

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6132831号  
(P6132831)

(45) 発行日 平成29年5月24日(2017.5.24)

(24) 登録日 平成29年4月28日(2017.4.28)

(51) Int.Cl. F 1  
**CO8F 220/20 (2006.01)** CO8F 220/20  
**CO8F 4/54 (2006.01)** CO8F 4/54

請求項の数 2 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2014-506166 (P2014-506166)	(73) 特許権者	000001085 株式会社クラレ
(86) (22) 出願日	平成25年3月13日 (2013.3.13)		岡山県倉敷市酒津1621番地
(86) 国際出願番号	PCT/JP2013/056958	(74) 代理人	110001070 特許業務法人SSINPAT
(87) 国際公開番号	W02013/141105	(72) 発明者	田邊 裕史 茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会 社クラレ内
(87) 国際公開日	平成25年9月26日 (2013.9.26)	(72) 発明者	清水 星哉 茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会 社クラレ内
審査請求日	平成28年1月19日 (2016.1.19)	(72) 発明者	前川 一彦 茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会 社クラレ内
(31) 優先権主張番号	特願2012-64826 (P2012-64826)		
(32) 優先日	平成24年3月22日 (2012.3.22)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

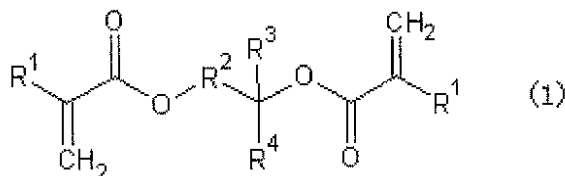
(54) 【発明の名称】 (メタ) アクリル酸エステル系共重合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)

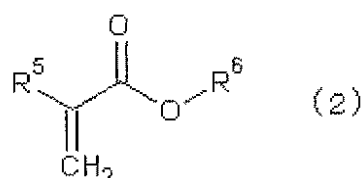
【化1】



(式中、 $R^1$ は水素原子またはメチル基を表し、 $R^2$ は炭素数1～5の直鎖アルキレン基を表し、 $R^3$ 及び $R^4$ はそれぞれ独立して炭素数1～6の炭化水素基を表す。)

で示されるジ(メタ)アクリレート(1)と、下記一般式(2)

【化2】



(式中、 $R^5$ は水素原子またはメチル基を表し、 $R^6$ は炭素数1～6のアルキル基を表し、 $R^6$ はアルコキシ基で置換されていてもよい)

で示されるアルキル(メタ)アクリレート(2)とからなる混合物を、有機リチウム化合物(L)、下記一般式(3)

【化3】



(式中、Arは芳香族環を表す)

で示される化学構造を分子中に含む三級有機アルミニウム化合物(A)並びにエーテルおよび三級ポリアミンからなる群から選ばれる少なくとも1種のルイス塩基(B)の存在下で、アニオン重合することを特徴とする(メタ)アクリル酸エステル系共重合体(X)の製造方法。

10

【請求項2】

前記混合物中のジ(メタ)アクリレート(1)とアルキル(メタ)アクリレート(2)とのモル比が、5:95~90:10の範囲であることを特徴とする請求項1に記載の(メタ)アクリル酸エステル系共重合体(X)の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、(メタ)アクリル酸エステル系共重合体の製造方法に関する。本発明の製造方法によって得られる(メタ)アクリル酸エステル系共重合体は、例えば光硬化性樹脂組成物の構成成分として有用である。

20

【背景技術】

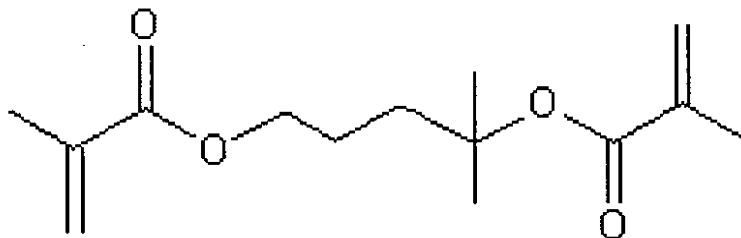
【0002】

紫外線や電子線等を照射することで硬化する光硬化性樹脂組成物が知られている。光硬化性樹脂組成物は、電気、電子、光学等の分野において、接着剤、粘着剤、塗料、コーティング材等の用途展開がなされている。光硬化性樹脂組成物を構成する成分としては、1つ以上の重合性官能基を有するモノマー、オリゴマー、ポリマーが挙げられる。

例えば、

【0003】

【化1】



30

【0004】

で示される非対称ジメタクリレートを、トルエン中で、t-ブチルリチウムおよびメチルアルミニウムビス(2,6-ジ-t-ブチルフェノキシド)の存在下でアニオン重合することで、重合性官能基として複数のメタクリロイル基を側鎖に有する重合体を得られることが知られている(非特許文献1参照)。

40

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】ポリマー インターナショナル(Polymer International), 第49巻, 11-47頁(2000年).

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

50

しかしながら、非特許文献 1 の製造方法は、アニオン重合中における側鎖のメタクリロイル基の重合を抑制するため、-60 という低温でアニオン重合する必要があり、工業的には改良の余地がある。しかして本発明の目的は、側鎖に 1 つ以上の重合性官能基を有し、紫外線や電子線等を照射することで硬化させることが可能な(メタ)アクリル酸エステル系共重合体を、工業的に有利に製造する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

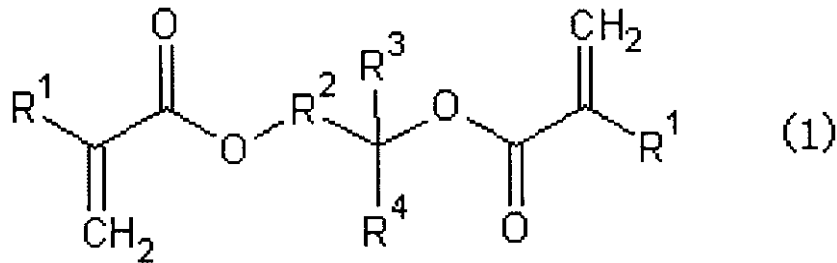
【0007】

本発明によれば、上記の目的は、

[1] 下記一般式(1)

