

(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
2014 年 10 月 30 日(30.10.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/175199 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 4/40 (2006.01) *C08F 20/44* (2006.01)
C08F 4/80 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/061126
- (22) 国際出願日: 2014 年 4 月 21 日(21.04.2014)
- (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 2013-089789 2013 年 4 月 22 日(22.04.2013) JP
- (71) 出願人: 日本ゼオン株式会社(ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 Tokyo (JP). 国立大学法人京都大学(KYOTO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町 3 6 番地 1 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 奥野 晋吾(OKUNO, Shingo); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 澤本 光男(SAWAMOTO, Mitsuo); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町 3 6 番地 1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 大内 誠(OUCHI, Makoto); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町 3 6 番地 1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 前田・鈴木国際特許業務法人(MAEDA & SUZUKI); 〒1010051 東京都千代田区神田神保町

一丁目 1 番地 1 7 東京堂神保町第 3 ビル 2 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CATALYST COMPOSITION, AND METHOD FOR PRODUCING POLYMER

(54) 発明の名称: 触媒組成物、および重合体の製造方法

(57) Abstract: [Problem] To provide a catalyst composition which can exhibit sufficient living radical polymerizability even when used in the polymerization of a nitrogenated vinyl monomer such as acrylonitrile. [Solution] The catalyst composition according to the present invention is characterized by comprising (A) a transition metal complex, (B) an organic halide and (C) a rare earth alkoxide.

(57) 要約: 【課題】 アクリロニトリルなどの含窒素ビニル単量体の重合に適用した場合であっても、十分なリビングラジカル重合性を発現しうる触媒組成物を提供すること。【解決手段】 本発明に係る触媒組成物は、(A) 遷移金属錯体、(B) 有機ハロゲン化合物、および (C) 希土類アルコキシドを含むことを特徴としている。



WO 2014/175199 A1

明 細 書

発明の名称：触媒組成物、および重合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、触媒組成物に関し、さらに詳しくはアクリロニトリル等の含窒素ビニル単量体のリビングラジカル重合に好適に用いられる触媒組成物に関する。また、本発明は、該触媒組成物を用いた、リビングラジカル重合による重合体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] ラジカル重合を利用したビニル系重合体の製造は、ポリ酢酸ビニル等の各種重合体の製造方法として、古くから工業的規模で実施されている。従来の製造方法による場合、一連のラジカル重合反応における生長ラジカルは、再結合、不均化等の停止反応や連鎖移動などの副反応により不活性化してしまうため、得られるビニル系重合体の分子量分布が広く、また、重合体の分子量制御、重合体の分子末端の制御やブロックポリマーの合成は困難であった。

[0003] これら従来の製造方法における技術的課題を解決する方策として、リビングラジカル重合法が注目されている。リビングラジカル重合を用いれば、分子量、分子量分布および分子末端の制御等が可能になり、ブロックポリマーを得ることも可能になる。特にスチレン、（メタ）アクリレート等の単量体については多くの研究がなされており、そのポリマーの一次構造をある程度精密に制御できることが知られている。

[0004] このようなリビングラジカル重合を可能にする触媒系として、特許文献1（特開2003-137917号公報）には、遷移金属錯体、有機ハロゲン化合物およびルイス酸からなる触媒系が提案されている。特許文献1においては、遷移金属錯体の具体例として、鉄カルボニウム錯体などが例示されている。また、ルイス酸の具体例として、アルミニウムアルコキサイド、チタンアルコキサイド、有機アルミニウム化合物などがあげられている。特許文献

1の触媒系は、特に、酢酸ビニル等のビニルエステル系単量体の重合に好適であると紹介されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2003-137917号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、遷移金属錯体、特に鉄カルボニウム錯体は、官能基耐性が十分ではなく、アクリロニトリルなどの窒素原子を含む官能基を有する含窒素ビニル単量体の重合に使用すると、重合中に遷移金属錯体の分解、劣化を引き起こし、リビングラジカル重合性が損なわれ、得られる重合体の分子量、分子量分布および分子末端の制御が困難になる場合があることが本発明者らにより見い出された。

[0007] したがって、本発明は、アクリロニトリルなどの含窒素ビニル単量体の重合に適用した場合であっても、十分なリビングラジカル重合性を発現しうる触媒組成物を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは前記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、官能基耐性の低い遷移金属錯体を、ルイス酸としての希土類アルコキサイドと併用することで、遷移金属錯体の分解、劣化を抑制でき、得られる重合体の特性、構造の制御を安定して行いうることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] 本発明の要旨は以下のとおりである。

- (1) (A) 遷移金属錯体、
 - (B) 有機ハロゲン化物、および
 - (C) 希土類アルコキサイドを含む触媒組成物。

[0010] (2) 前記遷移金属錯体(A)が、鉄を中心金属とする遷移金属錯体である

(1) に記載の触媒組成物。

[0011] (3) 鉄を中心金属とする遷移金属錯体が、ジカルボニルシクロペンタジエニルアイロンダイマー、ジカルボニルシクロペンタジエニルヨードアイロン、ジカルボニル(ペンタメチルシクロペンタジエニル)アイロンダイマー、ジカルボニル(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ヨードアイロンおよびジカルボニルインデニルアイロンダイマーからなる群から選択される(2) に記載の触媒組成物。

[0012] (4) 前記有機ハロゲン化物(B)が、有機ヨウ化物である(1)～(3)のいずれかに記載の触媒組成物。

[0013] (5) 前記希土類アルコキサイド(C)が、プラセオジウム(Pr)、ネオジム(Nd)、サマリウム(Sm)およびエルビウム(Er)からなる群から選択される希土類元素のアルコキサイドである(1)～(4)のいずれかに記載の触媒組成物。

