2,4,8,10-テトラ-*t*-ブチルジベンズ[d,f][1,3,2]ジオキサホスフェピン、住友化学株式会社製) を 50 wt. ppm (2.39×10^{-5} モル) 添加したことを除いて、実施例 2-1 と同様にして混合物を調製した (GC測定による酸化物濃度 < 10 wt. ppm)。加熱乾燥した 1 リットルオートクレーブに、この 1-オクタデセン (S U M I L I Z E R (登録商標) G P 添加) 400 ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム 1 ミリモル、式 (4) で表される錯体 2 マイクロモル、テトラキスペンタフルオロフェニルボレート 8 マイクロモルを加え、さらに水素 0.15 MPa を導入した。攪拌しながら温度 90℃で1時間重合した。重合反応終了後、反応液をアセトン中へ展開した。沈殿物をろ過後、加熱、減圧下にて乾燥することにより、高級 α オレフィン重合体 69 g を得た。

[0062] [比較例 2]

1-オクタデセンにIRGANOX（登録商標）1076を添加しなかった（GC測定による酸化物濃度＝180wt. ppm）他は、実施例2-1と同様にして重合を行った。即ち、加熱乾燥した1リットルオートクレーブに、この1-オクタデセン（酸化防止剤非添加）400ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム1ミリモル、式（4）で表される錯体2マイクロモル、テトラキスペンタフルオロフェニルボレート8マイクロモルを加え、さらに水素0.15MPaを導入した。攪拌しながら温度90℃で1時間重合した。重合反応終了後、反応液をアセトン中へ展開したが、重合体は得られなかった。

[0063] 以上の実施例及び比較例の概要を表1に示す。

尚、酸化防止剤を添加した又は添加しなかった炭化水素化合物単量体についてのGC測定の条件は、以下の通りである。

<C18（液体）>

試料のトルエン希釈溶液を極性カラムのGCで分析し、酸化物含有量を絶対検量線法で算出した。

<C26、C28（固体）>

モノマーをヘプタンに溶解させ、固相抽出により酸化物を吸着させモノマーを除去した。ヘプタン／エタノール混合液を固相に流通させ酸化物を回収し、この液をGCで分析した。

[0064] [表1]

	炭化水素化合物 単量体	炭化水素化合物単量体に 添加したラジカル捕捉剤		酸化物濃度 (wt. ppm)	重合体収量 (g)
実施例 1	C26、C28(固体)	IRGANOX®1076	フェノール系酸化防止剤	<10	130
比較例 1	C26、C28(固体)	添加なし		70	30
実施例 2-1	C18(液体)	IRGANOX®1076	フェノール系酸化防止剤	<10	181
実施例 2-2	C18(液体)	SUMILIZER®GP	リン系酸化防止剤	<10	69
比較例 2	C18(液体)	添加なし		180	0

[0065] [実施例 3]

室温で液体である１－デセン（C₁₀）に、空气中でIRGANOX（登録商標）１０７６を５０wt. ppm（ 2.79×10^{-5} モル）添加、混合後、光照射をしながら３０℃で３日間静置した（GC測定による酸化物濃度＜１０wt. ppm）。その後、加熱乾燥した１リットルオートクレーブに、この混合物４００ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム１ミリモル、式（４）で表される錯体２マイクロモル、テトラキスペンタフルオロフェニルボレート８マイクロモルを加え、さらに水素０．１５MPaを導入した。攪拌しながら温度９０℃で１時間重合した。重合反応終了後、反応液をアセトン中へ展開した。沈殿物をろ過後、加熱、減圧下にて乾燥することにより、高級αオレフィン重合体２１６gを得た。

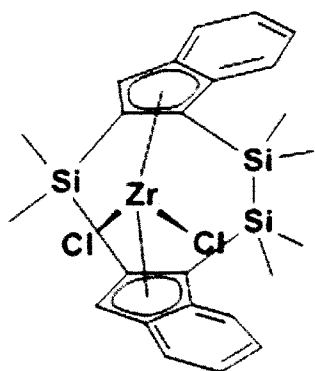
[0066] [比較例３]

IRGANOX（登録商標）１０７６を添加せず、酸化防止剤非添加の１－デセン（GC測定による酸化物濃度＝２４wt. ppm）を用いた他は、実施例３と同様にして重合を行い、高級αオレフィン重合体５０gを得た。