【0008】

【化2】



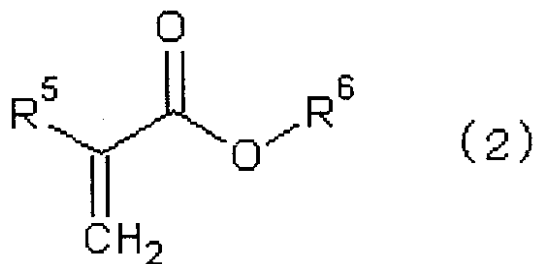
【0009】

(式中、R<sup>1</sup> は水素原子またはメチル基を表し、R<sup>2</sup> は炭素数 1 ~ 5 の直鎖アルキレン基を表し、R<sup>3</sup> 及び R<sup>4</sup> はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基を表す。)

で示されるジ(メタ)アクリレート(1)と(以下、「ジ(メタ)アクリレート(1)」と称する)、下記一般式(2)

【0010】

【化3】



【0011】

(式中、R<sup>5</sup> は水素原子またはメチル基を表し、R<sup>6</sup> は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す)

で示されるアルキル(メタ)アクリレート(2)(以下、「アルキル(メタ)アクリレート(2)」と称する)とからなる混合物を、有機リチウム化合物(L)、下記一般式(3)

【0012】

【化4】



【0013】

(式中、Ar は芳香族環を表す)

で示される化学構造を分子中に含む三級有機アルミニウム化合物(A)(以下、アルミニウム化合物(A)と称する)並びにエーテルおよび三級ポリアミンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種のルイス塩基(B)の存在下で、アニオン重合することを特徴とする(

10

20

30

40

50

メタ) アクリル酸エステル系共重合体 ( X ) ( 以下、共重合体 ( X ) と称する ) の製造方法 ; 並びに

[ 2 ] 前記混合物中のジ ( メタ ) アクリレート ( 1 ) とアルキル ( メタ ) アクリレート ( 2 ) とのモル比が、 5 : 95 ~ 90 : 10 の範囲である、上記 [ 1 ] の共重合体 ( X ) の製造方法

を提供することにより達成される。

【発明の効果】

【 0 0 1 4 】

本発明の製造方法によれば、光硬化性樹脂組成物の構成成分として有用な共重合体 ( X ) を、工業的に有利に製造できる。

10

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 5 】

以下、本発明について、詳細に説明する。

本発明の製造方法では、ジ ( メタ ) アクリレート ( 1 ) と、アルキル ( メタ ) アクリレート ( 2 ) とからなる混合物を、有機リチウム化合物 ( L )、アルミニウム化合物 ( A )、ルイス塩基 ( B ) の存在下でアニオン重合する。ジ ( メタ ) アクリレート ( 1 ) においては、 $R^2$  が結合している ( メタ ) アクリロイル基が選択的に重合され、 $R^3$  および  $R^4$  が結合している炭素原子に結合する ( メタ ) アクリロイル基の重合は抑制されて、得られる共重合体 ( X ) の側鎖に残留するので、かかる共重合体 ( X ) は紫外線や電子線等を照射することで硬化させることができる。

20

【 0 0 1 6 】

$R^2$  が表す炭素数 1 ~ 5 の直鎖アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基が挙げられ、メチレン基またはエチレン基が好ましい。

【 0 0 1 7 】

$R^3$  および  $R^4$  がそれぞれ独立して表す炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基としては、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、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、2-エチルブチル基、3-エチルブチル基、2, 2-ジメチルブチル基、2, 3-ジメチルブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基等のアルキル基 ; 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のシクロアルキル基 ; フェニル基等が挙げられる。中でも、得られる共重合体 ( X ) の光硬化速度を高める観点から、メチル基またはエチル基が好ましい。

30

【 0 0 1 8 】

$R^5$  は水素原子またはメチル基を表し、 $R^1$  と同じ原子又は官能基であることが望ましい。

【 0 0 1 9 】

$R^6$  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、*t*-ブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、2-エチルブチル基、3-エチルブチル基、2, 2-ジメチルブチル基、2, 3-ジメチルブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基等が挙げられる。中でも、メチル基またはエチル基が好ましい。

40

【 0 0 2 0 】

$R^3$  および  $R^4$  が表す炭素数 1 ~ 6 のアルキル基並びに  $R^6$  が表す炭素数 1 ~ 6 のアルキル基は、置換基を有していてもよい。該置換基としては、本発明の製造方法を阻害しないものであれば特に限定はなく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、*t*-ブトキシ基等のアルコキシ基 ; 塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子等が挙げられる。

【 0 0 2 1 】

50

本発明の製造方法において、アニオン重合に供する混合物中のジ(メタ)アクリレート(1)とアルキル(メタ)アクリレート(2)とのモル比は、重合速度の高さおよび得られる共重合体(X)の光硬化性の観点から、5:95~90:10の範囲であるのが好ましく、10:90~80:20の範囲であるのがより好ましく、20:80~70:30の範囲であるのがさらに好ましい。

#### 【0022】

本発明の製造方法で行うアニオン重合では、本発明の製造方法を阻害しない範囲で、ジ(メタ)アクリレート(1)およびアルキル(メタ)アクリレート(2)以外の他の単量体をさらに共存させてもよい。該他の単量体としては、アニオン重合可能な単量体であれば、特に制限はなく、またこれら他の単量体は、混合物中に混合して用いても、別途重合系内に添加して用いてもよい。上記他の単量体としては、スチレン、*o*-メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物；ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン等が挙げられる。かかる他の単量体の使用量に特に制限はないが、通常、混合物中のジ(メタ)アクリレート(1)とアルキル(メタ)アクリレート(2)の合計量の0.05質量倍~2質量倍の範囲であり、得られる共重合体(X)の光硬化性の観点からは、1質量倍以下の範囲が好ましい。

