

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2022-16004
(P2022-16004A)

(43)公開日 令和4年1月21日(2022.1.21)

(51)国際特許分類
C 0 8 G 61/00 (2006.01)

F I
C 0 8 G 61/00

テーマコード (参考)
4 J 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全40頁)

(21)出願番号 特願2020-119242(P2020-119242)	(71)出願人 504137912
(22)出願日 令和2年7月10日(2020.7.10)	国立大学法人 東京大学
特許法第30条第2項適用申請有り 発行者名: Wi	東京都文京区本郷七丁目3番1号
ley-VCH Verlag GmbH & Co. KG	(71)出願人 303061270
aA 刊行物名: Angew. Chem. Int. Ed	日本ポリケム株式会社
. 2019, 58, 12955-12959 発行年月日	東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
: 令和1年7月19日	(74)代理人 100104499
(出願人による申告)平成31年度、国立研究開発法	弁理士 岸本 達人
人科学技術振興機構、戦略的創造研究推進事業、研究領	(74)代理人 100101203
域「超空間制御に基づく高度な特性を有する革新的機能	弁理士 山下 昭彦
素材等の創製」、産業技術力強化法第17条の適用を受	(74)代理人 100129838
ける特許出願	弁理士 山本 典輝
	(72)発明者 野崎 京子
	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
	最終頁に続く

(54)【発明の名称】 極性基含有オレフィン共重合体

(57)【要約】

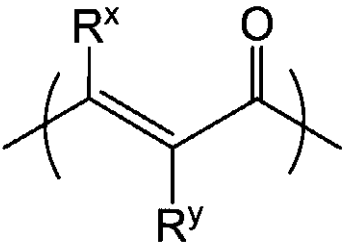
【課題】従来のポリオレフィン樹脂に近い構造を持ちながら、光照射等の特定の条件下で容易に分解できる極性基含有オレフィン共重合体を提供する。

【解決手段】エチレン及び炭素数3～20のオレフィンからなる群より選ばれる1種以上のモノマーに由来する構造単位(A)と、下記一般式(I)で表される構造単位(B)とを含むことを特徴とする極性基含有オレフィン共重合体。

【化1】

(一般式(I)中のR^xおよびR^yは、明細書に記載のとおりである。)

一般式 (I)



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

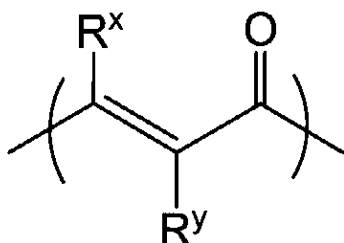
エチレン及び炭素数 3 ～ 20 のオレフィンからなる群より選ばれる 1 種以上のモノマーに由来する構造単位 (A) と、

下記一般式 (I) で表される構造単位 (B) と、

を含むことを特徴とする極性基含有オレフィン共重合体。

【化 1】

一般式 (I)



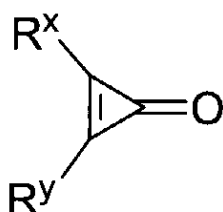
(一般式 (I) 中、 R^x および R^y は、それぞれ独立して、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、及び窒素原子からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む官能基及び脂肪族炭化水素基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の置換基で置換されていても良い、炭素数 6 ～ 30 の芳香族炭化水素基または炭素数 2 ～ 8 の芳香族複素環基であり、 R^x と R^y は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^z$ (ここで R^z は水素原子、炭素数 1 ～ 6 のアシル基又は炭素数 1 ～ 6 の脂肪族炭化水素基) $-$ 、脂肪族炭化水素基、若しくはこれらの組み合わせを介して互いに結合して 7 ～ 10 員環の環を形成していても良い。)

【請求項 2】

前記一般式 (I) で表される構造単位 (B) が、下記一般式 (1) で表される極性基含有モノマーからなる群より選ばれる 1 種以上のモノマーに由来することを特徴とする、請求項 1 に記載の極性基含有オレフィン共重合体。

【化 2】

一般式 (1)



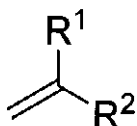
(一般式 (1) 中、 R^x および R^y は、それぞれ独立して、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、及び窒素原子からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む官能基及び脂肪族炭化水素基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の置換基で置換されていても良い、炭素数 6 ～ 30 の芳香族炭化水素基または炭素数 2 ～ 8 の芳香族複素環基であり、 R^x と R^y は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^z$ (ここで R^z は水素原子、炭素数 1 ～ 6 のアシル基又は炭素数 1 ～ 6 の脂肪族炭化水素基) $-$ 、脂肪族炭化水素基、若しくはこれらの組み合わせを介して互いに結合して 7 ～ 10 員環の環を形成していても良い。)

【請求項 3】

さらに、下記一般式 (2) で表される極性基含有モノマー (c-1) 及び下記一般式 (3) で表される極性基含有モノマー (c-2) からなる群より選ばれる 1 種以上のモノマーに由来する構造単位 (C) を含むことを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の極性基含有オレフィン共重合体。

【化 3】

一般式 (2)



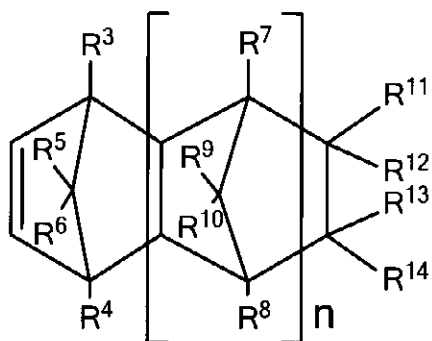
10

(一般式 (2) 中、 R^1 と R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1～30 のエステル基、炭素数 1～30 のアシルオキシ基、炭素数 1～30 のアルコキシ基、炭素数 6～30 のアリールオキシ基、シアノ基、炭素数 1～30 の炭化水素基で置換されていても良いアミノ基、炭素数 1～30 の炭化水素基で置換されていても良いアミド基、炭素数 1～30 の炭化水素基で置換されていても良いイミノ基、炭素数 1～30 のハロゲン置換炭化水素基、又は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子及びリン原子からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む官能基で置換されていても良い炭素数 1～30 の炭化水素基であり、 R^1 と R^2 の少なくとも 1 つは、酸素原子及び窒素原子の少なくとも 1 種を含む基である。

20

【化 4】

一般式 (3)



30

(一般式 (3) 中、 $R^3 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、又は、炭素数 1～20 の炭化水素基である。 n は 0 又は正の整数を示し、 n が 2 以上の場合には、 $R^7 \sim R^{10}$ は、それぞれの繰り返し単位の中で、それぞれ同一でも異なってもよい。 $R^{11} \sim R^{14}$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1～30 のエステル基、炭素数 1～30 のアシルオキシ基、炭素数 1～30 のアルコキシ基、炭素数 6～30 のアリールオキシ基、シアノ基、炭素数 1～30 の炭化水素基で置換されていても良いアミノ基、炭素数 1～30 の炭化水素基で置換されていても良いアミド基、炭素数 1～30 の炭化水素基で置換されていても良いイミノ基、又は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子及びリン原子からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む官能基で置換されていても良い炭素数 1～30 の炭化水素基であり、 $R^{11} \sim R^{14}$ の少なくとも 1 つは、酸素原子及び窒素原子の少なくとも 1 種を含む基である。 R^{11} 及び R^{12} 、並びに、 R^{13} 及び R^{14} は、各々一体化して 2 価の有機基を形成してもよく、 R^{11} 又は R^{12} と、 R^{13} 又は R^{14} とは、互いに環を形成していてもよい。)

40

【請求項 4】

前記構造単位 (A) が、エチレンに由来する構造単位であることを特徴とする、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の極性基含有オレフィン共重合体。

50

【請求項 5】

易分解用樹脂材料であることを特徴とする、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の極性基含有オレフィン共重合体。

【請求項 6】

光分解用樹脂材料であることを特徴とする、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の極性基含有オレフィン共重合体。

【請求項 7】

請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の極性基含有オレフィン共重合体を含む樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本開示は、容易に分解されるオレフィン共重合体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂は、光、酸素、酸、アルカリなどに対して安定であるため各種の産業分野で汎用されている。しかし時には、安定性の高さが問題になる場合もある。例えばポリオレフィンが誤って自然環境に遺棄されると、自然分解を受けることなく半永久的にそこに残る。近年ではこれが「海洋プラスチック」と呼ばれて、生態系を損なう環境破壊であるという指摘が強くなっている。

分解しやすいポリマーとしては縮重合系のポリマー、たとえばポリ乳酸などのポリエステルがよく知られている。しかしながら、これらのポリマーは、ポリマー主鎖に炭素酸素結合などのヘテロ原子を有する構造であり、従来のポリオレフィンと同様の使い方が出来ない。

20

このため、ポリオレフィン樹脂を自然分解しやすくする研究が行われている（例えば、特許文献 1、2）が、未だ十分な技術には至っていないのが実状である。

【0003】

一方、主鎖に極性官能基を有するポリオレフィンとしては、 α -オレフィンと一酸化炭素による共重合から得られる共重合体が知られており、この場合、図 6 に示すように主鎖にカルボニル基が導入されたオレフィンとの共重合体が得られている（例えば、特許文献 3、4）。

30

一方で、極性基含有オレフィン共重合体としては、エチレンとアクリル酸エステルなどに代表されるビニルケトンに極性官能基として有する共重合体があるが、この場合は図 7 に示すように極性官能基がポリマー鎖の側鎖に導入されている（特許文献 5）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】 米国特許第 5 3 2 1 0 6 5 号明細書

【特許文献 2】 中国特許第 1 2 0 5 2 6 0 号明細書

【特許文献 3】 米国特許第 3, 6 9 4, 4 1 2 号明細書

【特許文献 4】 米国特許第 3, 6 8 9, 4 6 0 号明細書

40

【特許文献 5】 特許第 6 3 0 9 2 0 6 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本願は、従来のポリオレフィン樹脂に近い構造を持ちながら、光照射等の特定の条件下で容易に分解できる極性基含有オレフィン共重合体、及び当該オレフィン共重合体を用いた樹脂組成物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】

【0006】

本開示の極性基含有オレフィン共重合体は、エチレン及び炭素数 3～20 のオレフィンが

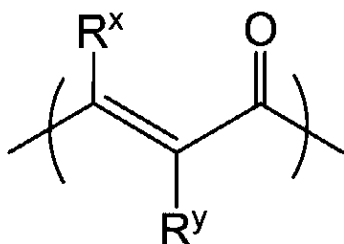
50

らなる群より選ばれる 1 種以上のモノマーに由来する構造単位 (A) と、
下記一般式 (I) で表される構造単位 (B) と、
を含むことを特徴とする。

【0007】

【化1】

一般式 (I)



10

(一般式 (I) 中、 R^X および R^Y は、それぞれ独立して、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、及び窒素原子からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む官能基及び脂肪族炭化水素基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の置換基で置換されていても良い、炭素数 6 ～ 30 の芳香族炭化水素基または炭素数 2 ～ 8 の芳香族複素環基であり、 R^X と R^Y は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^Z-$ (ここで R^Z は水素原子、炭素数 1 ～ 6 のアシル基又は炭素数 1 ～ 6 の脂肪族炭化水素基)、脂肪族炭化水素基、若しくはこれらの組み合わせを介して互いに結合して 7 ～ 10 員環の環を形成していても良い。)

20

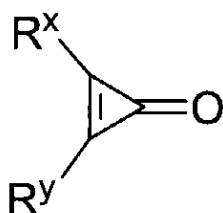
【0008】

本開示の極性基含有オレフィン共重合体においては、前記一般式 (I) で表される構造単位 (B) が、下記一般式 (1) で表される極性基含有モノマーからなる群より選ばれる 1 種以上のモノマーに由来するものであることが、共重合体の製造効率の点から好ましい。

【0009】

【化2】

一般式 (1)



30

(一般式 (1) 中、 R^X および R^Y は、それぞれ独立して、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、及び窒素原子からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む官能基及び脂肪族炭化水素基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の置換基で置換されていても良い、炭素数 6 ～ 30 の芳香族炭化水素基または炭素数 2 ～ 8 の芳香族複素環基であり、 R^X と R^Y は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^Z-$ (ここで R^Z は水素原子、炭素数 1 ～ 6 のアシル基又は炭素数 1 ～ 6 の脂肪族炭化水素基)、脂肪族炭化水素基、若しくはこれらの組み合わせを介して互いに結合して 7 ～ 10 員環の環を形成していても良い。)

40

【0010】

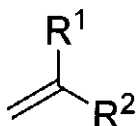
本開示の極性基含有オレフィン共重合体においては、さらに、下記一般式 (2) で表される極性基含有モノマー (c-1) 及び下記一般式 (3) で表される極性基含有モノマー (c-2) からなる群より選ばれる 1 種以上のモノマーに由来する構造単位 (C) を含むものであってもよい。

【0011】

50

【化 3】

一般式 (2)



10

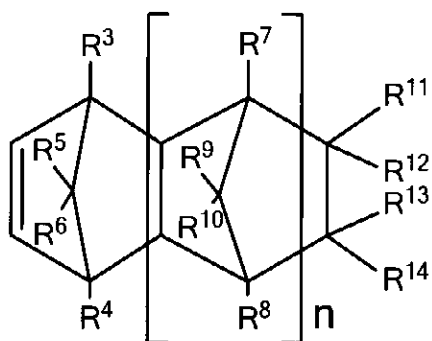
(一般式 (2) 中、 R^1 と R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1～30 のエステル基、炭素数 1～30 のアシルオキシ基、炭素数 1～30 のアルコキシ基、炭素数 6～30 のアリールオキシ基、シアノ基、炭素数 1～30 の炭化水素基で置換されていても良いアミノ基、炭素数 1～30 の炭化水素基で置換されていても良いアミド基、炭素数 1～30 の炭化水素基で置換されていても良いイミノ基、炭素数 1～30 のハロゲン置換炭化水素基、又は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子及びリン原子からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む官能基で置換されていても良い炭素数 1～30 の炭化水素基であり、 R^1 と R^2 の少なくとも 1 つは、酸素原子及び窒素原子の少なくとも 1 種を含む基である。

20

【0012】

【化 4】

一般式 (3)



30

(一般式 (3) 中、 $R^3 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、又は、炭素数 1～20 の炭化水素基である。 n は 0 又は正の整数を示し、 n が 2 以上の場合には、 $R^7 \sim R^{10}$ は、それぞれの繰り返し単位の中で、それぞれ同一でも異なってもよい。 $R^{11} \sim R^{14}$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1～30 のエステル基、炭素数 1～30 のアシルオキシ基、炭素数 1～30 のアルコキシ基、炭素数 6～30 のアリールオキシ基、シアノ基、炭素数 1～30 の炭化水素基で置換されていても良いアミノ基、炭素数 1～30 の炭化水素基で置換されていても良いアミド基、炭素数 1～30 の炭化水素基で置換されていても良いイミノ基、又は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子及びリン原子からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む官能基で置換されていても良い炭素数 1～30 の炭化水素基であり、 $R^{11} \sim R^{14}$ の少なくとも 1 つは、酸素原子及び窒素原子の少なくとも 1 種を含む基である。 R^{11} 及び R^{12} 、並びに、 R^{13} 及び R^{14} は、各々一体化して 2 価の有機基を形成してもよく、 R^{11} 又は R^{12} と、 R^{13} 又は R^{14} とは、互いに環を形成していてもよい。)

40

【0013】

本開示の極性基含有オレフィン共重合体においては、前記構造単位 (A) が、エチレンに

50

由来する構造単位であることが、重合体の製造効率の点から好ましい。

【0014】

本開示の極性基含有オレフィン共重合体は、易分解用樹脂材料であってよい。

また、本開示の極性基含有オレフィン共重合体は、光分解用樹脂材料であってよい。

【0015】

本開示の樹脂組成物は、前記本開示の極性基含有オレフィン共重合体を含むことを特徴とする。

【発明の効果】

【0016】

本開示によれば、従来のポリオレフィン樹脂に近い構造を持ちながら、光照射等の特定の条件下で容易に分解できる極性基含有オレフィン共重合体、及び当該オレフィン共重合体を用いた樹脂組成物を提供することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】図1は、本開示の極性基含有オレフィン共重合体の構造の概略図を示す。

