

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008 年 1 月 17 日 (17.01.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/007709 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 293/00 (2006.01) C08G 85/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/063828
- (22) 国際出願日: 2007 年 7 月 11 日 (11.07.2007)
- (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2006-190988 2006 年 7 月 11 日 (11.07.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本曹達株式会社 (NIPPON SODA Co., LTD.) [JP/JP]; 〒1008165 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 新谷 武士 (NITANI, Takeshi) [JP/JP]; 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸 1 2 - 5 4 日本曹達株式会社 高機能材料研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 廣田 雅紀, 外 (HIROTA, Masanori et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目 8 番 5 号 若林ビル 3 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

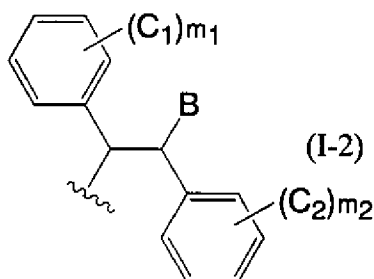
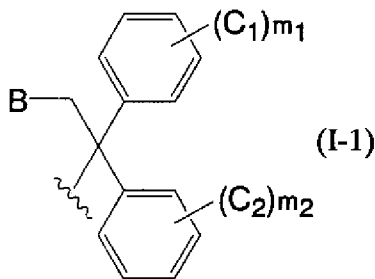
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: STAR POLYMER AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: スターポリマー及びその製造方法



(57) Abstract: Disclosed is a narrow-distribution star polymer having a controlled molecular structure. Also disclosed is a method for simply producing such a star polymer. Specifically disclosed is a method for producing a star polymer, which comprises a step (A) wherein an arm (I) is formed by bonding an anion end of a polymer having an anion end to a core, and a step (B) wherein an arm (II) is extended from the core by living radical polymerization. Also specifically disclosed is a star polymer characterized by having a structure represented by the formula (I-1) or (I-2) below. (I-1) (I-2) (In the formula (I-1) or (I-2), B, C₁ and C₂ independently represent a group composed of a polymer; m₁ and m₂ independently represent an integer of 1 or 2; and when m₁ or m₂ is 2, C₁'s or C₂'s represent the same as or different groups.)

(57) 要約: 分子構造が制御された狭分散のスターポリマー、及びかかるスターポリマーを簡易に製造することができるスターポリマーの製造方法を提供するものである。(A) コアにアニオン末端を有するポリマーのアニオン末端を結合させてアーム (I) を形成する工程、及び (B) コアからアーム (I) をリビングラジカル重合で伸張する工程、を有するスターポリマーの製造方法である。また、かかるスターポリマーの例としては、式 (I-1) または (I-2) (式 (I-1) または (I-2) 中、B、C₁、および C₂ は、それぞれ独立してポリマーからなる基を表し、m₁ 及び m₂ は、それぞれ独立して 1 又は 2 の整数を表し、m₁、m₂ が 2 の時、C₁ 同士、及び C₂ 同士は同一または相異なる基を表す。) で表される構造を有することを特徴とするスターポリマーが例示できる。



WO 2008/007709 A1

明 細 書

スターポリマー及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、新規なスターポリマー及びその製造方法に関する。具体的には、コアに異種のアームを有するタイプの新規なスターポリマー及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、多数のアームを有するスターポリマーの製造方法としては、
(a)両親媒性など性質の異なるAB型、ABA型ブロックポリマーを溶媒中でミセル化させ、これをそのまま、又は内部コアを何らかの方法で架橋させる方法(例えば、特許文献1参照。)、
(b)リビング重合法などの高分子重合法により、コア化合物からアームを形成させる方法(例えば、非特許文献1参照。)、
(c)多分岐鎖を多く持つデンドリマーを利用する方法(例えば、特許文献2参照。)、
等が知られている。

[0003] しかしながら、(a)のブロックポリマーを利用する方法では、臨界ミセル濃度(CMC)においてミセルを形成させる必要がある上、ポリマーの組成によってはミセル自体を形成させることが困難な場合があり、ミセルを形成させたとしても内部架橋させることが困難な場合もある。(b)のコア化合物から重合法によりアームを形成させる方法は、重合における高度な技術と重合設備が要求される。また、(c)のデンドリマーを利用する方法は、用いるデンドリマーは多分岐性に優れた化合物であるが、(b)の方法と同様に高度な合成技術が要求される。

[0004] 一方、1, 1-ジフェニルエチレンとsec-ブチルリチウムを反応させて得られるジフェニルヘキシルリチウムを重合開始剤として、メチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレートを重合させ、次いで、ジクミルアルコールジメタクリレート、又は2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサンジオールジメタクリレートを反応させることにより、スター型構造のポリマーが得られることが報告されている(非特許文献2参照。)。しかしながら、この方法を含めて従来の製造方法により得られるスターポリマーの

分子量分布は1.5以上であり、揃ったアームを有するスターポリマーを形成することが困難であった。

[0005] また、異種のアームを備えたスターポリマーを製造する方法として、第1のラジカル的に移動可能な原子または基を有する第1のポリマーを用意し;第1のラジカル的に移動可能な原子または基とレドックス反応を受けることの可能な遷移金属錯体の存在で、1種以上の α , α -二置換されたオレフィン基を含有するカップリング化合物を第1のポリマーに添加し;第1のラジカル的に移動可能な原子または基を有する部位で、 α , α -二置換されたオレフィン基を含有するカップリング化合物の付加;および、ラジカル的に移動可能な原子または基を含む脱離反応を生じさせて、反応性の二重結合を形成させ;遷移金属錯体の存在で、第2のラジカル的に移動可能な原子または基を有する第2のポリマーを反応性二重結合に付加させる;各工程を含む方法であって、前記第1のポリマーと第2のポリマーが分子量および組成の少なくとも1つで異なる、ヘテロアームスターコポリマーが形成される方法が提案されている(特許文献3参照)。

[0006] しかしながら、上記異種のアームを備えたスターポリマーを製造する方法は、収率が低く、分子量分布が広い場合があり、また、設計した分子量のポリマーを得ることが難しいという問題がある。

[0007] 特許文献1:特開平10-195152号公報

特許文献2:特開平6-219966号公報

特許文献3:特表2002-540234号公報

非特許文献1:Macromol.Chem.,189,2885-2889(1998)

非特許文献2:J.Polymer Science,PartA,2003,3083

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の課題は、分子構造が制御された狭分散のスターポリマーの製造方法、及び分子構造が制御された狭分散のスターポリマーを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、すでに、2以上のエステル基を有するコア化合物に、アームとなるア

ニオン重合活性末端を有するポリマーを反応させることにより得られる分子構造が制御された狭分散のスターポリマーを提案している(特願2005-379857号)。本発明者らは、さらに、分子構造が制御された狭分散のスターポリマーについて鋭意研究した結果、コア部に異種のアームを有するタイプの狭分散のスターポリマーを製造することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち、本発明は、以下の発明に関する。

(1) コア及びアームよりなるスターポリマーの製造方法において、

(A) コアにアニオン末端を有するポリマーのアニオン末端を結合させてアーム(I)を形成する工程、及び

(B) コアからアーム(II)をリビングラジカル重合で伸張する工程、
を有するスターポリマーの製造方法。

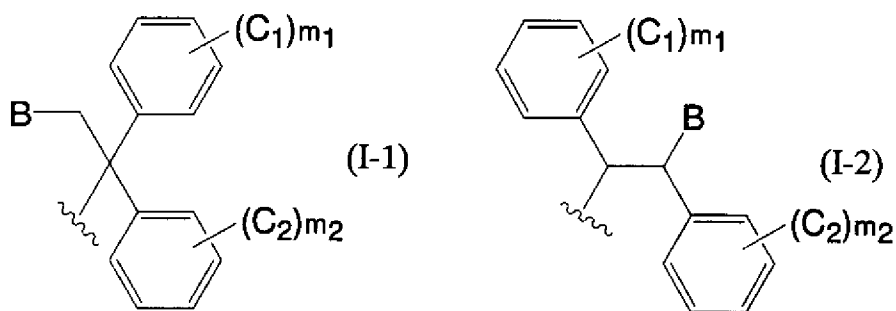
(2) (A) コアにアニオン末端を有するポリマーのアニオン末端を結合させてアーム(I)を形成する工程の後、(B) コアからアーム(II)をリビングラジカル重合で伸張する工程を行うことを特徴とする、(1)に記載のスターポリマーの製造方法。

(3) アニオン末端を有するポリマーのアニオン末端が、多官能性末端であることを特徴とする(1)又は(2)に記載のスターポリマーの製造方法。

(4) 多官能性末端にある官能基が、リビングラジカル重合開始剤となりうる官能基または該官能基に変換可能な官能基であることを特徴とする(3)に記載のスターポリマーの製造方法。

(5) 式(I-1)または(I-2)

[化1]



(式(I-1)または(I-2)中、B、 C_1 、および C_2 は、それぞれ独立してポリマーからなる

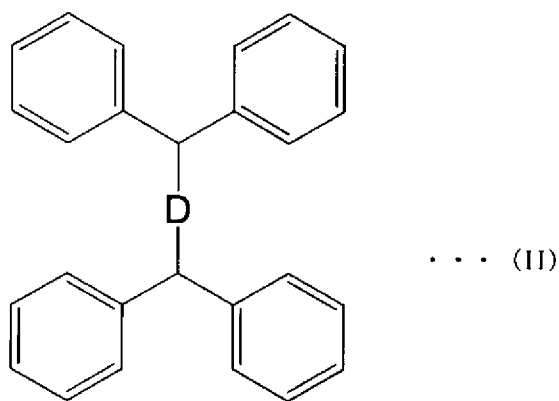
基を表し、 m_1 及び m_2 は、それぞれ独立して1又は2の整数を表し、 m_1 、 m_2 が、2の時、 C_1 同士、及び C_2 同士は同一または相異なる基を表す。又、波線部分はコアの骨格と結合していること示す。)で表される構造を含むアームを有することを特徴とするスターポリマー。

(6) コアの骨格が、芳香族環を有することを特徴とする(5)に記載のスターポリマー。

(7) 芳香族環が、無置換または置換単環式芳香族炭化水素基、又は無置換または置換縮合芳香族炭化水素基であることを特徴とする(6)に記載のスターポリマー。

(8) コアの骨格が、

[化2]



