

(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
2024年7月4日(04.07.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/142966 A1

(51) 国際特許分類:

C07B 61/00 (2006.01) C07C 25/18 (2006.01)
C07B 31/00 (2006.01) C07C 45/65 (2006.01)
C07C 5/00 (2006.01) C07C 49/78 (2006.01)
C07C 9/15 (2006.01) C07C 209/74 (2006.01)
C07C 13/567 (2006.01) C07C 211/54 (2006.01)
C07C 13/615 (2006.01) C07D 209/30 (2006.01)
C07C 15/14 (2006.01) C07D 209/82 (2006.01)
C07C 15/24 (2006.01) C07D 307/06 (2006.01)
C07C 15/30 (2006.01) C07D 307/79 (2006.01)
C07C 17/23 (2006.01) C07D 309/10 (2006.01)
C07C 23/02 (2006.01) C07D 333/76 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/044838

(22) 国際出願日: 2023年12月14日(14.12.2023)

(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 2022-211011 2022年12月28日(28.12.2022) JP

(71) 出願人: 国立大学法人北海道大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION HOKKAIDO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒0600808

北海道札幌市北区北8条西5丁目 Hokkaido (JP).

(72) 発明者: 伊藤 肇(ITO, Hajime); 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大学法人北海道大学内 Hokkaido (JP). 久保田 浩司(KUBOTA, Koji); 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大学法人北海道大学内 Hokkaido (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人お茶の水内外特許事務所(OCHANOMIZU INTERNATIONAL PATENT OFFICE); 〒1010061 東京都千代田区神田三崎町2-21-2 プライム水道橋ビル6階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,

(54) Title: POLYMER MECHANORADICAL INITIATOR AND REACTION METHOD USING POLYMER MECHANORADICAL INITIATOR

(54) 発明の名称: 高分子メカノラジカル開始剤及び高分子メカノラジカル開始剤を用いる反応方法

(57) Abstract: The problem addressed is: to provide a polymer mechanoradical initiator obtained by mechanochemical treatment of an organic polymer material as a radical initiator for reactions in which the polymer mechanoradical initiator component is not incorporated into the reaction product; to provide a reaction method for radical reduction of an organic halogen compound using a polymer mechanoradical initiator obtained by mechanochemical treatment of an organic polymer material; to provide a reaction method for radical cyclization of an organic halogen compound using a polymer mechanoradical initiator obtained by mechanochemical treatment of an organic polymer material; or to provide a reaction method for C-H fluorination of a compound having a C-H bond based on a secondary carbon or a tertiary carbon using a polymer mechanoradical initiator obtained by mechanochemical treatment of an organic polymer material. Provided as a solution are: (i) a polymer mechanoradical initiator obtained by mechanochemical treatment of an organic polymer material, wherein the polymer mechanoradical initiator is used in reactions in which the polymer mechanoradical initiator is not incorporated into the reaction product; (ii) a reaction method for radical reduction and/or radical cyclization of a substrate using a polymer mechanoradical initiator, wherein the reaction method includes a step that performs mechanochemical treatment of at least an organic polymer material and a substrate inside a reactor and the substrate contains an organic halogen compound; and (iii) a reaction method for C-H fluorination of a substrate using a polymer mechanoradical initiator, wherein the reaction method includes a step that performs mechanochemical treatment of at least an organic polymer material, a substrate, and a fluorination reagent inside a reactor and the substrate contains a compound having a C-H bond based on a secondary carbon or a tertiary carbon.



WO 2024/142966 A1

SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 有機高分子材料をメカノケミカル処理して得られる高分子メカノラジカル開始剤を、反応生成物に前記高分子メカノラジカル開始剤成分が取り込まれない反応用のラジカル開始剤として提供すること、有機高分子材料をメカノケミカル処理して得られる高分子メカノラジカル開始剤を使用する、有機ハロゲン化合物をラジカル還元する反応方法を提供すること、有機高分子材料をメカノケミカル処理して得られる高分子メカノラジカル開始剤を使用する、有機ハロゲン化合物をラジカル環化する反応方法を提供すること、又は有機高分子材料をメカノケミカル処理して得られる高分子メカノラジカル開始剤を使用する、2級炭素又は3級炭素に基づくC-H結合を有する化合物をC-Hフッ素化する反応方法を提供することを課題とする。解決手段として、(i) 有機高分子材料をメカノケミカル処理して得られる高分子メカノラジカル開始剤であって、反応生成物に前記高分子メカノラジカル開始剤が取り込まれない反応に用いられる、前記高分子メカノラジカル開始剤、(i i) 高分子メカノラジカル開始剤を用いて基質をラジカル還元及び/又はラジカル環化する反応方法であって、少なくとも有機高分子材料及び基質を反応容器内においてメカノケミカル処理する工程を含み、前記基質が、有機ハロゲン化合物を含む、前記反応方法、及び(i i i) 高分子メカノラジカル開始剤を用いて基質をC-Hフッ素化する反応方法であって、少なくとも、有機高分子材料、基質及びフッ素化試薬を反応容器内においてメカノケミカル処理する工程を含み、前記基質が、2級炭素又は3級炭素に基づくC-H結合を有する化合物を含む、前記反応方法、を提供する。

明 細 書

発明の名称：

高分子メカノラジカル開始剤及び高分子メカノラジカル開始剤を用いる反応方法

技術分野

[0001] 本発明は、高分子メカノラジカル開始剤に関する。また、本発明は、高分子メカノラジカル開始剤を用いるラジカル還元反応方法、ラジカル環化反応方法及びC-Hフッ素化反応方法に関する。

背景技術

[0002] 医薬、液晶化合物、有機エレクトロルミネッセンス化合物、有機薄膜太陽電池、高分子化合物、オリゴマー、着色材料、エネルギー線吸収材料、情報記録材料、波長変換材料、インジケータ材料、センサー材料、有機発光ダイオード（OLED）、有機半導体材料等の機能性材料の合成に際し、ラジカル開始剤を用いた連鎖型ラジカル反応を用いることが知られている。連鎖型ラジカル反応を生起させる際には、ラジカル種を得ることが必要である。一般には、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）等のラジカル開始剤が用いられるが、ラジカル開始剤の多くは、熱や光に対して不安定であり、さらに、爆発性等を有するものも多く、安定性、取扱性、実用性等の観点で満足のものではなかった。このため、安定性、取扱性等に優れ実用性を有するラジカル開始剤が求められている。

[0003] 特許文献1には、セルロースエステルをメカノケミカル処理することでセルロースメカノラジカルを発生させ、セルロースメカノラジカルと（メタ）アクリル系単量体と反応させることで、セルロースエステルと（メタ）アクリル系単量体とから形成されるブロック共重合体を得ることが開示されている。

特許文献2及び非特許文献1には、高分子メカノラジカルを発生させた後に、発光性化合物を結合させ、発光性ポリマーやラジカル検出プローブとし

て利用することが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2012-88358号公報

特許文献2：特開2021-173603号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：K. Kubota, et al, Angew. Chem. Int. Ed., 2021, Vol. 60, No. 29, 16003-16008

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 高分子メカノラジカル開始剤は、安定性、取扱性等に優れ実用性を有するラジカル開始剤であることが知られている。しかしながら、これまでは、高分子を基質として使用し、反応生成物中に高分子が取り込まれるブロック重合や高分子の変性等の反応に際して、高分子メカノラジカル開始剤を用いるもので、その他の連鎖型ラジカル反応等のラジカル反応に際して用いることは、一般的に行われていなかった。

[0007] 本発明が解決しようとする課題の1つは、有機高分子材料をメカノケミカル処理して得られる高分子メカノラジカル開始剤を、反応生成物に前記高分子メカノラジカル開始剤成分が取り込まれない反応用のラジカル開始剤として提供することである。

本発明が解決しようとする課題の1つは、有機ハロゲン化合物をラジカル還元する反応方法であって、ラジカル開始剤として、有機高分子材料をメカノケミカル処理して得られる高分子メカノラジカル開始剤を使用する反応方法を提供することである。

本発明が解決しようとする課題の1つは、有機ハロゲン化合物をラジカル環化する反応方法であって、ラジカル開始剤として、有機高分子材料をメカノケミカル処理して得られる高分子メカノラジカル開始剤を使用する反応方

法を提供することである。

本発明が解決しようとする課題の1つは、2級炭素又は3級炭素に基づくC-H結合を有する化合物をC-Hフッ素化する反応方法であって、有機高分子材料をメカノケミカル処理して得られる高分子メカノラジカル開始剤を使用する反応方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者等は、鋭意検討を重ねた結果、下記(a)～(c)；

(a) 特定の反応に用いられる高分子メカノラジカル開始剤、

(b) 高分子メカノラジカル開始剤を用いて基質をラジカル還元及び／又はラジカル環化する反応方法であって、特定の工程を含み、基質が有機ハロゲン化合物を含む反応方法、

(c) 高分子メカノラジカル開始剤を用いて基質をC-Hフッ素化する反応方法であって、特定の工程を含み、基質が2級炭素又は3級炭素に基づくC-H結合を有する化合物である反応方法、

により、上記の課題を解決することができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明は、以下のとおりのものである。

[項1] 有機高分子材料をメカノケミカル処理して得られる高分子メカノラジカル開始剤であって、反応生成物に前記高分子メカノラジカル開始剤が取り込まれない反応に用いられる、前記高分子メカノラジカル開始剤。

[項2] 前記有機高分子材料が、ポリオレフィン系材料、ポリ芳香族ビニル系材料、ポリビニルエーテル系材料、ポリビニルエステル系材料、(メタ)アクリル樹脂系材料、セルロース系材料、ポリエーテル系材料、ポリエステル系材料、ポリカーボネート系材料、ポリケトン系材料、ポリウレタン系材料、ポリアミド系材料、ポリイミド系材料、ポリシロキサン系材料、ポリアセタール系材料、変性ポリフェニレンエーテル系材料、ABS樹脂系材料及びハロゲン化オレフィン系材料を含む、項1に記載のラジカル開始剤。

[項3] 高分子メカノラジカル開始剤を用いて基質をラジカル還元及び／

又はラジカル環化する反応方法であって、

少なくとも有機高分子材料及び基質を反応容器内においてメカノケミカル処理する工程を含み、

前記基質が、有機ハロゲン化合物を含む、
前記反応方法。

[項4] 高分子メカノラジカル開始剤を用いて基質をC-Hフッ素化する反応方法であって、

少なくとも、有機高分子材料、基質及びフッ素化試薬を反応容器内においてメカノケミカル処理する工程を含み、

前記基質が、2級炭素又は3級炭素に基づくC-H結合を有する化合物を含む、
前記反応方法。

[項5] 前記有機高分子材料が、ポリオレフィン系材料、ポリ芳香族ビニル系材料、ポリビニルエーテル系材料、ポリビニルエステル系材料、(メタ)アクリル樹脂系材料、セルロース系材料、ポリエーテル系材料、ポリエステル系材料、ポリカーボネート系材料、ポリケトン系材料、ポリウレタン系材料、ポリアミド系材料、ポリイミド系材料、ポリシロキサン系材料、ポリアセタール系材料、変性ポリフェニレンエーテル系材料、ABS樹脂系材料及びハロゲン化オレフィン系材料を含む、項3又は4に記載の反応方法。

[項6] 前記有機高分子材料及び／又は前記基質が、廃棄物を含む、項3～5のいずれかに記載の反応方法。

[項7] 前記反応方法がラジカル還元反応方法であり、シラン系還元剤及び／又は錫系還元剤を含む還元剤を使用する、項3、5、6のいずれかに記載の反応方法。

発明の効果

[0009] 本発明により、有機高分子材料をメカノケミカル処理して得られる高分子メカノラジカル開始剤が、反応生成物に前記高分子メカノラジカル開始剤成分が取り込まれない反応用のラジカル開始剤として提供される。

本発明により、有機ハロゲン化合物をラジカル還元する反応方法であって、ラジカル開始剤として、有機高分子材料をメカノケミカル処理して得られる高分子メカノラジカル開始剤を使用する反応方法が提供される。

本発明により、有機ハロゲン化合物をラジカル環化する反応方法であって、ラジカル開始剤として、有機高分子材料をメカノケミカル処理して得られる高分子メカノラジカル開始剤を使用する反応方法が提供される。

本発明により、2級炭素又は3級炭素に基づくC-H結合を有する化合物をC-Hフッ素化する反応方法であって、有機高分子材料をメカノケミカル処理して得られる高分子メカノラジカル開始剤を使用する反応方法が提供される。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明の第1態様は、有機高分子材料をメカノケミカル処理して得られる高分子メカノラジカル開始剤であって、反応生成物に前記高分子メカノラジカル開始剤成分が取り込まれない反応に用いられる、前記高分子メカノラジカル開始剤である。

本発明の第2態様は、高分子メカノラジカル開始剤を用いて基質をラジカル還元及び／又はラジカル環化する反応方法であって、少なくとも有機高分子材料及び基質を反応容器内においてメカノケミカル処理する工程を含み、前記基質が、有機ハロゲン化合物を含む、前記反応方法である。

