

(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
2022年5月27日(27.05.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/107833 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 20/28 (2006.01) C07F 9/32 (2006.01)
C09K 21/14 (2006.01) C07F 9/38 (2006.01)
C08L 33/06 (2006.01) C07F 9/40 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/042345

(22) 国際出願日: 2021年11月17日(17.11.2021)

(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 2020-193633 2020年11月20日(20.11.2020) JP

(71) 出願人:株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津16
2番地 Okayama (JP).

(72) 発明者: 野口 大樹 (NOGUCHI, Daiki);
〒7100801 岡山県倉敷市酒津2045番地
の1 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 佐々
木 佑希(SASAKI, Yuki); 〒9592691 新潟県胎

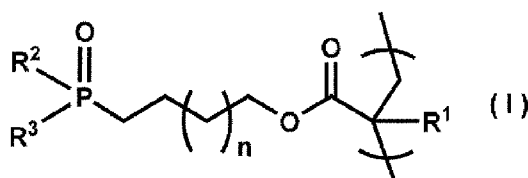
内市倉敷町2番28号 株式会社クラレ内
Niigata (JP). 福本 隆司(FUKUMOTO, Takashi);
〒9592691 新潟県胎内市倉敷町2番28号
株式会社クラレ内 Niigata (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人大谷特許事務所
(OHTANI PATENT OFFICE); 〒1050001 東京
都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門
ESビル7階 Tokyo (JP).

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

(54) Title: POLYMER, FLAME-RETARDANT COMPOSITION, AND METHOD FOR PRODUCING POLYMER

(54) 発明の名称: 重合体、難燃性組成物、及び重合体の製造方法



(57) Abstract: Provided are: a polymer containing a structural unit represented by general formula (I); a flame-retardant composition containing said polymer; and a method for producing said polymer. (In general formula (I), R¹ represents a hydrogen atom or a methyl group. Each of R² and R³ independently represents a group selected from the group consisting of a C1-6 alkyl group, a C1-6 alkyloxy group, a C2-6 alkenyl group, a C2-6 alkenyloxy group, a C7-12 aralkyl group, a C7-12 aralkyloxy group, a C6-12 aryl group, and a C6-12 aryloxy group. R² and R³ may be bonded to each other, and n indicates an integer of 0-7.)

(57) 要約: 下記一般式(Ⅰ)で表される構造単位を含む重合体、重合体を含む難燃性組成物、及び重合体の製造方法。

(一般式(Ⅰ)中、R¹は水素原子又はメチル基を表す。R²、R³はそれぞれ独立して炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルキルオキシ基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数2～6のアルケニルオキシ基、炭素数7～12のアラルキル基、炭素数7～12のアラルキルオキシ基、炭素数6～12のアリール基及び炭素数6～12のアリールオキシ基からなる群より選ばれるいずれかを表す。R²、R³は互いに結合してもよく、nは0～7の整数である。)

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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：重合体、難燃性組成物、及び重合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、特定のリン含有構造単位を含む重合体、重合体を含む難燃性組成物、及び重合体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] メタクリル酸メチル（MMA）を主成分とする樹脂は、高い透明性、耐候性などの特性に優れ、様々な用途へと利用されている。近年、上記樹脂は、透明性及び意匠性を活かした建築資材などへの適用が進められているが、これらの用途では高い難燃性が必要とされる。

難燃性を付与する方法として、例えば、特許文献1及び2に挙げるような方法が検討されてきた。具体的に、特許文献1には、単量体組成物、リン酸エステル、及び酸化防止剤を含有する重合性組成物を重合して得られるメタクリル樹脂組成物が開示されており、上記リン酸エステルとしてハロゲン化リン酸エステル等が記載されている。また、特許文献2には、樹脂成分、無機充填材、架橋性ビニル単量体、並びに、アクリル酸エステル及び／または架橋性ビニル単量体を含む組成物を硬化してなる難燃性アクリル人工大理石が開示されており、上記無機充填材として水酸化アルミニウム等が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2015-74740号公報

特許文献2：特開平10-25146号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献1ではハロゲン含有化合物を使用しているが、環境負荷などの観点から脱ハロゲン化が望まれており、かつ燃焼時に有毒ガスが発生する問題

があった。また、特許文献2のように無機系難燃剤を添加する場合は、濁りが発生して透明性が失われるという問題があった。さらに、難燃性を向上させるために多量の難燃剤を添加すると、注型板そのものの性能が低下し、さらに燃焼中に軟化するため、周囲への引火を誘発する問題があった。

[0005] そこで本発明は、難燃性に優れ、かつ加熱時に軟化等の物性低下が起こりにくい重合体、難燃性組成物、及び重合体の製造方法を提供することを課題とする。

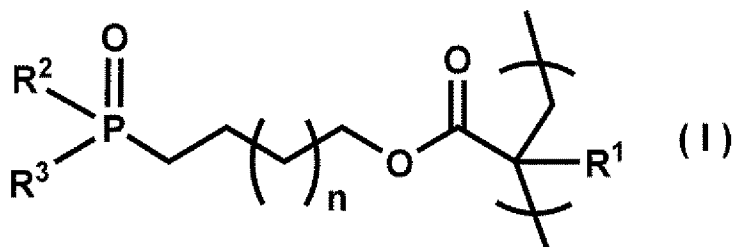
課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、重合体が特定のリン含有構造単位を含むことにより、難燃性に優れ、かつ加熱時に軟化等の物性低下が起こりにくくなることを見出し、本発明を完成させた。

[0007] すなわち、本発明は、以下の[1]～[12]である。

[1] 下記一般式(1)で表される構造単位を含む重合体。

[0008] [化1]



(一般式(1)中、R¹は水素原子又はメチル基を表す。R²、R³はそれぞれ独立して炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルキルオキシ基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数2～6のアルケニルオキシ基、炭素数7～12のアラルキル基、炭素数7～12のアラルキルオキシ基、炭素数6～12のアリール基及び炭素数6～12のアリールオキシ基からなる群より選ばれるいずれかを表す。R²、R³は互いに結合してもよく、nは0～7の整数である。)

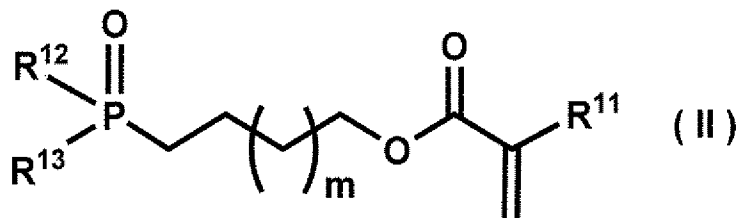
[2] 前記一般式(1)におけるnが5である、上記[1]に記載の重合体。

[3] 上記[1]または[2]に記載の重合体を含む難燃性組成物。

[4] 上記[1]若しくは[2]に記載の重合体または上記[3]に記載の難燃性組成物を用いてなる、難燃シートまたは難燃板。

[5] 下記一般式(II)で表される化合物(A)。

[0009] [化2]

