

(19) 日本国特許庁 (JP)

## 再 公 表 特 許 (A1)

(11) 国際公開番号

W02005/123785

発行日 平成20年4月10日 (2008. 4. 10)

(43) 国際公開日 平成17年12月29日 (2005. 12. 29)

|                                 |                |             |
|---------------------------------|----------------|-------------|
| (51) Int.Cl.                    | F I            | テーマコード (参考) |
| <b>C O 8 F 6/12 (2006.01)</b>   | C O 8 F 6/12   | 4 J O 1 5   |
| <b>C O 8 F 297/00 (2006.01)</b> | C O 8 F 297/00 | 4 J O 2 6   |
| <b>C O 8 F 4/76 (2006.01)</b>   | C O 8 F 4/76   | 4 J 1 0 0   |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 14 頁)

|              |                              |           |                                     |
|--------------|------------------------------|-----------|-------------------------------------|
| 出願番号         | 特願2006-514698 (P2006-514698) | (71) 出願人  | 000000941                           |
| (21) 国際出願番号  | PCT/JP2005/010383            |           | 株式会社カネカ                             |
| (22) 国際出願日   | 平成17年6月7日 (2005. 6. 7)       |           | 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号                  |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2004-176659 (P2004-176659) | (74) 代理人  | 100074561                           |
| (32) 優先日     | 平成16年6月15日 (2004. 6. 15)     |           | 弁理士 柳野 隆生                           |
| (33) 優先権主張国  | 日本国 (JP)                     | (72) 発明者  | 寺沢 宣                                |
|              |                              |           | 日本国兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8                  |
|              |                              |           | 株式会社カネカ内                            |
|              |                              | Fターム (参考) | 4J015 DA16 DA33                     |
|              |                              |           | 4J026 HA02 HB05 HE01                |
|              |                              |           | 4J100 AA06P AB02Q AB03Q AB04Q AB08Q |
|              |                              |           | CA04 FA08 FA19 FA30 GA18            |
|              |                              |           | GC02 GC22 GC35                      |
|              |                              |           | 最終頁に続く                              |

(54) 【発明の名称】 イソブチレン系重合体の製造方法

## (57) 【要約】

イソブチレン系重合体を含む反応溶液から触媒を水で洗浄除去する操作において、有機相と水相の分離性を向上させて、安定的かつ効率良くイソブチレン系重合体から触媒を除去する方法を提供する。重合後のイソブチレン系重合体を含む反応溶液を水で処理し触媒を失活させ水相を除去した後、該溶液を水で洗浄するにあたって、水酸基を有する非イオン性高分子界面活性剤が0.00005～0.005重量%含まれる水を使用することを特徴とするイソブチレン系重合体の製造方法により達成される。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

重合後のイソブチレン系重合体を含む反応溶液を水で処理し触媒を失活させ水相を除去した後、該溶液を水で洗浄するにあたって、水酸基を有する非イオン性高分子界面活性剤が 0.00005～0.005 重量%含まれる水を使用することを特徴とするイソブチレン系重合体の製造方法。

## 【請求項 2】

水酸基を有する非イオン性高分子界面活性剤が、分子骨格の繰り返し単位 1 つあたりに平均して 0.3～4 個の水酸基を有することを特徴とする請求項 1 に記載のイソブチレン系重合体の製造方法。

10

## 【請求項 3】

水酸基を有する非イオン性高分子界面活性剤が、セルロース誘導体であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のイソブチレン系重合体の製造方法。

## 【請求項 4】

水酸基を有する非イオン性高分子界面活性剤が、ポリビニルアルコールまたはその誘導体であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のイソブチレン系重合体の製造方法。

## 【請求項 5】

イソブチレン系重合体がイソブチレンを主体として構成される重合体であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のイソブチレン系重合体の製造方法。

## 【請求項 6】

イソブチレン系重合体が、  
(A) イソブチレンを主体として構成される重合体ブロックと、  
(B) 芳香族ビニルモノマーを主体として構成される重合体ブロック、  
からなるブロック共重合体であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のイソブチレン系重合体の製造方法。

20

## 【請求項 7】

イソブチレン系重合体が、 $-90 \sim -30^{\circ}\text{C}$  の温度範囲で重合させて得られた重合体であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載のイソブチレン系重合体の製造方法。

## 【請求項 8】

イソブチレン系重合体が、(1-クロロ-1-メチルエチル)ベンゼン、1,4-ビス(1-クロロ-1-メチルエチル)ベンゼン、1,3,5-トリス(1-クロロ-1-メチルエチル)ベンゼンから選択される少なくとも 1 種の化合物を重合開始剤として使用したものであることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載のイソブチレン系重合体の製造方法。

30

## 【請求項 9】

イソブチレン系重合体が、四塩化チタンを触媒として使用したものであることを特徴とする請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載のイソブチレン系重合体の製造方法。

## 【請求項 10】

イソブチレン系重合体が、2-メチルピリジン及び／またはジメチルアセトアミドを電子供与剤として使用したものであることを特徴とする請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載のイソブチレン系重合体の製造方法。

40

## 【請求項 11】

イソブチレン系重合体を含む反応溶液の溶媒が、炭素数 3～8 の 1 級及び／又は 2 級のモノハロゲン化炭化水素と脂肪族及び／又は芳香族炭化水素との混合溶媒であることを特徴とする請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載のイソブチレン系重合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明はイソブチレン系重合体の触媒残渣の効率的な除去、すなわちイソブチレン系重