【図2】図2は、実施例1及び2の極性基含有オレフィン共重合体1の ^{13}C -NMR測定結果を示す。

【図3】図3は、実施例3の極性基含有オレフィン共重合体2の ^{13}C -NMR測定結果を示す。

【図4】図4は、比較例1の比較極性基含有オレフィン共重合体iの ^{13}C -NMR測定結果を示す。

20

【図5】図5は、比較例2の比較極性基含有オレフィン共重合体iiの ^{13}C -NMR測定結果を示す。

【図6】図6は、従来のエチレン-酸化炭素の共重合体の構造の概略図を示す。

【図7】図7は、従来のエチレンとアクリル酸エステルの共重合体の構造の概略図を示す。

。

【図8】図8は、実施例3の極性基含有オレフィン共重合体2の紫外線照射前後の ^1H -NMR測定結果を示す。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本開示の極性基含有オレフィン共重合体について、項目毎に詳細に説明する。なお、本明細書において、「(メタ)アクリル酸」とは、アクリル酸及びメタクリル酸の各々を示し、「(メタ)アクリロイル」とは、アクリロイル及びメタクリロイルの各々を示す。また、本明細書において数値範囲を示す「～」とは、その前後に記載された数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

30

【0019】

I. 極性基含有オレフィン共重合体

本開示の極性基含有オレフィン共重合体は、エチレン及び炭素数3～20のオレフィンからなる群より選ばれる1種以上のモノマーに由来する構造単位(A)と、

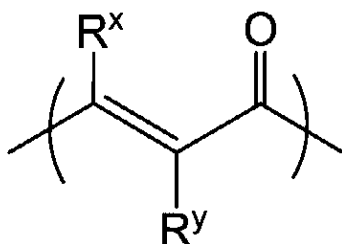
下記一般式(I)で表される構造単位(B)と、を含むことを特徴とする。

40

【0020】

【化 5】

一般式 (I)



10

(一般式 (I) 中、 R^x および R^y は、それぞれ独立して、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、及び窒素原子からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む官能基及び脂肪族炭化水素基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の置換基で置換されていても良い、炭素数 6 ～ 30 の芳香族炭化水素基または炭素数 2 ～ 8 の芳香族複素環基であり、 R^x と R^y は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^z$ (ここで R^z は水素原子、炭素数 1 ～ 6 のアシル基又は炭素数 1 ～ 6 の脂肪族炭化水素基) $-$ 、脂肪族炭化水素基、若しくはこれらの組み合わせを介して互いに結合して 7 ～ 10 員環の環を形成していても良い。)

【0021】

本開示の極性基含有オレフィン共重合体は、図 1 に示すように、構造単位 (B) として、2 つの芳香族基で置換されているアルケンとケトンの共役系を構成する不飽和結合構造であるエノン構造を、ポリマーの主鎖に有する極性基含有オレフィン共重合体であるため、従来のポリオレフィン樹脂に近い構造を持ちながら、光照射等の特定の条件下で容易に分解できる。

20

不飽和結合の両端を芳香族基 (芳香族炭化水素基若しくは芳香族複素環基) で置換されているエノン構造は、紫外線を含む光に高い反応性を有するため、本開示の極性基含有オレフィン共重合体は紫外線を含む光照射に応答して自らを切断し分子量を下げる可以考虑。

【0022】

本開示の極性基含有オレフィン共重合体は、主鎖に構造単位として導入された特定のエノン構造が、紫外線を含む光に応答して自ら切断されることから、人工的にあるいは自然界の作用により容易に分解でき、分解性樹脂として利用することが可能である。

30

本開示の極性基含有オレフィン共重合体は、自らが、易分解用樹脂材料であり、光分解用樹脂材料である。さらに、本開示の極性基含有オレフィン共重合体は、他の材料と混合した樹脂組成物に対して自らが分解して分解性を付与する、分解性付与剤、乃至、崩壊剤としても機能し得るものである。

本開示の極性基含有オレフィン共重合体は、主としてリサイクル分野で有望な機能性素材になり得ることが期待できる。また、本開示の極性基含有オレフィン共重合体は、天然の太陽光中の紫外線でも分解し得ると期待されることから、環境プラスチック問題、海洋プラスチック問題への対策のひとつになり得ることが期待できる。

40

【0023】

(1) 構造単位 (A)

構造単位 (A) は、エチレン及び炭素数 3 ～ 20 のオレフィンからなる群より選ばれる 1 種以上のモノマー (A) に由来する構造単位である。

本開示に用いられるモノマー (A) は、エチレン及び炭素数 3 ～ 20 のオレフィンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種である。炭素数 3 ～ 20 のオレフィンは、鎖状オレフィンであっても環状オレフィンであっても良く、炭素数 3 ～ 20 の α -オレフィン及び炭素数 4 ～ 20 の環状オレフィンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種が挙げられる。

本開示に用いられる炭素数 3 ～ 20 の α -オレフィンは、構造式： $CH_2=CHR^{18}$ で表される炭素数 3 ～ 20 の α -オレフィン (R^{18} は炭素数 1 ～ 18 の炭化水素基であり

50

、直鎖構造であっても分岐を有していてもよい)、より好ましくは、炭素数3～12の α -オレフィンである。

また、炭素数4～20の環状オレフィンは、例えば、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネン等が挙げられる。

モノマー(A)の具体例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、及びノルボルネン等が挙げられる。モノマー(A)としては、重合体の製造効率の点から、中でも、エチレン、プロピレン、1-ブテン、及びノルボルネンからなる群より選択される1種以上であることが好ましく、更に、エチレンであることが好ましい。また、構造単位(A)は、1種単独であってもよいし、2種以上であっても良い。

10

【0024】

二種の組み合わせとしては、エチレン-プロピレン、エチレン-1-ブテン、エチレン-1-ヘキセン、エチレン-1-オクテン、プロピレン-1-ブテン、プロピレン-1-ヘキセン、プロピレン-1-オクテン、エチレン-ノルボルネンなどに由来する構造単位が挙げられる。

三種の組み合わせとしては、エチレン-プロピレン-1-ブテン、エチレン-プロピレン-1-ヘキセン、エチレン-プロピレン-1-オクテン、プロピレン-1-ブテン-ヘキセン、プロピレン-1-ブテン-1-オクテンに由来する構造単位などが挙げられる。

【0025】

本開示においては、構造単位(A)に用いられるモノマー(A)としては、好ましくは、エチレンを必須で含み、必要に応じて1種以上の炭素数3～20の α -オレフィンをさらに含んでも良い。

20

モノマー(A)中のエチレンは、モノマー(A)全体100mol%に対して、65～100mol%であってもよく、70～100mol%であってもよい。

【0026】

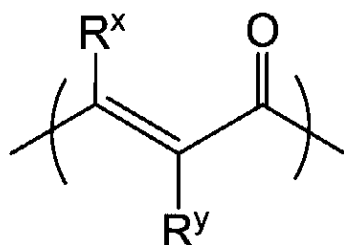
(2) 構造単位(B)

構造単位(B)は、下記一般式(I)で表される構造単位である。

【0027】

【化6】

一般式(I)



30

(一般式(I)中、 R^x および R^y は、それぞれ独立して、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、及び窒素原子からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む官能基及び脂肪族炭化水素基からなる群より選ばれる少なくとも1種の置換基で置換されていても良い、炭素数6～30の芳香族炭化水素基または炭素数2～8の芳香族複素環基であり、 R^x と R^y は-O-、-S-、-NR^z(ここでR^zは水素原子、炭素数1～6のアシル基又は炭素数1～6の脂肪族炭化水素基)-、脂肪族炭化水素基、若しくはこれらの組み合わせを介して互いに結合して7～10員環の環を形成していても良い。)

40

【0028】

一般式(I)中、炭素数6～30の芳香族炭化水素基としては、炭素数6～16の芳香族炭化水素基が好ましく、炭素数6～12の芳香族炭化水素基がより好ましい。

当該芳香族炭化水素基の具体例としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アン

50

トラセニル基、フルオレニル基等が挙げられる。

【0029】

一般式(I)中、炭素数2～8の芳香族複素環基としては、炭素数2～6の芳香族複素環基が好ましく、炭素数2～5の芳香族複素環基がより好ましい。

当該複素環基の具体例としては、ピリジル基、フラニル基、チエニル基、オキサゾイル基、チアゾリル基、イミダゾリル基、ピリミジル基等が挙げられる。

【0030】

一般式(I)中、前記芳香族炭化水素基または前記芳香族複素環基は、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、及び窒素原子からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む官能基及び脂肪族炭化水素基からなる群より選ばれる少なくとも1種の置換基で置換されていても良い。

10

【0031】

一般式(I)中、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

【0032】

酸素原子、硫黄原子及び窒素原子からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む官能基としては、例えば、水酸基、ホルミル基、エポキシ基、炭素数1～30のエステル基、炭素数1～30のアシルオキシ基、炭素数1～30のアシル基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリールオキシ基、炭素数1～30のアルキルチオ基、炭素数6～30のアリールチオ基、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～30の炭化水素基で置換されていても良いアミノ基、炭素数1～30の炭化水素基で置換されていても良いアミド基、炭素数1～30のスルホニル基、炭素数1～30のスルホキシド基、炭素数1～30のスルホン酸エステル基等が挙げられる。

20

【0033】

前記炭素数1～30のエステル基は、 $-COOR^a$ で示される1価の基であり、ここで R^a は、炭素数1～30の炭化水素基を示す。当該エステル基における炭素数は、カルボニル基の炭素数は含まれず、前記 R^a における炭素数をいい、下限値が1以上であればよく、2以上であってもよく、上限値は30以下であればよく、20以下であってもよく、10以下であってもよい。

R^a における炭素数1～30の炭化水素基としては、例えば、直鎖、分岐、環状の飽和又は不飽和脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、及びこれらの組み合わせが挙げられ、例えば、下記炭素数1～30のアルキル基の例の他、エテニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基等のアルケニル基、フェニル基、メチルフェニル基、 n -プロピルフェニル基、 i -プロピルフェニル基、 n -ブチルフェニル基、 i -ブチルフェニル基、 s -ブチルフェニル基、 t -ブチルフェニル基、 n -ヘキシルフェニル基、トリメチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フルオレニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基等のアラルキル基等を好適に挙げるができる。

30

また、炭素数1～30のアルキル基としては、例えば、直鎖、分岐、環状のいずれであっても良く、メチル基、エチル基、1-プロピル基、1-ブチル基、1-ペンチル基、1-ヘキシル基、1-ヘプチル基、1-オクチル基、1-ノニル基、1-デシル基、 t -ブチル基、トリシクロヘキシルメチル基、イソプロピル基、1-ジメチルプロピル基、1,1,2-トリメチルプロピル基、1,1-ジエチルプロピル基、イソブチル基、1,1-ジメチルブチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、2-ヘキシル基、3-ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-ヘプチル基、3-ヘプチル基、4-ヘプチル基、2-プロピルヘプチル基、2-オクチル基、3-ノニル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、メチルシクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロドデシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、ノルボルニル基、等を好適に挙げるができる。

40

50

当該炭化水素基は、更に置換基を有していても良く、当該置換基としては、例えば、ハロゲン原子、エポキシ基、炭素数 1～30 の炭化水素基で置換されていても良いアミノ基、炭素数 1～30 のアルコキシ基、炭素数 6～30 のアリールオキシ基、水酸基等が挙げられる。なお、置換基に含まれる炭素数は、前記炭素数に含まれないものとする。

前記 R^a における炭化水素基は、中でも炭素数 1～8 の炭化水素基であることが好ましく、炭素数 1～6 の炭化水素基であることがより好ましく、炭素数 1～6 の無置換の炭化水素基であることがより更に好ましい。

炭素数 1～30 のエステル基の具体例としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、シクロヘキシロキシカルボニル基、2-エチルヘキシロキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基等を好適に挙げる事ができる。

10

【0034】

前記炭素数 1～30 のアシルオキシ基は、 $-O-C(=O)-R^b$ で示される 1 価の基であり、ここで R^b は、炭素数 1～30 の炭化水素基を示す。当該アシルオキシ基における炭素数は、カルボニル基の炭素数は含まれず、前記 R^b における炭素数をいい、下限値が 1 以上であればよく、2 以上であってもよく、上限値は 30 以下であればよく、20 以下であってもよく、10 以下であってもよい。

炭素数 1～30 の炭化水素基としては、前記 R^a と同様のものを挙げる事ができる。

炭素数 1～30 のアシルオキシ基の具体例としては、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、(メタ)アクリロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等を好適に挙げる事ができる。

20

【0035】

前記炭素数 1～30 のアシル基は、 $-C(=O)-R^c$ で表される示される 1 価の基であり、ここで R^c は、炭素数 1～30 の炭化水素基を示す。当該アシル基における炭素数は、カルボニル基の炭素数は含まれず、前記 R^c における炭素数をいい、下限値が 1 以上であればよく、2 以上であってもよく、上限値は 30 以下であればよく、20 以下であってもよく、10 以下であってもよい。

R^c における炭素数 1～30 の炭化水素基は、前記 R^a と同様のものを挙げる事ができる。

30

炭素数 1～30 のアシル基の具体例としては、アセチル基、プロピオニル基、(メタ)アクリロイル基、ベンゾイル基等を好適に挙げる事ができる。

【0036】

前記炭素数 1～30 のアルコキシ基は、 $-O-R^d$ で示される 1 価の基であり、ここで R^d は、炭素数 1～30 のアルキル基又は炭素数 7～30 のアラルキル基を示す。当該アルコキシ基における炭素数は、下限値が 1 以上であればよく、2 以上であってもよく、上限値は 30 以下であればよく、20 以下であってもよく、10 以下であってもよい。

R^d における炭素数 1～30 のアルキル基及び炭素数 7～30 のアラルキル基は、前記 R^a と同様のものを挙げる事ができる。

炭素数 1～30 のアルコキシ基の具体例としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、*n*-ペントキシ基、*n*-ヘキソキシ基、シクロプロポキシ基、シクロペントキシ基、シクロヘキシロキシ基、*n*-オクトキシ基、*n*-デトキシ基、ベンジルオキシ基等を好適に挙げる事ができる。

40

また、炭素数 6～30 のアリールオキシ基は、 $-O-R^d$ で示される 1 価の基であり、ここで R^d は、炭素数 6～30 のアリール基を示す。当該アリール基における炭素数は、下限値が 6 以上であればよく、8 以上であってもよく、上限値は 30 以下であればよく、20 以下であってもよく、12 以下であってもよい。

R^d における炭素数 6～30 のアリール基は、前記 R^a のうち、炭素数 6～30 のアリール基に相当するものを挙げる事ができる。

50

炭素数 6 ～ 30 のアリールオキシ基の具体例としては、例えば、フェノキシ基、メチルフェノキシ基、エチルフェノキシ基、ブチルフェノキシ基、ナフチルオキシ基、フルオレニルオキシ基、アントラセニルオキシ基等を挙げることができる。

【0037】

前記炭素数 1 ～ 30 のアルキルチオ基は、 $-SR^e$ で示される 1 価の基であり、ここで R^e は、炭素数 1 ～ 30 のアルキル基又は炭素数 7 ～ 30 のアラルキル基を示す。当該アルキルチオ基における炭素数は、下限値が 1 以上であればよく、2 以上であってもよく、上限値は 30 以下であればよく、20 以下であってもよく、10 以下であってもよい。

R^e における炭素数 1 ～ 30 のアルキル基及び炭素数 7 ～ 30 のアラルキル基としては、前記 R^a と同様のものを挙げることができる。

炭素数 1 ～ 30 のアルキルチオ基の具体例としては、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、ベンジルチオ基等を好適に挙げることができる。

また、炭素数 6 ～ 30 のアリールチオ基は、 $-SR^e$ で示される 1 価の基であり、ここで R^e は、炭素数 6 ～ 30 のアリール基を示す。当該アリール基における炭素数は、下限値が 6 以上であればよく、8 以上であってもよく、上限値は 30 以下であればよく、20 以下であってもよく、12 以下であってもよい。

R^e における炭素数 6 ～ 30 のアリール基は、前記 R^a のうち、炭素数 6 ～ 30 のアリール基に相当するものを挙げることができる。

炭素数 6 ～ 30 のアリールチオ基の具体例としては、例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等を挙げることができる。

