

令和元年度
特許出願技術動向調査 結果概要

制御ラジカル重合関連技術

令和2年2月

特 許 庁

問い合わせ先
特許庁総務部企画調査課 知財動向班
電話：03-3581-1101（内線2155）

令和元年度特許出願技術動向調査 —制御ラジカル重合関連技術—

1. はじめに

本調査では、近年、特に注目されている「制御ラジカル重合関連技術」の分野について調査分析を行った。ラジカル重合は、工業的に最も重要な重合方法であるが、反応性の高さから制御が難しいことが知られている。1990年代以来、ラジカル重合を制御する技術が次々に開発され、国内で工業化されたものも存在する。近年、機能性化学品の開発が活発であるが、重合体に機能性を付与するためには、反応や構造等を精密に制御する必要があり、その研究開発促進は、新たな付加価値を創出し、我が国の技術・市場優位性を維持・向上させるために不可欠である。機能性化学品を製造する技術として近年注目を集める制御ラジカル重合関連技術の技術動向を把握するために、制御ラジカル重合関連技術に関する特許の動向を調査し、技術革新の状況、技術競争力の状況と今後の展望について検討した。

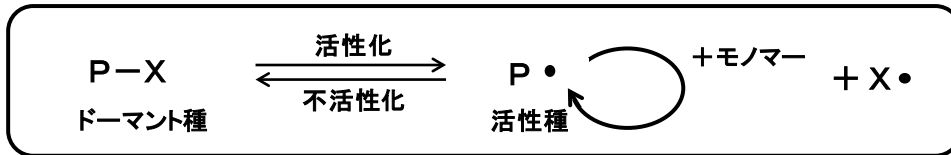
(1) 制御ラジカル重合の技術概要

従来のラジカル重合は、重合性モノマーに過酸化物を代表とするラジカル開始剤を使用し、熱や光によるラジカル開始剤の分解で生じるラジカルが重合性モノマーと反応して一次ラジカルを生成し、生成した反応性に富む一次ラジカルが次々に重合性モノマーと反応して成長反応が起こり、高分子ポリマーを生成する重合方法である。

従来のラジカル重合反応では、次のような課題が存在することが知られている。(i) 温度、濃度及び重合性モノマーのラジカルとの反応性比によって、ポリマーの組成が一義的に決まってしまう。(ii) 異種モノマーとの混合系では、この反応性比が異なる場合はブロックポリマーやグラフトポリマーなどの高機能性ポリマーが得られず、ランダム共重合やホモポリマーとランダム共重合体との混合物となる。(iii) 連鎖移動反応が起こりやすいため、ポリマー性能を発揮する上で重要な要因である、分子量や分子量分布等の制御が困難である。

一方、制御ラジカル重合では、図1に示されるように、成長ラジカル $P\cdot$ を可逆的に保護基 $X\cdot$ で保護することで、その脱保護(活性化)、モノマーの付加(成長)、保護(不活性化)の繰り返しにより、分子鎖は少しずつほぼ均等に成長していくため、連鎖移動反応が起こらないことにより分子量分布の小さなポリマーが得られる。また、活性末端の存在により、末端官能基ポリマーやブロック共重合体等の合成、配列制御や立体規則性制御等の高度な高分子構造の制御が可能となる。制御ラジカル重合の応用分野としては、エラストマーやシーリング材、粘・接着剤、分散安定剤、機能性微粒子、医用材料等多岐にわたっている。

図1 制御ラジカル重合の基本概念



(2) 調査方法の概要

図2に制御ラジカル重合関連技術における技術俯瞰図を示した。本調査における主要な対象技術分野は、重合系材料、重合方法、ポリマー形態等である。

本調査では、特許文献、非特許文献について、以下の調査範囲、調査手法により調査を行った。

ア. 調査範囲

・特許文献

出願年（優先権主張年）：2000～2017年

出願先国・地域：日本、米国、欧州、中国、韓国、ASEAN各国

使用した商用データベース：Derwent Innovation (Derwent World Patents Index¹)

・非特許文献

発行年：2000～2018年

使用した商用データベース：Scopus²

イ. 調査手法

・特許文献

キーワード等を用いることによって、商用データベースで本調査の対象となる特許文献の母集合を得た後、母集合に含まれる特許文献を1件ずつ読み込み、あらかじめ本調査のために独自に設定した技術区分に分類した。

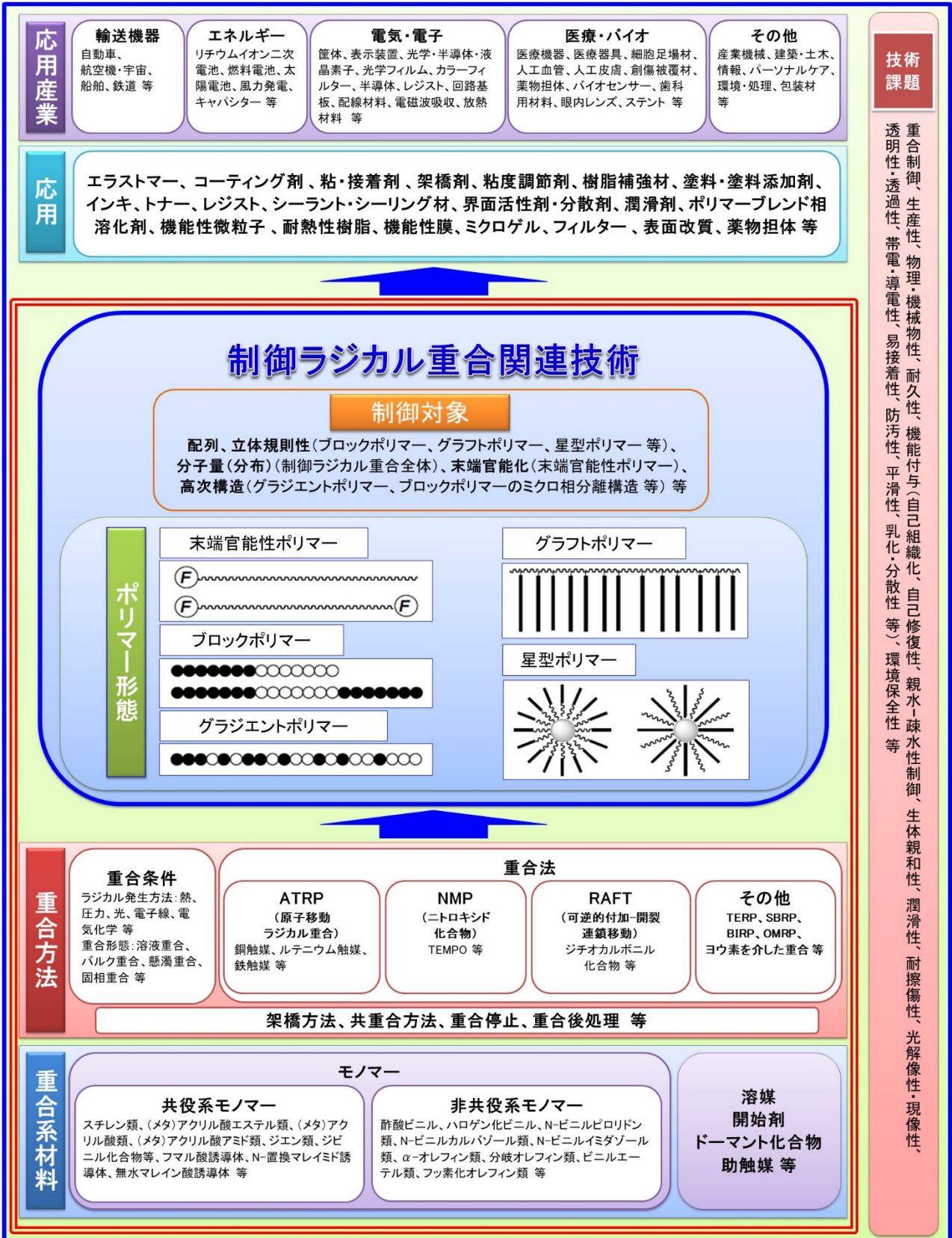
・非特許文献

キーワード等を用いることによって、商用データベースで本調査の対象となる論文の母集合を得た後、母集合に含まれる論文の抄録を1件ずつ読み込み、あらかじめ本調査のために独自に設定した技術区分に分類した。

