

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02005/090443

発行日 平成20年5月8日(2008.5.8)

(43) 国際公開日 平成17年9月29日(2005.9.29)

(51) Int.Cl. F 1 テーマコード (参考)
CO8G 73/06 (2006.01) CO8G 73/06 4 J 0 4 3

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)

出願番号	特願2006-511291 (P2006-511291)	(71) 出願人	503360115 独立行政法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(21) 国際出願番号	PCT/JP2005/005180	(74) 代理人	100110249 弁理士 下田 昭
(22) 国際出願日	平成17年3月23日(2005.3.23)	(74) 代理人	100113022 弁理士 赤尾 謙一郎
(31) 優先権主張番号	特願2004-84518 (P2004-84518)	(72) 発明者	彌田 智一 東京都八王子市南大沢5-9-14-404
(32) 優先日	平成16年3月23日(2004.3.23)	(72) 発明者	鎌田 香織 神奈川県大和市中央林間4-28-25-502
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	鈴木 幸光 東京都厚木市寿町3-12-9

最終頁に続く

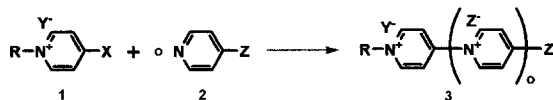
(54) 【発明の名称】 ポリピリジニウムの製法

(57) 【要約】

【課題】 狭い分子量分布と所望の分子量を有するポリピリジニウムの製法を提供する。

【解決手段】 下式(化4)で示すように生成する重合体を溶媒に溶解させる溶解促進剤(例えば、テトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウム)の存在下で、特別に設計された4-ハロピリジニウム等の重合開始剤1にピリジン誘導体モノマー2を重合させることにより、狭い分子量分布と所望の分子量を有するポリピリジニウム3を合成する。

【化4】



(式中、Yは有機溶媒に溶解するアニオン、X及びZはハロゲン原子、Rは炭化水素基等を表し、oは1~300程度である。)

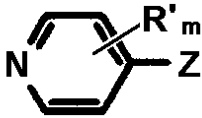
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機溶媒中で重合開始剤及び下記一般式(化1)

【化1】



(式中、R' は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基若しくはエステル基又はピリジン環と縮合環を形成する芳香環を表し、mは1~4の整数を表し、Zはハロゲン原子を表す。)で表されるモノマーを、疎水性アニオンから成る溶解促進剤の存在下で反応させることから成るポリピリジニウムの製法であって、該重合開始剤が4-ハロピリジニウム若しくはその誘導体、4-ハロキノリニウム若しくはその誘導体、9-ハロアクリジニウム若しくはその誘導体、2-又は4-ハロピリミジン若しくはその誘導体、3-又は4-ハロピリダジン若しくはその誘導体、2-ハロピラジン及びその誘導体、2-、4-又は5-ハロイミダゾール若しくはその誘導体、3-、4-又は5-ハロピラゾール若しくはその誘導体、3-、4-又は5-ハロイソチアゾール若しくはその誘導体、3-、4-又は5-ハロイソオキサゾール若しくはその誘導体、ハロトリアジン、モノニトロ又はポリニトロハロベンゼン若しくはその誘導体、又はポリシアノハロベンゼン若しくはその誘導体であるポリピリジニウムの製法。

10

20

【請求項 2】

前記重合開始剤が、下記一般式(化2)

【化2】



(式中、RはR'、(CH₂)_n-(式中、R'は炭化水素基又は複素環基を表し、nは少なくとも1の整数を表す。)又は置換基を有していてもよいアリール基若しくは複素環基を表し(但し、該複素環基はその炭素原子がピリジン環の窒素原子と結合する。)、Xはハロゲン原子を表し、Yは前記有機溶媒に溶解するアニオンを表し、R'とmは独立して前記と同様に定義される。)で表される4-ハロピリジニウム若しくはその誘導体である請求項1に記載の製法。

30

【請求項 3】

Y⁻がハロゲン化物イオン、過塩素酸イオン、四フッ化ホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン又はテトラフェニルホウ酸イオンであり、X及びYが塩素原子又は臭素原子であり、前記疎水性アニオンが過塩素酸イオン、四フッ化ホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、酒石酸イオン、クエン酸イオン、ニコチン酸イオン、ピナフチル基をもつリン酸イオンである請求項1又は2に記載の製法。

【請求項 4】

前記溶解促進剤が、過塩素酸テトラブチルアンモニウム、四フッ化ホウ酸テトラブチルアンモニウム、六フッ化リンテトラブチルアンモニウム、過塩素酸ナトリウム、四フッ化ホウ酸ナトリウム、六フッ化リンナトリウム、過塩素酸テトラエチルアンモニウム、四フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウム、六フッ化リンテトラエチルアンモニウム、テトラフェニルホウ酸ナトリウム、p-トルエンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム(炭素数6~24)、アルキルリン酸ナトリウム(炭素数6~24)、リン脂質(炭素数6~24)である請求項1~3のいずれか一項に記載の製法。

40

【請求項 5】

前記溶解促進剤がテトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウムである請求項4に記載の製法。

50

【請求項 6】

前記重合開始剤がN-(4'-tert-ブチルベンジル)-4-クロロピリジニウムで、前記モノマーが4-クロロピリジンである請求項 5 に記載の製法。

【請求項 7】

更に反応物を重合停止剤と反応させることを含み、該重合停止剤が、アミノ基、アルコキシ基若しくはアルキル基で置換したピリジン、キノリン若しくはアクリジン又はこれらの誘導体、トリフェニルホスフィン又はその誘導体、又はアルキル基若しくはアリル基を置換したアミン誘導体である請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の製法。

【請求項 8】

反応液に前記重合停止剤を加えることにより、反応物を重合停止剤と反応させる請求項 7 に記載の製法。

10

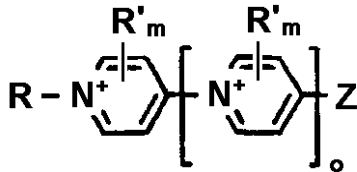
【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の製法により製造されたポリピリジニウム。

