

(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11月20日(20.11.2014)



(10) 国際公開番号  
WO 2014/185355 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08F 24/00 (2006.01) C09D 137/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/062479
- (22) 国際出願日: 2014年5月9日(09.05.2014)
- (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 2013-101306 2013年5月13日(13.05.2013) JP  
特願 2013-262358 2013年12月19日(19.12.2013) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人 東京大学 (THE UNIVERSITY OF TOKYO) [JP/JP]; 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 Tokyo (JP). 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 細川 隆史 (HOSOKAWA Takafumi); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 芳谷俊英 (YOSHITANI Toshihide); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム

株式会社内 Kanagawa (JP). 伊藤 慎庫 (ITO Shingo); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 野崎京子 (NOZAKI Kyoko); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 中野 遼 (NAKANO Ryo); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス (SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目8番7号 京橋日殖ビル8階 Tokyo (JP).

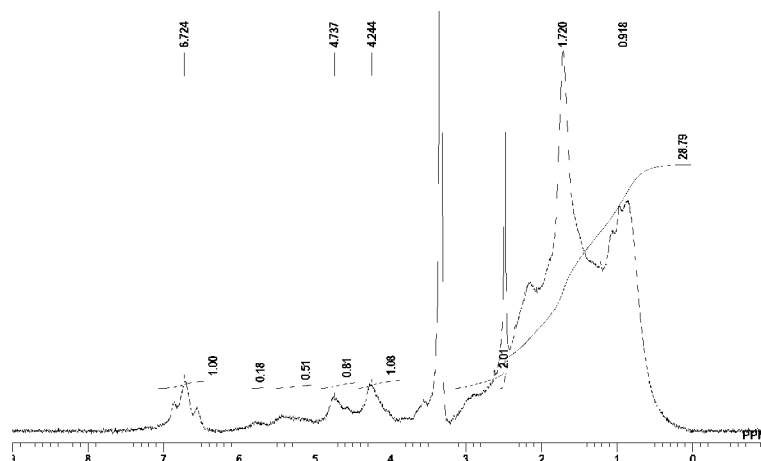
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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.

[続葉有]

(54) Title: POLYMER AND METHOD FOR PRODUCING POLYMER

(54) 発明の名称: 重合体及び重合体の製造方法

[図1]



(57) Abstract: The purpose is to provide a polymer obtained by homopolymerization of a lactone monomer. A polymer containing a structural unit in which at least one of the carbon atoms constituting a lactone ring containing three or more carbon atoms (excluding the C of -C(=O)O-) constitutes part of the main chain, and at least one carbon atom other than the carbon atom that constitutes part of the main chain among the carbon atoms that constitute the lactone ring (excluding the C of -C(=O)O-) crosslinks with the atom of the main chain.

(57) 要約: ラクトンモノマーを単独重合して得られる重合体を提供する。炭素原子を3つ以上含むラクトン環を構成する炭素原子(但し、-C(=O)O-のCは除く)の少なくとも1つが主鎖の一部を構成し、前記ラクトン環を構成する炭素原子(但し、-C(=O)O-のCは除く)中、前記主鎖の一部を構成する炭素原子以外の炭素原子の少なくとも1つが前記主鎖の原子と架橋している構造単位を含む、重合体。

WO 2014/185355 A1



(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))

## 明 細 書

発明の名称：重合体及び重合体の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、重合体及び重合体の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 二酸化炭素は、安価で入手容易な炭素源であり、有効利用が望まれる。しかし、現行の二酸化炭素の工業的な利用は、尿素、サリチル酸、炭酸エステルなどの合成に限られる。高分子材料としての二酸化炭素の利用法としては、エポキシドとの共重合によるポリ炭酸エステル合成が知られているが、その利用範囲が限られている。より一般的なモノマーであるオレフィン類と二酸化炭素との共重合については、1970年代にジエン、ビニルエーテル、アクリロニトリルなどと二酸化炭素との共重合が報告されている（例えば非特許文献1～4を参照）。

[0003] 高分子材料として二酸化炭素を利用した例として、例えば、非特許文献5には、二酸化炭素と1、3-ジエン構造より成るラクトンモノマーを共重合して成るポリマーが開示されている。また、非特許文献6には、二酸化炭素とエポキシ類から成るポリマーが開示されている。

### 先行技術文献

#### 非特許文献

[0004] 非特許文献1：Soga, K.; Hosoda, S.; Ikeda, S. Die Macromol. Chem. 1975, 176, 1907-1911.

非特許文献2：Soga, K.; Hosoda, S.; Tasuka, Y.; Ikeda, S. J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1975, 13, 265-268.

非特許文献3：Soga, K.; Sato, M.; Hosoda, S.; Ikeda, S. J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1975, 13, 543-548.

非特許文献4：Chiang, W-Y. Proc. Natl. Sci. Council. R. O. C. 1978, 2, 170-176.

非特許文献5 : Haack, V.; Dinjus, E.; Pitter, S. Die Angew. Makromol. Chem. 1998, 257, 19-22.

非特許文献6 : Sugimoto, H.; Inoue, S. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2004, 42, 5561-5573.

## 発明の概要

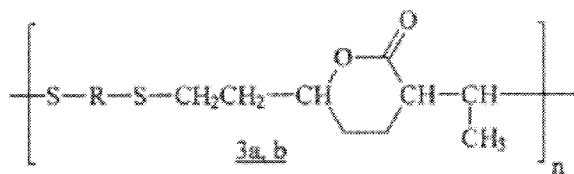
### 発明が解決しようとする課題

[0005] 非特許文献1～4には、ラクトンモノマーを単独重合することについては何ら開示されていない。また、非特許文献1～4に開示されたポリマーは、ラクトン環を有していない。

非特許文献5に開示された技術は、ラクトンモノマーの単独重合反応速度に対する他の副次的な反応の速度が高かったため、ラクトンモノマーを単独重合することができなかった。また、非特許文献5には、ラクトンモノマーを単独重合する試みについて記載があるが、成功したという報告はない。

また、非特許文献5に開示されたポリマーは、例えば下記構造単位を有するポリマーであり、ラクトン環を構成する炭素原子中、主鎖の一部を構成する炭素原子以外の炭素原子の少なくとも1つが主鎖の原子と架橋していない。

[化1]



[0006] さらに、非特許文献5に開示されたポリマーは、逐次重合により得られるため、硫黄を含むコモノマーを必須としており、廃棄（焼却）時に有害物質を生成する懸念があり、ポリマー中の二酸化炭素含率も低下してしまう。環境保全の観点からこれらの点は望ましくない。

非特許文献6には、ラクトンモノマーを単独重合することについては何ら開示されていない。また、非特許文献6に開示されたポリマーは、ラクトン

環を有していない。

本発明は、かかる問題点を解決することを目的としたものであって、ラクトンモノマーを単独重合して得られる重合体を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

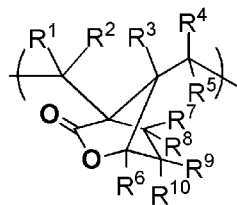
[0007] かかる状況のもと、本発明者が鋭意検討を行った結果、ラクトンモノマーの単独重合反応速度に対する他の反応速度が低下するようにラクトンモノマーを重合させることにより、ラクトンモノマーの単独重合に成功し、上記課題を解決しうることを見出した。

具体的には、以下の手段<1>により、好ましくは、<2>~<18>により、上記課題は解決された。

<1>炭素原子を3つ以上含むラクトン環を構成する炭素原子（但し、 $-C(=O)O-$ のCは除く）の少なくとも1つが主鎖の一部を構成し、ラクトン環を構成する炭素原子（但し、 $-C(=O)O-$ のCは除く）中、主鎖の一部を構成する炭素原子以外の炭素原子の少なくとも1つが主鎖の原子と架橋している構造単位を含む、重合体。

<2>下記一般式（I-a）で表される構造単位を含む、<1>に記載の重合体。

[化2]

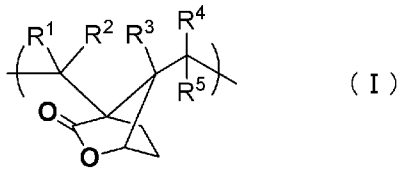


(I-a)

（一般式（I-a）中、 $R^1 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。）

<3>下記一般式（I）で表される構造単位を含む、<1>に記載の重合体。

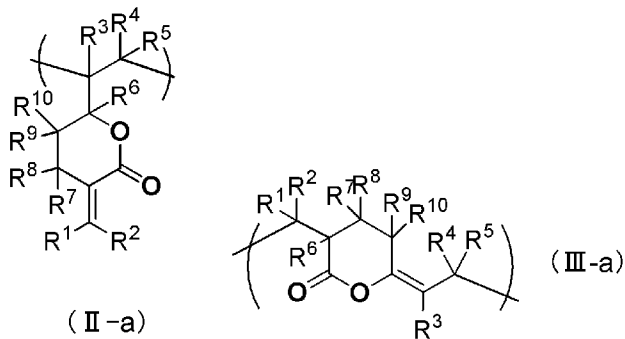
[化3]



(一般式 ( I ) 中、 $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。)

<4>更に、下記一般式 ( I I - a ) で表される構造単位及び／又は下記一般式 ( I I I - a ) で表される構造単位を含む、<1>~<3>のいずれかに記載の重合体。

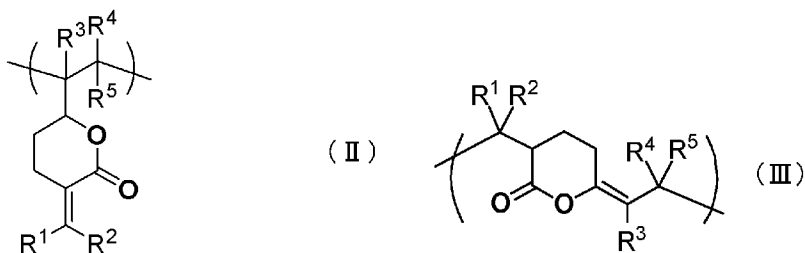
[化4]



(一般式 ( I I - a ) 中、 $R^1 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。一般式 ( I I I - a ) 中、 $R^1 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。)

<5>更に、下記一般式 ( I I ) で表される構造単位及び／又は下記一般式 ( I I I ) で表される構造単位を含む、<1>~<3>のいずれかに記載の重合体。

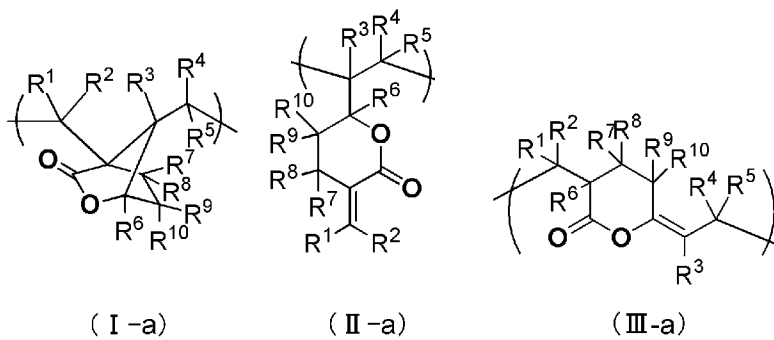
[化5]



(一般式 (I I) 中、 $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。一般式 (I I I) 中、 $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ独立に、一価の有機基又は水素原子を表す。)

<6>下記一般式 (I-a) で表される構造単位、下記一般式 (I I-a) 及び下記一般式 (I I I-a) で表される構造単位を含む、<1>に記載の重合体。

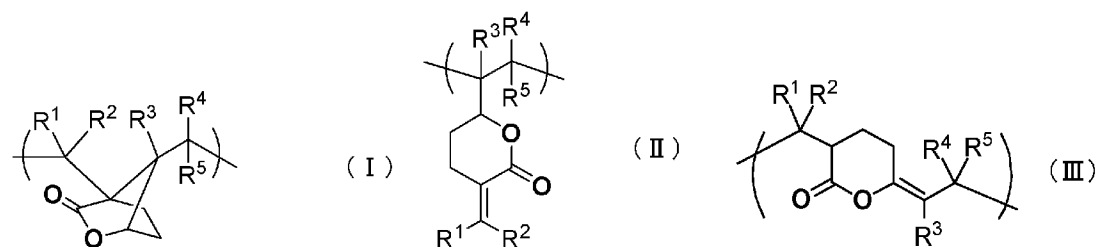
[化6]



(一般式 (I-a) 中、 $R^1 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。一般式 (I I-a) 中、 $R^1 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。一般式 (I I I-a) 中、 $R^1 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。)

<7>下記一般式 (I) で表される構造単位、下記一般式 (I I) 及び下記一般式 (I I I) で表される構造単位を含む、<1>に記載の重合体。

[化7]

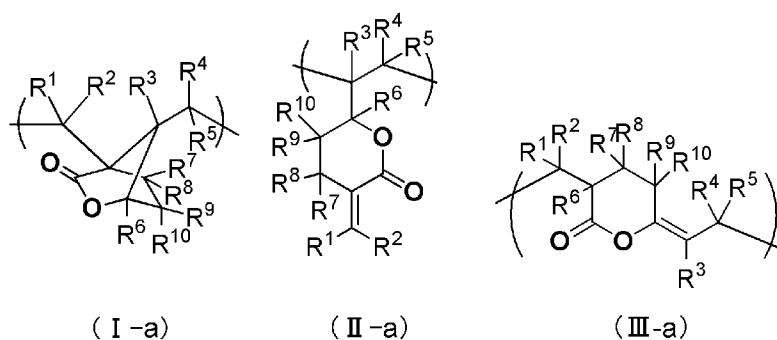


(一般式 (I) 中、 $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。一般式 (I I) 中、 $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ独立に、一価の

有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。一般式 ( I I I ) 中、 $R^1 \sim R^5$  はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。)

< 8 > 下記一般式 ( I - a ) で表される構造単位、下記一般式 ( I I - a ) で表される構造単位及び下記一般式 ( I I I - a ) で表される構造単位のうち少なくとも 1 種を含む、重合体。

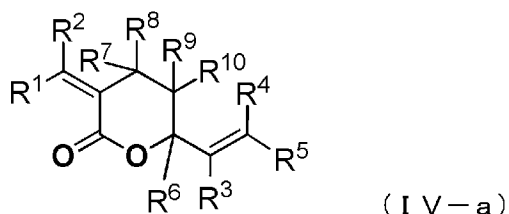
[化8]



(一般式 ( I - a ) 中、 $R^1 \sim R^{10}$  はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。一般式 ( I I - a ) 中、 $R^1 \sim R^{10}$  はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。一般式 ( I I I - a ) 中、 $R^1 \sim R^{10}$  はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。)

< 9 > 下記一般式 ( I V - a ) で表される化合物を単独でラジカル重合させてなる重合体。

[化9]

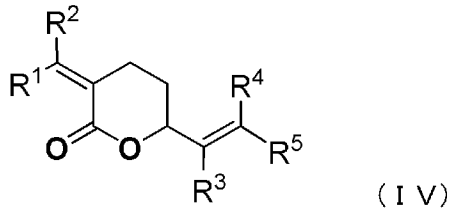


(一般式 ( I V - a ) 中、 $R^1 \sim R^{10}$  はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。)

< 1 0 > 下記一般式 ( I V ) で表される化合物を単独でラジカル重合させてなる重合体。



[化10]



(一般式 (IV) 中、 $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。

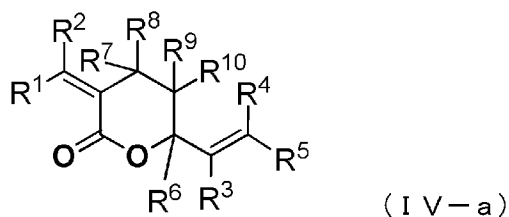
<11>熱重量測定 (TG) により、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温させたときの熱分解温度 ( $T_d$ ) が $220^\circ\text{C}$ 以上である、<1>~<10>のいずれか1項に記載の重合体。

<12><1>~<11>のいずれかに記載の重合体を含むワニス。

<13><1>~<11>のいずれかに記載の重合体を含む成形体。

<14>下記一般式 (IV-a) で表される化合物を含む原料モノマーを、モノマーの単独重合反応速度に対する他の反応速度が低下するように重合させる工程を含む、重合体の製造方法。

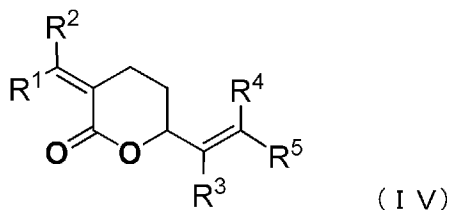
[化11]



(一般式 (IV-a) 中、 $R^1 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。)

<15>下記一般式 (IV) で表される化合物を含む原料モノマーを、モノマーの単独重合反応速度に対する他の反応速度が低下するように重合させる工程を含む、重合体の製造方法。

[化12]



(一般式 (IV) 中、 $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。)

<16>原料モノマーを、少なくとも一種のブレンステッド酸もしくはルイス酸存在下でラジカル重合させる工程、又は、乳化重合させる工程を含む、<14>又は<15>に記載の重合体の製造方法。

<17>1、3-ジエン化合物と二酸化炭素とからワンポットで合成する、重合体の製造方法。

<18>重合体が、<1>~<11>のいずれかに記載の重合体である、<14>~<17>のいずれかに記載の重合体の製造方法。

### 発明の効果

[0008] 本発明によれば、ラクトンモノマーを単独重合して得られる重合体を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0009] [図1]実施例1の重合体の $^1\text{H}$  NMRスペクトルを示す図である。

[図2]実施例1の重合体の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを示す図である。

[図3]実施例1の重合体のIRスペクトルを示す図である。

[図4]実施例1の重合体のSECチャートを示す図である。

[図5]実施例1の重合体のTGチャートを示す図である。

[図6]実施例1の重合体のDSCチャートを示す図である。

[図7]実施例2の重合体の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを示す図である。

[図8]実施例5の重合体の $^1\text{H}$  NMRスペクトルを示す図である。

[図9]実施例5の重合体の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを示す図である。

[図10]実施例5の重合体のIRスペクトルを示す図である。

[図11]実施例5の重合体のSECチャートを示す図である。

[図12]実施例5の重合体のTGチャートを示す図である。

[図13]実施例5の重合体のDSCチャートを示す図である。

[図14]実施例6の重合体の<sup>1</sup>H NMRスペクトルを示す図である。

[図15]実施例6の重合体の<sup>13</sup>C NMRスペクトルを示す図である。

[図16]実施例6の重合体のIRスペクトルを示す図である。

[図17]実施例6の重合体のSECチャートを示す図である。

[図18]実施例6の重合体のTGチャートを示す図である。

[図19]実施例6の重合体のDSCチャートを示す図である。

### 発明を実施するための形態

[0010] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。本願明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

本明細書における基（原子団）の表記において、置換及び無置換を記していない表記は置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。

また、本明細書中において、“単量体”と“モノマー”とは同義である。本発明における単量体は、オリゴマー及びポリマーと区別され、重量平均分子量が2,000以下の化合物をいう。

本明細書中において、ラクトンモノマーを単独重合して得られる重合体とは、完全に単独重合体のもののみをいうのではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、他のモノマーを微量に含んだ重合体であってもよい。

[0011] <重合体>

本発明の重合体は、炭素原子を3つ以上含むラクトン環（以下、単にラクトン環ともいう。）を構成する炭素原子（但し、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ のCは除く）の少なくとも1つが主鎖の一部を構成し、前記ラクトン環を構成する炭素原子（但し、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ のCは除く）中、前記主鎖の一部を構成する炭素原子以外の炭素原子の少なくとも1つが前記主鎖の原子と架橋してい

る構造単位を含む。

本発明の重合体は、炭素原子を3つ以上含むラクトン環を構成する炭素原子（但し、 $-C(=O)O-$ のCは除く）の少なくとも1つが主鎖の一部を構成している。また、本発明の重合体は、前記ラクトン環を構成する炭素原子（但し、 $-C(=O)O-$ のCは除く）中、前記主鎖の一部を構成する炭素原子以外の炭素原子（以下、主鎖の一部を構成しない炭素原子ともいう。）の少なくとも1つが前記主鎖の原子と架橋している構造単位を含む。