50

合体の効率的な精製によるイソブチレン系重合体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

イソブチレン系重合体は粘弾性、耐候性、気体透過遮断性などに優れた液状ゴムである。イソブチレン系重合体に特定の官能基を導入して架橋反応させればゴム状の硬化物となり、コーティング材、建築用シーリング材、電子材料用封止材などの用途に供される。

【0003】

またイソブチレンと芳香族ビニルモノマーをブロック共重合させれば、常温でゴム状、加熱すると流動し加工成型が可能な熱可塑性エラストマーとなる。このエラストマーには、耐熱性、耐候性、制震性、ガスバリア性などの高機能性が付与される。この特性を利用して、シール剤、耐火発泡シート、制震材料、ゴム改質剤などの用途に供される。

10

【0004】

これらイソブチレン系重合体は、分子量分布が狭いほど粘度が低下して重合反応時における反応液の混合が容易になったり、製品の取扱い作業性が向上したりする。またイソブチレンと芳香族ビニルモノマーをブロック共重合させて所望の物性を発現させるためには、出来るだけ全ての重合体が共重合するように制御することが望ましい。これらの要件を満たすイソブチレン系重合体を効率よく得るには、リビング重合の技術が有効である。

【0005】

リビング重合とは、開始剤を起点とする重合反応が停止反応や連鎖移動反応などの副反応で妨げられることなく分子鎖が生長していく重合のことである。このようなリビング重合では、重合反応が同時に開始すれば分子量が均一な重合体を得ることかでき、また重合体の末端などに特定の官能基を導入することや重合反応の終点付近で異種のモノマーを添加して共重合体を合成することができる。イソブチレンは代表的なカチオン重合性のモノマーであり、リビングカチオン重合の技術（特許文献1、特許文献2）を用いたポリイソブチレンの製造が工業的規模で実施されている。リビングカチオン重合では、カチオン重合性モノマー以外に重合開始剤、重合触媒が使用され、さらに反応を安定化させる目的で電子供与剤が使用される。

20

【0006】

リビングカチオン重合反応技術を用いたイソブチレンー芳香族ビニルブロック共重合体の製造は、イソブチレンの重合反応が実質的に終了した反応液に芳香族ビニルモノマーを添加することにより行う（特許文献3）。

30

【0007】

カチオン重合において用いたルイス酸触媒および触媒失活後の触媒残渣が重合体中に残存すると腐食、臭気、着色、官能基の反応阻害など多くの悪影響を引き起こすため、適切な方法によって厳重に取り除かなければならない。

【0008】

イソブチレン系重合体を含む反応溶液を常温あるいは加温した水性溶液に注いで触媒を失活させて水相を除去する操作は公知の技術である（特許文献4、5）。こののちに水による洗浄を数回繰り返して行わねば触媒残渣の除去は不完全となるが、水洗を繰り返して精製が進行すると有機相と水相との分離性が悪くなる現象が発生する傾向がある。分離が悪いと有機相に水相が取り込まれた状態になり、結局は有機相から触媒残渣が除去できていないのと同じことになる。有機相と水相とを完全に分離させて安定的な製造を行うためには、静置分離時間を延長する、溶剤で希釈して分離しやすくする、あるいは遠心分離設備を導入するなどの対処が必要となり工業的には不利である。

40

【特許文献1】特開平7-292038

【特許文献2】特開平8-53514

【特許文献3】特開平11-100420

【特許文献4】特開平7-196724

【特許文献5】特開平8-269118

【発明の開示】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、カチオン重合に使用された触媒の残渣除去を効率よく行い、イソブチレン系重合体を効率よく精製するための製造方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は、触媒失活後のイソブチレン系重合体を含む反応溶液から触媒残渣を水で洗浄して水を分離除去する操作を安定的かつ効率よく行える方法を鋭意検討した。その結果、イソブチレン系重合体を含む有機相と洗浄水との分離性を良好にするのには、非イオン系高分子界面活性剤を含む水で洗浄する方法が前記課題を解決するのに有効であることを見出した。

10

【0011】

すなわち本発明は、重合後のイソブチレン系重合体を含む反応溶液を水で処理し触媒を失活させ水相を除去した後、該溶液を水で洗浄するにあたって、水酸基を有する非イオン性高分子界面活性剤が0.00005～0.005重量%含まれる水を使用することを特徴とするイソブチレン系重合体の製造方法に関する。

【0012】

好適な実施態様としては、水酸基を有する非イオン性高分子界面活性剤が、分子骨格の繰り返し単位1つあたりに平均して0.3～4個の水酸基を有することを特徴とするイソブチレン系重合体の製造方法に関する。

20

【0013】

好適な実施態様としては、水酸基を有する非イオン性高分子界面活性剤が、セルロース誘導体であることを特徴とするイソブチレン系重合体の製造方法に関する。

【0014】

好適な実施態様としては、水酸基を有する非イオン性高分子界面活性剤がポリビニルアルコールまたはその誘導体であることを特徴とするイソブチレン系重合体の製造方法に関する。

【0015】

好適な実施態様としては、イソブチレン系重合体がイソブチレンを主体として構成される重合体であることを特徴とするイソブチレン系重合体の製造方法に関する。

30

【0016】

好適な実施態様としては、イソブチレン系重合体が、  
(A) イソブチレンを主体として構成される重合体ブロックと、  
(B) 芳香族ビニル系単量体を主体として構成される重合体ブロック、  
からなるブロック共重合体であることを特徴とするイソブチレン系重合体の製造方法に関する。