10

#### 【0023】

本発明の製造方法で用いる単量体(すなわち、ジ(メタ)アクリレート(1)およびアルキル(メタ)アクリレート(2)並びに任意成分である上記他の単量体)は、重合を円滑に進行させる観点から、不活性ガス雰囲気下等であらかじめ乾燥処理しておくことが好ましい。乾燥処理にあたっては、水素化カルシウム、モレキュラーシーブス、活性アルミナ等の脱水剤または乾燥剤が好ましく用いられる。

20

#### 【0024】

本発明の方法で用いる有機リチウム化合物(L)は、アニオン重合開始剤として作用する。有機リチウム化合物(L)としては、*t*-ブチルリチウム、1,1-ジメチルプロピルリチウム、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、エチル-リチオイソブチレート、ブチル-リチオイソブチレート、メチル-リチオイソブチレート、イソプロピルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、1-メチルブチルリチウム、2-エチルプロピルリチウム、1-メチルペンチルリチウム、シクロヘキシルリチウム、ジフェニルメチルリチウム、*o*-メチルベンジルリチウム、メチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*n*-ペンチルリチウム等が挙げられる。中でも、入手容易性およびアニオン重合開始能の観点から、イソプロピルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、1-メチルブチルリチウム、1-メチルペンチルリチウム、シクロヘキシルリチウム、ジフェニルメチルリチウム、*o*-メチルベンジルリチウム等の、二級炭素原子を陰イオン中心とする化学構造を有する炭素数3~40の有機リチウム化合物が好ましく、*sec*-ブチルリチウムが特に好ましい。なお、有機リチウム化合物(L)は1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

30

#### 【0025】

有機リチウム化合物(L)の使用量は、使用する混合物中の単量体(すなわち、ジ(メタ)アクリレート(1)及びアルキル(メタ)アクリレート(2)並びに任意成分である他の単量体)の合計に対して0.0001~0.2モル倍の範囲内となる割合で用いることが、共重合体(X)を円滑に製造できる点から好ましい。

40

#### 【0026】

本発明の製造方法で使用するアルミニウム化合物(A)は、使用する単量体(すなわち、ジ(メタ)アクリレート(1)及びアルキル(メタ)アクリレート(2)並びに任意成分である他の単量体)の種類等に応じて、好適なものを選択できるが、重合速度、重合開始効率、重合末端アニオンの安定性(リビング性)等の観点から、下記一般式(A-1)

#### 【0027】

【化5】



【0028】

(式中、 $R^7$  は一価の飽和炭化水素基、一価の芳香族炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基またはN、N-二置換アミノ基を表し、 $R^8$  および $R^9$  はそれぞれ独立してアリールオキシ基又は互いに結合してアリーレンジオキシ基を表す。)

で示される有機アルミニウム化合物(以下、アルミニウム化合物(A-1)と称する)または下記一般式(A-2)

【0029】

【化6】



【0030】

(式中、 $R^{10}$  はアリールオキシ基を表し、 $R^{11}$  および $R^{12}$  はそれぞれ独立して一価の飽和炭化水素基、一価の芳香族炭化水素基、アルコキシ基またはN、N-二置換アミノ基を表す。)

で示される有機アルミニウム化合物(以下、アルミニウム化合物(A-2)と称する)を使用することが好ましく、アルミニウム化合物(A-1)を使用することがより好ましい。

【0031】

$R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、および $R^{10}$  が表すアリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、2,6-ジメチルフェノキシ基、2,4-ジ-t-ブチルフェノキシ基、2,6-ジ-t-ブチルフェノキシ基、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシ基、2,6-ジ-t-ブチル-4-エチルフェノキシ基、2,6-ジフェニルフェノキシ基、1-ナフトキシ基、2-ナフトキシ基、9-フェナントリルオキシ基、1-ピレニルオキシ基、7-メトキシ-2-ナフトキシ基等が挙げられる。

【0032】

$R^8$  と $R^9$  が互いに結合して表すアリーレンジオキシ基としては、例えば2,2'-ビフェノール、2,2'-メチレンビスフェノール、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、(R)-(+) -1,1'-ビ-2-ナフトール、(S)-( - ) -1,1'-ビ-2-ナフトール等から2個のフェノール性水酸基中の水素原子を除いた基が挙げられる。

【0033】

なお、上記のアリールオキシ基およびアリーレンジオキシ基は、1個以上の置換基を有していてもよく、該置換基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、t-ブトキシ基等のアルコキシ基；塩素、臭素等のハロゲン原子等が挙げられる。

【0034】

$R^7$ 、 $R^{11}$  および $R^{12}$  が表す一価の飽和炭化水素基としては、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、sec-ブチル基、t-ブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基等のアルキル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基等が挙げられる。 $R^7$ 、 $R^{11}$  および $R^{12}$  が表す芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基等が挙げられる。 $R^7$ 、 $R^{11}$ 、および $R^{12}$  が表すアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、t-ブトキシ基等が挙げられる。 $R^7$ 、 $R^{11}$  および $R^{12}$  が表すN、N-二置換アミノ基としては、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジア

10

20

30

40

50

ルキルアミノ基；ビス(トリメチルシリル)アミノ基等が挙げられる。上記した $R^7$ 、 $R^{11}$ および $R^{12}$ を表す官能基は、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、*t*-ブトキシ基等のアルコキシ基；塩素、臭素等のハロゲン原子等の置換基をさらに有していてもよい。