このように、炭素原子を3つ以上含むラクトン環を構成する炭素原子のうち、 $-C(=O)O-$ のCを除く少なくとも1つの炭素原子が主鎖の一部を構成し、かつ、炭素原子を3つ以上含むラクトン環を構成する炭素原子のうち、主鎖の一部を構成しない炭素原子の少なくとも1つが前記主鎖の原子と架橋していることにより、重合体の耐熱性を向上させることができる。すなわち、本発明の重合体は、剛直な構造に由来して熱安定性が高い。

[0012] 本発明の重合体は、炭素原子を3つ以上含むラクトン環を構成する炭素原子のうち、 $-C(=O)O-$ のCを除く少なくとも1つの炭素原子が主鎖の一部を構成していればよく、炭素原子を3つ以上含むラクトン環を構成する炭素原子のうち、 $-C(=O)O-$ のCを除く1つの炭素原子が主鎖の一部を構成していることが好ましい。また、本発明の重合体は、前記ラクトン環を構成する炭素原子のうち、 $-C(=O)O-$ のCに隣接した炭素原子が主鎖の一部を構成していることが好ましい。

本発明の重合体は、ラクトン環が炭素原子を3つ以上含んでいればよく、炭素原子を4つ以上含んでいることが好ましく、炭素原子を4つ又は5つ含んでいることがより好ましい。また、炭素原子を3つ以上含むラクトン環は、例えば、5～8員環を形成するラクトン環が好ましく、5又は6員環を形成するラクトン構造がより好ましく、6員環を形成するラクトン構造がさらに好ましい。

また、本発明で用いられる炭素原子を3つ以上含むラクトン環は、他の環構造が縮環して多環構造を形成していてもよいが、ラクトン環に他の環構造

が縮環していないことが好ましい。

[0013] また、本発明の重合体は、炭素原子を3つ以上含むラクトン環を構成する炭素原子（但し、 $-C(=O)O-$ のCは除く）中、主鎖の一部を構成する炭素原子以外の炭素原子の少なくとも1つが主鎖の原子と架橋している構造単位を含む。

本発明の重合体における架橋とは、前記ラクトン環を構成する炭素原子（但し、 $-C(=O)O-$ のCは除く）中、主鎖の一部を構成しない炭素原子の少なくとも1つが、主鎖の原子と結合されていればよく、主鎖の一部を構成しない炭素原子の少なくとも1つが、主鎖の炭素原子と直接結合していることが好ましい。

本発明の重合体は、炭素原子を3つ以上含むラクトン環を構成する炭素原子のうち、主鎖の一部を構成しない炭素原子の少なくとも1つが主鎖の原子と架橋していればよく、特に、前記ラクトン環を構成する炭素原子のうち、主鎖の一部を構成しない炭素原子の1つだけが主鎖の原子と架橋していることが好ましい。

また、本発明の重合体は、前記ラクトン環を構成する炭素原子中、主鎖の一部を構成しない炭素原子のうち、少なくとも、 $-C(=O)O-$ のOに隣接した炭素原子が主鎖の炭素原子と架橋していることが好ましく、特に、前記ラクトン環を構成する炭素原子中、 $-C(=O)O-$ のOに直接結合した炭素原子のみが主鎖の炭素原子と架橋していることが好ましい。

[0014] 本発明の重合体は、示差走査熱量測定（DSC）により、 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温させたときのガラス転移温度（ $T_g$ ）が $120^{\circ}\text{C}$ 以上であることが好ましく、 $150^{\circ}\text{C}$ 以上であることがより好ましく、 $170^{\circ}\text{C}$ 以上であることがさらに好ましい。また、本発明の重合体は、示差走査熱量測定（DSC）により、 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温させたときのガラス転移温度（ $T_g$ ）が $30^{\circ}\text{C}$ 以上であることも好ましく、 $50^{\circ}\text{C}$ 以上であることも好ましく、 $70^{\circ}\text{C}$ 以上であることも好ましい。

本発明の重合体は、熱重量測定（TG）により、 $40\sim 500^{\circ}\text{C}$ の温度範

困を、温度10℃/分で昇温させ、重量減少が5%に達したときの熱分解温度(Td)が220℃以上であることが好ましく、250℃以上であることがより好ましく、300℃以上であることがさらに好ましい。

[0015] 本発明の重合体の数平均分子量(Mn)は、1,000~400,000であることが好ましく、3,000~300,000であることがより好ましく、5,000~200,000であることがさらに好ましく、5,000~100,000であることが特に好ましい。

本発明の重合体の重量平均分子量(Mw)は、2,000~800,000であることが好ましく、6,000~600,000であることがより好ましく、9,000~400,000であることがさらに好ましく、9,000~200,000であることが特に好ましい。

本発明の重合体の数平均分子量(Mn)及び重量平均分子量(Mw)を前記範囲内とすることで、良好な熱特性が発現すると共にポリマーに加工適性を付与し得る。また、本発明の重合体の数平均分子量(Mn)及び重量平均分子量(Mw)を前記範囲内とすることで、合成反応に著しい高温、長時間等の過酷な条件を不要にすることができる。

本発明の重合体の数平均分子量(Mn)及び重量平均分子量(Mw)は、SEC(Size Exclusion Chromatography)法により測定した。測定は、下記の条件(A)、(B)のいずれかに行った。

[0016] <条件(A)>

GPC装置：HLC8220GPC(株)東ソー製)

カラム：TSKgel SuperHZM-H、TSKgel SuperHZ-2000、TSKgel SuperHZ-4000(いずれも(株)東ソー製)

溶媒：テトラヒドロフラン

流速：0.35ml/min

カラム温度：40℃

M<sub>n</sub>、M<sub>w</sub>、は、標準ポリスチレン試料に対して調整した。

<条件 (B) >

GPC装置：HLC8220GPC ( (株) 東ソー製)

検出器：Viscotek TDA302 ( (株) Viscotek製)

カラム：TSKgel SupermultiporeHZ-N、二本連結  
( (株) 東ソー製)

溶媒：テトラヒドロフラン

流速：0.35ml/min

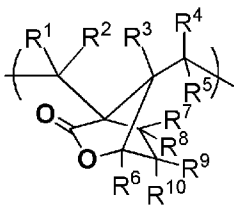
カラム温度：40℃

M<sub>n</sub>、M<sub>w</sub>、はOmniSecプログラム ( (株) Viscotek製)  
により、RIチャートから計算された比屈折率増分に基づく。

[0017] <<第1の実施の形態>>

本発明の重合体は、下記一般式 (I-a) で表される構造単位を含むことが好ましく、実質的に下記一般式 (I-a) で表される構造単位のみを含んでいてもよい。ここで、実質的に下記一般式 (I) で表される構造単位のみとは、本発明の重合体中、下記一般式 (I-a) で表される構造単位の含有量が99質量%以上であることをいい、好ましくは100質量%であることをいう。

[化13]



(I-a)

(一般式 (I-a) 中、R<sup>1</sup>~R<sup>10</sup>はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。)

一般式 (I-a) 中、R<sup>1</sup>~R<sup>10</sup>はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表し、一価の有機基又は水素原子であることが好ましい

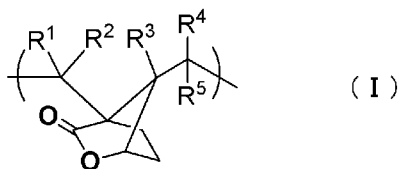
。

一価の有機基としては、炭化水素基が好ましく、直鎖状又は分岐状のアルキル基がより好ましく、炭素数 1～3 の直鎖状のアルキル基がさらに好ましく、メチル基が特に好ましい。

本発明の重合体は、一般式 (1-a) 中、 $R^1 \sim R^{10}$  がそれぞれ独立に、炭素数 1～3 の直鎖状のアルキル基又は水素原子であることが好ましく、メチル基又は水素原子であることがより好ましい。特に、 $R^3 \sim R^6$  が水素原子であることが好ましい。

[0018] 特に、本発明の重合体は、下記一般式 (1) で表される構造単位を含むことが好ましく、実質的に下記一般式 (1) で表される構造単位のみを含んでいることが好ましい。

[0019] [化14]



(一般式 (1) 中、 $R^1 \sim R^5$  はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。)

一般式 (1) 中、 $R^1 \sim R^5$  はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表し、一価の有機基又は水素原子であることが好ましい。

一価の有機基としては、炭化水素基が好ましく、直鎖状又は分岐状のアルキル基がより好ましく、炭素数 1～3 の直鎖状のアルキル基がさらに好ましく、メチル基が特に好ましい。

本発明の重合体は、一般式 (1) 中、 $R^1 \sim R^5$  がそれぞれ独立に、炭素数 1～3 の直鎖状のアルキル基又は水素原子であることが好ましく、メチル基又は水素原子であることがより好ましい。

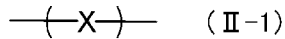
特に、本発明の重合体は、一般式 (1) 中、 $R^1$  及び  $R^2$  が炭素数 1～3 の直鎖状のアルキル基又は水素原子であり、 $R^3 \sim R^5$  がそれぞれ水素原子であることが好ましい。



[0020] 本発明の重合体は、一般式（I-a）で表される構造単位以外の他の構造単位を含んでいてもよい。

例えば、本発明の重合体は、下記一般式（II-1）で表される構造単位を含んでいてもよい。

[化15]



（一般式（II-1）中、Xは、任意の構造単位を表す。）

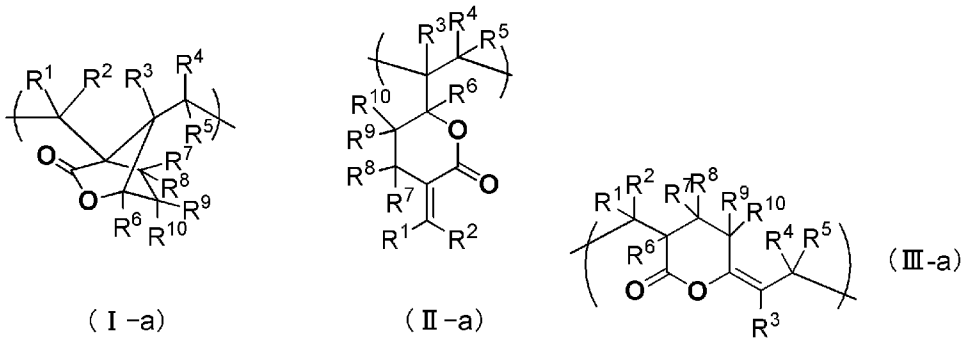
一般式（II-1）中、Xは、任意の構造単位を表し、特に制限はないが、ラジカル重合可能なモノマーより成る構造単位であることが好ましい。ラジカル重合可能なモノマーとしては、例えばラジカル重合性モノマーとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、2-エチルヘキシル、ラウリル等のメタクリル酸エステル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の芳香族不飽和炭化水素、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等の共役脂肪族ジエン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステルが挙げられる。

本発明の重合体中の全構造単位中、下記一般式（II-1）で表される構造単位の含有量は、0～10モル%とすることもでき、0～5モル%とすることもでき、1モル%以下とすることもできる。

[0021] <<第2の実施の形態>>

本発明の重合体は、一般式（I-a）で表される構造単位に加えて、更に、下記一般式（II-a）で表される構造単位及び／又は下記一般式（III-a）で表される構造単位を含んでいてもよい。

[化16]



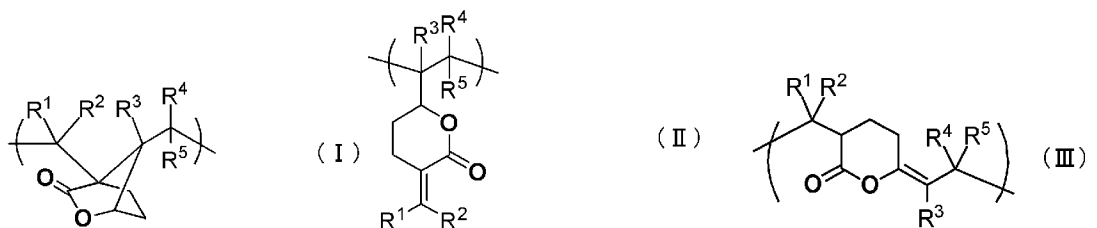
(一般式 (I-a) 中、 $R^1 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。一般式 (II-a) 中、 $R^1 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。一般式 (III-a) 中、 $R^1 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。)

一般式 (II-a) 中、 $R^1 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表し、一般式 (I-a) 中の $R^1 \sim R^{10}$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。

一般式 (III-a) 中、 $R^1 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表し、前記一般式 (I-a) 中の $R^1 \sim R^{10}$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0022] 特に、本発明の重合体は、前記一般式 (I) で表される構造単位に加えて、更に、下記一般式 (II) で表される構造単位及び／又は下記一般式 (III) で表される構造単位を含んでいることが好ましい。

[0023] [化17]



(一般式 (I) 中、 $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子

又は水素原子を表す。一般式(11)中、 $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。一般式(111)中、 $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ独立に、一価の有機基又は水素原子を表す。)

一般式(11)中、 $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表し、前記一般式(1)中の $R^1 \sim R^5$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。一般式(111)中、 $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ独立に、一価の有機基又は水素原子を表し、前記一般式(1)中の $R^1 \sim R^5$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0024] 本発明の重合体において、一般式(1-a)または一般式(1)で表される構造単位の含有量は、本発明の重合体中の全構造単位中、0.1~100モル%とすることもでき、1~100モル%とすることもでき、5~100モル%とすることもできる。

本発明の重合体において、一般式(11-a)または一般式(11)で表される構造単位の含有量は、本発明の重合体中の全構造単位中、0~99.9モル%とすることもでき、0~99モル%とすることもでき、0~95モル%とすることもできる。

本発明の重合体において、一般式(111-a)または一般式(111)で表される構造単位の含有量は、0~95モル%とすることもでき、0~99モル%とすることもでき、0~95モル%とすることもできる。

[0025] 本発明の重合体は、一般式(1-a)~(111-a)で表される構造単位以外の他の構造単位として、上述した一般式(11-1)で表される構造単位をさらに含んでいてもよい。

本発明の重合体中の全構造単位中、一般式(11-1)で表される構造単位の含有量は、0~10モル%とすることもでき、0~5モル%とすることもでき、1モル%以下とすることもできる。

[0026] 以下、第2の実施の形態の重合体のより詳細な例について説明する。

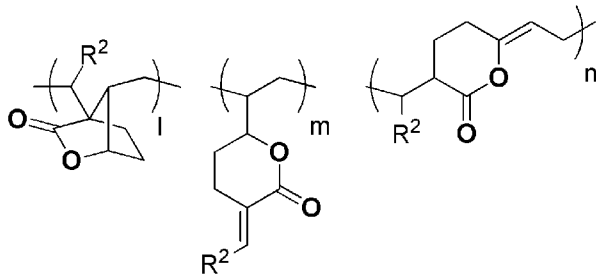
<<重合体2-1>>

本発明の重合体は、下記一般式(A0)で表される3つの構造単位を含む

ことが好ましく、実質的に下記一般式（A0）で表される3つの構造単位のみを含んでいることが好ましい。ここで、実質的に下記一般式（A0）で表される構造単位のみとは、本発明の重合体中の全構造単位の量を100モル%としたときに、下記一般式（A0）で表される構造単位中のl、m及びnの合計が99モル%以上であることをいい、好ましくは100モル%であることをいう。

一般式（A0）

[化18]



（一般式（A0）中、 $R^2$ はアルキル基を表す。l、m、及びnは、各構造単位のモル比を表す。）

一般式（A0）中、 $R^2$ は、炭素数1～3の直鎖状のアルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

l、m及びnの合計を100モル%としたときに、lは、0.1～100モル%とすることもでき、1～100モル%とすることもでき、5～100モル%とすることもできる。

l、m及びnの合計を100モル%としたときに、mは、0～99.9モル%とすることもでき、0～99モル%とすることもでき、0～95モル%とすることもできる。

l、m及びnの合計を100モル%としたときに、nは、0～95モル%とすることもでき、0～99モル%とすることもでき、0～95モル%とすることもできる。

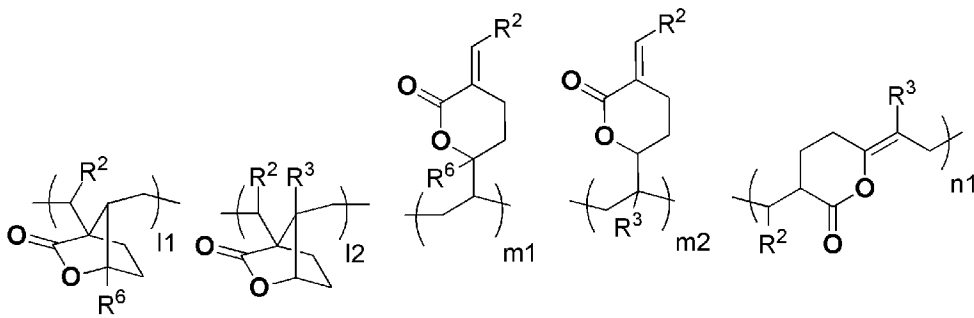
[0027] <<重合体2-2>>

本発明の重合体は、下記一般式（A1）で表される5つの構造単位を含む

ことも好ましく、実質的に下記一般式（A1）で表される5つの構造単位のみを含んでいることが好ましい。ここで、実質的に下記一般式（A1）で表される構造単位のみとは、本発明の重合体中の全構造単位の量を100モル%としたときに、下記一般式（A1）で表される構造単位中のl1、l2、m1、m2及びn1合計が99モル%以上であることをいい、好ましくは100モル%であることをいう。

一般式（A1）

[化19]



（一般式（A1）中、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>6</sup>は、それぞれ独立にアルキル基を表す。l1、l2、m1、m2及びn1は、各構造単位のモル比を表す。）

一般式（A1）中、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>6</sup>は、炭素数1～3の直鎖状のアルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

l1、l2、m1、m2及びn1の合計を100モル%としたときに、l1およびl2は、それぞれ独立に0～100モル%とすることもでき、0～99モル%とすることもできる。

l1、l2、m1、m2及びn1の合計を100モル%としたときに、m1およびm2は、それぞれ独立に0～99.9モル%とすることもでき、0～99モル%とすることもでき、0～95モル%とすることもできる。

l1、l2、m1、m2及びn1の合計を100モル%としたときに、n1は、0～95モル%とすることもでき、0～99モル%とすることもでき、0～95モル%とすることもできる。

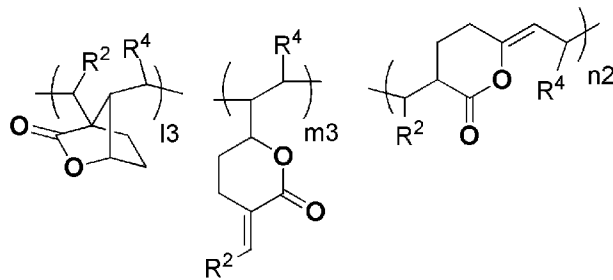
[0028] <<重合体2-3>>

本発明の重合体は、下記一般式（A2）で表される3つの構造単位を含む

ことも好ましく、実質的に下記一般式（A 2）で表される3つの構造単位のみを含んでいることが好ましい。ここで、実質的に下記一般式（A 2）で表される構造単位のみとは、本発明の重合体中の全構造単位の量を100モル%としたときに、下記一般式（A 2）で表される構造単位中の $l_3$ 、 $m_3$ 及び $n_2$ の合計が99モル%以上であることをいい、好ましくは100モル%であることをいう。

一般式（A 2）

[化20]



（一般式（A 2）中、 $R^2$ 及び $R^4$ は、それぞれ独立にアルキル基を表す。 $l_3$ 、 $m_3$ 及び $n_2$ は、各構造単位のモル比を表す。）