【0017】

好ましい実施態様としては、イソブチレン系重合体が、 $-90 \sim -30^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で重合させて得られた重合体であることを特徴とするイソブチレン系重合体の製造方法に関する。

40

【0018】

好ましい実施態様としては、イソブチレン系重合体が、(1-クロロ-1-メチルエチル)ベンゼン、1,4-ビス(1-クロロ-1-メチルエチル)ベンゼン、1,3,5-トリス(1-クロロ-1-メチルエチル)ベンゼンから選択される少なくとも1種の化合物を重合開始剤として使用したものであることを特徴とするイソブチレン系重合体の製造方法に関する。

【0019】

好ましい実施態様としては、イソブチレン系重合体が、四塩化チタンを触媒として使用したものであることを特徴とするイソブチレン系重合体の製造方法に関する。

【0020】

50

好ましい実施態様としては、イソブチレン系重合体が、２－メチルピリジン及び／またはジメチルアセトアミドを電子供与剤として使用したものであることを特徴とするイソブチレン系重合体の製造方法に関する。

#### 【００２１】

好ましい実施態様としては、イソブチレン系重合体を含む溶液の溶媒が、炭素数３～８の１級及び／又は２級のモノハロゲン化炭化水素と脂肪族及び／又は芳香族炭化水素との混合溶媒であることを特徴とするイソブチレン系重合体の製造方法に関する。

#### 【発明の効果】

#### 【００２２】

本発明の非イオン性高分子界面活性剤を含む水で洗浄する方法を用いれば、従来の方法と比べて有機相と水相との分離性が改善され、分離に要する時間が短縮できる。このことにより従来と比べて効率良く触媒残渣を除去でき、また分離不良による有機相への触媒残渣混入が回避できるので安定した品質のイソブチレン系重合体を得られる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【００２３】

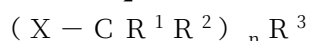
以下に本発明を詳細に説明する。本発明を適用することができるリビングカチオン重合についてその詳細は、例えばJ. P. Kennedyらの著書（Carbocationic Polymerization, John Wiley & Sons, 1982）やK. Matyjaszewskiらの著書（Cationic Polymerizations, Marcel Dekker, 1996）に合成反応の記載がまとめられている。

#### 【００２４】

（重合開始剤）

カチオン重合の開始反応を効率的に行う方法として、３級炭素に結合した塩素原子を有する化合物やα位に芳香環を有する塩素化合物などの化合物を重合開始剤として用いるイニファーマ法が開発されており（米国特許４２７６３９４号）、本発明にこの方法を適用することができる。イニファーマ法に用いる重合開始剤としてはその機能を発揮するものであれば良く、代表例として下記の構造を有するものを挙げるができる。

#### 【００２５】



〔式中、Xはハロゲン原子を、 $R^1$ 、 $R^2$ は同一、または異なって、炭素数１～２０の１価の炭化水素基を表す。 $R^3$ は炭素数１～２０のｎ価の炭化水素基を表す。ｎは１～４の整数である〕

イソブチレン系重合体の合成に用いることのできる開始剤種については特開平７－２９２０３８に記載されているが、末端カチオンの安定性の観点から好ましい重合開始剤としては、（１－クロロ－１－メチルエチル）ベンゼン（MCC又はクミルクロライドともいう）、１，４－ビス（１－クロロ－１－メチルエチル）ベンゼン（p-DCC又はジクミルクロライドともいう）、１，３，５－トリス（１－クロロ－１－メチルエチル）ベンゼン（TCC又はトリクミルクロライドともいう）が挙げられる。またこれらの誘導体等の芳香環を含んだ化合物も使用できる。これらは、単独あるいは混合物として使用することができる。これらの開始剤は１箇所もしくは複数個所の重合開始点を有するが、開始剤の重合開始点数が得られる重合体の一次構造に反映されるので目的とする重合体に合わせて開始剤を選ぶと良い。例えばp-DCCのような二官能開始剤は直鎖状の重合体を必要とするときに選定する事が出来る。その他にMCCなどの一官能、TCCなどの三官能の開始剤を必要に応じて用いる事が出来る。

#### 【００２６】

（重合触媒）

イソブチレン系重合体のカチオン重合に使用される触媒は一般にルイス酸として分類されカチオン重合能を有するものであれば特にその種類を問わないが、例示するならばTiCl<sub>4</sub>、AlCl<sub>3</sub>、BCl<sub>3</sub>、ZnCl<sub>2</sub>、SnCl<sub>4</sub>、エチルアルミニウムクロライド、

$\text{SnBr}_4$ などが挙げられる。これらの触媒は単独種で使用しても、複数種以上で使用してもよい。これらの中で、特に $\text{TiCl}_4$ が取扱い易さ、重合活性の高さ、経済性などの点で好適である。この触媒は本発明にしめす方法により重合終了後のイソブチレン系重合体を含む溶液より取り除かれる。

#### 【0027】

(電子供与剤)

イソブチレン系重合体のカチオン重合をおこなう際、連鎖移動反応やプロトン開始反応などの副反応を抑制して良好な重合体を得るための付加的な改善策として、電子供与剤を用いることが報告されている(特開平2-245004、特開平1-318014、特開平3-174403)。本発明においても電子供与剤を用いる。使用する電子供与剤としてはピリジン類、アミン類、アミド類、スルホキシド類、エステル類、または金属原子に結合した酸素原子を有する金属化合物等を挙げることができる。具体例として、ピリジン、2-メチルピリジン(ピコリンまたは $\alpha$ -ピコリンと略記)、トリメチルアミン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、酢酸エチル、チタンテトライソプロポキシドなどを使用することが好ましく、取扱い易さや経済性の観点から、2-メチルピリジンもしくはジメチルアセトアミドが特に好ましい。これらは単独もしくは2種以上の組み合わせで使用することができる。