[0014] (6) 前記希土類アルコキサイド(C)が、イソプロポキサイドである(1)～(5)のいずれかに記載の触媒組成物。

[0015] (7) 上記(1)～(6)のいずれかに記載の触媒組成物の存在下に、ビニル単量体のリビングラジカル重合を行う、重合体の製造方法。

[0016] (8) 前記ビニル単量体が、含窒素ビニル単量体を含むものである(7)に記載の重合体の製造方法。

[0017] (9) 前記ビニル単量体が、共役ジエン化合物および芳香族ビニル化合物からなる群から選択される単量体を含むものである(7)または(8)に記載の重合体の製造方法。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、アクリロニトリルなどの含窒素ビニル単量体の重合に適用した場合であっても、十分なリビングラジカル重合性を発現する触媒組成物が提供され、かかる触媒組成物を用いてビニル単量体を重合することで、たとえアクリロニトリルなどの含窒素ビニル単量体を重合する場合であっても、遷移金属錯体の分解、劣化が抑制され、得られる重合体の分子量、分

子量分布および分子末端を安定的に制御できる。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明の触媒組成物は、遷移金属錯体（成分（A））、重合開始剤として有機ハロゲン化物（成分（B））および活性化剤としてルイス酸である希土類アルコキサイド（成分（C））を含む。

[0020] 成分（A）の遷移金属錯体を構成する中心金属としては、鉄、ルテニウム、ロジウム、ニッケル、銅等の周期律表第6～11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、鉄、ルテニウム、銅がさらに好ましい。これらの中でも鉄錯体は官能基耐性が低く、含窒素ビニル単量体による分解、劣化を受けやすいが、本発明の触媒系においては分解、劣化が抑制され、本発明の効果が顕著に奏されるため、本発明において特に好ましく用いることができる。ただし、ルテニウム、ロジウム、ニッケル、銅等の金属錯体であっても、リビングラジカル重合は可能であり、何ら本発明において除外されるものではない。なお、ここで、錯体の「官能基耐性」とは、炭化水素基以外の官能基、特に含窒素官能基、と接触した場合であっても、錯体が分解、劣化を受け難い性質をいい、具体的には、リビング重合性の変化により評価される。リビング重合性は、所定条件でのリビングラジカル重合を行い、単量体の転化率の変化（ $\Delta C_{onv.}$ ）と、数平均分子量の変化（ ΔMn ）との比（ $\Delta Mn / \Delta C_{onv.}$ ）により評価され、この値が高いほど、単量体の転化率と分子量の増加が相関し、リビング重合性が高いことを意味している。

[0021] 鉄を中心金属とする遷移金属錯体の具体例としては、

ジカルボニルシクロペンタジエニルアイロンドイマー[$(FeCp(CO)_2)_2$]、ジカルボニルシクロペンタジエニルヨードアイロン[$FeCpI(CO)_2$]、ジカルボニル（ペンタメチルシクロペンタジエニル）アイロンドイマー[$(FeCp^*(CO)_2)_2$]、ジカルボニル（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ヨードアイロン[$FeCp^*I(CO)_2$]、ジカルボニルインデ

ニルアイロンドイマー $[(FeInd(CO)_2)_2]$ およびトリカルボニル（シクロオクタテトラエン）アイロンなどの鉄カルボニル錯体；

アイロン（II）アセテート、アイロン（II）アセチルアセトナート、アイロン（II）フタロシアニン、1, 1'-ジアセチルフェロセン、1, 1'-ジメチルフェロセン、ジシクロペンタジエニルアイロン等があげられる。なお、上記においてCpはシクロペンタジエニルを、Cp*はペンタメチルシクロペンタジエニルを、Indはインデニルを表す。

[0022] ルテニウム錯体としては、 $RuCp^*Cl(PPh_3)_2$ 、 $RuCpCl(PPh_3)_2$ などのルテニウム化合物とトリブチルアミンなどのアミン類とからなる錯体が挙げられる。

[0023] 銅錯体としては、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、酢酸第一銅、過塩素酸第一銅等の銅化合物と、トリブチルアミン等のアルキルアミン；テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリエチレンテトラアミン等のポリアミン；2, 2'-ビピリジルおよびその誘導体、1, 10-フェナントロリンおよびその誘導体等のアミン類とからなる錯体が挙げられる。

[0024] これらの中でも、鉄カルボニル錯体が好ましく、特に、ジカルボニルシクロペンタジエニルアイロンドイマー、ジカルボニルシクロペンタジエニルヨードアイロン、ジカルボニル（ペンタメチルシクロペンタジエニル）アイロンドイマー、ジカルボニル（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ヨードアイロンおよびジカルボニルインデニルアイロンドイマーにおいて、本発明の効果が顕著に奏されるため、好ましく用いられる。

これらの遷移金属錯体は、単独で又は2種以上を併用することもできる。

[0025] 成分（B）の有機ハロゲン化物は重合開始剤として機能する。このような有機ハロゲン化物としては、有機フッ化物、有機塩化物、有機臭化物、有機ヨウ化物などがあげられ、さらに具体的にはハロゲン化水素とアルケンとの付加反応による生成物、モノハロゲン化アルキル、ジハロゲン化アルキル、トリハロゲン化アルキル、ハロゲン化アセトニトリル、ハロゲン化酢酸、ハ

ロゲン化アセトアミド等があげられる。

[0026] ハロゲン化水素とアルケンとの付加反応に用いるハロゲン化水素としては、たとえばフッ化水素、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素などがあげられ、アルケンの具体例としては、酢酸ビニル等のビニルエステル系単量体；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等のメタクリル酸エステル系単量体；アクリル酸メチル等のアクリル酸エステル系単量体等があげられる。

