オレフィン重合新触媒の開発とポリオレフィン 新材料への展開

的 石 かおり・永井 直・藤田 照典*

Development of New Olefin Polymerization Catalysts and Their Applications to the Creation of Value-Added Olefin-Based Materials

Kaori MATOISHI, Naoshi NAGAI, Terunori FUJITA* (Mitsui Chemicals, Inc. 580-32, Nagaura, Sodegaura, Chiba 299-0265, Japan) *Terunori.Fujita@mitsui-chem.co.jp

This contribution reports on the development and applications of a new family of next generation olefin polymerization catalysts for the creation of value-added olefin-based materials. Our own research based on a "ligand oriented catalyst design concept" has resulted in the discovery of new high-performance olefin polymerization catalysts named FI catalysts. FI catalysts in association with appropriate cocatalysts can exhibit a number of unique features, including exceptionally high ethylene insertion ability, high functional group tolerance, MAO- and borate-free polymerization catalysis and precise control over chain transfers. Due to these features, FI catalysts have created a wide variety of value-added olefin-based materials which include ethylene/polar monomer copolymers, ultrafine and noncoherent polyethylene (PE) particles, polyolefinic block copolymers and selective vinyl-terminated PEs. The vinyl-terminated PEs can readily be converted to well-defined terminally-functionalized PEs and PE/polyethylene glycol hybrid materials.

Key Words : Olefin Polymerization, FI Catalyst, Ultra-fine Particle PEs, Block Copolymer, Polymer Morphology, End-functionalization

1. は じ め に

触媒とは「ほしいものを効率的につくる道具」である。従って、新しい化学産業登場の陰には必ず新触媒の発見があった。触媒は狙った化合物の高効率製造（高転化率、高選択率、資源有効利用、低エネルギー消費、低環境負荷）を可能とするからである。新触媒発見が新しい化学産業をドライブした代表例が、オレフィン重合触媒の発見と展開によるポリオレフィン産業の勃興と成長である。

ポリエチレン（PE）やポリプロピレン（PP）、エチレン/プロピレン/ジエン共重合体などに代表されるポリオレフィン材料は、軽量かつ安価な上に優れた物性と加工性を併せ持ち、さらに安全衛生性やリサイクル性にも優れている。従って、その用途はスーパーのレジ袋やシャンプーのボトルをはじめ、食品の包装材、家電・自動車部品、スポーツ・レジャー用品、農業・土木資材など多岐にわたっている。ポリオレフィン材料は上記の優れた特長と幅広い用途から、最も用いられているプラスチックであり、その市場は現在もアジアを中心に拡大を続けている。

Ziegler 触媒（ $\text{TiCl}_4/\text{R}_3\text{Al}$ ）の発見に端を発するオレフィン重合触媒は進化を続け、 MgCl_2 担持触媒化による飛躍的な性能向上を経て、均一系錯体触媒であるメタロセン触媒、さらにはポストメタロセン触媒へと展開している。 MgCl_2 担持型 Ti 触媒が支えるポリオレフィン産業の中で、近年メタロセン触媒が高性能な共重合ポリマーの製造を中心にその存在感を増してきている。同時に最新のオレフィン重合触媒であるポストメタロセン触媒の工業化も開始され、ポリオレフィン材料の高性能化、多機能化が加速している。本稿では、三井化学㈱が保有する高性能ポストメタロセン触媒「FI 触媒（エフアイ触媒）」の開発についてまとめるとともに、本触媒により合成が可能となったポリオレフィン新材料について紹介する。

2. 高活性ポストメタロセン触媒の開発

オレフィン重合触媒には活性、コモノマー共重合性、立体選択性、位置選択性に加え、生成ポリマーの末端構造、分子量、分子量分布などの制御、さらに結晶性ポリマーで

はポリマー粒子の粒径，嵩密度のコントロールなど多種多様な性能が要求される。しかし，Ziegler (TiCl₄/R₃Al, 1953年)，柏 (MgCl₂担持型 Ti 触媒, 1968年)，Kaminsky (メタロセン触媒, 1980年) へと続くオレフィン重合触媒の発見とその展開の歴史は，高活性触媒の発見が高性能ポリマー・新ポリマー創製の鍵となることを示している。これらの歴史から，ポストメタロセン触媒開発の第一の目標を，「高活性触媒を見つける」とした。