【0035】

アルミニウム化合物(A-1)としては、例えばエチルビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム、エチルビス(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノキシ)アルミニウム、エチル[2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノキシ)]アルミニウム、イソブチルビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム、イソブチルビス(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノキシ)アルミニウム、イソブチル[2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノキシ)]アルミニウム、*n*-オクチルビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム、*n*-オクチルビス(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノキシ)アルミニウム、*n*-オクチル[2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノキシ)]アルミニウム、メトキシビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム、メトキシビス(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノキシ)アルミニウム、メトキシ[2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノキシ)]アルミニウム、エトキシビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム、エトキシビス(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノキシ)アルミニウム、エトキシ[2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノキシ)]アルミニウム、イソプロポキシビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム、イソプロポキシビス(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノキシ)アルミニウム、イソプロポキシ[2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノキシ)]アルミニウム、*t*-ブトキシビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム、*t*-ブトキシビス(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノキシ)アルミニウム、*t*-ブトキシ[2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノキシ)]アルミニウム、トリス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム、トリス(2,6-ジフェニルフェノキシ)アルミニウム等が挙げられる。中でも、重合開始効率、重合末端アニオンのリビング性、入手および取り扱いの容易さ等の観点から、イソブチルビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム、イソブチルビス(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノキシ)アルミニウム、イソブチル[2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノキシ)]アルミニウム等が好ましい。

【0036】

アルミニウム化合物(A-2)としては、例えばジエチル(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム、ジエチル(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノキシ)アルミニウム、ジイソブチル(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム、ジイソブチル(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノキシ)アルミニウム、ジ*n*-オクチル(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム、ジ*n*-オクチル(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノキシ)アルミニウム等が挙げられる。これらアルミニウム化合物(A)は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0037】

アルミニウム化合物(A)は公知の手法に従い製造することができる。例えば、アルミニウム化合物(A-1)であるイソブチルビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウムは、アルゴン雰囲気中に置換した内容積100mlのフラスコ内に、ナトリウムで乾燥後、アルゴン雰囲気下で蒸留した乾燥トルエン25mlと、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール11gを添加し、室温で攪拌しながら溶解し、得られた溶液にトリイソブチルアルミニウム6.8mlを添加し、80℃で約18時間攪拌することによって、0.6mol/lのトルエン溶液として調製できる。

【0038】

アルミニウム化合物(A)の使用量は、有機溶媒の種類、その他種々のアニオン重合条

10

20

30

40

50

件等に応じて適宜好適な量を選択できるが、アニオン重合の安定性およびジ(メタ)アクリレート(1)のR<sup>2</sup>が結合している(メタ)アクリロイル基を選択的に重合させる観点から有機リチウム化合物(L)1モルに対して通常、1.0~10.0モルの範囲で用いることが好ましく、1.2~6.0モルの範囲で用いることがより好ましく、2.0~3.5モルの範囲で用いることがさらに好ましく、2.2~3.0モルの範囲で用いることが特に好ましい。

【0039】

本発明の製造方法で用いるルイス塩基(B)は、エーテル及び三級ポリアミンからなる群から選択される。エーテルとしては、分子内にエーテル結合を有する化合物から適宜選択できるが、重合開始効率の高さ、重合末端アニオンのリビング性の観点から、2個以上のエーテル結合を分子内に有する環状エーテルまたは1個以上のエーテル結合を分子内に有する非環状エーテルが好ましい。2個以上のエーテル結合を分子内に有する環状エーテルとしては、例えば、12-クラウン-4、15-クラウン-5、18-クラウン-6等のクラウンエーテルが挙げられる。1個以上のエーテル結合を分子中に有する非環状エーテルとしては、例えば、ジメチルエーテル、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、アニソール等の非環状モノエーテル；1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジイソプロポキシエタン、1,2-ジブトキシエタン、1,2-ジフェノキシエタン、1,2-ジメトキシプロパン、1,2-ジエトキシプロパン、1,2-ジイソプロポキシプロパン、1,2-ジブトキシプロパン、1,2-ジフェノキシプロパン、1,3-ジメトキシプロパン、1,3-ジエトキシプロパン、1,3-ジイソプロポキシプロパン、1,3-ジブトキシプロパン、1,3-ジフェノキシプロパン、1,4-ジメトキシブタン、1,4-ジエトキシブタン、1,4-ジイソプロポキシブタン、1,4-ジブトキシブタン、1,4-ジフェノキシブタン等の非環状ジエーテル；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジブ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エチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジブチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、トリブチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリプロピレングリコールジエチルエーテル、トリブチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラプロピレングリコールジメチルエーテル、テトラブチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、テトラプロピレングリコールジエチルエーテル、テトラブチレングリコールジエチルエーテル等の非環状ポリエーテルが挙げられる。中でも、副反応の抑制、入手容易性等の観点から、1~2個のエーテル結合を分子内に有する非環状エーテルが好ましく、ジエチルエーテルまたは1,2-ジメトキシエタンがより好ましい。

【0040】

本明細書において、ルイス塩基(B)として用いることができる三級ポリアミンとは、三級アミン構造を分子中に2個以上有する化合物を意味する。該三級ポリアミンとしては、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラエチルエチレンジアミン、N,N,N',N'',N''-ペンタメチルジエチレントリアミン、1,1,4,7,10,10-ヘキサメチルトリエチレントトラアミン、トリス[2-(ジメチルアミノ)エチル]アミン等の鎖状ポリアミン；1,3,5-トリメチルヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン、1,4,7-トリメチル-1,4,7-トリアザシクロノナン、1,4,7,10,13,16-ヘキサメチル-1,4,7,10,13,16-ヘキサアザシクロオクタデカン等の非芳香族性複素環式化合物；2,2'-ビピリジル、2,2':6',2''-ターピリジン等の芳香族性複素環式化合物等が挙げられる。