[0027] 本発明においては、ハロゲン化水素とアルケンとの付加反応による生成物は、アルケンにハロゲン化水素を付加させた生成物以外に、該生成物と同一の化学構造を有するものであれば、市販品を用いてもよいし、他の反応によって得られるものであってもよい。

[0028] また、臭化水素と特定のアルケンとの付加反応による生成物と同一の化学構造を有する市販品を、ヨウ化ナトリウムなどのヨウ化物塩と接触させて、該市販品中の臭素原子をヨウ素原子に配位子交換させて、ヨウ化水素と特定のアルケンとの付加反応による生成物と同一の化学構造を有する化合物を調製することもできる。

[0029] モノハロゲン化アルキルとしては、ヨードメタン、ヨードエタン、ヨードプロパン、ヨードブタンなどがあげられ、

ジハロゲン化アルキルとしては、ジヨードメタン、1, 2-ジヨードエタン、クロロヨードメタン、1, 6-ジヨードヘキサンなどがあげられ、

トリハロゲン化アルキルとしては、ヨードホルムなどがあげられ、またこれらヨウ化物のヨウ素を、フッ素、塩素、臭素などと置換したハロゲン化アルキルがあげられる。

[0030] ハロゲン化アセトニトリルとしては、ヨードアセトニトリルなどがあげられる。ハロゲン化酢酸としては、ヨード酢酸があげられ、ハロゲン化アセトアミドとしてはヨードアセトアミドなどがあげられる。またこれらヨウ化物のヨウ素を、フッ素、塩素、臭素などと置換した化合物もあげられる。

[0031] 有機ハロゲン化物の中でも、リビングラジカル重合を安定して行う観点から、有機ヨウ化物が好ましく、ヨウ化水素とアルケンとの付加反応による生

成物がさらに好ましく、ヨウ化水素と（メタ）アクリル酸エステルとの付加反応による生成物が特に好ましい。

これらの有機ハロゲン化物は、単独で又は２種以上を併用することもできる。

[0032] 触媒組成物における上記成分（Ｂ）の有機ハロゲン化物の量は、目的物である重合体の分子量に応じて適宜決定されるが、有機ハロゲン化物の量が少なすぎると重合体の一次構造の制御が難しくなり、多すぎると重合体を得られにくくなるため、重合に用いるビニル単量体１モルに対して０．００００５～０．２モルの割合で添加することが好ましく、０．０００１～０．１モルの割合で添加することがより好ましい。

[0033] 成分（Ｃ）のルイス酸としての希土類アルコキサイドは活性化剤として機能する。このような希土類アルコキサイドは、希土類元素と、アルコキシ基を有する限り、特に限定はされないが、金属錯体の分解、劣化を抑制する観点から、希土類元素として、プラセオジウム（Pr）、ネオジウム（Nd）、サマリウム（Sm）またはエルビウム（Er）を含むアルコキサイドが好ましく、またモノアルコキサイド、ジアルコキサイド、トリアルコキサイド、テトラアルコキサイドであってもよい。アルコキシ基における炭素数は好ましくは１～１０、さらに好ましくは１～４であり、特にイソプロポキサイドが好ましく用いられる。

[0034] 好ましい希土類アルコキサイドとしては、プラセオジウムトリイソプロポキサイド、ネオジウムトリイソプロポキサイド、サマリウムトリイソプロポキサイドおよびエルビウムトリイソプロポキサイドがあげられる。

これらの希土類アルコキサイドは、単独で又は２種以上を併用することもできる。

[0035] 触媒組成物における各成分の含有割合については、必ずしも限定されるわけではないが、成分（Ｂ）に対する成分（Ａ）の割合が少なすぎると重合が遅くなる傾向があり、逆に多すぎると得られる重合体の分子量分布が広くなる傾向があるので、成分（Ａ）／成分（Ｂ）のモル比は０．０５／１～３／

1の範囲内であることが好ましい。また、成分(B)に対する成分(C)の割合が少なすぎると重合が遅くなる傾向にあり、逆に多すぎると得られる重合体の分子量分布が広がる傾向にあるので、成分(B)/成分(C)のモル比は1/0.05~1/5の範囲内であることが好ましい。

[0036] 触媒組成物は、通常、使用直前に成分(A)の遷移金属錯体、成分(B)の有機ハロゲン化物および成分(C)の希土類アルコキサイドを混合することにより調製することができる。また、成分(A)の遷移金属錯体、成分(B)の有機ハロゲン化物および成分(C)の希土類アルコキサイドをそれぞれ別々に保管しておき、重合反応系中にそれぞれ別々に添加し、重合反応系中で混合して触媒組成物を調製してもよい。

[0037] また、本発明の触媒組成物は、上記成分(A)~(C)に加えて、重合を加速するためにラジカル発生剤を添加しても良い。用いるラジカル発生剤としては、例えば、アゾ化合物、有機過酸化物、及び非極性ラジカル発生剤などのラジカル発生剤が挙げられる。

[0038] アゾ化合物の具体例としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、1, 1'-アゾビス-1-シクロヘキサンカルボニトリル、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、4, 4'-アゾビス-4-シアノバレリックアシッド、2, 2'-アゾビス-(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、1-((1-シアノ-1-メチルエチル)アゾ)ホルムアミドなどが挙げられる。

[0039] 有機過酸化物の具体例としては、例えば、t-ブチルヒドロペルオキシド、p-メンタンヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシドなどのヒドロペルオキシド類；ジクミルペルオキシド、t-ブチルクミルペルオキシド、 α , α' -ビス(t-ブチルペルオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、ジ-t-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチル

ペルオキシ)ヘキサンなどのジアルキルペルオキシド類;ジプロピオニルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシドなどのジアシルペルオキシド類;2,2-ジ(t-ブチルペルオキシ)ブタン、1,1-ジ(t-ヘキシルペルオキシ)シクロヘキサン、1,1-ジ(t-ブチルペルオキシ)-2-メチルシクロヘキサン、1,1-ジ(t-ブチルペルオキシ)シクロヘキサンなどのペルオキシケタール類;t-ブチルペルオキシアセテート、t-ブチルペルオキシベンゾエートなどのペルオキシエステル類;t-ブチルペルオキシイソプロピルカルボナート、ジ(イソプロピルペルオキシ)ジカルボナートなどのペルオキシカルボナート類;t-ブチルトリメチルシリルペルオキシドなどのアルキルシリルペルオキシド類;3,3,5,7,7-ペンタメチルー1,2,4-トリオキセパン、3,6,9-トリエチルー3,6,9-トリメチルー1,4,7-トリパーオキシナン、3,6-ジエチルー3,6-ジメチルー1,2,4,5-テトロキサンなどの環状ペルオキシド類;などが挙げられる。

[0040] 非極性ラジカル開始剤の具体例としては、例えば、2,3-ジメチルー2,3-ジフェニルブタン、3,4-ジメチルー3,4-ジフェニルヘキサン、1,1,2-トリフェニルエタン、1,1,1-トリフェニルー2-フェニルエタンなどが挙げられる。これらのラジカル発生剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0041] これらのラジカル発生剤は、成分(A)~(C)の合計100質量部に対して、50質量部以下の割合で含まれていても良い。

[0042] 本発明に係る重合体の製造方法では、上記触媒組成物の存在下に、ビニル単量体のリビングラジカル重合を行う。ここで、重合体とは、単独重合体、二元以上の多元共重合体を包含する概念で用い、また、ジブロック、トリブロックなどのマルチブロック共重合体、ランダム共重合体を包含する。また、重合体鎖中で単量体組成が連続的に変化するグラジエント重合体であってもよく、グラフト重合体や星形重合体、さらには種々の特殊構造を有する重合体であってもよい。

[0043] ビニル単量体は、リビングラジカル重合が可能な限り特に限定はされない。しかしながら、本発明の触媒組成物は、特定の希土類アルコキサイドを用いることで、触媒組成物に含まれる遷移金属錯体、特に鉄錯体の官能基耐性が向上し、分解、劣化が抑制され、得られる重合体の分子量、分子量分布および分子末端を安定的に制御できるという効果が奏されるため、遷移金属錯体の耐性を損なう傾向がある官能基を有するビニル単量体の重合に好ましく適用できる。

[0044] 遷移金属錯体の耐性を損なう傾向がある官能基は、含窒素官能基である。含窒素官能基を有する含窒素ビニル単量体としては、たとえばニトリル基を有するアクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどのニトリル基含有ビニル単量体；アミノ基を有するジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタアクリレート、あるいはピリジン構造を有するビニルピリジンなどのアミノ基含有ビニル単量体；などがあげられる。

[0045] また、ビニル単量体としては、上記含窒素ビニル単量体以外に、リビングラジカル重合に用いられる各種の単量体を用いることもでき、上記含窒素ビニル単量体と併用することもできる。このような単量体としては、共役ジエン化合物、芳香族ビニル化合物、アクリル系化合物などがあげられる。

[0046] 共役ジエン化合物としては、たとえばブタジエン、イソプレンなどがあげられる。

芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-エチルスチレン、p-イソプロピルスチレン、t-ブチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、p-クロロメチルスチレン、p-(2-クロロエチル)スチレン、ビニルトルエン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、クロロメチルスチレン、ヒドロキシメチルスチレン、ジビニルベンゼン等のスチレン系単量体があげられる。また、芳香族ビニル化合物は、ビニルナフタレンなどのナフタレン系単量体であってもよい。

[0047] アクリル系化合物としては、たとえば(メタ)アクリル酸；(メタ)アク

リル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸sec-ブチル、（メタ）アクリル酸tert-ブチル、（メタ）アクリル酸n-ヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸n-オクチル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸ステアリル等の（メタ）アクリル酸エステル系単量体；等があげられる。なお、（メタ）アクリルとは、アクリルおよびメタアクリルの両者を包含する意味で用いる。

[0048] さらに上記の他には、酢酸ビニル、ピバル酸ビニル、蟻酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、n-カプロン酸ビニル、イソカプロン酸ビニル、オクタン酸ビニル、ラウリル酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリメチル酢酸ビニル、クロロ酢酸ビニル、トリクロロ酢酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニルなどのビニルエステル類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、ブチルビニルケトン、ヘキシルビニルケトン、イソプロペニルビニルケトンなどのビニルケトン類を用いることもできる。

これらのビニル単量体は、単独で又は2種以上を併用することもできる。

[0049] 本発明の触媒組成物は、官能基耐性が高く、遷移金属錯体の分解、劣化を抑制し、リビングラジカル重合性が維持されるため、特に含窒素ビニル単量体を含むビニル単量体の重合系に好ましく適用できるが、含窒素ビニル単量体を含まないビニル単量体の重合系であっても十分なリビングラジカル重合性を示す。

[0050] 本発明においては、遷移金属錯体（成分（A））、重合開始剤として有機ハロゲン化物（成分（B））および活性化剤として希土類アルコキサイド（

成分（C））からなる触媒組成物の存在下で、上記ビニル単量体をリビングラジカル重合することにより、重合体を得る。上記ビニル単量体は、重合反応系に最初から全量添加しても良く、重合の進行に伴い逐次添加してもよい。

[0051] 本発明の製造方法により得られる重合体の分子量は、小さすぎると重合体としての機能が発現しにくく、大きすぎると取扱いが困難になるので、500～1000000（数平均分子量）であることが好ましく、1000～500000（数平均分子量）であることがより好ましい。ここで、重合体の分子量の調整は、ビニル単量体に対する上記触媒組成物に含有される成分（B）の有機ハロゲン化物の量を調整することにより行うことができる。具体的には、有機ハロゲン化物の使用量を増やすと重合体の分子量を小さくすることができ、逆に、有機ハロゲン化物の使用量を減らすと重合体の分子量を大きくすることができる。