¹ キャメロット ユーケイ ビッドコ・リミテッドの登録商標

² エルゼビアの登録商標

図2 【技術俯瞰図】



本調査の対象範囲は二重線の範囲内である。

2. 本調査の結果概要

- (1) 特許ファミリー件数比率は、中国籍出願人が 41.9%で最も多く、日本国籍出願人が 28.0%で次に多い。日本は、電気・電子分野、自動車、建築・土木分野の応用産業や新規重合方法等の基礎研究分野において高い技術開発力を有している。
- (2) 日本国籍出願人のファミリー件数は 2009 年以降減少又は現状維持で推移しているが、中国籍出願人は 2009 年以降増加傾向で推移している。
- (3) 特許の技術区分別では、原子移動ラジカル重合 (ATRP) が最も多く、次にジチオカルボニル化合物 (RAFT)、ニトロキシド化合物 (NMP) が続いている。応用産業としては、各国の強い産業分野での技術開発が進められている。将来の応用産業としては、医療・バイオ分野、エネルギー分野、資源・鉱山分野、環境・処理分野において実用化が進んでいくものと推測される。
- (4) 論文発表件数比率は中国が 30.7%、欧州が 27.1%と多く、日本からは 7.2%とあまり多くない。応用産業としては、医療・バイオ分野、エネルギー分野、環境・処理分野に関連する研究開発が行われている。

3. 市場環境

主要企業の関連製品情報 (表 1)

主要企業各社は、制御ラジカル重合関連技術を用いて、接着剤、シーリング材、顔料分散剤、粘着剤、増粘剤、界面活性剤、潤滑剤等の多様な分野で製品開発を行っている。

表 1 【制御ラジカル重合関連技術を用いた各社の製品開発の状況】

会社	技術	ポリマー、試薬	用途
カネカ	ATRP	両末端変性アクリレートポリマー	接着剤、シーリング材
日本ゼオン	ATRP	ブロックポリマー	ニトリルゴム
PPG・インダストリーズ	ATRP	ブロックポリマー	顔料分散剤、レオロジーコントロール剤
サーモフィッシャー	ATRP	グラフトポリマー	高分解能カラム
パイロット・ポリマー・テクノロジーズ	ATRP	ブロックポリマー	増粘剤、界面活性剤
BASF	NMP	ブロックポリマー	顔料分散剤
アルケマ	NMP	開始剤、マクロ開始剤、ブロックポリマー	開始剤、熱可塑性エラストマー、改質剤、アクリルガラス、粘着剤
ボロン・モリキュラー	RAFT	RAFT 試薬	ポリマー合成
アルケマ	RAFT	RAFT 試薬	ポリマー合成
ルブリゾール	RAFT	RAFT 試薬	ポリマー合成
ソルベイ	RAFT	RAFT 試薬	ポリマー合成
ソルベイ	MADIX ³	RAFT 試薬	ポリマー合成
ソルベイ	RAFT	ブロックポリマー	油田用添加剤
ルブリゾール	RAFT	スターポリマー	自動車潤滑油用添加剤
DSM	RAFT	ブロックポリマー	コーティング用ラテックス
大塚化学	TERP	高分子量ポリマー	粘着剤
大塚化学	TERP	ブロックポリマー	顔料分散剤
ダイキン	ITP	ブロックポリマー	熱可塑性フルオロエラストマー (FTPE)
DIC	ITP	ブロックポリマー	フッ素系界面活性剤
デュボン	ITP	フルオロテロマー	フッ素系オリゴマー、界面活性剤
ソルベイ スペシャルティール ケミカルズ	ITP	ブロックポリマー	熱可塑性フルオロエラストマー (FTPE)
大日精化工業	RTCP	ブロックポリマー	顔料分散剤、顔料表面処理剤
ビックケミー	ATRP	ブロックポリマー	顔料分散剤
綜研化学	RAFT	ブロックポリマー	粘着剤
藤倉化成	RAFT	ブロックポリマー	粘着剤

出典：各種資料より三菱ケミカルリサーチが作成

³ MADIX：ジチオエステル (Z-(C=S)S-R) を用いる RAFT 重合

4. 政策動向

主要国・地域の政策動向（表2）

政策は、国家としての繁栄を目指した方向付けを示し、国家の意思の下で国の予算を投入して推進され、国全体（産官学）がそれに向かって技術・産業の育成を図っていくことから、国の産業発展や国際競争力強化に対して極めて大きな影響を及ぼす。実際に、政策に基づき、多くの国内研究開発機関の育成がなされ、また、国家プロジェクトの策定がなされている。そこで、制御ラジカル重合技術に関連する主要国・地域で進められてきたナノテクノロジー・材料に関する近年の基本政策・国家戦略を調査し、概要を下記に示した。

表2 【主要国・地域のナノテクノロジー・材料に関する基本政策・国家戦略概要】

国・地域		基本政策・国家戦略
日本		第5期科学技術基本計画で、Society 5.0の実現へ向けた11のシステムの一つとして「統合型材料開発システム」を特定。「素材・ナノテクノロジー」は新たな価値創出のコアとなる強みを有する基盤技術の一つ
米国		National Nanotechnology Initiative(2001～) ・第6次NNI戦略プラン(2016～)で省庁横断テーマNSI(Nanotechnology Signature Initiative)を更新 ・National Strategic Computing Initiative や BRAIN Initiative と連携し、新コンピューティング開発 Materials Genome Initiative(2011～) ・実験ツール、計算機、データの連携により、研究室での新材料の発見から製造までの時間を半減
欧州	EU	Horizon 2020(2014～) Key Enabling Technologies(KETs)として、ナノテクノロジー、先進材料、マイクロ・ナノエレクトロニクス、フォトニクス、バイオテクノロジー、先進製造を選定
	ドイツ	Action Plan Nanotechnology 2020を開始(2016～) 新ハイテク戦略の一環としてBMBFを中心に7省が連携して策定
	イギリス	UK COMPOSITES STRATEGY(2009～) ビジネス イノベーション 技能省(BIS)を中心に航空機、自動車向けの耐久性が高く軽量かつ高性能な複合材料の開発
	フランス	France Europe 2020(2013～) ・先進材料、ナノエレクトロニクス、ナノマテリアル、マイクロ・ナノ流体工学が優先領域
中国		国家中長期科学技術発展計画綱要(2006～2020) ・先端技術8分野の一つに「新材料技術」、重大科学研究4分野の一つに「ナノ研究」 ・第13次5か年計画:2030年を見据えた15の重大科学技術プロジェクトに「重点的新材料」、「量子通信・量子コンピュータ」、「スマート製造・ロボット」、「航空エンジン・ガスタービン」等を指定 中国製造2025 次世代情報技術や新エネルギー車など10の重点分野と23の品目を設定し、製造業の高度化を目指す。建国100年を迎える2049年に「世界の製造強国の先頭グループ入り」を目指す長期戦略の根幹。重点分野の一つに「新素材(超伝導素材、ナノ素材)」を指定
韓国		第三次科学技術基本計画(2013～2017) 30の重点技術の一つに「先端素材技術(無機、有機、炭素等)」 Korea Nanotechnology Initiative(2001～):第4期(2016～2025)、製造業のリーディング技術開発、ナノテク産業のグローバルリーダーを目指している