(式(II)中、Dは $(CH_2)_q$ 又はp-フェニレン基を表し、qは0～3の整数を表す。)で表される構造を有することを特徴とする(5)に記載のスターポリマー。

(9) 重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が、1.01～1.20であることを特徴とする(5)～(8)のいずれかに記載のスターポリマー。

発明を実施するための最良の形態

[0011] 1) スターポリマーの製造方法

本発明のスターポリマーの製造方法としては、

(A) コアにアニオン末端を有するポリマーのアニオン末端を結合させてアーム(I)を形成する工程、及び

(B) コアからアーム(II)をリビングラジカル重合で伸張する工程、

を有する方法であれば特に制限されるものではない。工程(A)、(B)の反応の順番はいずれでもよいが、(A)の後に(B)を行うのが好ましい。

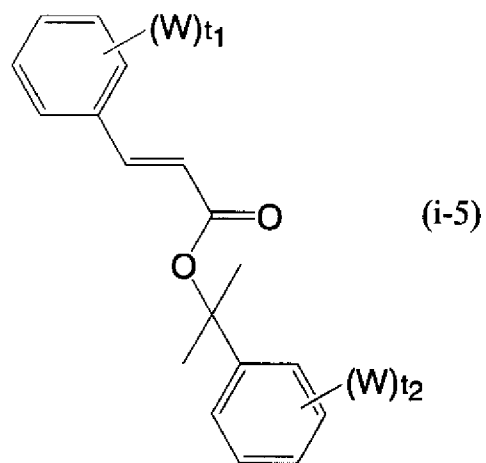
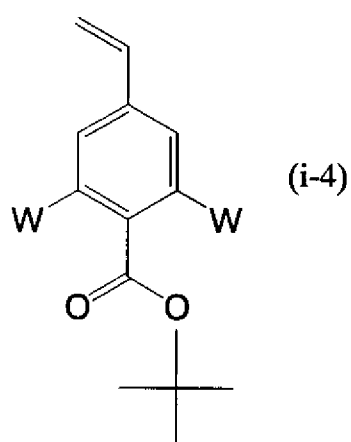
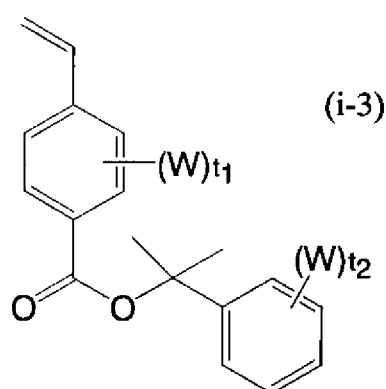
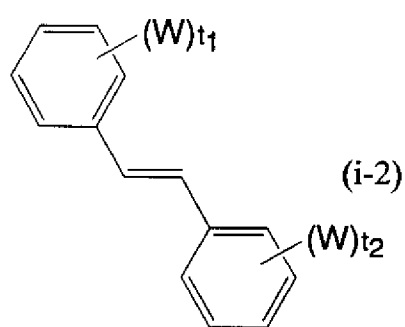
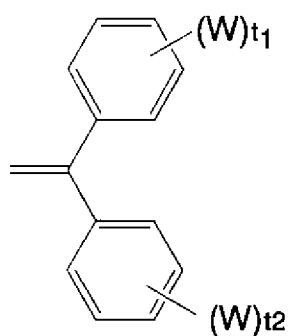
[0012] 本発明において、「アニオン末端を有するポリマーのアニオン末端」とは、リビングアニオン重合により生成するアニオン末端のことであるが、(A)工程を(B)工程より先に行う場合には、アニオン末端とは、リビングラジカル重合開始点となりうる官能基を有する化合物が結合した多官能性のアニオン末端を意味する。ここで、「リビングラジカル重合開始点となりうる官能基」には、該官能基に変換可能な官能基も含まれる。

本発明において、「コア」は、リビングラジカル重合開始点となりうる官能基を有する化合物が結合しうる部位を有する「コア骨格」を有する構造を意味する。ただし、(B)工程を(A)工程より先に行う場合には、「コア」とは、リビングラジカル重合開始点となりうる官能基を有する化合物が結合したものを意味する。

[0013] 1-1) (A)工程を(B)工程より先に行う場合

具体的に例示すると、本発明のスターポリマーは、アニオン重合活性末端を有するポリマーに、式(i-1)～(i-5)

[0014] [化3]



[0015] などで表される化合物を反応させ、さらに、コア化合物と反応させた後、必要に応じて W を重合開始基に変換し、リビングラジカル重合により重合性モノマーを重合することで得られる。

[0016] 式(i-1)～(i-5)中、各Wは、夫々独立して、重合を阻害しない官能基であり、重合後、必要に応じて官能基の変換をすることで、水酸基又はハロゲン原子などの重合開始点となりうる官能基を含む基であれば、特に制限されない。

具体的には、トリメチルシリルオキシメチル基、2-トリメチルシリルオキシエチル基、*t*-ブチルジメチルシリルオキシメチル基、ジメチルフェニルシリルオキシメチル基等のシリルオキシアルキル基、フェノキシメチル基、ナフトキシメチル基等のアリールオキシアルキル基、*t*-ブトキシメチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、1-メトキシエトキシメチル基、1-メトキシメトキシメチル基、1-エトキシエトキシメチル基等のアルコキシアルキル基、*t*-ブトキシカルボニル基、テトラヒドロピラニルオキシメチル等が挙げられ、反応の容易さから、特にシリルオキシアルキル基が好ましい。 t_1 及び t_2 は、それぞれ独立して1又は2の整数を表す。

[0017] (アニオン重合活性末端を有するポリマーとリビングラジカル重合開始点となりうる官能基を有する化合物との反応)

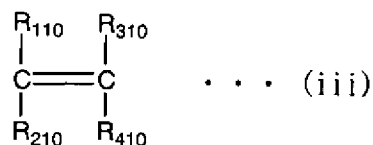
アニオン重合活性末端を有するポリマーに式(i-1)～(i-5)などの化合物を反応させことにより、工程(A)における「アニオン末端を有するポリマー」が得られる。この反応により、コアにアーム(I)が形成される。

アニオン重合活性末端を有するポリマーとしては、(メタ)アクリル酸系ポリマーやスチレン系ポリマーを挙げることができる。より確実に狭分散のスターポリマーを得ることができる点から、スチレン系ポリマーであることが好ましく、スチレンを含むポリマーであることが好ましい。

(メタ)アクリル酸系ポリマー及びスチレン系ポリマーの詳細は、後述の通りである。

[0018] また、式(iii)

[0019] [化4]



[0020] で表される化合物を重合して、アニオン重合活性末端を有するポリマーを製造することができる。式(iii)中、 R_{110} 、 R_{310} は、それぞれ独立して、水素原子又はC1～10の炭化水素基を表し、 R_{410} は、アリール基又はヘテロアリール基を表す。

[0021] 式(iii)中、 R_{110} 、 R_{310} は、それぞれ独立して、水素原子又はC1～10の炭化水素基を表し、 R_{110} と R_{310} は結合して環を形成してもよい。C1～10の炭化水素基としては、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、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等を挙げることができる。

[0022] R_{410} は、アリール基又はヘテロアリール基を表し、具体的には、置換又は無置換のフェニル基、置換又は無置換のナフチル基、置換又は無置換のアントラセニル基等のアリール基、2-ピリジル基、4-ピリジル基等のヘテロアリール基を挙げることができる、これらの中でも、反応性の点から、アリール基が好ましく、特に、フェニル基、*p*-(1-エトキシエトキシ)フェニル基、*p*-*tert*-ブトキシフェニル基が好ましい。

[0023] $R_{110} \sim R_{410}$ は、適当な炭素原子上に置換基を有していてもよい。かかる置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭化水素基；アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基；シアノ基；ニトロ基；メトキシ基、フェノキシ基等の炭化水素オキシ基；メチルチオ基等のアルキルチオ基；メチルスルフィニル基等のアルキルスルフィニル基；メチルスルホニル基等のアルキルスルホニル基；アミノ基、ジメチルアミノ基等の置換されていてもよいアミノ基；アニリノ基；等を挙げることができる。

[0024] アニオン重合活性末端を有するポリマーを合成する重合反応としては、モノマー（混合）溶液中にアニオン重合開始剤を滴下する方法や、アニオン重合開始剤を含む溶液にモノマー（混合）液を滴下する方法のいずれの方法でも行うことができるが、分子量及び分子量分布を制御することができることから、アニオン重合開始剤を含む溶液にモノマー（混合）液を滴下する方法が好ましい。

[0025] このようにして製造されたアニオン重合活性末端を有するポリマーに対して、式(i-1)などで表される化合物を添加し、熟成させ、アニオン重合活性末端を有するポリマーと反応させる。熟成時間としては、式(i-1)などで表される化合物がアニオン重合活性末端を有するポリマーと十分に反応する時間であれば特に制限されるものではなく、例えば、10～120分程度であることが好ましく、15～60分程度であることがより好ましい。

[0026] これらの重合や熟成の反応は、通常、窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下、有機溶媒中において、-100～50℃、好ましくは-50～30℃の範囲の温度下で行

われる。

[0027] アニオン重合開始剤としては、アルカリ金属又は有機アルカリ金属を例示することができ、アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム等を例示することができ、有機アルカリ金属としては、上記アルカリ金属のアルキル化物、アリル化物、アリール化物等を例示することができ、具体的には、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、エチルナトリウム、リチウムビフェニル、リチウムナフタレン、リチウムトリフェニル、ナトリウムナフタレン、 α -メチルスチレンナトリウムジアニオン、1, 1-ジフェニルヘキシルリチウム、1, 1-ジフェニル-3-メチルペンチルリチウム等を挙げることができる。

[0028] 有機溶媒としては、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン、シクロペンタン等の脂環族炭化水素類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン (THF)、ジオキサン等のエーテル類の他、アニソール、ヘキサメチルホスホルアミド等のアニオン重合において通常使用される有機溶媒を挙げることができ、これらは一種単独溶媒又は二種以上の混合溶媒として使用することができる。これらのうち、極性及び溶解性の観点から、テトラヒドロフランとトルエン、テトラヒドロフランとヘキサン、テトラヒドロフランとメチルシクロヘキサンの混合溶媒を好ましく例示することができる。