10

#### 【0028】

(重合反応温度)

イソブチレン系重合体のカチオン重合の反応温度は、リビングカチオン重合であるため、通常低温で実施され、 $-90 \sim -30^\circ\text{C}$ の範囲が好ましい。より好ましくは $-80 \sim -50^\circ\text{C}$ の範囲である。比較的高い温度条件では反応速度が遅く、連鎖移動反応などの副反応が起こるので、 $-30^\circ\text{C}$ よりも低い温度に保つことがより好ましい。しかし反応温度が $-90^\circ\text{C}$ より低いと反応に関与する物質(原料又は重合体)が析出する場合がある。

20

#### 【0029】

(イソブチレン系重合体)

本発明でいうイソブチレン系重合体とは、イソブチレンを含有するものであれば特に制限はないが、イソブチレンを主体として構成される重合体であることが好ましい。具体的には、イソブチレンモノマーを重合触媒の存在下で開始剤、必要に応じて電子供与剤と共にカチオン重合して得られるものである。数平均分子量1000以上20000未満の重合体が好ましい。

30

#### 【0030】

また、本発明のイソブチレン系重合体は、(A)イソブチレンを主体として構成される重合体ブロックと(B)芳香族ビニルモノマーを主体として構成される重合体ブロックからなるブロック共重合体であることが好ましい。該ブロック共重合体は、イソブチレンモノマーを重合触媒の存在下で開始剤、必要に応じて電子供与剤と共にカチオン重合した後、反応溶液に芳香族ビニルモノマーを添加してさらにカチオン重合して得られるものである。(A)の割合が50重量%から95重量%であるのが好ましい。

#### 【0031】

(芳香族ビニルモノマー)

芳香族ビニルモノマーを主体として構成される重合体ブロックを生成させるのに用いられる芳香族ビニルモノマーとしては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ジメチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン等が挙げられる。スチレンは安価かつ安定的に入手できるため工業的規模で用いるには好ましい。これらの芳香族ビニルモノマーを1種単独で用いても良いし、2種以上併用しても良い。

40

#### 【0032】

(重合反応溶媒)

カチオン重合に用いられる溶媒は特に限定されず、ハロゲン化炭化水素からなる溶媒、非ハロゲン系の溶媒又はこれらの混合物を用いることができる。好ましくは、炭素数3~8の1級及び/又は2級のモノハロゲン化炭化水素と脂肪族及び/又は芳香族炭化水素と

50

の混合溶媒である。

【0033】

ハロゲン化炭化水素としては、クロロホルム、塩化メチレン、1, 1-ジクロロエタン、1, 2-ジクロロエタン、n-プロピルクロライド、n-ブチルクロライド、1-クロロプロパン、1-クロロ-2-メチルプロパン、1-クロロブタン、1-クロロ-2-メチルブタン、1-クロロ-3-メチルブタン、1-クロロ-2, 2-ジメチルブタン、1-クロロ-3, 3-ジメチルブタン、1-クロロ-2, 3-ジメチルブタン、1-クロロペンタン、1-クロロ-2-メチルペンタン、1-クロロ-3-メチルペンタン、1-クロロ-4-メチルペンタン、1-クロロヘキサン、1-クロロ-2-メチルヘキサン、1-クロロ-3-メチルヘキサン、1-クロロ-4-メチルヘキサン、1-クロロ-5-メチルヘキサン、1-クロロヘプタン、1-クロロオクタン、2-クロロプロパン、2-クロロブタン、2-クロロペンタン、2-クロロヘキサン、2-クロロヘプタン、2-クロロオクタン、クロロベンゼン等が使用でき、これらの中から選ばれる溶剤は単独であっても、2種以上の成分からなるものであってもよい。

10

【0034】

脂肪族炭化水素としては、ブタン、ペンタン、ネオペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサンが好ましく、これらの中から選ばれる溶剤は単独であっても、2種以上の成分からなるものであってもよい。

20

【0035】

また、芳香族炭化水素としてはベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンが好ましく、これらの中から選ばれる溶剤は単独であっても、2種以上の成分からなるものであってもよい。

【0036】

とりわけハロゲン化炭化水素と脂肪族炭化水素の混合溶媒、芳香族炭化水素と脂肪族炭化水素の混合溶媒は、反応制御および溶解度の観点からより好適に使用される。

【0037】

例えば、n-ブチルクロライドと脂肪族炭化水素を混合して溶媒とする場合は、混合溶剤中のn-ブチルクロライドの含有量は特に限定されるものではないが、一般的には10～100重量%の範囲、より好ましくは50～100重量%の範囲とすることができる。

30

【0038】

(重合反応器)

カチオン重合に用いられる反応器の形態は特に限定しないが、攪拌槽型反応器が好ましい。その構造については特に制限を受けるものではないが、反応溶液を均一に混合させることのできる構造であることが好ましい。

【0039】

攪拌槽型反応器に用いられる攪拌翼としては、特に制限を受けるものではないが、上下方向の循環、混合性能が高いものが好ましく、比較的高粘度領域ではマックスブレンド翼、フルゾーン翼、サンメラ-翼、Hi-Fiミキサー翼、特開平10-24230に記載されているものなど大型のボトムパドルを有する大型翼が好適に使用される。