【0038】

前記炭素数 1 ～ 30 の炭化水素基で置換されていても良いアミノ基は、 $-N(R^f)R^g$ で示される 1 価の基であり、ここで R^f 及び R^g はそれぞれ独立に、水素原子、又は炭素数 1 ～ 30 の炭化水素基を示す。当該置換アミノ基に置換される炭化水素基の炭素数は、下限値が 1 以上であればよく、2 以上であってもよく、上限値は 30 以下であればよく、20 以下であってもよく、10 以下であってもよい。

R^f 及び R^g における炭素数 1 ～ 30 の炭化水素基は、前記 R^a と同様のものを挙げることができる。

炭素数 1 ～ 30 の炭化水素基で置換されていても良いアミノ基の具体例としては、例えば、アミノ基 ($-NH_2$)、モノメチルアミノ基、ジメチルアミノ基、モノエチルアミノ基、ジエチルアミノ基、モノイソプロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、モノフェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基等を好適に挙げることができる。

【0039】

前記炭素数 1 ～ 30 の炭化水素基で置換されていても良いアミド基は、 $-CONR^hR^i$ または $-NR^hCOR^i$ で示される 1 価の基であり、ここで R^h 及び R^i はそれぞれ独立に、水素原子、又は炭素数 1 ～ 30 の炭化水素基を示す。当該置換アミド基に置換される炭化水素基の炭素数は、カルボニル基の炭素数を含まず、前記 R^h 及び R^i における炭素数をいい、下限値が 1 以上であればよく、2 以上であってもよく、上限値は 30 以下であればよく、20 以下であってもよく、10 以下であってもよい。

R^h 及び R^i における炭素数 1 ～ 30 の炭化水素基は、前記 R^a と同様のものを挙げることができる。

炭素数 1 ～ 30 の炭化水素基で置換されていても良いアミド基の具体例としては、例えば、 $-CONH_2$ 、 $-CONH(CH_3)$ 、 $-CON(CH_3)_2$ 、 $-CONH(C_2H_5)$ 、 $-CON(C_2H_5)_2$ 、 $-CONH(i-C_3H_7)$ 、 $-CON(i-C_3H_7)_2$ 、 $-CONH(Ph)$ 、 $-CON(Ph)_2$ 、 $-NHCOCH_3$ 、 $-NHCOCC_2H_5$ 等を好適に挙げることができる。なお、本明細書において、 Ph はフェニル基を示す。

【0040】

前記炭素数 1 ～ 30 のスルホニル基は、 $-SO_2R^j$ で示される 1 価の基であり、ここで R^j は炭素数 1 ～ 30 の炭化水素基を示す。当該スルホニル基の炭素数は、下限値が 1 以上であればよく、2 以上であってもよく、上限値は 30 以下であればよく、20 以下であ

10

20

30

40

50

ってもよく、10以下であってもよい。

R^jにおける炭素数1～30の炭化水素基は、前記R^aと同様のものを挙げることができる。

炭素数1～30のスルホニル基の具体例としては、例えば、 $-SO_2CH_3$ 、 $-SO_2Ph$ 等を好適に挙げることができる。

【0041】

前記炭素数1～30のスルホキシド基は、 $-SOR^k$ で示される1価の基であり、ここでR^kは炭素数1～30の炭化水素基を示す。当該スルホキシド基の炭素数は、下限値が1以上であればよく、2以上であってもよく、上限値は30以下であればよく、20以下であってもよく、10以下であってもよい。

R^kにおける炭素数1～30の炭化水素基は、前記R^aと同様のものを挙げることができる。

炭素数1～30のスルホキシド基の具体例としては、例えば、 $-SOCH_3$ 、 $-SOPh$ 等を好適に挙げることができる。

【0042】

前記炭素数1～30のスルホン酸エステル基は、 $-OSO_2R^l$ で示される1価の基であり、ここでR^lは炭素数1～30の炭化水素基を示す。当該スルホン酸エステル基の炭素数は、下限値が1以上であればよく、2以上であってもよく、上限値は30以下であればよく、20以下であってもよく、10以下であってもよい。

R^lにおける炭素数1～30の炭化水素基は、前記R^aと同様のものを挙げることができる。

炭素数1～30のスルホン酸エステル基の具体例としては、例えば、 $-SO_3CH_3$ 、 $-SO_3Ph$ 等を好適に挙げることができる。

【0043】

また、前記芳香族炭化水素基または前記芳香族複素環基に置換されていてもよい前記脂肪族炭化水素基としては、例えば、直鎖、分岐、環状の飽和又は不飽和脂肪族炭化水素基、及びこれらの組み合わせが挙げられる。前記脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、1-プロピル基、1-ブチル基、1-ペンチル基、1-ヘキシル基、1-ヘプチル基、1-オクチル基、1-ノニル基、1-デシル基、 α -ブチル基、トリシクロヘキシルメチル基、イソプロピル基、1-ジメチルプロピル基、1,1,2-トリメチルプロピル基、1,1-ジエチルプロピル基、イソブチル基、1,1-ジメチルブチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、2-ヘキシル基、3-ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-ヘプチル基、3-ヘプチル基、4-ヘプチル基、2-プロピルヘプチル基、2-オクチル基、3-ノニル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、メチルシクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロドデシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、ノルボルニル基等のアルキル基、エテニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基等のアルケニル基が挙げられる。

前記脂肪族炭化水素基は、中でも炭素数1～8の脂肪族炭化水素基であることが好ましく、炭素数1～6の脂肪族炭化水素基であることがより好ましい。

当該脂肪族炭化水素基は、更に芳香族炭化水素基で置換されていてもよく、アラルキル基であってもよい。

当該脂肪族炭化水素基は、更に置換基を有していても良く、当該置換基としては、例えば、ハロゲン原子、エポキシ基、炭素数1～30の炭化水素基で置換されていても良いアミノ基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリールオキシ基、水酸基等が挙げられる。なお、置換基に含まれる炭素数は、前記炭素数に含まれないものとする。

【0044】

一般式(I)中、R^xおよびR^yは、前述のように置換されていても良い芳香族炭化水素基または芳香族複素環基であるが、更に、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^z$ （ここでR^zは水素原子、炭素数1～6のアシル基又は炭素数1～6の脂肪族炭化水素基） $-$ 、脂肪族炭化水

10

20

30

40

50

素基、若しくはこれらの組み合わせを介して互いに結合して7～10員環の環を形成していても良い。

R^zとしての炭素数1～6の脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。R^zとしての炭素数1～6のアシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基、ペンタノイル基、ヘキサノイル基等が挙げられる。

連結基としての脂肪族炭化水素基としては、2価のアルキレン基が挙げられ、炭素数1～4のアルキレン基が挙げられるが、炭素数1～2のアルキレン基であることが好ましい。

【0045】

前記酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子及び窒素原子からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む官能基及び脂肪族炭化水素基からなる群より選ばれる少なくとも1種の置換基としては、中でも、共重合体の製造効率の点から、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリールオキシ基、炭素数1～30の炭化水素基で置換されていても良いアミノ基、炭素数1～30のアルキルチオ基、炭素数6～30のアリールチオ基、及び脂肪族炭化水素基からなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、ハロゲン原子、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリールオキシ基、及び炭素数1～30の炭化水素基で置換されていても良いアミノ基からなる群より選ばれる少なくとも1種であることがより好ましい。

10

【0046】

R^xおよびR^yの置換基としては、中でも、紫外線を含む光分解性の観点から、紫外線を含む光分解性を強めたい場合にはエノン部位のLUMOを下げる効果のある電子求引性置換基を選ぶことが望ましい。ここで言う電子求引性置換基とは、ハメット則におけるハメット定数が水素原子と同じかそれ以上の正の値であることとする。ハメット定数の定義は、Chem. Rev. 1991, 91, 165-195のF値であるとする。逆に紫外線を含む光分解性を弱めたい場合にはエノン部位のLUMOを上げる効果のある電子供与性置換基を選ぶことが望ましい。

20

電子求引性置換基の例としては、炭素数1～30のスルホニル基、炭素数1～30のスルホキシド基、炭素数1～30のスルホン酸エステル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基からなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、炭素数1～30のスルホニル基、炭素数1～30のスルホン酸エステル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、及びニトロ基からなる群より選ばれる少なくとも1種であることがより好ましい。

30

【0047】

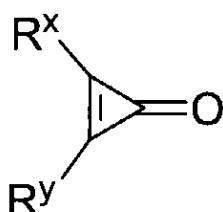
前記一般式(I)で表される構造単位(B)は、下記一般式(1)で表される極性基含有モノマーからなる群より選ばれる1種以上のモノマー(B)に由来する構造単位であることが、前記構造単位(B)を1段階の重合反応で共重合体に導入することができるため、共重合体の製造効率の点から好ましい。前記一般式(1)で表される極性基含有モノマーは、重合反応の際に開環して重合体の主鎖に組み込まれて、前記構造単位(B)となる。

【0048】

【化7】

40

一般式(1)



(一般式(I)中、R^xおよびR^yは、それぞれ独立して、酸素原子、硫黄原子、ハロゲ

50

ン原子、及び窒素原子からなる群より選ばれる少なくとも１種を含む官能基及び脂肪族炭化水素基からなる群より選ばれる少なくとも１種の置換基で置換されていても良い、炭素数６～３０の芳香族炭化水素基または炭素数２～８の芳香族複素環基であり、 R^x と R^y は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^z$ （ここで R^z は水素原子、炭素数１～６のアシル基又は炭素数１～６の脂肪族炭化水素基） $-$ 、脂肪族炭化水素基、若しくはこれらの組み合わせを介して互いに結合して７～１０員環の環を形成していても良い。）

【００４９】

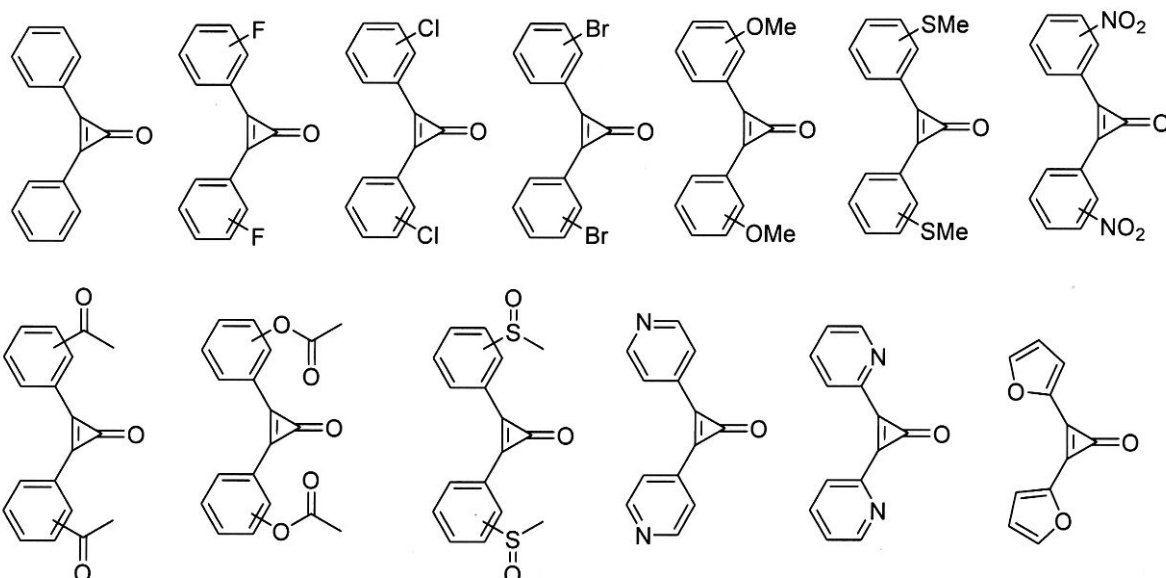
一般式（１）中の R^x および R^y は、上述した一般式（Ｉ）中の R^x および R^y と同様である。

前記一般式（１）で表される極性基含有モノマーとしては、例えば、２，３－ジアリールシクロプロペン－１－オン、２，３－ジヘテロアリールシクロプロペン－１－オンが好適に用いられる。

２，３－ジアリールシクロプロペン－１－オン及び２，３－ジヘテロアリールシクロプロペン－１－オンの具体例としては、例えば、以下のような構造の化合物等が挙げられる。

【００５０】

【化８】



【００５１】

一般式（１）中の R^x および R^y が環構造を形成している化合物としては、例えば、以下のような構造の化合物等が挙げられる。

【００５２】

10

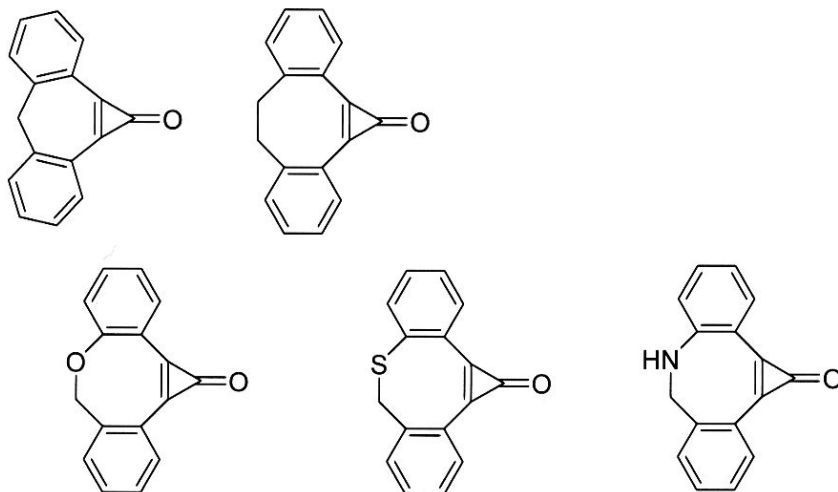
20

30

40

50

【化 9】



10

【0053】

前記一般式（１）で表される極性基含有モノマーからなる群より選ばれる１種以上のモノマー（Ｂ）は、従来公知の製造方法を適宜組み合わせて製造することができる。例えば、各種アルキンとジクロロカルベン前駆体と水の反応による製法（*J. Am. Chem. Soc.* 1966, 88（３），504－509）、各種シクロプロペノンアセタールに求電子剤を作用させて置換基を導入する製法（*Tetrahedron* 1992, 48（11），2045－2057）、各種シクロブテンジオンを光で異性化して導く製法（*J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98（12），3641－3644）、１，３－ジプロモ－２－プロパノン構造からの脱臭素によって三員環を閉じる製法（*J. Am. Chem. Soc.* 1965, 87（６），1326－1331）等が利用できる。

20

前記一般式（１）で表される極性基含有モノマーからなる群より選ばれる１種以上のモノマー（Ｂ）としては、市販品を用いても良い。

【0054】

30

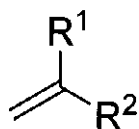
（３）構造単位（Ｃ）

構造単位（Ｃ）は、下記一般式（２）で表される極性基含有モノマー（ｃ－１）、及び下記一般式（３）で表される極性基含有モノマー（ｃ－２）からなる群より選ばれる１種以上のモノマー（Ｃ）に由来する構造単位である。

【0055】

【化 10】

一般式（２）



40

（一般式（２）中、 R^1 と R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～３０のエステル基、炭素数１～３０のアシルオキシ基、炭素数１～３０のアルコキシ基、炭素数６～３０のアリールオキシ基、シアノ基、炭素数１～３０の炭化水素基で置換されていても良いアミノ基、炭素数１～３０の炭化水素基で置換されていても良いアミド基、炭素数１～

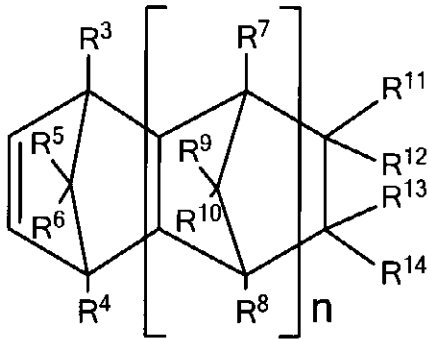
50

30の炭化水素基で置換されていても良いイミノ基、炭素数1～30のハロゲン置換炭化水素基、又は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子及びリン原子からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む官能基で置換されていても良い炭素数1～30の炭化水素基であり、R¹とR²の少なくとも1つは、酸素原子及び窒素原子の少なくとも1種を含む基である。
)