一般式（A 2）中、 $R^2$ 及び $R^4$ は、炭素数1～3の直鎖状のアルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

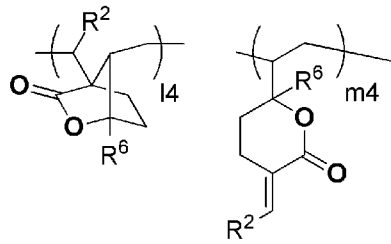
一般式（A 2）中、 $l_3$ 、 $m_3$ 及び $n_2$ は、各構造単位のモル比を表し、上述した一般式（A 0）中の $m$ 、 $l$ 及び $n$ と同義である。

[0029] <<重合体2-4>>

本発明の重合体は、下記一般式（A 3）で表される2つの構造単位を含むことも好ましく、実質的に下記一般式（A 3）で表される2つの構造単位のみを含んでいることが好ましい。ここで、実質的に下記一般式（A 3）で表される構造単位のみとは、本発明の重合体中の全構造単位の量を100モル%としたときに、下記一般式（A 2）で表される構造単位中の $l_4$ 及び $m_4$ の合計が99モル%以上であることをいい、好ましくは100モル%であることをいう。

一般式（A 3）

[化21]



(一般式 (A 3) 中、 $R^2$  及び  $R^6$  は、それぞれ独立にアルキル基を表す。 $l_4$  及び  $m_4$  は、各構造単位のマール比を表す。)

一般式 (A 3) 中、 $R^2$  及び  $R^6$  は、炭素数 1 ~ 3 の直鎖状のアルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

$m_4$  及び  $l_4$  の合計を 100 マール% としたときに、 $l_4$  は、0.1 ~ 100 マール% とすることもでき、1 ~ 100 マール% とすることもでき、5 ~ 100 マール% とすることもできる。

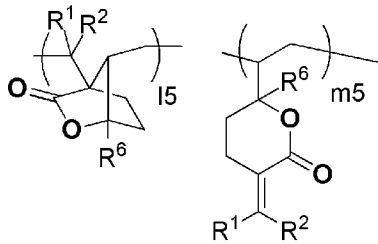
$m_4$  及び  $l_4$  の合計を 100 マール% としたときに、 $m_4$  は、0 ~ 99.9 マール% とすることもでき、0 ~ 99 マール% とすることもでき、0 ~ 95 マール% とすることもできる。

[0030] &lt;&lt;重合体 2 - 5&gt;&gt;

本発明の重合体は、下記一般式 (A 4) で表される 2 つの構造単位を含むことも好ましく、実質的に下記一般式 (A 4) で表される 2 つの構造単位のみを含んでいることが好ましい。ここで、実質的に下記一般式 (A 4) で表される構造単位のみとは、本発明の重合体中の全構造単位の量を 100 マール% としたときに、下記一般式 (A 4) で表される構造単位中の  $l_5$  及び  $m_5$  の合計が 99 マール% 以上であることをいい、好ましくは 100 マール% であることをいう。

一般式 (A 4)

[化22]



(一般式 (A 4) 中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^6$ は、それぞれ独立にアルキル基を表す。  
 $l_5$ 及び $m_5$ は、各構造単位のリモル比を表す。)

一般式 (A 4) 中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^6$ は、炭素数 1 ~ 3 の直鎖状のアルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

$l_5$ 及び $m_5$ の合計を 100 モル%としたときに、 $l_5$ は、0.1 ~ 100 モル%とすることもでき、1 ~ 100 モル%とすることもでき、5 ~ 100 モル%とすることもできる。

$l_5$ 及び $m_5$ の合計を 100 モル%としたときに、 $m_5$ は、0 ~ 99.9 モル%とすることもでき、0 ~ 99 モル%とすることもでき、0 ~ 95 モル%とすることもできる。

[0031] &lt;&lt;第 3 の実施の形態&gt;&gt;

本発明の重合体は、一般式 (I - a) で表される構造単位を含まずに、一般式 (II - a) で表される構造単位及び一般式 (III - a) で表される構造単位のうち少なくとも 1 種を含んでいてもよい。

本発明の重合体において、一般式 (II - a) で表される構造単位の含有量は、本発明の重合体中の全構造単位中、0 ~ 99.9 モル%とすることもでき、0 ~ 99 モル%とすることもでき、0 ~ 95 モル%とすることもできる。

本発明の重合体において、一般式 (III - a) で表される構造単位の含有量は、0 ~ 95 モル%とすることもでき、0 ~ 99 モル%とすることもでき、0 ~ 95 モル%とすることもできる。

[0032] 本発明の重合体は、一般式 (II - a) で表される構造単位及び一般式 (



111-a) で表される構造単位以外の他の構造単位として、上述した一般式(11-1)で表される構造単位をさらに含んでもよい。

本発明の重合体中の全構造単位中、一般式(11-1)で表される構造単位の含有量は、0~10モル%とすることもでき、0~5モル%とすることもでき、1モル%以下とすることもできる。

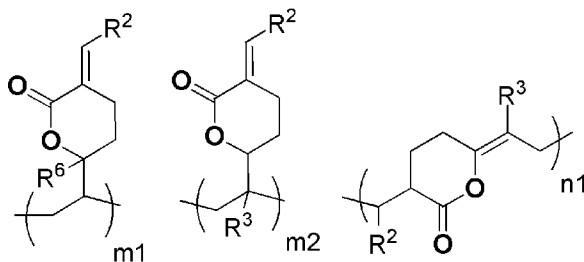
以下、第3の実施の形態の重合体のより詳細な例について説明する。

[0033] <<重合体3-1>>

本発明の重合体は、実質的に下記一般式(A5)で表される3つの構造単位のみを含んでもよい。ここで、実質的に下記一般式(A5)で表される構造単位のみとは、本発明の重合体中の全構造単位の量を100モル%としたときに、下記一般式(A5)で表される構造単位中のm1、m2及びn1の合計が99モル%以上であることをいい、好ましくは100モル%であることをいう。

一般式(A5)

[化23]



(一般式(A5)中、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>6</sup>は、それぞれ独立にアルキル基を表す。m1、m2及びn1は、各構造単位のモル比を表す。)

一般式(A5)中、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>6</sup>は、炭素数1~3の直鎖状のアルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

m1、m2、及びn1の合計を100モル%としたときに、m1およびm2は、それぞれ独立に0~99.9モル%とすることもでき、1~99モル%とすることもでき、1~95モル%とすることもできる。

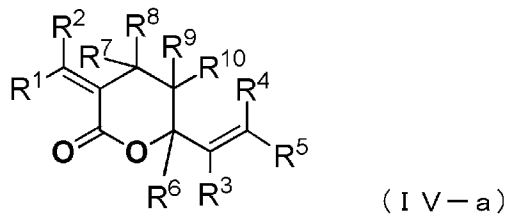
m1、m2及びn1の合計を100モル%としたときに、n1は、0~9

5モル%とすることもでき、1～99モル%とすることもでき、1～95モル%とすることもできる。

[0034] <重合体の製造方法>

本発明の重合体の製造方法は、下記一般式(IV-a)で表される化合物を含む原料モノマーを、原料モノマーの単独重合反応速度に対する他の反応速度が低下するように重合させる工程を含む。

[化24]

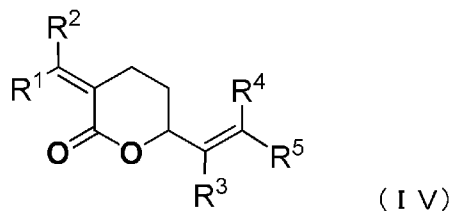


(一般式(IV-a)中、R<sup>1</sup>～R<sup>10</sup>はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。)

一般式(IV-a)中、R<sup>1</sup>～R<sup>10</sup>はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表し、上記一般式(I-a)中のR<sup>1</sup>～R<sup>10</sup>と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0035] 特に、本発明の重合体の製造方法は、下記一般式(IV)で表される化合物を含む原料モノマーを、原料モノマーの単独重合反応速度に対する他の反応速度が低下するように重合させる工程を含むことが好ましい。

[0036] [化25]



(一般式(IV)中、R<sup>1</sup>～R<sup>5</sup>はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。)

一般式(IV)中、R<sup>1</sup>～R<sup>5</sup>はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表し、前記一般式(I)中のR<sup>1</sup>～R<sup>5</sup>と同義であり、好まし

い範囲も同様である。

[0037] 本願発明者らは、本発明の重合体の製造方法によって、従来困難とされていた前記一般式(IV-a)で表される化合物を含むモノマーをラジカル重合により単独で重合させることができることを見出した。

この理由は推定であるが、本発明の重合体を製造する際の重合反応の停止要因としては、不純物であるラクトンの安定異性体の存在による阻害と、連鎖移動による重合停止反応(degradative chain transfer)による停止が挙げられ、これらの停止要因のうち少なくともいずれか一方を抑制することで、前記一般式(IV-a)で表される化合物を含む原料モノマーを単独で重合させることが可能となり、その結果、上述した本発明の重合体を得ることができると考えられる。

[0038] 本発明の重合体は、前記一般式(IV-a)で表される化合物を単独でラジカル重合させてなる重合体である。ここで、前記一般式(IV-a)で表される化合物が単独とは、前記一般式(IV-a)で表される化合物が実質的に原料モノマーの全量を占めることが好ましい。ここで、実質的に原料モノマーの全量とは、前記一般式(IV-a)で表される化合物が原料モノマーの99モル%以上を占めることが好ましく、前記一般式(IV-a)で表される化合物が原料モノマーの100モル%を占めることがより好ましい。特に、前記一般式(IV)で表される化合物が原料モノマーの99モル%以上を占めることが好ましく、前記一般式(IV)で表される化合物が原料モノマーの100モル%を占めることがより好ましい。

本発明の重合体の製造方法によって得られる重合体は、原料モノマーとして、例えば、ブタジエンと二酸化炭素から直接得ることができる前記一般式(IV-a)で表される化合物を重合させて得ることができる。ここで、ブタジエンは、植物原料からの合成も可能である。そのため、本発明の重合体の製造方法によって得られる重合体は、化石燃料に依存しないプラスチック材料として用いることができ、環境保全の観点からも好ましい。一般式(IV-a)で表される化合物は、例えば、J. Organomet. Chem. 1983, 255, 26

3-268を参照して合成することができる。

[0039] <<第1の実施の形態>>

本発明の重合体の製造方法は、前記一般式(IV-a)で表される化合物を含む原料モノマーを、乳化重合させる工程を含むことが好ましい。このような製造方法により、上述した本発明の重合体を製造する際の重合反応の停止要因のうち、不純物であるラクトンの安定異性体の存在による阻害を効果的に抑制することができ、上述した本発明の重合体、特に前記一般式(I-a)で表される構造単位のみを含む重合体を効率的に得ることができる。

本発明の重合体の製造方法における重合反応は、前記一般式(IV-a)で表される化合物の安定異性体(例えばラクトンの安定異性体)の存在により、収量及び分子量が大きく低下する。上述した本発明の重合体を得るためには、原料モノマー(前記一般式(IV-a)で表される化合物を含む原料モノマー)の純度を高めることが好ましいが、原料モノマーの単独重合反応速度に対する他の反応速度を低下させることも好ましい。

ラクトンの安定異性体は、熱異性化によって重合中に生成することが知られている。一方、本発明の重合体の製造方法における重合反応では、原料モノマーの反応性(重合活性)が非常に低く、比較的高温(例えば、80℃を超える温度)を必要とする。

本発明の重合体の製造方法で用いる乳化重合は、ラジカル重合の中でも特に重合反応速度の面で優れている。本発明の重合体の製造方法は、前記一般式(IV-a)で表される化合物を含む原料モノマーを乳化重合させる工程を含むことにより、原料モノマーの単独重合反応速度に対する原料モノマーの熱異性化の相対的な速度を低下させ、安定異性体の生成を効果的に抑えて高い転化率を達成でき、その結果、上述した本発明の重合体が得られると考えられる。

[0040] 本発明の重合体の製造方法における乳化重合は、例えば、原料モノマーと乳化剤と重合開始剤とを含む乳化液を、例えば、70~200℃、好ましくは80~150℃で1時間以上、好ましくは24時間以上攪拌しながら重合

させ、分散媒で洗浄することが好ましい。

[0041] 原料モノマーとしては、前記一般式 (I V - a) で表される化合物が用いられ、前記一般式 (I V - a) で表される化合物を単独で用いることが好ましく、前記一般式 (I V - a) で表される化合物が実質的に原料モノマーの全量を占めることがより好ましい。特に、99モル%以上が前記一般式 (I V - a) で表される化合物である原料モノマーを重合させることが好ましく、100モル%が前記一般式 (I V - a) で表される化合物である原料モノマーを重合させることがより好ましい。

[0042] 乳化剤としては、特に限定されず、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤のいずれも用いることができるが、特に、アニオン性界面活性剤が乳化安定性の観点から好ましい。

アニオン性界面活性剤としては、例えば、ラウリル硫酸ナトリウム等の脂肪酸塩や、高級アルコール硫酸エステル塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシノニルフェニルエーテルスルホン酸アンモニウム、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレングリコールエーテル硫酸塩を用いることができる。その他に用いることができる界面活性剤としては、例えば、特開2008-33148号公報の段落0038~0050を参酌することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

本発明の重合体の乳化重合に使用する界面活性剤の量は、原料モノマーの合計を100モルとしたとき、0.1~100モルが好ましく、1~10モルがより好ましい。

[0043] 重合開始剤としては、ラジカル発生能があればよく、例えば、過硫酸塩や過酸化水素などの無機過酸化物、日本油脂(株)有機過酸化物カタログなどに記載の過酸化物及び和光純薬工業(株)アゾ重合開始剤カタログなどに記載のアゾ化合物を用いることができる。その中でも、過硫酸塩などの水溶性過酸化物及び和光純薬工業(株)アゾ重合開始剤カタログなどに記載の水溶性アゾ化合物が好ましく、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸

カリウム、アゾビス（2-メチルプロピオンアミジン）塩酸塩、アゾビス（2-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）プロピオンアミド）、又はアゾビスシアノ吉草酸がより好ましく、特に、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、又は過硫酸カリウムなどの過酸化物が好ましい。

本発明の重合体の乳化重合に使用する重合開始剤の量は、原料モノマーの合計を100モルとしたとき、0.01~10モルが好ましく、0.1~5モルがより好ましい。

[0044] 分散媒としては、水又は水と水系溶媒との混合物が好ましい。水系溶媒としては、例えば、低級脂肪族アルコール、芳香族アルコール、多価アルコール及び多価アルコールのアルキルエーテル誘導体、又は低級ケトンが特に好ましく、低級脂肪族アルコールがより好ましい。

具体例としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、2-プロパノール、又はt-ブチルアルコールなどの直鎖あるいは分岐の脂肪族低級アルコール、ベンジルアルコール、又は2-フェニルエタノールなどの芳香族アルコール、プロピレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、PEG 200、又はPEG 400などのポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコールなどのポリプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、又はヘキシレングリコールなどの多価アルコール及びエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエ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、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、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モノメチルエ

ーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、又はエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートなどの多価アルコールのアルキルエーテル誘導体、アルコールのアルキルエーテル誘導体、アセトンなどの低級ケトンを挙げることができる。

これらの中でもメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、2-プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、アセトン、ジプロピレングリコール、又は3-メチル-3-メトキシブタノールが好ましく、メタノールが特に好ましい。

本発明の重合体の乳化重合時において水系溶媒は、乳化重合の溶媒総量に対して0~50質量%が好ましく、0~10質量%がより好ましい。

[0045] <<第2の実施の形態>>

本発明の重合体の製造方法は、前記一般式(IV-a)で表される化合物を、少なくとも一種のブレンステッド酸もしくはルイス酸存在下でラジカル重合させる工程を含むことが好ましい。このような製造方法により、上述した本発明の重合体、例えば、重合体2-1を効率的に得ることができる。また、前記一般式(I)で表される構造単位、前記一般式(II)で表される構造単位及び前記一般式(III)で表される構造単位を含む重合体を効率的に得ることもできる。

この理由は推定であるが、少なくとも一種のブレンステッド酸もしくはルイス酸の添加により、前記一般式(IV-a)で表されるモノマーの部分構造であるアリルエステル部位(前記一般式(IV-a)中の「C(=O)O-C-CR<sup>3</sup>=CR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>」の部位)部位の連鎖移動による重合停止反応を抑制することができる。また、少なくとも一種のブレンステッド酸もしくはルイス酸存在下でラジカル重合させることにより、前記アリルエステル部位の連鎖移動による重合停止反応を抑制すると同時に、アリルエステル部位を重合させることができる。その結果、前記一般式(IV-a)で表される化合物の

重合反応速度に対する副反応の相対的な速度が低下し、得られる重合体の収量及び全体の分子量が大きく向上するため、上述した本発明の重合体を得ることができると考えられる。

[0046] 本発明の重合体の製造方法におけるラジカル重合は、例えば、原料モノマーと重合開始剤と分散媒とを含む溶液を、少なくとも一種のブレンステッド酸もしくはルイス酸存在下で、70～200℃、好ましくは80～150℃で3時間以上、好ましくは24時間以上攪拌しながら重合させた後、分散媒で洗浄することが好ましい。

[0047] 本発明における重合方法としては、ラジカル重合であれば特に制限はなく、公知の重合方法を採用することができる。例えば、熱ラジカル重合方法、光ラジカル重合方法、リビングラジカル重合方法等が挙げられるが、反応の転化率の観点から、熱ラジカル重合方法が好ましい。

[0048] ブレンステッド酸としては、例えば、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素、酢酸、トリフルオロ酢酸、リン酸、リン酸エステル、硫酸、硝酸、ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、などが挙げられる。ルイス酸としては、例えば、三塩化アルミニウム、エチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムクロリド、エトキシアルミニウムジクロリド、トリエチルアルミニウム、三沃化アルミニウム、三臭化アルミニウム、五塩化アンチモン、トリエチルアルミニウム、テトラエトキシジリコニウム、テトラエトキシジリコニウム、テトラアセチルアセトンジリコニウム、四塩化スズ、三塩化アンチモン、三塩化鉄、四塩化チタン、塩化亜鉛、二塩化水銀、二塩化カドミウム、三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素、三沃化ホウ素及び、これらのルイス酸と水との反応物などが挙げられる。これらは1種単独でも2種以上組合わせて使用することができる。これらのブレンステッド酸のうち、分子量の観点から、酢酸が好ましい。また、これらのルイス酸のうち、重合収率および分子量の観点から、塩化亜鉛が好ましい。

ブレンステッド酸もしくはルイス酸の使用量は、原料モノマーの合計を1



00モルとしたとき、1～300モルが好ましく、20～200モルがより好ましく、50～180モルがさらに好ましい。

[0049] 原料モノマーとしては、上述した第1の実施の形態の原料モノマーと同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0050] 重合開始剤としては、上述した第1の実施の形態の重合開始剤と同義であり、アゾ化合物及び水溶性アゾ化合物が好ましい。本発明の重合体の乳化重合に使用する重合開始剤の量は、原料モノマーの合計を100モルとしたとき、0.01～10モルが好ましく、0.1～5モルがより好ましい。

[0051] 分散媒としては、上述した第1の実施の形態の製造方法の分散媒を用いることができる。また、その他の分散媒として、例えば、*n*-プロピルアルコール、*i*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、ジエ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、ジエチレングリコールジ-*n*-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-*n*-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸*n*-プロピル、酢酸*n*-ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、*N*-メチルピロリドン、*N*，*N*-ジメチルホルムアミド、*N*，*N*-ジメチルアセトアミド、ベンジルエチ

ルエーテル、ジ-*n*-ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、トルエン、キシレン、カブロン酸、カプリル酸、オクタン、デカン、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレンなどを挙げることができる。これらの分散媒の中では、収率の観点から、炭酸エチレンが好ましい。上記の分散媒は、単独又は2種以上を混合して使用することができる。