40

【0040】

本発明でいう反応溶液とは、上述した原料・条件・装置の元で合成されたイソブチレン系重合体を含む溶液であって、重合反応が実質的に完了している溶液のことをいう。本発明では、この反応溶液を水で処理し触媒を失活させ水相を除去した後、該溶液を水で洗浄するにあたって、水酸基を有する非イオン性高分子界面活性剤が0.00005～0.005重量%含まれる水を使用する。

【0041】

(水洗操作)

本発明の最大の特徴は、イソブチレン系重合体を含む反応溶液を水で処理し触媒を失活させ水相を除去した後、該溶液を水で洗浄するにあたって、水酸基を有する非イオン性高

50

分子界面活性剤が含まれる水を使用することにより有機相と水相の分離性を向上させて、安定的かつ効率良くイソブチレン系重合体から触媒残渣を除去することである。触媒残渣が多いと腐食、臭気、変色、官能基の反応阻害など多くの悪影響を引き起こすため、適切な方法によって嚴重に取り除くことは有効である。

#### 【0042】

イソブチレン系重合体を含む反応溶液は、まずは反応溶液とほぼ同量から半量の水と接触させて触媒を失活させるとともに有機相を洗浄して、そののちに水相を除去する。この分離操作の時点では触媒残渣の量が多く、また強酸性雰囲気であるため有機相と水相の分離性がよく、水相を容易に除去できる。触媒残渣を十分に取り除くためには、さらに水による洗浄をおこない有機相と水相とを分離させて水相のみを除去しなければならないが、従来の方法では水洗を繰り返して精製が進行すると有機相と水相との分離性が悪くなる現象が発生する傾向があった。分離が悪いと有機相に水相が取り込まれた状態になるため結局は有機相から触媒残渣が除去できていないのと同じことになっていた。有機相と水相とを完全に分離させて安定的な製造を行うためには、静置分離時間を延長する、溶剤で希釈して分離しやすくする、あるいは遠心分離設備を導入するなどの対処が必要であった。

#### 【0043】

一方本発明による方法、すなわち重合後のイソブチレン系重合体を含む反応溶液を水で処理し触媒を失活させ水相を除去した後、該溶液を水で洗浄するにあたって、水酸基を有する非イオン性高分子界面活性剤が0.00005～0.005重量%含まれる水を使用することにより、有機相と水相との分離性が改善され、分離に要する時間が短縮できる。このことにより従来と比べて効率良く触媒残渣を除去でき、また分離不良による有機相への触媒残渣混入が回避できるので安定した品質のイソブチレン系重合体が得られる。

#### 【0044】

水酸基を有する非イオン性高分子界面活性剤を反応溶液の水洗浄に用いると、その乳化作用により有機相と水相の分離性が悪くなると考えるのが常識的な発想であるが、意外なことに水酸基を有する非イオン性高分子界面活性剤の使用量を適正に調整すれば、有機相と水相の分離性はむしろ極めて良好になることがわかった。本発明においては、水酸基を有する非イオン性高分子界面活性剤が0.00005～0.005重量%含まれる水で反応溶液を洗浄するのが良く、反応溶液の性質、処理量等を考慮して定めることができる。この範囲よりも低い濃度では分離に要する時間短縮の効果が低く、また必要以上に高い濃度にすると乳化作用により分離性が悪化するだけでなく、排水処理の負荷が大きくなるのでこれも望ましくない。水酸基を有する非イオン性高分子界面活性剤が含まれる水で洗浄した反応溶液を引き続き水洗する場合にはある程度の量の水酸基を有する非イオン性高分子界面活性剤が残存しているため有機相と水相の分離良好性は引き継がれている場合が多い。したがって繰り返し水洗を行う際には、水酸基を有する非イオン性高分子界面活性剤を都度追加添加しないのが一般である。

#### 【0045】

本発明における水酸基を有する非イオン性高分子界面活性剤としては、分子骨格の繰り返し単位1つあたりに平均して0.3～4個の水酸基を有する物質が好ましい。セルロース誘導体、ポリビニルアルコールもしくはその誘導体などは低環境負荷、低人体毒性、経済性の観点でより好ましい。例示するならば、セルロース誘導体としては、メチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、エチルヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどが挙げられる。ポリビニルアルコールの誘導体としては、ポリビニルアルコールを原料としてアセトアセチル基などを導入した物質が挙げられる。これらの中から選ばれる水酸基を有する非イオン性高分子界面活性剤は単独であっても、2種以上の成分からなるものであってもよい。なお本発明においては、セルロース誘導体に関して、グルコース単位を繰り返し単位と呼ぶ。

#### 【0046】

本発明において、水酸基を有する非イオン性高分子界面活性剤の使用方法については特に限定しないが、あらかじめ作成した水酸基を有する非イオン性高分子界面活性剤の水溶



液を水洗装置に流加しても良いし、水酸基を有する非イオン性高分子界面活性剤と水とを別々に水洗装置に添加したのちに水洗装置内で混合しても良い。

#### 【0047】

本発明では、反応溶液を水で処理し触媒を失活させ水相を除去した後の水による洗浄は1回でも数回繰り返しても良く、必要な精製度合い、及び重合条件等により選択することができる。また、通常は1回目の洗浄のみに水酸基を有する非イオン性高分子界面活性剤を用いれば充分であるが、数回繰り返して洗浄する場合には、2回目以降の洗浄にも水酸基を有する非イオン性高分子界面活性剤を用いても良い。