【0041】

また、分子内に1個以上のエーテル結合と1個以上の三級アミン構造を有する化合物をルイス塩基(B)として使用してもよい。このような化合物としては、例えば、トリス[2-(2-メトキシエトキシ)エチル]アミン等が挙げられる。ルイス塩基(B)は、1種

10

20

30

40

50

を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

【0042】

ルイス塩基(B)の使用量は、重合開始効率、重合末端アニオンのリビング性等の観点から、有機リチウム化合物(L)1モルに対して0.3~5モルの範囲であることが好ましく、0.5~3モルの範囲であることがより好ましく、0.8~2.5モルの範囲であることがさらに好ましく、1.0~2.0モルの範囲であることが特に好ましい。ルイス塩基(B)の使用量が有機リチウム化合物(L)1モルに対して5モルを超えると、経済性において不利となる傾向となり、0.3モルを下回ると、アニオン重合の開始効率が低下する傾向となる。

【0043】

ルイス塩基(B)の使用量は、アルミニウム化合物(A)の使用量に対して、0.2~1.2モル倍の範囲であることが好ましく、0.3~1.0モル倍の範囲であることがより好ましい。

【0044】

本発明の製造方法は、アニオン重合の温度制御および系内を均一化してアニオン重合を円滑に進行させる観点から、有機溶媒の存在下に行うことが好ましい。有機溶媒としては、安全性、アニオン重合後の反応混合液の水洗における水との分離性、回収・再使用の容易性等の観点から、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の炭化水素；クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素；フタル酸ジメチル等のエステル等が好ましい。これらの有機溶媒は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。なお、有機溶媒は、アニオン重合を円滑に進行させる観点から、乾燥処理を施すとともに、不活性ガス存在下であらかじめ脱気しておくことが好ましい。

【0045】

有機溶媒の使用量は、用いる単量体(すなわち、ジ(メタ)アクリレート(1)及びアルキル(メタ)アクリレート(2)並びに任意成分である他の単量体)、使用する有機リチウム化合物(L)、アルミニウム化合物(A)、ルイス塩基(B)、有機溶媒等の種類に応じて適宜調整できるが、アニオン重合の円滑な進行、生成する共重合体(X)の分離取得、廃液処理等の観点から、使用する混合物100質量部に対して200~300質量部の範囲であるのが好ましい。

【0046】

有機リチウム化合物(L)、アルミニウム化合物(A)、ルイス塩基(B)およびジ(メタ)アクリレート(1)とアルキル(メタ)アクリレート(2)とからなる混合物をアニオン重合の反応系に添加する方法は特に制限されない。ただし、ルイス塩基(B)は、有機リチウム化合物(L)との接触前にアルミニウム化合物(A)と接触するように添加することが好ましい。また、アルミニウム化合物(A)は、ジ(メタ)アクリレート(1)及びアルキル(メタ)アクリレート(2)とからなる混合物より先にアニオン重合の反応系に添加しても、同時に添加してもよい。アルミニウム化合物(A)をジ(メタ)アクリレート(1)及びアルキル(メタ)アクリレート(2)とからなる混合物と同時にアニオン重合の反応系に添加する場合、アルミニウム化合物(A)を該混合物と別途混合したのちに添加してもよい。

【0047】

本発明の製造方法では、必要に応じ、アニオン重合の反応系に他の添加剤を存在させてもよい。該他の添加剤としては、例えば、塩化リチウム等の無機塩類；リチウムメトキシエトキシエトキシド、カリウムt-ブトキシド等の金属アルコキシド；テトラエチルアンモニウムクロリド、テトラエチルホスホニウムブロミド等が挙げられる。

【0048】

本発明の製造方法において、アニオン重合は-30~25で行うのが好ましい。-30よりも低いと重合速度が低下し、生産性が低下する傾向がある。一方、25よりも高いと、ジ(メタ)アクリレート(1)のR<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>が結合している炭素原子に結合する(メタ)アクリロイル基の重合の抑制が困難となり、得られる共重合体(X)の光硬化

10

20

30

40

50

性が低下する傾向となる。

【0049】

またアニオン重合は、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスの雰囲気下で行うことが好ましい。さらに、アニオン重合の反応系が均一になるように十分な攪拌条件下にて行うことが好ましい。

【0050】

本発明の製造方法は、公知のアニオン重合法に準じ、重合停止剤を反応混合物に添加してアニオン重合を停止できる。重合停止剤としては、例えばメタノール；酢酸または塩酸のメタノール溶液；等のプロトン性化合物を使用することができる。重合停止剤の使用量は、通常、有機リチウム化合物(L) 1モルに対して1～100モルの範囲が好ましい。

10

【0051】

アニオン重合後の反応混合液から共重合体(X)を分離取得する方法としては、公知の方法を採用できる。例えば、反応混合液を共重合体(X)の貧溶媒に注いで該共重合体(X)を沈殿させる方法、反応混合液から有機溶媒を留去して共重合体(X)を取得する方法等が挙げられる。

【0052】

なお、分離取得した共重合体(X)中に有機リチウム化合物(L)やアルミニウム化合物(A)に由来する金属成分が残存していると、共重合体(X)の物性の低下、透明性不良等を生じる場合がある。よって、有機リチウム化合物(L)およびアルミニウム化合物(A)に由来する金属成分をアニオン重合停止後に除去することが好ましい。該金属成分の除去方法としては、共重合体(X)を、酸性水溶液を用いた洗浄処理、イオン交換樹脂等の吸着剤を用いた吸着処理等に付することが有効である。ここで、酸性水溶液としては、例えば、塩酸、硫酸水溶液、硝酸水溶液、酢酸水溶液、プロピオン酸水溶液、クエン酸水溶液等を使用することができる。