我々は理論計算から「オレフィン重合は配位子と金属の間の活発な電子のやり取りにより起こる」と結論し，フレキシブルな電子授受能力を持つ配位子の設計が高活性触媒を開発する鍵であると考えた。このコンセプトに基づき，分子軌道計算法により HOMO (最高被占軌道, Highest Occupied Molecular Orbital) と LUMO (最低空軌道, Lowest Unoccupied Molecular Orbital) の軌道エネルギー差の小さい配位子を設計し，遷移金属と組み合わせることにより触媒探索を行った。この「配位子を主役とする触媒設計」から多くの高活性触媒が見つかった。発見した触媒の中で，最も活性が高かったのがフェノキシイミン錯体触媒 (前周期遷移金属のフェノキシイミン錯体) であり，配位子のローマ字綴りの頭をとり FI 触媒と名付けた。

3. FI 触媒の特徴

メタロセン触媒は高活性なオレフィン重合触媒として名高いが，FI 触媒のエチレン重合活性はメタロセン触媒のそれを凌駕し，触媒回転効率 (TOF) は常温，常圧，メチルアルミノキサン (MAO: トリメチルアルミニウムの部分加水分解縮合物) 助触媒で最高 65,000/sec/atm に達した (1 秒間に 65000 個のエチレンを重合させる) ¹⁾。この TOF 値はオレフィン重合の新記録であると同時に酸化反応，還元反応，アルキル化反応などこれまでに知られている全ての触媒反応の中でも最高レベルの値である。

FI 触媒はその立体構造も，また電子状態もメタロセン触媒とは異なる (図 1)。メタロセン触媒が 4 面体 (テトラヘドラル) 錯体であるのに対し，FI 触媒は 8 面体 (オクタヘドラル) 錯体であり，中心金属と置換基の位置関係が大きく違う。また，メタロセン触媒は基本的に炭素と水素から成る配位子を持つが，FI 触媒は酸素，窒素という

ヘテロ原子が中心金属に配位した錯体であり，二つの触媒は中心金属の電子状態も異なっている。

FI 触媒は電気陰性度の大きい N, O が中心金属に配位しているため，金属/配位子間の分極が大きい。この大きな分極により無機固体表面との強い相互作用が期待でき，従って Ziegler 触媒の担体である MgCl₂ が助触媒として作用する可能性がある。また N, O の配位により FI 触媒の活性種であるカチオン錯体はその配位不飽和度が高くなっており，従って，求核性の高いオレフィン，例えばノルボルネンのような架橋環状構造を持つ塩基性の強いオレフィンとの高い反応性が期待できる。

また，N, O の配位は極性基の被毒を低減させると考えられ，従って，極性モノマーの共重合も期待できる。一方，FI 触媒は非対称な二座配位子を二つ持つため，複数の異性体の混合物として存在することが可能である。これら異性体の存在比をコントロールできれば，一種の触媒で構造の明確なポリオレフィンの混合物 (多峰性ポリマー) が得られる。

触媒設計の自由度が大きいことも FI 触媒の特徴である。FI 配位子はフェノール類とアミン類から容易に合成でき，しかもこれらの原料は様々な誘導体が商業的に入手可能であるため，多種多様な構造の FI 配位子を得ることができる。上述の特徴と，この配位子構造の多様性により既存触媒では合成が困難な様々なオレフィン系新材料を創製することに成功した (表 1) ²⁻⁹⁾。以下の章では，これら新材料の創製について紹介する。