[0052] 本発明の製造方法で利用する重合方法としては、従来公知の方法が使用可能であり、例えば、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等があげられる。中でも、連鎖移動を少なくし、重合をより精密に制御するという観点から、ビニル単量体濃度の非常に高い溶液重合法、もしくは塊状重合法が好適に用いられる。溶液重合法においては、ビニル単量体の濃度が10重量%以上であることが好ましく、20重量%以上であることがより好ましい。また、押出機を用いて連続的に重合を行っても良い。

[0053] なお、溶液重合法を採用した場合、用いられうる溶媒の例としては、ベンゼン、トルエンなどの炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼンなどのエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコールなどのアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニ

トリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチルなどの酢酸エステル系溶媒； γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトンなどの環状エステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの環状カーボネート系溶媒；N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒；などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0054] 中でも、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトンなどの環状エステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの環状カーボネート系溶媒；を用いると、重合反応が加速されるために好適に用いることができる。溶媒は、単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

[0055] 本発明の製造方法において、重合反応開始に際しては、窒素のような不活性気体の雰囲気下、反応容器内でビニル単量体、溶媒、希土類アルコキサイド（成分（C））、および遷移金属錯体（成分（A））からなる混合物を調製し、これに有機ハロゲン化物（成分（B））を加えることが好ましい。

重合温度は、通常、10～120℃、好ましくは25～100℃である。

[0056] 重合終了後、例えば、重合反応系を0℃以下、好ましくは-78℃程度に冷却したり、重合禁止剤を添加したりして、重合反応を停止させる。その後、常法により、生成した重合体を取得する。例えば、重合体溶液を、所望により、トルエン等の溶媒で希釈した後、メタノール中に投入し、沈殿物を数回洗浄して室温で減圧乾燥させることにより、目的物である重合体を得ることができる。

[0057] 本発明におけるリビングラジカル重合において、成分（B）の有機ハロゲン化物中の炭素-ハロゲン結合が、成分（A）の遷移金属錯体および成分（C）のルイス酸である希土類アルコキサイドにより活性化され、該結合中にビニル単量体が挿入される形で重合が進行する。このような重合の進行形式は、得られた重合体の生長末端の多くがハロゲン元素であるという事実からも支持されている。よって、成分（B）の有機ハロゲン化物として官能基を有するものを用いることにより、得られる重合体の開始末端に官能基を導入

することが可能である。また、生長末端のハロゲン元素の反応性を利用して、生長末端のハロゲン元素を他の官能基へ変換することも可能である。

[0058] このように目的物である重合体に導入された末端官能基は、マクロモノマーの合成、ブロック共重合体の合成および架橋点等に利用することができる。また、このようにして得られるブロック共重合体は、単独重合体では得られないような新規な物性を示す。例えば、ジブロック共重合体は相溶化剤等に有用であり、ABA型等のトリブロック共重合体は熱可塑性エラストマー等に有用である。

実施例

[0059] 以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。なお、以下の実施例および比較例において、特に断りのない限り、操作は全て乾燥窒素ガス雰囲気下で行い、試薬類は容器から注射器により採取し、反応系に添加した。また、溶媒および単量体は、蒸留により精製し、更に乾燥窒素ガスを吹き込んだものを用いた。

[0060] また、以下の実施例および比較例における重合体の重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n)、および分子量分布 (M_w/M_n) は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) 測定により求めた。

テトラヒドロフラン (THF) を溶出液とし、昭和電工社製の Shodex KF400RL および KF400RH カラム (ポリスチレンゲル) を使用し、ポリスチレン換算値で示す。

[0061] 単量体の転化率は、測定装置として J E O L 社製 JNM-LA500 を用い、溶媒として $CDCl_3$ 、内部標準物質として n-ヘキサンを用い、 1H -NMR 測定に基づき、重合溶液中の未反応単量体の量を測定することにより、算出した。

[0062] リビング重合性は下記の基準により評価した。

(リビング重合性)

重合反応開始 9 時間後の M_n と重合反応途中 (転化率が 15%~50% 程

度の任意の時点)でのMnの差を、重合反応9時間のConv. (%)と重合反応途中のConv. (%)の差で割った値をリビング性の指標とした。30以上を示した重合系をリビング重合性が良好であるとし、30未満をリビング重合性が不良であると判定した。

[0063] 参考例(エチルメタクリレートのヨウ化水素化物(2-ヨウ化イソ酪酸エチル)の製造)

アルゴン置換した三口フラスコに、ヨウ化ナトリウム(和光純薬工業社製)61gを秤量して投入し、十分に乾燥させた後、250mlのアセトンを投入してヨウ化ナトリウムを溶解させ、得られた溶液に、2-ブロモイソ酪酸エチル(東京化成工業社製:エチルメタクリレートの臭化水素化物と同一の化学構造を有する市販品である。)12.5mlを添加し、65℃で24時間反応させ、ハロゲン交換反応を行った。

[0064] 得られた反応物をろ過した後、ろ液に蒸留水及びジエチルエーテルを添加し、分液ロートを用いて有機層のみ抽出した。得られた有機層を、チオ硫酸ナトリウム水溶液、塩化ナトリウム水溶液、蒸留水にて順次洗浄した後、有機層のみ抽出し、減圧乾燥した。得られた反応物を更に減圧蒸留にて精製した後、60℃、 1.33×10^3 Paの条件下で減圧乾燥を行い、目的のエチルメタクリレートのヨウ化水素化物(2-ヨウ化イソ酪酸エチル)を得た。