20

【0053】

本発明の製造方法によれば、任意の分子量の共重合体(X)を製造できるが、通常、数平均分子量が1,000～1,000,000の範囲であることが、得られる共重合体(X)の取り扱い性、流動性、力学特性等の点から好ましい。また、本発明の製造方法によれば、通常、分子量分布の狭い共重合体(X)が得られ、分子量分布(Mw/Mn)が1.5以下の共重合体(X)を製造することができる。

30

【0054】

本発明の製造方法によって得られる共重合体(X)は、例えば、接着剤、粘着剤、塗料、コーティング材等に用いられる光硬化性樹脂組成物の構成成分として有用である。例えば、該光硬化性樹脂組成物を塗布した後、紫外線、電子線等を照射することで硬化物が得られる。

【実施例】

【0055】

以下、本発明を実施例等によって具体的に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されない。

以下の実施例等において、原料は常法により乾燥精製し、窒素にて脱気したものを使用し、移送および供給は窒素雰囲気下にて行った。

40

【0056】

[ジ(メタ)アクリレート(1)およびアルキル(メタ)アクリレート(2)の消費率および側鎖官能基反応率]

アニオン重合後のジ(メタ)アクリレート(1)およびアルキル(メタ)アクリレート(2)の消費率並びにジ(メタ)アクリレート(1)の側鎖官能基反応率は、反応液0.5mlを採取してメタノール0.5ml中に入れて混合後、該混合液から0.1mlを採取して、重クロロホルム0.5mlに溶解させて<sup>1</sup>H-NMR(ECX400(400MHz)JEO L製、測定温度=25、スキャン回数=16、緩和時間=4秒)を測定した結果から算出した。

50

ジ(メタ)アクリレート(1)の消費率 $C_{11}$ (mol%)は、下記式により算出した。

$$C_{11} = 100(1 - I_{11}/I_{10})$$

ここで、 $I_{10}$ 、 $I_{11}$ はそれぞれアニオン重合開始時およびアニオン重合停止時における、ジ(メタ)アクリレート(1)の $R^2$ における酸素原子に隣接する炭素原子に結合するプロトン由来のプロトンピークの積分値と、アニオン重合に用いたトルエンのベンゼン環由来のプロトンピークの積分値との比を示す。

アルキル(メタ)アクリレート(2)の消費率 $C_{21}$ (mol%)は、下記式により算出した。

$$C_{21} = 100[1 - \{I_{21} \times (100 - N \times I_{11}/I_{10})\} / \{I_{20} \times (100 - N)\}]$$

ここで、 $I_{10}$ 、 $I_{11}$ はそれぞれ上記した比を示し、 $I_{20}$ 、 $I_{21}$ はそれぞれアニオン重合開始時およびアニオン重合停止時における、互いに重なって観測されるジ(メタ)アクリレート(1)における $R^2$ が結合している(メタ)アクリロイル基のオレフィンに由来するプロトンピークとアルキル(メタ)アクリレート(2)のメタクリロイル基におけるオレフィンに由来するプロトンピークとの積分値の合計と、アニオン重合に用いたトルエンのベンゼン環由来のプロトンピークの積分値との比を示し、 $N$ は反応開始時におけるジ(メタ)アクリレート(1)とアルキル(メタ)アクリレート(2)の総量に対するジ(メタ)アクリレート(1)のモル分率(mol%)を示す。

全体の消費率 $C$ (mol%)を、上記した方法で求めた消費率 $C_{11}$ 、 $C_{21}$ および上記 $N$ を用いて、下記式により算出した。

$$C = \{C_{11} \times N + C_{21} \times (100 - N)\} / 100$$

なお、比較例においては、ジ(メタ)アクリレート(1)の消費率 $C_{11}$ (mol%)を消費率 $C$ (mol%)とした。

下記式により、ジ(メタ)アクリレート(1)の側鎖官能基反応率 $C_{31}$ (mol%)を算出した。

$$C_{31} = 100 - 100 \times I_{31}/I_{30}$$

ここで $I_{30}$ 、 $I_{31}$ はそれぞれアニオン重合開始時およびアニオン重合停止時における、 $R^3$ および $R^4$ が結合している炭素原子に結合するメタクリロイル基のオレフィン由来のプロトンピークの積分値とアニオン重合に用いたトルエンのベンゼン環由来のプロトンピークの積分値との比を示す。

【0057】

[数平均分子量および分子量分布]

得られた共重合体(X)のGPC(ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー、HLC-8220GPC(東ソー製)、カラム:TSK-gel SuperMultiporeHZ-M(東ソー製)(カラム径=4.6mm、カラム長=15cm)、測定条件:流速=0.35ml/min、温度=40、溶離液=テトラヒドロフラン)を測定し、標準ポリスチレン換算の数平均分子量分布(Mn)および分子量分布(Mw/Mn)を求めた。

【0058】

[実施例1]

内部を乾燥し、窒素置換した300mlのフラスコに、トルエン100ml、ルイス塩基(B)として1,1,4,7,10,10-ヘキサメチルトリエチレンテトラミン0.20ml(0.715mmol)、アルミニウム化合物(A)としてイソブチルビス(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウムの0.450mol/Lトルエン溶液を4.33ml加えて0に冷却した。これに有機リチウム化合物(L)としてsec-ブチルリチウムの1.30mol/Lシクロヘキサン溶液0.50ml(0.