【0056】

【化11】

一般式(3)



10

20

(一般式(3)中、R³～R¹⁰は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、又は、炭素数1～20の炭化水素基である。nは0又は正の整数を示し、nが2以上の場合には、R⁷～R¹⁰は、それぞれの繰り返し単位の中で、それぞれ同一でも異なってもよい。R¹¹～R¹⁴は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～30のエステル基、炭素数1～30のアシルオキシ基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリールオキシ基、シアノ基、炭素数1～30の炭化水素基で置換されていても良いアミノ基、炭素数1～30の炭化水素基で置換されていても良いアミド基、炭素数1～30の炭化水素基で置換されていても良いイミノ基、又は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子及びリン原子からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む官能基で置換されていても良い炭素数1～30の炭化水素基であり、R¹¹～R¹⁴の少なくとも1つは、酸素原子及び窒素原子の少なくとも1種を含む基である。R¹¹及びR¹²、並びに、R¹³及びR¹⁴は、各々一体化して2価の有機基を形成してもよく、R¹¹又はR¹²と、R¹³又はR¹⁴とは、互いに環を形成していてもよい。)

30

【0057】

(3-1) 極性基含有モノマー(c-1)

一般式(2)中、炭素数1～30のエステル基、炭素数1～30のアシルオキシ基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリールオキシ基、炭素数1～30の炭化水素基で置換されていても良いアミノ基、及び炭素数1～30の炭化水素基で置換されていても良いアミド基は、前記一般式(I)で説明したものと同様であってよい。

また、一般式(2)中、酸素原子、硫黄原子、窒素原子及びリン原子からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む官能基で置換されていても良い炭素数1～30の炭化水素基のうち、炭素数1～30の炭化水素基は、前記一般式(I)のR^aで説明したものと同様であってよく、酸素原子、硫黄原子及び窒素原子からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む官能基は、前記一般式(I)で説明したものと同様であってよい。

40

【0058】

一般式(2)中、炭素数1～30の炭化水素基で置換されていても良いイミノ基は、 $-N=C^mR^n$ で示される1価の基であり、ここでR^m及びRⁿはそれぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1～30の炭化水素基を示す。当該置換イミノ基に置換される炭化水素基の炭素数は、下限値が1以上であればよく、2以上であってもよく、上限値は30以下であればよく、20以下であってもよく、10以下であってもよい。

50

R^m 及び R^n における炭素数1～30の炭化水素基は、前記 R^a と同様のものを挙げることができる。

炭素数1～30の炭化水素基で置換されていても良いイミノ基の具体例としては、例えば、 $-N=CH(CH_3)$ 、 $-N=CHC_2H_5$ 等を好適に挙げるができる。

【0059】

一般式(2)中、前記炭素数1～30のハロゲン置換炭化水素基は、炭素数1～30の炭化水素基において、少なくとも1つの水素原子がハロゲン原子に置換された基である。当該炭素数1～30の炭化水素基は、前記 R^a と同様のものを挙げるができるが、中でも、アルキル基及びアリール基が入手の容易性の点から好ましい。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

10

当該炭素数1～30のハロゲン置換炭化水素基の炭素数は、下限値が1以上であればよく、2以上であってもよく、上限値は30以下であればよく、20以下であってもよく、10以下であってもよい。

炭素数1～30のハロゲン置換炭化水素基の具体例としては、例えば、メチル基の水素原子の1～3個がハロゲン原子で置換されているハロメチル基、クロロエチル基、 γ -クロロプロピル基、3,3',3''-トリフルオロプロピル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロフェニル基、ブromoフェニル基、クロロフェニル基、フルオロフェニル基、ジクロロフェニル基等が挙げられ、前記ハロメチル基としては、クロロメチル基、ブromoメチル基、フルオロメチル基、ジクロロメチル基、トリフルオロメチル基等が挙げられる。

20

【0060】

一般式(2)中、リン原子を含む官能基で置換されていても良い炭素数1～30の炭化水素基において、炭素数1～30の炭化水素基は、前記 R^a と同様のものを挙げることができる。

リン原子を含む官能基としては、例えば、炭素数1～30のホスファイト基、炭素数1～30のホスフェート基、炭素数1～30のリンイリド基等が挙げられる。

【0061】

前記炭素数1～30のホスファイト基は、 $-P(OR^o)_2$ で示される1価の基であり、ここで R^o はそれぞれ独立に、炭素数1～30の炭化水素基を示す。当該ホスファイト基の炭素数は、下限値が1以上であればよく、2以上であってもよく、上限値は30以下であればよく、20以下であってもよく、10以下であってもよい。

30

R^o における炭素数1～30の炭化水素基は、前記 R^a と同様のものを挙げることができる。

炭素数1～30のホスファイト基の具体例としては、例えば、 $-P(OPh)_2$ 、 $-P(OCH_3)_2$ 等を好適に挙げることができる。

【0062】

前記炭素数1～30のホスフェート基は、 $-P(=O)(OR^p)_2$ で示される1価の基であり、ここで R^p はそれぞれ独立に、炭素数1～30の炭化水素基を示す。当該ホスフェート基の炭素数は、下限値が1以上であればよく、2以上であってもよく、上限値は30以下であればよく、20以下であってもよく、10以下であってもよい。

R^p における炭素数1～30の炭化水素基は、前記 R^a と同様のものを挙げることができる。

40

炭素数1～30のホスフェート基の具体例としては、例えば、 $-P(=O)(OPh)_2$ 、 $-P(=O)(OCH_3)_2$ 等を好適に挙げることができる。

【0063】

前記炭素数1～30のリンイリド基は、 $-P=CR^qR^r$ で示される1価の基であり、ここで R^q 及び R^r はそれぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1～30の炭化水素基を示し、少なくとも1つは前記炭化水素基である。当該リンイリド基に置換される炭化水素基の炭素数は、 $P=C$ の炭素数は含まれず、前記 R^q 又は R^r における炭素数をいい、下限値が1以上であればよく、2以上であってもよく、上限値は30以下であればよく、20以下であってもよく、10以下であってもよい。

50

R^q及びR^rにおける炭素数1～30の炭化水素基は、前記R^aと同様のものを挙げることができる。

炭素数1～30のリンイリド基の具体例としては、例えば、 $-P=CHCH_3$ 、 $-P=CHPh$ 、 $-P=CHCH_2Ph$ 等を好適に挙げるができる。

【0064】

R¹とR²の少なくとも1つは、酸素原子及び窒素原子の少なくとも1種を含む基である。前記酸素原子及び窒素原子の少なくとも1種を含む基としては、例えば、炭素数1～30のエステル基、炭素数1～30のアシルオキシ基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリールオキシ基、シアノ基、炭素数1～30の炭化水素基で置換されていても良いアミノ基、炭素数1～30の炭化水素基で置換されていても良いアミド基、炭素数1～30の炭化水素基で置換されていても良いイミノ基、並びに、酸素原子及び窒素原子の少なくとも1種を含む置換基で置換されている炭素数1～30の炭化水素基が挙げられる。当該炭素数1～30の炭化水素基の酸素原子及び窒素原子の少なくとも1種を含む置換基としては、水酸基、エポキシ基、炭素数1～30のエステル基、炭素数1～30のアシルオキシ基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリールオキシ基、シアノ基、炭素数1～30の炭化水素基で置換されていても良いアミノ基、炭素数1～30の炭化水素基で置換されていても良いアミド基、炭素数1～30の炭化水素基で置換されていても良いイミノ基、炭素数1～30のチオエステル基、炭素数1～30のスルホニル基、炭素数1～30のスルホキシド基、炭素数1～30のスルホン酸エステル基、炭素数1～30のホスファイト基、及び炭素数1～30のホスフェート基等が挙げられる。

【0065】

前記一般式(2)で表される極性基含有モノマー(c-1)としては、例えば、(メタ)アクリル酸エステルが好適に用いられる。

(メタ)アクリル酸エステルの具体例としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチル、1,4-シクロヘキサジメタノールモノ(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートグリシジルエーテル、(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコールエステル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸-2-アミノエチル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシプロピル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチル、(メタ)アクリル酸-2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロエチル、4-(1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジル)アクリレート等が挙げられる。

また、前記一般式(2)で表される極性基含有モノマー(c-1)としては、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリル、ビニルアミド、酢酸ビニル、酢酸アリル、3-酢酸ブテニル、3-シアノプロペン、メチルビニルエーテル、3-クロロプロペン、N-プロピリデンエテンアミン、3-(メチルチオ)-1-プロペン、3-(メチルスルフィニル)-1-プロペン、3-(メチルスルホニル)-1-プロペン、2-プロペン-1-スルホン酸メチル、及び2-プロペニルホスホン酸ジメチル等が挙げられる。

【0066】

前記一般式(2)において、R¹が水素原子である場合には、重合体の製造効率、重合体の分子量、並びに前記モノマー(A)及び前記モノマー(B)との共重合性の点から好ましい。

また、前記一般式(2)において、R¹が水素原子で、R²が炭素数1～30のエステル

基、シアノ基、シアノメチル基、シアノエチル基、ハロメチル基、アシルオキシメチル基、又はアシルオキシエチル基であることが、重合体の製造効率、重合体の分子量、並びに前記モノマー（A）及び前記モノマー（B）との共重合性の点から好ましい。

【0067】

前記一般式（2）で表される極性基含有モノマー（c-1）としては、中でも、ヘテロ原子の占める重量比率が高い点、後周期遷移金属触媒への副作用が小さい点、重合体の製造効率、重合体の分子量、並びに、前記モノマー（A）及び前記モノマー（B）との共重合性の点から、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、酢酸ビニル、酢酸アリル、3-酢酸ブテニル、アクリロニトリル、及び3-シアノプロペンからなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

10

【0068】

（3-2）極性基含有モノマー（c-2）

一般式（3）中、 $R^3 \sim R^{10}$ におけるハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。

$R^3 \sim R^{10}$ における炭素数1～20の炭化水素基としては、一般式（I）における前記 R^a のうち、炭素数1～20の炭化水素基と同様のものを挙げることができる。中でも、メチル基、エチル基およびプロピル基等のアルキル基；シクロペンチル基およびシクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基およびプロペニル基等のアルケニル基などが挙げられる。

nは0又は正の整数を示すが、2以下であることが好ましく、1以下であることが好ましい。

20

【0069】

一般式（3）中、 $R^{11} \sim R^{14}$ における、炭素数1～30のエステル基、炭素数1～30のアシルオキシ基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数1～30の炭化水素基で置換されていても良いアミノ基、炭素数1～30の炭化水素基で置換されていても良いアミド基、炭素数1～30の炭化水素基で置換されていても良いイミノ基、又は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子及びリン原子からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む官能基で置換されていても良い炭素数1～30の炭化水素基は、それぞれ、一般式（2）における、 R^1 と R^2 において説明したものと同様であってよい。

【0070】

一般式（3）中、 $R^{11} \sim R^{14}$ の少なくとも1つは、酸素原子及び窒素原子の少なくとも1種を含む基であるが、当該酸素原子及び窒素原子の少なくとも1種を含む基についても、一般式（2）における、 R^1 と R^2 において説明したものと同様であってよい。

30

【0071】

R^{11} 及び R^{12} 、並びに、 R^{13} 及び R^{14} は、各々一体化して2価の有機基を形成してもよい。ここで有機基とは少なくとも炭素原子を含む基をいう。各々一体化して2価の有機基を形成している場合は、2価の炭化水素基であることが好ましく、当該炭化水素基には、 $-CO-$ 、 $-O(CO)-$ 、 $-COO-$ 、 $-C(=O)OC(=O)-$ 、 $-C(=O)NR^fC(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 等の連結基が含まれていてもよい。なお、ここでの R^f は、前記と同様である。

40

【0072】

R^{11} 又は R^{12} と、 R^{13} 又は R^{14} とは、各々相互に結合して環を形成していてもよいが、炭素環または複素環を形成してもよく、該炭素環または複素環は単環でも多環であってもよい。例えば、 R^{11} 又は R^{12} と、 R^{13} 又は R^{14} とは、各々相互に結合して $-CO-O-CO-$ 基を形成していてもよい。

【0073】

前記一般式（3）において、nが0または1であり、 $R^3 \sim R^{10}$ が水素原子又はメチル基であることが、極性モノマー自体の合成の容易性の点から好ましい。

【0074】

前記一般式（3）で表される極性基含有モノマー（c-2）としては、中でも、後周期遷

50

移金属触媒への副作用が小さい点、重合体の製造効率、重合体の分子量、並びに、前記モノマー（Ａ）及び前記モノマー（Ｂ）との共重合性の点から、５－ノルボルネン－２－カルボン酸メチル、５－ノルボルネン－２－カルボン酸エチル、５－ノルボルネン－２－カルボン酸プロピル、５－ノルボルネン－２－カルボン酸ブチル、５－ノルボルネン－２，３－ジカルボン酸ジメチル、５－ノルボルネン－２，３－ジカルボン酸無水物、２－ヒドロキシ－５－ノルボルネン、５－ノルボルネン－２－メタノール、５－ノルボルネン－２－メチルアミン、２－アセトキシ－５－ノルボルネン、２－シアノメチル－５－ノルボルネン、及び５－ノルボルネン－２－カルボニトリルからなる群より選ばれる少なくとも１種であることが好ましく、更に、５－ノルボルネン－２－カルボン酸メチル、５－ノルボルネン－２－カルボン酸エチル、５－ノルボルネン－２－カルボン酸プロピル、５－ノルボルネン－２－カルボン酸ブチル、５－ノルボルネン－２，３－ジカルボン酸無水物、及び５－ノルボルネン－２－メタノール、からなる群より選ばれる少なくとも１種であることが好ましい。

10

【００７５】

（４）その他の構造単位

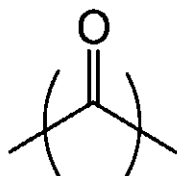
本開示の極性基含有オレフィン共重合体は、前記構造単位（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）とは異なるその他の構造単位をさらに含んでもよい。その他の構造単位としては、例えば、下記式（ⅠⅠ）で表される構造単位等を挙げることができる。下記式（ⅠⅠ）で表される構造単位は、前記一般式（１）で表される極性基含有モノマーからなる群より選ばれる１種以上のモノマー（Ｂ）に由来する構造単位であってもよい。

20

【００７６】

【化１２】

式（ⅠⅠ）



30

【００７７】

（５）極性基含有オレフィン共重合体

本開示の極性基含有オレフィン共重合体は、エチレン及び炭素数３～２０のオレフィンからなる群より選ばれる１種以上のモノマーに由来する構造単位（Ａ）と、前記一般式（Ⅰ）で表される構造単位（Ｂ）とを含むものである。

本開示の極性基含有オレフィン共重合体は、構造単位（Ａ）及び構造単位（Ｂ）をそれぞれ１種以上含有し、合計２種以上のモノマーに由来する構造単位を含むことが必要である。

【００７８】

本開示において、極性基含有オレフィン共重合体中の構造単位（Ａ）の割合は、所望の物性に応じて適宜選択されれば良いが、構造単位全体１００ｍｏｌ％に対して、通常下限値が６０．００ｍｏｌ％以上であり、好ましくは６５．５０ｍｏｌ％以上、より好ましくは７６．００ｍｏｌ％以上、更に好ましくは８５．００ｍｏｌ％以上、特に好ましくは８７．００ｍｏｌ％以上であることが挙げられる。一方、通常上限値は９９．９８ｍｏｌ％以下、好ましくは９９．９２ｍｏｌ％以下、より好ましくは９９．９０ｍｏｌ％以下、さらに好ましくは９９．８０ｍｏｌ％以下、特に好ましくは９９．７０ｍｏｌ％以下である。

40

【００７９】

極性基含有オレフィン共重合体中の構造単位（Ｂ）の割合は、平均分子量や所望の物性に応じて適宜選択されれば良いが、構造単位全体１００ｍｏｌ％に対して、通常下限値が０．０１ｍｏｌ％以上であり、好ましくは０．０５ｍｏｌ％以上、より好ましくは０．１０