前記反応方法がラジカル還元反応方法である場合には、シラン系還元剤及び／又は錫系還元剤を含む還元剤を使用することができる。

本発明の第3態様は、高分子メカノラジカル開始剤を用いて基質をC-Hフッ素化する反応方法であって、少なくとも、有機高分子材料、基質及びフッ素化試薬を反応容器内においてメカノケミカル処理する工程を含み、前記基質が、2級炭素又は3級炭素に基づくC-H結合を有する化合物を含む、前記反応方法である。

以下、詳細に説明する。

[0011] [有機高分子材料]

本発明の第1態様～第3態様において、メカノケミカル処理される有機高分子材料は、特に限定されない。例えば、ビニル系単量体等の炭素-炭素不飽和結合を有する化合物の付加重合により得られる高分子材料や、縮重合反応により得られる高分子材料等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。例えば、ポリオレフィン系材料、ポリビニルエーテル系材料、ポリ芳香族ビニル系材料、ポリビニルエステル系材料、(メタ)アクリル樹脂系材料、フッ素化ポリオレフィン系材料、ポリ塩化ビニル系材料、ポリビニルアルコール系材料、ポリビニルアミン系材料、炭素-炭素不飽和結合を有する化合物の付加重合に基づくグラフトポリマー系材料、炭素-炭素不飽和結合を有する化合物の付加重合に基づくブロックポリマー系材料、セルロース系材料、ポリエーテル系材料、ポリエステル系材料、ポリカーボネート系材料、ポリケトン系材料、ポリウレタン系材料、ポリアミド系材料、ポリイミド系材料、ポリシロキサン系材料、ポリアセタール系材料、変性ポリフェニレンエーテル系材料、ABS樹脂系材料等からなる群より選ばれる1種以上が挙げられる。

メカノケミカル処理される有機高分子材料の分子量(重量平均分子量)は、特に限定されない。例えば3,000以上、好ましくは5,000以上であり、例えば10,000,000以下、好ましくは7,000,000以下である。

[0012] 本発明の第1態様～第3態様において、有機高分子材料としては、ビニル系単量体等の炭素-炭素不飽和結合を有する化合物の付加重合により得られる高分子材料の1種以上を含むものが好ましい。このうち、ポリオレフィン系材料、ポリ芳香族ビニル系材料、ポリビニルエステル系材料、(メタ)アクリル樹脂系材料、ポリエステル系材料、ポリカーボネート系材料、ポリアミド系材料、ポリウレタン系材料、ポリアセタール系材料、変性ポリフェニレンエーテル系材料、ABS樹脂系材料及びハロゲン化オレフィン系材料からなる群より選ばれる1種以上を含むものがより好ましい。

また、前記の有機高分子材料は、使用後の廃棄物である、廃プラスチック

を含むものであってもよい。廃プラスチックとは、プラスチック製品の廃棄物全般を意味し、産業系廃棄物及び一般廃棄物のいずれであってもよい。

産業系廃棄物は、樹脂材料製造者、プラスチック成型材製造者等の樹脂材料（プラスチック製品）関連産業から排出されるプラスチックの廃棄物であり、例えば、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、オレフィン系モノマーを主体とする共重合体等のオレフィン系材料、ポリスチレン系重合体等のポリ芳香族ビニル系材料、ポリ酢酸ビニル系重合体等のポリビニルエステル系材料、（メタ）アクリル酸エステル系重合体等の（メタ）アクリル樹脂系材料、その他、AS樹脂、ABS樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂等のポリビニル系材料、ポリアミド、ポリエステル、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル等のエンジニアリングプラスチック材料、エチレン-プロピレン系共重合体、スチレン-ブタジエンスチレン共重合体等のゴム材料等からなる群より選ばれる1種以上が挙げられる。

一般廃棄物は、一般家庭から出されるプラスチックの廃棄物であり、例えば、産業系廃棄物と同様の材料から形成されている、プラスチック製の包装材料、プラスチック製の日用品等が挙げられる。

[0013] [メカノケミカル処理]

本発明の第1態様～第3態様において、メカノケミカル処理は、摩砕、せん断、衝撃、圧縮等の手段により機械的に生成させた機械的エネルギーを、前記有機高分子材料に直接加えることで、有機高分子材料の高分子鎖を切断し、それにより高分子メカノラジカルを発生させるための処理である。メカノケミカル処理は、無溶媒又は実質的に無溶媒の条件で行うことができ、廃棄物の低減に寄与し低環境負荷であるとともに、煩雑な反応条件設定や準備が不要である。さらに、簡便かつ非常に短時間に高分子ラジカルを生成することが可能であり、エネルギー使用量の抑制と高い生産性を両立させることが可能である。

メカノケミカル処理において用いられる反応装置等及びメカノケミカル処理における各種の条件等は、以下のものを採用することができる。

[0014] <反応装置>

メカノケミカル処理において用いられる反応装置は、有機高分子材料に機械的エネルギーを加えることができ、これにより高分子メカノラジカル開始剤を得ることができ、さらに、高分子メカノラジカル開始剤を用いる反応を行うことができる装置であれば、特に限定されない。

そのような装置として、例えば、

ボールミル、ロッドミル、ジェットミル、SAGミル等の粉砕機；

回転式石臼、擂潰機等の摩砕機；

水平円筒型、V型、二重円錐型、正方立方体型、S型及び連続V型等の（水平軸回転）容器回転型混合装置；

水平円筒型、V型、二重円錐型及びボールミル型等の（邪魔板羽根付き）容器回転型混合装置；

ロッキング型及びクロスロータリー型等の（回転振動）容器回転型混合装置；

リボン型、パドル型、単軸ロータ型及びバグ・ミル型等の（水平軸回転）固定容器型混合装置；

リボン型、スクリー型、遊星型、タービン型、高速流動型、回転円盤型及びマーラー型等の（垂直軸回転）固定容器型混合装置；

振動ミル型及びふるい等の（振動）固定容器型混合装置；

不均一流動層、旋回流動層、上昇管付き型及びジョットポンプ型等の（流動化）流体運動型混合装置；

重力型及びスタティックミキサー等の（重力）流体運動型混合装置；

二軸型混練機、一軸型混練機、ミキサー、ロールミル等の混練機；

等からなる群より選ばれる1種以上が挙げられる。

[0015] メカノケミカル処理において用いられる装置として、好ましくは、粉砕機、摩砕機、混合装置、混練機等からなる群より選ばれる1種以上が用いられ、特に好ましくは、混合装置が用いられる。混合装置としては、例えば、坂下「粉体混合プロセス技術」色材、77(2)、75-85(2004)の

表5及び図9等記載の粉体混合装置を参照することができる。具体的には、ボールミル、二軸型混練機、遊星ボールミル、SPEXミキサーミル、二軸ボールミル等を用いることができる。

[0016] メカノケミカル処理において用いられる装置は、計量手段、減圧又は加圧手段、雰囲気調整手段（気体導入又は排出手段）、各種成分の投入手段、各種成分・反応生成物の排出手段、精製手段、分析手段、反応監視手段等からなる群より選ばれる1種以上の手段を備えていてもよい。

[0017] <反応容器>

メカノケミカル処理において用いられる反応容器は、特に限定されない。有機高分子材料、高分子メカノラジカル開始剤を用いる反応の基質及びその他反応系内に存在する成分の物性、反応性、存在量、メカノケミカル処理における反応条件、高分子メカノラジカル開始剤を用いる反応の反応条件等を考慮し、適切な反応容器が選択されて用いられる。例えば、機械的に混合処理を行う装置（例えば、ボールミル等）を用いる場合には、ボールミルジャー等を反応容器として用いることができる。

メカノケミカル処理において用いられる反応容器には、有機高分子材料や、高分子メカノラジカル開始剤の反応に寄与する基質等の成分を攪拌する攪拌手段を備えていてもよい。反応容器が備えていてもよい攪拌手段は、前記反応装置に備えることができる各種の攪拌手段であれば特に限定されない。前記（反応装置）に記載した、機械的に混合処理を行う装置による手段を用いることができる。機械的に混合処理を行う装置としては、例えば、ボールミルが好ましく用いられる。

[0018] <メカノケミカル処理の条件>

メカノケミカル処理の条件は、特に限定されない。有機高分子材料、高分子メカノラジカル開始剤を用いる反応の基質及びその他反応系内に存在する成分の物性、反応性、存在量、メカノケミカル処理における反応条件、高分子メカノラジカル開始剤を用いる反応の反応条件等を考慮し、適切な条件が採用される。

有機高分子材料を適切な条件でメカノケミカル処理することで、有機高分子の主鎖がメカノケミカル処理による機械的な作用により均等開裂されることとなり、高分子メカノラジカルを容易に生成させることができる。

[0019] (付加する機械的エネルギー)

メカノケミカル処理において、付加する機械的エネルギーは、少なくとも高分子ラジカル開始剤を生成させることが可能な機械的エネルギーであれば、特に限定されない。

例えば、メカノケミカル処理において用いられる装置を混合装置とする場合、その混合速度は、特に限定されない。有機高分子材料、高分子メカノラジカル開始剤を用いる反応の基質及びその他反応系内に存在する成分の物性、反応性、存在量、メカノケミカル処理における反応条件、高分子メカノラジカル開始剤を用いる反応の反応条件等を考慮し、適宜定めることができる。例えば、ボールミルを用いる場合には、振とう・攪拌を、振動周波数5 Hz以上、好ましくは10 Hz以上、より好ましくは20 Hz以上で行うことができる。

[0020] (温度)

メカノケミカル処理において、反応容器内の温度（反応系の温度）は、少なくとも高分子ラジカル開始剤を生成させることが可能な温度であれば、特に限定されない。有機高分子材料、高分子メカノラジカル開始剤を用いる反応の基質及びその他反応系内に存在する成分の物性、反応性、存在量、メカノケミカル処理における反応条件、高分子メカノラジカル開始剤を用いる反応の反応条件等を考慮し、適宜定めることができる。例えば20℃以上、好ましくは50℃以上、より好ましくは60℃以上であり、例えば500℃以下、好ましくは300℃以下、より好ましくは250℃以下である。

温度を制御する方法は、特に限定されない。化学反応を行う際に用いられる種々の温度制御方法を用いることができる。例えば、加熱又は冷却手段を用いて反応容器自体を加熱又は冷却することで、反応容器内（反応系）の温度を制御する方法、反応容器を所定の温度の熱媒体で覆い反応容器内の温度

を制御する方法、発熱体又は冷却体を設けて反応容器内温度を制御する方法等が挙げられる。具体的には、安全性や温度制御操作の容易性の観点等から、ヒートガンにより発生させた温風を反応容器に当て反応容器内の温度を制御する方法が挙げられる。

[0021] (圧力)

メカノケミカル処理において、反応容器内の圧力（反応系の圧力）は、少なくとも高分子ラジカル開始剤を生成させることが可能な圧力であれば、特に限定されない。有機高分子材料、高分子メカノラジカル開始剤を用いる反応の基質及びその他反応系内に存在する成分の物性、反応性、存在量、メカノケミカル処理における反応条件、高分子メカノラジカル開始剤を用いる反応の反応条件等を考慮し、適宜定めることができる。例えば、実質的な真空状態、減圧状態、加圧状態、大気圧状態のいずれでもよい。加圧及び減圧を行うことなく大気圧状態でメカノケミカル処理を行うことが可能であれば、大気圧状態とすることが、操作性、反応装置、コスト、安全性等の観点等から好ましい。

圧力を制御する方法は、特に限定されない。反応容器（反応系）を加圧又は減圧する際には、化学反応を行う際に用いられる種々の圧力制御方法を用いることができる。例えば、加圧又は減圧手段を用いて反応容器内の圧力（反応系の圧力）を加圧又は減圧することができる。

[0022] (雰囲気)

メカノケミカル処理において、反応容器内の雰囲気（反応系の雰囲気）は、少なくとも高分子ラジカル開始剤を生成させることが可能な雰囲気であれば、特に限定されない。有機高分子材料、高分子メカノラジカル開始剤を用いる反応の基質及びその他反応系内に存在する成分の物性、反応性、存在量、メカノケミカル処理における反応条件、高分子メカノラジカル開始剤を用いる反応の反応条件等を考慮し、適宜定めることができる。例えば、特に雰囲気調整を行わず、大気雰囲気で行うことができる。また、必要に応じて、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン等の不活性ガス雰囲気で行うことができ

る。

[0023] (処理時間)

メカノケミカル処理において、処理時間は、少なくとも高分子ラジカル開始剤を生成させることが可能な処理時間であれば、特に限定されない。有機高分子材料、高分子メカノラジカル開始剤を用いる反応の基質及びその他反応系内に存在する成分の物性、反応性、存在量、メカノケミカル処理における反応条件、高分子メカノラジカル開始剤を用いる反応の反応条件等を考慮し、適宜定めることができる。例えば、1分以上、好ましくは3分以上、より好ましくは5分以上とすることができる。反応時間の上限は特に限定されないが、例えば、10時間以下、好ましくは5時間以下、より好ましくは3時間以下とすることができる。

[0024] (処理時における被処理物質・基質の投入順序等、反応後の処理等)