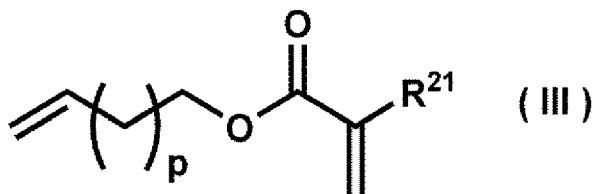


(一般式(II)中、 R^{11} は水素原子又はメチル基を表す。 R^{12} 、 R^{13} はそれぞれ独立して炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルキルオキシ基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数2～6のアルケニルオキシ基、炭素数7～12のアラルキル基、炭素数7～12のアラルキルオキシ基、炭素数6～12のアリール基及び炭素数6～12のアリールオキシ基からなる群より選ばれるいずれかを表す。 R^{12} 、 R^{13} は互いに結合してもよく、 m は0～7の整数である。)

[6] 前記一般式(II)における m が5である、上記[5]に記載の化合物(A)。

[7] 下記一般式(III)で表される化合物(B)と、重合性単量体(C)と、を亜ホスフィン酸エステル化合物、亜ホスホン酸モノエステル化合物、及び亜リン酸ジエステル化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の亜リン酸系エステル化合物(D)の存在下、重合する工程を含む、重合体の製造方法。

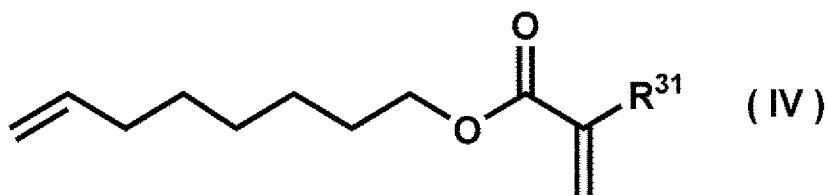
[0010] [化3]



(一般式(III)中、 R^{21} は水素原子又はメチル基を表す。 p は0～7の整数である。)

〔 8 〕 前記化合物（ B ） が下記一般式（ I V ） で表される、上記〔 7 〕 に記載の重合体の製造方法。

[0011] [化4]

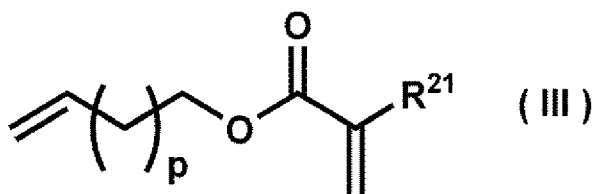


（一般式（ I V ） 中、 R^{31} は水素原子又はメチル基を表す。）

〔 9 〕 前記化合物（ B ） 1 0 0 モル％に対する前記亜リン酸系エステル化合物（ D ） の添加量が4 0 ～ 1 6 0 モル％である、上記〔 7 〕 又は〔 8 〕 に記載の重合体の製造方法。

〔 1 0 〕 下記一般式（ III ） で表される化合物（ B ） と、重合性単量体（ C ） と、亜ホスフィン酸エステル化合物、亜ホスホン酸モノエステル化合物、及び亜リン酸ジエステル化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の亜リン酸系エステル化合物（ D ） とを含む、組成物。

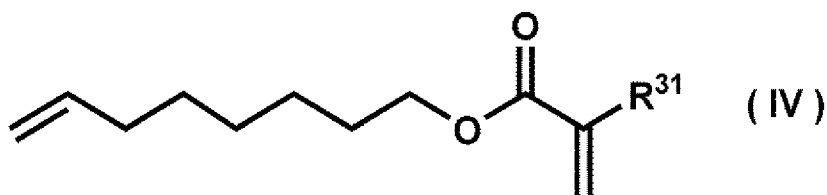
[0012] [化5]



（一般式（ III ） 中、 R^{21} は水素原子又はメチル基を表す。 p は 0 ～ 7 の整数である。）

〔 1 1 〕 前記化合物（ B ） が下記一般式（ I V ） で表される、上記〔 1 0 〕 に記載の組成物。

[0013] [化6]



（一般式（ I V ） 中、 R^{31} は水素原子又はメチル基を表す。）

〔12〕前記化合物（B）100モル％に対する前記垂リン酸系エステル化合物（D）の含有量が40～160モル％である、上記〔9〕又は〔10〕に記載の組成物。

発明の効果

〔0014〕 本発明によれば、難燃性に優れ、かつ加熱時に軟化等の物性低下が起こりにくい重合体、難燃性組成物、及び重合体の製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

〔0015〕 以下、本発明の実施態様（以下、「本実施態様」と称することがある。）の一例に基づいて説明する。ただし、以下に示す実施態様は、本発明の技術思想を具体化するための例示であって、本発明は以下の記載に限定されない。

また本明細書において、実施態様の好ましい形態を示すが、個々の好ましい形態を2つ以上組み合わせたものもまた、好ましい形態である。数値範囲で示した事項について、いくつかの数値範囲がある場合、それらの下限値と上限値とを選択的に組み合わせて好ましい形態とすることができる。

なお、本明細書において、「XX～YY」との数値範囲の記載がある場合、「XX以上YY以下」を意味する。また、本明細書において「（メタ）アクリレート」は、メタクリレート及びアクリレートを意味する。

〔0016〕 本実施態様の重合体は、特定のリン含有構造単位を含むことにより、難燃性に優れ、かつ加熱時に軟化等の物性低下を抑制することができる。

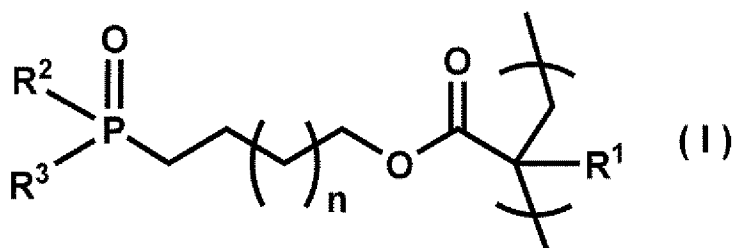
上記重合体を含む難燃性組成物は、燃焼速度が小さく、かつ燃焼滴下物（ドリップ）がほとんど無い。さらに、上記重合体または難燃性組成物を用いることにより、難燃性に優れた難燃シート及び難燃板を提供することができる。

また、特定の工程を含む上記重合体の製造方法を採用することにより、上記重合体を簡便に得ることができる。そして、上記一般式（II）で表される化合物を採用することにより、難燃性について良好な性能を発揮することができる。

[0017] <重合体>

本実施態様の重合体は、下記一般式（I）で表される構造単位を含む。

[0018] [化7]



[0019] 本実施態様の重合体が難燃性を向上させる原因は定かではないが、一因としてリンー炭素間結合を豊富に含み、燃焼時の酸素の消費量が多いため、難燃性が向上すると考えられる。

[0020] 一般式（I）において、R¹は水素原子またはメチル基を表し、重合操作性の観点から、メチル基が好ましい。

[0021] 一般式（I）において、R²、R³はそれぞれ独立して炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルキルオキシ基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数2～6のアルケニルオキシ基、炭素数7～12のアラルキル基、炭素数7～12のアラルキルオキシ基、炭素数6～12のアリール基、及び炭素数6～12のアリールオキシ基からなる群より選ばれるいずれかを表す。R²、R³は互いに結合してもよい。

[0022] 一般式（I）において、R²、R³が表す炭素数1～6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

[0023] 一般式（I）において、R²、R³が表す炭素数1～6のアルキルオキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、n-ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、tert-ブチルオキシ基、n-ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、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が挙げられる。

[0024] 一般式(1)において、 R^2 、 R^3 が表す炭素数2～6のアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、イソブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基(cis-3-ヘキセニル基等)、シクロヘキセニル基等が挙げられる。