50

mol%以上、更に好ましくは0.20mol%以上であることが挙げられる。一方、通常上限値は15.00mol%以下、好ましくは10.00mol%以下、より好ましくは8.00mol%以下、さらに好ましくは6.00mol%以下である。

【0080】

本開示の極性基含有オレフィン共重合体は、さらに、前記極性基含有モノマー(c-1)及び極性基含有モノマー(c-2)からなる群より選ばれる1種以上のモノマーに由来する構造単位(C)を1種以上含むものであってもよい。

本開示の極性基含有オレフィン共重合体が構造単位(C)を含む場合、極性基含有オレフィン共重合体中の構造単位(C)の割合は、所望の物性に応じて適宜選択されれば良いが、構造単位全体100mol%に対して、通常下限値が0.01mol%以上であり、好ましくは0.05mol%以上、より好ましくは0.10mol%以上、更に好ましくは0.50mol%以上であることが挙げられる。一方、通常上限値は35.00mol%以下、好ましくは30.00mol%以下、より好ましくは20.00mol%以下、さらに好ましくは10.00mol%以下である。

10

【0081】

本開示の極性基含有オレフィン共重合体は、さらに、前記式(II)で表される構造単位を含むものであってもよい。

本開示の極性基含有オレフィン共重合体が前記式(II)で表される構造単位を含む場合、極性基含有オレフィン共重合体中の当該構造単位の割合は、所望の物性に応じて適宜選択されれば良いが、構造単位全体100mol%に対して、通常下限値が0.001mol%以上であり、0.005mol%以上であってもよく、0.01mol%以上であってもよい。一方、通常上限値は15.00mol%以下、好ましくは10.00mol%以下、より好ましくは3.00mol%以下、さらに好ましくは2.00mol%以下である。

20

前記構造単位(B)と、前記式(II)で表される構造単位との合計100mol%に対して、前記構造単位(B)の割合は、通常50mol%以上であり、好ましくは55mol%以上、より更に好ましくは60mol%以上である。

前記式(II)で表される構造単位の割合よりも、極性基含有オレフィン共重合体中の構造単位(B)の割合が大きい方が、極性基含有オレフィン共重合体の用途が広がる点から好ましい。

30

【0082】

なお、各モノマー1分子に由来する構造を、極性基含有オレフィン共重合体中の1構造単位と定義する。

そして、極性基含有オレフィン共重合体中の構造単位全体を100mol%とした時に各構造単位の比率をmol%で表したものが構造単位量である。

【0083】

本開示の極性基含有オレフィン共重合体では、構造単位(A)、構造単位(B)、及び必要に応じて含まれる構造単位(C)等のランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等が挙げられる。これらの中では、構造単位(B)を多く含むことが可能なランダム共重合体であってよい。

40

【0084】

また、本開示の極性基含有オレフィン共重合体においては、前記構造単位(A)のmol分率[A]と前記構造単位(B)のmol分率[B]と、更に含まれていても良い前記構造単位(C)のmol分率[C]が、 $[A] \geq \{([A] + [B] + [C]) \times 80\% \}$ を満たすことが、共重合体が例えば疎水性のようなオレフィンとしての特性も維持するためには好ましい。

【0085】

なお、構造単位量は、触媒の選択や、重合時に添加するモノマー(A)、モノマー(B)及びモノマー(C)の量、重合時の圧力や温度で制御することが可能である。共重合体中のモノマー(B)及びモノマー(C)に由来する構造単位量を増加させる具体的手段とし

50

ては、重合時に添加するモノマー（Ｂ）及びモノマー（Ｃ）の量の増加、重合時のオレフィン圧力の低減、重合温度の増加が有効である。例えば、これらの因子を調節して、目的とするコポリマー領域に制御することが求められる。

【００８６】

本開示における極性基含有オレフィン共重合体中の構造単位量は ^1H -NMRスペクトル及び ^{13}C -NMRスペクトルを用いて求められる。NMRスペクトルは以下の方法によって測定する。

極性基含有オレフィン共重合体を１，１，２，２-テトラクロロエタン- d_2 に加熱溶解して均一な溶液としてNMR測定する。 ^1H -NMRスペクトルは極性基含有オレフィン共重合体５質量％溶液とし、 ^{13}C -NMRスペクトルは、極性基含有オレフィン共重合体１５質量％溶液とする。

または約１５０ｍｇの極性基含有オレフィン共重合体を１，２-ジクロロベンゼン：ブromoベンゼン- d_5 ＝１：２の混合溶媒２．４ｍＬに加熱溶解して均一な溶液としてNMR測定してもよい。

NMR測定は、例えばBRUKER（株）製Ascend 500やBRUKER（株）製AVANCE 400を用いて１２０℃で行う。

^{13}C -NMRは緩和試薬としてクロム（Ⅲ）アセチルアセトナートを用い、逆ゲート付きデカップリング法を用いて測定（９．０マイクロ秒の９０°パルス、スペクトル幅：３１ｋHz、緩和時間：１０秒、取り込み時間：１０秒、FIDの積算回数５，０００～１０，０００回）し、定量分析を行う。または、 ^{13}C -NMRは、逆ゲート付きデカップリング法を用いて測定（１５．８マイクロ秒の９０°パルス、スペクトル幅：２５ｋHz、緩和時間：５０秒、取り込み時間：１．５秒、FIDの積算回数１，０２４回）し、定量分析を行ってもよい。

【００８７】

本開示における極性基含有オレフィン共重合体の重量平均分子量（ M_w ）は、通常１，０００～２，０００，０００、好ましくは１０，０００～１，５００，０００、更に好ましくは２０，０００～１，０００，０００、好適なのは３１，０００～８００，０００、より好適なのは３５，０００～８００，０００の範囲である。 M_w が１，０００未満では機械的強度や耐衝撃性などの物性が充分ではない恐れがあり、 M_w が２，０００，０００を超えると熔融粘度が非常に高くなり、成形加工が困難となる恐れがある。

【００８８】

本開示における極性基含有オレフィン共重合体の数平均分子量（ M_n ）は、通常１，０００～２，０００，０００、好ましくは３，０００～１，５００，０００、更に好ましくは４，０００～１，０００，０００、好適なのは５，０００～８００，０００、より好適なのは５，０００～６００，０００の範囲である。 M_n が１，０００未満では機械的強度や耐衝撃性などの物性が充分ではない恐れがあり、 M_n が２００万を超えると熔融粘度が非常に高くなり、成形加工が困難となる恐れがある。

【００８９】

本開示における極性基含有オレフィン共重合体の重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）の比（ M_w/M_n ）は、通常１．０～４．０、好ましくは１．３～３．５、更に好ましくは１．４～３．３の範囲である。 M_w/M_n が１．０未満では成形を始めとして各種加工性が充分でない恐れがあり、４．０を超えると機械物性が劣るものとなる恐れがある。

また、本開示においては（ M_w/M_n ）を分子量分布パラメーターと表現することがある。

【００９０】

本開示における重量平均分子量（ M_w ）及び数平均分子量（ M_n ）はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって求められる。

本開示におけるGPCの測定方法の例は以下の通りである。

数平均分子量及び重量平均分子量は、東ソー（株）製、TSK gel GMHHR-H（

S) HTカラム (7.8 mm I. D. × 30 cm を 2 本直列) を備えた東ソー (株) 製高温GPC装置、HLC-8321 GPC/HT を使い、ポリスチレンを分子量の標準物質とするサイズ排除クロマトグラフィー (溶媒: 1, 2-ジクロロベンゼン、温度: 145℃)、または昭和電工 (株) 製、AT-806 MSカラム (8.0 mm I. D. × 25 cm を 3 本直列) を備えたWaters (株) 製高温GPC装置、ALC/GPC 150C を使い、ポリスチレンを分子量の標準物質とするサイズ排除クロマトグラフィー (溶媒: 1, 2-ジクロロベンゼン、温度: 140℃) により算出することができる。

【0091】

本開示における極性基含有オレフィン共重合体の、示差走査熱量測定 (DSC) により観測される融点 (T_m 、℃) は、特に限定されない。融点は 50℃ 超 140℃ 以下であることが好ましく、60℃ ~ 138℃ であることがより好ましく、70℃ ~ 135℃ が更に好ましい。この範囲を満たすと耐熱性と耐衝撃性や接着性等が優れたものとなる。

融点は、例えば、セイコー電子工業株式会社製「EXSTAR6000」を使用し、40℃ で 1 分等温、10℃ / 分で 40℃ から 160℃ までの昇温、160℃ で 10 分等温、10℃ / 分で 160℃ から 10℃ まで降温、10℃ で 5 分等温後、10℃ / 分で 10℃ から 160℃ までの昇温時の測定により求めることができる。

【0092】

本開示における極性基含有オレフィン共重合体は、構造単位 (B) として、前記特定のエノン構造をポリマーの主鎖に有するため、従来のポリオレフィン樹脂に近い構造を持ちながら、光照射等の特定の条件下で容易に分解できる、易分解性を有する。ここで易分解性とは、構造単位 (A) からなる従来のポリオレフィン樹脂に比べて、光照射等の特定の条件下で分解されやすい性質をいう。

本開示における極性基含有オレフィン共重合体は、例えば、下記紫外線 (UV) 照射実験手順 1 及び紫外線 (UV) 照射実験手順 2 の少なくとも 1 つの実験手順で、紫外線 (UV) 照射実験前の前記数平均分子量 (M_n) に対する、紫外線 (UV) 照射実験後の前記数平均分子量 (M_n) (照射後 M_n / 照射前 M_n) が 0.7 以下になることが好ましく、0.5 以下になることがより好ましい。

また、本開示における極性基含有オレフィン共重合体は、例えば、下記紫外線 (UV) 照射実験手順 1 及び紫外線 (UV) 照射実験手順 2 の少なくとも 1 つの実験手順で、紫外線 (UV) 照射実験前の重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w / M_n) に対する、紫外線 (UV) 照射実験後の (M_w / M_n) (照射後 (M_w / M_n) / 照射前 (M_w / M_n)) が 1.3 以上になることが好ましく、1.4 以上になることがより好ましい。

【0093】

〔紫外線 (UV) 照射実験手順 1〕

ポリマーサンプル 100 mg を 3.5 mL バイアル (本体が無色ガラス製、キャップが白色ポリプロピレン製) に収納する。サンプルホルダーはアルミニウム製とする。裏当て (アルミニウム製サンプルホルダー) とサンプルとの距離は 5 mm とする (ガラスバイアルの半径に等しい)。

紫外線照射はキセノンウェザーメーター (例えば、スガ試験機株式会社製スーパーキセノンウェザーメーター SX75) を使用し、光源としてキセノンランプを使用する。インターフィルタは石英、アウトフィルタは #295 を使用する。放射照度は、60 W / m² とする。試験条件は業界標準 (JIS K7350-2) に準拠する。温度設定はブラックスタンダード温度で 65℃ とする。バイアル外の湿度設定は 50% とする。噴霧設定、暗黒時間は無しとし、照射時間は 50 時間とする。

〔紫外線 (UV) 照射実験手順 2〕

各ポリマーサンプル 100 mg をそれぞれ 3.5 mL バイアル (本体が無色ガラス製、キャップが白色 PP 製) に収納する。サンプルホルダーはアルミニウム製とする。裏当て (アルミニウム製サンプルホルダー) とサンプルとの距離は 5 mm とする (ガラスバイアルの半径に等しい)。

紫外線照射はキセノンウェザーメーター（例えば、A T L A S 社製スーパーキセノンウェザーメーター C i 4 0 0 0）を使用し、光源としてキセノンランプを使用した。インナーフィルタはボロシリケイト、アウターフィルタはボロシリケイトを使用する。放射照度は、 60 W/m^2 とする。試験条件は業界標準（I S O 1 6 4 7 4）を参考にし、ブラックパネル温度を 65°C とした点のみ変更する。バイアル外の湿度設定は 50% とする。噴霧設定、暗黒時間は無しとする。照射時間は 100 時間とする。

【0094】

（6）極性基含有オレフィン共重合体の製造方法

（6-1）触媒

本開示の極性基含有オレフィン共重合体は、一段階の重合反応で、前記一般式（1）で表される極性基含有モノマーからなる群より選ばれる1種以上のモノマー（B）を開環してポリマーの主鎖に導入する観点、及び共重合体の分子構造を直鎖状とする観点から、遷移金属を含む触媒の存在下で重合してもよい。

前記遷移金属を含む触媒としては、前記一般式（1）で表される極性基含有モノマーからなる群より選ばれる1種以上のモノマー（B）を開環して、前記モノマー（A）と重合させることが可能なものであれば特に限定されないが、例えば、キレート性配位子を有する第5～11族の遷移金属化合物が挙げられる。

好ましい遷移金属の具体例として、バナジウム、ニオブウム、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、白金、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、銅などが挙げられる。これらの中で好ましくは、第8～11族の遷移金属であり、さらに好ましくは第10族遷移金属であり、当該第10族遷移金属としては、ニッケル、パラジウム、又は白金が挙げられ、特に好ましくはニッケル（Ni）、パラジウム（Pd）である。これらの金属は、単一であっても複数を併用してもよい。

キレート性配位子は、P、N、O、及びSからなる群より選択される少なくとも2個の原子を有しており、二座配位（b i d e n t a t e）又は多座配位（m u l t i d e n t a t e）であるリガンドを含み、電子的に中性又は陰イオン性である。Brookhartらによる総説に、その構造が例示されている（Chem. Rev., 2000, 100, 1169）。

好ましくは、二座アニオン性P、O配位子として例えば、リンスルホナート、リンカルボキシラート、リンフェノキシド、リンアルコキシド、リンエノラートが挙げられ、他に、二座アニオン性N、O配位子として例えば、サリチルアルドイミナートやピリジンカルボキシラートが挙げられ、他に、ジイミン配位子、ジフェノキシド配位子、ジアミド配位子が挙げられる。

【0095】

前記遷移金属を含む触媒としては、重合体の製造効率、重合体の分子量、並びに前記モノマー（A）及び前記モノマー（B）との共重合性の点から、第8族～第10族遷移金属からなる群より選ばれる後周期遷移金属を含む触媒であることが好ましく、中でも、第10族遷移金属を含む触媒であることが好ましく、更に、第10族遷移金属を含む触媒であり、当該10族遷移金属への配位点として一つ以上のリン原子を含むキレート配位子を有することが好ましい。

【0096】

前記遷移金属を含む触媒としては、重合体の製造効率、重合体の分子量、並びに前記モノマー（A）及び前記モノマー（B）との共重合性の点から、中でも、第10族遷移金属を含む触媒であり、下記一般式（104）で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0097】

10

20

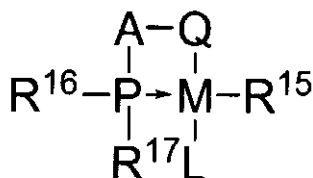
30

40

50

【化 1 3】

一般式 (1 0 4)



(一般式 (1 0 4) 中、M は第 10 族遷移金属を示し、Q は A [−S (=O)₂−O−] M、A [−C (=O)−O−] M、A [−O−] M、又は A [−S−] M の「[]」の中に示される 2 価の基を示す (ただし、両側の A、M は基の結合方向を示すために記載している)。A は、Q とリン原子を連結する炭素数 1〜30 の 2 価の炭化水素基で官能基を有していてもよく、L は金属から脱離可能な 0 価の配位子を示し、R¹⁵ と R¹⁶ と R¹⁷ は官能基を有していてもよい炭素数 1〜30 の炭化水素基を示す。R¹⁵ と L は環を形成してもよく、R¹⁶ と R¹⁷ は環を形成してもよく、R¹⁶ 又は R¹⁷ は A と結合して環を形成してもよい。)

10

【0 0 9 8】

一般式 (1 0 4) 中、M は第 10 族遷移金属を示し、中でも、Ni、Pd であることが好ましい。

20

Q は、−S (=O)₂−O−、−C (=O)−O−、−P (=O) (−OH)−O−、または −S− で示される 2 価の基を表し、M に 1 電子配位する部位である。前記各式の左側が A に結合し、右側が M に結合している。これらの中でも触媒活性の面から −S (=O)₂−O− が特に好ましい。

【0 0 9 9】

A は、Q とリン原子を連結する炭素数 1〜30 の 2 価の炭化水素基であり、当該炭化水素基は、官能基を有していてもよい。

炭素原子数 1〜30 の 2 価の炭化水素基としては、好ましくは、炭素原子数 1〜12 の 2 価の炭化水素基であり、好ましくはアルキレン基、アリーレン基等が挙げられ、特にアリーレン基が好ましい。