[0065] (他の有機ハロゲン化物の製造)

上記において、ヨウ化ナトリウムに代えて塩化ナトリウムを用い、2-ブロモイソ酪酸エチルと反応させる事で、エチルメタクリレートの塩化水素化物を得た。また2-ブロモイソ酪酸エチルに代えて2-ブロモプロピオン酸メチル(和光純薬工業社製:メチルアクリレートの臭化水素化物と同一の化学構造を有する市販品である。)を用い、ヨウ化ナトリウムと反応させる事で、メチルアクリレートのヨウ化水素化物を得た。

[0066] (実施例1)

窒素雰囲気下、30mLのガラス反応容器に、溶媒にトルエンを用い、有機ハロゲン化物(エチルメタクリレートのヨウ化水素化物)が60mmol

／ 1、遷移金属錯体（ジカルボニルシクロペンタジエニルアイロンドイマー（Aldrich社製））が10mmol／1、希土類アルコキサイド（サマリウムトリイソプロポキサイド（Aldrich社製））が100mmol／1、イソプレン（和光純薬工業社製）が3mol／1、アクリロニトリル（和光純薬工業社製）が3mol／1、内部標準物質としてのn-ヘキサン（和光純薬工業社製）が150mmol／1になるように均一に混合して重合反応液を調整し、その反応溶液を80℃に加熱して重合を開始させた。

[0067] 9時間反応させた後、重合溶液を-78℃に冷却して重合を停止させ、揮発分を減圧下留去し、ランダム（イソプレン-アクリロニトリル）共重合体を得た。イソプレンとアクリロニトリルの合算の転化率は、65%であり、生成した重合体は、GPC測定（ポリスチレン換算）から、 $M_n = 9,000$ 、 $M_w/M_n = 1.60$ であった。リビング重合性は良好であった。

[0068]（実施例2～19）

表1に示す所定量のビニル単量体、有機ハロゲン化物、遷移金属錯体、希土類アルコキサイドを用い、他の溶媒、実験操作及び、実験条件は実施例1と同様の操作に従って重合を開始させ、9時間反応させた後、重合溶液を-78℃に冷却して重合を停止させた。得られた重合溶液は、実施例1と同様に処理して、ビニル単量体の合算の転化率及び、GPC（ポリスチレン換算）を測定した。これらの測定結果を表1に示す。

[0069]（実施例20）

窒素雰囲気下、30mLのガラス反応容器に、溶媒にトルエンを用い、エチルメタクリレートのヨウ化水素化物が60mmol／1、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（ $RuCl(PPh_3)_2$ ）（Aldrich社製）10mmol／1、トリブチルアミン（東京化成工業社製）100mmol／1、サマリウムトリイソプロポキサイド（Aldrich社製）が100mmol／1、イソプレン（和光純薬工業社製）が3mol／1、アクリロニトリル（和光純薬工業社製）が3mol／1、内部標準物質としてのn-ヘキサン（和光純薬工業社製）

）が 150 mmol/l になるように均一に混合して重合反応液を調整し、その反応溶液を 80°C に加熱して重合を開始させた。

[0070] 9時間反応させた後、重合溶液を -78°C に冷却して重合を停止させ、揮発分を減圧下留去し、ランダム（イソプレンーアクリロニトリル）共重合体を得た。イソプレンとアクリロニトリルの合算の転化率は、 43% であり、生成した重合体は、GPC測定（ポリスチレン換算）から、 $M_n = 4,100$ 、 $M_w/M_n = 1.52$ であった。リビング重合性は良好であった。

[0071] （実施例 21）

窒素雰囲気下、 30 mL のガラス反応容器に、溶媒にトルエンを用い、エチルメタクリレートのヨウ化水素化物が 60 mmol/l 、臭化銅（I）（Aldrich社製） 10 mmol/l 、トリス（2-ピリジルメチル）アミン（Aldrich社製） 30 mmol/l 、サマリウムトリイソプロポキサイド（Aldrich社製）が 100 mmol/l 、イソプレン（和光純薬工業社製）が 3 mol/l 、アクリロニトリル（和光純薬工業社製）が 3 mol/l 、内部標準物質としての n -ヘキサン（和光純薬工業社製）が 150 mmol/l になるように均一に混合して重合反応液を調整し、その反応溶液を 80°C に加熱して重合を開始させた。

[0072] 9時間反応させた後、重合溶液を -78°C に冷却して重合を停止させ、揮発分を減圧下留去し、ランダム（イソプレンーアクリロニトリル）共重合体を得た。イソプレンとアクリロニトリルの合算の転化率は、 39% であり、生成した重合体は、GPC測定（ポリスチレン換算）から、 $M_n = 3,800$ 、 $M_w/M_n = 1.49$ であった。リビング重合性は良好であった。

[0073] （比較例 1～3）

表 2 に示す所定量のビニル単量体、有機ハロゲン化物、遷移金属錯体、ルイス酸を用い、他の溶媒、実験操作及び、実験条件は実施例 1 と同様の操作に従って重合を開始させ、9時間反応させた後、重合溶液を -78°C に冷却して重合を停止させた。得られた重合溶液は、実施例 1 と同様に処理して、ビニル単量体の合算の転化率及び、GPC（ポリスチレン換算）を測定した

。これらの測定結果を表 1 に示す。リビング重合性は不良であった。

[0074] 表 1 及び、表 2 から分かるように、ルイス酸として希土類アルコキサイドを用いた場合、同一遷移金属錯体では、ビニル単量体転化率が向上し、重合活性に向上が見られた。また、良好なリビング重合性を示した。

[表1]

