(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
2024年6月27日(27.06.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/135567 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 12/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/045084

(22) 国際出願日： 2023年12月15日(15.12.2023)

(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 2022-204233 2022年12月21日(21.12.2022) JP

(71) 出願人: 国立研究開発法人物質・材料研究機構 (**NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE**) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目２番地１ Ibaraki (JP).

(72) 発明者: 内藤 昌信 (**NAITO Masanobu**); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目２番地１ 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 中村 泰之 (**NAKAMURA Yasuyuki**); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目２番地１ 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 藤田 健弘 (**FUJITA Takehiro**); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目２番地１ 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 川井 森生 (**KAWAI Morio**); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目２番地１ 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP).

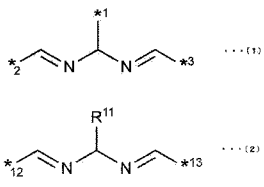
(74) 代理人: スプリング弁理士法人 (**SPRING IP**); 〒3001207 茨城県牛久市ひたち野東４丁目７－３ブリーズノース１０１ Ibaraki (JP).

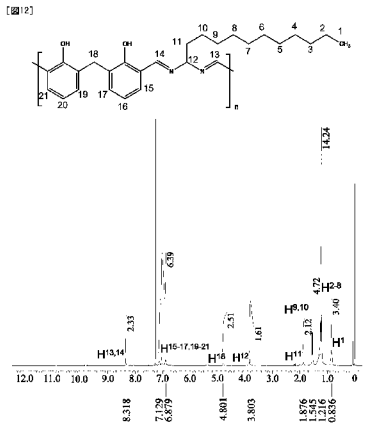
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,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

WO 2024/135567 A1

(54) **Title:** POLYMER AND METHOD FOR SYNTHESIS THEREOF

(54) 発明の名称： ポリマー及びその合成方法





(57) **Abstract:** A polymer having a structure that includes a repeating unit (I) which is an N,N'-methylene diimine derivative represented by formula (1) or formula (2) and a repeating unit (II) which is a substituted or unsubstituted divalent hydrocarbon group. Polymers in which *1 to *3, *12, and *13 in formulas (1) and (2) each represent bonding positions and R^{11} in formula (2) is a monovalent aliphatic hydrocarbon group can be produced at low cost and are degradable.

(57) 要約：ポリマーであって、下記式（１）又は式（２）で表される、Ｎ，Ｎ'－メチレンジイミン誘導体である繰り返し単位（Ｉ）と、置換又は無置換の２価の炭化水素基である繰り返し単位（ＩＩ）とを含む構造を有する。式（１）及び式（２）において、＊１～＊３、＊１２及び＊１３はそれぞれ結合位置を表し、式（２）において、Ｒ１１は１価の脂肪族炭化水素基であるポリマーは、低コストで製造でき、且つ分解性を有する。

［続葉有］

SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, 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, ME, 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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明　細　書

発明の名称 ： ポリマー及びその合成方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリマー及びその合成方法に関する。

背景技術

[0002] 環境問題への取り組みが至上命題となった現代において、アンモニアは脱炭素社会に向けた次世代の原料として再び注目を集めている。アンモニアは燃焼時に二酸化炭素を一切発生しない（$4NH_3+3O_2\rightarrow 2N_2+6H_2O$）。このため、化石燃料に代わる新たなエネルギー源として利用でき、燃料や発電、水素貯蔵などへの運用が期待されている。

[0003] また、アンモニアは、プラスチックを始めとするポリマーの材料として利用できる。プラスチック業界では脱炭素社会への取組みが大きな流れとなっており、アンモニアを材料としたプラスチックはこうした研究を大きく進展させる可能性がある。アンモニアを原料とする窒素含有のポリマーとしては、尿素樹脂、メラミン樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリアミド、ポリイミド等が知られている。その他、例えば、特許文献１には、芳香族ジアルデヒドとジアミンから合成される芳香族ポリイミンオリゴマー（Ａ）と、ケトン樹脂（Ｂ）、並びにアルコキシシラン（Ｃ）を溶剤に溶解させた組成物を、適当な基材にキャストして加熱して得られる芳香族ポリイミンが開示されている。また、特許文献２には、ゴム組成物の硬化剤として用いられるポリイミンが開示され、該ポリイミンにおいては、２個のイミン基の間に少なくとも２個の炭素原子を含む炭化水素基が存在する。