【請求項 10】

下記一般式(化3)

【化3】



20

(式中、R、Z、R'及びmは上記と同様に定義され、oは1~300である。)で表される請求項 8 に記載のポリピリジニウム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、ポリピリジニウムを製造する方法に関し、より詳細には、分子量分布を制御可能なポリピリジニウムの製法に関する。

【背景技術】

【0002】

ピリジニウム誘導体は光電気化学的な酸化還元能を有するイオン性分子である。この特徴を活かし、クロミック材料や殺菌力のある界面活性剤など幅広い用途で応用されている。これらの機能発現は、酸化還元過程におけるピリジニルラジカルの生成と互いの相互作用に起因している、従って、ピリジニウムが最小ユニットとして共役連結した多カチオン性ポリピリジニウムは、多段階酸化還元特性をもつ大変興味深い強相関係ポリマーといえる。これまでに、ハロピリジンの自己縮合による合成が報告されているものの(非特許文献1~3)、得られるポリマーの低い溶解性が原因となり、重合機構の解明と分子量制御に至った例はない。

30

また、テトラフルオロホウ酸ナトリウム等の無機化合物の存在下の有機溶媒中で1,4-ピリジニウム塩を重合させてポリ(1,4-ピリジニウム)塩を得る方法も開示されているが(特許文献1)、分子量を制御することができていない。

40

【0003】

【非特許文献1】Recueil vol.78, 593-603 (1959)

【非特許文献2】Journal of Polymer Science: part C, No.16, pp.369-375 (1967)

【非特許文献3】Polymer International 35 (1994) 67-74

【特許文献1】特開平4-293931

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、狭い分子量分布(例えば、重量平均分子量と数平均分子量の比が1.5以下)

50

を維持したまま所望の分子量の重合体を得ることができる、ポリピリジニウムの製法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0005】

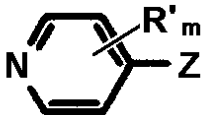
本発明者らは、ピリジニウム塩を開始剤とした連鎖的逐次重合の検討を行い、モノマーである4-クロロピリジンの反応性とポリピリジニウムの合成を検討した結果、狭い分子量分布と所望の分子量を有するポリピリジニウムの製法を見出し、本発明を完成させるに至った。

【0006】

即ち、本発明は、有機溶媒中で重合開始剤及び下記一般式(化1)

10

【化1】



(式中、R'は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基若しくはエステル基又はピリジン環と縮合環を形成する芳香環を表し、mは1~4の整数を表し、Zはハロゲン原子を表す。)で表されるモノマーを、疎水性アニオンから成る溶解促進剤の存在下で反応させることから成るポリピリジニウムの製法であって、該重合開始剤が4-ハロピリジニウム若しくはその誘導体、4-ハロキノリニウム若しくはその誘導体、9-ハロアクリジニウム若しくはその誘導体、2-又は4-ハロピリミジン若しくはその誘導体、3-又は4-ハロピリダジン若しくはその誘導体、2-ハロピラジン及びその誘導体、2-、4-又は5-ハロイミダゾール若しくはその誘導体、3-、4-又は5-ハロピラゾール若しくはその誘導体、3-、4-又は5-ハロイソチアゾール若しくはその誘導体、3-、4-又は5-ハロイソオキサゾール若しくはその誘導体、ハロトリアジン、モノニトロ又はポリニトロハロベンゼン若しくはその誘導体、又はポリシアノハロベンゼン若しくはその誘導体であるポリピリジニウムの製法である。

20

【発明の効果】

【0007】

従来のハロピリジンの熱重合は自己触媒的に進行する。これは、生成する2量体(N-(4-ハロピリジニオ)ピリジン)あるいはオリゴマーの生長末端であるハロピリジニウム構造の4位炭素への求核反応速度が、重合初期過程であるハロピリジンモノマーの4位炭素への求核反応速度より圧倒的に速いからである。この違いは、開始剤及び生長末端に見られるハロピリジニウム構造の4位炭素の電子密度がモノマーであるハロピリジンの4位炭素の電子密度よりも十分に低いので、モノマーであるハロピリジンの窒素による求核攻撃が起こりやすいことによるものである。そこで、本発明の重合反応ではハロピリジンモノマーが優先的に求核攻撃するハロピリジニウム誘導体を別途合成し、開始剤として用いた。実施例に示したように、ハロピリジンの自己触媒的熱重合が起こらない温度範囲内において、開始剤から優先的に生長することにより、狭い分子量分布と所望の分子量を得ることができた。従って、本発明の重合反応は連鎖的重縮合反応の条件を満たすものである。

30

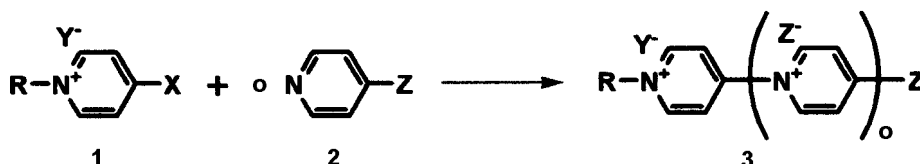
40

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明の反応は、重合開始剤をハロピリジン誘導体とした場合に、下式(記号は一般式(化1及び化2)での定義と同様を表す。)で表される。

【化4】



50

即ち、生成する重合体を溶媒に溶解させる溶解促進剤の存在下で、特別に設計された重合開始剤 1 にピリジン誘導体モノマー 2 を重合させることにより、狭い分子量分布と所望の分子量を有するポリピリジニウム 3 を合成することができる(式中、 \circ は 1 ~ 300 程度である。他の略号については以下説明する。)