出典：国立研究開発法人科学技術振興機構 研究開発戦略センター、「研究開発の俯瞰報告書 ナノテクノロジー・材料分野（2017年）」

5. 特許出願動向

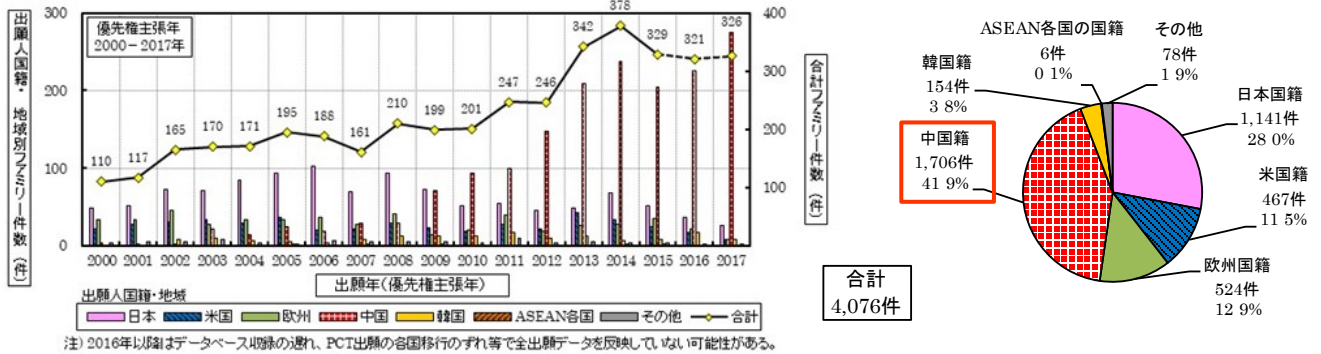
(1) 全体動向（図3）

2000年以降、ファミリー一件数⁴は増加傾向で推移している。日本国籍出願人のファミリ

⁴ ファミリー一件数：同じ発明が複数の国へ特許出願された場合、各国（自国も含む）へ特許出願された「特許出願のまともり」をパテントファミリーと呼ぶ。ファミリー一件数とは、このパテントファミリーを1件とカウントした件数である。

一件数は 2009 年以降減少又は現状維持で推移しているが、中国籍出願人は 2009 年以降増加傾向で推移している。全体では、中国が最も多くのファミリー単位の出願を行っており、全体の 41.9%を占めている。次いで日本、欧州、米国、韓国の順になっている。

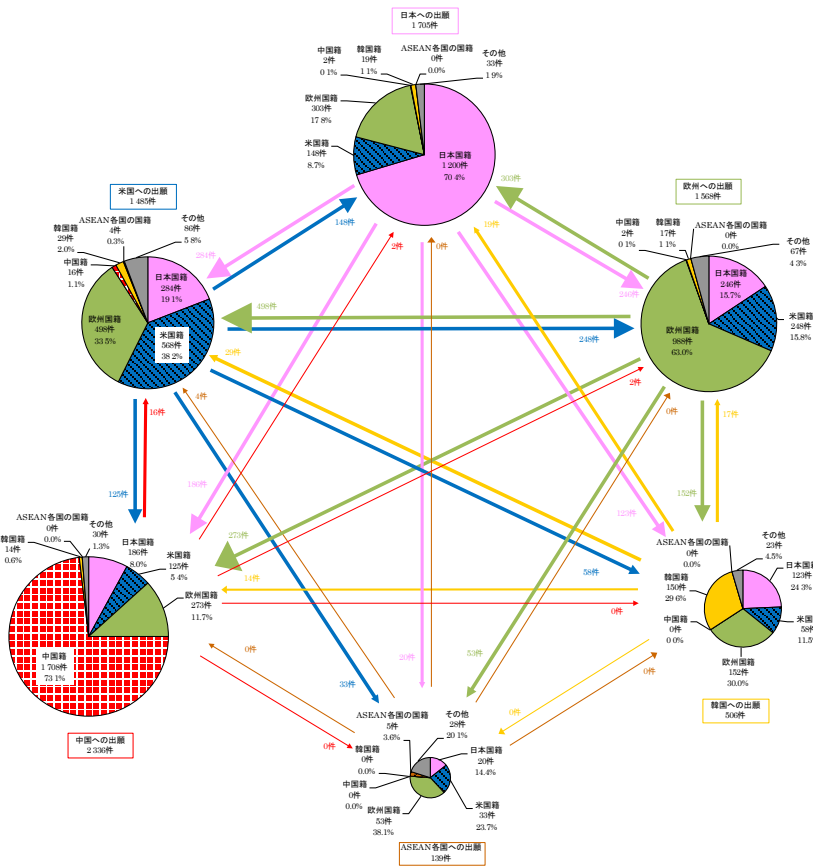
図 3 【出願人国籍・地域別のファミリー件数推移とファミリー件数比率】（日米欧中韓 ASEAN 各国への出願、出願年（優先権主張年）：2000 年～2017 年）



(2) 出願先国・地域別一出願人国籍・地域別出願件数収支 (図 4)

日本国籍出願人は米国、欧州、中国への出願が、米国籍出願人は欧州、日本、中国への出願が、欧州国籍出願人は米国、中国、日本への出願が多い。中国籍出願人は自国への出願が大部分である。他の国・地域の出願人からの日本に対して行われている出願は欧州、米国からの出願が多い。

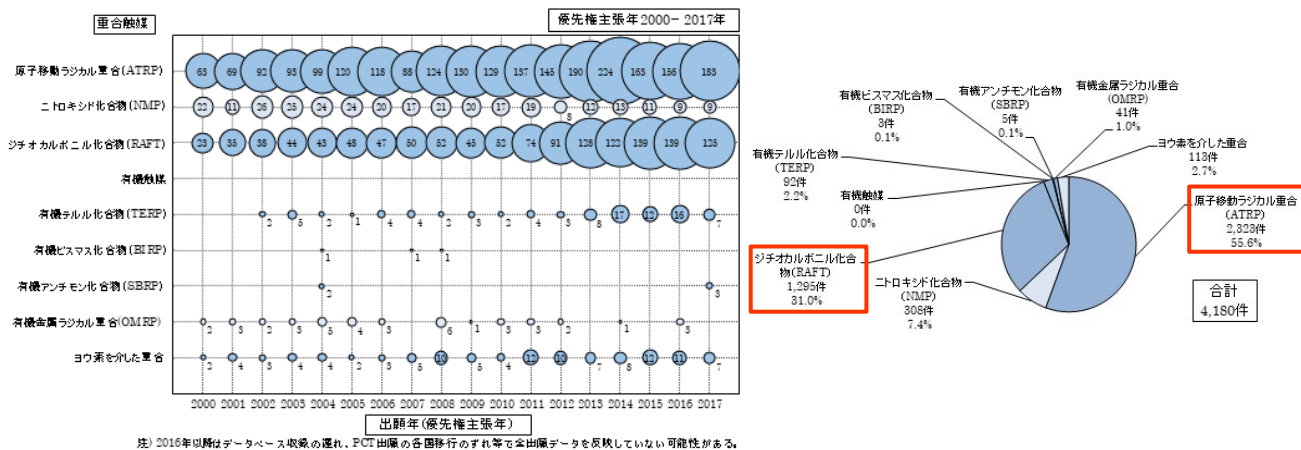
図 4 出願先国・地域別一出願人国籍・地域別出願件数収支 (日米欧中韓 ASEAN 各国への出願、出願年 (優先権主張年) : 2000 年～2017 年)