メカノケミカル処理において、有機高分子材料、高分子メカノラジカル開始剤を用いる反応の基質及びその他反応系内に存在する成分を反応容器に投入する順序は、特に限定されない。また、投入手段についても、特に限定されない。例えば、全ての成分を反応容器に一括投入してもよく、一部の成分を反応容器に投入して反応させた後に、残りの成分を反応容器に投入してもよい。

メカノケミカル処理して、高分子メカノラジカル開始剤を用いる反応を行った後に得られた反応生成物を、必要に応じて精製してもよい。精製方法は、特に制限されず、例えば、濾過、蒸留、再結晶、カラムクロマトグラフィー、溶媒による洗浄等の方法が用いられる。

[0025] <メカノケミカル処理において使用される成分>

メカノケミカル処理において、有機高分子材料及び高分子メカノラジカル開始剤を用いる反応の基質以外の成分を用いることができる。例えば、融点30℃以下の溶媒を、高分子メカノラジカル開始剤を用いる反応における基質の合計1mmolに対して0.8mL以下、好ましくは0.5mL以下、より好ましくは0.3mL以下用いることができる。融点30℃以下の溶媒

の使用量の下限は、0 mL（有機溶媒不使用）としてもよい。メカノケミカル処理における有機溶媒の使用量は、有機溶媒を全く使用しない、積極的に溶媒を用いない、及び有機溶媒を使用するものの溶媒効果が発揮されないほどに微量しか使用しない態様のいずれかを表す。

[0026] 一般に、溶液系でラジカル開始剤を用いる反応を行う場合、基質の合計1 mmolに対して1 mL以上、好ましくは10 mL以上となる量の有機溶媒が使用される。本発明においては、有機溶媒の使用量が基質の合計1 mmolに対して0.8 mL以下であることから、有機高分子材料や高分子メカノラジカル開始剤を用いる反応の基質等の成分は、通常、反応開始時に少なくとも一部が有機溶媒等に溶解していない状態、場合によっては全てが有機溶媒等に溶解しておらず固体状態で存在し、反応することとなる。

[0027] メカノケミカル処理において用いることができる融点30℃以下の溶媒としては、例えば、溶液系で反応させる際に用いる溶媒が挙げられる。例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、1-ブタノール、1,1-ジメチルエタノール、tert-ブタノール、2-メトキシエタノール、エチレングリコール、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、t-ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、シクロペンチルメチルエーテル、ジメトキシエタン、1,4-ジオキサン、アニソール、アセトキシ-2-エトキシエタン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1-メトキシ-1,1,2,2-テトラフルオロエタン、1-エトキシ-1,1,2,2-テトラフルオロエタン、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸等の含酸素有機溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレンデュレン、デカリン等の芳香族系溶媒；ヘキサン、ペンタン、ヘプタン等の脂肪族系有機溶媒；ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼン、1,2-ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系有機溶媒；アセトニトリル、N,N'-ジメチルホルムアミド、N,N'-ジメ

チルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ピリジン等の含窒素有機溶媒；ジメチルスルホキシド等の含硫黄有機溶媒、水等からなる群より選ばれる1種以上が挙げられる。

[0028] メカノケミカル処理において、溶媒を液状粉砕助剤 (Liquid Assisted Grinding: LAG) として用いることができる。液状粉砕助剤としては、前記溶媒のうち、例えば、2-メトキシエタノール、エチレングリコール、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、t-ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン等の含酸素有機溶媒；N, N'-ジメチルホルムアミド、N, N'-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ピリジン等の含窒素有機溶媒；ジメチルスルホキシド等の含硫黄有機溶媒；等からなる群より選ばれる1種以上が好ましい。特に好ましくは、2-メトキシエタノール、エチレングリコール、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、t-ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、N', N'-ジメチルホルムアミド、N, N'-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ピリジン、ジメチルスルホキシドからなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。

[0029] [高分子メカノラジカル開始剤]

本発明のうち、第1態様に係る発明の高分子メカノラジカル開始剤は、有機高分子材料をメカノケミカル処理して得られる高分子メカノラジカル開始剤であって、反応生成物に前記高分子メカノラジカル開始剤成分が取り込まれない反応に用いられる、前記高分子メカノラジカル開始剤である。

第1態様に係る発明の高分子メカノラジカル開始剤における「有機高分子材料」及び「メカノケミカル処理」の詳細は、前記[有機高分子材料]及び[メカノケミカル処理]と同様である。

[0030] 高分子メカノラジカル開始剤は、有機高分子材料をメカノケミカル処理す

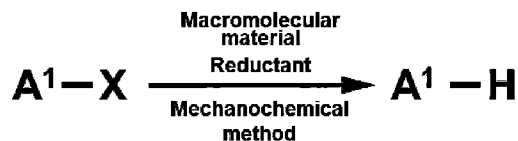
ることで生成されるものである。メカノケミカル処理による機械的な作用により、有機高分子材料における高分子鎖が均等開裂され、高分子鎖の開裂部分にラジカルが形成され、高分子メカノラジカル開始剤として生成される。

[0031] <反応生成物に前記高分子メカノラジカル開始剤成分が取り込まれない反応>

第1態様に係る発明の高分子メカノラジカル開始剤は、化学反応の過程でラジカル（遊離基）が関与する反応であって、反応生成物に前記高分子メカノラジカル開始剤成分が取り込まれない反応に用いられる。化学反応の過程でラジカル（遊離基）が関与する反応としては、特に限定されない。反応生成物に高分子メカノラジカル開始剤成分が取り込まれない反応においては、高分子メカノラジカル開始剤のラジカルが基質に移動することで基質が活性化して反応するとともに、高分子メカノラジカル開始剤がラジカルを失うことにより失活する。このため、高分子メカノラジカル開始剤を構成する高分子は、基質と反応して結合を形成することがない。

反応生成物に前記高分子メカノラジカル開始剤成分が取り込まれない反応としては、高分子メカノラジカル開始剤を構成する高分子が、基質と反応して結合を形成することがない反応であれば、特に限定されない。例えば、有機ハロゲン化合物のラジカル還元反応、分子内にハロゲン基を有するアルケン化合物等のラジカル環化反応（分子内ラジカル環化反応）、2級炭素又は3級炭素に基づくC-H結合を有する化合物等のC-Hフッ素化反応等が挙げられる。

[0032] [高分子メカノラジカル開始剤を用いて基質をラジカル還元する反応方法]
[化1]



(式中、A¹は有機基であり、XはBr、I又はClである。)

[0033] 本発明のうち、第2態様に係る発明の高分子メカノラジカル開始剤を用い

て基質をラジカル還元する反応方法は、有機高分子材料及び基質をメカノケミカル処理し、有機高分子材料のメカノケミカル処理で得られる高分子メカノラジカル開始剤をラジカル開始剤として用い、基質である有機ハロゲン化合物を還元して脱ハロゲン化する反応方法である。

第2態様に係る発明の高分子メカノラジカル開始剤を用いて基質をラジカル還元する反応方法において、「有機高分子材料」及び「メカノケミカル処理」の詳細は、前記〔有機高分子材料〕及び〔メカノケミカル処理〕と同様であり、「高分子メカノラジカル開始剤」の詳細は、前記〔高分子メカノラジカル開始剤〕と同様である。

[0034] <有機ハロゲン化合物>

第2態様に係る発明の高分子メカノラジカル開始剤を用いて基質をラジカル還元する反応方法において、基質となる有機ハロゲン化合物としては、式(1)；



(式中、 A^1 は、置換基を有していてもよい m 価の芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい m 価の芳香族複素環基、置換基を有していてもよい m 価の複素環基、置換基を有していてもよい m 価の脂肪族炭化水素基、又は置換基を有していてもよい m 価の不飽和脂肪族炭化水素基のいずれかを表す。 X は、塩素、臭素、ヨウ素のいずれかを表し、 X が複数の場合互いに同じであっても異なってもよい。 m は、 X の数で1以上の整数を表す。)

で表される化合物が挙げられる。

式(1)で表される有機ハロゲン化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。式(1)で表される有機ハロゲン化合物は、市販品をそのまま又は精製して用いることができる。

[0035] (式(1)中の A^1 基)

A^1 基における置換基を有していてもよい m 価の芳香族炭化水素基の炭素数は特に限定されず、例えば6~60、好ましくは6~40、より好ましくは6~30である。

m個の芳香族炭化水素基において、mは1以上の整数であり、例えば1～10、好ましくは1～6、より好ましくは1～4である。

A¹基における置換基を有していてもよいm個の芳香族炭化水素基において、m=1である1個の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基（又はアントラセン基）、フェナントレニル基（又はフェナントレン基）、ピフェニル基、ターフェニル基、ピレニル基（又はピレン基）、ペリレニル基（又はペリレン基）、トリフェニレニル基（又はトリフェニレン基）、フルオレニル基、スピロビフルオレニル基等が挙げられる。

また、A¹基における置換基を有していてもよいm個の芳香族炭化水素基において、mが2以上の整数であるm個の芳香族炭化水素基としては、例えば、前記1個の芳香族炭化水素基中の芳香環から、m-1個の水素を除いたものが挙げられる。

[0036] A¹基における置換基を有していてもよいm個の芳香族複素環基の炭素数は特に限定されず、例えば4～60、好ましくは4～40、より好ましくは4～30である。

A¹基におけるm個の芳香族複素環基において、mは1以上の整数であり、例えば1～10、好ましくは1～6、より好ましくは1～4である。

A¹基における置換基を有していてもよいm個の芳香族複素環基において、m=1である1個の芳香族複素環基としては、例えば、チオフェニル基（チオフェン基又はチエニル基）、ベンゾチエニル基（ベンゾチオフェン基）及びジベンゾチエニル基（ジベンゾチオフェン基）等の含硫黄ヘテロアリール基；フラニル基（又はフラン基）、ベンゾフラニル基（ベンゾフラン基）、ジベンゾフラニル基（ジベンゾフラン基）、フェニルジベンゾフラニル基及びジベンゾフラニルフェニル基等の含酸素ヘテロアリール基；ピリジル基（又はピリジン基）、ピリミジニル基（又はピリミジン基）、ピラジル基（又はピラジン基）、キノリル基（又はキノリン基）、イソキノリル基（又はイソキノリン基）、カルバゾリル基（又はカルバゾール基）、9-フェニルカ

ルバゾリル基、アクリジニル基（又はアクリジン基）、キナゾリル基（又はキナゾリン基）、キノキサリル基（又はキノキサリン基）、1, 6-ナフチリジニル基、1, 8-ナフチリジニル基及びポルフィリン基（又はポルフィリン環）等の含窒素ヘテロアリアル基；ベンゾチアゾリル基（又はベンゾチアゾール基）、ベンゾチアジアゾール基等の2種以上のヘテロ原子（例えば、窒素と硫黄）を含むヘテロアリアル基を含む。さらに、ピロール基、シロール基、ボロール基、ホスホール基、セレノフェン基、ゲルモール基、インドール基、インデン基、ベンゾシロール基、ベンゾボロール基、ベンゾホスホール基、ベンゾセレノフェン基、ベンゾゲルモール基、ジベンゾシロール基、ジベンゾボロール基、ジベンゾホスホール基、ジベンゾセレノフェン基、ジベンゾゲルモール基、ジベンゾチオフエン5-オキシド基、9H-フルオレン-9-オン基、ジベンゾチオフエン5, 5-ジオキシド基、アザベンゾチオフエン基、アザベンゾフラン基、アザインドール基、アザインデン基、アザベンゾシロール基、アザベンゾボロール基、アザベンゾホスホール基、アザベンゾセレノフェン基、アザベンゾゲルモール基、アザジベンゾチオフエン基、アザジベンゾフラン基、アザカルバゾール基、アザフルオレン基、アザジベンゾシロール基、アザジベンゾボロール基、アザジベンゾホスホール基、アザジベンゾセレノフェン基、アザジベンゾゲルモール基、アザジベンゾチオフエン5-オキシド基、アザ-9H-フルオレン-9-オン基、アザジベンゾチオフエン5, 5-ジオキシド基、ピリダジン基、トリアジン基、フェナントロリン基、ピラゾール基、イミダゾール基、トリアゾール基、オキサゾール基、イソオキサゾール基、チアゾール基、イソチアゾール基、オキサジアゾール基、チアジアゾール基、ベンゾピラゾール基、ベンゾイミダゾール基、ベンゾオキサゾール基、ベンゾオキサジアゾール基、5, 6, 7, 8-テトラヒドロイソキノリン基、5, 6, 7, 8-テトラヒドロキノリン基等が挙げられる。

また、A¹基における置換基を有していてもよいm個の芳香族複素環基において、mが2以上の整数であるm個の芳香族複素環基としては、例えば、前

記1個の芳香族複素環基中の芳香環から、 $m-1$ 個の水素を除いたものが挙げられる。また、ベンゾ[1, 2-c:4, 5-c']ビス[1, 2, 5]チアジアゾール骨格(ベンゾビスチアジアゾール基)、チエニレニル基(又はチオフェンジイル基)、フェニルジベンゾチエニレニル基及びジベンゾチエニレニルフェニル基、ピリジレニル基(又はピリジンジイル基)等が挙げられる。

[0037] A¹基における置換基を有していてもよい m 個の複素環基の炭素数は特に限定されず、例えば0~60、好ましくは0~40、より好ましくは0~30である。