[0004] 全体的な傾向として、主鎖に窒素元素の入ったポリマーは、炭化水素から構成されるものに比べて総じて高い耐熱性を持つ。耐熱性を高める要因として二つ考えられ、一つはアミド結合やイミド結合など、剛直な構造を内包していることである。もう一つはアミンの反応性から架橋点を多く持つネットワークポリマーを形成することである。こうした強固な構造は機械的強度を

始めとする様々な機能性材料としての特性の要因ともなっている。

[0005] また、近年、環境への配慮から、ポリマーのリサイクルも注目されている。現在ポリマー材料のリサイクル方法は３つあり、１つは火力発電の燃料として用いるサーマルリサイクル、１つは粉やフレーク状まで物理的破砕により細かくして再成形して用いるマテリアルリサイクル、そして化学的反応により分解し、次の用途に用いるケミカルリサイクルである。ケミカルリサイクルは他の処理法に比べて二酸化炭素排出量が少ない、精製コストが低い、精製後の純度が高いといった利点があり、最も環境に良い処理法である。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平１１－２６９３８０号公報

特許文献2：特開２０１５－５２８８４５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 上述のように、従来の窒素含有ポリマーは高い耐熱性及び機械強度という利点を有するが、一方で、石油由来のプラスチックよりも割高な材料となる傾向にあった。この一因は、従来の窒素含有ポリマーがアンモニアから直接合成することができず、窒素含有モノマーを経由するためである。アンモニアは、まず、アミンを始めとする窒素含有モノマーに変換され、その後、モノマーを重合することで窒素含有ポリマーが得られる。このため、アンモニアから直接、１ステップで合成可能な窒素含有ポリマーが望まれていた。

[0008] また、上述のように、ケミカルリサイクルはポリマーリサイクル法として優れているが、分子設計からの研究が必要であり実用化は進んでおらず、日本国内での廃プラスチックに対するケミカルリサイクル率は２０２０年時点で４％に留まっている。このような状況下において、窒素含有ポリマーにおいても、ケミカルリサイクル可能な分解性を有するポリマーが望まれていた。

[0009] 本発明はこれらの課題を解決するものである。即ち、本発明は、低コストで製造でき、且つ分解性を有するポリマーを提供する。

課題を解決するための手段

[0010] 発明者らは、上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、以下の構成により上記課題を達成することができることを見出した。

[0011] ［１］ ポリマーであって、後述する式（１）、又は式（２）で表される、Ｎ，Ｎ’－メチレンジイミン誘導体である繰り返し単位（Ｉ）と、置換又は無置換の２価の炭化水素基である繰り返し単位（ＩＩ）と、を含む構造を有し、前記式（１）及び前記式（２）において、＊１～＊３、＊１２及び＊１３はそれぞれ結合位置を表し、式（２）において、R^{11}は１価の脂肪族炭化水素基である、ポリマー。

［２］ 前記繰り返し単位（Ｉ）が前記式（１）で表される３価の基である、［１］に記載のポリマー。

［３］ 前記繰り返し単位（ＩＩ）が、２価の脂肪族炭化水素基である、［２］に記載のポリマー。

［４］ 前記繰り返し単位（ＩＩ）が、炭素数４個以上の２価の直鎖アルキレン基である、［３］に記載のポリマー。

［５］ 前記繰り返し単位（Ｉ）及び前記繰り返し単位（ＩＩ）を含む前記構造が、後述する（３）で表される繰り返し単位により構成され、前記式（３）において、R^{1}が２価の脂肪族炭化水素基である、［２］～［４］のいずれかに記載のポリマー。