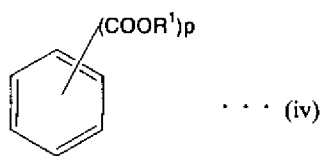
[0029] 重合形態としては、単独の成分 (モノマー) からなる重合体や、2以上の成分 (モノマー) からなる共重合体が挙げられ、共重合体としては、各成分が共重合体鎖全体に統計的に分布しているランダム共重合体、部分ブロック共重合体、完全ブロック共重合体を挙げることができ、これらは、用いるモノマーの添加方法を選択することによりそれぞれ合成することができる。

[0030] (工程(A))

アニオン末端を有するポリマーのアニオン末端が結合するコア化合物としては、例えば、鎖状式又は環式脂肪族化合物、芳香族化合物、複素環化合物等があり、その骨格に芳香族環を有するものが好ましい。

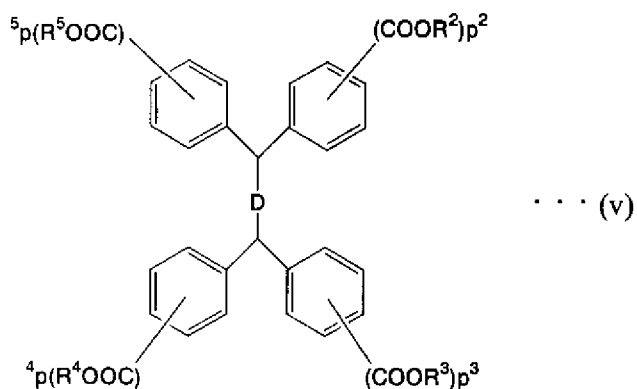
[0031] コア化合物の好ましい化合物としては、例えば、式 (iv)

[0032] [化5]



[0033] で表される化合物又は式(v)

[0034] [化6]



[0035] で表される化合物を例示できる。式(iv)中、 R^1 は、C1～C6のアルキル基を表し、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、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基を挙げることができる。 p は、1～6の整数を表し、2～4の整数であることが好ましい。また、式(v)中、 $R^2 \sim R^5$ は、それぞれ独立して、C1～C6のアルキル基を表し、具体的には上記のものを挙げることができる。 $p^2 \sim p^5$ は、それぞれ独立して、1～5の整数を表し、1～2であることが好ましい。 D は $(CH_2)_q$ 又は p -フェニレン基を表し、 q は0～3の整数を表す。

[0036] アニオン末端を有するポリマーのアニオン末端とコア化合物との反応は、アニオン末端を有するポリマーの合成反応終了後、反応液中へさらにコア化合物を添加することにより行うことができる。また、合成したアニオン末端を有するポリマーを、コア化合物の溶液中に添加することもできる。この反応は、通常、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で、有機溶媒中において $-100^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-70^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ の温度で行うことができる。また、かかる反応は、アニオン末端を有するポリマーを形成させるのに用いた溶媒中で連続して行うこともできる他、別の溶媒を添加することもでき、又は溶媒を別の溶媒に置換して行うこともできる。別の溶媒としては、アニ

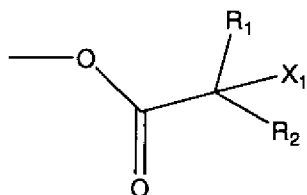
オン末端を有するポリマーの合成反応に用いられる溶媒と同様の溶媒を用いることができる。

[0037] 本発明のスターポリマーの製造方法において、アニオン末端を有するポリマーとコア化合物との添加割合としては、アニオン末端を有するポリマーの反応部位がコア化合物の反応部位の数の2倍量となるように予め計算して添加してもよく、また、アニオン末端を有するポリマーの反応部位がコア化合物の反応部位の2倍量を超える過剰量となるように添加してもよい。

[0038] (工程(B))

コアから、新たにアーム(II)を伸張する方法は、当該コアからアーム(II)を伸張できる限り特に制限されないが、アニオン末端を有するポリマーのアニオン末端にある官能基または該官能基に変換可能な官能基からリビングラジカル重合によりアーム(II)を伸張することが好ましい。例えば、アーム(I)が、アニオン重合活性末端を有するポリマーに式(i-1)の化合物を反応させたものである場合、まずWを重合開始基に変換する。この重合開始基としては、水酸基、ハロゲン原子、又は

[0039] [化7]



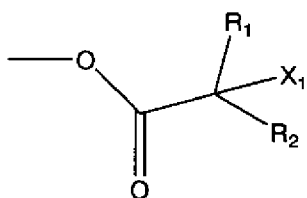
[0040] (X_1 は、ハロゲン原子を表し、 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、C1～C6のアルキル基又はフェニル基を表す。但し、 R_1 、 R_2 は、同時にハロゲン原子になることはない。)で表される基を含む基等を挙げることができる。

[0041] Wを重合開始基に変換後、重合モノマーを重合してアーム(II)を得ることができる。具体的には、例えば、Wを水酸基を含む基に変換した後、環状化合物を開環リビング重合等により重合してアーム(II)を得ることができる。環状化合物としては、開環重合可能な化合物であれば特に制限されるものではなく、例えば、環状エーテル、環状チオエーテル、環状エステル(ラクトン)、環状アミド(ラクタム)、環状無水物、N-カルボキシ無水物、環状イミン、環状シロキサン、環状カーボネート等を挙げることが

でき、具体的には、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン、フラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジベンゾフラン、テトラヒドロチオフェン、プロピオラクトン (β -ラクトン)、ブチロラクトン (γ -ラクトン)、 δ -バレロラクトン (δ -ラクトン)、ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 β -プロピオラクタム、 γ -ブチロラクタム (2-ピロリドン)、 δ -バレロラクタム (2-ピペリドン)、 γ -ラクタム、 ϵ -カプロラクタム、 β -プロピオラクタム、N-カルボキシ- α -アミノ酸無水物 (NCA)、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、トリメチレンカーボネート等を挙げることができる。

[0042] また、Wをハロゲン原子や、

[0043] [化8]

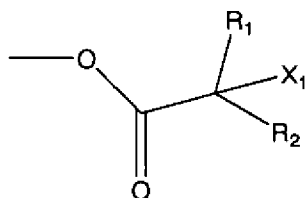


[0044] (X_1 は、ハロゲン原子を表し、 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、C1～C6のアルキル基又はフェニル基を表す。但し、 R_1 、 R_2 は、同時にハロゲン原子になることはない。)

[0045] を含む基に変換した後、(メタ)アクリル酸エステルをリビングラジカル重合等により重合してアーム(II)を得ることができる。(メタ)アクリル酸エステルとしては、後述するアクリル酸エステル化合物及びメタクリル酸エステル化合物を挙げることができる。

[0046] また、Wをハロゲン原子や、

[0047] [化9]

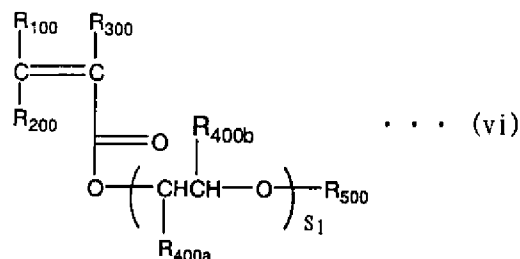


[0048] (X_1 は、ハロゲン原子を表し、 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、C1～C6のアルキル基又はフェニル基を表す。但し、 R_1 、 R_2 は、同時にハロゲン原子になることはない。)

[0049] を含む基に変換した後、式(vi)

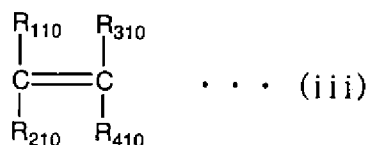
[化10]

【化10】



[0050] で表される化合物をリビングラジカル重合等により重合してアーム(II)を得ることができる。さらに、式(vi)で表される化合物、及び式(iii)

[0051] [化11]



[0052] で表される化合物をリビングラジカル重合等によりブロック重合又はランダム重合してアーム(II)を得ることができる。

[0053] 式(vi)中、 R_{100} 、 R_{300} は、それぞれ独立して、水素原子又はC1～10の炭化水素基を表し、 R_{100} と R_{300} は結合して環を形成してもよく、 R_{400a} と R_{400b} は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、 R_{500} は、炭化水素基、アシル基又はシリル基を表し、 s_1 は、1～100のいずれかの整数を表し、 s_1 が2以上のとき、式： $-\text{CH}(\text{R}_{400a})-\text{CH}(\text{R}_{400b})-\text{O}-$ で表される基同士は、同一であっても相異なってもよい。

[0054] 式(iii)中、 R_{110} 、 R_{310} は、それぞれ独立して、水素原子又はC1～10の炭化水素基を表し、 R_{110} と R_{310} は結合して環を形成してもよく、 R_{210} は、水素原子、C1～10の炭化水素基、水酸基、炭化水素オキシ基、カルボキシ基、酸無水物基、アミノ基、エステル基、又は水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、酸無水物基及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する有機基を表し、 R_{410} は、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、酸無水物基及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する有機基を表す。具体的には、後述の繰り返し単位(VI)に