A¹基における m 個の複素環基において、 m は1以上の整数であり、例えば1~10、好ましくは1~6、より好ましくは1~4である。

A¹基における置換基を有していてもよい m 個の複素環基において、 $m=1$ である1個の複素環基としては、シクロオレフィン基等の脂環族炭化水素基における環中の1つ以上の炭素が窒素、酸素、硫黄、珪素等のヘテロ原子により置換された構造の基が挙げられる。例えば、テトラヒドロチエニル基、テトラヒドロフラニル基、ピロリジニル基、ピペラジル基、モルフォリル基、単糖基、二糖基等が挙げられる。

また、A¹基における置換基を有していてもよい m 個の複素環基において、 m が2以上の整数である m 個の複素環基としては、例えば、前記1個の複素環基から、 $m-1$ 個の水素を除いたものが挙げられる。

A¹基における置換基を有していてもよい m 個の脂肪族炭化水素基の炭素数は特に限定されず、例えば2~60、好ましくは3~40、より好ましくは5~30である。

A¹基における m 個の脂肪族炭化水素基において、 m は1以上の整数であり、例えば1~10、好ましくは1~6、より好ましくは1~4である。

A¹基における置換基を有していてもよい m 個の脂肪族炭化水素基において、 $m=1$ である1個の脂肪族炭化水素基としては、例えば、アルキル基、シクロオレフィン基等の飽和脂肪族炭化水素基が挙げられる。

また、A¹基における置換基を有していてもよいm価の脂肪族炭化水素基において、mが2以上の整数であるm価の脂肪族炭化水素基としては、例えば、前記1価の脂肪族炭化水素基から、m-1個の水素を除いたものが挙げられる。

A¹基における置換基を有していてもよいm価の脂肪族炭化水素基の主鎖又は置換基に、ヘテロ原子（例えば、窒素、酸素、リン、硫黄など）を含有してもよい。ヘテロ原子を含む置換基の例としては、上記したチオフェニル基、フラニル基、ピロール基、などの芳香族複素環基や、テトラヒドロチエニル基、テトラヒドロフラニル基、ピロリジニル基、ピペラジル基、モルフォリル基などの飽和複素環基などが挙げられる。

[0038] A¹基における置換基を有していてもよいm価の不飽和脂肪族炭化水素基の炭素数は特に限定されず、例えば2~60、好ましくは3~40、より好ましくは5~30である。

A¹基におけるm価の不飽和脂肪族炭化水素基において、mは1以上の整数であり、例えば1~10、好ましくは1~6、より好ましくは1~4である。

A¹基における置換基を有していてもよいm価の不飽和脂肪族炭化水素基において、m=1である1価の不飽和脂肪族炭化水素基としては、例えば、アルケニル基、アルキニル基等が挙げられる。

また、A¹基における置換基を有していてもよいm価の不飽和脂肪族炭化水素基において、mが2以上の整数であるm価の不飽和脂肪族炭化水素基としては、例えば、前記1価の不飽和脂肪族炭化水素基から、m-1個の水素を除いたものが挙げられる。

A¹基における置換基を有していてもよいm価の不飽和脂肪族炭化水素基の主鎖又は置換基に、ヘテロ原子（例えば、窒素、酸素、リン、硫黄など）を含有してもよい。ヘテロ原子を含む置換基の例としては、上記したチオフェニル基、フラニル基、ピロール基などの芳香族複素環基や、テトラヒドロチエニル基、テトラヒドロフラニル基、ピロリジニル基、ピペラジル基、モル

フォリル基などの飽和複素環基などが挙げられる。

[0039] 式(1)で表される有機ハロゲン化合物において、式(1)中のA¹としては、例えば、以下の基を例示することができる。

フェニル基（例えば、アルキル（例えば、メチル等）フェニル基、ジアルキル（例えば、ジメチル）フェニル基、アルコキシ（例えば、メトキシ等）フェニル基、ジアルキルアミノ（例えば、ジメチルアミノ等）フェニル基、ジアリーール（例えば、ジフェニル等）アミノフェニル基、パーフルオロアルキル（例えば、トリフルオロメチル等）フェニル基、アルキル（例えば、エチル等）オキシカルボニルフェニル基、アルカノイル基（例えば、（アシル）フェニル等）、アルキレン基、エーテル基、エステル基等の連結基で架橋されたフェニル基；

ナフチル基、アリーール（例えば、フェニル等）ナフチル基、アルキレン（例えば、エチレン等）架橋を有するナフチル基、アリーレン（例えば、フェニレン等）架橋を有するナフチル基等のナフチル基；

フェナントレニル基；

アントラセニル基、アリーール（例えば、フェニル等）アントラセニル基、ジアリーール（例えば、ジナフチル等）アントラセニル基、ジアリーールボリル（例えば、ビス（トリアルキルフェニル）ボリル等）アントラセニル基等のアントラセニル基；

ピレニル基、アルキル（例えば、tert-ブチル等）ピレニル基等のピレニル基；

ビフェニル基、アルキレン（例えば、プロピレン、イソプロピレン等）架橋を有するビフェニル基等のビフェニル基；

ターフェニル基、テトラアリーール（例えば、テトラフェニル等）ターフェニル基等のターフェニル基；

トリフェニレニル基；

フルオレニル基、スピロビフルオレニル基；

2-アリーール（例えば、フェニル等）エテニルフェニル基、1, 2, 2-

トリアリール（例えば、トリフェニル等）エテニルフェニル基、2-アリール（例えば、フェニル等）エテニルフェニル基；

アリール（例えば、フェニル等）置換カルバゾリル基；

アントラセン-9, 10-ジオン基；

アリール（例えば、フェニル等）置換チエニル基、チオフェン基、ベンゾチアジアゾール基；

フェニレン基、アリール（例えば、ビス（3, 5-メチルフェニル）等）ポルフィリン環、ピレン-テトラ-イル基、ベンゾ[1, 2-c: 4, 5-c']ビス[1, 2, 5]チアジアゾール骨格（ベンゾビスチアジアゾール基）；等の2価以上の価数を有する基等。

[0040] A¹基における置換基を有していてもよいm価の芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよいm価の芳香族複素環基、置換基を有していてもよいm価の脂肪族炭化水素基、又は置換基を有していてもよいm価の不飽和脂肪族炭化水素基が有していてもよい置換基は、本発明が目的とする反応を行える限り特に制限されない。

置換基としては、例えば、炭素数1~24、好ましくは1~18、より好ましくは1~12、さらに好ましくは1~8のアルキル基（例えば、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、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基等）；炭素数1~24、好ましくは1~18、より好ましくは1~12、さらに好ましくは1~8のアルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基等）；炭素数3~24、好ましくは3~18、より好ましくは3~12、さらに好ましくは3~8のシクロアルキル基（例えば、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等）；炭素数1~24、好ましくは1~18、より好ましくは1~12、さらに好ましくは1~8のアルケニル基（例えば、エテニル基、プロペニル

基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基等) ; 炭素数 1~24、好ましくは 1~18、より好ましくは 1~12、さらに好ましくは 1~8 のアルキニル基 (例えば、エチニル基、プロピニル基、ブチニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基、オクチニル基等) ; 炭素数 5~24、好ましくは 5~18、より好ましくは 5~12、さらに好ましくは 5~8 のアリーニル基 (例えば、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基等) ; 炭素数 7~24、好ましくは 7~19、より好ましくは 7~13、さらに好ましくは 7~9 のアリーニルアルキル基 (例えば、モノフェニルメチル基、モノフェニルプロピル基、トリフェニルメチル基等) ; 炭素数 5~24、好ましくは 5~18、より好ましくは 5~12、さらに好ましくは 5~8 のアリーニルオキシ基 (例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基、ビフェニルオキシ基等) ; 炭素数 4~24、好ましくは 4~18、より好ましくは 4~12、さらに好ましくは 4~8 のヘテロアリーニル基 (例えば、チオフェニル基、フラニル基、カルバゾール基、ベンゾチオフェニル基、ベンゾフラニル基、インドリル基、ピロリル基、ピリジル基等) ; 炭素数 1~24、好ましくは 1~18、より好ましくは 1~12、さらに好ましくは 1~8 のアシル基 (例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基、ペンタノイル基、ヘプタノイル基並びにそのアシル基に含まれるカルボニル基が、エステル基又はアミド基で置換された基等) ; 炭素数 1~24、好ましくは 1~18、より好ましくは 1~12、さらに好ましくは 1~8 のアミノ基 (例えば、ジフェニルアミノ基、ジメチルアミノ基等) ; フッ素、炭素数 1~30、好ましくは 1~12 のフッ素含有炭化水素基等のフッ素含有基 ; シアノ基、ニトロ基等からなる群より選ばれる 1 種以上が挙げられる。

置換基同士は、相互に架橋していてもよく、置換基全体で、環状構造 (芳香族基) を形成してもよい。置換基は、さらに置換基を有してよい。

[0041] (式 (1) 中の X 基)

X 基は、塩素、臭素、ヨウ素のいずれかを表し、X が複数の場合互いに同じであっても異なってもよい。反応性等に応じて、適宜の基を用いるこ

とができる。

式(1)中のX基の数mは、1以上の整数であって、本発明が目的とする反応を行うことができる範囲であれば特に制限されない。例えば10以下、好ましくは8以下、より好ましくは6以下、さらに好ましくは4以下とすることができる。

[0042] 有機ハロゲン化合物は、廃棄物であってもよい。廃棄物である有機ハロゲン化合物は、ラジカル還元反応により、無害化・無毒化することが可能である。廃棄物である有機ハロゲン化合物としては、難燃剤、農薬、洗浄剤等が挙げられ、これらを脱ハロゲン化し無害することが可能となる。

[0043] <還元剤>

第2態様に係る発明の高分子メカノラジカル開始剤を用いて基質をラジカル還元する反応方法において、必要に応じて用いられる還元剤としては、公知のラジカル還元剤が挙げられる。例えば、シラン系還元剤、錫系還元剤及び次亜リン酸系還元剤からなる群より選ばれる1種以上が挙げられる。

[0044] シラン系還元剤としては、式(11)；

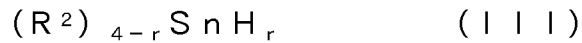


(式中、R¹は、1価の有機基であり、R¹基が複数の場合互いに同一であっても異なってもよく、2つ以上のR¹基が結合して環を形成していてもよい。pは0以上4以下の整数、qは0以上3以下の整数、p+qは1以上4以下の整数である。)

で表される化合物の1種以上が挙げられる。R¹としては、例えば、置換されていてもよい炭素数1~12の直鎖状又は分岐状アルキル基、置換されていてもよい炭素数6~20の芳香族基、置換されてもよいシリル基であることが好ましい。

なお、q≠0の場合、p+q≦3であることが好ましい。また、q≠0の場合、R¹の少なくとも1つは、置換されていてもよいシリル基であることが好ましい。

[0045] 錫系還元剤としては、式(111)；



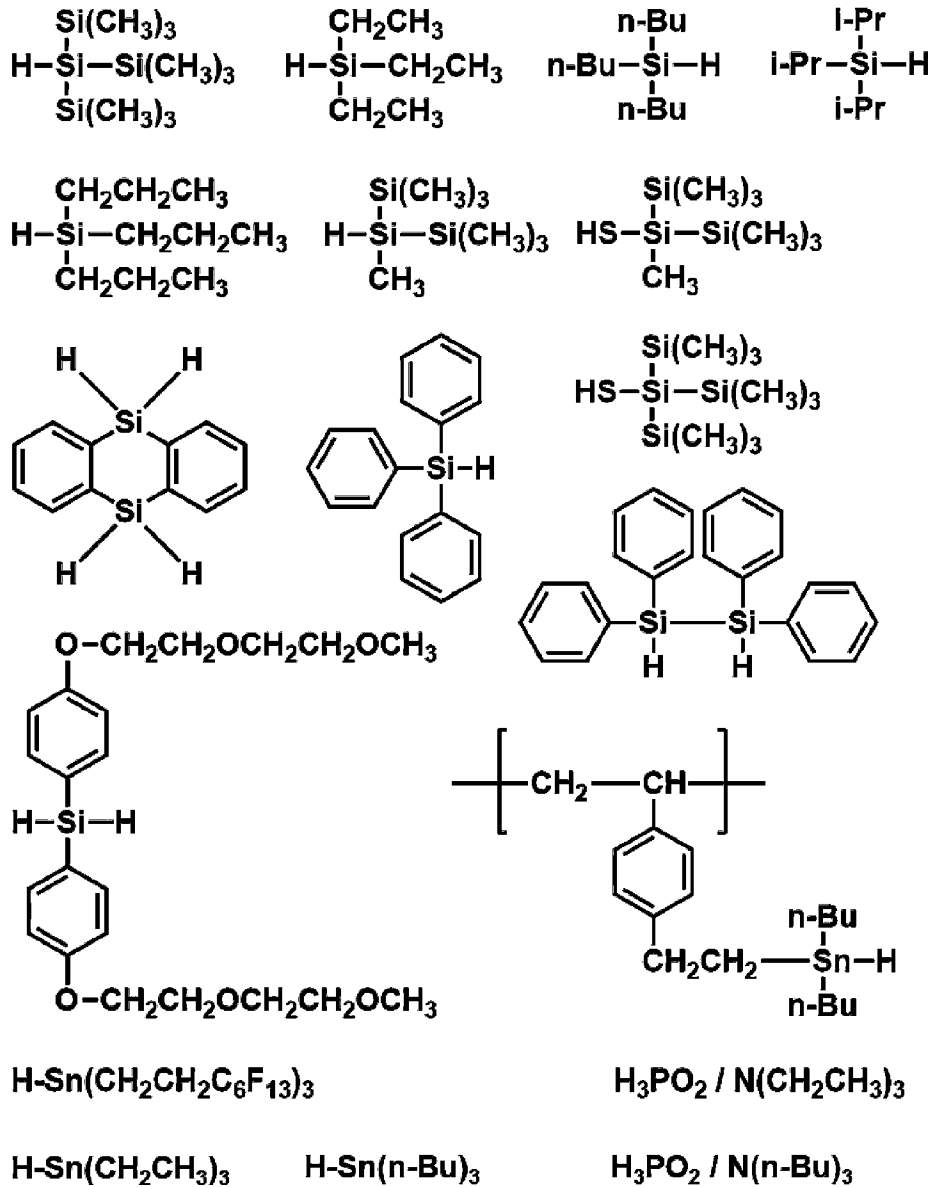
(式中、 R^2 は、1価の有機基であり、 R^2 基が複数の場合互いに同一であっても異なってもよく、2つ以上の R^2 基が結合して環を形成していてもよい。 r は1以上4以下の整数である。)