【 0 0 0 9 】

本発明の重合開始剤は、モノマーであるハロピリジン又はその誘導体による攻撃を受けやすくするため、攻撃部位の求電子性を増大させた含チソ化合物である。このような重合開始剤は、4 - ハロピリジニウム若しくはその誘導体(図 1 (1)、図中の記号は一般式(化 1 及び化 2)における定義と同じである。以下同様。)、4 - ハロキノリニウム若しくはその誘導体(図 1 (2))、9 - ハロアクリジニウム若しくはその誘導体(図 1 (3))、2 - 又は 4 - ハロピリミジン若しくはその誘導体(図 1 (4))、3 - 又は 4 - ハロピリダジン若しくはその誘導体(図 1 (5))、2 - ハロピラジン及びその誘導体(図 1 (6))、2 - 、4 - 又は 5 - ハロイミダゾール若しくはその誘導体(図 1 (7))、3 - 、4 - 又は 5 - ハロピラゾール若しくはその誘導体(図 1 (8))、3 - 、4 - 又は 5 - ハロイソチアゾール若しくはその誘導体(図 1 (9))、3 - 、4 - 又は 5 - ハロイソキサゾール若しくはその誘導体(図 1 (1 0))、ハロトリアジン(図 1 (1 1))、モノニトロ又はポリニトロハロベンゼン若しくはその誘導体(図 1 (1 2))、又はポリシアノハロベンゼン若しくはその誘導体(図 1 (1 3))である。

10

【 0 0 1 0 】

この中でも、特にハロピリジン誘導体の 4 位炭素の求電子性を増大させたハロピリジン誘導体が好ましく、下式(化 2)で表される。

20

【化 2】



【 0 0 1 1 】

R は R ' ' (C H ₂)_n - 又は置換基を有していてもよいアリール基若しくは複素環基を表す。

R ' ' は炭化水素基又は複素環基を表す。この炭化水素基とはアルキル基、二重結合を有する直鎖炭化水素基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基をいう。

30

n は少なくとも 1 の整数、好ましくは 1 ~ 3、最も好ましくは 1 を表す。

R ' は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基若しくはエステル基の置換基又はピリジン環と縮合環を形成する芳香環、好ましくは水素原子を表す。ピリジン環と縮合環を形成する芳香環としては、ベンゼン環又はナフタレン環、好ましくはベンゼン環が挙げられる。ピリジン環が 1 のベンゼン環と縮合環を形成する場合には該縮合環はキノリン環となり、ピリジン環が 2 のベンゼン環と縮合環を形成する場合には該縮合環はアクリジン環となる。これらの芳香環は更に 1 又は複数の上記置換基を有していてもよい。

m は 1 ~ 4 の整数を表す。但し、上記縮合環がキノリン環の場合は 1、アクリジンの場合には 2 である。

40

【 0 0 1 2 】

アリール基は好ましくはフェニル基又はナフチル基である。

複素環基は好ましくは N、O 若しくは S を有するヘテロ環基であり、ヘテロ環基としては、フリル基、チエニル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、オキサゾリル基、イソキサゾリル基、トリアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、テトラゾリル基、ピリジル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、ピラジニル基等の単環ヘテロ環又はこれら同士若しくはこれらにベンゼン環やナフタレン環等の芳香環が縮環した多環ヘテロ環が挙げられるが、これらの中で含窒素ヘテロ環基が好ましい。重合開始剤において、この複素環基の炭素原子がピリジン環の窒素原

50

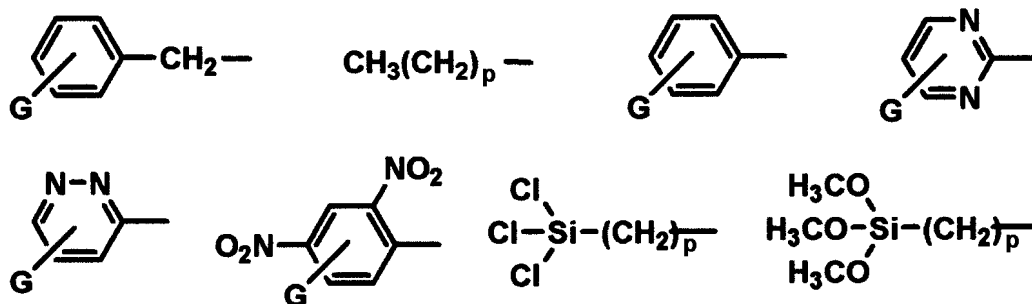
子と結合していることを要する。

これらアリール基及び複素環基は更に1又は複数の置換基を有していてもよい。この置換基として、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、ニトロ基、シリル基(-SR'''₃; R'''は同一でも異なってもよく水素原子、水酸基、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基等を表す。)等が挙げられる。

【0013】

このRとして例えば以下のような基が挙げられる。

【化5】



10

(式中、Gは置換基、pは整数を表す。)

【0014】

Xはハロゲン原子、好ましくは塩素原子又は臭素原子を表す。

20

Yは、この反応に用いた有機溶媒に溶解するアニオンを表す。このようなアニオンとしては、ハロゲン化物イオン、過塩素酸イオン、四フッ化ホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、テトラフェニルホウ酸イオン等が挙げられる。

【0015】

また、本発明で用いるモノマーは下式(化1)で表される。

【化1】



30

式中、Zはハロゲン原子、好ましくは塩素原子又は臭素原子を表す。R'とmは独立して上記と同様に定義される。

【0016】

本発明で用いる溶解促進剤は、重合の進行に伴って遊離するハロゲン化物イオンを疎水性アニオンに効率的にイオン交換することにより、生成する重合体を有機溶媒に可溶化し、重合反応を均一系で進行させて高分子量で分子量分布の狭いポリピリジニウムの合成を可能とする機能をもち、疎水性アニオンから成る。この疎水性アニオンは、例えば、過塩素酸イオン、四フッ化ホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、酒石酸イオン、クエン酸イオン、ニコチン酸イオン、ピナフチル基をもつリン酸イオン等である。また、この溶解促進剤は上記有機溶媒に溶解するアニオン(Y)と同一であってもよいが、より高濃度の重合物の溶解性が要求される。この溶解性は、具体的には、0.01mol/L以上であれば、溶解すればするほど良い。