[0052] <<第3の実施の形態>>

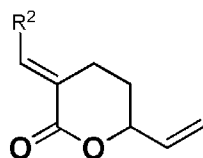
本発明の重合体は、1,3-ジエン化合物と二酸化炭素とからワンポットで合成することができる。ワンポットで合成とは、例えば、前記一般式(IV-a)で表される化合物(原料モノマー)を合成した後、そのまま精製を行わず重合を開始することをいう。本発明の重合体は、例えば、ブタジエンと二酸化炭素から直接得ることができる。ブタジエンは植物原料からの合成も可能であり、化石燃料に依存しないプラスチック材料になりうる。

例えば、1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンおよびイソプレンから選択される少なくとも1種と、二酸化炭素から、上述した重合体2-1~2-5または重合体3-1をワンポットで合成することもできる。

[0053] 具体的に、1,3-ブタジエンと二酸化炭素から、下記一般式(IV-a)で表される化合物を得て、これを重合させることにより、上述した重合体2-1を得ることができる。

一般式(IV-a)

[化26]

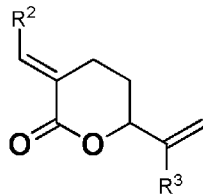


(一般式(IV-a)中、 $R^2$ は、一般式(A0)中の $R^2$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。)

[0054] また、1, 3-ブタジエンとイソプレンと二酸化炭素から、下記一般式 (IV-b1) で表される化合物と下記一般式 (IV-b2) で表される化合物を含む混合物を得て、これらを重合させることにより、上述した重合体2-2または重合体3-1を得ることができる。

一般式 (IV-b1)

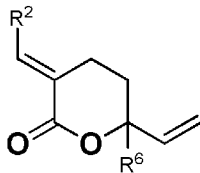
[化27]



(一般式 (IV-b1) 中、 $R^2$ 及び $R^3$ は、一般式 (A1) 中の $R^2$ 及び $R^3$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。)

一般式 (IV-b2)

[化28]

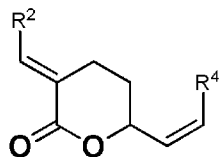


(一般式 (IV-b2) 中、 $R^2$ 及び $R^6$ は、一般式 (A1) 中の $R^2$ 及び $R^6$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。)

[0055] また、1, 3-ブタジエンと1, 3-ペンタジエンと二酸化炭素から、下記一般式 (IV-c) で表される化合物を得て、これを重合させることにより、上述した重合体2-3を得ることができる。

一般式 (IV-c)

[化29]



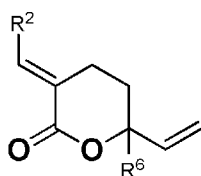
(一般式 (IV-c) 中、 $R^2$ 及び $R^4$ は、一般式 (A2) 中の $R^2$ 及び $R^4$ と同

義であり、好ましい範囲も同様である。)

[0056] また、1, 3-ブタジエンとイソプレンと二酸化炭素から、下記一般式 (IV-d) で表される化合物のみを得て、これを重合させることにより、上述した重合体 2-4 を得ることができる。

一般式 (IV-d)

[化30]

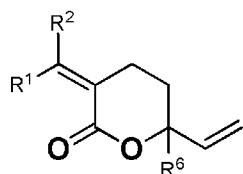


(一般式 (IV-d) 中、 $R^2$  及び  $R^6$  は、一般式 (A3) 中の  $R^2$  及び  $R^6$  と同義であり、好ましい範囲も同様である。)

[0057] また、イソプレンと二酸化炭素から、下記一般式 (IV-e) で表される化合物のみを得て、これを重合させることにより、上述した重合体 2-5 を得ることができる。

一般式 (IV-e)

[化31]



(一般式 (IV-e) 中、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^6$  は、一般式 (A4) 中の  $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^6$  と同義であり、好ましい範囲も同様である。)

[0058] <<本発明の重合体の用途>>

本発明の重合体は、様々な用途に用いることができる。本発明の重合体は、例えば有機溶剤に溶解して、ワニスとして用いることができる。また、このワニスを溶液成形して、成形体とすることができる。成形体の形状は特に問わないが、例えば、フィルム状 (コーティングフィルム、透明フィルム等)、シート状、管状 (チューブ (例えば特開 2005-002531 号公報

）やホース）、電子機器の筐体等に成形することができる。また、本発明の重合体は、溶融成形により成形体を形成することもできる。

本発明の重合体を前記成形体に成形する場合、重合体とともに添加剤を用いてもよい。添加剤としては、例えば、離形剤、酸化防止剤、紫外線防止剤、難燃剤、安定剤等を用いることができる。

本発明の重合体を用いて得られた成形体は、透明性も良好である。例えば、本発明の重合体を用いて得られた成形体は、ヘイズ値を5%以下とすることもでき、3%以下とすることもでき、2%以下とすることもできる。

また、本発明の重合体を用いて得られた成形体は、強度も良好である。例えば本発明の重合体を用いて得られた膜（膜厚：50～500 μm）についてのマルテンス硬さを求めたときの値を、150 N/mm<sup>2</sup>以上とすることもでき、180 N/mm<sup>2</sup>以上とすることもできる。ここで、マルテンス硬さとは（ISO 14577 準拠）荷重-押し込み深さ曲線より算出される硬さである。

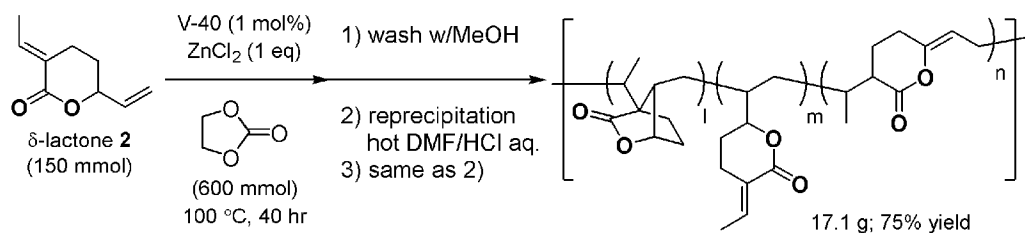
本発明の重合体は、ラクトン環を有しており、アルカリ溶液中においてラクトン環が開環するため、例えば、レジスト材料としても好適に用いることができる。

## 実施例

[0059] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。

[0060] <実施例 1 >

[化32]



## [0061] &lt;&lt;重合体1の合成例&gt;&gt;

22.5 mL (150 mmol) の不飽和ラクトン2に、2, 2'-アゾビス(シクロヘキサンニトリル) (和光純薬製) 367 mg (1.50 mmol、1 mol%) 及び炭酸エチレン (和光純薬製) 52.8 g (600 mmol、4.0 equiv.) を溶解させ、塩化亜鉛 (和光純薬製) 20.4 g (150 mmol、1.0 equiv.) を添加し、100°Cで40時間加熱した。反応後の混合物をメタノールで洗浄し、未反応のモノマー、溶媒及び塩化亜鉛を除いた後、熱DMF (dimethylformamide) に再溶解させ、1 N塩酸水溶液に滴下することで再沈殿を行った。再沈殿を2回繰り返した後、重合生成物 (重合体1) を得た (17.1 g、75%、数平均分子量  $2.5 \times 10^4$ 、PDI (polydispersity index) : 7.4、 $T_g = 192^\circ\text{C}$ 、 $T_d = 381^\circ\text{C}$ )。

上記重合体1の構造中、l、m及びnは、各構造単位のリモル比を表し、 $l : m : n = 3 : 4 : 3$ を表す。

[0062] 実施例1で得られた重合体1について、 $^1\text{H}$  NMRスペクトルを測定した。測定は、500 MHz、 $\text{DMSO}-d_6$ を用いて、室温で行った。測定結果を図1に示す。

[0063] また、実施例1で得られた重合体1について、 $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを測定した。測定は、101 MHz、TFAを用いて、室温で行った。測定結果を図2に示す。図2中、A (167 ppm)、B (129 ppm)、H (135 ppm)、E (62 ppm) のピークは、それぞれ単環の構造単位IIのピークを表す。また、図2中、f (50 ppm)、b (58 ppm)、e (82 ppm) 及びa (179 ppm) のピークは、それぞれ二環の単位構造Iのピークを表す。さらに、図2中、A' (175 ppm) およびE (138 ppm) 及びF' (130 ppm) のピークは、単環の構造単位IIIを表す。

[0064] また、実施例1で得られた重合体1について、IRスペクトル (KBr disk) を測定した。測定結果を図3に示す。図3から分かるように、17

70 cm<sup>-1</sup> (二環 (bicyclic)) 及び 1716 cm<sup>-1</sup> (単環 (monocyclic)) にそれぞれ吸収が観察された。

また、実施例 1 で得られた重合体 1 について、SEC (Size Exclusion Chromatography) 法により分子量を測定した。SECチャートを図 4 に示す。測定は、上記条件 (A) にて行った。数平均分子量 (M<sub>n</sub>) は 5.0 × 10<sup>3</sup>、重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) は 3.6 × 10<sup>4</sup>であった。

[0065] <実施例 2>

下記重合体 2 (前記重合体 1 のうち m = n = 0 のもの) を、ラクトン 2 の乳化重合で合成した。

[化 33]



[0066] <<重合体 2 の合成例>>

0.15 mL (1.0 mmol) の不飽和ラクトン 2 に、ペルオキシ二硫酸ジカリウム (和光純薬製) 2.7 mg (10 μmol、1 mol%) を加え、15 mM のラウリル硫酸ナトリウム水溶液を 2.5 mL 加え、常温下で激しく攪拌し乳化液とした。100 °C 下で 24 時間加熱した後、反応後の混合物をメタノール及び水で洗浄し、未反応のモノマー、溶媒及び乳化剤を除き、重合生成物 (重合体 2) を得た (32.8 mg、22%、数平均分子量 : 8.1 × 10<sup>3</sup>、PDI : 1.2)

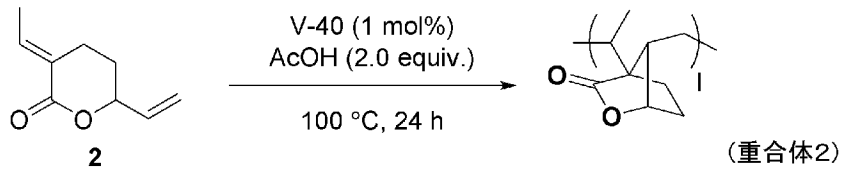
[0067] 実施例 2 で得られた重合体 2 について、<sup>13</sup>C NMR スペクトルを測定した。測定は、クロロホルムを用いて、101 MHz、室温で行った。測定結果を図 7 に示す。図 7 に示すスペクトル中、a ~ i の記号は、それぞれ図 7 に示す重合体 2 の構造中の a ~ i の記号に対応する。図 7 に示す結果から、実施例 2 では、前記重合体 2 が得られることが分かった。

[0068] <実施例 3>

下記重合体 2 (前記重合体 1 のうち m = n = 0 のもの) を、二等量の酢酸

存在下、ラクトン 2 の溶液重合で合成した。

[化34]



[0069] <<重合体 2 の合成例>>

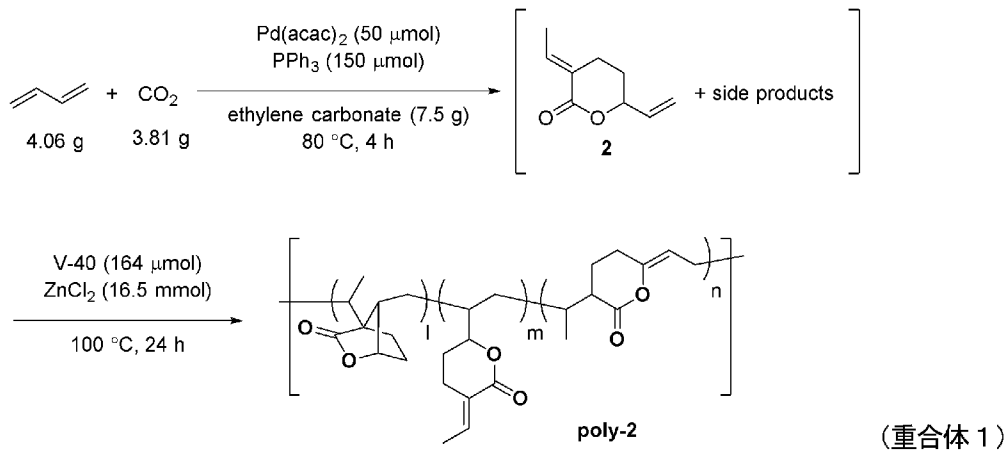
0.15 mL (1.0 mmol) の不飽和ラクトン 2 に、酢酸 (関東化学製、2.0 mmol) 2, 2'-アゾビス(シクロヘキサンニトリル) (和光純薬製、2.4 mg (0.01 mmol)) を加え、100 °C 下で 24 時間加熱した。反応後の混合物をメタノール及び水で洗浄し、未反応のモノマー、添加剤を除き、重合生成物 (重合体 2) を得た (25.8 mg、17%、数平均分子量:  $1.9 \times 10^4$ 、PDI: 1.1)

[0070] 実施例 3 で得られた重合体 2 について、 $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルを測定した。測定は、クロロホルムを用いて、101 MHz、室温で行った。測定結果は図 7 と同様であり、実施例 3 では、前記重合体 2 が得られることが分かった。

[0071] <実施例 4 >

前記重合体 1 をブタジエンと二酸化炭素からワンポットで合成した。

[化35]



[0072] <<重合体 1 の合成例>>



50 mLのステンレス製オートクレーブ中でPd(acac)<sub>2</sub> (和光純薬製、15.3 mg、0.050 mmol) とPPh<sub>3</sub> (関東化学製、39.3 mg、0.0150 mmol) および炭酸エチレン (和光純薬製、7.50 g (85.2 mmol)) を加え、混合物を−20℃に冷却し6分攪拌しながらブタジエン (高千穂化学製) 雰囲気にする事によって、ブタジエン (4.06 g、74.6 mmol) を加えた。オートクレーブに3.81 gのCO<sub>2</sub>を加え、80℃で4時間加熱し、冷却、圧開放の後、少量サンプリングを行いラクトンの収率を求めた。

得られた混合物に対し2, 2'-アゾビス(シクロヘキサンニトリル) (和光純薬製、40.1 mg (0.164 mmol)) および塩化亜鉛 (和光純薬製、2.25 g (16.5 mmol)) を添加し100℃で24時間加熱した。反応後の混合物を粉碎しメタノールおよびヘキサンで洗浄し、未反応のモノマー、溶媒、塩化亜鉛を除いた。粗生成物を熱DMFに溶解させ1 N塩酸水溶液に滴下することで再沈殿を行い、重合生成物を得た (乾燥後収量2.37 g、ブタジエン基準収率42%)。

#### [0073] <重合体1の耐熱性評価>

実施例1で得られた重合体1について、熱重量測定 (TG) を行った。TGチャートを図5に示す。測定は、大気条件下、40~500℃の温度範囲を、10℃/分で昇温させて行った。測定結果より、重量減少が5%に達した温度は340℃であることが分かり、これを熱分解温度 (Td) とした。

また、実施例1で得られた重合体1について、示差走査熱量測定 (DSC) を行った。DSCチャートを図6に示す。測定は、50~280℃の温度範囲を20℃/分で昇温させ、280℃で10分間保持し、20℃/分の速度で50℃まで冷却して行った。図6から、昇温過程で観測されたガラス転移温度 (Tg) が192℃であることが分かった。

以上の結果から、実施例1では、前記重合体1が得られることが分かった。また、実施例1で得られた重合体1は、耐熱性が良好であることが分かった。

## [0074] &lt;重合体 1 の適用例 1 &gt;

## &lt;&lt;重合体 1 を含んで成るワニスの調整&gt;&gt;

実施例 1 で得られた重合体 1 をテトラフヒドロフランに溶解し、30 質量 % の溶液を得た。これをフィルター（目開き 5  $\mu\text{m}$ ）を用いてろ過し、ワニスとした。

## [0075] &lt;重合体 1 の適用例 2 &gt;

## &lt;&lt;重合体 1 を含んで成るコーティング膜の作成&gt;&gt;

前記適用例 2 で得られたワニスを、バーコーター（第一理化株式会社製、#12）を用い、フィルム厚 80  $\mu\text{m}$ 、A4 大のトリアセチルセルロース（以下、TAC）フィルム上に塗布した。室温で、5 分間乾燥した後、70°C で 30 分間、次いで 100°C で 1 時間送風乾燥を行うことでコーティングフィルム（コート厚 10  $\mu\text{m}$ ）を得た。

## [0076] &lt;重合体 1 の適用例 3 &gt;

## &lt;&lt;重合体 1 を含んで成るフィルムの作成&gt;&gt;

前記適用例 2 で得られたワニスを、ベーカー式アPLICエーター（有限会社イーガーコーポレーション製）を用い、塗布幅 250 mm、塗布厚 400  $\mu\text{m}$  でガラス基板上（300 mm  $\times$  400 mm）に塗布した。室温で乾燥後、ガラス基板上より丁寧に剥がし、ステンレス製の枠に弛み無く固定し、70°C で 30 分間送風乾燥を行い、さらに 100°C で 1 時間真空乾燥することで重合体 1 より成る透明フィルム（膜厚 40  $\mu\text{m}$ ）を得た。

## [0077] &lt;重合体 1 の適用例 4 &gt;

## &lt;&lt;重合体 1 を含んで成る成形体の作成&gt;&gt;

実施例 1 で得られた重合体 1 を、30 mm  $\times$  50 mm の S 長方形 US 製枠（厚さ 200  $\mu\text{m}$ ）に充填し、電動式二連真空プレス機（株式会社ボールドウィン社製）を用い、下記の成形条件にてプレス成形を行うことで、重合体 1 より成る透明均一な成形体を得た。

## &lt;&lt;&lt;成形条件&gt;&gt;&gt;

温度：225°C

圧力：20MPa

時間：3分間

[0078] <評価>

<<(1) フィルム透明性>>

前記適用例3で得られたフィルムの透明度をヘイズメーターNDH5000（日本電色工業株式会社製）にて測定した。ヘイズ値は1.6%であった。

<<(2) 成形体強度>>

前記適用例4で得られた膜のマルテンス硬さを測定した。測定には、微小膜硬度計HM500型（フィッシャー・インストルメンツ社製）を用いた。圧子はダイヤモンド製ベルコピッチ圧子を使用し、最大荷重10mNまで負荷時間10secかけてサンプル表面に押し込み、5秒間保持後荷重を取り除き、マルテンス硬さを求めた。得られた値は206N/mm<sup>2</sup>であった。

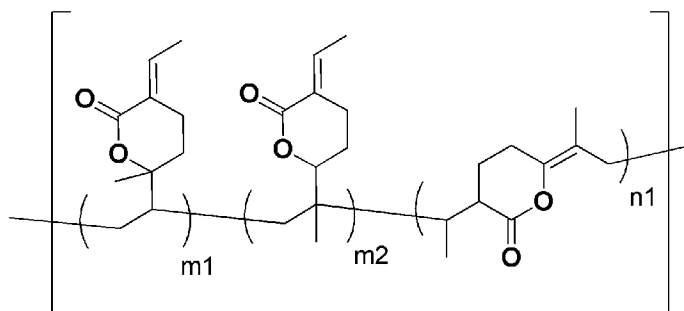
ここで、マルテンス硬さとは（ISO14577準拠）荷重-押し込み深さ曲線より算出される硬さである。

[0079] <実施例5>

下記重合体3を、1,3-ブタジエンと、イソプレンと、二酸化炭素とからワンポットで合成した。下記構造中、m1、m2、及びn1は、各構造単位のモル比を表し、m1:m2:n1=1:1:1を表す。

重合体3

[化36]