で表される化合物の1種以上が挙げられる。 R^2 としては、例えば、置換されていてもよい炭素数1~12の直鎖状又は分岐状アルキル基、置換されていてもよい炭素数6~20の芳香族基であることが好ましい。

[0046] 次亜リン酸系還元剤としては、次亜リン酸(H_3PO_2)又はその塩類の1種以上が挙げられる。次亜リン酸の塩類としては、無機塩、アミン系化合物等の有機塩基の塩からなる群の1種以上が挙げられる。

[0047] 還元剤の具体例としては、例えば以下の化合物の1種以上が挙げられる。なお、「 $i-Pr$ 」はイソプロピル基、「 $n-Bu$ 」はノルマルブチル基である。

[化2]



第2態様に係る発明の高分子メカノラジカル開始剤を用いて基質をラジカル還元する反応方法において、還元剤の使用量は、特に限定されない。基質1当量に対して、例えば5.0当量以下、好ましくは3.0当量以下、より好ましくは2.5当量以下である。

[0048] <連鎖移動剤>

第2態様に係る発明の高分子メカノラジカル開始剤を用いて基質をラジカル還元する反応方法において、必要に応じて用いられる連鎖移動剤としては、公知の連鎖移動剤が挙げられる。例えば、チオール系連鎖移動剤、チオカ

ルボニルチオ系連鎖移動剤、芳香族 α -メチルアルケニル系連鎖移動剤及び、アミン系連鎖移動剤からなる群より選ばれる1種以上が挙げられる。

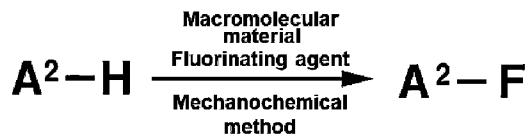
チオール系連鎖移動剤としては、チオール基を1つ以上有する化合物が挙げられる。例えば、1-デカンチオール、1-ドデカンチオール、メルカプト酢酸2-エチルヘキシル、2-メルカプトエタノール、3-メルカプト-1, 2-プロパンジオール、3-メルカプトプロピオン酸、メルカプト酢酸メチル、メルカプトこはく酸、チオフェノール、3-メルカプトプロピオン酸トリデシル、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、チオグリコール酸オクチル、2-メルカプトプロピオン酸オクチル、3-メルカプトプロピオン酸オクチル、メルカプトプロピオン酸2-エチルヘキシルエステル、オクタン酸2-メルカプトエチルエステル、1, 4-ジメチルメルカプトベンゼン、1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリチオール、1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジオキサオクタン、エチレングリコールビスチオグリコレート、トリメチロールプロパントリスチオグリコレート、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリスチオブタネート、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス(4-メルカプトブタネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(6-メルカプトヘキサネート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトブチレート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトブチレート)、1, 3, 5-トリス[2-(3-メルカプトブチリルオキシ)エチル]-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン、トリス[(3-メルカプトプロピオニルオキシ)-エチ

ル] -イソシアヌレート、1, 4-ビス(3-メルカプトブチルオキシ)ブタン、1, 2-エタンジチオール、1, 3-プロパンジチオール、1, 4-ブタンジチオール、1, 6-ヘキサンジチオール、1, 8-オクタンジチオール、1, 2-シクロヘキサンジチオール、デカンジチオール、エチレングリコールビスチオプロピオネート、エチレングリコールビスチオグリコレート、1, 4-ブタンジチオールビスチオプロピオネート、トリメルカプトプロピオン酸トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、1, 4-ジメチルメルカプトベンゼン、2-(N, N-ジブチルアミノ)-4, 6-ジメルカプト-s-トリアジン等からなる群より選ばれる1種以上が挙げられる。

チオカルボニルチオ系連鎖移動剤としては、ベンジルジチオベンゾアート、1-アセトキシエチルジチオベンゾアート、1, 4-ビス(チオベンゾイルチオメチル)ベンゼン、ベンジルジチオアセタート、t-ブチルトリチオベンゾアート、カルボキシメチルジチオベンゾアート、2-フェニル-2-プロピルベンゾジチオエート、1-(メトキシカルボニル)エチルベンゾジチオエート、エチル-2-メチル-2-(フェニルチオカルボニルチオ)プロピオネート、メチル-2-フェニル-2-(フェニルカルボノチオイルチオ)アセテート、エチル-2-(フェニルカルボノチオイルチオ)プロピオネート、ビス(チオベンゾイル)ジスルフィド、2-(ドデシルチオカルボニルチオイルチオ)プロピオン酸、2-(ドデシルチオカルボニルチオイルチオ)-2-メチルプロピオン酸、メチル-2-(ドデシルチオカルボニルチオイルチオ)-2-メチルプロピオネート、2-(ドデシルチオカルボニルチオイルチオ)-2-メチルプロピオン酸 N-ヒドロキシスクシンイミドエステル、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテル(2-メチル-2-プロピオン酸ドデシルトリチオカーボネート)、ポリ(エチレングリコール)ビス[2-(ドデシルチオカルボニルチオイルチオ)-2-メチルプロピオネート]、2-(ドデシルチオカルボニルチオイルチオ)-2-メチルプロピオン酸3-アジド-1-プロパノールエステル、2-(ドデシルチオカ

ルボニルチオイルチオ) - 2 - メチルプロピオン酸ペンタフルオロフェニル
エステル、ビス (ドデシルスルファニルチオカルボニル) ジスルフィド、4
- シアノ - 4 - (フェニルカルボノチオイルチオ) ペンタン酸、2 - シアノ
- 2 - プロピルベンゾジチオエート、4 - シアノ - 4 - [(ドデシルスル
ファニルチオカルボニル) スルファニル] ペンタン酸、2 - シアノ - 2 - プロ
ピルドデシルトリチオカーボネート、シアノメチル - N - メチル - N - フェ
ニルジチオカーバメート、S - シアノメチル - S - ドデシルトリチオカーボ
ネート、2 - シアノプロパン - 2 - イルベンゾチオエート、4 - シアノ - 4
- (チオベンゾイルチオ) 吉草酸、2 - シアノ - 2 - プロピルドデシルトリ
チオカカーボネート、4 - シアノ - 4 - [(ドデシルスルファニルチオカル
ボニル) スルファニル] 吉草酸、2 - (ドデシルチオカルボノチオイルチオ
) - 2 - メチルプロピオン酸、2 - シアノ - 2 - プロピル4 - シアノベンゾ
ジチオエート、4 - シアノ - 4 - (フェニルカルボノチオイルチオ) ペンタ
ン酸、4 - シアノ - 4 - (フェニルカルボノチオイルチオ) ペンタン酸N -
スクシンイミジルエステル、4 - シアノ - 4 - [(ドデシルスルファニルチ
オカルボニル) スルファニル] ペンタノール、ポリ (エチレングリコール)
メチルエーテル4 - シアノ - 4 - [(ドデシルスルファニルチオカルボニル
) スルファニル] ペンタノエート、ポリ (エチレングリコール) メチルエー
テル (4 - シアノ - 4 - ペンタノエートドデシルトリチオカーボネート)、
ポリ (エチレングリコール) メチルエーテル (4 - シアノ - 4 - ペンタノエ
ートドデシルトリチオカーボネート)、ポリ (エチレングリコール) メチル
エーテル (4 - シアノ - 4 - ペンタノエートドデシルトリチオカーボネート
)、シアノメチルドデシルトリチオカーボネート、シアノメチルメチル (フ
ェニル) カルバモジチオエート、シアノメチルジフェニルカルバモジチオエ
ート、1 - スクシンイミジル - 4 - シアノ - 4 - [N - メチル - N - (4 -
ピリジル) カルバモチオイルチオ] ペンタノエート、2 - シアノプロパン -
2 - イルN - メチル - N (ピリジン - 4 - イル) カルバモジチオエート、シ
アノメチルメチル (4 - ピリジル) カルバモジチオエート等からなる群より

[化5]



(式中、 A^2 は、置換基を有していてもよい m 価の芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい m 価の芳香族複素環基、置換基を有していてもよい m 価の複素環基、置換基を有していてもよい m 価の脂肪族炭化水素基、又は置換基を有していてもよい m 価の不飽和脂肪族炭化水素基のいずれかを表す。)

[0054] 本発明のうち、第4態様に係る発明の高分子メカノラジカル開始剤を用いて基質をC-Hフッ素化(C-Hラジカルフッ素化)する反応方法は、有機高分子材料、基質及びフッ素化試薬をメカノケミカル処理し、有機高分子材料のメカノケミカル処理で得られる高分子メカノラジカル開始剤をラジカル開始剤として用い、基質として2級炭素又は3級炭素に基づくC-H結合を有する化合物をC-Hフッ素化する反応方法である。

第4態様に係る発明の高分子メカノラジカル開始剤を用いて基質をC-Hフッ素化(C-Hラジカルフッ素化)する反応方法において、「有機高分子材料」及び「メカノケミカル処理」の詳細は、前記[有機高分子材料]及び[メカノケミカル処理]と同様であり、「高分子メカノラジカル開始剤」の詳細は、前記[高分子メカノラジカル開始剤]と同様である。

[0055] 第4態様に係る発明の高分子メカノラジカル開始剤を用いて基質をC-Hフッ素化(C-Hラジカルフッ素化)する反応方法における基質は、式(V)；



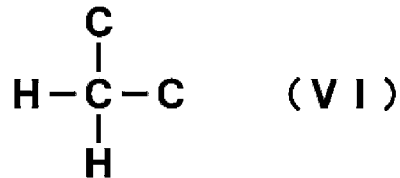
(式中、 A^2 は、置換基を有していてもよい m 価の芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい m 価の芳香族複素環基、置換基を有していてもよい m 価の複素環基、置換基を有していてもよい m 価の脂肪族炭化水素基、又は置換基を有していてもよい m 価の不飽和脂肪族炭化水素基のいずれかを表す。)で表され、2級炭素又は3級炭素に基づくC-H結合を有する化合物が挙げ

られる。

式 (V) 中の A²基は、前記 (式 (I) 中の A¹基) における A¹基と同様の基とすることができる。

[0056] 2級炭素に基づく C-H結合を有する化合物は、式 (VI) ;

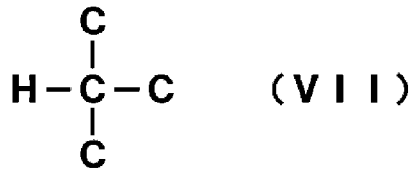
[化6]



で表される構造を分子内に有する化合物である。

[0057] 3級炭素に基づく C-H結合を有する化合物は、式 (VII) ;

[化7]



で表される構造を分子内に有する化合物である。

[0058] <フッ素化試薬>

第4態様に係る発明の高分子メカノラジカル開始剤を用いて基質を C-H フッ素化 (C-Hラジカルフッ素化) する反応方法におけるフッ素化試薬は、2級炭素又は3級炭素に基づく C-H結合をフッ素化し得るフッ素化試薬であれば、特に限定されない。例えば、求電子的フッ素化剤が挙げられる。フッ素化試薬は、市販品を用いてもよい。

[0059] フッ素化試薬としては、例えば、1-(クロロメチル)-4-フルオロ-1,4-ジアゾニアビスクロ[2.2.2]オクタンビス(テトラフルオロボレート) (Selectfluor (登録商標))、1-フルオロ-4-ヒドロキシ-1,4-ジアザジシクロ[2.2.2]オクタン-ジ-テトラフルオロホウ酸塩 (Accufluor (登録商標) NFTh)、1-フルオロ-ベンゼンスルホンアミド (Accufluor (登録商標) NFSi)、XeF₂、1-(クロロメチル)-4-