40

【0017】

このような疎水性アニオンは、以下のような溶解促進剤を反応系に添加することにより得ることができる。このような溶解促進剤として、例えば、過塩素酸テトラブチルアンモニウム、四フッ化ホウ酸テトラブチルアンモニウム、六フッ化リンテトラブチルアンモニウム、過塩素酸ナトリウム、四フッ化ホウ酸ナトリウム、六フッ化リンナトリウム、過塩素酸テトラエチルアンモニウム、四フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウム、六フッ化リンテトラエチルアンモニウム、テトラフェニルホウ酸ナトリウム、p-トルエンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム(炭素数6~24)、アルキルリン酸ナトリウ

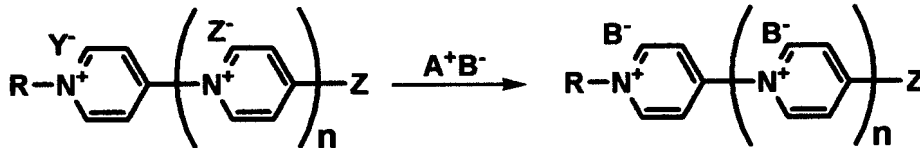
50

△（炭素数6～24）、リン脂質（炭素数6～24）等が挙げられる。

【0018】

溶解促進剤（AB）を用いない場合は、重合の進行に伴ってモノマーより遊離する八口ゲン化物イオン（Z⁻）が重合体の対アニオンとなって、溶解性が低下するために、重合直後より反応溶液中に析出し、重合度の増加が見込まれない。しかし溶解促進剤を添加すると、下式（化6）のイオン交換反応（Z⁻、Y⁻ → B⁻）が重合中に起こり、重合物の溶解性を保つことができると考えられる。

【化6】



10

（式中、ABは溶解促進剤、B⁻は疎水性アニオンを表す。その他の略号は上記の定義と同様である。）

【0019】

本発明で用いる有機溶媒として、イオン性化合物の溶解に適した極性溶媒（比誘電率の高い溶媒）が好ましく、無極性溶媒は好ましくない。水はイオン性化合物の良溶媒であるが、水溶液中のポリピリジニウムが分解反応を受けるので望ましくない。このような溶媒として、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン、アセトニトリル、ピリジン、ジオキサソ、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、酢酸エチル、炭酸プロピレン、クロロホルム、塩化メチレン、スルホラン、酢酸、ニトロメタン、ニトロベンゼン等が挙げられる。

20

【0020】

反応液中の溶解促進剤の濃度は、重合溶媒への溶解度にもよるが、通常0.01mol/L～5.0mol/L程度である。有機溶媒に溶解するアニオン（Y⁻）の濃度も溶解促進剤の濃度と同程度である。

反応液中の重合開始剤の濃度は、通常0.0001mol/L～5.0mol/Lであるが、仕込み比（開始剤に対するモノマーの存在比）に応じて濃度を設定することが好ましい。

反応液中のモノマーの濃度は、仕込み比（開始剤に対するモノマーの存在比）に応じて濃度を設定するが、例えば、0.01mol/L～5.0mol/Lである。

30

但し、これらの濃度の上限は用いる溶媒における溶解度により制限される。

反応温度は通常0～70程度、好ましくは10～70程度である。

また、重合速度は重合開始剤とモノマーの濃度の積に比例するため、両者の仕込み濃度に依存し、さらに、重合温度によっても大きく変化する。従って、反応時間は数分から数日かかる場合もある。

【0021】

この反応物を重合停止剤と反応させてポリピリジニウムの重合を停止させてもよい。例えば、上記反応液に重合停止剤を加えてポリピリジニウムの重合を停止させてもよい。

この重合停止剤は、重合に用いたモノマーよりも塩基性の強い求核試薬が対象となる。このような重合停止剤として、例えば、アミノ基、アルコキシ基若しくはアルキル基などの電子供与基で置換したピリジン、キノリン若しくはアクリジン又はこれらの誘導体、トリフェニルホスフィン又はその誘導体、又はアルキル基若しくはアリル基を置換したアミン誘導体などが挙げられる。また、これらの官能基が分子構造の一部に含まれていれば停止剤として機能し、固体表面に固定化した分子に含まれていても構わない。

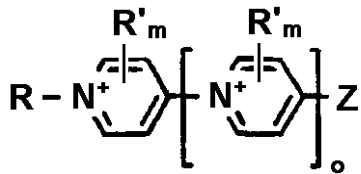
40

反応液中の重合停止剤の濃度は、通常0.01mol/L～5mol/Lである。

【0022】

以上の製法により下記一般式（化3）

【化3】



(式中、R、Z、R'及びmは上記と同様に定義される。oは1～300である。)等で表されるポリピリジニウムが製造される。

【0023】

以下、実施例にて本発明を例証するが本発明を限定することを意図するものではない。

10

合成例1 (モノマーの合成)

4-クロロピリジン塩酸塩(関東化学、5.0 g, 33.0 mmol)を純水 10 mLに溶かし、氷浴下、5.0 wt%炭酸水素ナトリウム水溶液を用いて中和した。生成した4-クロロピリジンをエーテルで抽出(50 mL×3回)を行い、硫酸マグネシウムで乾燥した。このエーテル溶液を氷浴下で減圧蒸留を行い、無色透明の液体4-クロロピリジン(4-ClPy)を3.44 g(収率91%)得た。¹H-NMR(DMSO-d₆)とFT-IR(KBrペレット)によって同定した。¹H-NMRを図2に、FT-IRを図3に示す。

【0024】

合成例2 (重合開始剤の合成)

4-tert-ブチルベンジルプロミド(和光純薬、5.20 g, 23.0 mmol)に合成例1で得た4-ClPy(0.26 g, 2.3 mmol)を徐々に滴下し、室温で5時間攪拌した。析出した黄色固体を濾別し、エーテルで洗浄したのち、エタノールから再結晶を行い、N-(4'-tert-ブチルベンジル)-4-クロロピリジニウム(t-BBPy)を得た。収量0.76 g(収率97%)。¹H-NMR(DMSO-d₆)とFT-IR(KBrペレット)によって同定した。¹H-NMRを図4に、FT-IRを図5に示す。