[0067] [実施例４]

式（４）で表される錯体の代わりに下記式（１０）で表される錯体（二架橋メソ型触媒、分子量：５６２．８６g/mol）を用いた他は、実施例３と同様に重合を行い、高級αオレフィン重合体２６２gを得た。

[化12]



(10)

[0068] [比較例４]

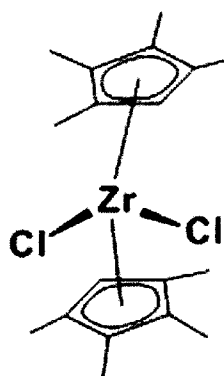
IRGANOX（登録商標）１０７６を添加しなかった他は実施例４と同

様に重合を行い、高級 α オレフィン重合体64gを得た。

[0069] [実施例5]

式(4)で表される錯体の代わりに下記式(11)で表される錯体(非架橋触媒、分子量:404.53g/mol)を用いた他は、実施例3と同様に重合を行い、高級 α オレフィン重合体230gを得た。

[化13]



(11)

[0070] [比較例5]

IRGANOX (登録商標) 1076を添加しなかった他は、実施例5と同様に重合を行い、高級 α オレフィン重合体30gを得た。

[0071] [実施例6]

式(4)で表される錯体の代わりに式(10)で表される錯体を用いた他は、実施例2-1と同様に重合を行い、高級 α オレフィン重合体278gを得た。

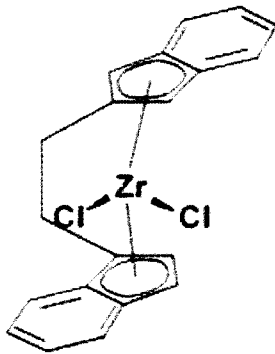
[0072] [比較例6]

IRGANOX (登録商標) 1076を添加しなかった他は実施例6と同様に重合反応を試みたが、重合体は得られなかった。

[0073] [実施例7]

式(4)で表される錯体の代わりに下記式(12)で表される錯体(単架橋錯体、分子量:418.47g/mol)を用いた他は、実施例2-1と同様に重合を行い、高級 α オレフィン重合体162gを得た。

[化14]



(12)

[0074] [比較例 7]

IRGANOX (登録商標) 1076 を添加しなかった他は実施例 7 と同様に重合反応を試みたが、重合体は得られなかった。

[0075] [実施例 8]

式 (4) で表される錯体の代わりに式 (11) で表される錯体を用いた他は、実施例 2-1 と同様に重合を行い、高級 α オレフィン重合体 154 g を得た。

[0076] [比較例 8]

IRGANOX (登録商標) 1076 を添加しなかった他は実施例 8 と同様に重合反応を試みたが、重合体は得られなかった。

[0077] 以上の実施例 3～8、比較例 3～8 の概要を表 3 に示す。

尚、酸化防止剤を添加した又は添加しなかった 1-オクタデセン (C18) の GC 測定方法・条件は上記と同じであり、1-デセン (C10) の GC 測定方法・条件は以下の通りである。

<C10 (液体)>

試料を下記条件で極性カラムの GC で分析し、酸化物含有量を絶対検量線法で算出した。

[表2]

カラム	DB-FFAD(膜厚:0.25 μ m) 30m $\times$ 0.25mmID
注入口温度	220℃
カラム温度	60℃ $\rightarrow$ 10℃/min $\rightarrow$ 230℃
キャリアガス	He 40cm/sec一定
注入量	1 μ l
注入方式	スプリットレス
FID温度	250℃

[0078] [表3]

	炭化水素化合物 単量体	メタセン触媒	酸化防止剤	酸化物濃度 (wtppm)	重合体 収量(g)
実施例 3	C10(液体)	二架橋 π 型触媒	IRGANOX1076	<10	216
比較例 3			添加なし	24	50
実施例 4		二架橋 π 型触媒	IRGANOX1076	<10	262
比較例 4			添加なし	24	64
実施例 5		非架橋触媒	IRGANOX1076	<10	230
比較例 5			添加なし	24	30
実施例 6	C18(液体)	二架橋 π 型触媒	IRGANOX1076	<10	278
比較例 6			添加なし	180	0
実施例 7		単架橋触媒	IRGANOX1076	<10	162
比較例 7			添加なし	180	0
実施例 8		非架橋触媒	IRGANOX1076	<10	154
比較例 8			添加なし	180	0