[0080] <<重合体3の合成例>>

50mLのステンレス製オートクレーブに、パラジウム（II）アセチルア

セトン)  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ ) (和光純薬製、30.6 mg、0.10 mmol) と、トリフェニルホスフィン ( $\text{PPh}_3$ ) (関東化学製、78.8 mg、0.30 mmol) と、イソプレン (東京化成工業製、5.0 mL、50 mmol) を炭酸エチレン (和光純薬製、7.50 g) に加え、攪拌した。混合物を  $-20^\circ\text{C}$  に冷却し3分間攪拌しながら1, 3-ブタジエン (1.36 g、25 mmol) を加えた。オートクレーブに3.75 g (86 mmol) の  $\text{CO}_2$  を加え、 $80^\circ\text{C}$  で20時間加熱した。ガスの圧力を解放し、15分間真空にして、完全に残留ジエンを取り除いた後、混合物に1, 1'-アゾビス (シクロヘキサン-1-カルボニトリル) (和光純薬製、V-40) 40.1 mg (0.165 mmol) および塩化亜鉛 (和光純薬製) 2.25 g (16.5 mmol) を添加して、 $100^\circ\text{C}$  で24時間加熱した。得られた混合物を過剰のメタノール (300 mL) で希釈し、沈殿物を回収し、メタノール (300 mL) および水 (300 mL) で洗浄した。残留固形分を熱ジメチルホルムアミド (DMF) (100 mL) 中に溶解し、塩酸水溶液 (1.0 M、1.0 L) で再沈殿し、三次元重合体3を得た (乾燥後収量 2.20 g、 $M_n$  は  $5.5 \times 10^3$ 、 $M_w/M_n$  は 2.5、重合体3中に取り込まれた二酸化炭素は20質量%、1, 3-ブタジエンおよびイソプレンの合計に基づく収率は46質量%)。

[0081] 実施例5で得られた重合体3について、 $^1\text{H}$  NMRスペクトルを測定した。測定は、400 MHz、 $\text{DMSO}-d_6$ を用いて、室温で行った。測定結果を図8に示す。

[0082] また、実施例5で得られた重合体3について、 $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを測定した。測定は、101 MHz、TFAを用いて、室温で行った。測定結果を図9に示す。図9中、 $a''-j''$ 、 $a'''-j'''$  のピークは、それぞれ単環の単位構造 (I I) のピークを表す。さらに、図9中、 $a''''-j''''$  のピークは、単環の構造単位 (I I I) を表す。

[0083] また、実施例5で得られた重合体3について、IRスペクトルを測定した。測定結果を図10に示す。図10における各ピークの波長及び強度を以下

に示す。

[表1]

ピーク No.	波長 (cm <sup>-1</sup> )	強度 (%T)	ピーク No.	波長 (cm <sup>-1</sup> )	強度 (%T)
1	748.3	92.72	9	1556.4	91.37
2	968.2	90.38	10	1635.5	89.33
3	1053.1	88.97	11	1645.2	87.63
4	1122.5	86.14	12	1681.8	85.84
5	1263.3	86.46	13	1714.6	76.16
6	1373.2	89.79	14	2868	78.72
7	1434.9	87.95	15	2922	75.03
8	1506.3	91.06			

[0084] また、実施例5で得られた重合体3について、SEC法により分子量を測定した。SECチャートを図11に示す。測定は、上記条件(B)にて行った。数平均分子量(M<sub>n</sub>)は $1.6 \times 10^4$ 、重量平均分子量(M<sub>w</sub>)は $3.2 \times 10^4$ 、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>は2.0であった。

[0085] 実施例5で得られた重合体3について、熱重量測定(TG)を行った。TGチャートを図12に示す。測定は、大気条件下、40~500℃の温度範囲を、10℃/分で昇温させて行った。測定結果より、重量減少が5%に達した温度は240℃であることが分かり、これを熱分解温度(T<sub>d</sub>)とした。

また、実施例5で得られた重合体3について、示差走査熱量測定(DSC)を行った。DSCチャートを図13に示す。測定は、-70~280℃の温度範囲を20℃/分で昇温させ、280℃で10分間保持し、20℃/分の速度で-70℃まで冷却して行った。図13から、昇温過程で観測されたガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が33℃であることが分かった。

以上の結果から、実施例5では、重合体3が得られることが分かった。また、実施例5で得られた重合体3は、耐熱性が良好であることが分かった。

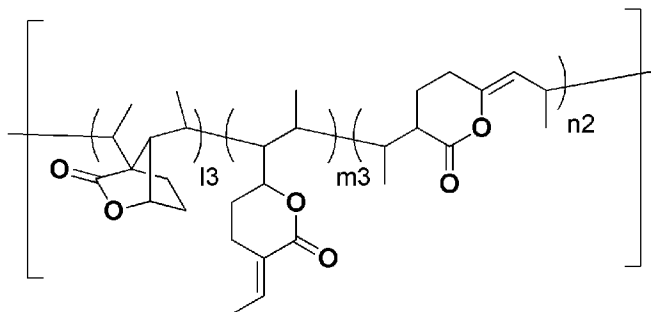
[0086] <実施例6>

下記重合体4を、1,3-ブタジエンと、1,3-ペンタジエンと、二酸

化炭素とからワンポットで合成した。下記構造中、 $l_3$ 、 $m_3$ 及び $n_2$ は、各構造単位の本ル比を表し、 $l_3 : m_3 : n_2 = 1 : 4 : 5$ を表す。

重合体4

[化37]



[0087] <<重合体4の合成例>>

50 mLのステンレス製オートクレーブに、パラジウム(II)アセチルアセトン)  $Pd(acac)_2$  (和光純薬製、30.6 mg、0.10 mmol) と、トリフェニルホスフィン ( $PPh_3$ ) (関東化学製、78.8 mg、0.30 mmol) と、1,3-ペンタジエン (東京化成工業製、5.0 mL、50 mmol) を炭酸エチレン (和光純薬製、7.50 g) に加え、攪拌した。混合物を $-20^{\circ}C$ に冷却し3分間攪拌しながら、1,3-ブタジエン (1.34 g、25 mmol) を加えた。オートクレーブに3.75 g (86 mmol) の $CO_2$ を加え、 $80^{\circ}C$ で20時間加熱した。ガスの圧力を解放し、15分間真空にして、完全に残留ジエンを取り除いた後、混合物に1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル) (和光純薬製、V-40) 40.1 mg (0.165 mmol) および塩化亜鉛 (和光純薬製) 2.25 g (16.5 mmol) を添加して、 $100^{\circ}C$ で24時間加熱した。得られた混合物を過剰のメタノール (300 mL) で希釈し、沈殿物を回収し、メタノール (300 mL) および水 (300 mL) で洗浄した。残留固形分を熱ジメチルホルムアミド (DMF) (100 mL) 中に溶解し、塩酸水溶液 (1.0 M、1.0 L) で再沈殿し、三次元重合体3を得た (乾燥後収量2.74 g、 $M_n$ は $1.6 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n$ は2.0、重合体3中に取り込まれた二酸化炭素は24質量%、1,3-ブタジエンおよび1

、3-ペンタジエンの合計に基づく収率は35質量%)。

[0088] 実施例6で得られた重合体4について、<sup>1</sup>H NMRスペクトルを測定した。測定は、400MHz、DMSO-d<sub>6</sub>を用いて、室温で行った。測定結果を図14に示す。

[0089] また、実施例6で得られた重合体4について、<sup>13</sup>C NMRスペクトルを測定した。測定は、101MHz、TFA (trifluoroacetic acid) を用いて、室温で行った。測定結果を図15に示す。図15中、a' - j' のピークは、それぞれ単環の単位構造 (I - a) のピークを表す。また、図15中、a - j のピークは、それぞれ二環の単位構造 (I - a) のピークを表す。さらに、図15中、a' ' - j' ' のピークは、単環の構造単位 (I I - a) を表す。

[0090] また、実施例6で得られた重合体4について、IRスペクトルを測定した。測定結果を図17に示す。図16における各ピークの波長及び強度を以下に示す。

[表2]

ピーク No.	波長 (cm <sup>-1</sup> )	強度 (%T)	ピーク No.	波長 (cm <sup>-1</sup> )	強度 (%T)
1	748.3	82.71	9	1375.2	74.62
2	869.8	81.94	10	1436.9	71.79
3	910.3	78.37	11	1456.2	67.95
4	968.2	62.9	12	1645.2	72.78
5	1056.9	64.65	13	1714.6	39.17
6	1124.4	58.55	14	2875.7	63.54
7	1193.9	61.88	15	2927.7	54.51
8	1259.4	59.72			

[0091] また、実施例6で得られた重合体4について、SEC法により分子量を測定した。SECチャートを図17に示す。測定は、上記条件(B)にて行った。数平均分子量(M<sub>n</sub>)は5.5×10<sup>3</sup>、重量平均分子量(M<sub>w</sub>)は1.4×10<sup>4</sup>、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>は2.5であった。

[0092] 実施例6で得られた重合体4について、熱重量測定(TG)を行った。T

Gチャートを図18に示す。測定は、大気条件下、40～500℃の温度範囲を、10℃/分で昇温させて行った。測定結果より、重量減少が5%に達した温度は277℃であることが分かり、これを熱分解温度(T<sub>d</sub>)とした。

また、実施例6で得られた重合体4について、示差走査熱量測定(DSC)を行った。DSCチャートを図19に示す。測定は、-70～280℃の温度範囲を20℃/分で昇温させ、280℃で10分間保持し、20℃/分の速度で-70℃まで冷却して行った。図19から、昇温過程で観測されたガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が63℃であることが分かった。

以上の結果から、実施例6では、重合体4が得られることが分かった。また、実施例6で得られた重合体4は、耐熱性が良好であることが分かった。

### 産業上の利用可能性

[0093] 本発明の重合体は、優れた熱特性を有する。前記非特許文献5に開示されたポリマーは、一般式(IV)で表される同様のモノマーを原料としていながら、そのT<sub>g</sub>(ガラス転移温度)は-30℃以下であることが示されている(非特許文献5 Tab. 2参照)。これに対し、本発明の重合体は、前記一般式(I)で表される構造を含んで成ることで190℃を超えるT<sub>g</sub>を示した。

また、本発明の重合体は、T<sub>d</sub>(熱分解温度)も十分高いため、加熱により性質を損なうことなく溶融成形することが可能である。得られた成形体は、良好な硬度を発現した。

加えて、本発明の重合体は、種々の有機溶媒に良好な溶解性を示すため、ワニスとしての使用が可能である。また、本発明の重合体は、透明性にも優れているため、例えば透明コーティング材料として使用することが可能である。

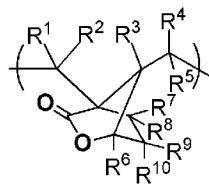


## 請求の範囲

[請求項1] 炭素原子を3つ以上含むラクトン環を構成する炭素原子（但し、 $-C(=O)O-$ のCは除く）の少なくとも1つが主鎖の一部を構成し、前記ラクトン環を構成する炭素原子（但し、 $-C(=O)O-$ のCは除く）中、前記主鎖の一部を構成する炭素原子以外の炭素原子の少なくとも1つが前記主鎖の原子と架橋している構造単位を含む、重合体。

[請求項2] 下記一般式（I-a）で表される構造単位を含む、請求項1に記載の重合体。

[化1]

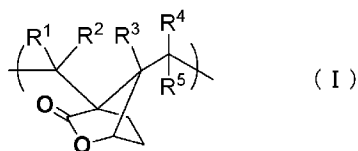


(I-a)

（一般式（I-a）中、 $R^1 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。）

[請求項3] 下記一般式（I）で表される構造単位を含む、請求項1に記載の重合体。

[化2]

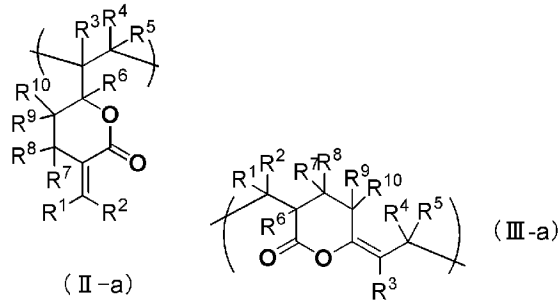


(I)

（一般式（I）中、 $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。）

[請求項4] 更に、下記一般式（II-a）で表される構造単位及び／又は下記一般式（III-a）で表される構造単位を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の重合体。

[化3]

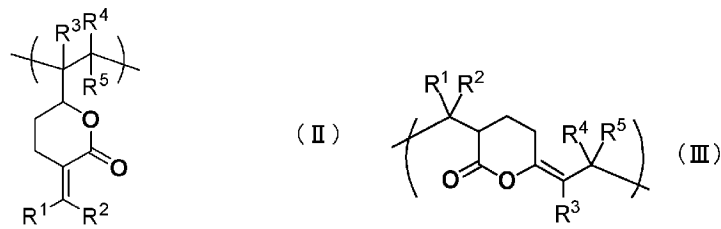


(一般式 (II-a) 中、 $R^1 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。一般式 (III-a) 中、 $R^1 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。)

[請求項5]

更に、下記一般式 (II) で表される構造単位及び／又は下記一般式 (III) で表される構造単位を含む、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の重合体。

[化4]

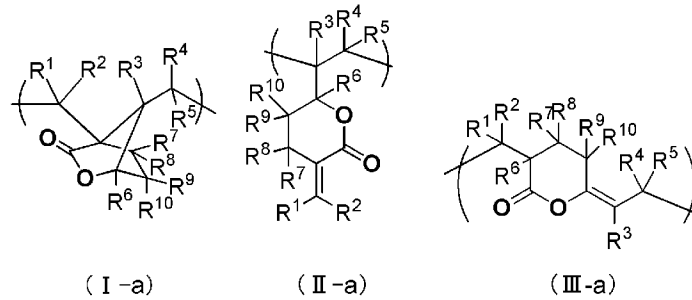


(一般式 (II) 中、 $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。一般式 (III) 中、 $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ独立に、一価の有機基又は水素原子を表す。)

[請求項6]

下記一般式 (I-a) で表される構造単位、下記一般式 (II-a) 及び下記一般式 (III-a) で表される構造単位を含む、請求項 1 に記載の重合体。

[化5]

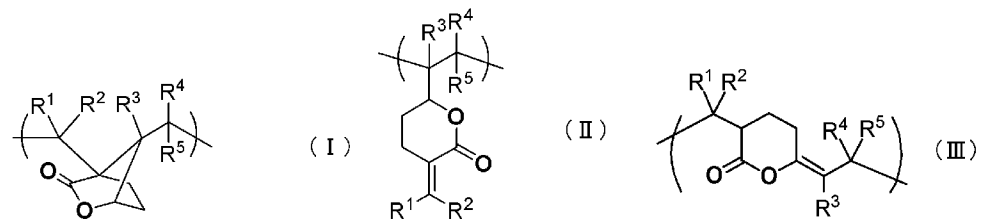


(一般式 (I-a) 中、 $R^1 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。一般式 (II-a) 中、 $R^1 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。一般式 (III-a) 中、 $R^1 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。)

[請求項7]

下記一般式 (I) で表される構造単位、下記一般式 (II) 及び下記一般式 (III) で表される構造単位を含む、請求項 1 に記載の重合体。

[化6]

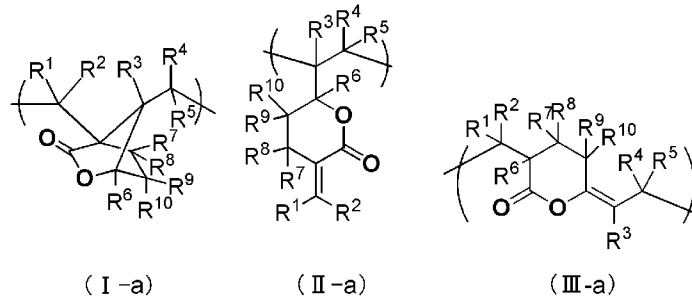


(一般式 (I) 中、 $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。一般式 (II) 中、 $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。一般式 (III) 中、 $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。)

[請求項8]

下記一般式 (I-a) で表される構造単位、下記一般式 (II-a) で表される構造単位及び下記一般式 (III-a) で表される構造単位のうち少なくとも 1 種を含む、重合体。

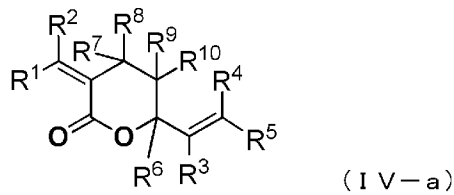
[化7]



(一般式 (I-a) 中、 $R^1 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。一般式 (II-a) 中、 $R^1 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。一般式 (III-a) 中、 $R^1 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。)

[請求項9] 下記一般式 (IV-a) で表される化合物を単独でラジカル重合させてなる重合体。

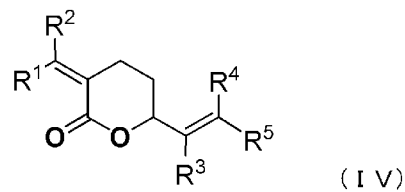
[化8]



(一般式 (IV-a) 中、 $R^1 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。)

[請求項10] 下記一般式 (IV) で表される化合物を単独でラジカル重合させてなる重合体。

[化9]



(一般式 (IV) 中、 $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハ

ロゲン原子又は水素原子を表す。

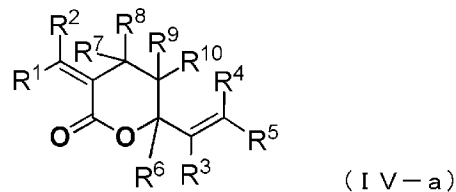
[請求項11] 熱重量測定 (TG) により、10°C/分で昇温させたときの熱分解温度 (Td) が220°C以上である、請求項1～10のいずれか1項に記載の重合体。

[請求項12] 請求項1～11のいずれか1項に記載の重合体を含むワニス。

[請求項13] 請求項1～11のいずれか1項に記載の重合体を含む成形体。

[請求項14] 下記一般式 (IV-a) で表される化合物を含む原料モノマーを、前記モノマーの単独重合反応速度に対する他の反応速度が低下するように重合させる工程を含む、重合体の製造方法。

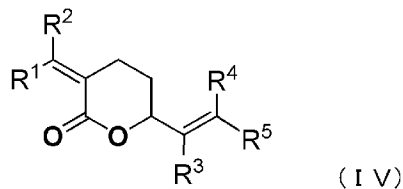
[化10]



(一般式 (IV-a) 中、R<sup>1</sup>～R<sup>10</sup>はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。)

[請求項15] 下記一般式 (IV) で表される化合物を含む原料モノマーを、前記モノマーの単独重合反応速度に対する他の反応速度が低下するように重合させる工程を含む、重合体の製造方法。

[化11]

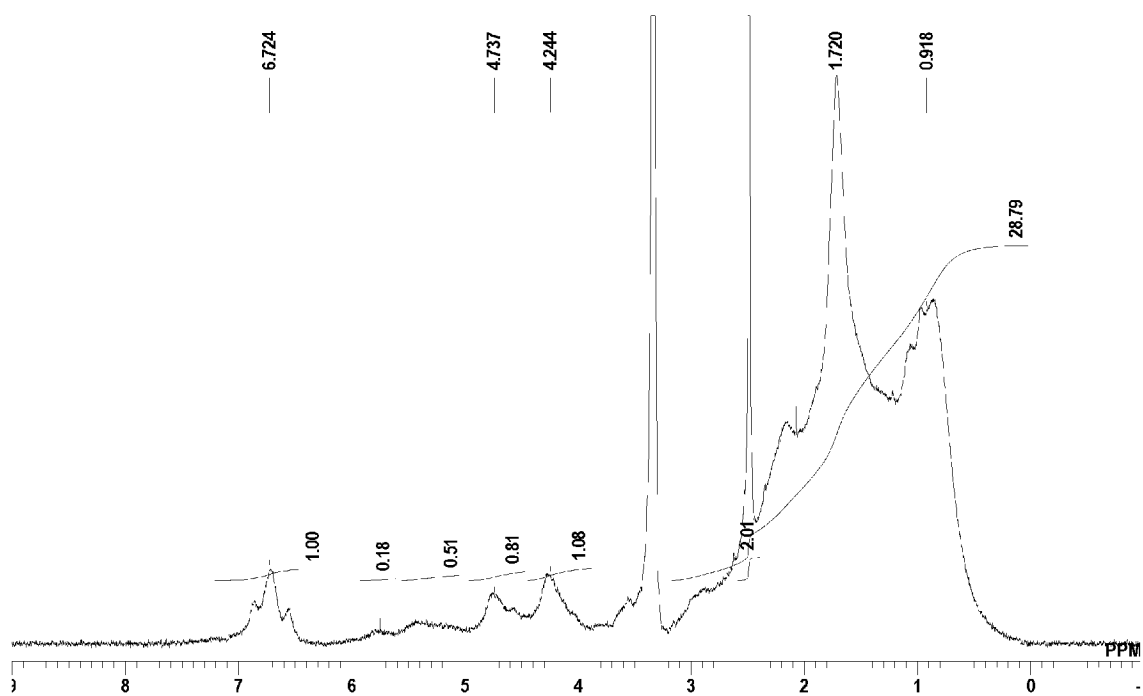


(一般式 (IV) 中、R<sup>1</sup>～R<sup>5</sup>はそれぞれ独立に、一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。)