4. FI 触媒が生み出したポリオレフィン系新材料

4.1 エチレン/極性モノマー共重合体

エチレン/極性モノマー共重合体は高温高压で実施されるラジカル重合により製造されているが，この手法ではポリマーの分岐状態や末端構造を制御することは困難である。一方，メタロセン触媒等による配位重合では，極性基による触媒被毒が起こる。そのため極性基の被毒が小さいニッケル，パラジウムなどの後周期金属触媒を用いる重合がいくつか報告されているが，活性は一般に低い。

FI 触媒は，高活性なエチレン重合触媒であることに加え，フェノキシイミン [O⁻, N] 配位子が配位した，言わば「すでに被毒された状態」である。従って極性モノマーの極性基による被毒度は小さく，エチレン/極性モノマー共重合触媒としてポテンシャルを持つと考えられる。事実，DFT (密度汎関数) 計算は FI 触媒，とりわけ Ti-FI 触媒の極性基による被毒はメタロセン触媒に比べ極端に小さいことを示した。

そこで，極性モノマーとして酢酸ヘキセニルを用い，エチレンとの共重合を試みた。その結果，メタロセン触媒では反応が進行しない条件で，Ti-FI 触媒は高分子量かつ分

図1 FI 触媒とメタロセン触媒

子量分布の狭い共重合体（酢酸ヘキセニル含量 1.2 mol%, M_w 119000, M_w/M_n 2.8）を与えることがわかった。これらの結果は、Ti-FI触媒の極性モノマー共重合に対する高いポテンシャルを示すものである。

4.2 超高分子量PE, 微粒子PE

$MgCl_2$ は期待通りFI触媒の助触媒になるとともに、担体としても作用した（担体助触媒）。以下では $MgCl_2$ 担持型FI触媒の展開例として、超高分子量PE, 微粒子PEの製造について紹介する。

R^1 位に嵩高いアルキル基を持つZr-FI触媒と $MgCl_2$ 担体助触媒により、ポリマー形状や粒径が精密に制御された超高分子量PE（ M_v : >200万, 嵩密度: 0.50 g/mL, 図2a）を高活性で得ることができる。これらの超高分子量PEは分岐（メチル分岐, 長鎖分岐）を全く持たないため高強度繊維, 人工骨, 義足など強度が要求される材料として理想的である。

さらに, $MgCl_2$ 担体助触媒の粒子径および形状を制御することにより, 粒径が3~30ミクロンかつ非凝集の超高分子量微粒子PEが創製可能である（図2b-e）^{2,3)}。また粒径が2-4ミクロンの $MgCl_2$ を担体として用い, 重合後 $MgCl_2$ をキレート剤により除去することにより中空の微粒子PEを合成することもできる。これらの微粒子新材料は焼結シ

ート・フィルター, 光拡散フィルム, 高性能樹脂添加剤, 化粧品配合剤などとして有望である（図3）。

上述の微粒子PEは電子線やプラズマ処理することにより水酸基やカルボキシル基などの官能基を導入することができる。これらの官能基は水に対して高い親和性を持つため水に分散する微粒子PEとなる（図4）。

4.3 エチレン/ノルボルネン共重合体

エチレンとノルボルネンを共重合すると, ポリマーの中に環状構造を組み込むことができる。このようなポリマーは優れた光学特性と耐熱性を示すため, 様々な用途に展開が可能である。前述の通り, ノルボルネンはエチレンと比べて塩基性が高いため, 配位不飽和度の高いFI触媒と強い相互作用を持つことが期待される。実際にFI触媒を用いてエチレンとノルボルネンの共重合を試みた結果, CGC（拘束幾何形状金属触媒; ダウケミカル社により開発された嵩高いモノマーに対して高い共重合性を示す触媒）がノルボルネン含量26mol%（Tg: 47℃）の生成物を与える条件下で, FI触媒からはノルボルネン含量40mol%以上（Tg > 120℃）の共重合体を得ることができた。これらの結果は環状オレフィンの取り込みには配位不飽和度の高い触媒が有効であることを示しており, 従って, エチレン/環状オレフィン共重合触媒を設計する指針を与える。