20

【実施例1】

【0025】

合成例2で得たt-BBPy(3.0 mg, 0.009 mmol)とテトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウム(TBAPF₄、東京化成製、197 mg, 0.598 mmol)を0.1 mLのアセトニトリルに溶解し、合成例1で得た4-ClPy(57 mg, 0.50 mmol)が入った試験管に注ぎ、60℃で30分加熱した。この時点で転化率は80%に達し、重合は均一系で進行した。室温に放冷後、溶媒を留去した。得られた黄褐色固体をエーテルで洗浄し、室温で真空乾燥した。¹H-NMRより、ポリピリジニウムの平均重合度は52と求められた。ポリピリジニウムの構造同定は、¹H-NMR(DMSO-d₆)によって行った。¹H-NMRを図6に示す。

30

【0026】

この重合体(ポリピリジニウム)がポリカチオンであるため、現在の分析技術では信頼できる分子量を求めることは困難であるが、¹H-NMRとゲルクロマトグラフィを用いて以下のような実験事実を得た。

重合体の片方の末端構造は開始剤t-BBPyに由来するので、末端定量法を用いて平均分子量を求めることができる。具体的には、¹H-NMRの1.3 ppm付近に現れるt-ブチル基のプロトンと6~10 ppmに現れる重合体ポリピリジニウムのプロトン(モノマー及び重合開始剤のプロトンと区別できる)に注目して、両者の積分値の比より平均分子量を求める。その結果、図7に示すように、モノマーの転化率の増加に伴って、平均分子量の増加が見られた。

40

【0027】

更に、逆相カラムで保持されない親水性物質の分離分析に適した水・有機溶媒両用GPC充填カラム(昭和電工、Asahipak GF-310 HQ)を用いて重合体のゲルクロマトグラフィを行った。図8に示すように排除限界分子量(40,000)よりも高分子量側に溶出曲線を与えた。既知の分子量をもつポリカチオンの標準物質が存在しないため、正確な分子量と分子量分布を求めるには至らなかったが、分子量分布が狭いことがわかる。

50

【実施例 2】

【0028】

合成例 2 で得た t-BBPy (1.0 mg, 0.0036 mmol) と TBABF₄ (東京化成製、79 mg, 0.24 mmol) を 0.4 mL のジメチルスルホキシドに溶解し、合成例 1 で得た 4-ClPy (11 mg, 0.10 mmol) が入った NMR 管に加え、40 °C で重合し、30 分毎にその場測定を行った。図 9 に 4-ClPy の転化率とポリピリジニウムの平均分子量の経時変化を示す。図中、A は 4-ClPy の転化率の経時変化、B はポリピリジニウムの平均分子量の経時変化を示す。

【0029】

比較例 1

重合開始剤 (t-BBPy) を用いずに実施例 1 と同様に反応を行ったところ、図 7 に示すように測定精度内で重合反応は進行しなかった。

【0030】

比較例 2

溶解促進剤 (TBABF₄) を用いずに実施例 1 と同様に反応を行った。黄褐色固体が加熱直後より析出し、重合反応は不均一系で進行した。析出した黄褐色固体を濾別し、エーテルで洗浄して乾燥した。¹H-NMR から、ハロゲン化物イオンを対アニオンとするポリカチオンのために低い溶解性と開始剤のない熱重合による広い分子量分布をもつために、平均分子量を求めることはできなかった。

【実施例 3】

【0031】

ジメチルスルホキシド中で、開始剤として N-(4-tert-ブチルベンジル)-4-クロロピリジニウムブロミド (3 mM)、及び溶解促進剤としてテトラブチルアンモニウム テトラフルオロボレート (360 mM) を用いて、4-クロロピリジン (300 mM) を重合させた (モノマーと開始剤の比 1 対 100)。生成物を A と呼ぶ。

比較のため、4-クロロピリジンの重合を無溶媒で重合させた。生成物を B と呼ぶ。

生成した重合物の GPC 溶出曲線を測定した (使用機器: 日本分光社製 GPC ポンプ PU-208 9、昭和電工製屈折率検出器 RI-101、日本分光製 UV 検出器 MD-201、使用カラム: 昭和電工製 Asahipak GF-310HQ x 2 本)。その結果を図 10 に示す。

生成物 A として重合度 (重合時間) の異なる 2 種類の生成物を得たが、それぞれ ¹H NMR より平均重合度を計算すると、59 量体 (図 10 実線) 及び 34 量体 (図 10 点線) であった。

NMR で求めた平均分子量の増加に伴って、GPC 曲線の高分子量側 (溶出時間の短い領域) が増えていることがわかる。

また、従来型の生成物 B の GPC 曲線がブロードであり分子量分布が広いのに対し、生成物 A は、GPC 曲線が幅がシャープであり分子量分布が狭いことが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0032】

本発明の製法により得たポリピリジニウムは、蓄電機能をもつ電極材料やアニオン伝導を利用した電解質材料、高誘電性を利用したキャパシタ材料、非線形光学材料及び強誘電性材料として主鎖方向に巨大な双極子をもつ共役高分子、表示デバイスとして多段階の酸化還元特性を利用したエレクトロクロミック材料、磁性材料として外場制御型のポリラジカル生成能をもつ共役高分子、殺菌剤等として利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0033】

【図 1】重合開始剤の例を示す図である。図中の記号は一般式 (化 1 及び化 2) における定義と同じである。

【図 2】実施例で用いたモノマーである 4-ClPy の ¹H-NMR を示す図である。

【図 3】実施例で用いたモノマーである 4-ClPy の FT-IR を示す図である。Ar-Cl 伸縮振動: 1102.1 cm⁻¹; C=C 環伸縮運動: 1404.4, 1480.6, 1566.9 cm⁻¹