[0025] 一般式(1)において、 R^2 、 R^3 が表す炭素数2～6のアルケニルオキシ基としては、ビニルオキシ基、アリルオキシ基、プロペニルオキシ基、イソプロペニルオキシ基、ブテニルオキシ基、イソブテニルオキシ基、ペンテニルオキシ基、ヘキセニルオキシ基(cis-3-ヘキセニルオキシ基等)、シクロヘキセニルオキシ基等が挙げられる。

[0026] 一般式(1)において、 R^2 、 R^3 が表す炭素数7～12のアラルキル基としては、ベンジル基、2-フェニルエチル基、2-フェニルプロピル基等が挙げられる。

[0027] 一般式(1)において、 R^2 、 R^3 が表す炭素数7～12のアラルキルオキシ基としては、ベンジルオキシ基、2-フェニルエチルオキシ基、2-フェニルプロピルオキシ基等が挙げられる。

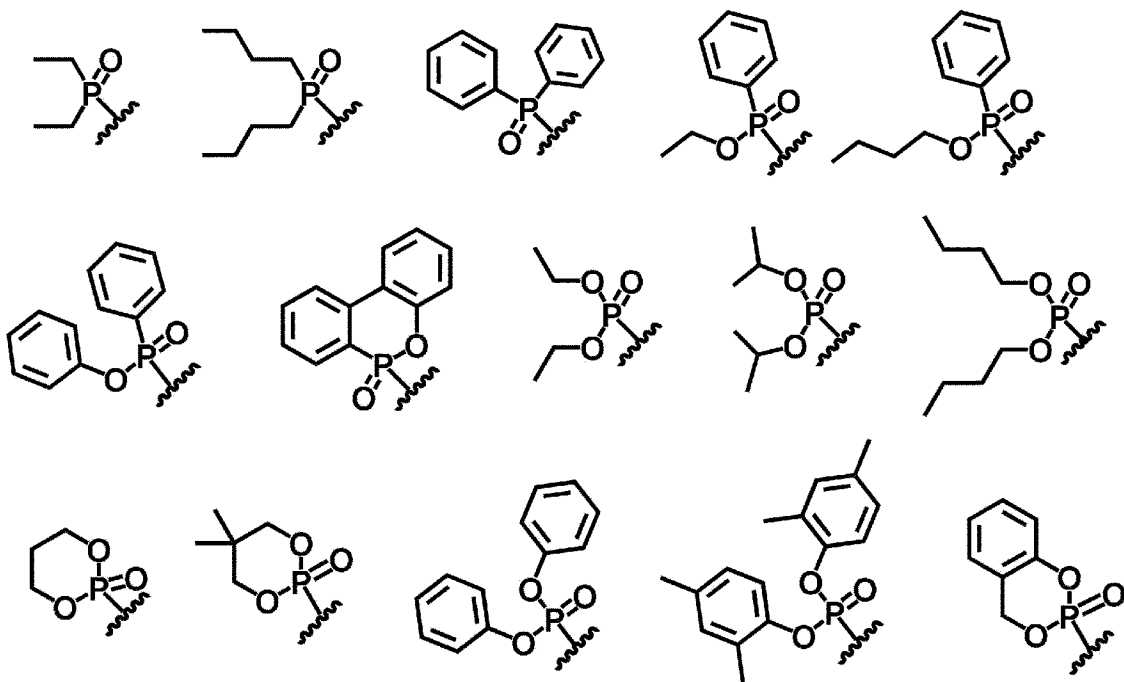
[0028] 一般式(1)において、 R^2 、 R^3 が表す炭素数6～12のアリール基としては、フェニル基、2-メチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2-ナフチル基等が挙げられる。

[0029] 一般式(1)において、 R^2 、 R^3 が表す炭素数6～12のアリールオキシ基としては、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、2,4-ジメチルフェノキシ基、2-ナフトキシ基等が挙げられる。

[0030] これらの中でも、難燃性を向上させる観点から、 R^2 、 R^3 はエトキシ基、 n -ブチルオキシ基、フェノキシ基、フェニル基が好ましく、フェノキシ基及びフェニル基がより好ましい。

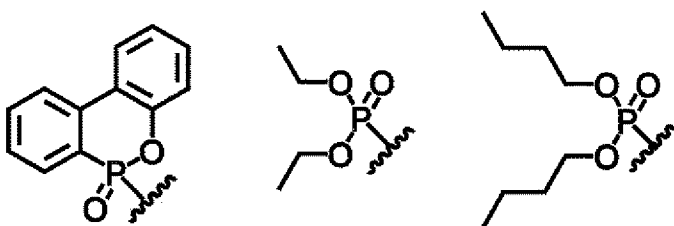
[0031] 一般式(1)において、 R^2 、 R^3 を含むリン原子含有部分の構造として、例えば、以下の構造が挙げられる。

[0032] [化8]



[0033] これらの中でも、得られる重合体及び難燃性組成物の難燃性を向上させる観点から、 R^2 、 R^3 を含むリン原子含有部分の構造は以下の構造を持つことが好ましい。

[0034] [化9]



[0035] 一般式(1)において、 n は0～7の任意の整数であり、得られる重合体及び難燃性組成物の加熱時物性を向上させる観点から、2～6であることが好ましく、3～6であることがより好ましく、5であることがさらに好ましい。

[0036] 本実施態様の重合体における、上記一般式(1)で表される構造単位の含有量は、1～99質量%であることが好ましく、5～80質量%であることがより好ましく、10～70質量%であることが更に好ましく、10～60質量%であることがより更に好ましい。上記一般式(1)で表される構造単

位の含有量が上記範囲内であると、難燃性を向上させつつ、加熱時に軟化等の物性低下をより一層抑制しやすくなる。

[0037] (重合性単量体 (C))

本実施態様の重合体は、一般式 (I) で表される構造単位以外の構造単位を含んでいてもよい。重合体は、例えば、重合性単量体 (C) に由来する構造単位を含むことにより、加飾性などを発現し得る。

重合性単量体 (C) としては、ビニル単量体、(メタ) アクリル酸アルキルエステル、(メタ) アクリル酸エステル、(メタ) アクリレート、不飽和ジカルボン酸等が挙げられる。(メタ) アクリル酸エステルとしては、例えば、環状構造、水酸基、または末端にエポキシ基を有するものを用いることができる。また、(メタ) アクリレートとしては、例えば、アルキレングリコール構造、シランまたはシリル基末端を有するものを用いることができる。

[0038] ビニル単量体としては、スチレン、2-メチルスチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル等が挙げられる。

(メタ) アクリル酸アルキルエステルとしては、メチル(メタ) アクリレート、プロピル(メタ) アクリレート、ブチル(メタ) アクリレート、ペンチル(メタ) アクリレート、ヘキシル(メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ) アクリレート等が挙げられる。

[0039] 環状構造を有する(メタ) アクリル酸エステルとしては、シクロヘキシル(メタ) アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ) アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ) アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ) アクリレート、アダマンチル(メタ) アクリレート、3-ヒドロキシアダマンチル(メタ) アクリレート、2-メチル-2-アダマンチル(メタ) アクリレート等が挙げられる。

[0040] 水酸基を有する(メタ) アクリル酸エステルとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ) アクリレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシ

エチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0041] 末端にエポキシ基を有する（メタ）アクリル酸エステルとしては、グリシジル（メタ）アクリレート、3、4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0042] アルキレングリコール構造を有する（メタ）アクリレートとしては、メトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、イソオクチルオキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0043] シランまたはシリル基末端の（メタ）アクリレートとしては、2-トリメチルシロキシエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