4.4 多峰性PE

FI触媒には複数の異性体が存在可能であるが, これは活性種のカチオン錯体についても同様である。考えられる5種の異性体のうち, 活性サイトが重合に優位なシスである異性体が3種あり, これらの異性体を利用すると1種のFI触媒から制御された多峰性ポリマーを合成することができる。例えば, Zr-FI触媒/MAOは0℃で単峰性, 20℃で2峰性, 75℃では3峰性のPEを与える（図5）⁴⁾。各

図2 FI触媒から生まれた超高分子量PE, 微粒子PE

表1 FI触媒の創製する高機能性ポリオレフィン材料

ポリオレフィン	ポリオレフィン/極性基複合材料
超高分子量PE (M_v > 5,000,000)	エチレン/極性モノマーランダム共重合体
超高分子量微粒子PE	片末端エポキシ化PE
単分散PE, 単分散COC	片末端ジオール化PE
多峰性PE	片末端アミン化PE
高アイソタクチックPP (iPP)	片末端パーフルオロアルキル化PE
高シンジオタクチックPP (sPP)	片末端無水コハク酸化PE
各種ブロック共重合体	PE-PEGブロック共重合体
(例: PE- <i>b</i> -sPP, sPP- <i>b</i> -EPR)	PE-ポリシロキサンプロック共重合体
マルチブロック共重合体	PE-PPGブロック共重合体
超高分子量EPR (M_w > 10,000,000)	PE-ポリエステル共重合体
超高分子量aPP (M_w > 8,000,000)	PE-ポリウレタン共重合体
極低分子量PE (M_w < 2000)	両末端官能基化sPP
ポリ（高級 α -オレフィン）	官能基化・複合化微粒子PE
(ウルトラランダムポリヘキセン)	
片末端二重結合ポリオレフィン	PE; ポリエチレン, PP; ポリプロピレン, COC;
片末端アルミニウムPE	シクロオレフィンコポリマー, EPR; エチレン/ プロピレン共重合体, PEG; ポリエチレングリコ ール, PPG; ポリプロピレングリコール

峰の分子量分布は約2である。この多峰性挙動は重合時間、MAO/Zr比の影響を受けず、しかも生成したポリマーに分岐がないことから、活性種の異性体由来であると結論できる。これらは配位子の配位形態をコントロールした多峰性ポリマーの初めての合成例である。コントロールされた多峰性オレフィンポリマーは、物性と成型性を両立するユニークなポリマーとなる可能性を秘めている。

4.5 リビング重合/ブロックコポリマー

リビング重合では重合中のポリマーは触媒から外れない(連鎖移動がない)。この性質を利用すれば理論的にはあらゆる構造のポリマーを合成することができる。

イミン窒素に結合するフェニル基のオルト位がフッ素化された一連のTi-FI触媒/MAOは、エチレンおよびプロピレン両方のリビング重合を進行させる初めての触媒である⁴⁾。例えばイミン窒素上にC₆F₅基をもつTi-FI触媒/MAOは高活性(TOF21,500 /min/atm)で単分散の高分子量PE(M_n: 420000, M_w/M_n: 1.13)を与え、この分子量は単分散PEとして世界最高レベルの値である。この触媒を用いるとプロピレンのリビング重合も室温で進行させることが可能であり、規則性の高い単分散のシンジオタクチックPP(sPP, [rr]: 87 %, T_m: 137 °C)を得ることができる。これはリビングかつ高立体選択性プロピレン重合を実現した初めての例である。

このTi-FI触媒リビング重合技術によりPE-*b*-sPP, sPP-*b*-EPR, PE-*b*-EPR, EPR₁-*b*-EPR₂, PE-*b*-EPR-*b*-PE, PE-*b*-EPR-*b*-sPPなどエチレン(E)とプロピレン(P)から種々のブロックコポリマーが合成できる。また、この技術によりエチレン(E)と1-ヘキセン(H), 1-オクテン(O)などの高級 α -オレフィンからPE-*b*-EHR, PE-*b*-EORなどのブロックコポリマーの合成も可能となった。