#### 【0048】

有機相と水相の分離方法としては様々な実施態様を取り得る。すなわち回分式の他に、連続式であっても差し支えない。大規模での実施の場合には向流対向方式が好ましい。水洗・分離は独立した複数の装置をつないで行っても良く、実質的に1つと見なせる容器の中で行っても良い。分離は両相の比重差を利用したデカンテーション法（静置分離）で行うのが設備が単純化できるため好ましい。

#### 【0049】

使用する水や装置を予め加温し、イソブチレン系重合体を含む溶液を水で洗浄する際の温度を制御することは重要である。温度が低すぎると洗浄効率が低下するので、反応溶媒の沸点よりやや低い温度まで加温するのが好ましい。圧力については特に制限を加えるものではないが、有機溶剤を取り扱うので常圧から微加圧の範囲、不活性ガスの存在下で工程を進めるのが好ましい。また、水洗水にはイオン交換水または蒸留水を用いることが望ましい。

#### 【0050】

水と混合すれば触媒残渣の有機相から水への移動は速やかに進行するが、やはりある程度の時間が必要であり、その温度での抽出平衡に達する時間を調べて操作時間を決定することができる。有機相と水相との混合強度にもよるが、攪拌槽を用いた一般的な操作では5分から30分程度の時間が適当である。

#### 【0051】

水洗による精製の進行は排水の電気伝導度やpHによって監視が可能で、例を示すならば通常pHは3以上、電気伝導度は100  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下になるまで水洗を行えば精製の目的は達せられる。

#### 【0052】

（水洗装置）

本発明の方法を実施するの装置形態は特に限定しないが、触媒残渣除去にあたっては有機相と水とをできるだけ均一に混合させることが必要で、一般に行われる攪拌槽における混合分散の他、容器の振とう、超音波の利用など、分散効率を向上させる操作を必要に応じて取り入れることができる。

#### 【0053】

攪拌槽の構造については特に制限を受けるものではないが、たとえばジャケット部での加温が可能な構造を有しているものが好ましい。また、邪魔板を設けて混合状態を良好にできる構造であるのが好ましい。攪拌翼としては、特に制限を受けるものではないが、上下方向の循環、混合性能が高いものが好ましく、比較的低粘度領域の液体を取り扱うので（多段）傾斜パドル翼、タービン翼などの攪拌翼、三方後退翼などが好適に使用される。

#### 【0054】

また、失活操作と水洗操作の両方をひとつの装置で行うことができる設備とすることが好ましい。

#### 【実施例】

#### 【0055】

以下に本発明の具体的な実施例を挙げて説明する。

#### 【0056】

（実施例1）

10

20

30

40

50

n-ブチルクロライド 680 g、ヘキサン 56 g、イソブチレンモノマー 170 g、p-DCCO. 99 g、 $\alpha$ -ピコリン 0.58 g をセパラブルフラスコに仕込み、ドライアイス-エキネンバスで  $-73^{\circ}\text{C}$  まで冷却したのちに  $\text{TiCl}_4$  4.3 g を添加して重合を開始した。イソブチレンモノマーの重合が実質的に終了した後にスチレンモノマー 71 g を追加して共重合させた。スチレンモノマーの重合が実質的に終了した時点で、反応溶液を  $60^{\circ}\text{C}$  の水が仕込まれた失活容器に投入して失活させた。失活容器は攪拌槽（傾斜ピッチドパドル翼、 $d/D=0.5$ 、邪魔板 4 枚、ジャケット付）で、水は 360 g 用いた。容器内温はジャケット加温して  $60^{\circ}\text{C}$  まで上昇させた。60 分間混合したのち 15 分間静置分離して水相のみを排出し、さらにメチルセルローズ（ $20^{\circ}\text{C}$  における 2 重量%水溶液の粘度 400 cP、メトキシシル基 29.4%）を 0.0014 g 含む  $60^{\circ}\text{C}$  の水を 240 g 添加して水洗を 10 分間実施した。そののち 20 秒間静置すると有機相と水相の界面があらわれた。さらに  $60^{\circ}\text{C}$  の水 240 g で水洗をもう一度行った。そののち 20 秒間静置すると有機相と水相の界面があらわれた。水相の  $\text{pH}=4.1$ 、電気伝導度は  $36\ \mu\text{S}/\text{cm}$  であった。

10

## 【0057】

## （実施例 2）

実施例 1 と同一の操作で失活、水相の排出を行い、さらにメチルセルローズ（ $20^{\circ}\text{C}$  における 2 重量%水溶液の粘度 400 cP、メトキシシル基 29.4%）を 0.0007 g 含む  $60^{\circ}\text{C}$  の水を 240 g 添加して水洗を 10 分間実施した。そののち 35 秒間静置すると有機相と水相の界面があらわれた。さらに  $60^{\circ}\text{C}$  の水 240 g で水洗をもう一度行った。そののち 20 秒間静置すると有機相と水相の界面があらわれた。水相の  $\text{pH}=4.1$ 、電気伝導度は  $34\ \mu\text{S}/\text{cm}$  であった。