[0079] 実施例 9

実施例 1 で得られた重合体 100 重量部、ベースポリマーとしてエルモージェ S400 (出光興産製) 100 重量部、及び粘着付与剤としてアイマーブ P100 (出光興産製) 100 重量部を、120℃環境下で溶融、撈拌して、ホットメルト系粘接着剤組成物を得た。

この組成物を、アントンパール社製レオメーター MCR301 を用いて、120℃から 10℃まで 0.1℃/秒の速度で降温させたときの粘度変化を

測定した。尚、ひずみを1%、周波数を1 Hzとした。結果を図1に示す。

[0080] 比較例9

実施例1で得られた重合体を使用しなかった他は実施例9と同様にしてホットメルト系粘接着剤組成物を作製し、評価した。結果を図1に示す。

[0081] 実施例9のホットメルト系粘接着剤組成物は、50℃付近で急激な粘度上昇が見られ、粘接着剤が急激に固化しており、オープンタイムが短縮していることが分かる。

産業上の利用可能性

[0082] 本発明の製造方法により製造される炭化水素化合物重合体は、主にワックス成分代替材料及び潤滑油成分として有用であり、特にトナー用離型剤及びインキ成分、樹脂の改質剤、粘着剤成分、接着剤成分、潤滑油成分、有機無機複合材料、蓄熱材、軽油等の燃料油の改質剤、アスファルトの改質剤、高性能ワックスとして有用である。

[0083] また、上記以外にも化粧品（口紅、ポマード、クリーム、眉墨、アイシャドウ、チック、パック、シャンプー、リンス）、医療用（軟膏、座薬、乳剤、外科用包帯材、湿布材）、文房具用（クレヨン、クレパス、鉛筆、カーボン紙）、艶出し用（木材、家具、皮革、自動車、紙、菓子、繊維）、蠟燭用、皮クリーム、繊維油剤、製菓材料、模型材料、彫刻材料、皮革仕上げ材、絶縁材料蠟紙、楽器、接木用蠟材印刷用、鋳型用品の製造果物のワックスコーティング、各種グリース、スキーワックス、蠟けつ染、ポリッシュ、カーワックス、金属加工油、ゴム老化防止剤、タイヤ、接着剤、加工紙、蓄熱剤、農薬、肥料、研磨剤用（金属、ステンレス）、油滑剤（グリース、離型剤、塗料）、歯科用デンタルワックス、固定用途（レンズ、包埋）等の成分として有用である。

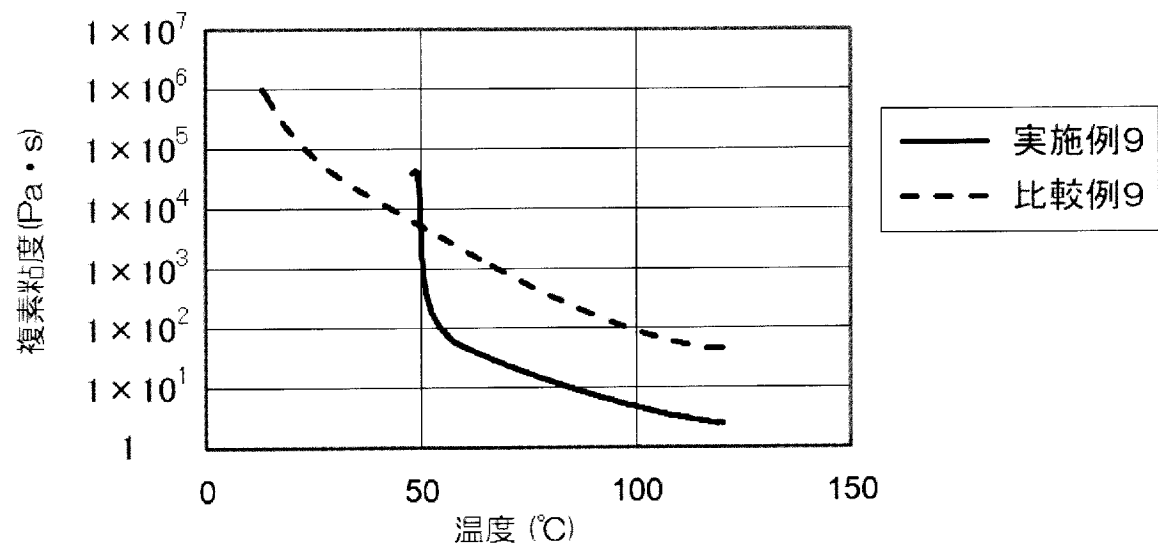
[0084] 上記に本発明の実施形態及び／又は実施例を幾つか詳細に説明したが、当業者は、本発明の新規な教示及び効果から実質的に離れることなく、これら例示である実施形態及び／又は実施例に多くの変更を加えることが容易である。従って、これらの多くの変更は本発明の範囲に含まれる。