65 mmol)を加えた。フラスコ内の混合液を激しく攪拌しながら、0 で1, 1-ジメチルプロパン-1, 3-ジオールジメタクリレート3.09 ml (13.0 mmol)とメチルメタクリレート1.38 ml (13.0 mmol)との混合物4.47 mlを加え、アニオン重合を開始した。0 で攪拌を続けると、反応液は当初黄色の溶液となり、さらに窒素雰囲気下で攪拌を続けると30分後にほぼ無色となった。混合物の添加終了から120分後に、反応液をサンプリングして1, 1-ジメチルプロパン-1, 3-ジオールジメタクリレートおよびメチルメタクリレートの消費率Cおよび1, 1-ジメチルプロパン-1, 3-ジオールジメタクリレートの側鎖官能基反応率を測定すると共に、反応液中にメタノールを10.0 ml加えることにより、アニオン重合を停止させた。得られた溶液を1リットルのヘキサン中に注ぎ、生成した共重合体(X)を沈殿させ、回収した。

10

## 【0059】

アニオン重合終了時の1, 1-ジメチルプロパン-1, 3-ジオールジメタクリレートおよびメチルメタクリレートの消費率Cは100%、1, 1-ジメチルプロパン-1, 3-ジオールジメタクリレートの側鎖官能基反応率は9.5%であった。また、得られた共重合体(X)中のMnは7,000、Mw/Mnは1.19であった。

## 【0060】

## [実施例2]

イソブチルビス(2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウムの0.450 mol/Lトルエン溶液を7.22 ml、1, 1, 4, 7, 10, 10-ヘキサメチルトリエチレンテトラミンを0.35 ml (1.30 mmol)に変更した以外は、

20

実施例1と同様にして共重合体(X)を得た。

## 【0061】

アニオン重合終了時の混合物の1, 1-ジメチルプロパン-1, 3-ジオールジメタクリレートおよびメチルメタクリレートの消費率Cは100%、1, 1-ジメチルプロパン-1, 3-ジオールジメタクリレートの側鎖官能基反応率は14.0%であった。また、得られた共重合体(X)中のMnは8,000、Mw/Mnは1.14であった。

## 【0062】

## [実施例3]

イソブチルビス(2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウムの0.450 mol/Lトルエン溶液を3.18 mlに変更し、混合物を1, 1-ジメチルプロパン-1, 3-ジオールジメタクリレート0.77 mlとメチルメタクリレート1.04 mlとの混合物(計1.81 ml)に変更した以外は、実施例1と同様にして共重合体(X)を得た。

30

## 【0063】

アニオン重合終了時の1, 1-ジメチルプロパン-1, 3-ジオールジメタクリレートおよびメチルメタクリレートの消費率Cは100%、1, 1-ジメチルプロパン-1, 3-ジオールジメタクリレートの側鎖官能基反応率は10.0%であった。また、得られた共重合体(X)中のMnは3,100、Mw/Mnは1.14であった。

## 【0064】

## [実施例4]

混合物を添加する前の反応器内温度およびアニオン重合する温度を25 とし、混合物を1, 1-ジメチルプロパン-1, 3-ジオールジメタクリレート1.24 mlと、メチルメタクリレートと2.21 mlとの混合物(計3.45 ml)に変更した以外は、実施例1と同様にして共重合体(X)を得た。

40

## 【0065】

アニオン重合終了時の1, 1-ジメチルプロパン-1, 3-ジオールジメタクリレートおよびメチルメタクリレートの消費率Cの消費率は100%、1, 1-ジメチルプロパン-1, 3-ジオールジメタクリレートの側鎖官能基反応率は17.0%であった。また、得られた共重合体(X)中のMnは6,300、Mw/Mnは1.14であった。

## 【0066】

50

## [ 実施例 5 ]

混合物を添加する前の反応器内温度およびアニオン重合する温度を - 22 とした以外は、実施例 3 と同様にして共重合体 ( X ) を得た。

## 【 0067 】

アニオン重合終了時の混合物の 1, 1 - ジメチルプロパン - 1, 3 - ジオールジメタクリレートおよびメチルメタクリレートの消費率 C は 100%、1, 1 - ジメチルプロパン - 1, 3 - ジオールジメタクリレートの側鎖官能基反応率は 9.0% であった。また、得られた共重合体 ( X ) 中の Mn は 3,000、Mw / Mn は 1.10 であった。

## 【 0068 】

## [ 実施例 6 ]

イソブチルピス ( 2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノキシ ) アルミニウム 0.450 mol / L トルエン溶液を 5.78 ml に変更した以外は、実施例 1 と同様にして共重合体 ( X ) を得た。

## 【 0069 】

アニオン重合終了時の混合物の 1, 1 - ジメチルプロパン - 1, 3 - ジオールジメタクリレートおよびメチルメタクリレートの消費率 C は 100%、1, 1 - ジメチルプロパン - 1, 3 - ジオールジメタクリレートの側鎖官能基反応率は 11.3% であった。また、得られた共重合体 ( X ) 中の Mn は 7,100、Mw / Mn は 1.14 であった。

## 【 0070 】

## [ 実施例 7 ]

イソブチルピス ( 2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノキシ ) アルミニウム 0.450 mol / L トルエン溶液を 3.18 ml に変更した以外は、実施例 1 と同様にして共重合体 ( X ) を得た。

## 【 0071 】

アニオン重合終了時の混合物の 1, 1 - ジメチルプロパン - 1, 3 - ジオールジメタクリレートおよびメチルメタクリレートの消費率 C は 100%、1, 1 - ジメチルプロパン - 1, 3 - ジオールジメタクリレートの側鎖官能基反応率は 9.6% であった。また、得られた共重合体 ( X ) 中の Mn は 6,900、Mw / Mn は 1.18 であった。

## 【 0072 】

## [ 実施例 8 ]

イソブチルピス ( 2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノキシ ) アルミニウム 0.450 mol / L のトルエン溶液を 2.17 ml に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてアニオン重合を実施した。120分後にサンプリングしたが、単量体消費率が 92% であり、単量体の残存が確認された。さらにアニオン重合を 2 時間継続したが、単量体消費率の上昇は殆ど見られなかったため、アニオン重合がほぼ停止していると判断して、アニオン重合開始から 5 時間後に実施例 1 と同様にアニオン重合を停止し、メタクリル酸エステル系重合体を得た。