20

## 【0058】

## （比較例 1）

実施例 1 と同一の操作で失活、水相の排出を行い、さらに  $60^{\circ}\text{C}$  の水を 240 g 添加して水洗を 10 分間実施した。そののち 1 分間静置して様子を観察したが、有機相、水相ともに連続相ではなく相互の成分を抱き込んで乳化しているような状態であった。120 分間追加して静置すると有機相が連続になり水相との界面があらわれた。さらに  $60^{\circ}\text{C}$  の水 240 g で水洗をもう一度行った。そののち 60 分間静置すると有機相と水相の界面があらわれた。水相の  $\text{pH}=3.9$ 、電気伝導度は  $38\ \mu\text{S}/\text{cm}$  であった。

30

## 【0059】

## （実施例 3）

n-ブチルクロライド 2386 g、ヘキサン 197 g、イソブチレンモノマー 511 g、p-DCCO. 83 g、 $\alpha$ -ピコリン 1.63 g をセパラブルフラスコに仕込み、ドライアイス-エキネンバスで  $-68^{\circ}\text{C}$  まで冷却したのちに  $\text{TiCl}_4$  19.6 g を添加して重合を開始した。イソブチレンモノマーの重合が実質的に終了した後にスチレンモノマー 247 g を追加して共重合させた。スチレンモノマーの重合が実質的に終了した時点で、反応溶液を  $60^{\circ}\text{C}$  の水が仕込まれた失活容器に投入して失活させた。失活容器は攪拌槽（傾斜ピッチドパドル翼、 $d/D=0.5$ 、邪魔板 4 枚、ジャケット付）で、水は 2070 g 用いた。容器内温はジャケット加温して  $60^{\circ}\text{C}$  まで上昇させた。60 分間混合したのち 15 分間静置分離して水相のみを排出し、さらにメチルセルローズ（ $20^{\circ}\text{C}$  における 2 重量%水溶液の粘度 400 cP、メトキシシル基 29.4%）を 0.0057 g 含む  $60^{\circ}\text{C}$  の水を 1380 g 添加して水洗を 10 分間実施した。そののち 20 秒間静置すると有機相と水相の界面があらわれた。さらに  $60^{\circ}\text{C}$  の水 1380 g で水洗をもう一度行った。そののち 20 秒間静置すると有機相と水相の界面があらわれた。水相の  $\text{pH}=3.9$ 、電気伝導度は  $58\ \mu\text{S}/\text{cm}$  であった。

40

## 【0060】

## （実施例 4）

実施例 3 と同一の操作で失活、水相の排出を行い、さらにポリビニルアルコール（ $20^{\circ}\text{C}$  における 2 重量%水溶液の粘度 40 cP、けん化度 88 mol%）を 0.0048 g 含

50

む 60℃の水を 1380 g 添加して水洗を 10 分間実施した。そののち 10 秒間静置すると有機相と水相の界面があらわれた。さらに 60℃の水 1380 g で水洗をもう一度行った。そののち 20 秒間静置すると有機相と水相の界面があらわれた。水相の pH = 3.9、電気伝導度は 64  $\mu$ S/cm であった。

【0061】

(比較例 2)

実施例 3 と同一の操作で失活、水相の排出を行い、さらに 60℃の水を 1380 g 添加して水洗を 10 分間実施した。そののち 1 分間静置して様子を観察したが、有機相、水相ともに連続相ではなく相互の成分を抱き込んで乳化しているような状態であった。120 分間追加して静置すると有機相が連続になり水相との界面があらわれた。さらに同条件で水洗をもう一度行った。そののち 60 分間静置すると有機相と水相の界面があらわれた。水相の pH = 3.8、電気伝導度は 62  $\mu$ S/cm であった。

10

【0062】

上記実施例および比較例より明らかなように、本発明の方式では従来の方式と比べて、有機相と水相の分離時間が短縮されることがわかる。また、比較例では静置時間を延長しているため触媒残渣の除去性能はほとんど変わっていないが、実施例と同じ程度の静置時間では、はっきりとした油水界面が現れていないため、触媒残渣を含む水相を有機相に取り込んでしまうことになり、触媒残渣がイソブチレン系重合体中に多く残る。すなわち、本発明の方式では従来の方式と比べて安定的かつ効率良く、イソブチレン系重合体から触媒を除去できる。