不飽和ジカルボン酸としては、無水マレイン酸及びその誘導体等が挙げられる。

[0044] また、重合性単量体（C）として、分子内に2つ以上の重合性基を有する化合物（後述する化合物（B）を除く）を用いてもよい。分子内に2つ以上の重合性基を有する化合物としては、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，3-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1，4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1，9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、1，10-デカンジオールジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、水添ビスフェノールAまたは水添ビスフェノールFのジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリス

リトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0045] また、重合性単量体（C）として、水酸基含有多価（メタ）アクリル酸エステルを用いてもよい。水酸基含有多価（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、グリセロールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0046] これら重合性単量体（C）の中でも、加工性及び加飾性の観点から、メチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレートが好ましく、メチルメタクリレートがより好ましい。これら重合性単量体（C）は、1種類を単独で使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0047] 本実施態様の重合体における、重合性単量体（C）に由来する構造単位の含有量は、特に限定されないが、1～99質量%であることが好ましく、10～98質量%であることがより好ましく、30～95質量%であることが更に好ましく、40～90質量%であることがより更に好ましい。重合性単量体（C）に由来する構造単位の含有量が上記範囲内であると、難燃性を向上させつつ、重合体の加工性及び加飾性を向上させることができる。

[0048] これら重合性単量体（C）は、操作性及び重合時間の短縮などを目的として、他成分との混合前に、ある程度の重合をしてシラップとして使用することもできる。この操作は重合性単量体（C）すべてに適用してもよいし、一部分のみに適用してもよい。

[0049] <重合体の製造方法（1）>

本実施態様の重合体は、一般式（1）で表される構造単位を形成する重合性単量体に、カチオン重合、アニオン重合、またはラジカル重合などの公知の重合方法を適用することにより製造することができる。

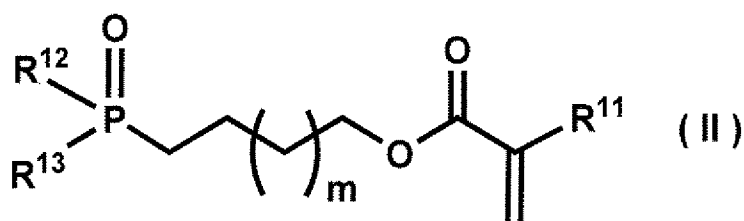
（化合物（A））

一般式（1）で表される構造単位を形成する重合性単量体としては、下記

一般式 (II) で表される化合物 (A) を使用してもよい。例えば、化合物 (A) と、任意成分として上記重合性単量体 (C) とを含む原料組成物を、上記公知の重合方法により重合する重合体の製造方法 (1) を採用することができる。

化合物 (A) を使用することにより、一般式 (I) で表される構造単位を含む重合体を得ることができ、さらにその重合体の分子構造内にリン原子を多量含有させることができるため、加熱によるリン含有成分の溶出、染み出し (ブリードアウトともいう) などが起こらず、良好な性能を維持できる。

[0050] [化10]



[0051] 一般式 (II) において、 R^{11} 、 R^{12} 、及び R^{13} は、それぞれ上記一般式 (I) における R^1 、 R^2 、及び R^3 と同じであり、ここでは重複する説明を省略する。

[0052] R^{11} 、 R^{12} 、及び R^{13} の好ましい態様は、それぞれ上記一般式 (I) における R^1 、 R^2 、及び R^3 と同じであり、ここでは重複する説明を省略する。

[0053] 一般式 (II) において、 m は 0 ~ 7 の任意の整数であり、得られる重合体及び難燃性組成物の加熱時物性を向上させる観点から、2 ~ 6 であることが好ましく、3 ~ 6 であることがより好ましく、5 であることがさらに好ましい。

上記化合物 (A) は、例えば、公知の化学反応を利用及び応用することにより合成することができる。

[0054] 上記重合体の製造方法 (1) において、化合物 (A) の添加量は特に限定されないが、後述する難燃性組成物の難燃性を向上させる観点から、原料の総量を 100 質量部としたとき、0.1 質量部以上であることが好ましく、1.0 質量部以上であることがより好ましく、5.0 質量部以上であること

が更に好ましい。また、化合物（A）の添加量の上限は、成形性の観点から、原料の総量を100質量部としたとき、50質量部以下であることが好ましく、30質量部以下であることがより好ましく、20質量部以下であってもよい。

[0055] <重合体の製造方法（2）>

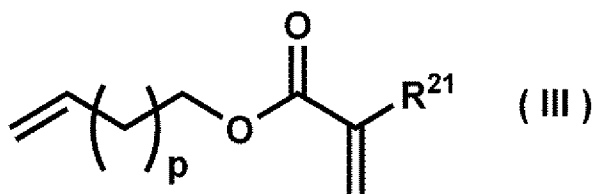
本実施態様の重合体の製造方法は、上述した重合体の製造方法（1）の他に、一般式（III）で表される化合物（B）と、重合性単量体（C）と、を亜ホスフィン酸エステル化合物、亜ホスホン酸モノエステル化合物、及び亜リン酸ジエステル化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の亜リン酸系エステル化合物（D）の存在下、重合する工程を含む製造方法（2）であってもよい。

上述したように、本実施態様の重合体は、化合物（A）を含む原料組成物を、公知の重合方法を適用して製造することができる。一方で、重合体の製造方法（2）を採用することにより、多段階の工程を必要とすることなく重合体を得ることができる。さらに、一般式（III）で表される化合物（B）、重合性単量体（C）、並びに、亜ホスフィン酸エステル化合物、亜ホスホン酸モノエステル化合物、及び亜リン酸ジエステル化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の亜リン酸系エステル化合物（D）を含む組成物（原料組成物）とし、次いで上記原料組成物を鋳型に注入し、重合及び硬化することで、成形体を得ることも可能である。

[0056] （化合物（B））

化合物（B）は、下記一般式（III）で表される。

[0057] [化11]

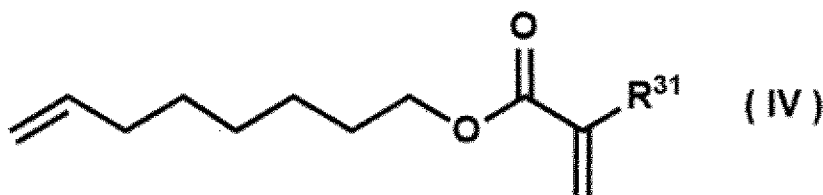


[0058] R^{21} は、水素原子またはメチル基を表し、重合操作性の観点から、メチル基が好ましい。

[0059] pは0～7の任意の整数であり、得られる難燃性組成物の加熱時物性を向上させる観点から、2～6であることが好ましく、3～6であることがより好ましく、5であることがさらに好ましい。

また、上記観点から、化合物(B)は下記一般式(IV)で表される化合物であることが好ましい。

[0060] [化12]



[0061] R³¹は、水素原子またはメチル基を表し、重合操作性の観点から、メチル基が好ましい。

[0062] 重合体の製造方法(2)において、化合物(B)の添加量は、特に限定されない。一方で、重合体及び難燃性組成物により十分な難燃性を付与する観点から、原料の総量を100質量部としたときに、化合物(B)の添加量は、0.1質量部以上であることが好ましく、3.0質量部以上であることがより好ましく、また、10質量部以上であってもよい。化合物(B)の添加量の上限は、特に制限されない。一方で、成形加工性の観点から、原料の総量を100質量部としたときに、化合物(B)の添加量は、50質量部以下であることが好ましく、40質量部以下であることがより好ましく、また、30質量部以下であってもよい。