フルオロ-1, 4-ジアゾニアビシクロ[2. 2. 2]オクタンビス (ヘキサフルオロホスファート)、1-(クロロメチル)-4-フルオロ-1, 4-ジアゾニアビシクロ[2. 2. 2]オクタンビス (トリフラート)、1-フルオロ-2, 6-ジクロロピリジニウムテトラフルオロボレート、1-フルオロ-2, 6-ジクロロピリジニウムトリフラート、1-フルオロピリジニウムピリジンヘプタフルオロボレート、1-フルオロピリジニウムテトラフルオロボレート、1-フルオロピリジニウムトリフラート、1-フルオロ-2, 4, 6-トリメチルピリジニウムテトラフルオロボレート、1-フルオロ-2, 4, 6-トリメチルピリジニウムトリフラート、N, N'-ジフルオロ-2, 2'-ビピリジニウムビス (テトラフルオロボレート)、1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-1-ジエチルアミノプロパン、トリエチルアミン三フッ化水素酸塩、三フッ化ジエチルアミノ硫黄、 IF_5 -ピリジン-HF、 IF_5 -トリエチルアミン-3HF等からなる群より選ばれる1種以上が挙げられる。

これらのうち、1-(クロロメチル)-4-フルオロ-1, 4-ジアゾニアビシクロ[2. 2. 2]オクタンビス (テトラフルオロボレート) (Select fluor (登録商標))、1-フルオロ-4-ヒドロキシ-1, 4-ジアザジシクロ[2. 2. 2.] オクタン-ジ-テトラフルオロホウ酸塩 (Accufluor (登録商標) NFTh)、1-フルオロ-ベンゼンスルホンアミド (Accufluor (登録商標) NFSi) からなる群より選ばれる1種以上が好ましい。

実施例

[0060] 以下、本発明を具体例により詳細に説明する。これらの具体例は、本発明の一態様にすぎない。本発明は、これらの例によって何ら限定されるものではない。

「equiv」は、「当量」を表す。

[0061] 実施例及び比較例において、ボールミルを用いて反応を行う際には、ステンレス製ボールミルジャーに各試薬を投入し、ヴァーダー・サイエンティフィック社 (Verder Scientific Co., Ltd. (旧レツチェ社 (Retsch))) 製のボ

ールミルMM400型を使用した。

ボールミルを用いて本発明が目的とする反応を行う際の加熱は、ヒートガン（Takagi社製, HG-1450B）でボールミルジャーの外側を所定の温度で加熱した。

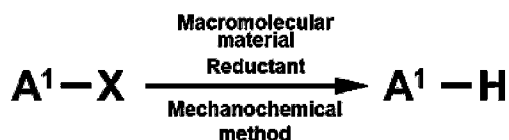
ヒートガン設定温度と、ボールミルジャー内部温度（反応系の温度）の関係をThermographic imageを用いて確認したところ、次のとおりであった。

[0062] [表1]

ヒートガン温度	ジャー内部温度
300℃	125℃
250℃	120℃
200℃	100℃
160℃	80℃
150℃	74℃
100℃	60℃
No Heating	35℃

[0063] [有機ハロゲン化合物のラジカル還元反応]

[化8]



[0064] {有機高分子材料の検討}

<実施例1>

直径10mmのステンレス製のボールが1つ入った5mLステンレス製ボールミルジャーに、空気下で基質として1-Bromodecane (A-1) を44.2mg (0.2mmol)、還元剤としてTris(trimethylsilyl)silaneを59.7mg (0.24mmol) 及び有機高分子材料として超高分子量ポリエチレン (Aldrich社製「434272-100G」) (B-1) を200mg加え、ボールミルジャーの蓋を閉めた。その後、ボールミルジャーをボールミルに装着し、室温（内部温度35℃）で60分間、振動周波数30Hzで振とう・攪拌して反応を行った。反応終了後、酢酸エチルに混合物を溶解させ、濾過を

したのち、エバポレーターで酢酸エチルを除いた。クルード生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、反応生成物としてn-Decane (C-1)を得た。反応生成物のGC収率 (Gas Chromatograph yield) は29%であった。

[0065] <実施例2>

ボールミルジャーをボールミルに装着し、100℃に設定したヒートガンでボールミルジャーを外部から加熱 (内部温度60℃) しながら、60分間、振動周波数30Hzで振とう・攪拌して反応を行ったほかは、実施例1と同様にして反応生成物 (C-1) を得た。反応生成物のGC収率は82%であった。

[0066] <実施例3>

ボールミルジャーに、Ar雰囲気下で1-Bromodecane (A-1)、Tris(trimethylsilyl)silane及び超高分子量ポリエチレン (B-1) を加え、ボールミルジャーの蓋を閉め反応を行ったほかは、実施例1と同様にして反応生成物 (C-1) を得た。反応生成物のGC収率は81%であった。

雰囲気以外の条件を同様のものとし、空気雰囲気下で行った実施例1及び2と、Ar雰囲気下 (不活性雰囲気下) で行った実施例3の結果から、本発明の高分子ラジカル開始剤は、酸素の影響を受けにくく、安定かつ反応性に優れた高分子ラジカル開始剤であるといえることができる。

[0067] <比較例1>

超高分子量ポリエチレンをボールミルジャーに加えずに反応を行った (高分子材料を用いずに反応を行った) ほかは、実施例1と同様とした。反応生成物 (C-1) のGC収率は1%未満であった。

[0068] <比較例2>

マグネチックスターラーの入った試験管に、1-Bromodecane (A-1)、Tris(trimethylsilyl)silane及び超高分子量ポリエチレン (B-1) を加え、攪拌して反応を行ったほかは、実施例1と同様とした。反応生成物 (C-1) のGC収率は1%未満であった。

[0069] <実施例4>

有機高分子材料として、超高分子量ポリエチレン (B-1) に代えて、ポリビニルアセテート ($M_n = 3.5 \text{ kg/mol}$ 、 $M_w = 8.2 \text{ kg/mol}$ (measured by SEC)) (B-2) を用いたほかは、実施例1と同様にして反応生成物 (C-1) を得た。反応生成物のGC収率は75%であった。

[0070] <実施例5>

有機高分子材料として、超高分子量ポリエチレン (B-1) に代えて、ポリプロピレン ($M_n = 67 \text{ kg/mol}$ (カタログ値)) (B-3) を用いたほかは、実施例1と同様にして反応生成物 (C-1) を得た。反応生成物のGC収率は10%であった。

[0071] <実施例6>

有機高分子材料として、超高分子量ポリエチレン (B-1) に代えて、ポリメチルメタクリレート ($M_w = 120 \text{ kg/mol}$ (カタログ値)) (B-4) を用いたほかは、実施例1と同様にして反応生成物 (C-1) を得た。反応生成物のGC収率は4%であった。

[0072] <実施例7>

有機高分子材料として、超高分子量ポリエチレン (B-1) に代えて、ポリスチレン ($M_w = 400 \text{ kg/mol}$ (カタログ値)) (B-5) を用いたほかは、実施例1と同様にして反応生成物 (C-1) を得た。反応生成物のGC収率は2%であった。

[0073] {反応基質の検討}

<実施例8>

直径10mmのステンレス製のボールの入った5mLステンレス製ボールミルジャーに、空気下で、基質として1-Bromodecane (A-1) を44.2mg (0.2mmol)、還元剤としてTris(trimethylsilyl)silaneを119.3mg (0.48mmol (基質に対して2.4equiv)) 及び有機高分子材料として超高分子量ポリエチレン (Aldrich社製「434272-100G」)

(B-1) を 300 mg 加えた。その後、ボールミルジャーの蓋を閉め、ボールミルジャーをボールミルに装着し、200℃に設定したヒートガンでボールミルジャーを外部から加熱（内部温度100℃）しながら、60分間、振動周波数30Hzで振とう・攪拌して反応を行った。反応終了後、酢酸エチルに混合物を溶解させ、濾過をしたのち、エバポレーターで酢酸エチルを除いた。クルード生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、反応生成物としてn-Decane (C-1) を得た。反応生成物のGC収率は82%であった。

[0074] <実施例9～19>

基質として表2に示す化合物(A-2)～(A-12)を用いたほかは、実施例8と同様にして表2に示す反応生成物(C-1)～(C-6)を得た。反応生成物のGC収率を表2に併せて示す。

[0075] <実施例20～26>

基質として表2に示す化合物(A-13)～(A-19)を用いたほかは、実施例8と同様にして表2に示す反応生成物(C-7)～(C-13)を得た。反応生成物の単離収率を表2に併せて示す。

[0076]

[表2]

実施例	基質	反応生成物	収率
8	A-1	C-1	82% (GC収率)
9	A-2	C-1	69% (GC収率)
10	A-3	C-1	5% (GC収率)
11	A-4	C-2	67% (GC収率)
12	A-5	C-2	87% (GC収率)
13	A-6	C-2	76% (GC収率)
14	A-7	C-2	8% (GC収率)
15	A-8	C-3	61% (GC収率)
16	A-9	C-4	72% (GC収率)
17	A-10	C-5	81% (GC収率)
18	A-11	C-4	54% (GC収率)
19	A-12	C-6	68% (GC収率)
20	A-13	C-7	99% (単離収率)
21	A-14	C-8	80% (単離収率)
22	A-15	C-9	71% (単離収率)
23	A-16	C-10	95% (単離収率)
24	A-17	C-11	80% (単離収率)
25	A-18	C-12	80% (単離収率)
26	A-19	C-13	87% (単離収率)

[0077] <実施例 27>

直径 10 mm のステンレス製のボールの入った 5 mL ステンレス製ボールミルジャーに、空気下で、基質として 1-Bromodecane (A-1) を 44.2 mg (0.2 mmol)、還元剤として Tris(trimethylsilyl)silane を 59.7 mg (0.24 mmol (基質に対して 1.2 equiv)) 及び有機高分子材料として ポリビニルアセテート ($M_n = 3.5 \text{ kg/mol}$ 、 $M_w = 8.2 \text{ kg/mol}$ (measured by SEC)) (B-2) を 200 mg 加え、ボールミルジャーの蓋を閉めた。その後、ボールミルジャーをボールミルに装着し、室温 (内部温度 35°C) で 60 分間、振動周波数 30 Hz で振とう・攪拌して反応を行った。反応終了後、酢酸エチルに混合物を溶解させ、濾過をしたのち、エバポレーターで酢酸エチルを除いた。クロード生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、反応生成物として n-Decane (C-1) を得た。反応生成物の GC 収率は 76% であった。

[0078] <実施例 28～35>

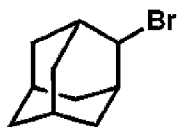
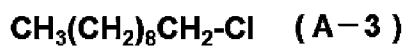
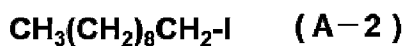
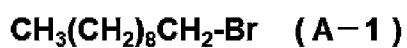
基質として表3に示す化合物 (A-2) ~ (A-6)、(A-9) ~ (A-11) を用いたほかは、実施例 27 と同様にして表3に示す反応生成物 (C-1)、(C-2)、(C-4)、(C-5) を得た。各反応生成物の GC 収率を表3に併せて示す。

[0079] [表3]

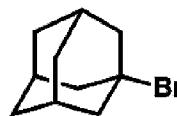
実施例	基質	反応生成物	収率
27	A-1	C-1	76% (GC収率)
28	A-2	C-1	63% (GC収率)
29	A-3	C-1	12% (GC収率)
30	A-4	C-2	55% (GC収率)
31	A-5	C-2	62% (GC収率)
32	A-6	C-2	55% (GC収率)
33	A-9	C-4	74% (GC収率)
34	A-10	C-5	86% (GC収率)
35	A-11	C-4	52% (GC収率)

[0080] (実施例 8～35 における基質 (表2及び表3に示す基質))

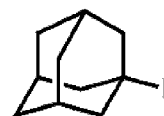
[化9]



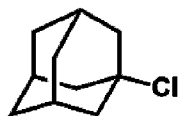
(A-4)



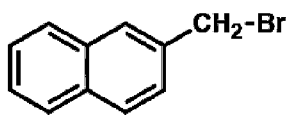
(A-5)



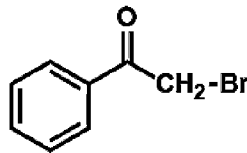
(A-6)



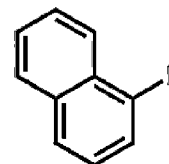
(A-7)



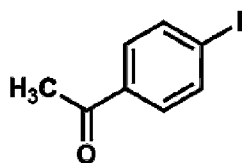
(A-8)



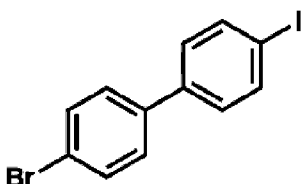
(A-9)



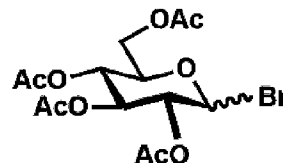
(A-10)



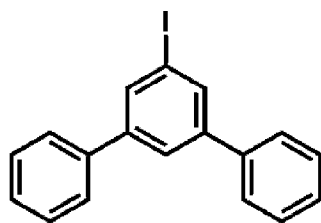
(A-11)