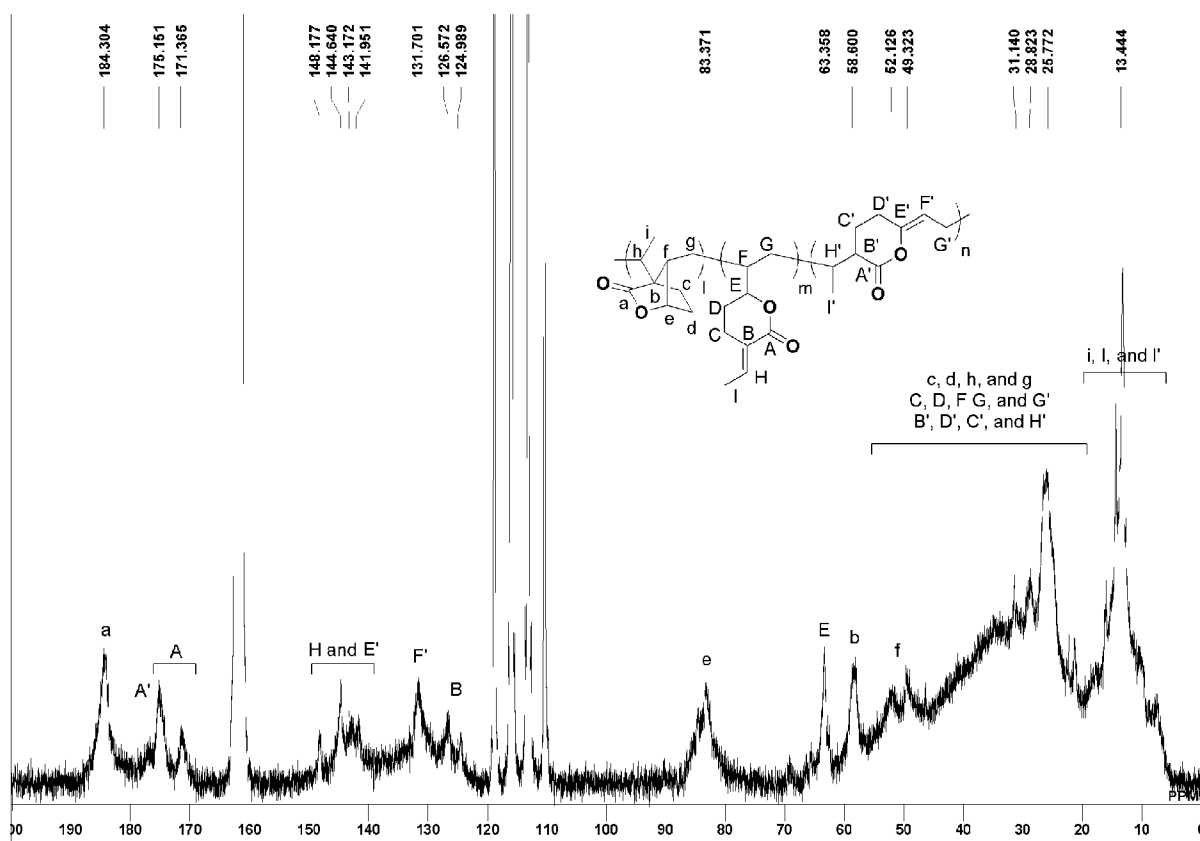
[請求項16] 前記原料モノマーを、少なくとも一種のブレンステッド酸もしくはルイス酸存在下でラジカル重合させる工程、又は、乳化重合させる工程を含む、請求項14又は15記載の重合体の製造方法。

- [請求項17] 1、3-ジエン化合物と二酸化炭素とからワンポットで合成する、重合体の製造方法。
- [請求項18] 前記重合体が、請求項1～11のいずれか1項に記載の重合体である、請求項14～17のいずれか1項に記載の重合体の製造方法。

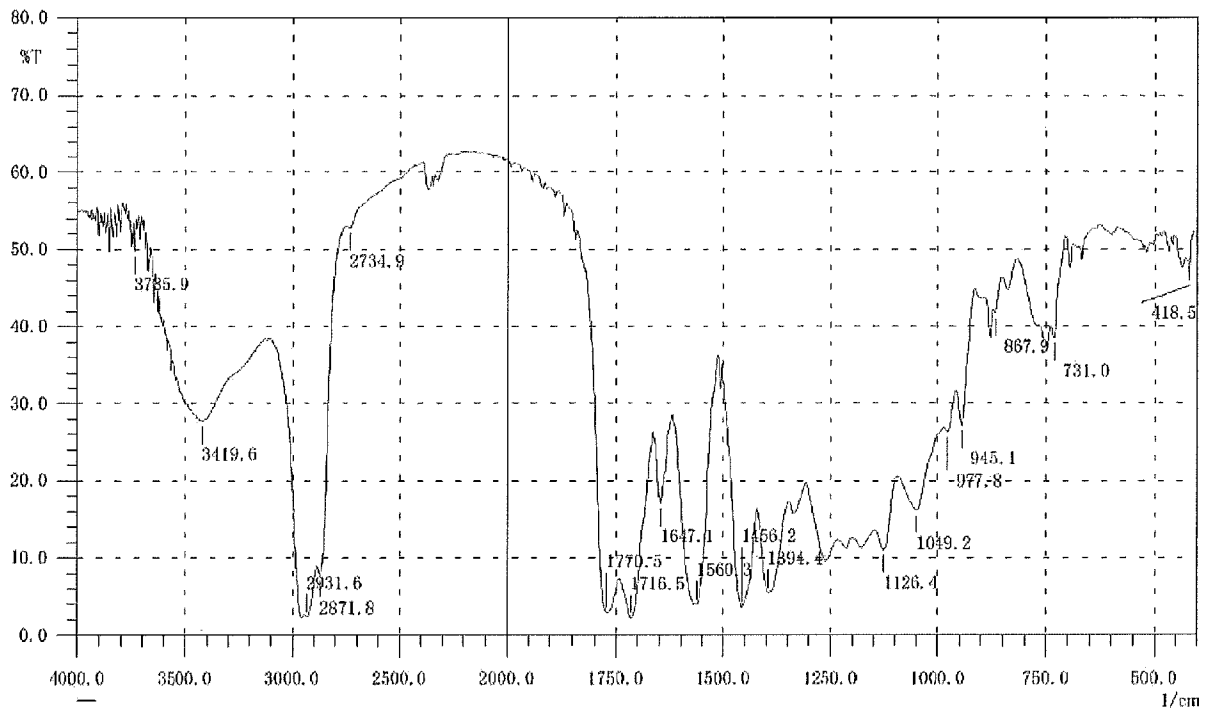
[ 1 ]



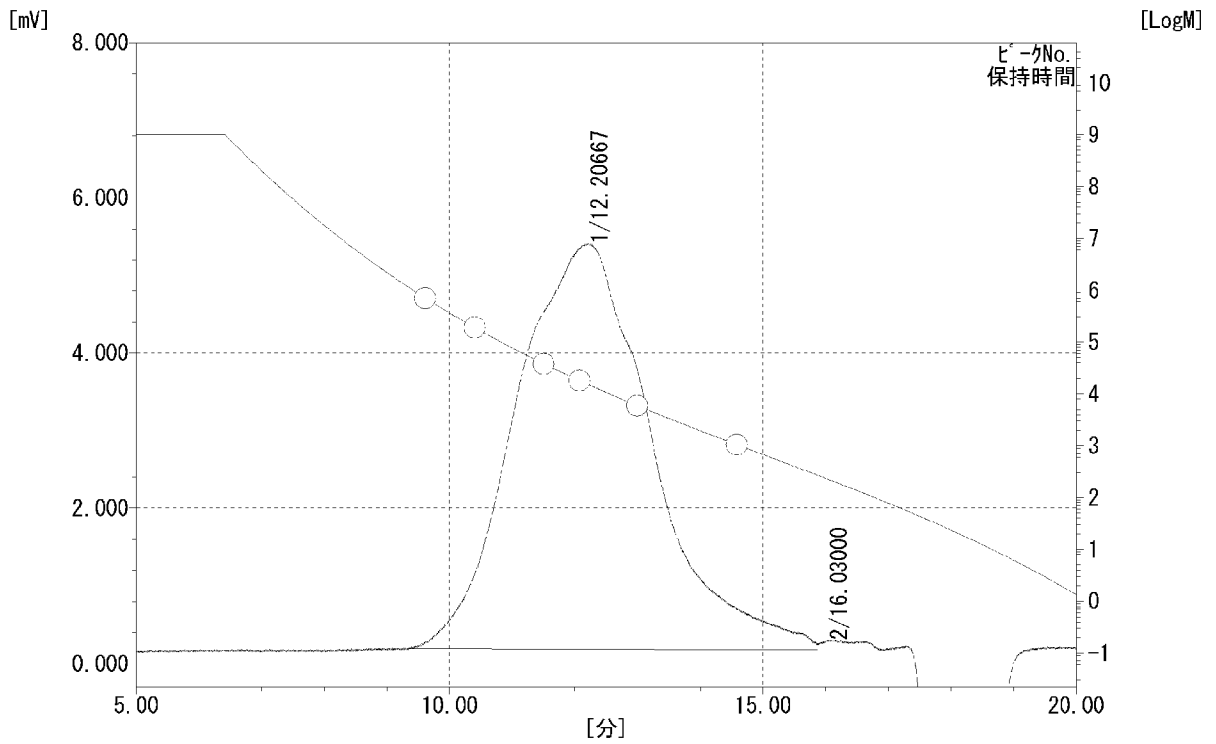
[ 2 ]



[図3]

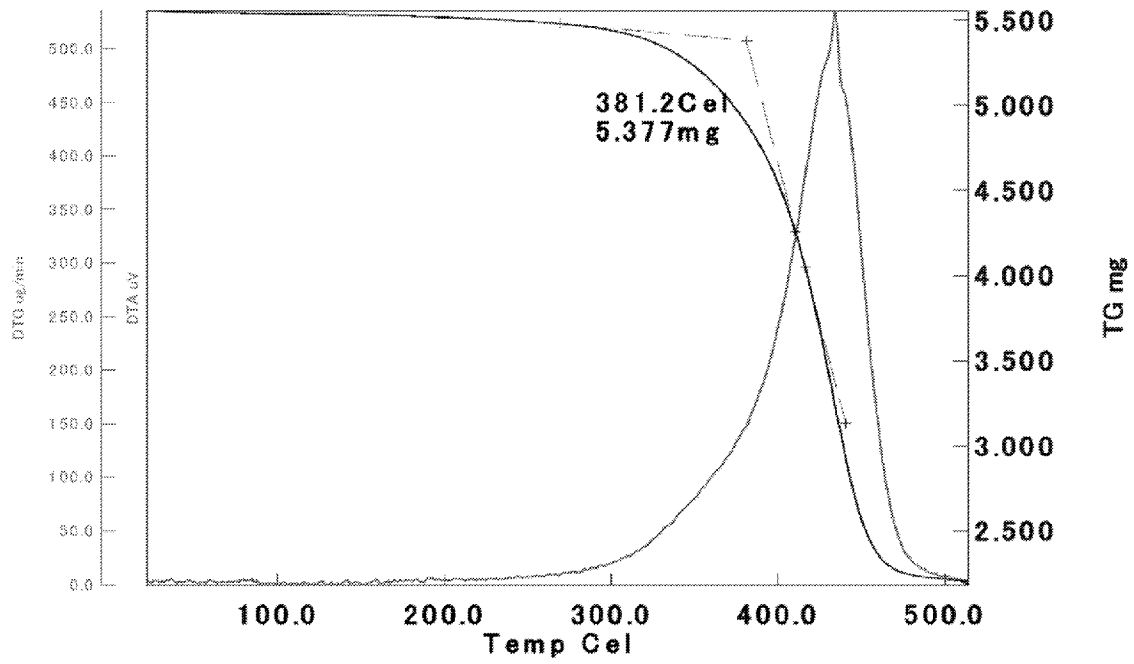


[図4]

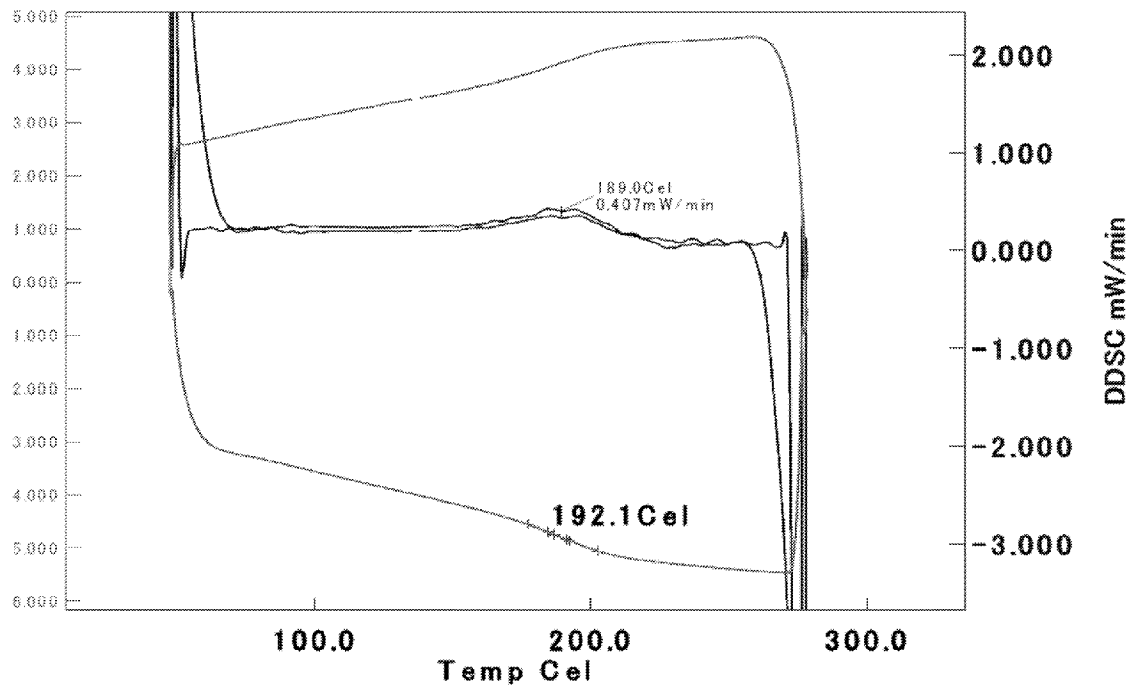




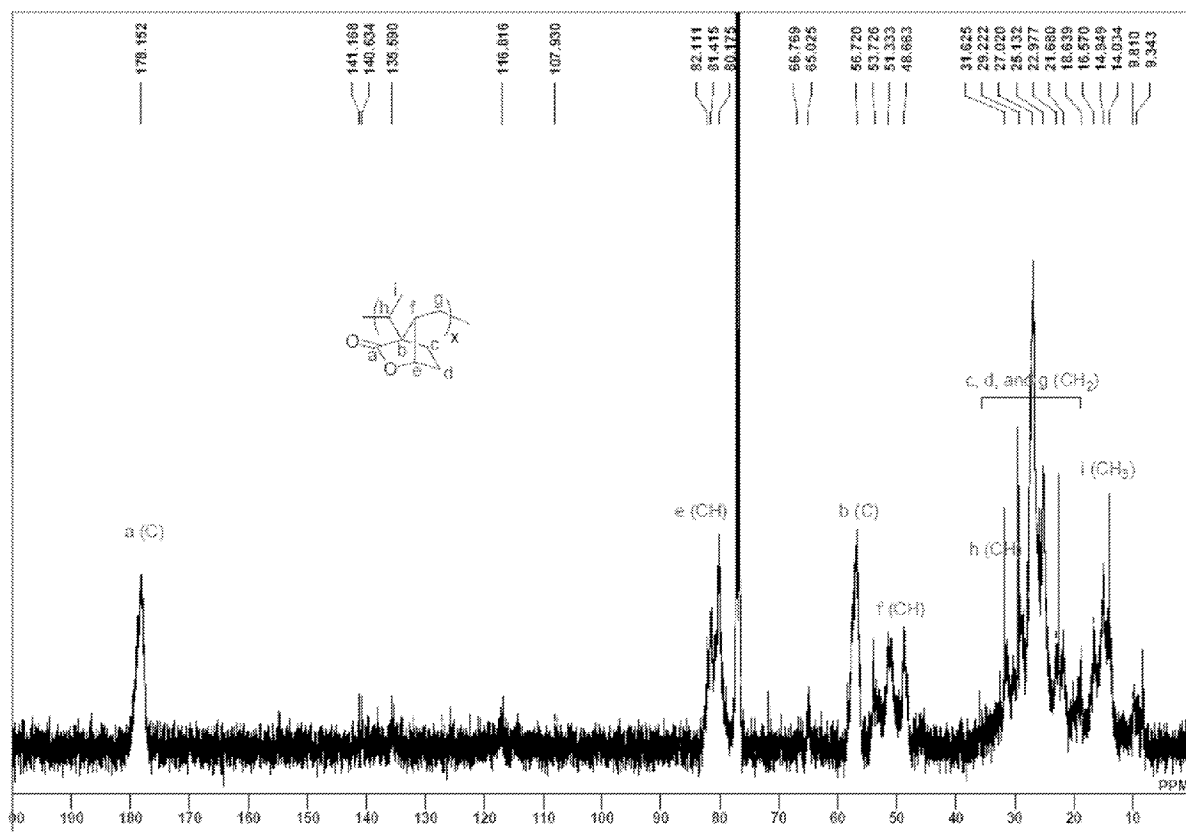
[圖5]