30

【0 1 0 0】

A における炭化水素基の官能基としては、例えば、ハロゲン原子、−OR^α、−CO₂R^α、−CO₂M'、−CON(R^β)₂、−COR^α、−SR^α、−SO₂R^α、−SOR^α、−OSO₂R^α、−PO(OR^α)₂−y(R^β)_y、−CN、−NHR^α、−N(R^α)₂、−Si(OR^β)₃−x(R^β)_x、−OSi(OR^β)₃−x(R^β)_x、−NO₂、−SO₃M'、−PO₃M'₂、−P(O)(OR^α)₂M'、またはエポキシ含有基等が挙げられる (ここで、R^β は、水素原子または炭素数 1〜20 の炭化水素基を表し、R^α は、炭素数 1〜20 の炭化水素基を表し、M' は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、4 級アンモニウム又はホスホニウムを表し、x は 0〜3 の整数を表し、y は 0〜2 の整数を表す)。

40

ここでの炭素数 1〜20 の炭化水素基は、前記一般式 (I) の R^a のうち、炭素数 1〜20 の炭化水素基と同様のものを挙げるができる。

【0 1 0 1】

A における炭素原子数 1〜30 の 2 価の炭化水素基としては、例えば、下記式 (a−1)〜(a−7) が挙げられる。下記式において、R¹⁰⁴ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1〜30 の炭化水素基、又は官能基である。R¹⁰⁴ における、炭素数 1〜30 の炭化水素基は、前記一般式 (I) の R^a と同様のものを挙げるができる。当該炭素数 1〜30 の炭化水素基は、中でも 1〜20 の炭化水素基が好ましく、1〜10 の炭化水素基が更に好ましい。

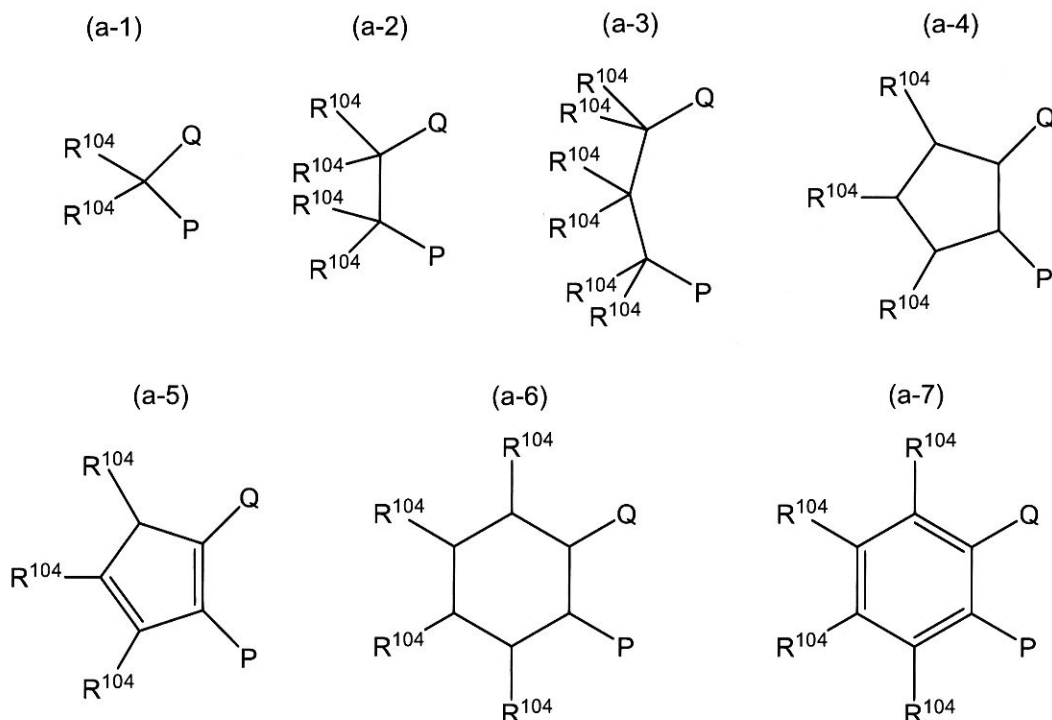
A における炭素原子数 1〜30 の 2 価の炭化水素基としては、中でも、触媒活性の面から

50

、下記式（a-7）であることが好ましい。

【0102】

【化14】



10

20

【0103】

Lは金属から脱離可能な0価の配位子を示す。

Lは、電子供与性基を有し、金属原子Mに配位して金属錯体を安定化させることのできる化合物であることが好ましい。Lは、配位結合可能な原子として、酸素、窒素、硫黄を有する炭素数1～20の炭化水素化合物、或いは、遷移金属に配位可能な炭素-炭素不飽和結合を有する炭化水素化合物（ヘテロ原子を含有していてもよい）も使用することができる。好ましくは、Lの炭素数は1～16であり、更に好ましくは1～10である。

30

【0104】

好ましいLとしては、ピリジン類、ピペリジン類、アルキルエーテル類、アリールエーテル類、アルキルアリールエーテル類、環状エーテル類、アルキルニトリル誘導体、アリールニトリル誘導体、アルコール類、アミド類、脂肪族エステル類、芳香族エステル類、アミン類、環状不飽和炭化水素類などを挙げることができる。

Lは、硫黄原子を有するものとしてジメチルスルホキシド（DMSO）が挙げられる。窒素原子を有するものとして、アルキル基の炭素原子数1～10のトリアルキルアミン、アルキル基の炭素原子数1～10のジアルキルアミン、ピリジン、2，6-ジメチルピリジン（別名：2，6-ルチジン）、アニリン、2，6-ジメチルアニリン、2，6-ジイソプロピルアニリン、N，N，N'，N'-テトラメチルエチレンジアミン（TMEDA）、4-（N，N-ジメチルアミノ）ピリジン（DMAP）、アセトニトリル、ベンゾニトリル、キノリン、2-メチルキノリンなどが挙げられる。酸素原子を有するものとして、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1，2-ジメトキシエタンが挙げられる。錯体の安定性及び触媒活性の観点から、ジメチルスルホキシド（DMSO）、ピリジン、2，6-ジメチルピリジン（別名：2，6-ルチジン）、N，N，N'，N'-テトラメチルエチレンジアミン（TMEDA）が好ましく、ジメチルスルホキシド（DMSO）、2，6-ジメチルピリジン（別名：2，6-ルチジン）がより好ましい。

40

なお、R15とLは環を形成してもよい。そのような例として、シクロオクター-1-エニル基を挙げることができ、これも本開示における好ましい態様である。

【0105】

50

R 1 5 と R 1 6 と R 1 7 は官能基を有していてもよい炭素数 1 ～ 3 0 の炭化水素基を示す。

R 1 5 と R 1 6 と R 1 7 における炭素数 1 ～ 3 0 の炭化水素基は、前記一般式 (I) の R a と同様のものを挙げることができる。

R 1 5 と R 1 6 と R 1 7 における官能基は、前記 A における官能基と同様であって良い。

【 0 1 0 6 】

R 1 5 としては、好ましくは炭素原子数 1 ～ 2 0 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 2 0 のハロゲン置換炭化水素基、アルコキシ基又はアリーロキシ基で置換された炭素原子数 1 ～ 2 0 の炭化水素基であり、前記炭化水素基の炭素数はより好ましくは 1 ～ 1 0 である。R 1 5 としては、具体的には、より好ましくは、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基、ベンジル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロフェニル基、1- (メトキシメチル) エチル基、1- (エトキシメチル) エチル基、1- (フェノキシメチル) エチル基、または 1- (2, 6-ジメチルフェノキシメチル) エチル基であり、より更に好ましくはメチル基又はベンジル基である。

10

【 0 1 0 7 】

R 1 6 及び R 1 7 は、遷移金属 M の近傍にあって、立体的及び／又は電子的に遷移金属 M に相互作用を及ぼす。こうした効果を及ぼすためには、R 1 6 及び R 1 7 は嵩高い方が好ましい。R 1 6 及び R 1 7 の好ましい炭素数は 3 ～ 3 0 、より更に好ましくは 6 ～ 2 0 である。

20

【 0 1 0 8 】

R 1 6 及び R 1 7 はそれぞれ、官能基を有していても良い炭素原子数 3 ～ 1 0 のアルキル基、官能基を有していても良い炭素原子数 6 ～ 2 0 のシクロアルキル基、官能基を有していても良い炭素原子数 6 ～ 2 0 のアリール基であることが好ましい。

R 1 6 及び R 1 7 における前記炭素原子数 3 ～ 1 0 のアルキル基としては、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基が好ましい。

【 0 1 0 9 】

R 1 6 及び R 1 7 における官能基を有していても良い炭素原子数 6 ～ 2 0 のシクロアルキル基としては、官能基を有していても良く、炭素原子数 3 ～ 1 0 の直鎖又は分岐アルキル基が置換されていても良いシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等が挙げられる。

30

また、例えば特開 2 0 1 8 - 1 4 1 1 3 8 号公報の段落 0 1 0 4 ～ 0 1 1 3 に記載されているシクロアルキル基 (特開 2 0 1 8 - 1 4 1 1 3 8 号公報の段落 0 1 0 4 ～ 0 1 1 3 における X は、本開示の一般式 (1 0 4) において P (リン原子) の結合位置を示す) であってもよい。

R 1 6 及び R 1 7 は、中でも、重合体分子量制御および極性モノマー共重合性制御の点から、炭素原子数 3 ～ 1 0 の直鎖又は分岐アルキル基が置換されていても良いシクロヘキシル基であることが好ましく、炭素原子数 3 ～ 1 0 の直鎖又は分岐アルキル基が置換されているシクロヘキシル基であることがより好ましい。中でも、2-イソプロピル-5-メチルシクロヘキシル基 (メンチル基) であることが好ましい。

40

【 0 1 1 0 】

また、R 1 6 及び R 1 7 における官能基を有していても良い炭素原子数 6 ～ 2 0 のアリール基としては、官能基を有していても良く、炭素原子数 3 ～ 1 0 の直鎖又は分岐アルキル基が置換されていても良いフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等が挙げられる。当該炭素原子数 6 ～ 2 0 のアリール基は酸素原子及び窒素原子の少なくとも 1 種を含む基が置換されていることが好ましい。当該炭素原子数 6 ～ 2 0 のアリール基が酸素原子及び窒素原子の少なくとも 1 種を含む基で置換されている場合、当該官能基は、リンに結合した炭素に対してオルト位に置換されていることが好ましい。このようにすることによって、R 1 6 及び R 1 7 中の酸素原子及び窒素原子の少なくとも 1 種が遷移金属 M と相互作用を持つように空間的配置をとることができるからである。

50

【0111】

好ましいR16及びR17の具体例としては、2,6-ジメトキシフェニル基、2,4,6-トリメトキシフェニル基、4-メチル-2,6-ジメトキシフェニル基、4-tert-ブチル-2,6-ジメトキシフェニル基、1,3-ジメトキシ-2-ナフチル基、2,6-ジエトキシフェニル基、2,4,6-トリエトキシフェニル基、4-メチル-2,6-ジエトキシフェニル基、4-tert-ブチル-2,6-ジエトキシフェニル基、1,3-ジエトキシ-2-ナフチル基、2,6-ジフェノキシフェニル基、2,4,6-トリフェノキシフェニル基、4-メチル-2,6-ジフェノキシフェニル基、4-tert-ブチル-2,6-ジフェノキシフェニル基、1,3-ジフェノキシ-2-ナフチル基、2,6-ジメトキシメチルフェニル基、2,4,6-トリメトキシメチルフェニル基、4-メチル-2,6-ジメトキシメチルフェニル基、4-tert-ブチル-2,6-ジメトキシメチルフェニル基、1,3-ジメトキシメチル-2-ナフチル基、2,6-ジフェノキシメチルフェニル基、2,4,6-トリフェノキシメチルフェニル基、4-メチル-2,6-ジフェノキシメチルフェニル基、4-tert-ブチル-2,6-ジフェノキシメチルフェニル基、1,3-ジフェノキシメチル-2-ナフチル基、2,6-ジ(2-メトキシエチル)フェニル基、2,4,6-トリ(2-メトキシエチル)フェニル基、4-メチル-2,6-ジ(2-メトキシエチル)フェニル基、4-tert-ブチル-2,6-ジ(2-メトキシエチル)フェニル基、1,3-ジ(2-メトキシエチル)-2-ナフチル基、2,6-ジ(2-フェノキシエチル)フェニル基、2,4,6-トリ(2-フェノキシエチル)フェニル基、4-メチル-2,6-ジ(2-フェノキシエチル)フェニル基、4-tert-ブチル-2,6-ジ(2-フェノキシエチル)フェニル基、1,3-ジ(2-フェノキシエチル)-2-ナフチル基などを挙げることができる。

10

20

【0112】

R16またはR17は、Aと結合して環構造を形成してもよい。具体的には例えば特開2018-141138号公報の段落0120～0121に記載されている構造（なお、ここでの例は、置換基R16とAが結合して環構造を形成している場合を示しており、PとQは本開示の一般式(104)と同義である。）が挙げられる。

【0113】

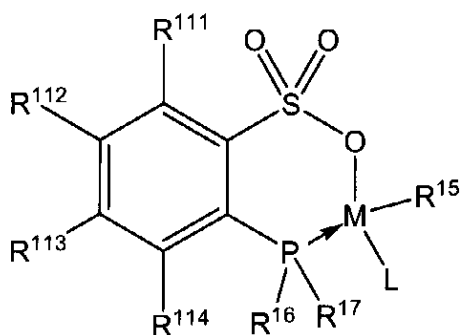
本開示の一般式(104)で表される化合物の中でも、下記一般式(105)で表される化合物であることが、重合体の製造効率の点から好ましい。

30

【0114】

【化15】

一般式(105)



40

(一般式(105)中、M、L、R15、R16及びR17は、それぞれ前記一般式(104)と同義であり、R111、R112、R113及びR114はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～30の炭化水素基、又は官能基である。)

【0115】

一般式(105)中、R111、R112、R113及びR114における炭素数1～30の炭化水素基及び官能基は、前記Aに説明したものと同様のものであって良い。

50

中でも、R 1 1 1 は、嵩高い方が、高分子量の重合体を与える傾向にあり、 t -ブチル基、トリメチルシリル基、フェニル基、9-アントラセニル基、4- t -ブチルフェニル基、2,4-ジ- t -ブチルフェニル基、ペンタフルオロフェニル基等の官能基を適宜選択されてもよい。

【0116】

本開示に用いられる遷移金属錯体は、従来公知の方法で調製することができる。

また、本開示に用いられる遷移金属を含む触媒は、前記の遷移金属錯体を主要な触媒成分とするものであり、必要により、活性化剤、担体などを併用することができる。上記活性化剤としては、メタロセン触媒で使用される助触媒であるアルキルアルモキサンやホウ素含有化合物が例示される。

10

【0117】

また、担体としては、本発明の主旨をそこなわない限りにおいて、任意の担体を用いることができる。一般に、無機酸化物やポリマー担体が好適に使用できる。

具体的には、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 など又はこれらの混合物が挙げられ、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ などの混合酸化物も使用することができ、無機ケイ酸塩、ポリエチレン担体、ポリプロピレン担体、ポリスチレン担体、ポリアクリル酸担体、ポリメタクリル酸担体、ポリアクリル酸エステル担体、ポリエステル担体、ポリアミド担体、ポリイミド担体などが使用可能である。これらの担体については、粒径、粒径分布、細孔容積、比表面積などに特に制限はなく、任意のものが使用可能である。

20

【0118】

(6-2) 極性基含有オレフィン共重合体の重合方法：

本開示における極性基含有オレフィン共重合体の重合方法は限定されない。

媒体中に全ての生成重合体が溶解する溶液重合、媒体中で少なくとも一部の生成重合体がスラリーとなるスラリー重合、液化したモノマー自身を媒体とするバルク重合、又は、高温高圧で液化したモノマーに生成重合体の少なくとも一部が溶解する高圧イオン重合などが用いられる。