なお、上記化合物(B)の添加量の好ましい態様は、原料組成物の総量100質量部に対する化合物(B)の含有量の好ましい態様として読み替えることができる。

[0063] (重合性単量体(C))

重合体の製造方法(2)において、使用する重合性単量体(C)は上記重合性単量体(C)と同じであり、ここでは重複する説明を省略する。

[0064] (亜リン酸系エステル化合物(D))

亜ホスフィン酸エステル化合物としては、例えば、ジフェニルホスフィン

オキシド、ジエチルホスフィンオキシド、ジブチルホスフィンオキシド等が挙げられる。

[0065] 亜ホスホン酸モノエステル化合物としては、例えば、エチルフェニルホスフィネート、ブチルフェニルホスフィネート、フェニルフェニルホスフィネート、9, 10-ジヒドロ-9-オキサー10-フォスファフェナントレン-10-オキサイド等が挙げられる。

[0066] 亜リン酸ジエステル化合物としては、例えば、亜リン酸ジエチル、亜リン酸ジイソプロピル、亜リン酸ジブチル、1, 3-ジオキサー2-フォスファシクロヘキサン-2-オキサイド、1, 3-ジオキサー5, 5-ジメチル-2-フォスファシクロヘキサン-2-オキサイド、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸ビス(2, 4-ジメチル)フェニル、1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 3-ジオキサー2-フォスファナフタレン-2-オキサイド等が挙げられる。

[0067] これら亜リン酸系エステル化合物(D)は、1種類を単独で使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0068] 上記の中でも、亜リン酸系エステル化合物(D)は、原料混合性と難燃性の観点から、亜リン酸ジエチル、亜リン酸ジブチル、亜リン酸ジフェニル、9, 10-ジヒドロ-9-オキサー10-フォスファフェナントレン-10-オキサイドが好ましく、亜リン酸ジエチル、亜リン酸ジブチル、9, 10-ジヒドロ-9-オキサー10-フォスファフェナントレン-10-オキサイドがより好ましい。

[0069] 亜リン酸系エステル化合物(D)の添加量は、特に限定されない。一方で、重合体及び難燃性組成物により十分な難燃性を付与する観点から、原料の総量を100質量部としたときに、亜リン酸系エステル化合物(D)の添加量は、0.1質量部以上であることが好ましく、3.0質量部以上であることがより好ましく、また、10質量部以上であってもよく、15質量部以上であってもよい。また、亜リン酸系エステル化合物(D)の添加量の上限は、特に制限されない。一方で、成形加工性の観点から、原料の総量を100

質量部としたときに、亜リン酸系エステル化合物（D）の添加量は、30質量部以下であることが好ましく、25質量部以下であることがより好ましい。

なお、上記亜リン酸系エステル化合物（D）の添加量の好ましい態様は、原料組成物の総量100質量部に対する亜リン酸系エステル化合物（D）の含有量の好ましい態様として読み替えることができる。

[0070] また、上記化合物（B）100モル%に対する亜リン酸系エステル化合物（D）の添加量は、特に限定されない。一方で、難燃性をより向上させる観点から、上記化合物（B）100モル%に対する亜リン酸系エステル化合物（D）の添加量は、40モル%以上であることが好ましく、50モル%以上であることがより好ましく、60モル%以上であることが更に好ましく、90モル%以上であることがより更に好ましい。また、難燃性の向上と亜リン酸系エステル化合物（D）の溶出及び染み出しの回避とを両立しやすい観点から、上記化合物（B）100モル%に対する亜リン酸系エステル化合物（D）の添加量は、160モル%以下であることが好ましく、150モル%以下であることがより好ましい。

なお、上記化合物（B）100モル%に対する亜リン酸系エステル化合物（D）の添加量の好ましい態様は、原料組成物における、化合物（B）100モル%に対する亜リン酸系エステル化合物（D）の含有量の好ましい態様として読み替えることができる。

[0071] （ラジカル重合開始剤（E））

重合体の製造方法（2）は、ラジカル重合開始剤（E）を用いてもよい。ラジカル重合開始剤（E）の種類には、特に制限はなく、使用する化合物（B）、重合性単量体（C）、亜リン酸系エステル化合物（D）の種類等に応じて適宜選択することができる。ラジカル重合開始剤（E）としては、例えば、熱でラジカルを発生する熱ラジカル重合開始剤、光でラジカルを発生する光ラジカル重合開始剤等が挙げられる。

[0072] 熱ラジカル重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロ

ニトリル（AIBN）、2，2'-アゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル）（ADVN）等のアゾ化合物系；ベンゾイルペルオキシド等のジアシルペルオキシド系；t-ブチルペルオキシベンゾエート等のペルオキシエステル系；クメンヒドロペルオキシド等のヒドロペルオキシド系；ジクミルペルオキシド等のジアルキルペルオキシド系；メチルエチルケトンペルオキシド、アセチルアセトンペルオキシド等のケトンペルオキシド系；ペルオキシケタール系；アルキルペルエステル系；ペルカーボネート系等の有機過酸化物等が挙げられる。

[0073] 光ラジカル重合開始剤としては、市販品を用いることができる。例えば、イルガキュア（登録商標、以下同じ）651、イルガキュア184、イルガキュア2959、イルガキュア127、イルガキュア907、イルガキュア369、イルガキュア379、イルガキュア819、イルガキュア784、イルガキュアOXE01、イルガキュアOXE02、イルガキュア754（以上、BASF社製）等が挙げられる。これらは、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0074] ラジカル重合開始剤（E）の添加量は、特に制限されないが、十分な重合度を有する重合体を得るためには、原料の総量を100質量部としたときに、0.001質量部以上であることが好ましく、0.001質量部以上3質量部以下であることがより好ましい。

[0075] 重合体の製造方法（2）は、鋳型を用いて実施してもよい。鋳型を用いて重合及び硬化することにより、鋳型の形状を重合体に付与することができ、結果、難燃性に優れた重合体の硬化物を得ることができる。鋳型としては、強化ガラス、クロムメッキ板、またはステンレス板等の一对の板状体と軟質塩化ビニル樹脂などのガスケットで構成される鋳型、及び、同一方向へ同一速度で走行する一对のエンドレスベルトの相対する面とその両側辺部において両エンドレスベルトと同一速度で走行するガスケットとで構成される鋳型等が挙げられる。

また、鋳型には、重合体の原料組成物に加え、後述の難燃性組成物に用い

ることができる各種添加剤を添加した組成物を注入することにより、重合体を含む難燃性組成物の硬化物を、鋳型の形状が付与された状態で得ることができる。

[0076] 重合温度は、透明性と重合率を高める点から40～90℃の一次硬化と、それに続く110～140℃の二次硬化の二段階とするのが好ましい。

[0077] <難燃性組成物>

本実施態様の難燃性組成物は、上記一般式(1)で表される構造単位を含む重合体を含有する。重合体の分子構造内にリン原子を含有するため、加熱によるリン含有成分の溶出、及び染み出しなどが起こらず、難燃性組成物は良好な難燃性を維持できる。