おけるものと同様である。

- [0055] 上記Wが重合開始基に変換されたアニオン末端を有するポリマーに対して、(メタ)アクリル酸エステル、式(vi)で表される化合物、式(iii)で表される化合物等をリビングラジカル重合させる方法としては、(a)重合開始基を有するアニオン末端を有するポリマーを重合開始剤とし、遷移金属錯体を触媒として重合反応を行うリビングラジカル重合法や、(b)安定ラジカル系開始剤を用いるリビングラジカル重合法等が挙げられ、より効率よく目的とするスターポリマーを得ることができる観点から、(a)のリビングラジカル重合法が好ましい。
- [0056] (a)のリビングラジカル重合法に用いる遷移金属錯体を構成する中心金属としては、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、ロジウム、ニッケル、銅等の周期律表第7～11族元素(日本化学会編「化学便覧基礎編I改訂第4版」(1993年)記載の周期律表による)が好ましく挙げられる。なかでもルテニウムが好ましい。
- [0057] これらの金属に配位して錯体を形成する配位子としては、特に限定されないが、例えば、リン系配位子、ハロゲン原子、一酸化炭素、水素原子、炭化水素系配位子、含酸素系配位子、他のカルコゲナイド、含窒素系配位子等が挙げられる。遷移金属錯体は、これらの配位子の二種以上を有していてもよい。
- [0058] 遷移金属錯体の好ましい具体例としては、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、クロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジヒドロテトラキス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、クロロシクロペンタジエニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、クロロペンタメチルシクロペンタジエニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム;ジカルボニルシクロペンタジエニルヨウ化ルテニウム(II)、ジカルボニルシクロペンタジエニルヨウ化鉄(II)、カルボニルシクロペンタジエニルヨウ化ニッケル(II);(1-エトキシカルボニル-1-メチルエチル)メチルテルル、(1-シアノ-1-メチルエチル)メチルテルル、 α -メチルベンジルメチルテルル、ベンジルメチルテルル、メチルベンゾイルテルル等のテルル錯体等が挙げられる。これらの遷移金属錯体は1種単独で、あるいは2種以上組み合わせて使用できる。
- [0059] リビングラジカル重合においては、さらに、前記遷移金属錯体に作用することによりラジカル重合を促進させる活性化剤を併用することもできる。かかる活性化剤として

は、ルイス酸及び／又はアミン類を使用することができる。

[0060] ルイス酸の種類は特に制限されず、例えば、アルミニウム系ルイス酸、スカンジウム系ルイス酸、チタン系ルイス酸、ジルコニウム系ルイス酸、スズ系ルイス酸等を使用することができる。アミン類としては、2級アミン、3級アミン、含窒素芳香族複素環化合物等、含窒素化合物であれば、特に制限されないが、2級アミン、3級アミンが好ましい。これらのルイス酸及びアミン類は一種単独で、あるいは二種以上を組み合わせる用いることができる。ルイス酸及び／又はアミン類の使用量は、遷移金属錯体1モルに対し、通常、1～10モル、好ましくは3～6モルである。

[0061] (a)のリビングラジカル重合法によるアーム(II)の製造方法においては、前記重合開始基を有するアニオン末端を有するポリマーが、重合開始剤として働く。

すなわち、前記重合開始基を有するアニオン末端を有するポリマーの重合開始基中の活性ハロゲン原子の結合箇所が、遷移金属錯体の作用でラジカル種となることにより、重合活性点となり、そこへ重合性モノマー(リビングラジカル重合性不飽和結合を有する化合物)が重合する。

[0062] リビングラジカル重合法によりアーム(II)を形成する方法としては、

- (1) 一種のリビングラジカル重合性不飽和結合を有する化合物を用いて、単独重合体からなるアーム(II)を形成する方法、
 - (2) 複数のリビングラジカル重合性不飽和結合を有する化合物を反応系に同時に添加して、ランダム共重合体からなるアーム(II)を形成する方法、
 - (3) 複数のリビングラジカル重合性不飽和結合を有する化合物を反応系へ逐次的に添加して、ブロック共重合体からなるアーム(II)を形成する方法、
 - (4) 複数のリビングラジカル重合性不飽和結合を有する化合物の組成比を経時的に変化させて、グラジエント共重合体からなるアーム(II)を形成する方法、
- 等が挙げられる。

[0063] 重合方法は特に制限されず、例えば、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、又は乳化重合法等が採用できるが、溶液重合が好ましい。

[0064] 溶液重合法を採用する場合は、前記重合開始基を有するアニオン末端を有するポリマー、重合性モノマー、遷移金属錯体、所望によりルイス酸及び／又はアミン類を

有機溶媒中で混合し、加温しながら攪拌することによりアーム(II)を得ることができる。

[0065] (b)のリビングラジカル重合法に用いる安定ラジカル系開始剤としては、安定フリーラジカル化合物とラジカル重合開始剤との混合物、又は各種アルコキシアミン類が挙げられる。

[0066] 本発明のスターポリマーのアーム数は、コア化合物の反応部位がエステル基の場合、1つのエステル基に対してアニオン重合活性末端が1度又は2度攻撃することから、1つのエステル基に対して2～6本のアームを形成することができる。

[0067] 本発明の製造方法によれば、低分子量かつ狭分散のスターポリマーを得ることができる、例えば、数平均分子量(M_n)が1,000,000以下で、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n) (分子量分布)が1.01～1.20、好ましくは1.01～1.10のものを得ることができる。

[0068] 1-2) (B)工程を(A)工程より先に行う場合

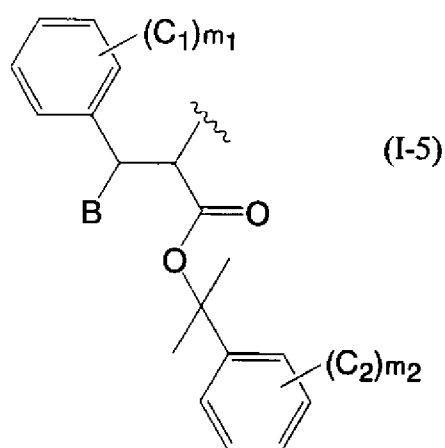
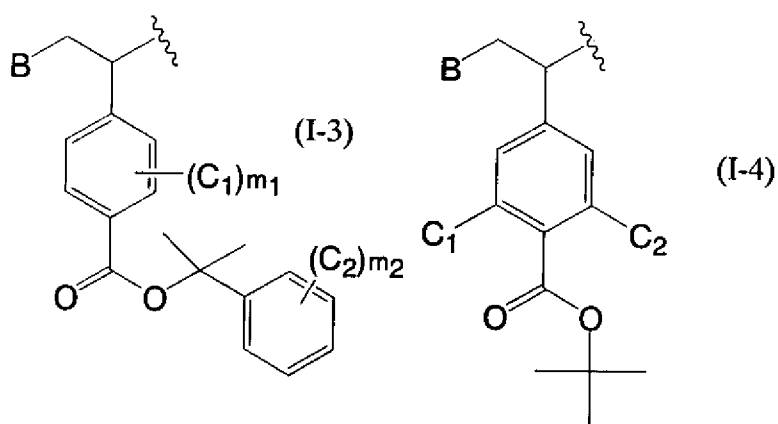
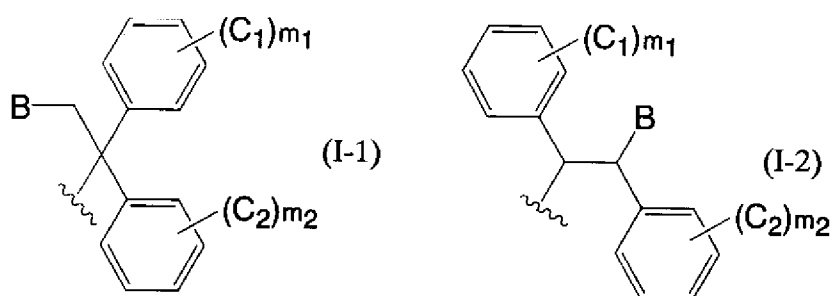
具体的には、例えば、コアとなる化合物にリビングラジカル重合開始点となりうる官能基を有する化合物を結合させた後、リビングラジカル重合により重合性モノマーを重合してアーム(II)を形成し、その後、コアにアニオン末端を有するポリマーのアニオン末端を結合させてアーム(I)を形成することができる。

ここでいう「コアとなる化合物」、「リビングラジカル重合開始点となりうる官能基を有する化合物」、「アーム(II)の形成方法」及び「コアにアニオン末端を有するポリマーのアニオン末端を結合させる方法」などは、上記1-1)と同様の意味及び方法を示す。

[0069] 2) 本発明のスターポリマー

本発明のスターポリマーは、式(I-1)～式(I-5)

[0070] [化12]



[0071] などで表される構造を有するものが例示できる。式(I-1)～(I-5)中、B、 C_1 、および C_2 は、それぞれ独立してポリマーからなる基を表し、 m_1 及び m_2 は、それぞれ独立して1又は2の整数を表し、 m_1 、 m_2 が、2の時、 C_1 同士、及び C_2 同士は同一または相異なる基を表す。また、波線部分は、その部分がコアの骨格と結合していることを示す。

[0072] 上記式(I-1)～(I-5)におけるBで表されるポリマーとしては、(メタ)アクリル酸系ポリマーやスチレン系ポリマーを挙げることができ、より確実に狭分散のスターポリマーを得ることができる点から、スチレン系ポリマーであることが好ましく、スチレンポリマーを含むことがより好ましい。スチレンポリマーを含むとは、スチレンポリマー単独からなるポリマー、並びにスチレン及びスチレン誘導体のコポリマーをいう。

[0073] スチレン系ポリマーとは、スチレン及び／又はスチレン誘導体からなるポリマーをいい、ホモポリマーであつてもよいし、コポリマーであつてもよい。スチレン誘導体としては、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、m-tert-ブトキシスチレン、p-(1-エトキシエトキシ)スチレン、2,4-ジメチルスチレン、m-クロロスチレン、p-クロロスチレン、4-カルボキシスチレン、ビニルアニソール、ビニル安息香酸、ビニルアニリン、ビニルナフタレン、9-ビニルアントラセン等のアリール化合物；2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-ビニルキノリン、4-ビニルキノリン、2-ビニルチオフェン、4-ビニルチオフェン等のヘテロアリール化合物；桂皮酸メチル；等を挙げることができ、これらは2種以上混合して用いることができる。これらの中でも、スチレン、p-(1-エトキシエトキシ)スチレン、p-tert-ブトキシスチレンが好ましく、特にスチレンが好ましい。

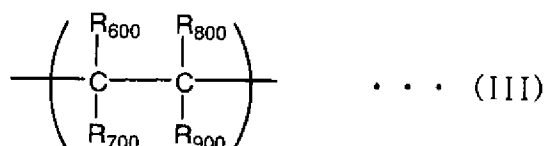
[0074] また、(メタ)アクリル酸系ポリマーとは、(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸誘導体からなるポリマーをいい、(メタ)アクリル酸誘導体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸シクロペンチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、アクリル酸2-ピリジル等のアクリル酸エステル化合物；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸シクロペンチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸2-ピリジル等のメタクリル酸エステル化合物；

[0075] 2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-メトキシプロピル(メタ)アクリレート、2-エトキシプロピル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(エチレングリコールの単位数は2～100)(メタ)アクリレート、エトキ

シポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(プロピレングリコールの単位数は2～100)(メタ)アクリレート、エトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、オクトキシポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ラウロキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ステアロキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、「ブレンマーPMEシリーズ;日本油脂(株)製」、アセチルオキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ベンゾイルオキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、トリメチルシリルオキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、t-ブチルジメチルシリルオキシポ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シクロヘキセン-1-カルボキシレート、メトキシポリエチレングリコール-シンナメート等を挙げることができ、これらは2種以上混合して用いることができる。

[0076] また、Bで表されるポリマーとしては、繰り返し単位(III)

[0077] [化13]



[0078] を含むポリマーであることが好ましい。繰り返し単位(III)としては、一種単独の繰り返し構造であってもよいし、2種以上のブロック繰り返し構造又はランダム繰り返し構造であってもよい。繰り返し単位(III)の重合度としては、例えば、10～1000程度であり、30～150程度であることが好ましい。なお、繰り返し単位を含む基としては、繰り返し単位を80%以上含むことが好ましく、繰り返し単位を90%以上含むことがより好ましく、繰り返し単位が略100%であることがさらに好ましい。

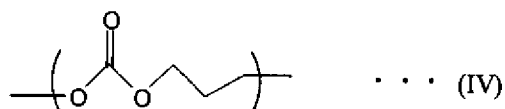
[0079] 繰り返し単位(III)中、 $R_{600} \sim R_{800}$ は、それぞれ独立して、水素原子又はC1～10の炭化水素基を表す。C1～10の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、n-プロ

ピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等を挙げることができる。R₉₀₀は、アリール基又はヘテロアリール基を表し、具体的には、置換又は無置換のフェニル基、置換又は無置換のナフチル基、置換又は無置換のアントラセニル基等のアリール基、2-ピリジル基、4-ピリジル基等のヘテロアリール基を挙げることができ、これらの中でも、反応性の点から、アリール基が好ましく、特に、フェニル基、p-(1-エトキシエトキシ)フェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基が好ましい。

[0080] R₆₀₀ ~ R₉₀₀は、適当な炭素原子上に置換基を有していてもよい。そのような置換基として、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基、n-プロピル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭化水素基；アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基；シアノ基；ニトロ基；メトキシ基、フェノキシ基等の炭化水素オキシ基；メチルチオ基等のアルキルチオ基；メチルスルフィニル基等のアルキルスルフィニル基；メチルスルホニル基等のアルキルスルホニル基；アミノ基、ジメチルアミノ基等の置換されていてもよいアミノ基；アニリノ基；等を挙げることができる。

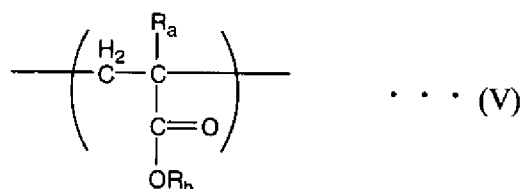
[0081] また、C₁、およびC₂で表されるポリマーとしては、上記Bで表されるポリマーと同様のポリマーを挙げることができるが、繰り返し単位(IV)

[0082] [化14]



[0083] を含む基や、繰り返し単位(V)

[0084] [化15]

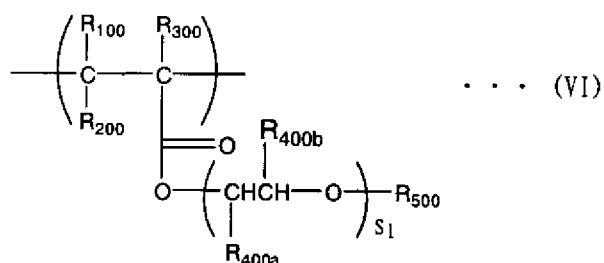


[0085] を含む基であることが好ましい。式(V)中、R_aは水素原子又はC1~C6アルキル基を表し、R_bは有機基を表す。式(V)におけるR_aは、水素原子又はC1~C6アルキル基

を表し、C1～C6アルキル基としては、メチル基が好ましい。R_bは、C1～C10アルキル基等の有機基を表す。具体的に、式(V)で表される繰り返し部分としては、上記(メタ)アクリル酸系ポリマーを挙げることができる。繰り返し単位(IV)及び繰り返し単位(V)の重合度としては、例えば、10～1000程度であり、30～150程度であることが好ましい。なお、繰り返し単位を含む基としては、繰り返し単位を80%以上含むことが好ましく、繰り返し単位を90%以上含むことがより好ましく、繰り返し単位が略100%であることがさらに好ましい。

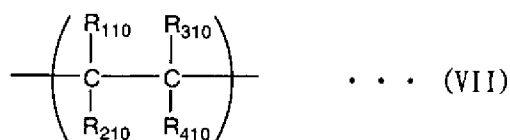
[0086] また、C₁、およびC₂で表されるポリマーとしては、繰り返し単位(VI)

[0087] [化16]



[0088] を含む基であることが好ましい。また、繰り返し単位(VI)及び繰り返し単位(VII)

[0089] [化17]



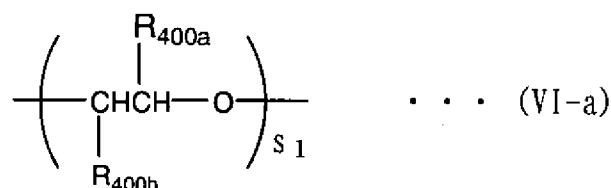
[0090] からなるランダム繰り返し構造又はブロック繰り返し構造を含む基であってもよい。ランダム繰り返し構造を含むことにより、接着(結着)強度、膜強度、導電性、耐溶剤性(耐電解液性)及び耐熱収縮性に優れたものとなる。繰り返し単位(VI)及び繰り返し単位(VII)は、それぞれ、一種単独の繰り返し単位であってもよいし、複数種の繰り返し単位であってもよい。繰り返し単位(VI)単独、又は繰り返し単位(VI)及び繰り返し単位(VII)からなるランダム繰り返し構造又はブロック繰り返し構造の重合度としては、例えば、10～1000程度であり、30～150程度であることが好ましい。なお、繰り返し単位を含む基としては、繰り返し単位を80%以上含むことが好ましく、繰り返し単位

を90%以上含むことがより好ましく、繰り返し単位が略100%であることがさらに好ましい。

- [0091] 繰り返し単位 (VI) 中、 $R_{100} \sim R_{300}$ は、それぞれ独立して、水素原子又はC1～10の炭化水素基を表し、 R_{100} と R_{300} は結合して環を形成してもよい。C1～10の炭化水素基としては、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、sec-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等を挙げることができる。 R_{400a} 及び R_{400b} は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表す。
- [0092] R_{500} は、炭化水素基、アシル基又はシリル基を表す。炭化水素基としては、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、sec-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基、フェニル基、置換フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基等を挙げることができる。シリル基としては、トリメチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基等を挙げることができる。
- [0093] また、 $R_{100} \sim R_{500}$ の炭化水素基は、適当な炭素原子上に置換基を有していてもよい。かかる置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基、n-プロピル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭化水素基；アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基；シアノ基；ニトロ基；メトキシ基、フェノキシ基等の炭化水素オキシ基；メチルチオ基等のアルキルチオ基；メチルスルフィニル基等のアルキルスルフィニル基；メチルスルホニル基等のアルキルスルホニル基；アミノ基、ジメチルアミノ基等の置換されていてもよいアミノ基；アニリノ基；等を挙げることができる。
- [0094] s_1 は、1～100のいずれかの整数を表し、2～50のいずれかの整数であることが好ましい。 s_1 が2以上のとき、式： $-\text{CH}(R_{400a})-\text{CH}(R_{400b})-\text{O}-$ で表される繰り返し単位同士は、同一であっても相異なってもよい。

この繰り返し構造 (VI-a)

- [0095] [化18]



[0096] は、アームを構成するポリマー中、20～90重量％含まれていることが好ましく、50～80重量％含まれていることがより好ましい。繰り返し構造(VI-a)を上記の範囲で含有することにより、接着(結着)強度、膜強度、導電性、耐溶剤性(耐電解液性)及び耐熱収縮性がより優れたものとなる。

[0097] 繰り返し単位(VII)中、 R_{110} 、 R_{310} は、それぞれ独立して、水素原子又はC1～10の炭化水素基を表し、 R_{110} と R_{310} は結合して環を形成してもよい。C1～10の炭化水素基としては、繰り返し単位(VI)におけるものと同様のものを挙げることができる。

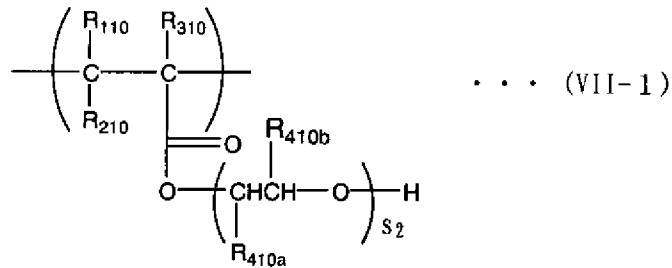
[0098] R_{210} は、水素原子、C1～10の炭化水素基、水酸基、炭化水素オキシ基、カルボキシル基、酸無水物基、アミノ基、エステル基、又は水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、酸無水物基及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する有機基を表す。C1～10の炭化水素基としては、繰り返し単位(VI)におけるものと同様のものを挙げることができ、炭化水素オキシ基としては、メキシ基、エトキシ基、フェノキシ基等を挙げることができ、酸無水物基としては、無水マレイン酸基、無水フタル酸基等を挙げることができる。 R_{410} は、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、酸無水物基及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する有機基を表す。

[0099] $\text{R}_{110} \sim \text{R}_{410}$ は、適当な炭素原子上に置換基を有していてもよい。かかる置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基、n-プロピル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭化水素基；アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基；シアノ基；ニトロ基；メキシ基、フェノキシ基等の炭化水素オキシ基；メチルチオ基等のアルキルチオ基；メチルスルフィニル基等のアルキルスルフィニル基；メチルスルホニル基等のアルキルスルホニル基；アミノ基、ジメチルアミノ基等の置換されていてもよいアミノ基；アニリノ基；等を挙げることができる。