【図 4】実施例で用いた重合開始剤である t-BBPy の ¹H-NMR を示す図である。

10

20

30

40

50

【図5】実施例で用いた重合開始剤であるt-BBPyのFT-IRを示す図である。Ar-Cl伸縮振動：1108.4cm⁻¹；C=C環伸縮運動：1452.6，1496.0，1567.4，1634.9cm⁻¹；Metyl C-H伸縮運動：2960.2cm⁻¹

【図6】実施例で合成したポリピリジニウムの¹H-NMRを示す図である。

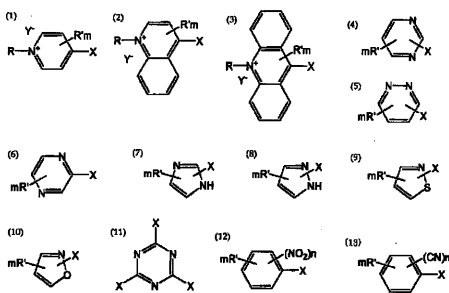
【図7】4-ClPyの重合反応におけるモノマーの転化率と重合体ポリピリジニウムの平均分子量の関係を示す図である。白丸(○)は実施例1(開始剤あり)、黒丸(●)は比較例1(開始剤無し)を示す。

【図8】重合体のゲルクロマトグラフィを示す図である。

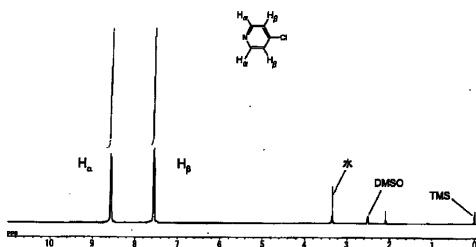
【図9】4-ClPyの転化率とポリピリジニウムの平均分子量の経時変化を示す図である。

【図10】重合物のGPC溶出曲線を示す図である。

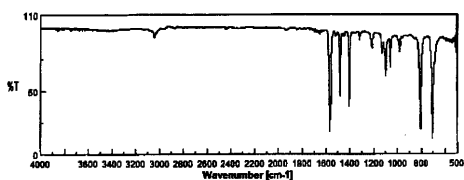
【図1】



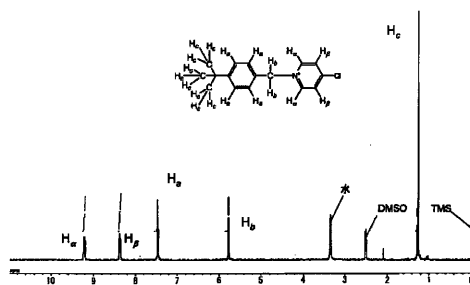
【図2】



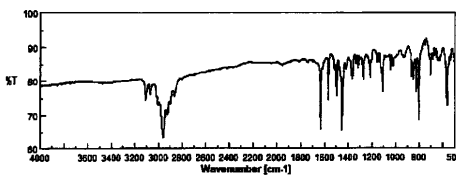
【図3】



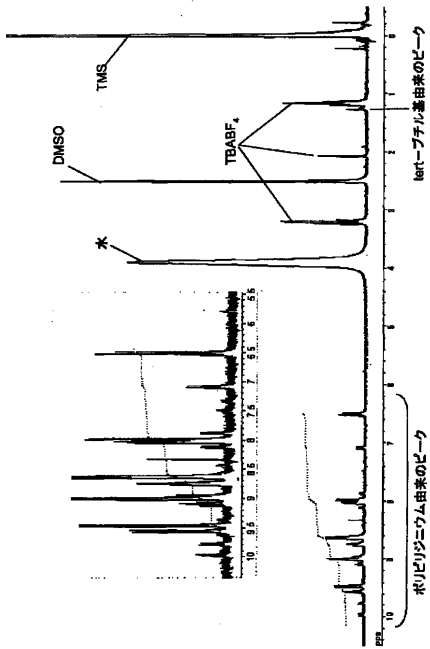
【図4】



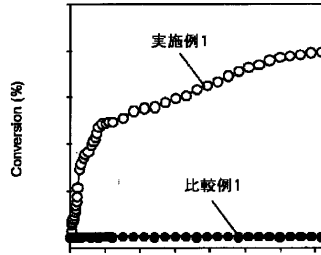
【図5】



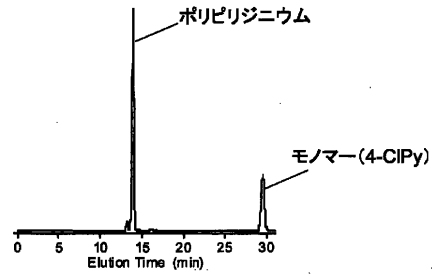
【 図 6 】



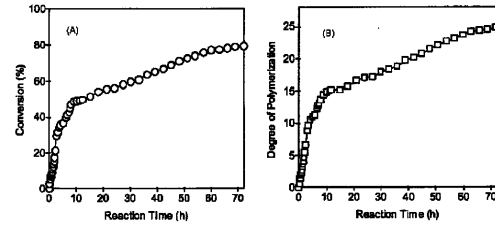
【 図 7 】



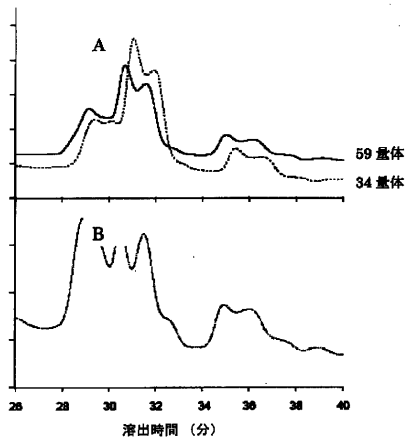
【 図 8 】



【 図 9 】



【 図 10 】



【手続補正書】

【提出日】平成17年6月20日(2005.6.20)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

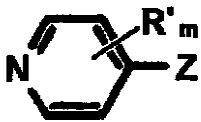
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機溶媒中で重合開始剤及び下記一般式