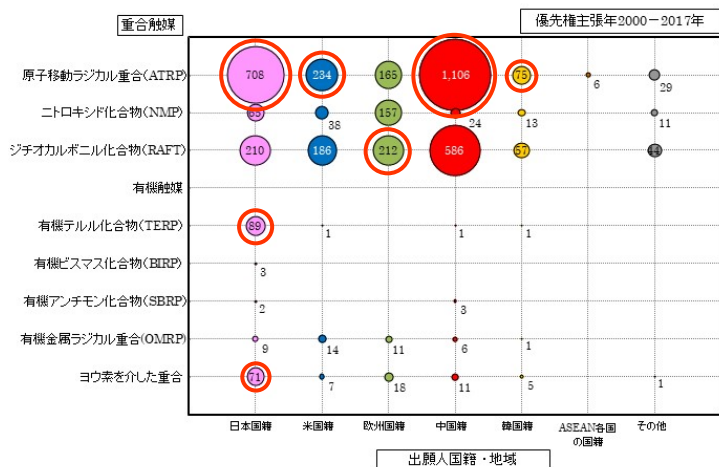
(3) 技術区分別の出願動向 (図5~図8)

重合触媒の出願人国籍・地域別ファミリー件数では、日米中韓は ATRP、RAFT、欧州は RAFT、ATRP の順に多く、日本は TERP、ヨウ素を介した重合が比較的多い。全体の出願に占めるファミリー件数比率は ATRP が 55.6%、RAFT が 31.0%、NMP が 7.4%であった。

図5 【重合触媒ファミリー件数推移と件数比率、出願人国籍・地域別ファミリー件数】(出願年(優先権主張年): 2000年~2017年)

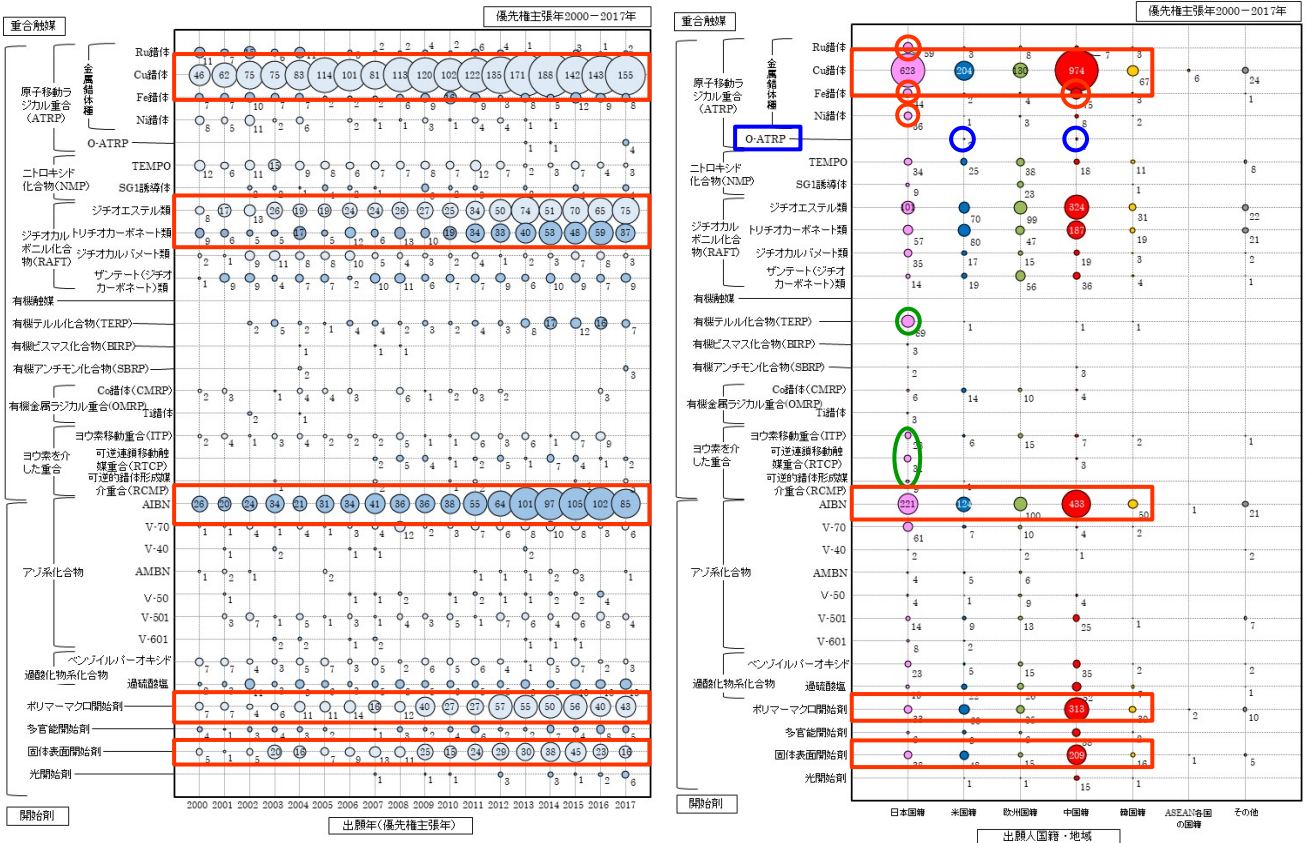


注) 2016年以降はデータベース収録の遅れ、PCT出願の各国移行のずれ等で実出願データを反映していない可能性がある。



重合触媒をさらに細分化して分析すると、ATRP の Cu 錯体が最も多く増加傾向で推移している。TERP は、2002 年以降継続的に出願されている。有機触媒 ATRP (O-ATRP) に関する特許が 2013 年から出願されている。開始剤は、2009 年以降ポリマーマクロ開始剤や固体表面開始剤が増加傾向で推移している。

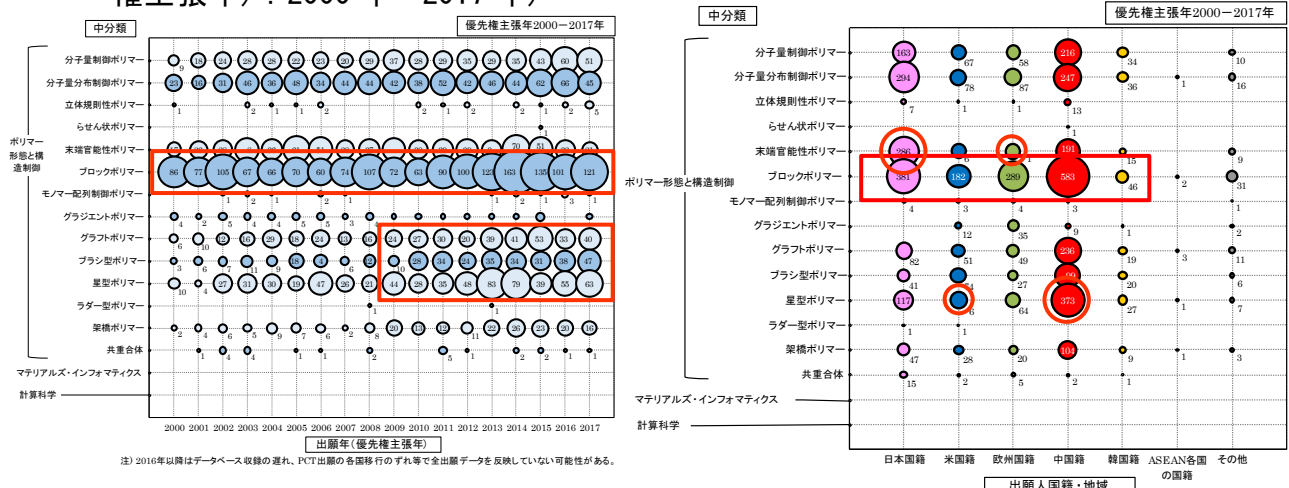
図6 【重合触媒、開始剤—技術区別ファミリー—件数推移、出願人国籍・地域別ファミリー件数】(出願年(優先権主張年): 2000年~2017年)