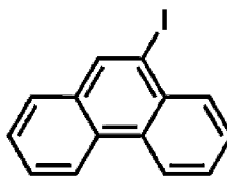
(A-12)



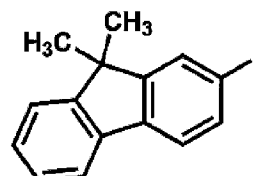
(A-13)



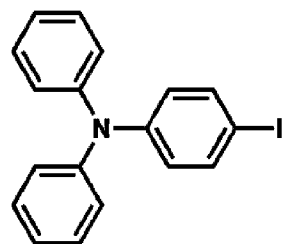
(A-14)



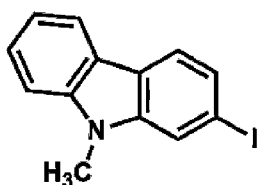
(A-15)



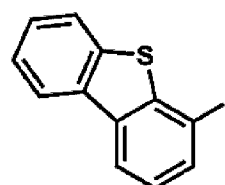
(A-16)



(A-17)



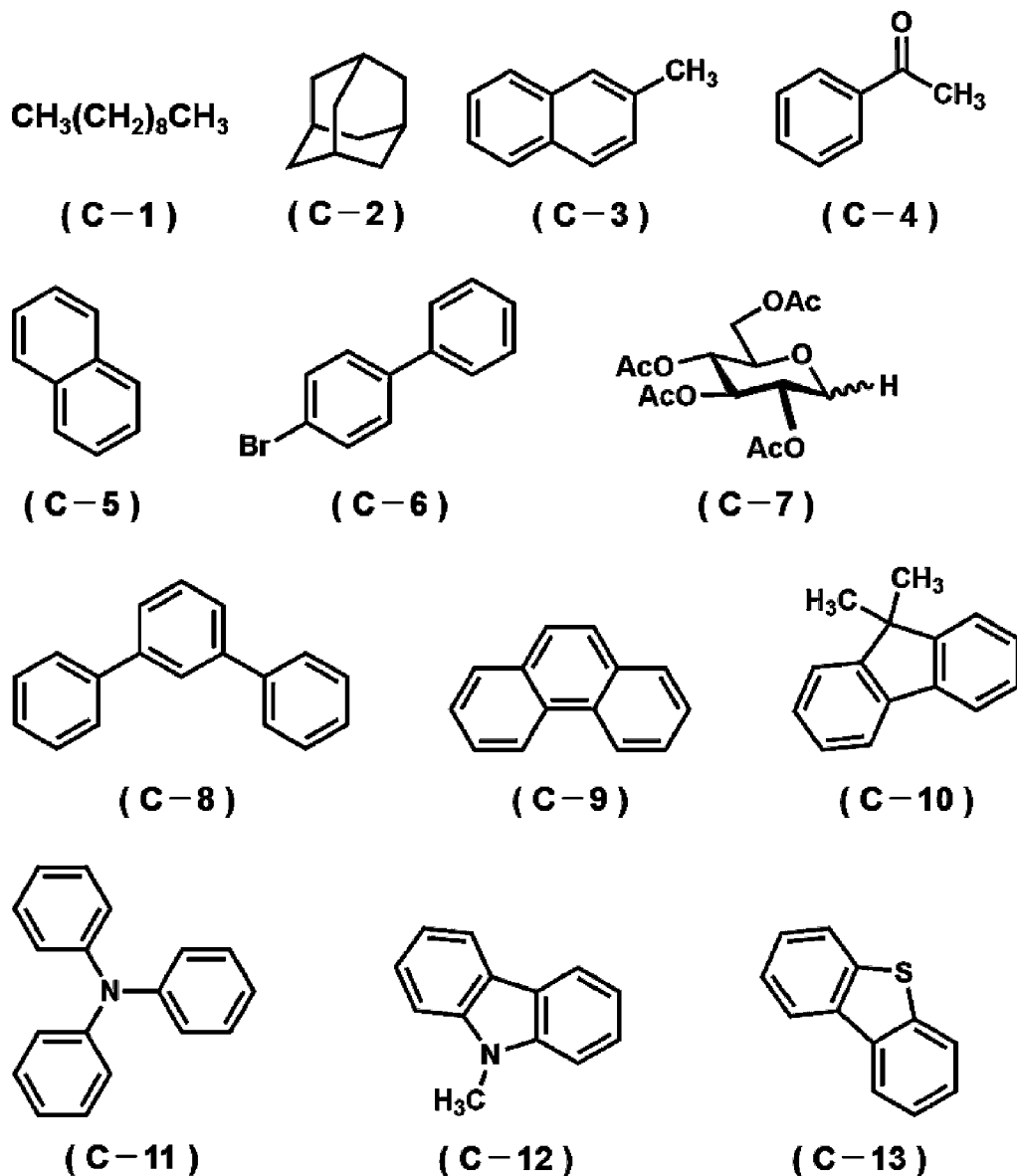
(A-18)



(A-19)

[0081] (実施例 8 ~ 35 における反応生成物 (表 2 及び表 3 に示す反応生成物))

[化10]



[0082] {チオール添加の検討}

<実施例36>

直径10mmのステンレス製のボールの入った5mLステンレス製ボールミルジャーに、空気下で、基質として1-Chloroadamantane (A-7) を34.1mg (0.2mmol)、還元剤としてTris(trimethylsilyl)silaneを119.3mg (0.48mmol (基質に対して2.4equiv))、有機高分子材料として超高分子量ポリエチレン (Aldrich社製「434272-100G」) (B-1) を300mg及びチオール化合物として1-Dodecanethiolを4

[0085] <実施例38>

直径10mmのステンレス製のボールの入った5mLステンレス製ボールミルジャーに、空気下で、基質として1-Bromo-2-(allyloxy)benzene (G-1) を52.0mg (0.20mmol)、還元剤としてTris(trimethylsilyl)silaneを119.3mg (0.48mmol; 基質に対して2.4equiv) 及び有機高分子材料として超高分子量ポリエチレン (Aldrich社製「434272-100G」) (B-1) を300mg加えた。その後、ボールミルジャーの蓋を閉め、ボールミルジャーをボールミルに装着し、160℃に設定したヒートガンでボールミルジャーを外部から加熱 (内部温度80℃) しながら、60分間、振動周波数30Hzで振とう・攪拌して反応を行った。反応終了後、酢酸エチルに混合物を溶解させ、濾過をしたのち、エバポレーターで酢酸エチルを除いた。クルード生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、反応生成物として3-Ethyl-2,3-dihydrobenzofuran (H-1) を得た。反応生成物の単離収率は33%であった。

[0086] <実施例39、40>

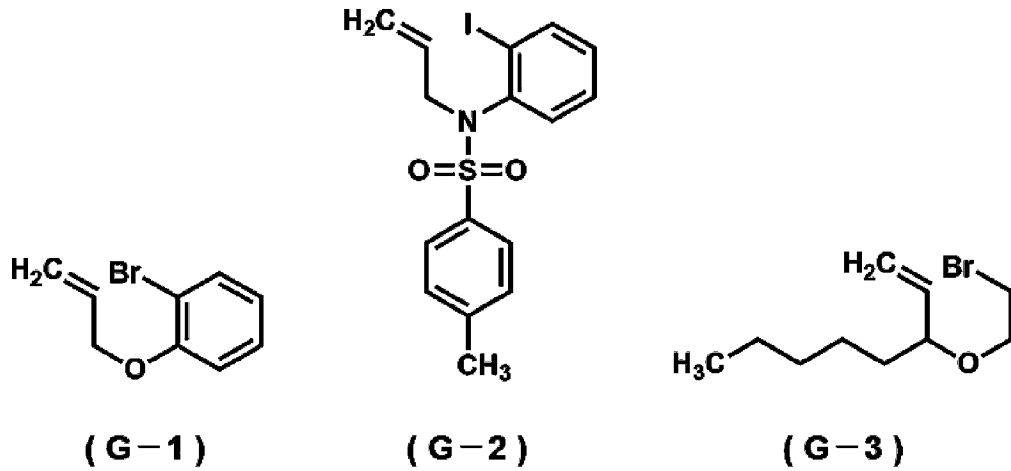
基質として表4に示す化合物 (G-2) ~ (G-3) を用いたほかは、実施例38と同様にして表4に示す反応生成物 (H-2) ~ (H-3) を得た。各反応生成物の単離収率、NMR収率又はGC収率を表4に併せて示す。

[0087] [表4]

実施例	基質	反応生成物	収率
38	G-1	H-1	33% (GC収率)
39	G-2	H-2	53% (単離収率)
			70% (NMR収率)
40	G-3	H-3	44% (GC収率)
			d.r. >95:5

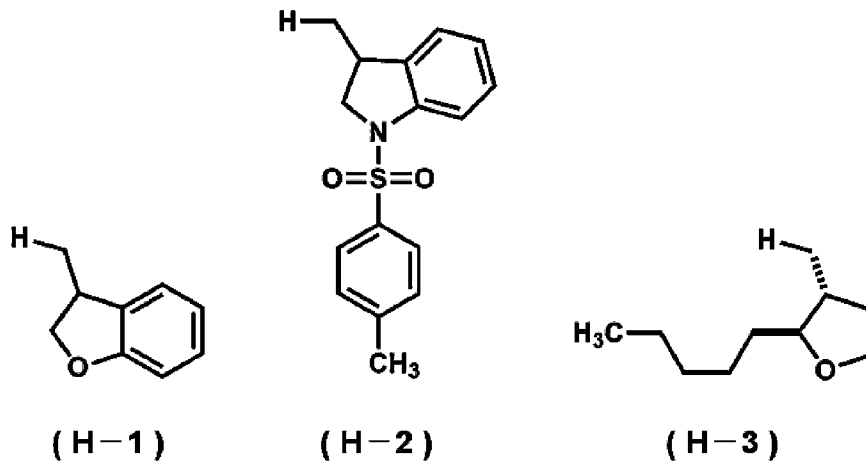
[0088] (実施例38~40における基質 (表4に示す基質))

[化12]



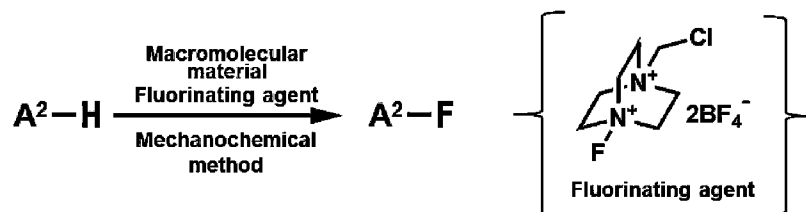
[0089] (実施例38~40における反応生成物(表4に示す反応生成物))

[化13]



[0090] [ラジカル連鎖型C-Hフッ素化反応]

[化14]



[0091] <実施例41>

直径10mmのステンレス製のボールの入った5mLステンレス製ボールミルジャーに、空気下で、基質としてAdamantaneを27.2mg(0.2mmol)、フッ素化剤還元剤として1-Chloromethyl-4-fluoro-1,4-diazoniab

icyclo[2.2.2]octane Bis(tetrafluoroborate)を155.9 mg (0.44 mmol (基質に対して2.2 equiv))、有機高分子材料として超高分子量ポリエチレン (Aldrich社製「434272-100G」) を300 mg 及び液状粉砕助剤 (Liquid Assisted Grinding:LAG) としてAcetonitrileを0.24 ml (基質に対して0.5 μ l/mg) 加えた。その後、ボールミルジャーの蓋を閉め、ボールミルジャーをボールミルに装着し、100°Cに設定したヒートガンでボールミルジャーを外部から加熱 (内部温度60°C) しながら、60分間、振動周波数30 Hzで振とう・攪拌して反応を行った。反応終了後、酢酸エチルに混合物を溶解させ、濾過をしたのち、エバポレーターで酢酸エチルを除いた。クルード生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、反応生成物として1-Fluoroadamantaneを得た。反応生成物のNMR収率は17%であった。

[0092] <比較例3>

超高分子量ポリエチレンをボールミルジャーに加えずに反応を行った (高分子材料を用いずに反応を行った) ほかは、実施例41と同様とした。反応生成物 (1-Fluoroadamantane) のNMR収率は2%であった。

[0093] [有機ハロゲン化合物のラジカル還元反応のスケールアップ]

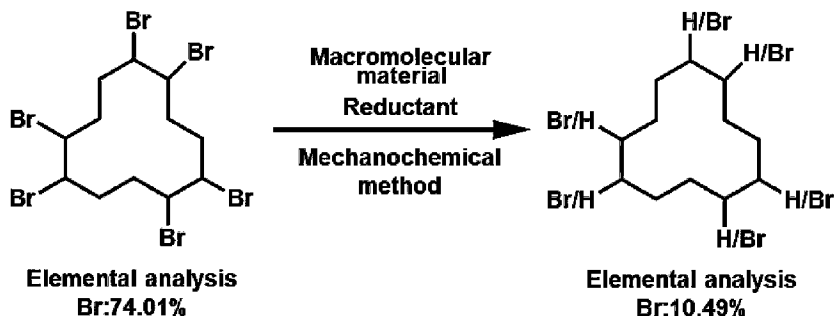
<実施例42>

直径15 mmのステンレス製のボールの入った10 mLステンレス製ボールミルジャーに、空気下で、基質として1-Bromoadamantane (A-5) を538 mg (2.5 mmol)、還元剤としてTris(trimethylsilyl)silaneを1.49 g (6.0 mmol (基質に対して2.4 equiv)) 及び有機高分子材料として超高分子量ポリエチレン (Aldrich社製「434272-100G」) (B-1) を3.75 g加えた。その後、ボールミルジャーの蓋を閉め、ボールミルジャーをボールミルに装着し、160°Cに設定したヒートガンでボールミルジャーを外部から加熱 (内部温度80°C) しながら、60分間、振動周波数25 Hzで振とう・攪拌して反応を行った。反応終了後、酢酸エチルに混合物を溶解させ、濾過をしたのち、エバポレーターで酢酸エチルを除い