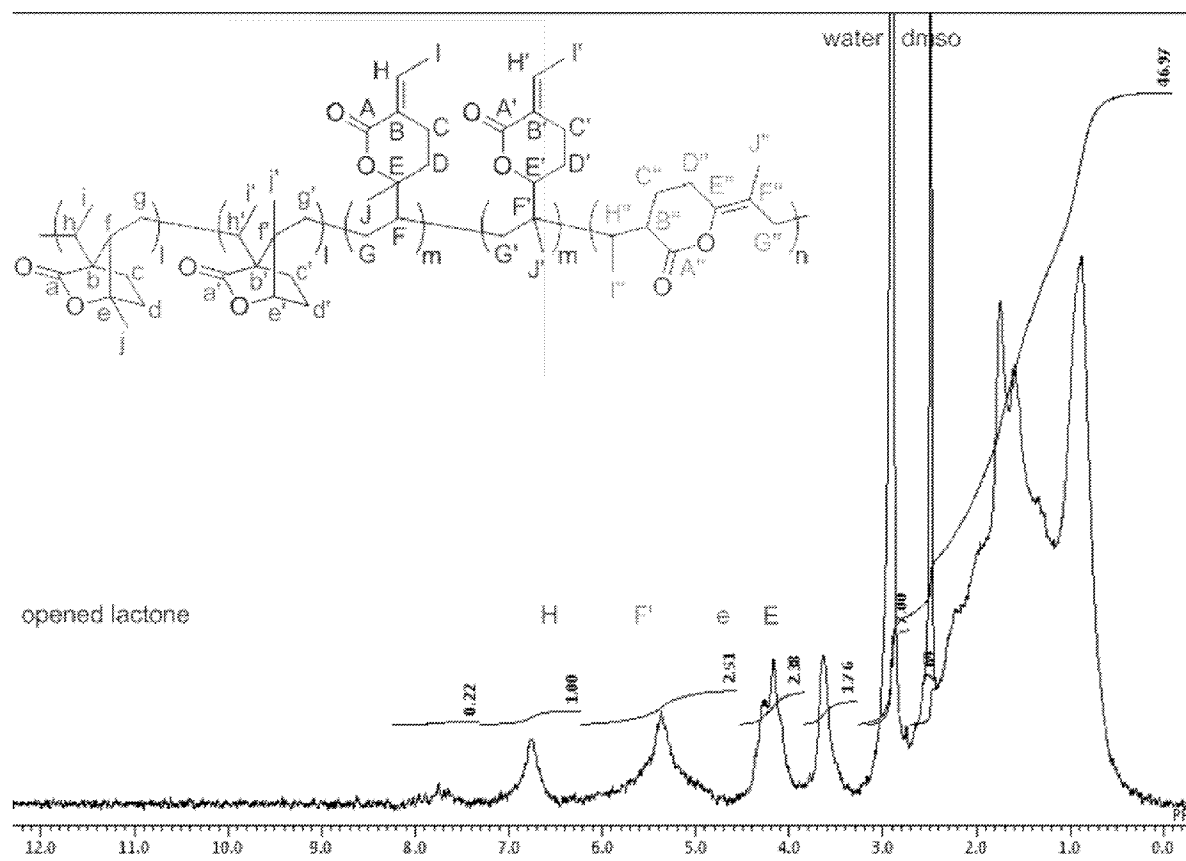
[圖6]



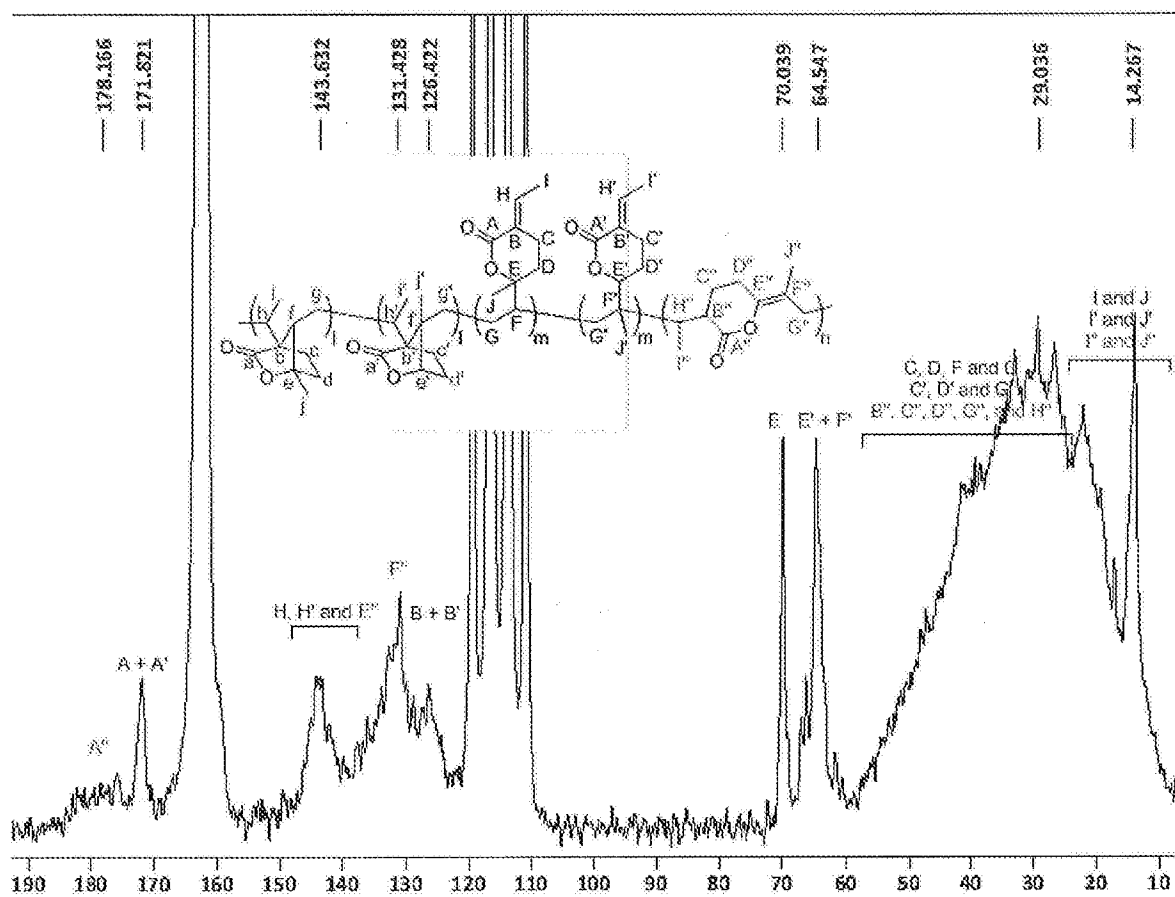
[図7]



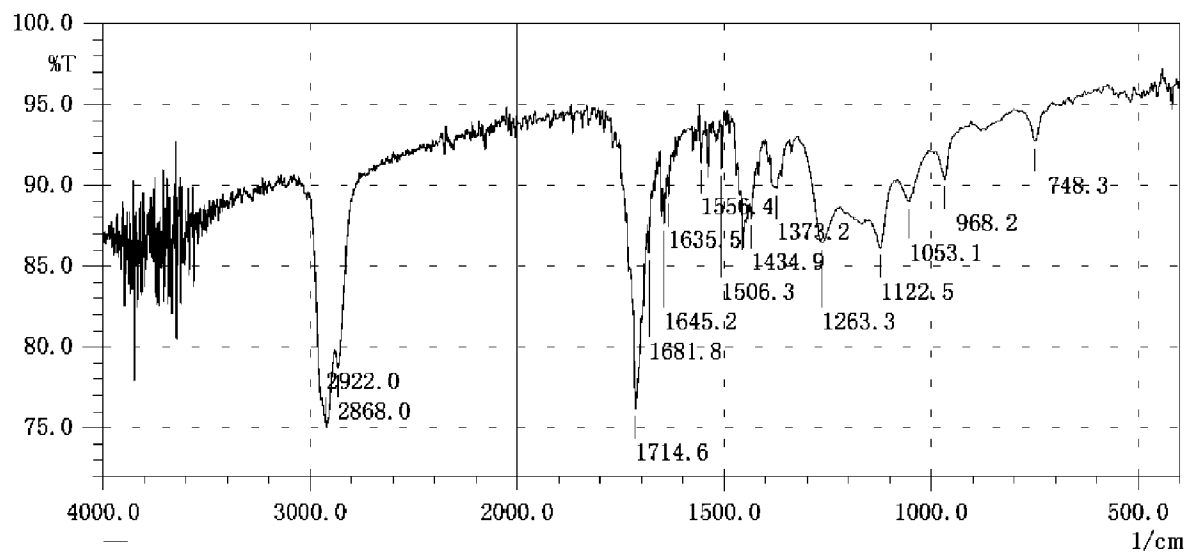
[図8]



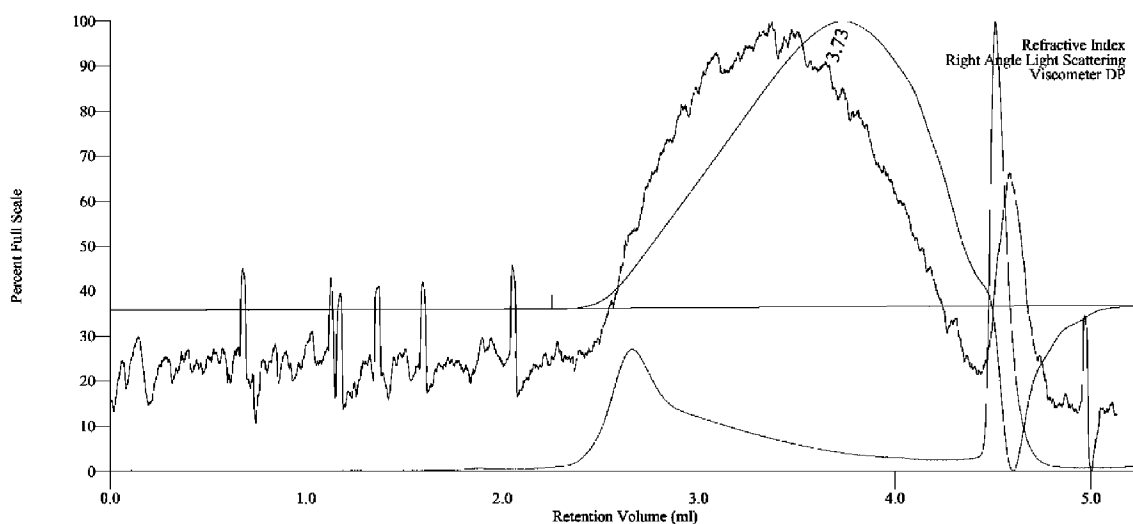
[ 9 ]



[ 10 ]



[ 11 ]

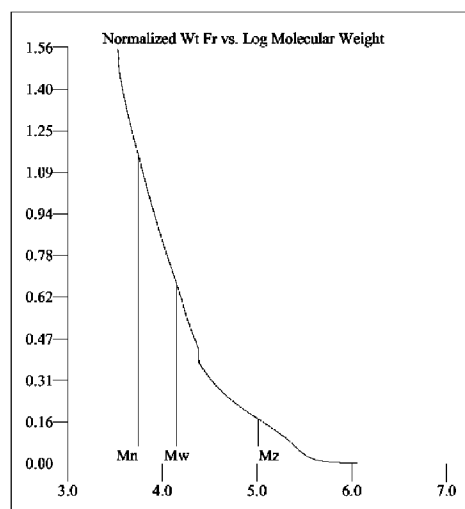
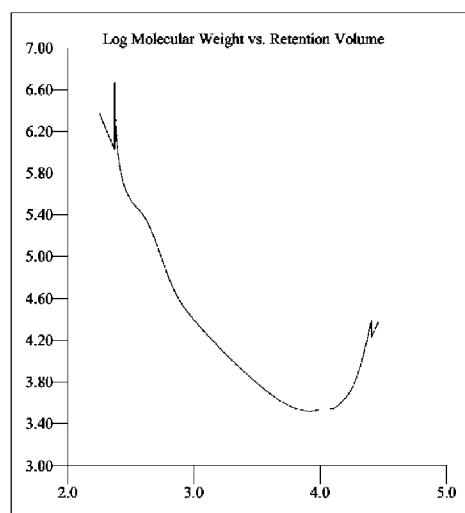


## Multi-Detectors - Homopolymers : Results

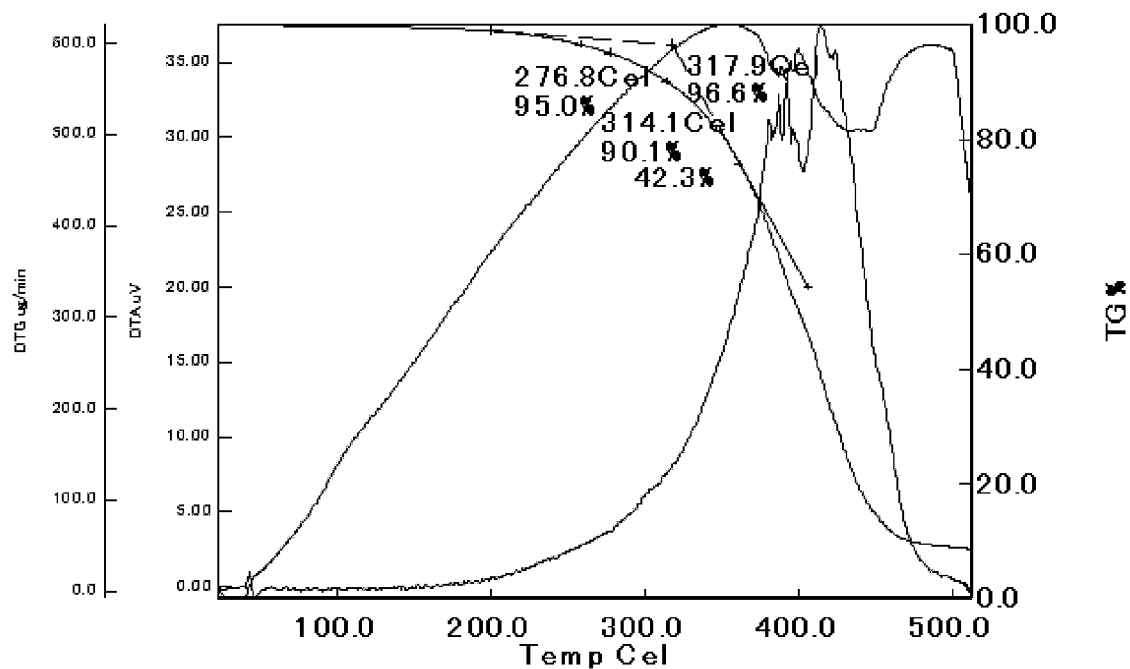
Peak RV - (ml)	3.730
Mn - (Daltons)	5,538
Mw - (Daltons)	14,086
Mz - (Daltons)	103,594
Mp - (Daltons)	3,858
Mw / Mn	2.543
Percent Above Mw: 0	0.000
Percent Below Mw: 0	26.286
IV - (dl/g)	0.0861
Rh - (nm)	2.324
Wt Fr (Peak)	1.000
Mark-Houwink a	0.431
Mark-Houwink logK	-2.788
Branches	0.000
Branch Freq.	0.000
RI Area - (mVml)	857.80
UV Area - (mVml)	0.00
RALS Area - (mVml)	33.37
LALS Area - (mVml)	0.00
DP Area - (mVml)	18.66

Sample Parameters	Input	Calculated
Sample Conc - (mg/ml)	26.500	0.000
Sample Recovery (%)	0.000	0.000
dn/dc - (ml/g)	0.0000	0.1135
dA/dc - (ml/g)	0.0000	0.0000

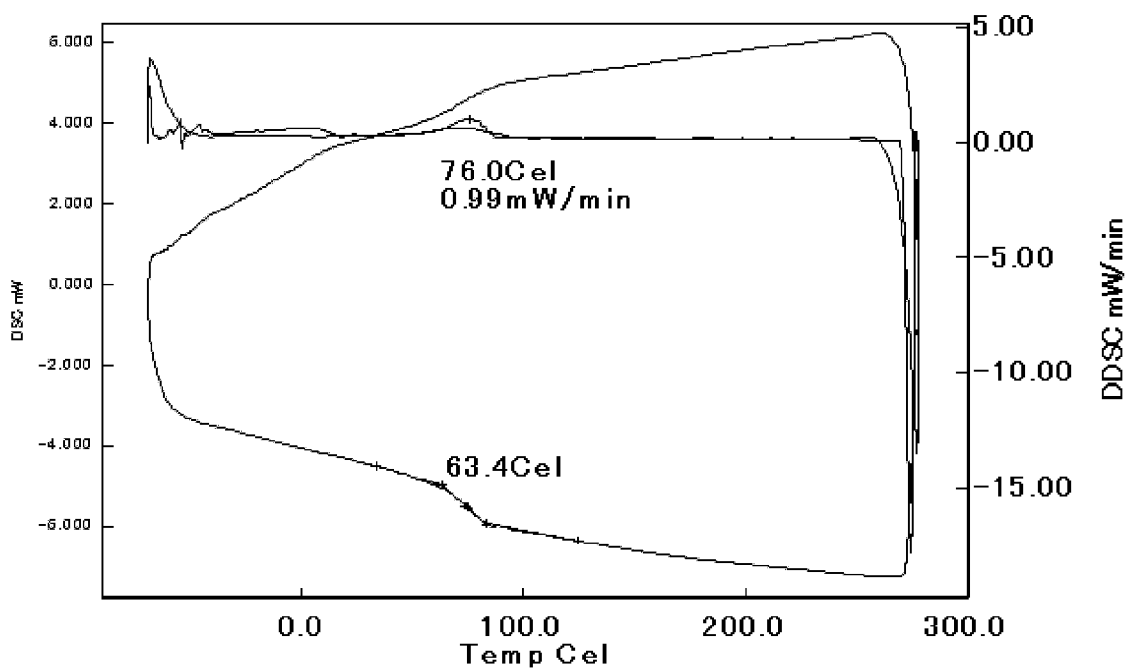
Annotation	
Method File	Unsaved Method (PS37900-131008-0008.vcm)
Limits File	4:06:39 revisp-50_01-PS37900-131008-0008-0000.lim
Date Acquired	Oct 08, 2013 - 14:06:39
Solvent	THF
Acquisition Operator	admin : Administrator
Calculation Operator	admin : Administrator
Column Set	SuperMultiHZ-Nx2
System	System 1
Flow Rate - (ml/min)	0.350
Inj Volume - (ul)	50.0
Volume Increment - (ml)	0.00117
Detector Temp. - (deg C)	30.0
Column Temp. - (deg C)	40.0
OmniSEC Build Number	268



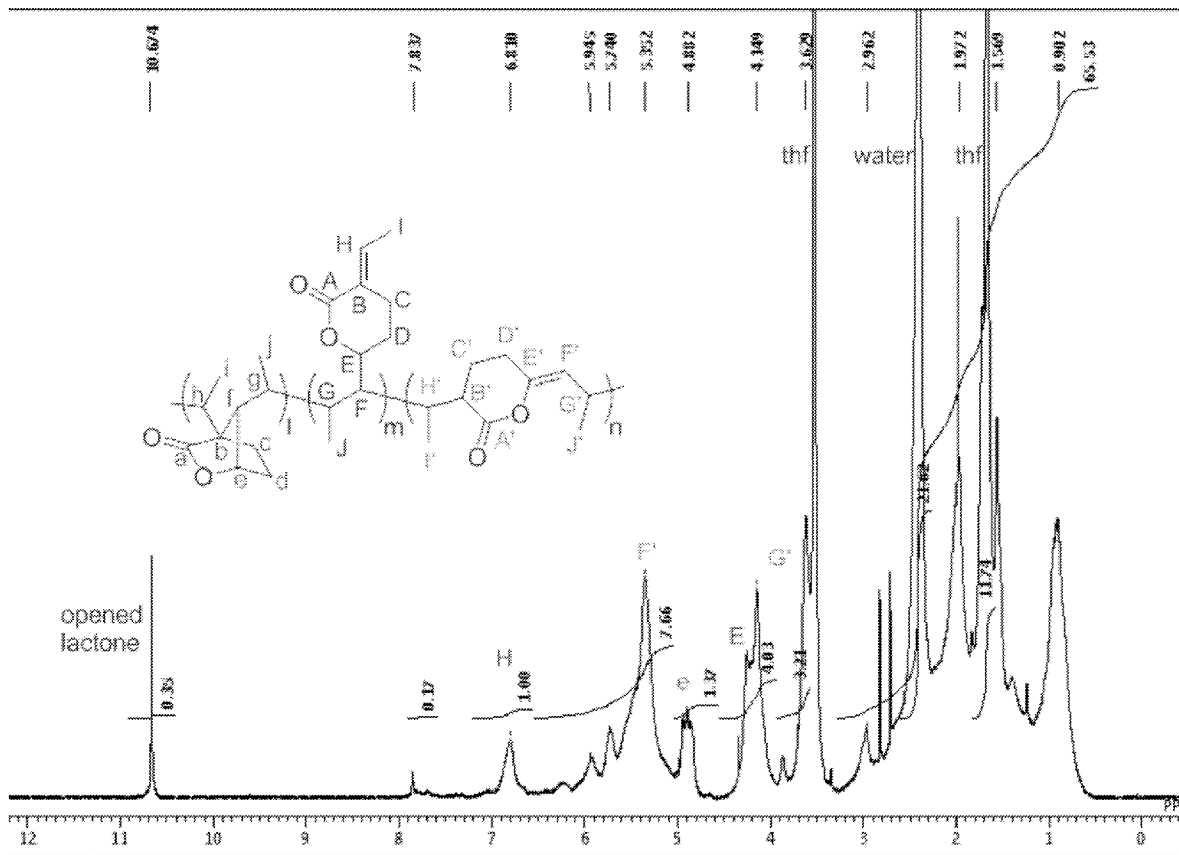
[圖12]