表1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
ビニル単量体 mmol/l	イソブレン	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000
	スチレン									
	アクリロニトリル	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000
	4-ビニルピリジン									
	ジメチルアミノエチルメタクリレート									
有機ハロゲン化合物 mmol/l	メチルアクリレート									
	メチルメタクリレート									
	エチルメタクリレートのヨウ化水素化物	60	60	60	60	120				
	メチルアクリレートのヨウ化水素化物						60			
	エチルメタクリレートの臭化水素化物							60		
遷移金属錯体 mmol/l	メチルアクリレートの臭化水素化物									
	エチルメタクリレートの塩化水素化物									60
	[FeCp(CO) ₂] ₂	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	FeCp(CO) ₂									
	[FeCp ⁺ (GO) ₂] ₂									
ルイス酸 金属アルコキサイド mmol/l	FeCp ⁺ (CO) ₂									
	[FeInd(CO) ₂] ₂									
	RuCp ⁺ Cl(Ph) ₂ +B ₂ U ₃ N									
	CuBr+Trie(2-pyridylmethyl)amine									
	Sm(O ⁺ Pr) ₃	100				100	100	100	100	100
重合結果 (8時間後)	Pr(O ⁺ Pr) ₃		100							
	Nd(O ⁺ Pr) ₃			100						
	Er(O ⁺ Pr) ₃				100					
	Al(O ⁺ Pr) ₃									
	Ti(O ⁺ Pr) ₄									
重合途中の重合結果	Conv.(%)	65	89	66	62	50	63	59	59	55
	Mn	9000	10100	10200	7000	12300	4800	9100	9200	8900
	Mw/Mn	1.6	1.61	1.69	1.6	1.77	1.62	1.59	1.58	1.58
	リビング性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	Conv.(%)	20	25	22	21	25	24	19	23	18
リビング性の指標	Mn	7000	7800	8000	4900	10600	3300	7100	7700	6800
	Δ Mn/ Δ Conv(%)	44.4	52.3	50	51.2	68	36.6	52.5	41.7	56.8

表1(つづき)		実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21
ビニル単量体 mmol/l	イソブレン	3000	3000	3000	3000						3000	3000
	スチレン					3000	3000	2000	3000	3000		
	アクリロニトリル	3000	3000	3000	3000						3000	3000
	4-ビニルピリジン						3000					
	ジメチルアミノエチルメタクリレート							2000				
有機ハロゲン化合物 mmol/l	メチルアクリレート								3000			
	メチルメタクリレート									3000		
	エチルメタクリレートのヨウ化水素化合物	60	60	60	60	60	60	40	60	60	60	60
	メチルアクリレートのヨウ化水素化合物											
	エチルメタクリレートの臭化水素化合物											
遷移金属錯体 mmol/l	メチルアクリレートの臭化水素化合物											
	エチルメタクリレートの塩化水素化合物											
	[FeCp(CO) ₂] ₂					10	10	10	10	10		
	FeCp[(CO) ₂] ₂	10										
	[FeCp ⁺ (CO) ₂] ₂		10									
ルイス酸 金属アルコキサイド mmol/l	FeCp ⁺ [(CO) ₂] ₂			10								
	[FeInd(CO) ₂] ₂				10							
	RuCp ⁺ Cl(PPH ₃) ₂ +Bu ₃ N										10+100	
	CuBr+ Tris(2-pyridylmethyl)amine											10+30
	Sm(O ⁺ Pr) ₃	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
重合結果(9時間後)	Pr(O ⁺ Pr) ₃											
	Nd(O ⁺ Pr) ₃											
	Er(O ⁺ Pr) ₃											
	Al(O ⁺ Pr) ₃											
	Ti(O ⁺ Pr) ₄											
重合途中の重合結果 リビング性の指標	Conv.(%)	54	72	66	70	96	73	62	48	60	43	39
	Mn	8600	8800	8300	7900	11700	18000	5400	5900	15100	4100	3800
	Mw/Mn	1.59	1.62	1.59	1.63	1.32	1.92	1.96	1.41	1.62	1.52	1.49
	リビング性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	Conv.(%)	23	28	22	20	48	31	33	20	30	22	20
重合途中の重合結果 リビング性の指標	Mn	6900	7300	6800	6200	7700	15500	4000	2300	12200	2300	2100
	ΔMn/ΔConv.(%)	54.8	34.1	34.1	34	83.33	59.5	48.3	128.6	96.7	85.7	89.3

[表2]

表2		比較例1	比較例2	比較例3
ビニル単量体 mmol/l	イソプレン	3000	3000	
	スチレン			3000
	アクリロニトリル	3000	3000	3000
	4-ビニルピリジン			
	ジメチルアミノエチルメタクリレート			
	メチルアクリレート			
	メチルメタクリレート			
有機ハロゲン化物 mmol/l	エチルメタクリレートのヨウ化水素化物	60	60	60
	メチルアクリレートのヨウ化水素化物			
	エチルメタクリレートの臭化水素化物			
	メチルアクリレートの臭化水素化物			
	エチルメタクリレートの塩化水素化物			
遷移金属錯体 mmol/l	[FeCp(CO) ₂] ₂	10	10	10
	FeCpI(CO) ₂			
	[FeCp [*] (CO) ₂] ₂			
	FeCp [*] I(CO) ₂			
	[FeInd(CO) ₂] ₂			
	RuCp ⁺ Cl(PPH ₃) ₂ +Bu ₃ N			
	CuBr+Tris(2-pyridylmethyl)amine			
ルイス酸 金属アルコキサイド mmol/l	Sm(O ⁱ Pr) ₃			
	Pr(O ⁱ Pr) ₃			
	Nd(O ⁱ Pr) ₃			
	Er(O ⁱ Pr) ₃			
	Al(O ⁱ Pr) ₃	100		
	Ti(O ⁱ Pr) ₄		100	100
重合結果(9時間後)	Conv.(%)	44	43	72
	Mn	6100	4500	13900
	Mw/Mn	1.53	1.59	1.82
	リビング性	不良	不良	不良
重合途中の重合結果	Conv.(%)	22	21	40
	Mn	5700	4400	13600
リビング性の指標	Δ Mn/ Δ Conv.(%)	18.2	4.5	9.4