注) 2016年以降はデータベース収録の遅れ、PCT出願の各国移行のずれ等で全出願データを反映していない可能性がある。

ポリマー形態と構造制御は、ブロックポリマーが最も多く、次に分子量分布制御ポリマーや末端官能性ポリマー、星型ポリマー等に関する特許が多い。2009年頃から、星型ポリマー、ブラシ型ポリマー、グラフトポリマーが増加傾向で推移している。国・地域別では、日米欧中韓共に、ブロックポリマーが最も多く、日本は分子量分布制御ポリマー、末端官能性ポリマー、米国は星型ポリマー、分子量分布制御ポリマー、欧州は分子量分布制御ポリマー、末端官能性ポリマー、中国は星型ポリマー、韓国は分子量分布制御ポリマーに関する特許が次に多い。マテリアルズ・インフォマティクス、計算科学に関する出願は見いだせなかった。

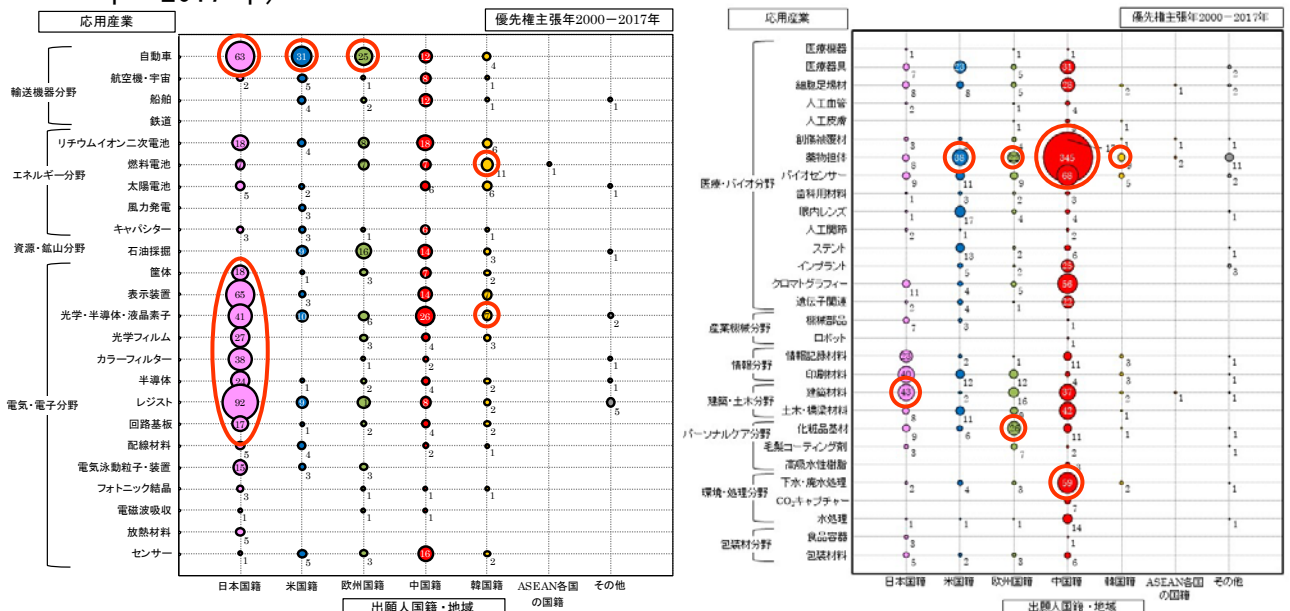
図7 【ポリマー形態と構造制御、マテリアルズ・インフォマティクス、計算科学—技術区別ファミリー件数推移、出願人国籍・地域別ファミリー件数】（出願年（優先権主張年）：2000年～2017年）



注）2016年以降はデータベース収録の遅れ、PCT出願の各国移行のずれ等で全出願データを反映していない可能性がある。

各国・地域が技術開発において注力している応用産業分野は、日本は電気・電子分野、自動車、建築・土木分野、米国は自動車、医療・バイオ分野、欧州はパーソナルケア分野、自動車、医療・バイオ分野、中国は医療・バイオ分野、環境・処理分野、韓国はエネルギー分野、医療・バイオ分野、電気・電子分野である。このことから、各国の強い産業分野で技術開発を進めていることがうかがえる。日本は医療・バイオ分野における技術開発があまり多くない。

図8 【応用産業—出願人国籍・地域別ファミリー件数】（出願年（優先権主張年）：2000年～2017年）

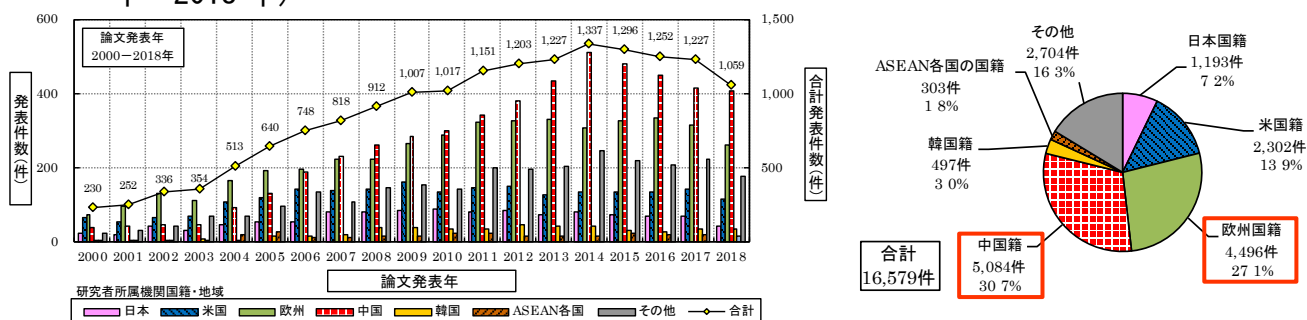


6. 研究開発動向

(1) 全体動向 (図9、図10)

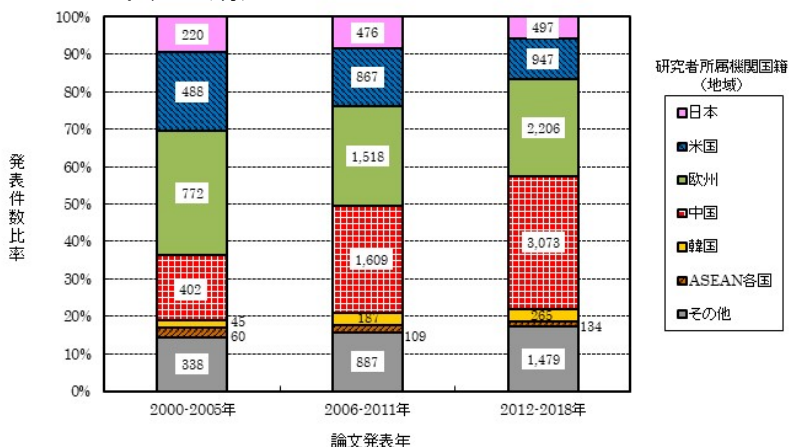
論文発表件数は2000年より増加傾向で推移していたが、2014年をピークに減少傾向である。日本、米国、欧州はそれぞれ2010年、2009年、2013年をピークに、その後減少又は現状維持で推移している。中国は2004年から増加傾向で推移しており、2014年をピークに減少傾向である。中国からの論文発表件数が一番多く、全体の30.7%である。次いで欧州が27.1%、米国が13.9%、日本が7.2%で続いており、日本からの論文発表件数はあまり多くない。