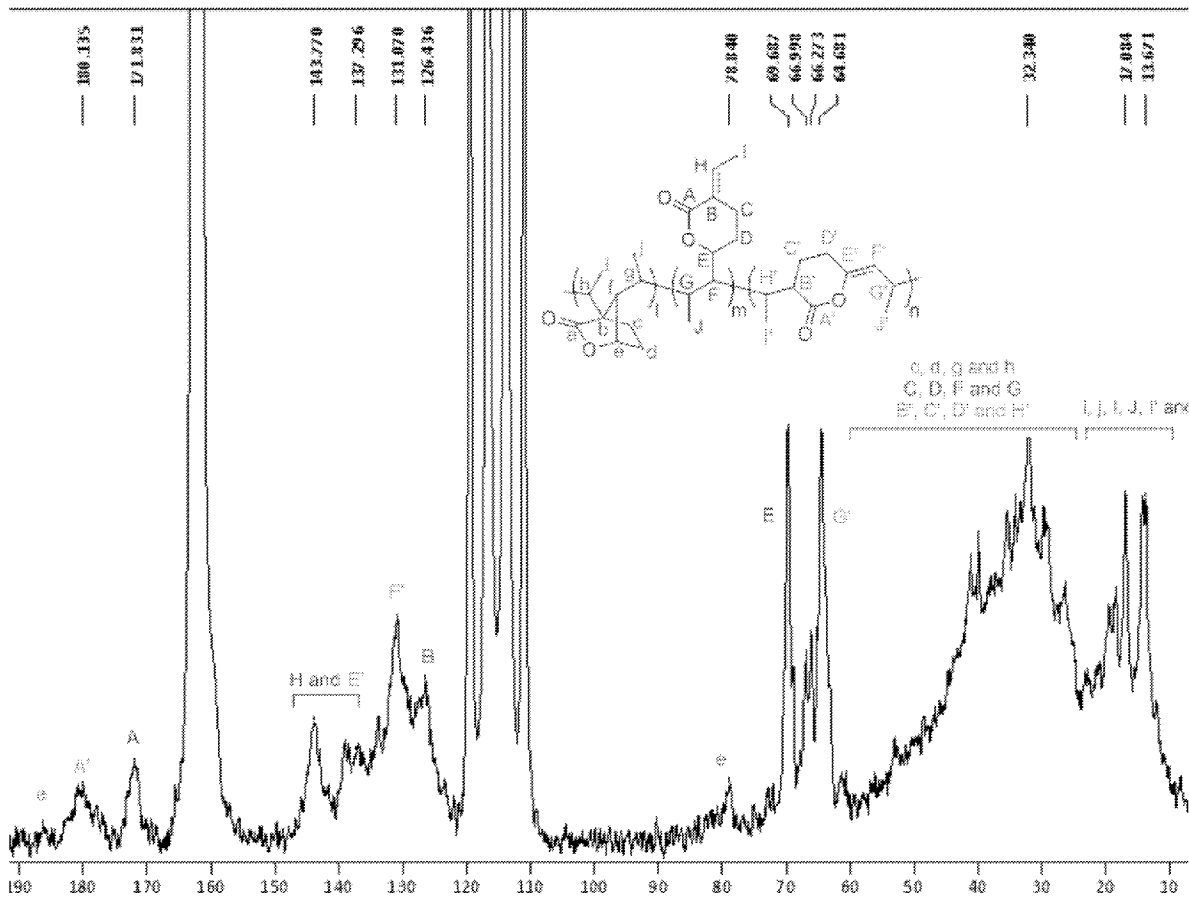
[圖13]



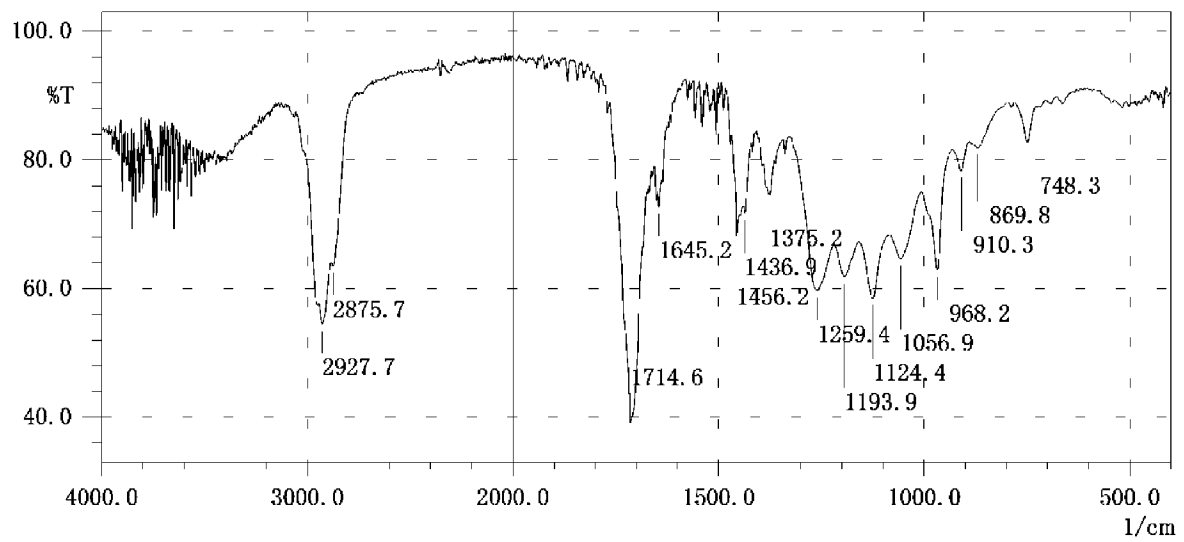
[14]



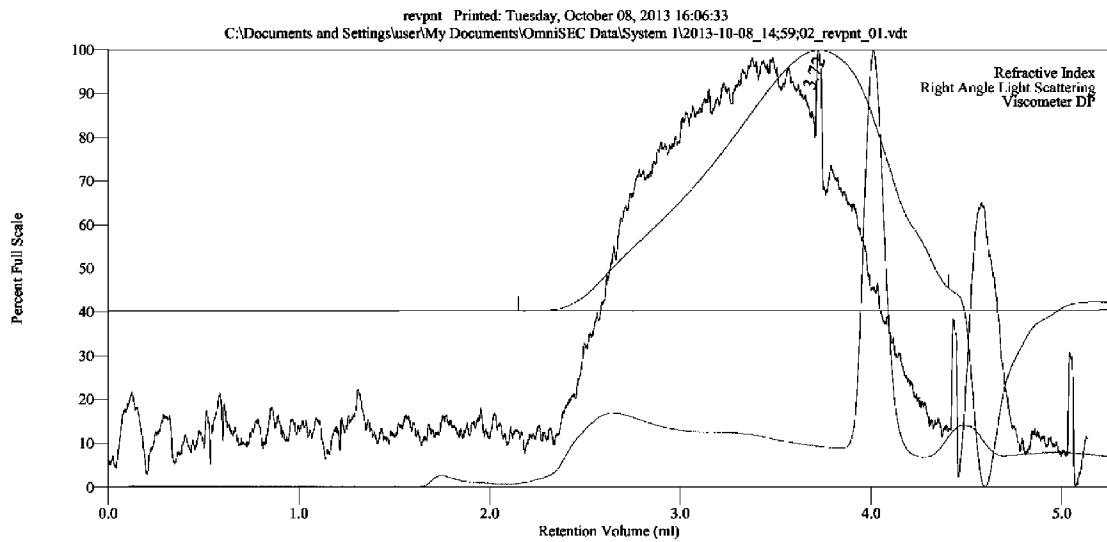
[15]



[図16]



[X17]

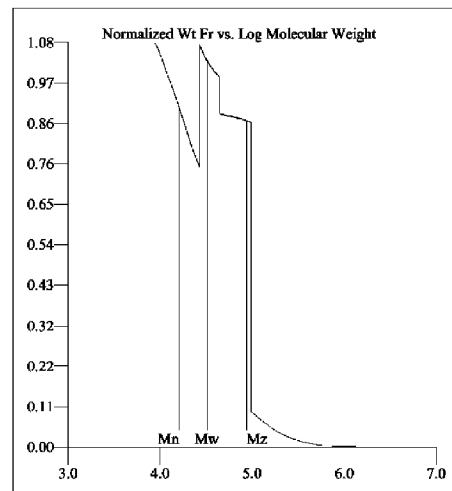
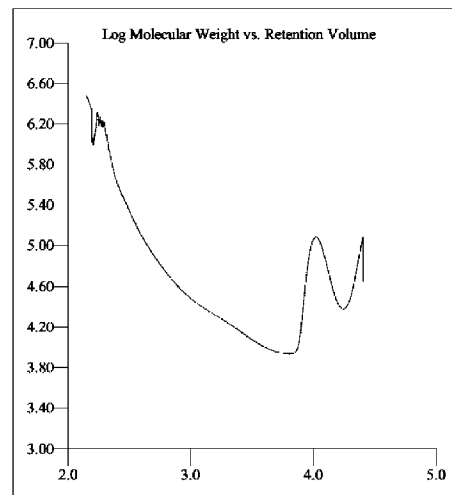


## Multi-Detectors - Homopolymers : Results

Peak RV - (ml)	3.724
Mn - (Daltons)	16,082
Mw - (Daltons)	32,098
Mz - (Daltons)	86,948
Mp - (Daltons)	8,847
Mw / Mn	1.996
Percent Above Mw:	0
Percent Below Mw:	0
IV - (dl/g)	0.0784
Rh - (nm)	3.015
Wt Fr (Peak)	1.000
Mark-Houwink a	2.156
Mark-Houwink logK	-11.833
Branches	0.000
Branch Freq.	0.000
RI Area - (mvm)	717.49
UV Area - (mvm)	0.00
RAIS Area - (mvm)	59.35
LALS Area - (mvm)	0.00
DP Area - (mvm)	14.89

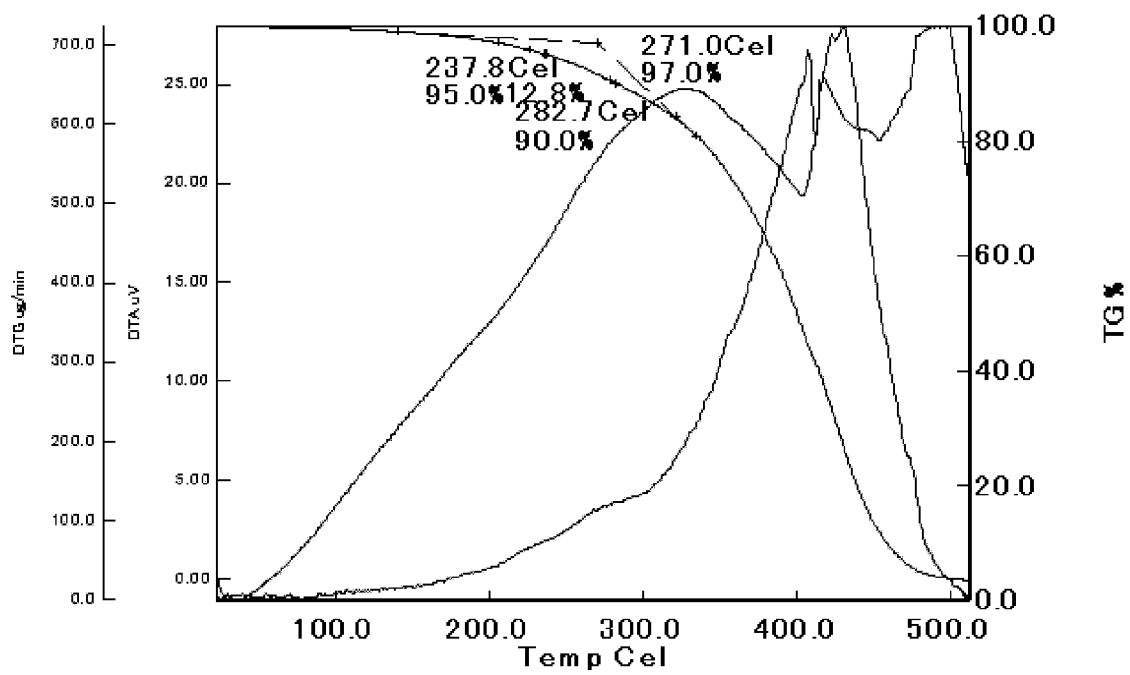
Sample Parameters	Input	Calculated
Sample Conc - (mg/ml)	23.600	0.000
Sample Recovery (%)	0.000	0.000
dn/dc - (ml/g)	0.0000	0.1066
dA/dc - (ml/g)	0.0000	0.0000

Annotation	
Method File	Unsaved Method (PS37900-131008-0008.vcm)
Limits File	8 14:59:02_revpat_01-PS37900-131008-0008-0002.lim
Date Acquired	Oct 08, 2013 - 14:59:02
Solvent	THF
Acquisition Operator	admin : Administrator
Calculation Operator	admin : Administrator
Column Set	SuperMultiHZ-Nx2
System	System 1
Flow Rate - (ml/min)	0.350
Inj Volume - (ul)	50.0
Volume Increment - (ml)	0.00117
Detector Temp. - (deg C)	30.0
Column Temp. - (deg C)	40.0
OmniSEC Build Number	268

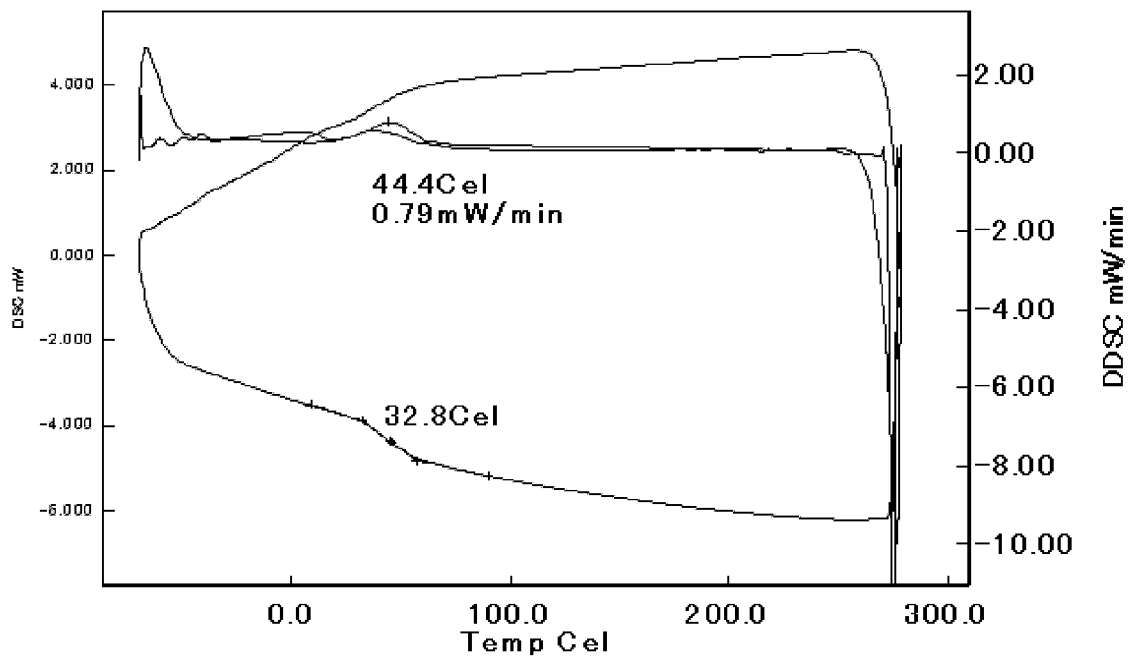




[圖18]



[圖19]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2014/062479

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C08F24/00(2006.01)i, C09D137/00(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)  
C08C19/00-19/44, C08F6/00-246/00, C08F301/00, C09D137/00

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)  
CAPLUS/REGISTRY (STN), JSTPLUS/JMEDPLUS/JST7580 (JDreamIII)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	EP 0960897 A1 (Forschungszentrum Karlsruhe GmbH), 01 December 1999 (01.12.1999), entire text (Family: none)	17 1-16, 18
Y A	Vera Haack, Eckhard Dinjus, Stephan Pitter, Synthesis of Polymers with an intact lactone ring structure in the main chain, Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1998, Volume 257, Issue 1, pp.19-22	17 1-16, 18
P, X	Ryo Nakano, Shingo Ito, and Kyoko Nozaki, Copolymerization of carbon dioxide and butadiene via a lactone intermediate, nature chemistry, 2014.04, Volume 6, Issue 4, pp.325- 331	1-18

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 05 August, 2014 (05.08.14)	Date of mailing of the international search report 19 August, 2014 (19.08.14)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2014/062479

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 08-231648 A (Degussa AG.), 10 September 1996 (10.09.1996), claims; paragraphs [0017] to [0078] & US 5880235 A & EP 722960 A2	1-18
A	WO 2008/044536 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 17 April 2008 (17.04.2008), claims; paragraphs [0012] to [0061] (Family: none)	1-18
A	WO 2012/002512 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 05 January 2012 (05.01.2012), claims; paragraphs [0030] to [0175] (Family: none)	1-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08F24/00(2006.01)i, C09D137/00(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 (IPC)) Int.Cl. C08C19/00-19/44, C08F6/00-246/00, C08F301/00, C09D137/00										
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 style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:30%;">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>1971-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2014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	1971-2014年	日本国実用新案登録公報	1996-2014年	日本国登録実用新案公報	1994-2014年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2014年									
日本国実用新案登録公報	1996-2014年									
日本国登録実用新案公報	1994-2014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) CAplus/REGISTRY (STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)										
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								
Y A	EP 0960897 A1 (Forschungszentrum Karlsruhe GmbH) 1999. 12. 01, 全文 (ファミリーなし)	17 1-16, 18								
Y A	Vera Haack, Eckhard Dinjus, Stephan Pitter, Synthesis of Polymers with an intact lactone ring structure in the main chain, Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1998, Volume 257, Issue 1, pp. 19-22	17 1-16, 18								
P, X	Ryo Nakano, Shingo Ito, and Kyoko Nozaki, Copolymerization of	1-18								
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <span style="margin-left: 200px;"><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</span>										
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な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 05.08.2014	国際調査報告の発送日 19.08.2014									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 大木 みのり 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 4871								

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
	carbon dioxide and butadiene via a lactone intermediate, nature chemistry, 2014.04, Volume 6, Issue 4, pp.325-331	
A	JP 08-231648 A (デグッサ アクチェンゲゼルシャフト) 1996.09.10, 特許請求の範囲, 【0017】 - 【0078】 & US 5880235 A & EP 722960 A2	1-18
A	WO 2008/044536 A1 (日産化学工業株式会社) 2008.04.17, 請求の範囲, [0012] - [0061] (ファミリーなし)	1-18
A	WO 2012/002512 A1 (日産化学工業株式会社) 2012.01.05, 請求の範囲, [0030] - [0175] (ファミリーなし)	1-18