【化1】



(式中、R' は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基若しくはエステル基又はピリジン環と縮合環を形成する芳香環を表し、mは1~4の整数を表し、Zはハロゲン原子を表す。)で表されるモノマーを、疎水性アニオンから成る溶解促進剤の存在下で反応させることから成るポリピリジニウムの製法であって、該重合開始剤が4-ハロピリジニウム若しくはその誘導体、4-ハロキノリニウム若しくはその誘導体、9-ハロアクリジニウム若しくはその誘導体、2-又は4-ハロピリミジン若しくはその誘導体、3-又は4-ハロピリダジン若しくはその誘導体、2-ハロピラジン及びその誘導体、2-、4-又は5-ハロイミダゾール若しくはその誘導体、3-、4-又は5-ハロピラゾール若しくはその誘導体、3-、4-又は5-ハロイソチアゾール若しくはその誘導体、3-、4-又は5-ハロイソオキサゾール若しくはその誘導体、ハロトリアジン、モノニトロ又はポリニトロハロベンゼン若しくはその誘導体、又はポリシアノハロベンゼン若しくはその誘導体であるポリピリジニウムの製法。

【請求項2】

前記重合開始剤が、下記一般式

【化2】



(式中、RはR''(CH₂)_n-(式中、R''は炭化水素基又は複素環基を表し、nは少なくとも1の整数を表す。))又は置換基を有していてもよいアリアル基若しくは複素環基を表し(但し、該複素環基はその炭素原子がピリジン環の窒素原子と結合する。)、Xはハロゲン原子を表し、Yは前記有機溶媒に溶解するアニオンを表し、R'とmは独立して前記と同様に定義される。)で表される4-ハロピリジニウム若しくはその誘導体である請求項1に記載の製法。

【請求項3】

Y⁻がハロゲン化物イオン、過塩素酸イオン、四フッ化ホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン又はテトラフェニルホウ酸イオンであり、X及びYが塩素原子又は臭素原子であり、前記疎水性アニオンが過塩素酸イオン、四フッ化ホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、酒石酸イオン、クエン酸イオン、ニコチン酸イオン、ピナフチル基をもつリン酸イオンである請求項2に記載の製法。

【請求項4】

前記溶解促進剤が、過塩素酸テトラブチルアンモニウム、四フッ化ホウ酸テトラブチル

アンモニウム、六フッ化リンテトラブチルアンモニウム、過塩素酸ナトリウム、四フッ化ホウ酸ナトリウム、六フッ化リンナトリウム、過塩素酸テトラエチルアンモニウム、四フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウム、六フッ化リンテトラエチルアンモニウム、テトラフェニルホウ酸ナトリウム、p-トルエンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム（炭素数6～24）、アルキルリン酸ナトリウム（炭素数6～24）、リン脂質（炭素数6～24）である請求項1～3のいずれか一項に記載の製法。

【請求項5】

前記溶解促進剤がテトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウムである請求項4に記載の製法。

【請求項6】

前記重合開始剤がN-(4'-tert-ブチルベンジル)-4-クロロピリジニウムであり、前記モノマーが4-クロロピリジンである請求項5に記載の製法。

【請求項7】

更に反応物を重合停止剤と反応させることを含み、該重合停止剤が、アミノ基、アルコキシ基若しくはアルキル基で置換したピリジン、キノリン若しくはアクリジン又はこれらの誘導体、トリフェニルホスフィン又はその誘導体、又はアルキル基若しくはアリル基を置換したアミン誘導体である請求項1～6のいずれか一項に記載の製法。

【請求項8】

反応液に前記重合停止剤を加えることにより、反応物を重合停止剤と反応させる請求項7に記載の製法。

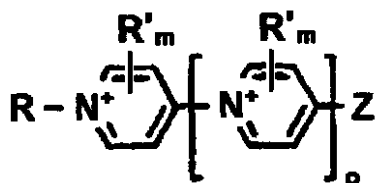
【請求項9】

請求項1～8のいずれか一項に記載の製法により製造されたポリピリジニウム。

【請求項10】

下記一般式

【化3】



(式中、R、Z、R'及びmは上記と同様に定義され、oは1～300である。)で表される請求項9に記載のポリピリジニウム。

【手続補正書】

【提出日】平成18年9月15日(2006.9.15)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

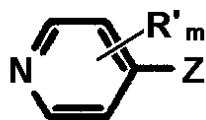
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機溶媒中で重合開始剤及び下記一般式(化1)

【化1】



(式中、R'は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基若しくはエステル基又はピリジン環と縮合環を形成する芳香環を表し、mは1～4の整数を表し、

Zはハロゲン原子を表す。)で表されるモノマーを、疎水性アニオンから成る溶解促進剤の存在下で反応させることから成るポリピリジニウムの製法であって、該重合開始剤が4-ハロピリジニウム若しくはその誘導体、4-ハロキノリニウム若しくはその誘導体、9-ハロアクリジニウム若しくはその誘導体、2-又は4-ハロピリミジン若しくはその誘導体、3-又は4-ハロピリダジン若しくはその誘導体、2-ハロピラジン及びその誘導体、2-、4-又は5-ハロイミダゾール若しくはその誘導体、3-、4-又は5-ハロピラゾール若しくはその誘導体、3-、4-又は5-ハロイソチアゾール若しくはその誘導体、3-、4-又は5-ハロイソオキサゾール若しくはその誘導体、ハロトリアジン、モノトロ又はポリトロハロベンゼン若しくはその誘導体、又はポリシアノハロベンゼン若しくはその誘導体であるポリピリジニウムの製法。

【請求項2】

前記重合開始剤が、下記一般式(化2)

【化2】



(式中、RはR'、(CH₂)_n-(式中、R'は炭化水素基又は複素環基を表し、nは少なくとも1の整数を表す。)又は置換基を有していてもよいアリアル基若しくは複素環基を表し(但し、該複素環基はその炭素原子がピリジン環の窒素原子と結合する。)、Xはハロゲン原子を表し、Yは前記有機溶媒に溶解するアニオンを表し、R'とmは独立して前記と同様に定義される。)で表される4-ハロピリジニウム若しくはその誘導体である請求項1に記載の製法。