[0075] なお、上記表においてC pはシクロペンタジエニルを、C p*はペンタメチルシクロペンタジエニルを、I n dはインデニルを、ⁱ P rはイソプロピルを表す。

請求の範囲

- [請求項1] (A) 遷移金属錯体、
(B) 有機ハロゲン化物、および
(C) 希土類アルコキサイド
を含む触媒組成物。
- [請求項2] 前記遷移金属錯体 (A) が、鉄を中心金属とする遷移金属錯体である請求項 1 に記載の触媒組成物。
- [請求項3] 鉄を中心金属とする遷移金属錯体が、ジカルボニルシクロペンタジエニルアイロンダイマー、ジカルボニルシクロペンタジエニルヨードアイロン、ジカルボニル (ペンタメチルシクロペンタジエニル) アイロンダイマー、ジカルボニル (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ヨードアイロンおよびジカルボニルインデニルアイロンダイマーからなる群から選択される請求項 2 に記載の触媒組成物。
- [請求項4] 前記有機ハロゲン化物 (B) が、有機ヨウ化物である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の触媒組成物。
- [請求項5] 前記希土類アルコキサイド (C) が、プラセオジウム (Pr)、ネオジウム (Nd)、サマリウム (Sm) およびエルビウム (Er) からなる群から選択される希土類元素のアルコキサイドである請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の触媒組成物。
- [請求項6] 前記希土類アルコキサイド (C) が、イソプロポキサイドである請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の触媒組成物。
- [請求項7] 請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の触媒組成物の存在下に、ビニル単量体のリビングラジカル重合を行う、重合体の製造方法。
- [請求項8] 前記ビニル単量体が、含窒素ビニル単量体を含むものである請求項 7 に記載の重合体の製造方法。
- [請求項9] 前記ビニル単量体が、共役ジエン化合物および芳香族ビニル化合物からなる群から選択される単量体を含むものである請求項 7 または 8 に記載の重合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/061126

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F4/40(2006.01)i, C08F4/80(2006.01)i, C08F20/44(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)

C08F4/40, C08F4/80, C08F20/44

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
X A	JP 2004-323799 A (Kuraray Co., Ltd., Daicel Chemical Industries, Ltd., Unitika Ltd.), 18 November 2004 (18.11.2004), claims; paragraphs [0020] to [0025], [0036] (Family: none)	1-7, 9 8
X A	JP 2004-323800 A (Kuraray Co., Ltd., Daicel Chemical Industries, Ltd.), 18 November 2004 (18.11.2004), claims; paragraphs [0024] to [0029], [0042] (Family: none)	1-7, 9 8
X A	JP 2004-51934 A (Kuraray Co., Ltd.), 19 February 2004 (19.02.2004), claims; paragraphs [0014] to [0017], [0031] (Family: none)	1-4, 6, 7, 9 5, 8

☒ 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
05 June, 2014 (05.06.14)

Date of mailing of the international search report
17 June, 2014 (17.06.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/061126

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2000-273111 A (Japan Chemical Innovation Institute), 03 October 2000 (03.10.2000), claims; paragraphs [0027] to [0028], [0040] to [0049], [0051] to [0052] (Family: none)	1-7, 9 8
X	JP 2001-247613 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 11 September 2001 (11.09.2001), example 1 & EP 1114832 A1 & US 2001/007007 A1	1, 5, 6
A	JP 62-169805 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 27 July 1987 (27.07.1987), claims; examples & EP 0222619 A2 & US 4746713 A	1-9
A	JP 8-134119 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 28 May 1996 (28.05.1996), claims; paragraphs [0006] to [0009] (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. C08F4/40(2006.01)i, C08F4/80(2006.01)i, C08F20/44(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. C08F4/40, C08F4/80, C08F20/44

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 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 請求項の番号
X A	JP 2004-323799 A（株式会社クラレ；ダイセル化学工業株式会社；ユニチカ株式会社）2004.11.18, 特許請求の範囲, [0020]-[0025], [0036] (ファミリーなし)	1-7, 9 8
X A	JP 2004-323800 A（株式会社クラレ；ダイセル化学工業株式会社）2004.11.18, 特許請求の範囲, [0024]-[0029], [0042] (ファミリーなし)	1-7, 9 8

☒ 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

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 5 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 6 . 2 0 1 4

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）

藤本 保

4 J

9 5 5 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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 請求項の番号
X A	JP 2004-51934 A (株式会社クラレ) 2004. 02. 19, 特許請求の範囲, [0014]-[0017], [0031] (ファミリーなし)	1-4, 6, 7, 9 5, 8
X A	JP 2000-273111 A (財団法人 化学技術戦略推進機構) 2000. 10. 03, 特許請求の範囲, [0027]-[0028], [0040]-[0049], [0051]-[0052] (ファミリーなし)	1-7, 9 8
X	JP 2001-247613 A (住友化学工業株式会社) 2001. 09. 11, 実施例 1 & EP 1114832 A1 & US 2001/007007 A1	1, 5, 6
A	JP 62-169805 A (イー・アイ・デュポン・ド・ネモアース・アンド・コンパニー) 1987. 07. 27, 特許請求の範囲, 実施例 & EP 0222619 A2 & US 4746713 A	1-9
A	JP 8-134119 A (ダイセル化学工業株式会社) 1996. 05. 28, 特許請求の範囲, [0006]-[0009] (ファミリーなし)	1-9