重合形式としては、バッチ重合、セミバッチ重合、連続重合のいずれの形式でもよい。

具体的な製造プロセス及び条件については、例えば、特開2010-260913号公報、特開2010-202647号公報に開示されている。

30

【0119】

未反応モノマーや媒体は、生成重合体から分離し、リサイクルして使用してもよい。リサイクルの際、これらのモノマーや媒体は、精製して再使用してもよいし、精製せずに再使用してもよい。生成重合体と未反応モノマー及び媒体との分離には、従来の公知の方法が使用できる。例えば、濾過、遠心分離、溶媒抽出、貧溶媒を使用した再沈などの方法が使用できる。

【0120】

共重合温度、共重合圧力及び共重合時間に特に制限はないが、通常は、以下の範囲から生産性やプロセスの能力を考慮して、最適な設定を行うことができる。

40

即ち、共重合温度は、通常 -20°C ～ 290°C 、好ましくは 0°C ～ 250°C 、より好ましくは 0°C ～ 200°C 、さらに好ましくは 10°C ～ 150°C 、特に好ましくは 20°C ～ 100°C である。共重合圧力は、 0.1MPa ～ 100MPa 、好ましくは、 0.3MPa ～ 90MPa 、より好ましくは 0.5MPa ～ 80MPa 、さらに好ましくは 1.0MPa ～ 70MPa 、特に好ましくは 1.3MPa ～ 60MPa である。共重合時間は、 0.1 分～ 50 時間、好ましくは、 0.5 分～ 40 時間、更に好ましくは 1 分～ 30 時間の範囲から選ぶことができる。

本発明において、重合は、一般に不活性ガス雰囲気下で行われる。例えば、窒素、アルゴン雰囲気が使用でき、窒素雰囲気が好ましく使用される。

【0121】

50

重合反応器への触媒とモノマーの供給に関しても特に制限はなく、目的に応じて様々な供給法をとることができる。例えばバッチ重合の場合、予め所定量のモノマーを共重合反応器に供給しておき、そこに触媒を供給する手法をとることが可能である。この場合、追加のモノマーや追加の触媒を共重合反応器に供給してもよい。また、連続重合の場合、所定量のモノマーと触媒を共重合反応器に連続的に、又は間歇的に供給し、共重合反応を連続的に行う手法をとることができる。

【0122】

共重合体の組成の制御に関しては、モノマーの供給比率を変えることによって制御する方法を一般に用いることができる。その他、触媒の構造の違いによるモノマー反応性比の違いを利用して共重合組成を制御する方法や、モノマー反応性比の重合温度依存性を利用して共重合組成を制御する方法が挙げられる。

10

共重合体の分子量制御には、従来公知の方法を使用することができる。即ち、重合温度を制御して分子量を制御する方法、モノマー濃度を制御して分子量を制御する方法、遷移金属錯体中の配位子構造の制御により分子量を制御するなどが挙げられる。

【0123】

(7) 極性基含有オレフィン共重合体の分解方法

本開示の極性基含有オレフィン共重合体は、種々の方法で分解することができる。分解方法としては、例えば紫外線を含む光照射により分解する方法、あるいはより高エネルギーの電磁波により分解する方法、オゾンによる酸化、過酸化物による酸化、その他の酸化剤による酸化により分解する方法等が挙げられる。これらのうち、他の化学物質を必要としない点から、電磁波照射により分解する方法が好ましく、中でも安全性および発生装置設計容易性の点から、紫外線を含む光照射により分解する方法が望ましい。

20

【0124】

II. 樹脂組成物

本開示の樹脂組成物は、前記本開示の極性基含有オレフィン共重合体を含むことを特徴とする。

本開示の樹脂組成物は、前記本開示の極性基含有オレフィン共重合体を含むため、少なくとも本開示の極性基含有オレフィン共重合体が、紫外線を含む光に応答して切断されることから、人工的あるいは自然界の作用により容易に分解することが可能な樹脂組成物となる。

30

そのため、本開示の樹脂組成物も、前記本開示の極性基含有オレフィン共重合体と同様に、主としてリサイクル分野で有望な機能性素材になり得ることが期待できる。

【0125】

本開示の樹脂組成物は、前記本開示の極性基含有オレフィン共重合体を含めば、他の成分としては特に限定されない。

他の成分のうち、他の樹脂としては、他のオレフィン系重合体が好適に用いられる。

他のオレフィン系重合体としては、例えば、低密度ポリエチレン、線形低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレンゴム、エチレンプロピレンジエンゴム、ポリブテン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、等が挙げられる。

更に、本開示の樹脂組成物は、上記オレフィン系重合体以外にも、各種樹脂を使用できる。具体的には、各種ナイロン樹脂、各種ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、各種ポリエステル、ポリカーボネート樹脂、EVOH、EVA、PMMA、PMA、各種エンジニアリングプラスチック、ポリ乳酸等、セルロース類、天然ゴム類、ポリウレタン、塩ビ、テフロン（登録商標）等のフッ素系樹脂、シリコン樹脂等の無機系重合体、等が挙げられる。

40

【0126】

また、本開示の樹脂組成物は、常法に従い、更に、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、帯電防止剤、防曇剤、ブロッキング防止剤、加工助剤、着色顔料、架橋剤、発泡剤、無機又は有機充填剤、難燃剤等の公知の添加剤を配合することができる。

添加剤として、例えば、酸化防止剤（フェノール系、リン系、イオウ系）、滑剤、帯電防

50

止剤、光安定剤、紫外線吸収剤等を1種又は2種以上、適宜併用することができる。充填剤としては、炭酸カルシウム、タルク、金属粉（アルミニウム、銅、鉄、鉛など）、珪石、珪藻土、アルミナ、石膏、マイカ、クレー、アスベスト、グラファイト、カーボンブラック、酸化チタン等が挙げられる。

【0127】

本開示の樹脂組成物は、例えば、前記本開示の極性基含有オレフィン共重合体に、他の樹脂や、必要に応じて各種添加剤を混合し、混練押出機、バンバリーミキサー等にて混練して得ることができる。

【0128】

本開示の樹脂組成物は、容器、ボトル、タンク等の中空プラスチック成形品、シート、フィルム、バッグ等の押出成形品、キャップなどの射出成型品等に用いることができる。特に、紫外線を内部まで受けやすい薄肉の成形品に好適に用いることができる。

【実施例】

【0129】

次に本開示を実施例によって具体的に説明するが、本開示はその要旨を逸脱しない限りこれらの実施例によって制約を受けるものではない。なお、極性基含有オレフィン共重合体の物性等は、以下の方法で測定した。

【0130】

〔極性基含有オレフィン共重合体の構造〕

極性基含有オレフィン共重合体の構造は、BRUKER（株）製Ascend 500またはBRUKER（株）製AVANCE 400を用いた ^1H -NMR及び ^{13}C -NMR解析により決定した。

NMR測定は、溶媒として1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン- d_2 を用い、 ^1H -NMR測定の重合体濃度は5質量%、 ^{13}C -NMRの重合体濃度は15質量%として、120℃で行った。または、NMR測定の一部は、約150mgの極性基含有オレフィン共重合体を1, 2-ジクロロベンゼン：ブロモベンゼン- d_5 = 1：2の混合溶媒2.4mLに加熱溶解して均一な溶液として120℃で行った。

^{13}C -NMRは緩和試薬としてクロム（III）アセチルアセトナートを用い、逆ゲート付きデカップリング法を用いて測定（9.0マイクロ秒の90°パルス、スペクトル幅：31kHz、緩和時間：10秒、取り込み時間：10秒、FIDの積算回数5,000～10,000回）し、定量分析を行った。または、 ^{13}C -NMRの一部は逆ゲート付きデカップリング法を用いて測定（15.8マイクロ秒の90°パルス、スペクトル幅：25kHz、緩和時間：50秒、取り込み時間：1.5秒、FIDの積算回数1,024回）し、定量分析を行った。

【0131】

〔数平均分子量及び重量平均分子量〕

数平均分子量及び重量平均分子量は、東ソー（株）製、TSK gel GMHHR-H（S）HTカラム（7.8mm I.D. × 30cmを2本直列）を備えた東ソー（株）製高温GPC装置、HLC-8321GPC/HTを用い、ポリスチレンを分子量の標準物質とするサイズ排除クロマトグラフィー（溶媒：1, 2-ジクロロベンゼン、温度：145℃）、または、昭和電気（株）製、AT-806MSカラム（8.0mm I.D. × 25cmを3本直列）を備えたWaters（株）製高温GPC装置、ALC/GPC 150Cを用い、ポリスチレンを分子量の標準物質とするサイズ排除クロマトグラフィー（溶媒：1, 2-ジクロロベンゼン、温度；140℃）により算出した。

【0132】

〔紫外線（UV）照射実験手順1〕

各ポリマーサンプル100mgをそれぞれ3.5mLバイアル（本体が無色ガラス製、キャップが白色PP製）に収納した。サンプルホルダーはアルミニウム製とした。裏当て（アルミニウム製サンプルホルダー）とサンプルとの距離は5mmとなった（ガラスバイアルの半径に等しい）。

10

20

30

40

50

紫外線照射はスガ試験機株式会社製スーパーキセノンウェザーメーターS X 7 5を使用した。光源としてキセノンランプを使用した。インナーフィルタは石英、アウターフィルタは# 2 9 5を使用した。放射照度は、 60 W/m^2 とした。試験条件は業界標準（J I S K 7 3 5 0 - 2）に準拠した。温度設定はブラックスタンダード温度で 65°C とした。湿度設定は 50% とした。ただしバイアル外の湿度である。噴霧設定は無しとした。暗黒時間は無しとした。照射時間は 50 時間とした。

【紫外線（UV）照射実験手順2】

各ポリマーサンプル 100 mg をそれぞれ 3.5 mL バイアル（本体が無色ガラス製、キャップが白色PP製）に収納した。サンプルホルダーはアルミニウム製とした。裏当て（アルミニウム製サンプルホルダー）とサンプルとの距離は 5 mm となった（ガラスバイアルの半径に等しい）。

紫外線照射はA T L A S社製スーパーキセノンウェザーメーターC i 4 0 0 0を使用した。光源としてキセノンランプを使用した。インナーフィルタはボロシリケイト、アウターフィルタはボロシリケイトを使用した。放射照度は、 60 W/m^2 とした。試験条件は業界標準（I S O 1 6 4 7 4）を参考にし、ブラックパネル温度を 65°C とした点のみ変更した。湿度設定は 50% とした。ただしバイアル外の湿度である。噴霧設定は無しとした。暗黒時間は無しとした。照射時間は 100 時間とした。

【0133】

【遷移金属錯体の合成】

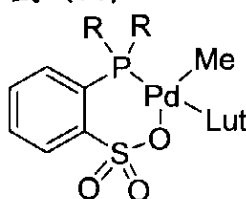
（合成例1）

下記化学式（A）において、Rがいずれもメンチル（2-イソプロピル-5-メチルシクロヘキシル）で、Lutが2, 6-ジメチルピリジンで示される遷移金属錯体（A）を、特開2017-031300号公報に記載の通りに合成した。

【0134】

【化16】

化学式（A）



【0135】

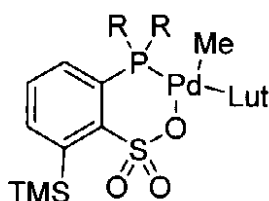
（合成例2）

下記化学式（B）において、Rがいずれもメンチル（2-イソプロピル-5-メチルシクロヘキシル）で、Lutが2, 6-ジメチルピリジンで、TMSがトリメチルシリルで示される遷移金属錯体（B）を、特許第6358074号公報に記載の通りに合成した。

【0136】

【化17】

化学式（B）



【0137】

(実施例 1)

2.4 Lオートクレープに、窒素雰囲気中で溶媒としてのトルエン (400 mL)、モノマー (B) としての 2,3-ジ(4-ブロモフェニル)シクロプロペン-1-オン (2.98 g、0.02 mmol) を順次加えた。当該オートクレープをエチレン (モノマー (A)) (3.0 MPa) で加圧し、反応温度 80 °C で、触媒としての遷移金属錯体 (A) (139 mg、0.02 mmol) を加えて 1 時間攪拌した。1,2-ブタンジオールのトルエン溶液 (1 M, 10 mL) を加え、当該オートクレープを室温に戻し、アセトン (500 mL) を加えた。析出した固体を、濾過により回収し、固体をアセトンで洗浄し (500 mL × 2)、減圧乾燥した。得られた極性基含有オレフィン共重合体 1 は 25.01 g であった。触媒活性は、125 kg/mol/h であった。

10

当該極性基含有オレフィン共重合体 1 の各種分析結果を表 1 に示した。図 2 に得られた極性基含有オレフィン共重合体 1 の ^{13}C -NMR スペクトルを示した。

得られた極性基含有オレフィン共重合体への紫外線照射は手順 2 によって行った。紫外線照射後の各種分析結果を表 1 に示した。

【0138】

(実施例 2)

実施例 1 の極性基含有オレフィン共重合体 1 を用い、紫外線照射は手順 1 によって行った。紫外線照射後の各種分析結果を表 1 に示した。

【0139】

(実施例 3)

50 mL オートクレープに、窒素雰囲気中で、触媒としての遷移金属錯体 (A) (6.9 mg、0.010 mmol)、溶媒としてのトルエン (10 mL)、モノマー (B) としての 2,3-ジフェニルシクロプロペン-1-オン (206.1 mg、1.0 mmol) を順次加えた。当該オートクレープをエチレン (モノマー (A)) (3.0 MPa) で加圧しつつ、反応温度 80 °C で 12 時間攪拌した。当該オートクレープを室温に戻し、メタノール (20 mL) を加えた。析出した固体を、濾過により回収し、メタノールで洗浄し、減圧乾燥した。得られた極性基含有オレフィン共重合体 2 は 2035 mg であった。触媒活性は、17 kg/mol/h であった。

20

当該極性基含有オレフィン共重合体 2 の各種分析結果を表 1 に示した。図 3 に得られた極性基含有オレフィン共重合体 2 の ^{13}C -NMR スペクトルを示した。

30

得られた極性基含有オレフィン共重合体への紫外線照射は手順 1 によって行った。紫外線照射後の各種分析結果を表 1 に示した。また、紫外線照射前後の ^1H -NMR 測定結果を図 8 に示した。

【0140】

(比較例 1)

2.4 L オートクレープに、窒素雰囲気中で溶媒としてのトルエン (400 mL)、モノマー (B) としての 3-エチル-2-フェニルシクロプロペン-1-オン (3.12 g、20 mmol) を順次加えた。当該オートクレープをエチレン (モノマー (A)) (3.0 MPa) で加圧し、反応温度 80 °C で、触媒としての遷移金属錯体 (A) (278 mg、0.40 mmol) を加えて 1 時間攪拌した。1,2-ブタンジオール (1 M, 10 mL) を加え、当該オートクレープを室温に戻し、エキネン (登録商標) F-1 (500 mL、日本アルコール販売社製) を加えた。析出した固体を、濾過により回収し、固体をエキネン (登録商標) F-1 で洗浄し (500 mL × 2)、減圧乾燥した。得られた比較極性基含有オレフィン共重合体 i は 3720 mg であった。触媒活性は、9.3 kg/mol/h であった。

40

当該比較極性基含有オレフィン共重合体 i の各種分析結果を表 1 に示した。図 4 に得られた比較極性基含有オレフィン共重合体 i の ^{13}C -NMR スペクトルを示した。

得られた比較極性基含有オレフィン共重合体への紫外線照射は手順 1 によって行った。紫外線照射後の各種分析結果を表 1 に示した。

【0141】

50

(比較例 2)

2.4 Lオートクレーブに、窒素雰囲気中で溶媒としてのトルエン (400 mL)、モノマー (B) としての 2-ジエチルアミノ-3-(4-メトキシフェニル)シクロプロペン-1-オン (578 mg、2.5 mmol、不純物として約 10 mol% の 2-ジエチルアミノ-3-(2-メトキシフェニル)シクロプロペン-1-オンを含む) を順次加えた。当該オートクレーブをエチレン (モノマー (A)) (3.0 MPa) で加圧し、反応温度 80 °C で、触媒としての遷移金属錯体 (A) (278 mg、0.40 mmol) を加えた。反応開始 10 分後に更に 2-ジエチルアミノ-3-(4-メトキシフェニル)シクロプロペン-1-オン (578 mg、2.5 mmol) を加えた。触媒を加えてから 1 時間後に 1, 2-ブタンジオールのトルエン溶液 (1 M, 10 mL) を加え、当該オートクレーブを室温に戻し、エキネン (登録商標) F-1 (500 mL) を加えた。析出した固体を、濾過により回収し、固体をエキネン (登録商標) F-1 で洗浄し (500 mL × 2)、減圧乾燥した。得られた比較極性基含有オレフィン共重合体 *ii* は 9640 mg であった。触媒活性は、24.1 kg/mol/h であった。