た。クルード生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、反応生成物としてAdamantane (C-2)を得た。反応生成物の単離収率は85%であった。

[0094] [臭素系難燃剤の還元処理]

[化15]



[0095] <実施例43>

直径10mmのステンレス製のボールの入った5mLステンレス製ボールミルジャーに、空気下で、基質として1,2,5,6,9,10-Hexabromocyclodecaneを32.1mg(0.05mmol)、還元剤としてTris(trimethylsilyl)silaneを124.3mg(0.5mmol;基質に対して10equiv)及び有機高分子材料として超高分子量ポリエチレン(Aldrich社製「434272-100G」)を300mg加えた。その後、ボールミルジャーの蓋を閉め、ボールミルジャーをボールミルに装着し、100℃に設定したヒートガンでボールミルジャーを外部から加熱(内部温度60℃)しながら、60分間、振動周波数30Hzで振とう・攪拌して反応を行った。反応終了後、酢酸エチルに混合物を溶解させ、濾過をしたのち、エバポレーターで酢酸エチルを除いた。クルード生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、反応生成物の元素分析を行ったところ、当初臭素含有量が74.01%(C₁₂H₁₈Br₆)であったものが、10.49%(C₁₂H_{23.75}Br_{0.25})となっていた。

[0096] [廃プラスチックを用いた還元処理]

<実施例44>

直径10mmのステンレス製のボールの入った5mLステンレス製ボール

ミルジャーに、空気下で、基質として1-Iodonaphthaleneを50.8 mg (0.2 mmol)、還元剤としてTris(trimethylsilyl)silaneを119.3 mg (0.48 mmol; 基質に対して2.4 equiv) 及び有機高分子材料としてポリエチレン製の廃Plastic shopping Bagを300 mg 加え、ボールミルジャーの蓋を閉めた。その後、ボールミルジャーをボールミルに装着し、100℃に設定したヒートガンでボールミルジャーを外部から加熱（内部温度60℃）しながら、60分間、振動周波数30 Hzで振とう・攪拌して反応を行った。反応終了後、酢酸エチルに混合物を溶解させ、濾過をしたのち、エバポレーターで酢酸エチルを除いた。クルード生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、反応生成物としてNaphthaleneを得た。反応生成物のGC収率は69%であった。

請求の範囲

- [請求項1] 有機高分子材料をメカノケミカル処理して得られる高分子メカノラジカル開始剤であって、反応生成物に前記高分子メカノラジカル開始剤が取り込まれない反応に用いられる、前記高分子メカノラジカル開始剤。
- [請求項2] 前記有機高分子材料が、ポリオレフィン系材料、ポリ芳香族ビニル系材料、ポリビニルエーテル系材料、ポリビニルエステル系材料、（メタ）アクリル樹脂系材料、セルロース系材料、ポリエーテル系材料、ポリエステル系材料、ポリカーボネート系材料、ポリケトン系材料、ポリウレタン系材料、ポリアミド系材料、ポリイミド系材料、ポリシロキサン系材料、ポリアセタール系材料、変性ポリフェニレンエーテル系材料、ABS樹脂系材料及びハロゲン化オレフィン系材料を含む、請求項1に記載のラジカル開始剤。
- [請求項3] 高分子メカノラジカル開始剤を用いて基質をラジカル還元及び／又はラジカル環化する反応方法であって、
少なくとも有機高分子材料及び基質を反応容器内においてメカノケミカル処理する工程を含み、
前記基質が、有機ハロゲン化合物を含む、
前記反応方法。
- [請求項4] 高分子メカノラジカル開始剤を用いて基質をC-Hフッ素化する反応方法であって、
少なくとも、有機高分子材料、基質及びフッ素化試薬を反応容器内においてメカノケミカル処理する工程を含み、
前記基質が、2級炭素又は3級炭素に基づくC-H結合を有する化合物を含む、
前記反応方法。
- [請求項5] 前記有機高分子材料が、ポリオレフィン系材料、ポリ芳香族ビニル系材料、ポリビニルエーテル系材料、ポリビニルエステル系材料、（

メタ) アクリル樹脂系材料、セルロース系材料、ポリエーテル系材料、ポリエステル系材料、ポリカーボネート系材料、ポリケトン系材料、ポリウレタン系材料、ポリアミド系材料、ポリイミド系材料、ポリシロキサン系材料、ポリアセタール系材料、変性ポリフェニレンエーテル系材料、ABS樹脂系材料及びハロゲン化オレフィン系材料を含む、請求項3又は4に記載の反応方法。

[請求項6] 前記有機高分子材料及び／又は前記基質が、廃棄物を含む、請求項3に記載の反応方法。

[請求項7] 前記反応方法がラジカル還元反応方法であり、シラン系還元剤及び／又は錫系還元剤を含む還元剤を使用する、請求項3又は6に記載の反応方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/044838

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07B 61/00(2006.01)i; *C07B 31/00*(2006.01)i; *C07C 5/00*(2006.01)i; *C07C 9/15*(2006.01)i; *C07C 13/567*(2006.01)i; *C07C 13/615*(2006.01)i; *C07C 15/14*(2006.01)i; *C07C 15/24*(2006.01)i; *C07C 15/30*(2006.01)i; *C07C 17/23*(2006.01)i; *C07C 23/02*(2006.01)i; *C07C 25/18*(2006.01)i; *C07C 45/65*(2006.01)i; *C07C 49/78*(2006.01)i; *C07C 209/74*(2006.01)i; *C07C 211/54*(2006.01)i; *C07D 209/30*(2006.01)i; *C07D 209/82*(2006.01)i; *C07D 307/06*(2006.01)i; *C07D 307/79*(2006.01)i; *C07D 309/10*(2006.01)i; *C07D 333/76*(2006.01)i

FI: C07B61/00 C; C07B31/00; C07C5/00; C07C9/15; C07C13/567; C07C13/615; C07C15/14; C07C15/24; C07C15/30; C07C17/23; C07C23/02; C07C25/18; C07C45/65; C07C49/78; C07C209/74; C07C211/54; C07D209/30; C07D209/82; C07D307/06; C07D307/79; C07D309/10; C07D333/76

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)

C07B61/00; C07B31/00; C07C5/00; C07C9/15; C07C13/567; C07C13/615; C07C15/14; C07C15/24; C07C15/30; C07C17/23; C07C23/02; C07C25/18; C07C45/65; C07C49/78; C07C209/74; C07C211/54; C07D209/30; C07D209/82; C07D307/06; C07D307/79; C07D309/10; C07D333/76

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII); CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2020/009016 A1 (UNITIKA LTD.) 09 January 2020 (2020-01-09) entire text	1-7
A	WO 2003/095523 A1 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION) 20 November 2003 (2003-11-20) entire text	1-7
A	WO 2022/092260 A1 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION HOKKAIDO UNIVERSITY) 05 May 2022 (2022-05-05) entire text	1-7

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
“D” document cited by the applicant in the international application
“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 2024

Date of mailing of the international search report

05 March 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/044838

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2020/085396 A1 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION HOKKAIDO UNIVERSITY) 30 April 2020 (2020-04-30) entire text	1-7
A	Science, 2019, 363, pages 504-508 entire text	1-7
A	化学と教育, 2018, vol. 66, no. 5, pages 228-231, (Chemistry & Education) entire text	1-7
P, A	WO 2023/167321 A1 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION HOKKAIDO UNIVERSITY) 07 September 2023 (2023-09-07) entire text	1-7
T	J. Am. Chem. Soc., 22 December 2023, 146, pages 1062-1070 entire text	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2023/044838

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2020/009016	A1	09 January 2020	US 2021/0139390 A1 entire text	
				EP 3819283 A1	
				CN 112384489 A	

WO	2003/095523	A1	20 November 2003	JP 4457183 B2	

WO	2022/092260	A1	05 May 2022	(Family: none)	

WO	2020/085396	A1	30 April 2020	US 2021/0387994 A1 entire text	
				EP 3872055 A1	
				CN 112888668 A	

WO	2023/167321	A1	07 September 2023	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C07B 61/00(2006.01)i; C07B 31/00(2006.01)i; C07C 5/00(2006.01)i; C07C 9/15(2006.01)i; C07C 13/567(2006.01)i; C07C 13/615(2006.01)i; C07C 15/14(2006.01)i; C07C 15/24(2006.01)i; C07C 15/30(2006.01)i; C07C 17/23(2006.01)i; C07C 23/02(2006.01)i; C07C 25/18(2006.01)i; C07C 45/65(2006.01)i; C07C 49/78(2006.01)i; C07C 209/74(2006.01)i; C07C 211/54(2006.01)i; C07D 209/30(2006.01)i; C07D 209/82(2006.01)i; C07D 307/06(2006.01)i; C07D 307/79(2006.01)i; C07D 309/10(2006.01)i; C07D 333/76(2006.01)i FI: C07B61/00 C; C07B31/00; C07C5/00; C07C9/15; C07C13/567; C07C13/615; C07C15/14; C07C15/24; C07C15/30; C07C17/23; C07C23/02; C07C25/18; C07C45/65; C07C49/78; C07C209/74; C07C211/54; C07D209/30; C07D209/82; C07D307/06; C07D307/79; C07D309/10; C07D333/76</p>																												
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C07B61/00; C07B31/00; C07C5/00; C07C9/15; C07C13/567; C07C13/615; C07C15/14; C07C15/24; C07C15/30; C07C17/23; C07C23/02; C07C25/18; C07C45/65; C07C49/78; C07C209/74; C07C211/54; C07D209/30; C07D209/82; C07D307/06; C07D307/79; C07D309/10; C07D333/76</p> <p>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</p> <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 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024年</td> </tr> </table> <p>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）</p> <p>JSTPlus/JST7580 (JDreamII); CAplus/REGISTRY (STN)</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2024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 - 2024年																											
日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年																											
日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年																											
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>WO 2020/009016 A1 (ユニチカ株式会社) 09.01.2020 (2020 - 01 - 09) 全文</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2003/095523 A1 (科学技術振興事業団) 20.11.2003 (2003 - 11 - 20) 全文</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2022/092260 A1 (国立大学法人北海道大学) 05.05.2022 (2022 - 05 - 05) 全文</td> <td>1-7</td> </tr> </tbody> </table> <p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	A	WO 2020/009016 A1 (ユニチカ株式会社) 09.01.2020 (2020 - 01 - 09) 全文	1-7	A	WO 2003/095523 A1 (科学技術振興事業団) 20.11.2003 (2003 - 11 - 20) 全文	1-7	A	WO 2022/092260 A1 (国立大学法人北海道大学) 05.05.2022 (2022 - 05 - 05) 全文	1-7	* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの	“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	“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献	“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	“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	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																										
A	WO 2020/009016 A1 (ユニチカ株式会社) 09.01.2020 (2020 - 01 - 09) 全文	1-7																										
A	WO 2003/095523 A1 (科学技術振興事業団) 20.11.2003 (2003 - 11 - 20) 全文	1-7																										
A	WO 2022/092260 A1 (国立大学法人北海道大学) 05.05.2022 (2022 - 05 - 05) 全文	1-7																										
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの																											
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの	“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																											
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献	“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																											
“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	“&” 同一パテントファミリー文献																											
“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																												
<p>国際調査を完了した日</p> <p>19.02.2024</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>05.03.2024</p>																											
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>藤代 亮 4H 3850</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3443</p>																											

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2020/085396 A1 (国立大学法人北海道大学) 30.04.2020 (2020 - 04 - 30) 全文	1-7
A	Science, 2019, 363, Pages 504-508 全文	1-7
A	化学と教育, 2018, 66巻5号, 第228-231頁 全文	1-7
P, A	WO 2023/167321 A1 (国立大学法人北海道大学) 07.09.2023 (2023 - 09 - 07) 全文	1-7
T	J. Am. Chem. Soc., 2023.12.22, 146, Pages 1062-1070 全文	1-7

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2023/044838

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2020/009016	A1	09.01.2020	US	2021/0139390	A1	
				全文			
				EP	3819283	A1	
				CN	112384489	A	
WO	2003/095523	A1	20.11.2003	JP	4457183	B2	
WO	2022/092260	A1	05.05.2022	(ファミリーなし)			
WO	2020/085396	A1	30.04.2020	US	2021/0387994	A1	
				全文			
				EP	3872055	A1	
				CN	112888668	A	
WO	2023/167321	A1	07.09.2023	(ファミリーなし)			