図9 【研究者所属機関国籍・地域別論文発表件数推移と件数比率】(論文発表年：2000年～2018年)



2000年から2018年の論文発表を三期(論文発表年：2000年～2005年、2006年～2011年、2012年～2018年)に分けた論文発表件数比率の推移を見ると、2000年～2018年の期間において日本、米国、欧州からの論文発表件数比率は減少傾向である一方、中国、その他の国からの論文発表件数比率は増加傾向である。そして、2006年以降、中国における研究開発が活発になっていることがうかがえる。

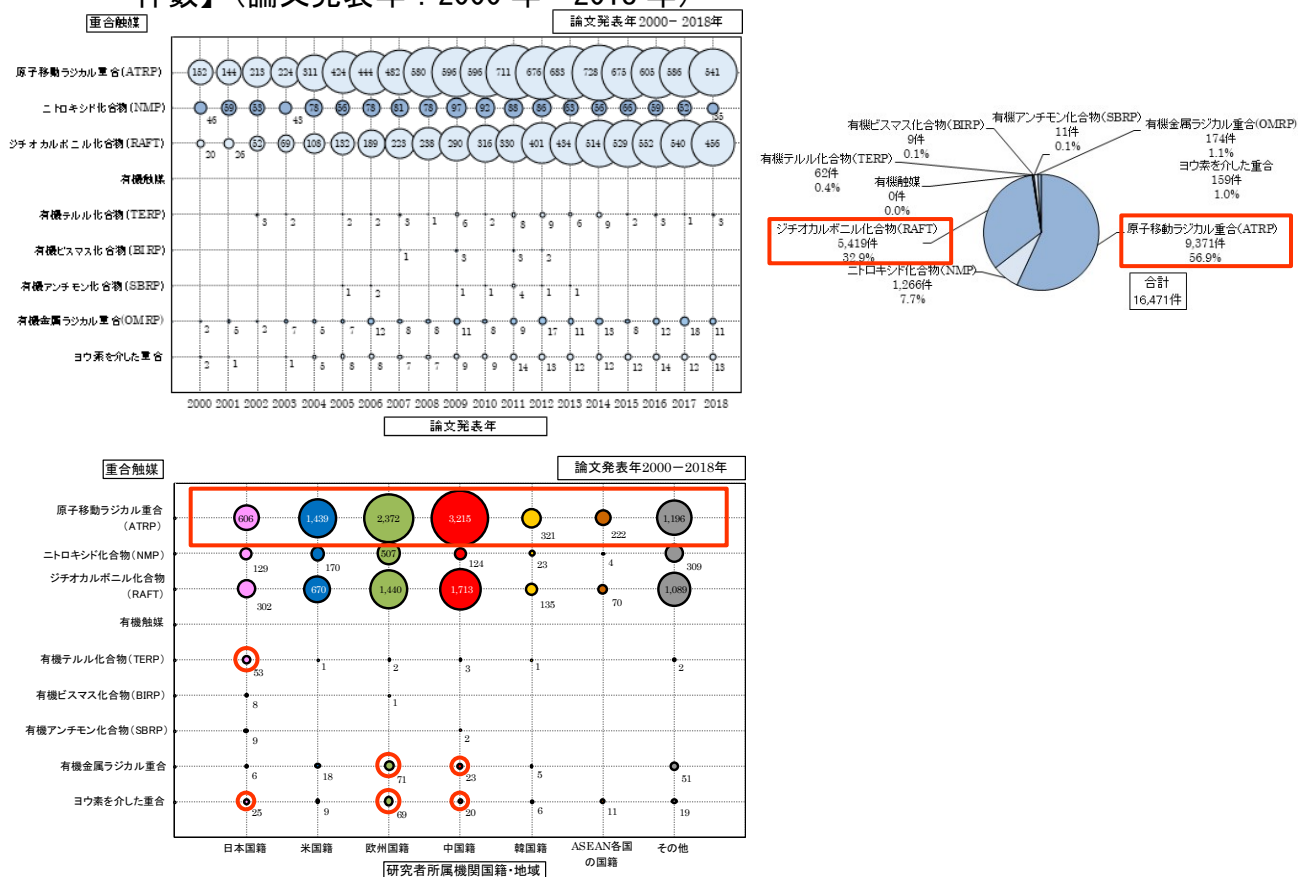
図10 【研究者所属機関国籍・地域別論文発表件数推移】(論文発表年：2000年～2018年、三期)



(2) 技術区分別動向 (図 11~図 16)

重合触媒の種類別に論文発表件数を見ると、ATRP、RAFT、NMP、有機金属ラジカル重合、ヨウ素を介した重合は毎年コンスタントに論文発表が行われている。TERP については、2002 年以降論文発表が行われている。論文発表件数の比率は、ATRP が 56.9%、RAFT が 32.9%、NMP が 7.7%であった。

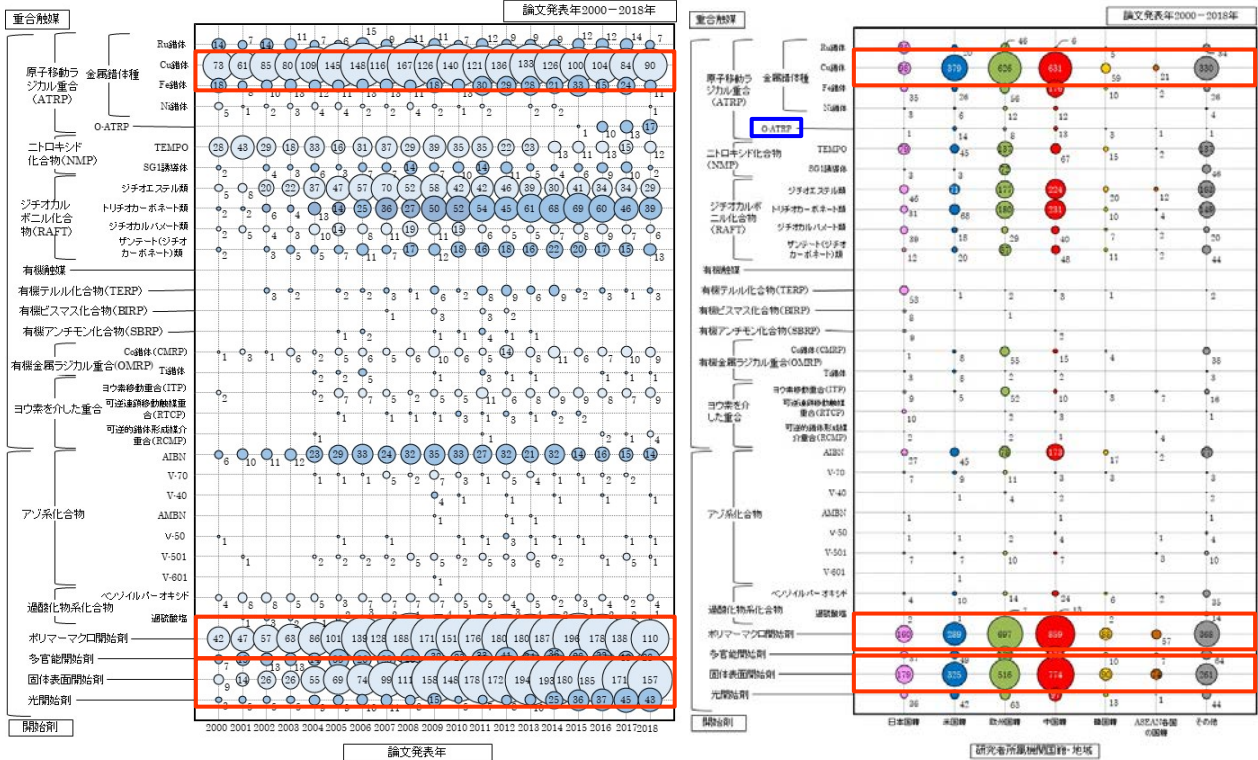
図 11 【重合触媒—論文発表件数推移と件数比率、研究者所属機関国籍・地域別論文発表件数】 (論文発表年：2000 年～2018 年)