これらのブロックコポリマーは期待通りユニークな物性を示した。例えばPE-*b*-EHR(ヘキセン含量15モル%)は融点が130 °Cであり、しかも強さと硬さの両方の性質を兼ね備えている。なお、リビング重合用Ti-FI触媒と連鎖移動剤である水素を組み合わせることにより触媒的にブロックコポリマーを創製することにも成功している⁷⁾。

4.6 片末端二重結合PE

イミン窒素上の置換基に脂肪族アルキル基を持つZr-FI触媒は、MAO助触媒との組み合わせにより片末端選択的に二重結合を持つPE(M_w: 1000-15000, 片末端二重結合率: >95%)を高活性で与える⁸⁾。プロピレンをコモノマーとして用いれば片末端に二重結合を持つエチレン/プロピレン共重合体を得ることも可能である。これらの片末端二重結合含有ポリマーは、既存触媒(例; Al触媒, Ni触媒, メタロセン触媒)では合成が困難な反応性を持つ新しいポリオレフィン材料である。

上記の片末端二重結合PEはワックスや共重合用のモノマー(マクロマー)として利用できるのみならず、二重結合を足がかりとした官能基化、さらには極性ポリマーとの複合化も可能である。

図4 酸素プラズマ処理前後の微粒子PE(水中, 左: 処理前, 右: 処理後)

図5 多峰性PEの分子量分布

図3 超高分子量微粒子PE ($\phi=10 \mu\text{m}$)

(a: 粒径分布図, b: 中空微粒子, c: 焼結フィルター)

5. 片末端官能基化PE

ポリマー末端に二重結合を持つPEは、例えばPEの熱分解などにより製造できるが、これらは両末端、片末端、あるいは全く二重結合を持たないポリマーの混合物である。熱分解品に対し、FI触媒が創製した片末端二重結合PEは片末端にのみ高い選択性で二重結合を持つため、構造が高度に制御された官能基化・複合化PE材料に誘導することができる⁴⁻⁶⁾。

5.1 片末端無水コハク酸化PE

片末端二重結合PEと無水マレイン酸をラジカル補足剤存在下で反応させると片末端無水コハク酸化PEが効率よく製造できる。この片末端無水物化PEは離型剤として高性能を示す。一方、この酸無水物体の対応するナトリウム塩（片末端コハク酸ジナトリウム塩）は水中120-130℃で剪断をかけると自己組織化し、ナノサイズの微粒子（直径10～30 nm）と芋虫状のファイバー（図6、直径約20 nm、長さ50～300 nm）を形成する⁹⁾。この分散体はコーティング剤、インキ添加剤、分散剤などとして利用可能である。

5.2 片末端エポキシ化PEおよびその誘導体

過酸化水素/タングステン触媒により片末端二重結合PEは定量的に対応するエポキシ体に変換できる。この製法はスケールアップが容易であり、しかも副生成物が水のみというクリーンな製造プロセスを提供する。得られたエポキシ化PEはPEとしての特徴（結晶性、融点、硬度）を保持すると同時に反応性のポリマー末端を持つ新材料である。

片末端エポキシ化PEのエポキシ基はその高反応性を利用して他の官能基に容易に変換することができる（図7）。例えばエポキシ基の加水分解により片末端ジオール化PEに、またエポキシ基をアミン類で開環させると片末端アミノ化PEに容易に誘導できる。さらに片末端エポキシ化PEとパーフルオロアルキルカルボン酸を反応させること

により片末端パーフルオロアルキル化PEが得られる。これらの片末端官能基化PEはワックス添加剤、カチオン性界面活性剤、樹脂の撥水撥油化剤など幅広い用途に展開できる。