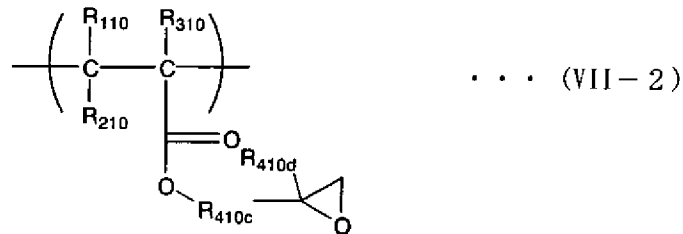
[0100] 具体的に、繰り返し単位(VII)としては、繰り返し単位(VII-1)～(VII-3)を好適に

例示することができ、特に、繰り返し単位(VII-1)が好ましい。

[0101] [化19]



[0102] [化20]



[0103] [化21]



[0104] 繰り返し単位(VII-1)中、 R_{410a} 及び R_{410b} は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表す。 s_2 は、1~100のいずれかの整数を表し、2~50のいずれかの整数であることが好ましい。 s_2 が2以上のとき、式: $-CH(R_{410a})-CH(R_{410b})-O-$ で表される繰り返し単位同士は、同一であっても相異なってもよい。

[0105] 繰り返し単位(VII-2)中、 R_{410c} は、C1~6のアルキレン基、C6~10の2価芳香族炭化水素基、C3~10の2価脂環式炭化水素基、又はこれらを複合した2価有機基を表す。 R_{410d} は、水素原子又はC1~4のアルキル基を表し、具体的には、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、sec-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基等を挙げることができる。 R_{410e} は、適当な炭素原子上に置換基を

有していてもよく、そのような置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭化水素基；アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基；シアノ基；ニトロ基；メキシ基、フェノキシ基等の炭化水素オキシ基；メチルチオ基等のアルキルチオ基；メチルスルフィニル基等のアルキルスルフィニル基；メチルスルホニル基等のアルキルスルホニル基；アミノ基、ジメチルアミノ基等の置換されていてもよいアミノ基；アニリノ基；等を挙げることができる。

[0106] 繰返し単位(VII-3)中、 R_{410e} は、水素原子又は $-R_{510}-COOH$ で表される基を表す。 R_{510} としては、C1~6のアルキレン基、C6~10の2価芳香族炭化水素基、C3~10の2価脂環式炭化水素基、又はこれらを複合した2価有機基を表す。

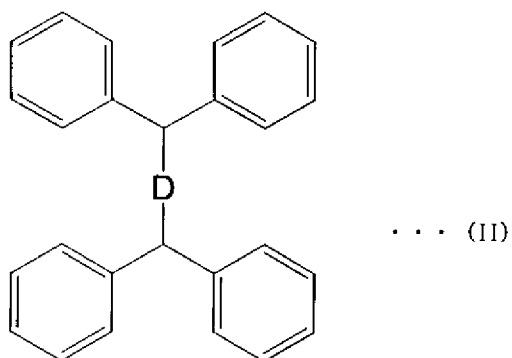
[0107] アームを構成するポリマー中に、繰返し単位(III)、繰返し単位(VI)、及び繰返し単位(VII)を含む場合、アームを構成するポリマー鎖中、繰返し単位(III)が10~50重量%、繰返し単位(VI)が40~85重量%、繰返し単位(VII)が5~15重量%含まれていることが好ましく、繰返し単位(III)が20~40重量%、繰返し単位(VI)が55~75重量%、繰返し単位(VII)が5~15重量%含まれていることがより好ましい。

[0108] 本発明のスターポリマーのアームを構成するポリマー鎖の数平均分子量は、特に限定されないが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、ポリスチレン標準で、例えば、5,000~1,000,000であり、また、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)(分子量分布)は、1.01~1.20であることが好ましく、1.01~1.10であることがより好ましい。

[0109] (コアの骨格)

本発明のスターポリマーにおけるコアの骨格としては、式(I-1)~式(I-5)などで表される構造を有するスターポリマーを形成可能であれば特に制限されるものではなく、鎖状又は環式脂肪族基、芳香族基、複素環基等が挙げられ、これらの中でも、芳香族環を骨格に有することが好ましい。ここで、芳香環としては、無置換または置換単環式芳香族炭化水素基、又は無置換または置換縮合芳香族炭化水素基であることがさらに好ましく、特に、

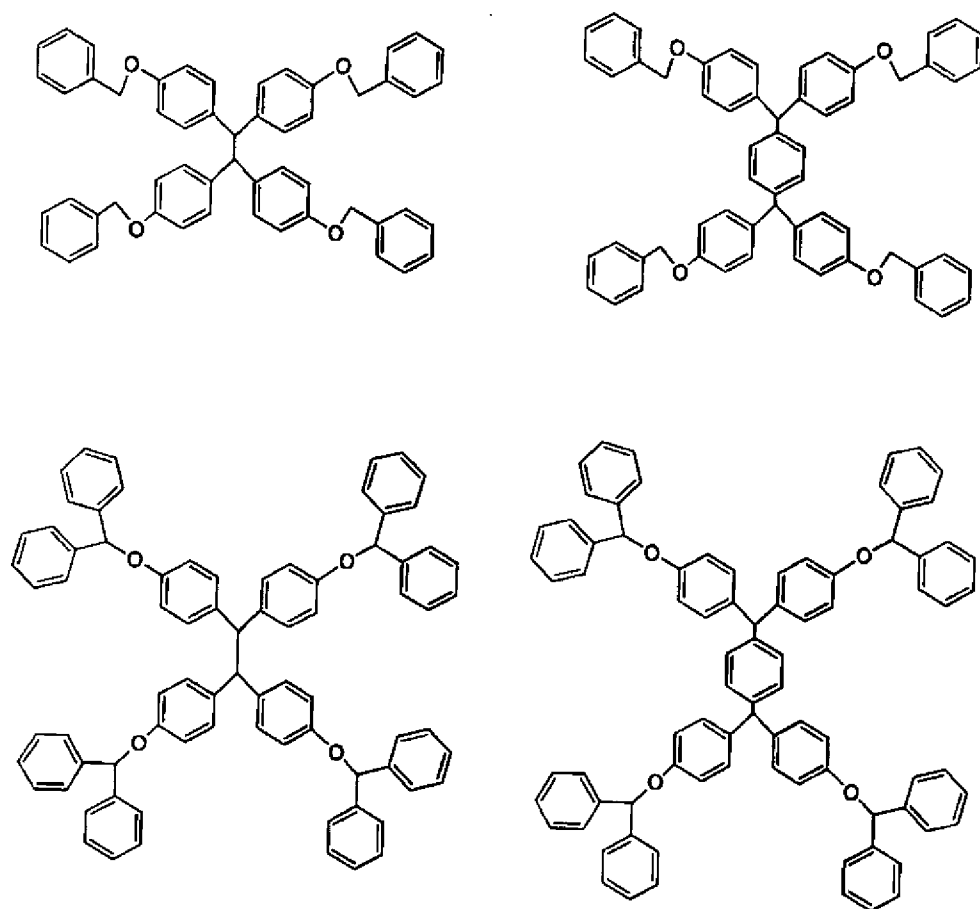
[0110] [化22]



(式(II)中、Dは $(\text{CH}_2)_q$ 又はp-フェニレン基を表し、qは0～3の整数を表す。)で表される構造を有することが好ましい。

[0111] その他にも、コアの骨格の構造としては、例えば、J.Am.chem.Soc.,Vol.118,No.37,8647,1996に記載のものや、以下のものを挙げることができる。

[0112] [化23]

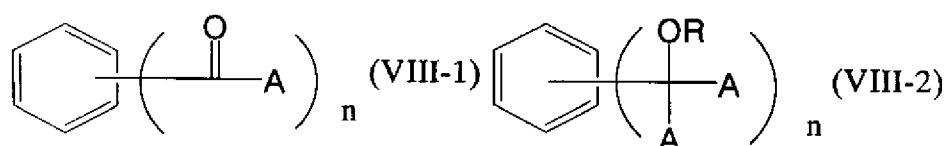


なお、コアの骨格となる化合物は、式(I-1)～式(I-5)などで表される化合物と結合するための反応部位を有しているが、ここでは省略した。

[0113] (スターポリマーの例)

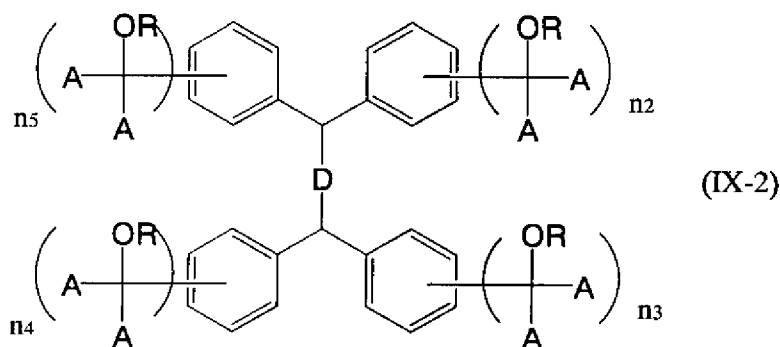
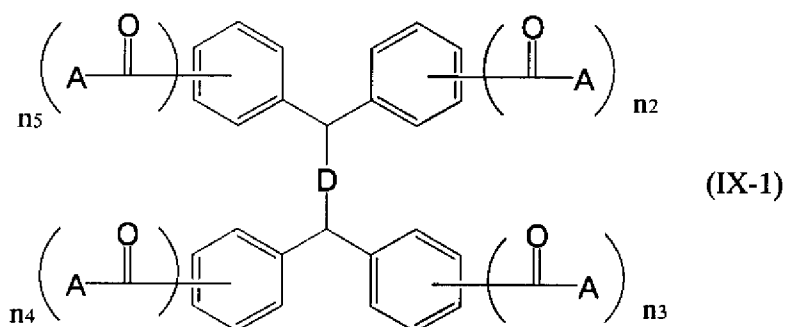
本発明のスターポリマーとしては、上記のアームおよびコアからなるスターポリマーであれば特に制限はないが、たとえば、式(VIII-1)、(VIII-2)

[0114] [化24]



[0115] 又は式(IX-1)、(IX-2)

[0116] [化25]