## 【 0073 】

アニオン重合終了時の混合物の 1, 1 - ジメチルプロパン - 1, 3 - ジオールジメタクリレートの消費率 C は 94%、1, 1 - ジメチルプロパン - 1, 3 - ジオールジメタクリレートの側鎖官能基反応率は 5.9% であった。また、得られたメタクリル酸エステル系重合体中の Mn は 6,800、Mw / Mn は 1.14 であった。

## 【 0074 】

## [ 比較例 1 ]

1, 1 - ジメチルプロパン - 1, 3 - ジオールジメタクリレートおよびメチルメタクリレートの混合物に代えて、1, 1 - ジメチルプロパン - 1, 3 - ジオールジメタクリレート 7.73 ml のみを用いた以外は、実施例 1 と同様にしてアニオン重合を実施した。120分後にサンプリングしたが、単量体消費率が 51% であり、単量体の残存が確認された。さらにアニオン重合を 2 時間継続したが、単量体消費率の上昇は殆ど見られなかったため、アニオン重合がほぼ停止していると判断して、アニオン重合開始から 5 時間後に実

10

20

30

40

50

施例 1 と同様にアニオン重合を停止し、メタクリル酸エステル系重合体を得た。

【 0 0 7 5 】

アニオン重合終了時の 1, 1 - ジメチルプロパン - 1, 3 - ジオールジメタクリレート  
の消費率 C は 5.3%、側鎖官能基反応率は 3.3% であった。また、得られたメタクリル  
酸エステル系重合体中の Mn は 7, 800、Mw / Mn は 1.16 であった。

【 0 0 7 6 】

[ 比較例 2 ]

1, 1 - ジメチルプロパン - 1, 3 - ジオールジメタクリレートの量を 6.19 ml と  
し、該 1, 1 - ジメチルプロパン - 1, 3 - ジオールジメタクリレートを添加する前の反  
応器内温度およびアニオン重合する温度を - 22 とした以外は、比較例 1 と同様にして  
アニオン重合を実施した。120 分後にサンプリングしたが、単量体消費率が 72% であ  
り、単量体の残存が確認された。さらにアニオン重合を 2 時間継続したが、単量体消費率  
の上昇は殆ど見られなかったため、アニオン重合がほぼ停止していると判断して、アニオ  
ン重合開始から 5 時間後に実施例 1 と同様にアニオン重合を停止し、メタクリル酸エス  
テル系重合体を得た。

【 0 0 7 7 】

アニオン重合終了時の 1, 1 - ジメチルプロパン - 1, 3 - ジオールジメタクリレート  
の消費率 C は 7.4%、側鎖官能基反応率は 0.9% であった。また、得られたメタクリル  
酸エステル系重合体中の Mn は 7, 600、Mw / Mn は 1.08 であった。

【 0 0 7 8 】

実施例、比較例の重合条件および重合結果を下記の表 1 に示す。実施例 1 ~ 8 および比  
較例 1、2 より、ジ(メタ)アクリレート(1)とアルキル(メタ)アクリレート(2)  
との共重合を実施することで、温度が 0 または 25 と高い場合でも、アニオン重合が  
良好に進行し、分子量分布の狭い共重合体を得られることがわかる。

【 0 0 7 9 】

さらに、実施例 1、6、7、8 の比較により、アルミニウム化合物(A)の使用量を、  
有機リチウム化合物(L) 1 モルに対して、2.2 モル以上とすることでモノマーの消費  
率 C は 100% となり、3.0 モル以下とすることでジ(メタ)アクリレート(1)の側  
鎖官能基反応率が低くなることがわかる。

【 0 0 8 0 】

10

20

30

【表 1】

	アニオン重合条件						アニオン重合結果			
	有機 アルミニウム 化合物(A) :mmol	ルイス塩基 (B) :mmol	ジ(メタ) アクリレート (1)	アルキル (メタ)アクリレート (2)	温度 :°C	消費率 C:%	Mn	Mw/Mn	ジ(メタ) アクリレート (1)の 側鎖官能基 反応率 C <sub>31</sub> :%	
			IPGDMA mmol	MMA mmol						
実施例1	1.95	0.715	13.0	13.0	0	100	7000	1.19	9.5	
実施例2	3.25	1.30	13.0	13.0	0	100	8000	1.14	14.0	
実施例3	1.43	0.715	3.25	9.75	0	100	3100	1.14	10.0	
実施例4	1.95	0.715	5.20	20.8	25	100	6300	1.14	17.0	
実施例5	1.95	0.715	3.25	9.75	-22	100	3000	1.10	9.0	
実施例6	2.60	0.715	13.0	13.0	0	100	7100	1.14	11.3	
実施例7	1.43	0.715	13.0	13.0	0	100	6900	1.18	9.6	
実施例8	0.975	0.715	13.0	13.0	0	94	6800	1.14	5.9	
比較例1	1.95	0.715	32.5	0	0	53	7800	1.16	3.3	
比較例2	1.95	0.715	26.0	0	-22	74	7600	1.08	0.9	

※ IPGDMA:1,1-ジメチルプロパン1,3-ジオールジメタクリレート(イソプレングリコールジメタクリレート)  
 ※ MMA:メチルメタクリレート

10

20

30

40

---

フロントページの続き

審査官 久保田 英樹

(56)参考文献 特開2001-354731(JP,A)  
特開2004-091613(JP,A)  
特表2000-522003(JP,A)  
米国特許第04552604(US,A)  
特開2004-035728(JP,A)  
特表2008-522003(JP,A)  
特開2006-349940(JP,A)  
特開2012-155047(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 12/00 - 34/04  
C08L 1/00 - 101/14  
CAplus(STN)  
REGISTRY(STN)