5.3 ポリエチレン/ポリエチレングリコール複合材料

上述のエポキシ化PE、ジオール化PEはポリエチレングリコール（PEG）やエチレンオキシドと反応させることにより種々のPE/PEG複合材料（PE-PEGブロック共重合体）に誘導することができる。このPE/PEG複合材料は原料の選択や反応条件のコントロールによりブロック構造を精密に制御できるため、親油性/親水性特性を自在に変えることが可能である（図8）。例えば A_NB 型ブロック共重合体〔PEGの片末端にPE鎖を N 本（ $N \geq 2$ ）持つ〕は疎水部（PE）の含量が多いためポリオレフィンへの親和性が高い。従ってポリオレフィン中に高分散し、極めて小さいマイクロ相分離構造を形成する。例えば、 A_4B 型ブロック共重合体（PE M_w : 2000×4, PEG M_w : 600, T_m : 121℃）は、直鎖状低密度PE（LLDPE）中で50～700 nmの海島構造状のマイクロ相分離構造を形成する（図9）。上記のブロック共重合体を10 wt%含有するLLDPEの表面固有抵抗（酢酸カリウム0.3 wt %を共添加, 24℃, 50%RHにて測定）は $10^{10} \sim 10^{11} \Omega$ であり、樹脂用永久帯電防止剤として既存品（同一条件で $10^{12} \sim 10^{14} \Omega$ ）を凌駕する性能を持つ。

一方、 AB_N 型ブロック共重合体〔PEの片末端にPEG鎖を N 本（ $N = 1 \sim 3$ ）持つ〕はPEG含量が多いため、ポリオレフィン樹脂の親水化剤として優れている。例えば、PE-PEG AB_3 型ブロック共重合体（PE M_w : 2000, PEG M_w : 400×3, T_m : 120℃）を10 wt%含有するLLDPEの表面水接触角は20°（無添加103°）である。このブロック共重合体はLLDPEを水に長時間浸漬しても容易には漏出しな。これらのユニークな特性は、 AB_N 型ブロック共重合体がPEGセグメントを持つため疎水性の高いポリオレフィン内部ではなく表面に存在し、しかもPE部分とポリ

図6 片末端無水コハク酸化PEとその展開

図7 片末端エポキシ化PEの誘導体とその用途

図8 PE-PEGブロック共重合体

図9 PE-PEG A₄B型ブロック共重合体 (10 wt%) を含むLLDPEのTEM画像

オレフィンの高い親和性のため水に抽出されにくいことに由来すると考えられる。

AB_N型ブロック共重合体は水中、120-130℃で剪断をかけると界面活性剤を用いることなく水に分散させることが

できる。ブロック共重合体中のPEG分岐数が多いほど分散粒径は小さくなり、N ≥ 2でナノオーダーの粒子を形成させることができる。例えば、AB₃型ブロック共重合体 (PE M_w: 2000, PEG M_w: 400 × 3, T_m: 120℃) の場合、～20 nmのナノ粒子を形成し、その水分散体の透明度は高い (図10a)¹⁰。この分散体は広範囲な温度およびpH領域で安定である。さらに、このナノ粒子は水分散体の凍結乾燥やスプレードライによりナノ粉末として取り出すこともできる。こうして得られたナノ粉末は、水やアルコール等の溶媒に再分散させることが可能である。これらは従来のポリオレフィン系水分散体では実現できないユニークな特性である。

上述のナノ粒子は内部がPEで構成されているため、粒子内部に親油性の物質を取り込むことができる。すなわち、

図10 PE-PEGブロック共重合体水分散体写真 (a: 外観 (5 wt%), b: TEM画像, c: 水不溶性染料の水分分散, d: ANS (0.1 mM) の水中発光 (c, dとも左: AB_3 なし, 右: AB_3 0.2 wt%))

AB_N 型ブロック共重合体を用いれば水に溶解しない染料や顔料を水に均一分散させることが可能である (図10c; 2, 7, 12, 17-テトラ- α -ブチル-5, 10, 15, 20-テトラアザポルフィリン酸銅 (II) の水分散体 (0.004wt%)).