当該比較極性基含有オレフィン共重合体 *ii* の各種分析結果を表 1 に示した。図 5 に得られた比較極性基含有オレフィン共重合体 *ii* の ¹³C-NMR スペクトルを示した。

得られた比較極性基含有オレフィン共重合体への紫外線照射は手順 1 によって行った。紫外線照射後の各種分析結果を表 1 に示した。

【0142】

(比較例 3)

非特許文献 Angew. Chem. Ind. Ed. 2019, 58, 12955. の記載に基づき、エチレンと一酸化炭素の共重合体を合成した。当該比較極性基含有オレフィン共重合体 *iii* の各種分析結果を表 1 に示した。

得られた比較極性基含有オレフィン共重合体への紫外線照射は手順 1 によって行った。紫外線照射後の各種分析結果を表 1 に示した。

【0143】

(比較例 4)

2.4 Lオートクレーブに、窒素雰囲気中で溶媒としてのトルエン (1000 mL)、5-ノルボルネン-2-カルボン酸 *tert*-ブチル (7.9 mL、40 mmol) を順次加えた。当該オートクレーブをエチレン (モノマー (A)) (2.5 MPa) と精製窒素 0.5 MPa で加圧し、反応温度 80 °C で、触媒としての遷移金属錯体 (B) (28 mg、0.035 mmol) を加えて 30 分攪拌した。1, 2-ブタンジオールのトルエン溶液 (1 M, 10 mL) を加え、当該オートクレーブを室温に戻し、エキネン (登録商標) F-1 (1000 mL、日本アルコール販売社製) を加えた。析出した固体を、濾過により回収し、固体をエキネン (登録商標) F-1 で洗浄し (1000 mL × 2)、減圧乾燥した。得られた比較ポリエチレン重合体 *iv* は 26.69 g であった。

当該比較ポリエチレン重合体 *iv* の各種分析結果を表 1 に示した。得られた比較ポリエチレン重合体への紫外線照射は手順 1 によって行った。紫外線照射後の各種分析結果を表 1 に示した。

【0144】

【表 1】

重合体	構造単位 (B) αの構造		構造単位 (B) βの構造	構造単位 (A)	UV照射前 Mn (g/mol)	UV照射前 Mw/Mn	UV実験 手順	UV照射後 Mn (g/mol)	UV照射後 Mw/Mn	UV照射後Mn/ UV照射前Mn	UV照射後(Mw/Mn)/ UV照射前(Mw/Mn)
	R ^x	R ^y	(mol%)	(mol%)	(g/mol)						
実施例 1	Br-Ph-	Br-Ph-	0.06	0	69,800	1.6	手順2	22,900	3.2	0.33	2.0
実施例 2	Br-Ph-	Br-Ph-	0.06	0	69,800	1.6	手順1	39,600	2.2	0.57	1.4
実施例 3	Ph-	Ph-	1.01	0.17	25,300	2.5	手順1	15,600	4.0	0.62	1.6
比較例 1	Ph-	Et-	1.55	0.54	5,900	1.9	手順1	5,800	2.0	0.98	1.1
比較例 2	(Et) ₂ N-	MeO-Ph-	0.03	0.03	10,700	2.3	手順1	10,800	2.3	1.01	1.0
比較例 3	-	-	0	1.30	3,500	3.0	手順1	3,000	3.5	0.86	1.2
比較例 4	-	-	0	0	190,100	3.6	手順1	218,200	3.0	1.15	0.8

表中、Br-Ph-は4-ブロモフェニル基、Ph-はフェニル基、Et-はエチル基、
(Et)₂N-はジエチルアミノ基、MeO-Ph-は、4-メトキシフェニル基を示す。

【0145】

10

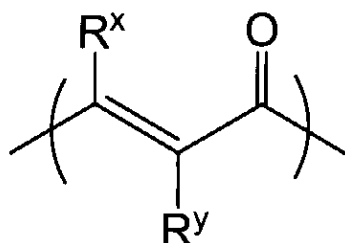
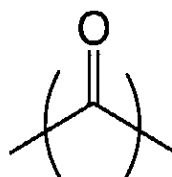
20

30

40

50

【化 18】

 α の構造 β の構造

10

【0146】

表 1 において、 α の構造とは、実施例については前記一般式 (I) で表される構造単位 (B) であり、比較例については、前記一般式 (I) で表される構造単位 (B) における R^x および R^y に該当しない R^x および R^y で構成された構造をいう。 β の構造は前記式 (II) で表される構造単位である。

なお、表 1 において、 α の構造 (mol%) は、重合体の構造単位全体を 100 mol% とした場合の前記一般式 (I) で表される構造単位 (B) 乃至 α の構造の含有割合を意味する。 β の構造 (mol%) は、重合体の構造単位全体を 100 mol% とした場合の前記式 (II) で表される構造単位の含有割合を意味する。

20

【0147】

実施例と比較例の比較から、 R^x および R^y の両方が芳香族基である場合、紫外線照射後に顕著な分子量低下、および分子量分布 M_w/M_n の拡大が示された。また紫外線照射後の極性基含有オレフィン共重合体 2 の NMR 分析 (図 8) から、エノン構造に由来するピークが減少していることが判明した。これらの結果から、不飽和結合の両端を芳香族基で置換されたエノン構造を含む極性オレフィン共重合体は易分解性に優れることが明らかである。

【産業上の利用可能性】

【0148】

本開示の極性基含有オレフィン共重合体は、主鎖に構造単位として導入された特定のエノン構造が、紫外線を含む光に応答して自ら切断されることから、人工的あるいは自然界の作用により容易に分解でき、分解性樹脂として利用することが可能である。

30

本開示の極性基含有オレフィン共重合体は、自らが、易分解用樹脂材料であり、光分解用樹脂材料である上、他の材料と混合した樹脂組成物に対して自らが分解して分解性を付与する、分解性付与剤、乃至、崩壊剤としても機能し得るものである。

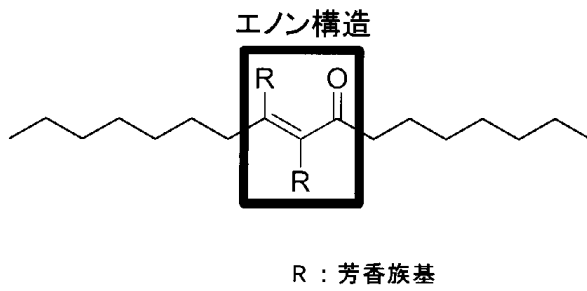
本開示の極性基含有オレフィン共重合体は、主としてリサイクル分野で有望な機能性素材になり得ることが期待できる。また、本開示の極性基含有オレフィン共重合体は、天然の太陽光中の紫外線でも分解し得ると期待されることがから、環境プラスチック問題、海洋プラスチック問題への対策のひとつになり得ることが期待できる。

40

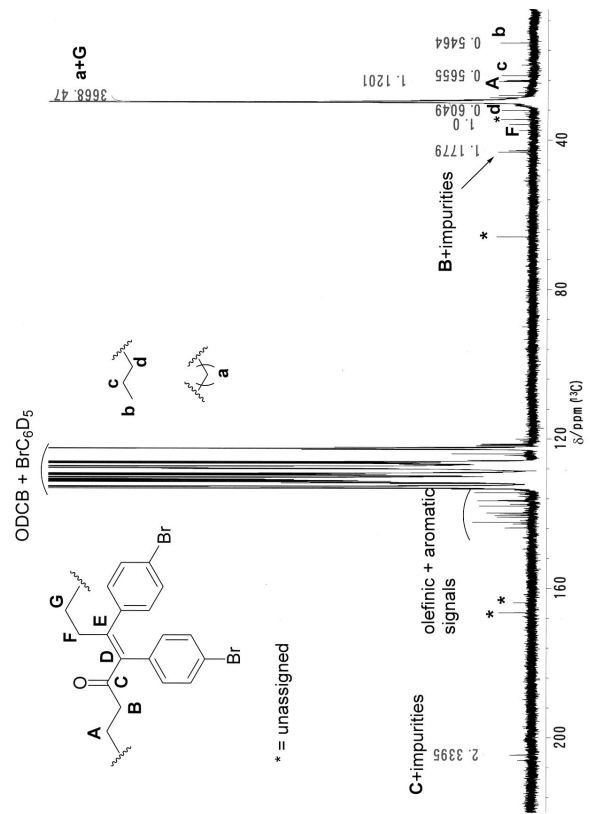
50

【図面】

【図 1】



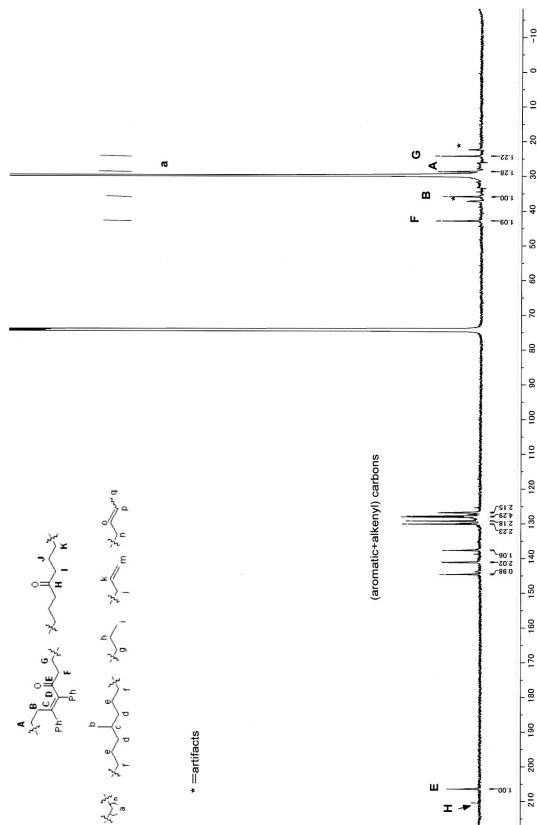
【図 2】



10

20

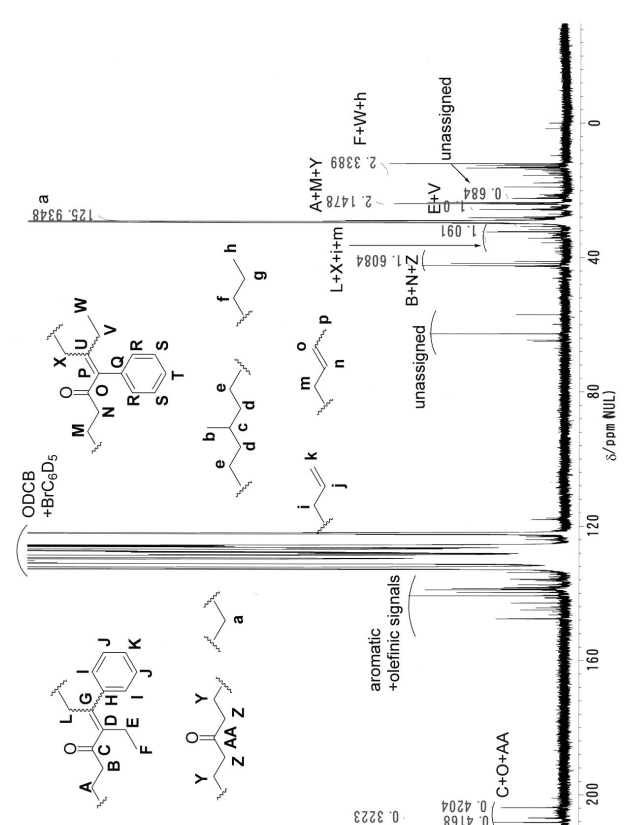
【図 3】



30

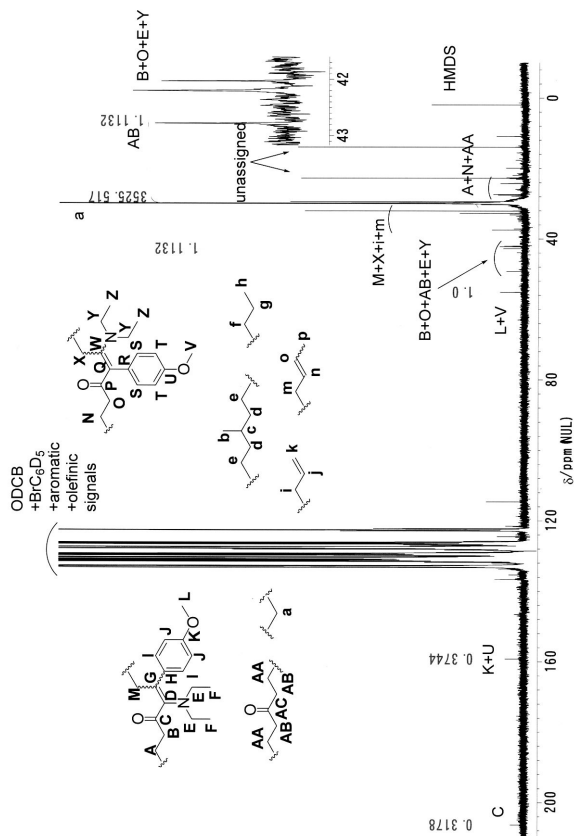
40

【図 4】

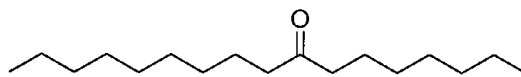


50

【図 5】



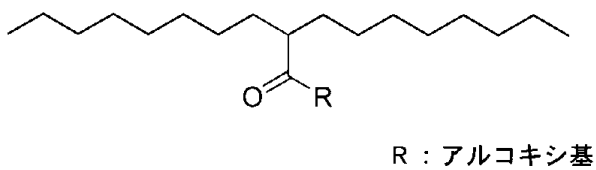
【図 6】



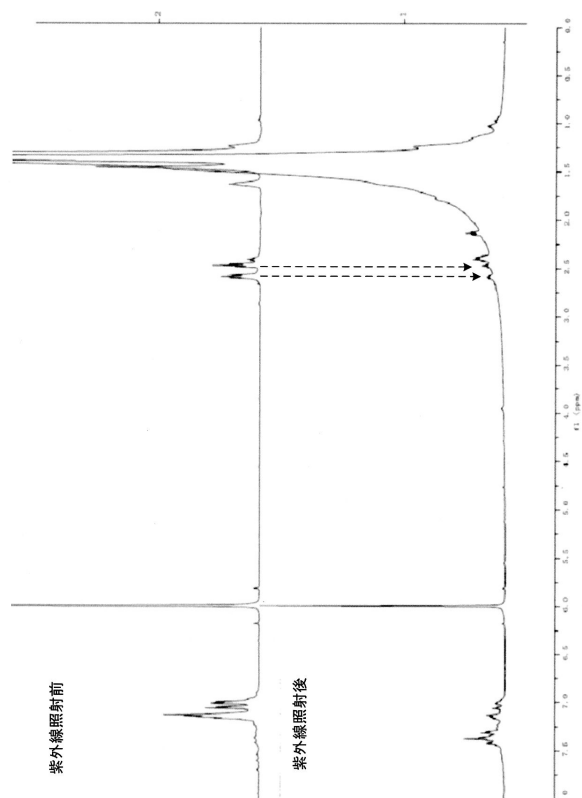
10

20

【図 7】



【図 8】



30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 ワン シャオミン
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
- (72)発明者 ザイデル ファルク ウィリアム
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
- (72)発明者 田谷野 孝夫
三重県四日市市東邦町 1 番地 日本ポリケム株式会社内
- (72)発明者 満重 佑輔
三重県四日市市東邦町 1 番地 日本ポリケム株式会社内
- F ターム (参考) 4J032 BC02 CA23 CA62 CB04 CD02 CG07