[0078] 難燃性組成物に含まれる上記重合体の割合は、特に限定されないが、難燃性の観点から、難燃性組成物100質量部に対し、0.1質量部以上であることが好ましく、1.0質量部以上であることがより好ましい。難燃性組成物に含まれる上記重合体の割合の上限は、特に制限されないが、成形加工性を考慮すると、50質量部以下であることが好ましく、30質量部以下であることがより好ましい。

[0079] (各種添加剤)

難燃性組成物は、希釈剤、顔料、染料、充填剤、紫外線吸収剤、増粘剤、低収縮化剤、老化防止剤、可塑剤、骨材、難燃剤、安定剤、繊維強化材、酸化防止剤、レベリング剤、たれ止め剤等の各種添加剤を含んでもよい。

[0080] <用途>

本実施態様の重合体及び難燃性組成物の用途に特に制限はないが、特に難燃性を有するシート、重合板、成形板、コーティング、粘着剤、接着剤などに好適に使用できる。

[0081] 本実施態様の重合体及び難燃性組成物を使用する好ましい態様として、難燃性シートまたは難燃板が挙げられる。重合体及び難燃性組成物を用いてなる難燃性シートまたは難燃板は、有害なハロゲン原子を含まず、また加熱時にドリップなどの物性低下が発生しにくい点で優れている。

[0082] 上記難燃シート及び難燃板は、公知の方法の二次成形により任意の立体形状に加工することができる。二次成形方法としては、例えば真空成形及び圧空成形等が挙げられる。

難燃シートまたは難燃板をあらかじめ加熱炉等を用いて適温に加熱した後、真空、圧縮、空気、機械的な圧力、及びこれらの組合せを用いて型に沿わせることで、所望の形状に加工することができる。

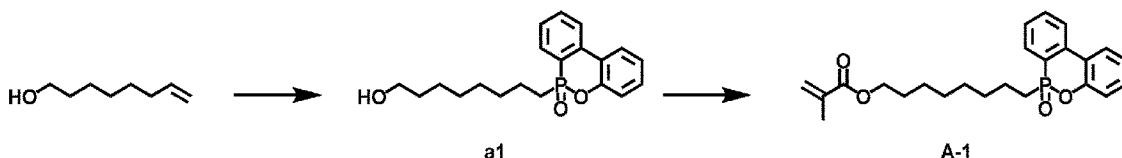
实施例

[0083] 以下、実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

＜化合物（A）の合成＞

〔製造例１〕及び〔実施例１〕の合成方法により、下記反応式に示す各化合物を合成し、一般式（II）で表される化合物（A）（下記反応式中の化学式A-1で示される化合物）を合成した。

[0084] [化13]



[0085] [製造例 1] 化合物 (a 1) の合成

窒素置換した四つ口フラスコに、7-オクテノール 15.00 g (116.99 mmol)、9,10-ジヒドロ-9-オキサー-10-フォスファフェナントレン-10-オキサイド 26.60 g (122.84 mmol)、及びトルエン 100 gを加え、60℃に加熱した。そこに、パーブチル 1.27 g (5.85 mmol)を加え、1時間攪拌した。反応液を冷却し、濃縮して化合物(a1)を含む溶液 45.15 gを得た。

[0086] [実施例 1] 化合物 (A) の合成

窒素置換した四つ口フラスコに、製造例 1 で得られた化合物 (a 1) 40.30 g (116.99 mmol)、トリエチルアミン 19.53 g (193.03 mmol)、及びアセトニトリル 200 g を加え、10℃以

下で攪拌し、次いで、メタクリル酸クロリド 14.67 g (140.39 mmol) を滴下し、室温 (25℃) で2時間攪拌した。反応液にイオン交換水 81.5 g、N,N-ジメチルアミノピリジン 0.13 gを加え、室温で攪拌した。反応液に酢酸エチル 733.8 gを加えて有機層を抽出し、得られた抽出液を4 wt %塩酸 672.4 g、6 wt %炭酸水素ナトリウム水溶液 1048.6 g、飽和食塩水 587.9 gで洗浄し、有機層を濃縮した。硫酸ナトリウムで乾燥後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、上記化学式A-1で示される化合物(A) 33.00 g (80.01 mmol、68.4 mol %)を得た。得られた化合物(A)の¹H-NMRの測定結果を以下に示す。

[0087] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS) δ: 7.86 (dd, J=8.0, 4.8 Hz, 1H), 7.82 (dd, J=8.0, 3.2 Hz, 1H), 7.77 (dd, J=8.0, 0.8 Hz, 1H), 7.59 (tt, J=11.6, 0.8 Hz, 1H), 7.41 (tdd, J=7.2, 2.8, 0.8 Hz, 1H), 7.28 (tt, J=7.2, 0.8 Hz, 1H), 7.15 (td, J=7.2, 1.2 Hz, 1H), 7.13 (dd, J=8.0, 0.8 Hz, 1H), 6.00 (dd, J=1.6, 0.8 Hz, 1H), 5.45 (d, J=1.6 Hz, 1H), 4.02 (t, J=6.8 Hz, 2H), 2.00-1.90 (m, J=3.6, 2H), 1.84 (s, 3H), 1.60-1.48 (m, 4H), 1.32-1.14 (m, 8H)

[0088] <重合板・試験片の作成>

[実施例2~9]、[比較例1、2]

攪拌子を入れたビーカーに、表1中の原料の混合物を加え、完全に溶解するまで攪拌し、原料組成物(原料液)とした。ステンレス板(厚さ2 mm、20 cm角)2枚と塩化ビニル樹脂製ガスケットより構成されるセルに、上記原料液を注入し、60℃の温水バス中で6時間、次いで130℃のオーブンにて2時間重合させて、厚さ3.2 mmのシートを得た。

得られたシートから長さ127mm×幅13mm×厚さ3.2mmの試験片を切り出した。該試験片を用いて下記燃焼試験を行い評価した。得られた燃焼試験の評価結果を表1に示した。

なお、表1中、空欄は配合なしを表す。また、実施例2、3、及び5～9は上述の重合体の製造方法(2)を採用した例であり、実施例4は上述の重合体の製造方法(1)を採用した例である。

[0089] <評価(燃焼試験)>

[燃焼速度]

3.2mm厚の試験片を、23℃、50%RHの環境下に18時間静置した。JIS K 6911:1995 A試験に準拠し、水平に保持した試験片にバーナーで30秒間接炎した。試験片三本の平均値をとり、それぞれの燃焼の速度(mm/秒)によって難燃性を評価した。燃焼速度は、数値が小さいほど難燃性に優れる。

[0090] [ドリップ試験]

上記燃焼速度試験において、燃焼中に試験片から垂れが起こり、ドリップが落下するか判定した。垂れが起こらないまたはドリップが落下しなければ「A」、落下すれば「B」と評価した。

[0091] [難燃炭化層の有無]

上記燃焼試験終了後の試験片を目視で観察し、リン含有成分に起因する黒色の難燃炭化層の生成が確認できれば「あり」、確認できなければ「なし」と評価した。

[0092] [ブリードアウトの有無]

上記のように作成した試験片の表面を観察し、リン含有成分のブリードアウト(溶出、染み出し)の有無を目視と触覚により判定した。ブリードアウトが確認できなければ「なし」、確認できれば「あり」と評価した。

[0093]