一方, 8-アニリノ-1-ナフタレンスルホン酸 (ANS) 水溶液 (0.1 mM) は紫外線 (365 nm) を照射しても発光しないが, AB_N 型ブロック共重合体 (AB_3 型, PE M_w : 2000, PEG M_w : 400 $\times$ 3, T_m : 120 $^{\circ}\text{C}$) のナノ粒子が存在すればこの内部に取り込まれて蛍光を発する (図10d). これはナノ粒子内部の疎水性が高いためと考えられる.

上述の AB_N 型PE-PEGブロック共重合体は樹脂表面親

水化剤, 接着剤, 透明界面活性剤, コーティング剤, インキ組成物, 化粧品添加剤/基材, 分散剤など様々な用途に展開することができる.

6. お わ り に

三井化学(株)におけるポストメタロセン触媒の開発と開発した触媒を用いたポリオレフィン新材料の創製についてまとめた. 本稿で紹介した新材料が, 高度化・複雑化する市場ニーズに応えていくことを期待している.

References

- 1) Mitani, M.; Saito, J.; Ishii, S.; Nakayama, Y.; Makio, H.; Fujita, T.: *Chem. Rec.*, **4**, 137 (2004)
- 2) Makio, H.; Fujita, T.: *Acc. Chem. Res.*, **42**, 1532 (2009)
- 3) Nakayama, Y.; Saito, J.; Bando, H.; Fujita, T.: *Chem. Eur. J.*, **12**, 7546 (2006)
- 4) Terao, H.; Nagai, N.; Fujita, T.: *Yuki Gosei Kagaku Kyokaiishi*, **66**, 444 (2008)
- 5) Nagai, N.; Fujita, T.: *Setchaku no Gijutsushi*, **26**, 11 (2007)
- 6) Matoishi, K.; Nagai, N.; Fujita, T.: *Convertech*, **441**, 54 (2009)
- 7) Mitani, M.; Nakano, T.; Fujita, T.: *Chem. Eur. J.*, **9**, 2396 (2003)
- 8) Terao, H.; Ishii, S.; Saito, J.; Matsuura, S.; Mitani, M.; Nagai, N.; Tanaka, H.; Fujita, T.: *Macromolecules*, **39**, 8584 (2006)
- 9) Sainath, A. V. S.; Isokawa, M.; Suzuki, M.; Ishii, S.; Matsuura, S.; Nagai, N.; Fujita, T.: *Macromolecules*, **42**, 4356 (2009)
- 10) Matoishi, K.; Nakatsuka, S.; Nakai, K.; Isokawa, M.; Nagai, N.; Fujita, T.: *Chem. Lett.* in Press.

日本語表記参考文献

- 4) 寺尾浩志, 永井直, 藤田照典: 有機合成化学協会誌, **66**, 444 (2008)
- 5) 永井直, 藤田照典: 接着の技術誌, **26**, 11 (2007)
- 6) 的 石 かおり, 永井直, 藤田照典: コンバーテック, **441**, 54 (2009)

的 石 かおり: 三井化学(株)新材料開発センター (〒299-0265 袖ヶ浦市長浦580-32) 主席研究員. 2000年慶應義塾大学大学院理工学研究科修士課程修了, 同年 三井化学(株)入社. 専門は, 有機合成化学, 生物化学

永 井 直: 三井化学(株)新材料開発センター (〒299-0265 袖ヶ浦市長浦580-32) 理学博士, チームリーダー. 1987年京都大学大学院理学研究科博士課程修了, 同年 三井石油化学工業(株) (現 三井化学(株)) 入社. 専門は, 有機合成化学

藤田照典: 三井化学(株)研究本部 (〒299-0265 袖ヶ浦市長浦580-32) Ph.D., 取締役 研究本部長. 1988年レイパスツール大学 (フランス, ストラスブール) Ph.D.取得. 1982年, 三井石油化学工業(株) (現 三井化学(株)) 入社. 専門は, 触媒化学, 有機合成化学