[0117] で表されるスターポリマーを例示することができる。式(VIII-1)、(VIII-2)中、Aは例えば式(I-1)～(I-5)で表される構造を挙げることができ、nは1～6の整数を表し、2～4の整数であることが好ましい。式(IX-1)、(IX-2)中、Aは例えば式(I-1)、(I

ー2)で表される構造を挙げることができ、Dは $(\text{CH}_2)_{2q}$ 又はp-フェニレン基を表し、Dが0であることが特に好ましい。また、qは0～3の整数を表し、 $n^2 \sim n^5$ はそれぞれ1～5の整数を表し、1～2であることが好ましい。また、上記式中Rは水素又はC1～C4のアルキル基を示す。

[0118] (スターポリマーに配合しうる成分)

本発明のスターポリマーは、分子構造及び分子量分布が制御された狭分散のスターポリマーであり、例えば、電池、キャパシター、センサー、コンデンサー、EC素子、光電変換素子等の電気化学用材料；包接材料；電化製品、産業機器等の機能性材料等として好適に用いることができる。

[0119] 本発明のスターポリマーを用いた機能性材料は、金属塩を含有することが好ましい。スターポリマーと共に金属塩を含有させることにより、導電率の向上を図ることができると共に、接着強度をさらに向上させることができる。金属塩としては、特に制限されないが、電解質塩であることが好ましい。電解質塩としては、アルカリ金属塩、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_6$ 等の4級アンモニウム塩、 $(\text{CH}_3)_4\text{PBF}_6$ 等の4級ホスホニウム塩、 AgClO_4 等の遷移金属塩、あるいは塩酸、過塩素酸、ホウフッ化水素酸等のプロトン酸が挙げられ、アルカリ金属塩、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩又は遷移金属塩が好ましく、アルカリ金属塩がより好ましい。金属塩は、複数種を併用してもよい。

[0120] アルカリ金属塩の具体例としては、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3)_2\text{SO}_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3)_3\text{SO}_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CH}_3)_3(\text{CF}_3)_2\text{SO}_2$ 、 $\text{LiCH}(\text{CF}_3)_2\text{SO}_2$ 、 $\text{LiCH}_2(\text{CF}_3)_2\text{SO}_2$ 、 $\text{LiC}_2\text{F}_5\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{SO}_2$ 、 $\text{LiB}(\text{CF}_3)_2\text{SO}_2$ 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiI 、 LiBF_4 、 LiSCN 、 LiAsF_6 、 NaCF_3SO_3 、 NaPF_6 、 NaClO_4 、 NaI 、 NaBF_4 、 NaAsF_6 、 KCF_3SO_3 、 KPF_6 、 KI 、 LiCF_3CO_3 、 NaClO_3 、 NaSCN 、 KBF_4 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2$ 等が挙げられ、リチウム塩が特に好ましい。

[0121] また、本発明のスターポリマーを用いた機能性材料は、架橋剤、フィラー、増感剤、貯蔵安定剤等を含有してもよい。架橋剤としては、例えば、分子内に2個以上のイソシアネート基を含むポリイソシアネート化合物や分子内に2個以上のエポキシ基を有するポリエポキシ化合物を挙げることができる。増感剤としては、尿素、ニトリル化合物(N, N-ジ置換-p-アミノベンズニトリル等)、燐化合物(トリ-n-ブチルホスフィン

等)等が挙げられ、貯蔵安定剤としては、第4級アンモニウムクロライド、ベンゾチアゾール、ハイドロキノン等を挙げることができる。

[0122] 本発明のスターポリマーを用いた接着剤は、オレフィン樹脂等のプラスチック、金属、無機化合物、セラミックス、これらのコーティング基板に対して、高い接着力を有しており、また、高い導電性を有すると共に高い膜強度も有している。また、本発明の接着剤は、耐溶剤性に優れているので、溶剤中での使用も可能である。これらの性質から、本発明の接着剤は、固体電池であるか液体電池であるかを問わず、電池用として好ましく用いることができる。

[0123] また、本発明のスターポリマーを用いた電極作製用結着剤は、集電体の表面に電極活性物質を保持するために用いることができ、電極活性物質同士の結着、及び集電体との結着に優れている。また、高い導電性を有すると共に高い膜強度をしている。さらに、本発明の結着剤は、耐電解液性にも優れており、固体電池であるか液体電池であるかを問わず、好ましく用いることができる。また、熱に対しても収縮しないので、電池使用時の温度上昇にも十分に耐えることができる。

[0124] 本発明のスターポリマーを用いた固体電解質用組成物は、正極、負極及び固体電解質用組成物層を有する固体電解質電池の固体電解質層として好適に用いることができる。すなわち正極と負極との間に、固体電解質シートを挟むことで、高分子固体電解質電池を得ることができる。また、本発明の固体電解質は、自立膜が形成できる程度の優れた機械強度を有し、広い温度範囲にわたり優れたイオン伝導度を有する。また、耐溶剤性にも優れており、電解液を含浸させて使用することもできる。

[0125] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明の技術的範囲はこれらの例示に限定されるものではない。

実施例 1

[0126] <4armPStスターポリマーの合成>

[アームの合成]

窒素置換した2000mL四つ口フラスコに、脱水テトラヒドロフラン(以下、THFと略す。)109.0g、脱水トルエン 1044.3gを加えて、攪拌下、反応系を -40°C に保持した。反応系に、*n*-ブチルリチウム/ヘキサン1.6mol/L溶液(以下、NBLと略す

。)10. 2g(24mmol)を加え、その5分後に、反応系に、スチレン 207. 7g(2. 0mol)を加えて重合を行った。滴下が終了して20分後にサンプリングを行い、ガスクロマトグラフィー(以下、GCと略す。)により重合完結を確認した。この溶液中に、Wがm-tert-ブチルジメチルシリルオキシメチル基(m-OTBDMS)である式(i-1)で表されるジフェニルエチレン誘導体化合物11. 3g(24mmol)を添加し、30分間熟成した。このポリマー溶液をゲルろ過クロマトグラフィー(以下、GPCと略す。)により分析したところ、分子量 $M_n=9,400$ 、分散度 $M_w/M_n=1.04$ の単峰性ポリマーであった。

[0127] [スター化反応]

この反応系内に、脱水THF 100mLに溶解させた1, 1, 2, 2-テトラキス-(4-エトキシカルボニルフェニル)エタン 3. 2g(5. 1mmol)を添加し、30分反応を継続した後、メタノールを用いて反応を停止させた。この重合溶液を大量のメタノール中に投じてポリマーを析出させ、ろ過・洗浄後、真空下50°Cで5時間乾燥させることにより、白色粉末状のポリマー222gを得た。分液操作により、過剰量のアームポリマーを除去することにより、白色粉末状スターポリマーを得た(以下、4PS-8OTBDMSと略す。)。このポリマーをGPCにより分析したところ、分子量 $M_n=30,600$ 、分散度 $M_w/M_n=1.04$ の単峰性ポリマーであった。また、多角度光散乱検出器(以下、GPC-MALLSと略す。)で測定したところ、分子量 $M_w=38,100$ であった。

[0128] <重合開始基への変換(OTBDMS基(t-ブチルジメチルシリルオキシメチル基)のOBiB基(ブロモイソブチロイルオキシメチル基)への変換)>

窒素置換した2000mLフラスコに、4PS-8OTBDMS222g(5. 8mmol)、THF 1000mL、フッ化テトラ-n-ブチルアンモニウム(TBAF)(1. 0M in THF)485mLを加えて、室温下で一晩攪拌した。溶媒を半分まで濃縮し、この溶液を大量のメタノール中に投じてポリマーを析出させ、ろ過・洗浄後、真空下50°Cで5時間乾燥させることにより、白色粉末状ポリマー 210gを得た(以下、(4PS-8OHと略す。))。

[0129] 窒素置換した2000mLフラスコに、4PS-8OH210g(6. 0mmol)、脱水THF 1000mL、トリエチルアミン(TEA) 10. 0g(99mmol)を加えて、攪拌下、反応系を0°Cに保持した。反応系に、ブロモイソブチロイルブロミド 17. 2g(75mmol)を徐々に加え、滴下が終了後、室温に戻して一晩攪拌を行った。ろ過により、TEA臭酸塩を除

去後、溶媒を半分まで濃縮し、この溶液を大量のメタノール中に投じてポリマーを析出させ、ろ過・洗浄した。得られたポリマーをTHF/MeOHで分別精製を行った後、大量のMeOHで再沈後、真空下50°Cで5時間乾燥させることにより、白色粉末状のポリマー120gを得た(以下、4PS-8OBiBと略す。)。このポリマー溶液をGPCにより分析したところ、分子量 $M_n=30,600$ 、分散度 $M_w/M_n=1.04$ の単峰性ポリマーであった。また、GPC-MALLSで測定したところ、分子量 $M_w=39,400$ であった。

[0130] <リビングラジカル重合>

100mLフラスコに、4PS-8OBiB 2.0g (0.05mol)、メキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(日本油脂社製、ブレンマーPME-1000) 7.9g (7mol)、トルエン 30gを仕込み、脱気した。ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム 0.08g (0.08mmol)を加えて、均一に溶解した後、ジ-n-ブチルアミン 0.04g (0.3mmol)を加え、80°Cに加温することにより重合反応を開始させた。重合反応を開始して7時間後に、反応溶液を0°Cに冷却することにより、重合反応を停止させた。反応液をカラムにかけ、金属錯体と未反応モノマーを除去した。溶媒を減圧濃縮し得られた粘稠な残渣を、60°Cで5時間減圧乾燥した。得られたポリマーをGPC-MALLSで測定したところ、分子量 $M_w=144,000$ 、分散度 $M_w/M_n=1.09$ であった。

産業上の利用可能性

[0131] 本発明によれば、分子構造が制御された狭分散のスターポリマーを提供することができ、本発明のスターポリマーは、例えば、電池、キャパシター、センサー、コンデンサー、EC素子、光電変換素子等の電気化学用材料;包接材料;電化製品、産業機器等の機能性材料等として好適に用いることができる。また、その特異的な三次元的構造や分子量分布が非常に狭いことなどから、ユニークな物理化学的性質が期待でき、コーティング、ドラッグデリバリーシステム、超分子化学、ナノテクノロジーなどの様々な分野へ応用できる。電気・光機能分野としては、本発明のスターポリマーは、アームに親水部と疎水部を所望の長さだけ存在させることができるので、得られる相分離体は、ドメインの大きさが制御でき、リソグラフ材料、パターン形成材、レジスト材への応用が期待できる。また、本発明のスターポリマー自身がナノ粒子であるので、そ