重合触媒をさらに細分化して分析すると、ATRP の Cu 錯体が最も多く論文発表されている。研究者所属機関国籍・地域別に見ると、日本は NMP の TEMPO、TERP、米国と韓国は RAFT のジチオエステル類、欧州と中国は RAFT のトリチオカーボネート類に関する論文発表が多い。

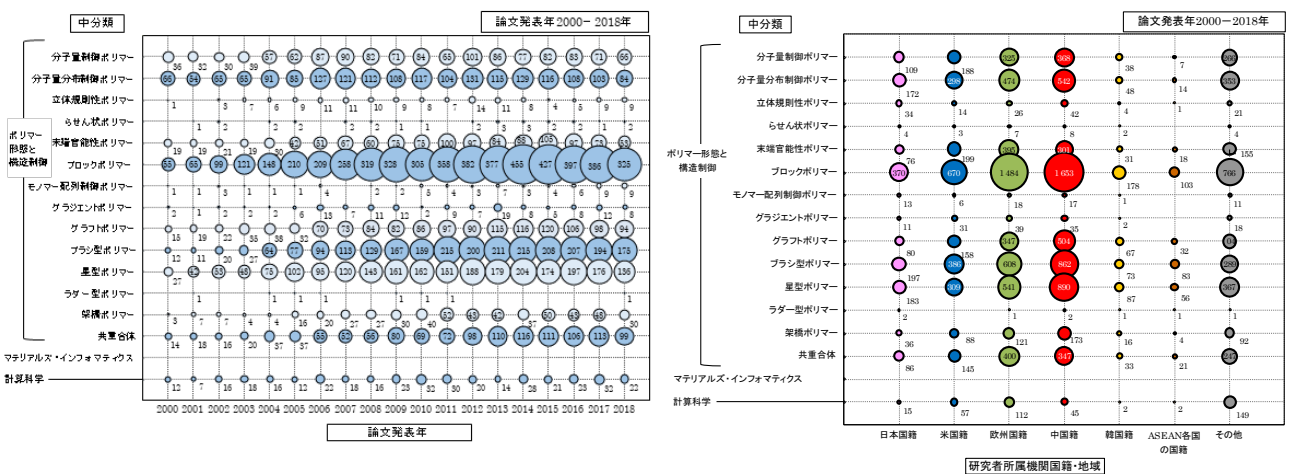
開始剤は、各国・地域共にポリマーマクロ開始剤や固体表面開始剤が多く、増加傾向で推移している。

図 12 【重合触媒、開始剤—技術区別論文発表件数推移、研究者所属機関国籍・地域別発表件数】（論文発表年：2000年～2018年）



ポリマー形態と構造制御、マテリアルズ・インフォマティクス、計算科学については、ポリマー形態と構造制御では、ブロックポリマーに関する論文発表が最も多く、ブラシ型ポリマー、星型ポリマーに関する論文発表が次に多い。日米欧中韓 ASEAN 各国共に計算科学に関する論文発表を行っている一方、マテリアルズ・インフォマティクスに関する論文発表は見いだせなかった。

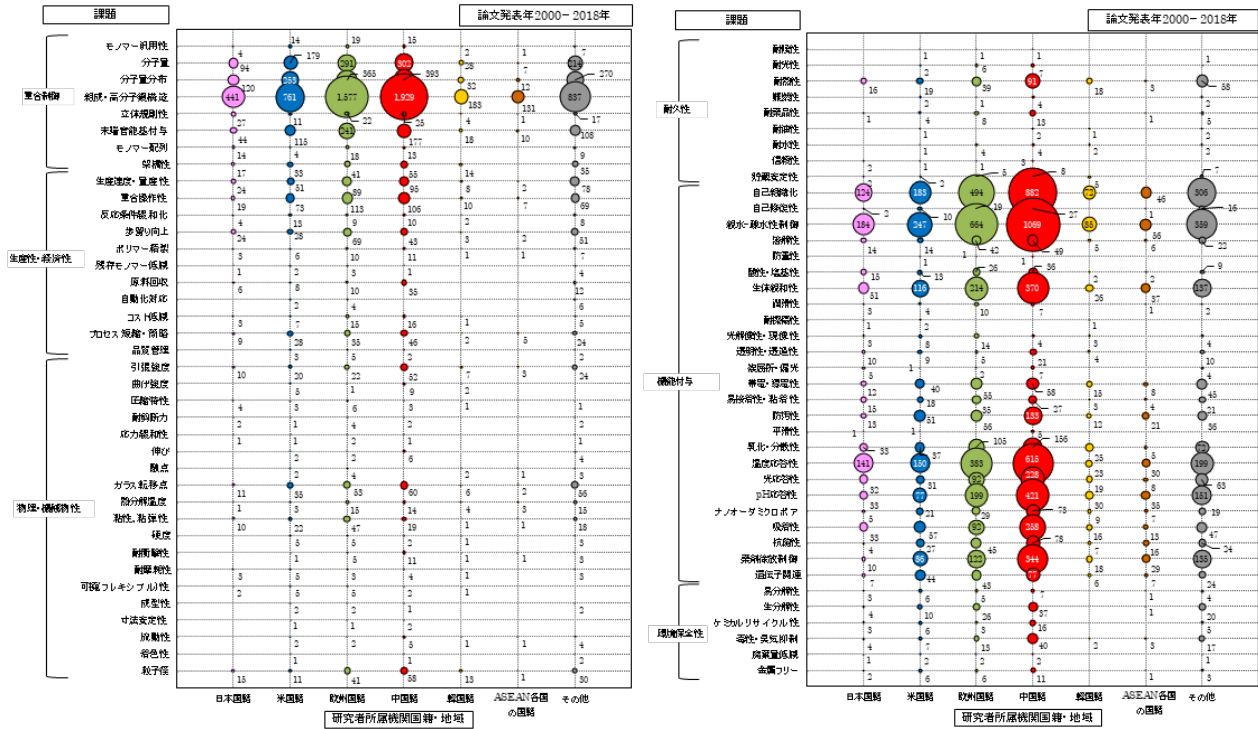
図 13 【ポリマー形態と構造制御、マテリアルズ・インフォマティクス、計算科学—技術区別論文発表件数推移、研究者所属機関国籍・地域別発表件数】（論文発表年：2000年～2018年）



課題では、日米欧中韓 ASEAN 各国共に、重合制御の課題は、組成・高分子鎖構造、分子量分布、生産性・経済性の課題は、生産速度・量産性、歩留り向上、重合操作性、物理・