[0094] <原料>

表 1 中の原料は、以下のとおりである。

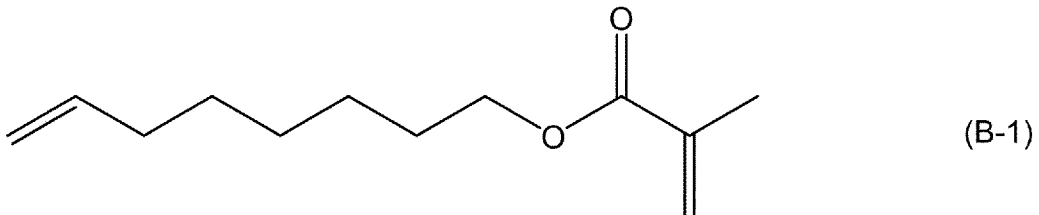
<化合物 (A)>

・化合物 (A-1) : 上記 [製造例 1] 及び [実施例 1] の合成方法により得られた、上記化学式 A-1 で示される化合物

[0095] <化合物 (B)>

・化合物 (B-1) : 7-オクテニルメタクリレート (株式会社クラレ製)
(下記化学式 B-1 で示される化合物)

[0096] [化14]



[0097] ・化合物 (B-2) : アリルメタクリレート (2-プロペニルメタクリレート、AMA) (富士フィルム和光純薬株式会社製)

[0098] <重合性単量体 (C)>

・MMA : メチルメタクリレート (株式会社クラレ製)

[0099] <亜リン酸系エステル化合物 (D)>

・DOPPO : 9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-フォスファフェナントレン-10-オキサイド (東京化成工業株式会社製)

・亜リン酸ジエチル : 亜リン酸ジエチル (富士フィルム和光純薬株式会社製)

[0100] <ラジカル重合開始剤 (E)>

・V-65 : 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) (富士フィルム和光純薬株式会社製)

・PERHEXA (登録商標) C : 1, 1-ジ (ターシャリーブチルペルオキシ) シクロヘキサン (日油株式会社製)

[0101] 表1の実施例4から、一般式(1)で表される構造単位を含む重合体を用いたシートは、燃焼速度が小さく、ドリップが発生せず、また、表面に難燃炭化層を有し、ブリードアウトは確認されなかった。このように実施例4は、優れた難燃性を示すことが分かる。

また、実施例2、3、及び5～9のように、重合体の製造方法(2)で製造した重合体においても、実施例4と同様、優れた難燃性を示した。

一方、一般式(1)で表される構造単位を含まない重合体を用いた比較例1のシートは、ドリップが落下した。また、一般式(1)で表される構造単位を含まない重合体を用いた比較例2のシートは、燃焼速度が大きく、加えて難燃炭化層が確認されなかった。このように比較例1及び2は、優れた難燃性を示すことができなかった。

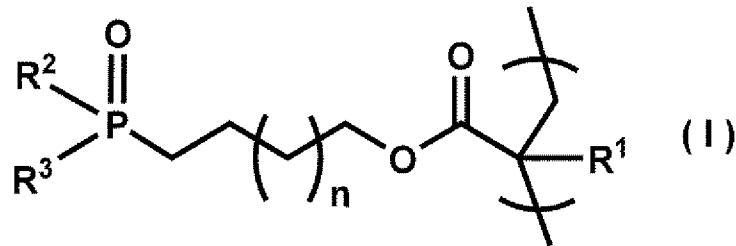
産業上の利用可能性

[0102] 本発明の重合体は、難燃性に優れ、かつ加熱時に軟化等の物性低下が起こりにくい。したがって、本発明の重合体及び重合体を含む難燃性組成物は、難燃性が要求される用途に利用することができ、特に難燃性シート、難燃板、難燃性塗料及びコーティング、難燃性粘着剤、難燃性接着剤、難燃性繊維等に好適に適用できる。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（I）で表される構造単位を含む重合体。

[化1]



（一般式（I）中、R¹は水素原子又はメチル基を表す。R²、R³はそれぞれ独立して炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルキルオキシ基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数2～6のアルケニルオキシ基、炭素数7～12のアラルキル基、炭素数7～12のアラルキルオキシ基、炭素数6～12のアリール基及び炭素数6～12のアリールオキシ基からなる群より選ばれるいずれかを表す。R²、R³は互いに結合してもよく、nは0～7の整数である。）

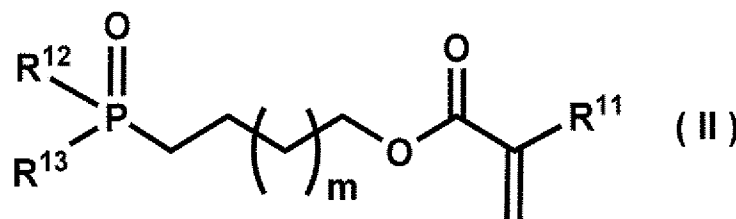
[請求項2] 前記一般式（I）におけるnが5である、請求項1に記載の重合体。

[請求項3] 請求項1または2に記載の重合体を含む難燃性組成物。

[請求項4] 請求項1若しくは2に記載の重合体または請求項3に記載の難燃性組成物を用いてなる、難燃シートまたは難燃板。

[請求項5] 下記一般式（II）で表される化合物（A）。

[化2]



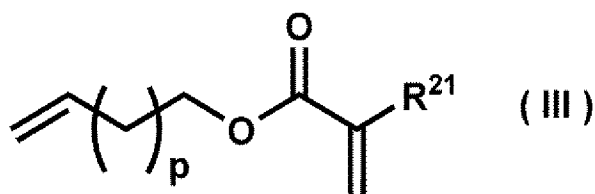
（一般式（II）中、R¹¹は水素原子又はメチル基を表す。R¹²、R¹³はそれぞれ独立して炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルキルオキシ基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数2～6のアル

ケニルオキシ基、炭素数 7 ～ 12 のアラルキル基、炭素数 7 ～ 12 のアラルキルオキシ基、炭素数 6 ～ 12 のアリール基及び炭素数 6 ～ 12 のアリールオキシ基からなる群より選ばれるいずれかを表す。R¹²、R¹³は互いに結合してもよく、mは 0 ～ 7 の整数である。)

[請求項6] 前記一般式 (II) における m が 5 である、請求項 5 に記載の化合物 (A)。

[請求項7] 下記一般式 (III) で表される化合物 (B) と、重合性単量体 (C) と、を亜ホスフィン酸エステル化合物、亜ホスホン酸モノエステル化合物、及び亜リン酸ジエステル化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の亜リン酸系エステル化合物 (D) の存在下、重合する工程を含む、重合体の製造方法。

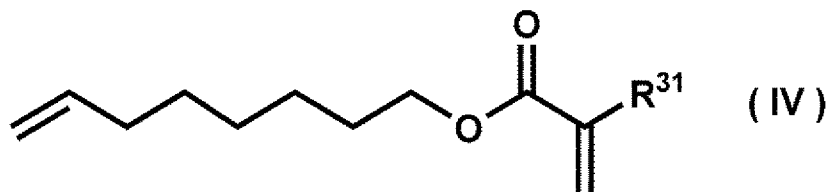
[化3]



(一般式 (III) 中、R²¹は水素原子又はメチル基を表す。pは 0 ～ 7 の整数である。)

[請求項8] 前記化合物 (B) が下記一般式 (IV) で表される、請求項 7 に記載の重合体の製造方法。

[化4]

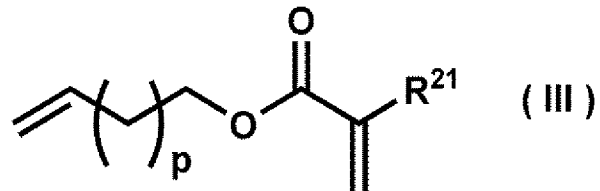


(一般式 (IV) 中、R³¹は水素原子又はメチル基を表す。)