の他の蛍光体、半導体、金属などの機能性ナノ粒子とのナノコンポジットや、その薄膜を作製することができる。さらに、メモリー材料、センサー、各種表示素子用薄膜材料、各種表面処理剤等にも応用できる。バイオ分野としては、アームの親水性と疎水性の両親媒性を利用した徐放性担体、薬物のカプセル化、ナノキャリアー、MRIなどの造影剤などに応用できる。インク・塗料・コーティング分野としては、塗料やインク用樹脂や添加剤に、また、シャープメルト性を利用した電子写真用バインダーや転写材料に、更には親水性・疎水性を利用した帯電防止剤、汚れ防止剤、表面・界面改質剤などに応用できる。その他、一般的な分野としては、有機無機ハイブリッド材料や、スターポリマーを鋳型とした細孔制御した多孔質材料(吸着剤、触媒担体、ガス透過膜やフィルタ)、親水疎水を利用した配列制御された超薄膜、化粧品等にも応用できる。特に、アームに、繰り返し単位(VI)及び繰り返し単位(VII)からなるランダム繰り返し構造を含む本発明のスターポリマーは、接着組成物(接着剤)、電極作製用結着組成物(電極作製用結着剤)、固体電解質用組成物として有用である。

[0132] 本発明のスターポリマーを用いた接着剤は、オレフィン樹脂等のプラスチック、金属、無機化合物、セラミックス、これらのコーティング基板に対して、高い接着力を有しており、また、高い導電性を有すると共に高い膜強度も有している。また、本発明の接着剤は、耐溶剤性に優れているので、溶剤中での使用も可能である。これらの性質から、本発明の接着剤は、固体電池であるか液体電池であるかを問わず、電池用として好ましく用いることができる。

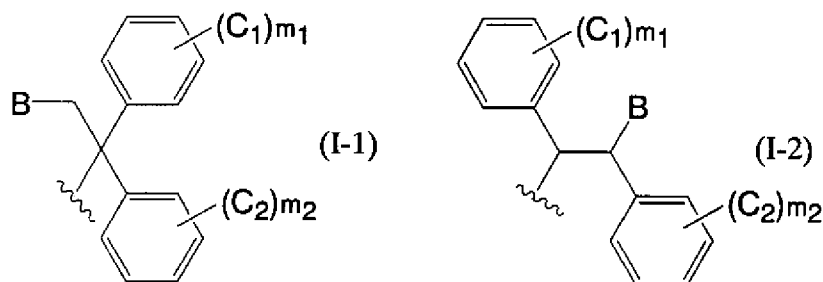
[0133] また、本発明のスターポリマーを用いた電極作製用結着剤は、集電体の表面に電極活性物質を保持するために用いることができ、電極活性物質同士の結着、及び集電体との結着に優れている。また、高い導電性を有すると共に高い膜強度をしている。さらに、本発明の結着剤は、耐電解液性にも優れており、固体電池であるか液体電池であるかを問わず、好ましく用いることができる。また、熱に対しても収縮しないので、電池使用時の温度上昇にも十分に耐えることができる。

[0134] 本発明のスターポリマーを用いた固体電解質用組成物は、正極、負極及び固体電解質用組成物層を有する固体電解質電池の固体電解質層として好適に用いることができる。すなわち正極と負極との間に、固体電解質シートを挟むことで、高分子固

体電解質電池を得ることができる。また、本発明の固体電解質は、自立膜が形成できる程度の優れた機械強度を有し、広い温度範囲にわたり優れたイオン伝導度を有する。また、耐溶剤性にも優れており、電解液を含浸させて使用することもできる。

請求の範囲

- [1] コア及びアームよりなるスターポリマーの製造方法において、
 (A)コアにアニオン末端を有するポリマーのアニオン末端を結合させてアーム(I)を形成する工程、及び
 (B)コアからアーム(II)をリビングラジカル重合で伸張する工程、
 を有するスターポリマーの製造方法。
- [2] (A)コアにアニオン末端を有するポリマーのアニオン末端を結合させてアーム(I)を形成する工程の後、(B)コアからアーム(II)をリビングラジカル重合で伸張する工程を行うことを特徴とする請求項1に記載のスターポリマーの製造方法。
- [3] アニオン末端を有するポリマーのアニオン末端が、多官能性末端であることを特徴とする請求項1又は2に記載のスターポリマーの製造方法。
- [4] 多官能性末端にある官能基が、リビングラジカル重合開始剤となりうる官能基または該官能基に変換可能な官能基であることを特徴とする請求項3に記載のスターポリマーの製造方法。
- [5] 式(I-1)または(I-2)
- [化1]

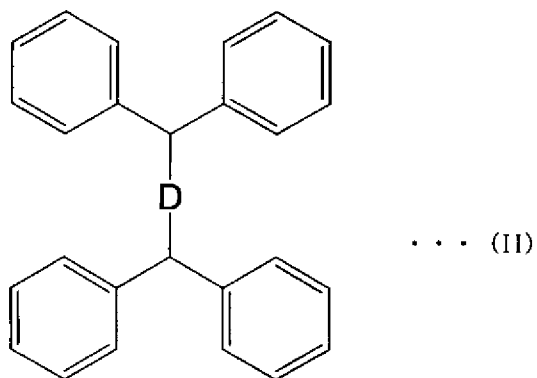


- (式(I-1)または(I-2)中、B、 C_1 、および C_2 は、それぞれ独立してポリマーからなる基を表し、 m_1 及び m_2 は、それぞれ独立して1又は2の整数を表し、 m_1 、 m_2 が、2の時、 C_1 同士、及び C_2 同士は同一または相異なる基を表す。又、波線部分はコアの骨格と結合していること示す。)で表される構造を含むことを特徴とするスターポリマー。
- [6] コアの骨格が、芳香族環を有することを特徴とする請求項5に記載のスターポリマー。
- [7] 芳香族環が、無置換または置換単環式芳香族炭化水素基、又は無置換または置換

縮合芳香族炭化水素基であることを特徴とする請求項6に記載のスターポリマー。

[8] コアの骨格が、

[化2]



(式(II)中、Dは $(CH_2)_q$ 又はp-フェニレン基を表し、qは0～3の整数を表す。)で表される構造を有することを特徴とする請求項5に記載のスターポリマー。

[9] 重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が、1.01～1.20であることを特徴とする請求項5～8のいずれかに記載のスターポリマー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/063828

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F293/00(2006.01)i, C08G85/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F293/00, C08G85/00

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2007

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2007/029794 A1 (Nippon Soda Co., Ltd.), 15 March, 2007 (15.03.07), Claims; Par. Nos. [0134] to [0171], [0182] to [0187] (Family: none)	1-9
E, X	JP 2007-220376 A (Nippon Soda Co., Ltd.), 30 August, 2007 (30.08.07), Claims; Par. Nos. [0171] to [0174] (Family: none)	5-9
X	WO 2006/016665 A1 (Nippon Soda Co., Ltd.), 16 February, 2006 (16.02.06), Claims; Par. Nos. [0347] to [0350], [0353] to [0354], [0356], [0404] to [0406], [0433] to [0435] & EP 1780224 A1	5-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
09 October, 2007 (09.10.07)

Date of mailing of the international search report
23 October, 2007 (23.10.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/063828

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2000/012636 A1 (PPG INDUSTRIES OHIO, INC.), 09 March, 2000 (09.03.00), Claims; description, page 5, line 32 to page 13, line 25 & AU 9957925 A & BR 9913376 A & EP 1112327 A1 & AU 737821 B & US 2001/056156 A1 & KR 2001074859 A & US 6365666 B1 & MX 2001001924 A1 & JP 2002-523608 A & US 6479109 B2 & KR 420815 B & MX 218344 B & CA 2341168 C & EP 1112327 B1 & ES 2237150 T3 & DE 69923193 T2 & JP 2006-070272 A	1-9
A	JP 2004-256563 A (Shiseido Co., Ltd.), 16 September, 2004 (16.09.04), Claims; Par. Nos. [0028] to [0045]; Figs. 1 to 3 (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C08F293/00(2006.01)i, C08G85/00(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C08F293/00, C08G85/00			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1 9 2 2－1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1－2 0 0 7 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6－2 0 0 7 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4－2 0 0 7 年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示		関連する 請求の範囲の番号
P, X	W0 2007/029794 A1 (日本曹達株式会社)2007. 03. 15, 特許請求の範囲, 段落[0134]－[0171], [0182]－[0187] (ファミリーなし)		1-9
E, X	JP 2007-220376 A (日本曹達株式会社)2007. 08. 30, 特許請求の範囲, 段落[0171]－[0174] (ファミリーなし)		5-9
☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 0 9 . 1 0 . 2 0 0 7		国際調査報告の発送日 2 3 . 1 0 . 2 0 0 7	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0－8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号		特許庁審査官（権限のある職員） 佐々木 秀次 電話番号 0 3－3 5 8 1－1 1 0 1 内線 3 4 5 7	4 J 8 9 3 0

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 2006/016665 A1 (日本曹達株式会社) 2006. 02. 16, 特許請求の範囲, 段落[0347]－[0350], [0353]－[0354], [0356], [0404]－[0406], [0433]－[0435] & EP 1780224 A1	5-9
A	WO 2000/012636 A1 (PPG INDUSTRIES OHIO, INC.) 2000. 03. 09, 特許 請求の範囲, 明細書 5 頁 32 行－13 頁 25 行 & AU 9957925 A & BR 9913376 A & EP 1112327 A1 & AU 737821 B & US 2001/056156 A1 & KR 2001074859 A & US 6365666 B1 & MX 2001001924 A1 & JP 2002-523608 A & US 6479109 B2 & KR 420815 B & MX 218344 B & CA 2341168 C & EP 1112327 B1 & ES 2237150 T3 & DE 69923193 T2 & JP 2006-070272 A	1-9
A	JP 2004-256563 A (株式会社資生堂) 2004. 09. 16, 特許請求の範囲, 段 落[0028]－[0045], [図1]－[図3] (ファミリーなし)	1-9