この明細書に記載の文献及び本願のパリ優先の基礎となる日本出願明細書の内容を全てここに援用する。

請求の範囲

- [請求項1] 不飽和結合を有する炭化水素化合物単量体とラジカル捕捉剤とを含む混合物を用いた、炭化水素化合物重合体の製造方法。
- [請求項2] 前記炭化水素化合物単量体が脂肪族炭化水素化合物である、請求項1に記載の炭化水素化合物重合体の製造方法。
- [請求項3] 前記炭化水素化合物単量体が α オレフィンである、請求項1又は2に記載の炭化水素化合物重合体の製造方法。
- [請求項4] 前記 α オレフィンの炭素数が5～18である、請求項3に記載の炭化水素化合物重合体の製造方法。
- [請求項5] 前記 α オレフィンの炭素数が20～40である、請求項3に記載の炭化水素化合物重合体の製造方法。
- [請求項6] 前記ラジカル捕捉剤が酸化防止剤である、請求項1～5のいずれかに記載の炭化水素化合物重合体の製造方法。
- [請求項7] 前記酸化防止剤がフェノール系酸化防止剤である、請求項6に記載の炭化水素化合物重合体の製造方法。
- [請求項8] 前記混合物を触媒と混合して炭化水素化合物重合体を重合する、請求項1～7のいずれかに記載の炭化水素化合物重合体の製造方法。
- [請求項9] 前記混合物を有機アルミニウムと混合して炭化水素化合物重合体を重合する、請求項1～8のいずれかに記載の炭化水素化合物重合体の製造方法。
- [請求項10] 前記有機アルミニウムと前記ラジカル捕捉剤を1：1～50：1のモル比で用いる請求項9に記載の炭化水素化合物重合体の製造方法。
- [請求項11] 請求項1～10のいずれかに記載の製造方法によって得られた重合体を用いて得られる接着剤。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/007450

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F2/38(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F4/6592(2006.01)i, C08F10/00(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)

C08F2/00-2/60, C08F10/00-10/14

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 63-92613 A (Enichem Sintesi S.p.A.), 23 April 1988 (23.04.1988), claims 1 to 12; page 7, example 1 & EP 254348 A2	1-11
A	JP 2006-526666 A (Exxonmobil Chemical Patents Inc.), 24 November 2006 (24.11.2006), claims 1 to 20; paragraphs [0045] to [0050] & US 2003/0206835 A1 & WO 2004/108271 A1	1-11
A	JP 2004-521161 A (Univation Technologies, L.L.C.), 15 July 2004 (15.07.2004), claims 1 to 20; paragraph [0033] & US 2002/0132937 A1 & WO 2002/050127 A2	1-11



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
19 February, 2013 (19.02.13)

Date of mailing of the international search report
05 March, 2013 (05.03.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F2/38(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F4/6592(2006.01)i, C08F10/00(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 (I P C))

Int.Cl. C08F2/00-2/60, C08F10/00-10/14

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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)

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 63-92613 A (エニーケム・シンテシース・エセ・ピ・ア) 1988.04.23, 特許請求の範囲 1 - 1 2, 第 7 頁実施例 1 & EP 254348 A2	1-11
A	JP 2006-526666 A (エクソンモービル・ケミカル・パテント・イン ク) 2006.11.24, 請求項 1 - 2 0, 【0 0 4 5】 - 【0 0 5 0】 & US 2003/0206835 A1 & WO 2004/108271 A1	1-11

☒ 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

1 9 . 0 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 3 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

久保田 英樹

4 J

3 7 7 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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	JP 2004-521161 A (ユニバーション・テクノロジーズ・エルエルシー) 2004.07.15, 請求項1-20, 【0033】 & US 2002/0132937 A1 & WO 2002/050127 A2	1-11