【請求項3】

Y⁻がハロゲン化物イオン、過塩素酸イオン、四フッ化ホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン又はテトラフェニルホウ酸イオンであり、X及びYが塩素原子又は臭素原子であり、前記疎水性アニオンが過塩素酸イオン、四フッ化ホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、酒石酸イオン、クエン酸イオン、ニコチン酸イオン、ピナフチル基をもつリン酸イオンである請求項2に記載の製法。

【請求項4】

前記溶解促進剤が、過塩素酸テトラブチルアンモニウム、四フッ化ホウ酸テトラブチルアンモニウム、六フッ化リンテトラブチルアンモニウム、過塩素酸ナトリウム、四フッ化ホウ酸ナトリウム、六フッ化リンナトリウム、過塩素酸テトラエチルアンモニウム、四フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウム、六フッ化リンテトラエチルアンモニウム、テトラフェニルホウ酸ナトリウム、p-トルエンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム(炭素数6~24)、アルキルリン酸ナトリウム(炭素数6~24)、リン脂質(炭素数6~24)である請求項1~3のいずれか一項に記載の製法。

【請求項5】

前記溶解促進剤がテトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウムである請求項4に記載の製法。

【請求項6】

前記重合開始剤がN-(4'-tert-ブチルベンジル)-4-クロロピリジニウムであり、前記モノマーが4-クロロピリジンである請求項5に記載の製法。

【請求項7】

更に反応物を重合停止剤と反応させることを含み、該重合停止剤が、アミノ基、アルコキシ基若しくはアルキル基で置換したピリジン、キノリン若しくはアクリジン又はこれらの誘導体、トリフェニルホスフィン又はその誘導体、又はアルキル基若しくはアリル基を置換したアミン誘導体である請求項1~6のいずれか一項に記載の製法。

【請求項8】

反応液に前記重合停止剤を加えることにより、反応物を重合停止剤と反応させる請求項7

に記載の製法。

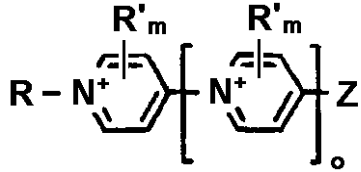
【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の製法により製造されたポリピリジニウム。

【請求項 10】

下記一般式（化 3）

【化 3】



（式中、R、Z、R' 及び m は上記と同様に定義され、o は 1 ~ 300 である。）で表される請求項 9 に記載のポリピリジニウム。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2005/005180
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C08G73/06 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) Int.Cl ⁷ C08G73/00-26 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 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI (DIALOG), JSTPlus (JOIS)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	Kenta TAKAHASHI et al., "Polypyridinium no Gosei to Denki Kagakuteki Tokusei", The Electrochemical Society of Japan Dai 71 Kai Taikai Koen Yokoshu, 24 March, 2004 (24.03.04), page 8	1-10
X A	JP 4-293931 A (Hoechst AG.), 19 October, 1992 (19.10.92), Claims; Par. Nos. [0009] to [0012]; examples & EP 490385 A2	9-10 1-8
X A	JP 61-272234 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 02 December, 1986 (02.12.86), Claims; examples (Family: none)	9-10 1-8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 17 May, 2005 (17.05.05)		Date of mailing of the international search report 31 May, 2005 (31.05.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005180

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 61-271324 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 01 December, 1986 (01.12.86), Claims; examples (Family: none)	9-10 1-8
X A	JP 59-36662 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 28 February, 1984 (28.02.84), Claims; examples (Family: none)	9-10 1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005180

Claims 9 and 10 disclose an invention relating to a polymer. However, the structure of the polymer is not described so as to be sufficiently specified. The invention is hence unclear.

(Although the polymer has been specified by a production process and the structure of, e.g., the repeating units can be approximately presumed from technical common sense, the molecular weight, etc. are not obvious. In particular, since a feature of this invention resides in a narrowed molecular weight distribution, it is considered that an expression of this point is necessary.)

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2005/005180												
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl.7 C08G73/06														
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl.7 C08G73/00-26														
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2005年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2005年	日本国実用新案登録公報	1996-2005年	日本国登録実用新案公報	1994-2005年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2005年													
日本国実用新案登録公報	1996-2005年													
日本国登録実用新案公報	1994-2005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) WPI(DIALOG), JSTPlus(JOIS)														
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	高橋健太ほか, ポリピリジニウムの合成と電気化学的特性, 電気化学会第71回大会講演予稿集, 2004.03.24, p.8	1-10												
X A	JP 4-293931 A (ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト) 1992.10.19, 特許請求の範囲, [0009]-[0012], 実施例 & EP 490385 A2	9-10 1-8												
X A	JP 61-272234 A (昭和電工株式会社) 1986.12.02, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	9-10 1-8												
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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</td> </tr> <tr> <td>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</td> <td>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献	「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	「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	「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	「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	「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)	「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	「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献	「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献													
「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	「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													
「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	「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													
「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)	「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													
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献													
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願														
国際調査を完了した日 17.05.2005	国際調査報告の発送日 31.5.2005													
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 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) 富士 良宏 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4J 8830												

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2005/005180
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 A	JP 61-271324 A (昭和電工株式会社) 1986. 12. 01, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	9-10 1-8
X A	JP 59-36662 A (工業技術院長) 1984. 02. 28, 特許請求の範囲, 実施 例 (ファミリーなし)	9-10 1-8

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2005/005180

請求の範囲9-10には、高分子化合物に係る発明が記載されているが、その構造が十分特定して記載されておらず、発明が明確でない。

(製造方法により特定されているが、繰り返し単位などの構造は、技術常識から見て概ね推定できるものの、分子量等については明らかでない。特に本願発明では、分子量分布を狭くした点に特徴があり、その点を表現する必要があるものと認められる。)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

Fターム(参考) 4J043 PA02 QB51 RA33 SA32 SA52 TA42 TA62 UA361 UA362 XA19
XB05 XB08 XB15 XB26 ZA41 ZB21 ZB45

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。