20

## 【国際調査報告】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                         | International application No.<br>PCT/JP2005/010383                                  |           |                                                                                    |                       |   |                                                                                                       |      |   |                                                                                                         |      |   |                                                                                                        |      |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|---|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|---|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|---|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>Int.Cl. <sup>7</sup> C08F6/08, 10/10, 297/00<br><br>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                         |                                                                                     |           |                                                                                    |                       |   |                                                                                                       |      |   |                                                                                                         |      |   |                                                                                                        |      |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>Int.Cl. <sup>7</sup> C08F6/00-6/28, 10/00-299/08<br><br>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005<br>Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005<br><br>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                         |                                                                                     |           |                                                                                    |                       |   |                                                                                                       |      |   |                                                                                                         |      |   |                                                                                                        |      |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2002-356509 A (Asahi Kasei Corp.),<br/>13 December, 2002 (13.12.02),<br/>Full text<br/>(Family: none)</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 9-255716 A (Nippon Zeon Co., Ltd.),<br/>30 September, 1997 (30.09.97),<br/>Full text<br/>(Family: none)</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 64-20208 A (Toray Industries, Inc.),<br/>24 January, 1989 (24.01.89),<br/>Full text<br/>(Family: none)</td> <td>1-11</td> </tr> </tbody> </table>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                         |                                                                                     | Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. | A | JP 2002-356509 A (Asahi Kasei Corp.),<br>13 December, 2002 (13.12.02),<br>Full text<br>(Family: none) | 1-11 | A | JP 9-255716 A (Nippon Zeon Co., Ltd.),<br>30 September, 1997 (30.09.97),<br>Full text<br>(Family: none) | 1-11 | A | JP 64-20208 A (Toray Industries, Inc.),<br>24 January, 1989 (24.01.89),<br>Full text<br>(Family: none) | 1-11 |
| Category*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                      | Relevant to claim No.                                                               |           |                                                                                    |                       |   |                                                                                                       |      |   |                                                                                                         |      |   |                                                                                                        |      |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | JP 2002-356509 A (Asahi Kasei Corp.),<br>13 December, 2002 (13.12.02),<br>Full text<br>(Family: none)   | 1-11                                                                                |           |                                                                                    |                       |   |                                                                                                       |      |   |                                                                                                         |      |   |                                                                                                        |      |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | JP 9-255716 A (Nippon Zeon Co., Ltd.),<br>30 September, 1997 (30.09.97),<br>Full text<br>(Family: none) | 1-11                                                                                |           |                                                                                    |                       |   |                                                                                                       |      |   |                                                                                                         |      |   |                                                                                                        |      |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | JP 64-20208 A (Toray Industries, Inc.),<br>24 January, 1989 (24.01.89),<br>Full text<br>(Family: none)  | 1-11                                                                                |           |                                                                                    |                       |   |                                                                                                       |      |   |                                                                                                         |      |   |                                                                                                        |      |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                         |                                                                                     |           |                                                                                    |                       |   |                                                                                                       |      |   |                                                                                                         |      |   |                                                                                                        |      |
| * Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"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)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"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<br>"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<br>"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<br>"&" document member of the same patent family |                                                                                                         |                                                                                     |           |                                                                                    |                       |   |                                                                                                       |      |   |                                                                                                         |      |   |                                                                                                        |      |
| Date of the actual completion of the international search<br>16 August, 2005 (16.08.05)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                         | Date of mailing of the international search report<br>06 September, 2005 (06.09.05) |           |                                                                                    |                       |   |                                                                                                       |      |   |                                                                                                         |      |   |                                                                                                        |      |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                         | Authorized officer<br><br>Telephone No.                                             |           |                                                                                    |                       |   |                                                                                                       |      |   |                                                                                                         |      |   |                                                                                                        |      |
| Facsimile No.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                         |                                                                                     |           |                                                                                    |                       |   |                                                                                                       |      |   |                                                                                                         |      |   |                                                                                                        |      |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                |                                                       |  |                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                |             |            |             |            |             |            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|--|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|
| 国際調査報告                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                | 国際出願番号 PCT/JP2005/010383                              |  |                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                |             |            |             |            |             |            |
| <b>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</b><br>Int.Cl. <sup>7</sup> C08F6/08, 10/10, 297/00                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                |                                                       |  |                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                |             |            |             |            |             |            |
| <b>B. 調査を行った分野</b><br>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))<br>Int.Cl. <sup>7</sup> C08F6/00-6/28, 10/00-299/08                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                |                                                       |  |                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                |             |            |             |            |             |            |
| 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<br><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>1971-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2005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 | 1971-2005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 |
| 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                                                                                                                                                                                                                     |                                                       |  |                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                |             |            |             |            |             |            |
| 国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                |                                                       |  |                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                |             |            |             |            |             |            |
| <b>C. 関連すると認められる文献</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                |                                                       |  |                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                |             |            |             |            |             |            |
| 引用文献の<br>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<br>請求の範囲の番号                                      |  |                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                |             |            |             |            |             |            |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | JP 2002-356509 A (旭化成株式会社)<br>2002. 12. 13, 全文 (ファミリーなし)                                                                                                                                                                       | 1-11                                                  |  |                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                |             |            |             |            |             |            |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | JP 9-255716 A (日本ゼオン株式会社)<br>1997. 09. 30, 全文 (ファミリーなし)                                                                                                                                                                        | 1-11                                                  |  |                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                |             |            |             |            |             |            |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | JP 64-20208 A (東レ株式会社)<br>1989. 01. 24, 全文 (ファミリーなし)                                                                                                                                                                           | 1-11                                                  |  |                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                |             |            |             |            |             |            |
| <input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                |                                                       |  |                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                |             |            |             |            |             |            |
| <table border="0"> <tr> <td>           * 引用文献のカテゴリー<br/>           「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<br/>           「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<br/>           「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)<br/>           「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献<br/>           「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願         </td> <td>           の日の後に公表された文献<br/>           「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<br/>           「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<br/>           「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<br/>           「&amp;」 同一パテントファミリー文献         </td> </tr> </table> |                                                                                                                                                                                                                                |                                                       |  | * 引用文献のカテゴリー<br>「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<br>「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<br>「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)<br>「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献<br>「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<br>「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<br>「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<br>「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<br>「&」 同一パテントファミリー文献 |             |            |             |            |             |            |
| * 引用文献のカテゴリー<br>「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<br>「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<br>「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)<br>「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献<br>「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<br>「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<br>「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<br>「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<br>「&」 同一パテントファミリー文献 |                                                       |  |                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                |             |            |             |            |             |            |
| 国際調査を完了した日<br>16. 08. 2005                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                | 国際調査報告の発送日<br>06. 9. 2005                             |  |                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                |             |            |             |            |             |            |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁 (ISA/JP)<br>郵便番号100-8915<br>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)<br>杉原 進<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3457 |  |                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                |             |            |             |            |             |            |

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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

(注) この公表は、国際事務局(W I P O)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。