[請求項9] 前記化合物 (B) 100 モル%に対する前記亜リン酸系エステル化合物 (D) の添加量が 40 ～ 160 モル%である、請求項 7 又は 8 に記載の重合体の製造方法。

[請求項10] 下記一般式 (III) で表される化合物 (B) と、重合性単量体 (C) と、亜ホスフィン酸エステル化合物、亜ホスホン酸モノエステル化合物、及び亜リン酸ジエステル化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の亜リン酸系エステル化合物 (D) とを含む、組成物。

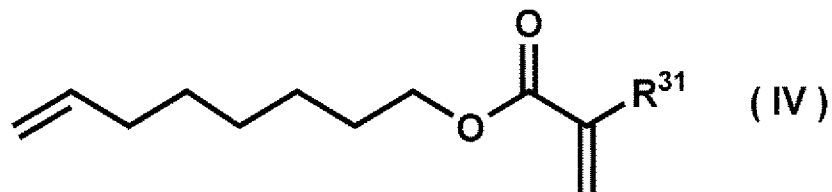
[化5]



(一般式 (III) 中、 R^{21} は水素原子又はメチル基を表す。p は 0 ～ 7 の整数である。)

[請求項11] 前記化合物 (B) が下記一般式 (IV) で表される、請求項 10 に記載の組成物。

[化6]



(一般式 (IV) 中、 R^{31} は水素原子又はメチル基を表す。)

[請求項12] 前記化合物 (B) 100 モル%に対する前記亜リン酸系エステル化合物 (D) の含有量が 40 ～ 160 モル%である、請求項 10 又は 11 に記載の組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/042345

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 20/28(2006.01)i; **C09K 21/14**(2006.01)i; **C08L 33/06**(2006.01)i; **C08F 2/44**(2006.01)i; **C07F 9/32**(2006.01)i;
C07F 9/38(2006.01)i; **C07F 9/40**(2006.01)i
 FI: C08F20/28; C08L33/06; C08F2/44 B; C07F9/32; C07F9/38 B; C07F9/40 B; C07F9/40 Z; C09K21/14

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F20/28; C09K21/14; C08L33/06; C08F2/44; C07F9/32; C07F9/38; C07F9/40

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 1971-2021
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

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.
X A	JP 2012-236979 A (TOYOTA MOTOR CORP) 06 December 2012 (2012-12-06) claims, paragraphs [0029], [0035], examples	1, 2, 5, 6 3, 4, 7-12
X A	JP 2007-126551 A (FUJIFILM CORP) 24 May 2007 (2007-05-24) claims, paragraphs [0041], [0108], example 5	1, 5 2-4, 6-12
X	CHMELA, Stefan et al. Determination of homopolymerization kinetics and copolymerization with methyl methacrylate of diethyl 9-(methacryloyloxy)-2-oxo-nonylphosphonate, 9-(methacryloyloxy)-2-oxo-nonylphosphonic acid and diethyl 9-(methacryloyloxy)-nonylphosphonate. e-Polymers. 2018, 18, 205-216, DOI:10.1515/epoly-2017-0155 scheme 1, table 1	1, 5
X	BASSE, V. et al. Synthesis and polymerization kinetics of acrylamide phosphonic acids and esters as new dentine adhesives. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry. 2013, 51, 149-157, DOI:10.1002/pola.26339 fig. 1, 2	1, 5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 December 2021

Date of mailing of the international search report

18 January 2022

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/JP2021/042345

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BESSE, Vincent et al. Polymerization kinetics of phosphonic acids and esters using an iodonium initiator. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry. 2013, 51, 5046-5055, DOI:10.1002/pola.26935 fig. 4	1, 5
A	WO 2018/124205 A1 (KATAYAMA CHEMICAL IND CO LTD) 05 July 2018 (2018-07-05) entire text	1-12
A	WO 2018/062475 A1 (KURARAY CO., LTD.) 05 April 2018 (2018-04-05) entire text	1-12
A	JP 2007-177203 A (HITACHI CHEMICAL CO LTD) 12 July 2007 (2007-07-12) entire text	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/042345

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2012-236979	A	06 December 2012	(Family: none)	
JP	2007-126551	A	24 May 2007	(Family: none)	
WO	2018/124205	A1	05 July 2018	(Family: none)	
WO	2018/062475	A1	05 April 2018	EP 3521364 A1 entire text CN 109790350 A	
JP	2007-177203	A	12 July 2007	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 20/28(2006.01)i; C09K 21/14(2006.01)i; C08L 33/06(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i; C07F 9/32(2006.01)i; C07F 9/38(2006.01)i; C07F 9/40(2006.01)i FI: C08F20/28; C08L33/06; C08F2/44 B; C07F9/32; C07F9/38 B; C07F9/40 B; C07F9/40 Z; C09K21/14		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08F20/28; C09K21/14; C08L33/06; C08F2/44; C07F9/32; C07F9/38; C07F9/40 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年 国際調査で利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） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2012-236979 A（トヨタ自動車株式会社）06.12.2012（2012-12-06） 特許請求の範囲, [0029], [0035], 実施例	1, 2, 5, 6 3, 4, 7-12
X A	JP 2007-126551 A（富士フイルム株式会社）24.05.2007（2007-05-24） 特許請求の範囲, [0041], [0108], 実施例 5	1, 5 2-4, 6-12
X	CHMELA, Stefan et al., Determination of homopolymerization kinetics and copolymerization with methyl methacrylate of diethyl 9-(methacryloyloxy)-2-oxo-nonylphosphonate, 9-(methacryloyloxy)-2-oxo-nonylphosphonic acid and diethyl 9-(methacryloyloxy)-nonylphosphonate, e-Polymers, 2018, 18, 205-216, DOI:10.1515/epoly-2017-0155 Scheme 1, Table 1	1, 5
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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 “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 28.12.2021		国際調査報告の発送日 18.01.2022
名称及びあて先 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		権限のある職員（特許庁審査官） 工藤 友紀 4J 1153 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	BASSE, V et al., Synthesis and polymerization kinetics of acrylamide phosphonic acids and esters as new dentine adhesives, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2013, 51, 149-157, DOI:10.1002/pola.26339 p154, Figure 1, 2	1, 5
X	BESSE, Vincent et al., Polymerization kinetics of phosphonic acids and esters using an iodonium initiator, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2013, 51, 5046-5055, DOI:10.1002/pola.26935 Figure 4	1, 5
A	WO 2018/124205 A1 (片山化学工業株式会社) 05.07.2018 (2018 - 07 - 05) 全文	1-12
A	WO 2018/062475 A1 (株式会社クラレ) 05.04.2018 (2018 - 04 - 05) 全文	1-12
A	JP 2007-177203 A (日立化成工業株式会社) 12.07.2007 (2007 - 07 - 12) 全文	1-12

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/JP2021/042345

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2012-236979	A	06.12.2012	(ファミリーなし)	
JP	2007-126551	A	24.05.2007	(ファミリーなし)	
WO	2018/124205	A1	05.07.2018	(ファミリーなし)	
WO	2018/062475	A1	05.04.2018	EP 3521364 A1	
				全文	
				CN 109790350 A	
JP	2007-177203	A	12.07.2007	(ファミリーなし)	