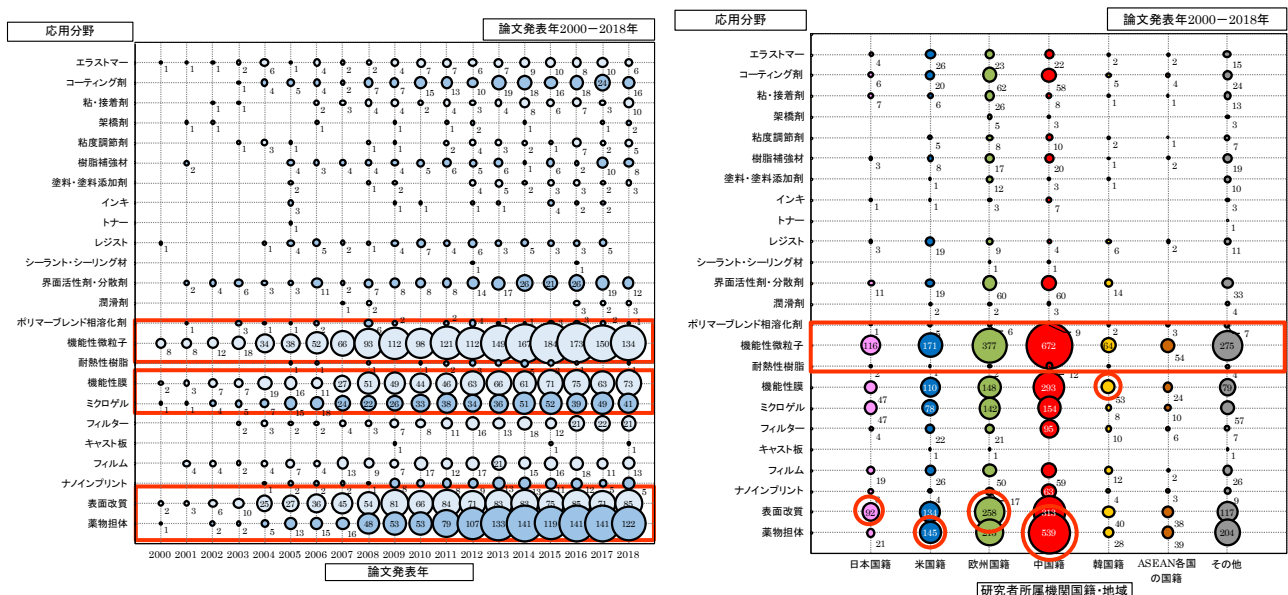
機械・物性の課題は、粒子径、ガラス転移点、粘性、粘弾性、耐久性の課題は、耐熱性、機能付与の課題は、親水-疎水性制御、温度応答性、自己組織化、環境保全性の課題は、生分解性、毒性・臭気抑制に関する論文発表が多い。

図 14 【課題—研究者所属機関国籍・地域別発表件数】（論文発表年：2000年～2018年）



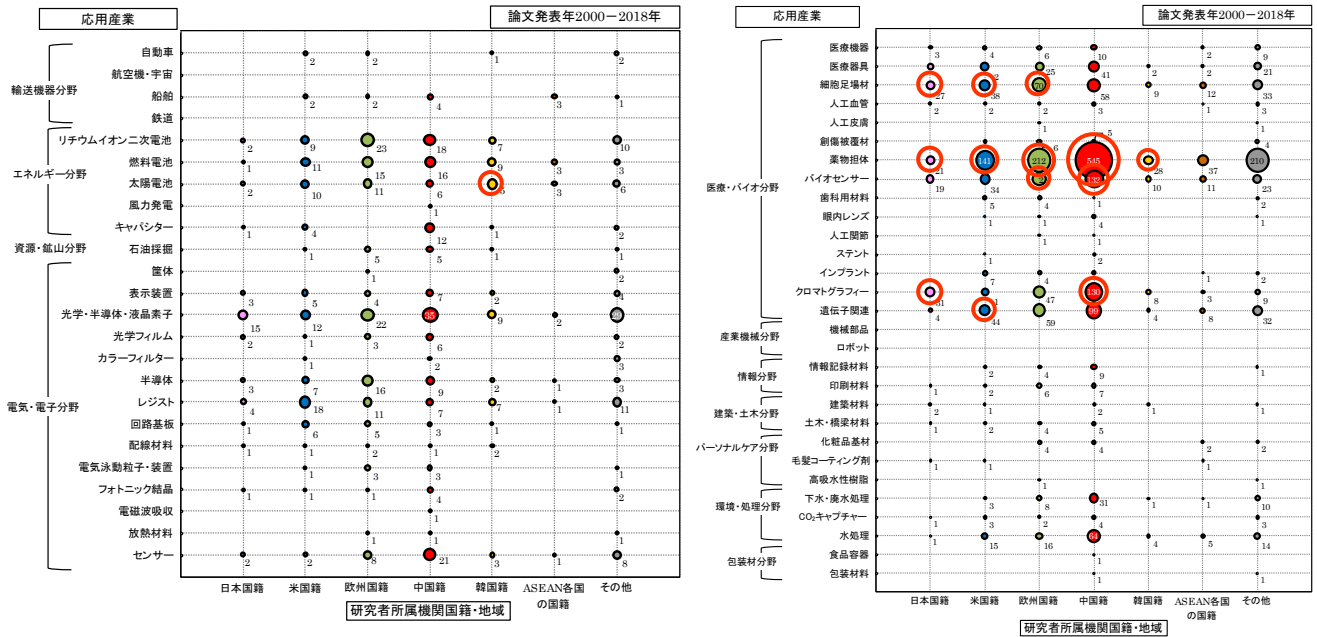
応用分野では、機能性微粒子に関する論文発表が最も多く、次に、薬物担体、表面改質、機能性膜、ミクログエルに関するものが多い。いずれも増加傾向である。国・地域別では、日欧は機能性微粒子、表面改質、米中は機能性微粒子、薬物担体、韓国は機能性微粒子、機能性膜に関するものが多い。

図 15 【応用分野—論文発表件数推移、研究者所属機関国籍・地域別発表件数】（論文発表年：2000年～2018年）



各国・地域が研究開発において注力している応用産業分野を見ると、日本は医療・バイオ分野のクロマトグラフィー、細胞足場材、薬物担体、米国は医療・バイオ分野の薬物担体、遺伝子関連、細胞足場材、欧州は医療・バイオ分野の薬物担体、バイオセンサー、細胞足場材、中国は医療・バイオ分野の薬物担体、バイオセンサー、クロマトグラフィー、韓国は医療・バイオ分野の薬物担体、エネルギー分野の太陽電池に関する論文発表が多い。

図 16 【応用産業－研究者所属機関国籍・地域別論文発表件数】（論文発表年：2000年～2018年）



7. 提言・示唆

我が国の制御ラジカル重合関連技術の技術競争力を高めるための提言・示唆を以下の【提言・示唆1】～【提言・示唆3】としてまとめた。

【提言・示唆1】日本が取り組むべき課題と今後の展望

日本は、制御ラジカル重合関連技術の日本が先導してきた基礎技術を駆使して、輸送機器分野や電気・電子分野において、粘・接着剤やシーリング材、エラストマー等の高機能な化学品を実用化してきた。今後は、製品開発の課題に対するソリューションにつながる高付加価値、高機能な材料の開発を目指すとともに、新たな分野として、持続的発展やサーキュラーエコノミーに適したポリマーの開発や医療・健康等のヘルスケアに関連する技術の開発に取り組むことも必要である。

【提言・示唆2】目指すべき研究開発、技術開発の方向性

環境に優しく効率的な制御ラジカル重合技術や機能発現のために必要な構造が精密に合成できる重合技術、制御ラジカル重合の可能性を更に広げるような開発をすることにより、分子構造を自在に制御して、新しい材料や革新的なデバイス、プロセス等の創造を目指すべきである。こうした研究開発・技術開発を効率化、加速するために、材料開発と計算科学との融合・連携による人工知能を活用した機能性材料の開発を行っていくことも重要である。

【提言・示唆3】日本企業、大学、研究機関等が競争で優位に立つために日本政府に望まれること

日本政府は、将来の日本にとって本当に必要な技術や死守すべき技術を明確にして、基礎研究の長期的ターゲットを設定し、オールジャパンでの技術開発の体制構築を推進していくことが望ましい。プロジェクトで得られた技術に関連する特許を積極的に取得して、日本企業へのライセンスによるグローバル展開への支援も望まれる。また、技術開発の効率化、加速の支援のために、データマイニングや人工知能等の情報技術を活用するための開発体制を構築していくことも重要である。