［６］ 前記繰り返し単位（Ｉ）が前記式（２）で表される２価の基であり、前記繰り返し単位（ＩＩ）が、芳香環を含む２価の基である、［１］に記載のポリマー。

［７］ 前記繰り返し単位（Ｉ）及び前記繰り返し単位（ＩＩ）を含む前記構造が、後述する式（４）で表される繰り返し単位（ＩＶ）により構成され、前記式（４）において、R^{11}が１価の脂肪族炭化水素基であり、R^{12}が、芳香環を含む２価の基である、［６］に記載のポリマー。

［８］　［１］～［７］のいずれかに記載のポリマーの合成方法であって、少なくとも1種のアルデヒドと、アンモニアとを反応させることを含む、ポリマーの合成方法。

［９］　前記ポリマーの前記繰り返し単位（Ｉ）が前記式（１）で表される３価の基であり、前記少なくとも１種のアルデヒドが、前記ポリマーの前記繰り返し単位（ＩＩ）である、置換又は無置換の２価の炭化水素基に２個のアルデヒド基が結合したジアルデヒドである、［８］に記載のポリマーの合成方法。

［１０］　前記ポリマーの前記繰り返し単位（Ｉ）が前記式（２）で表される２価の基であり、前記少なくとも１種のアルデヒドが、前記ポリマーの前記繰り返し単位（ＩＩ）である、置換又は無置換の２価の炭化水素基に２個のアルデヒド基が結合したジアルデヒド、及び、前記式（２）における、R^{11}である１価の脂肪族炭化水素基に１個のアルデヒド基が結合したモノアルデヒドを含む、［８］に記載のポリマーの合成方法。

発明の効果

[0012]　本発明は、低コストで製造でき、且つ分解性を有するポリマーを提供する。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]実験１で合成したネットワークポリイミンのＩＲスペクトルである。

[図2A]実験１で合成したネットワークポリイミンのＴＧ、ＤＴＧ測定結果を示す図である。

[図2B]実験１で合成したネットワークポリイミンのＤＳＣ測定結果を示す図である。

[図3]実験２で合成したリニアポリイミンの^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定結果を示す図である。

[図4]実験２で合成したリニアポリイミンのＩＲスペクトルである。

[図5A]実験２で合成したリニアポリイミンのＴＧ、ＤＴＧ測定結果を示す図である。

[図5B]実験２で合成したリニアポリイミンのＤＳＣ測定結果を示す図である。

[図6A]実験２で合成したリニアポリイミンの分解反応式を示す図である。

[図6B]実験２のリニアポリイミンの分解処理後の^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定結果を示す図である。

[図7]実験３で合成したネットワークポリイミンのＩＲスペクトルである。

[図8]実験３で合成したネットワークポリイミンの^{13}Ｃ固体ＮＭＲ測定結果を示す図である。

[図9A]実験３で合成したネットワークポリイミンのＴＧ、ＤＴＧ測定結果を示す図である。

[図9B]実験３で合成したネットワークポリイミンのＤＳＣ測定結果を示す図である。

[図10]実験３で合成したネットワークポリイミンの分解処理後の^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定結果を示す図である。

[図11]実験４で合成したリニアポリイミンの成形物と、その柔軟性を示す画像である。

[図12]実験４で合成したリニアポリイミンの^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定結果を示す図である。

[図13]実験４で合成したリニアポリイミンのＩＲスペクトルである。

[図14]実験４で合成したリニアポリイミンの応力ひずみ曲線である。

[図15]実験４のリニアポリイミンのフィルムを室温で０．１Ｍの塩酸に浸漬した状態を表す画像である。

[図16]実験４のリニアポリイミンの各溶媒の浸漬時と、４日間浸漬後の比較画像である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施形態に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施形態に制限されるものではない。尚、本明細書において、「～

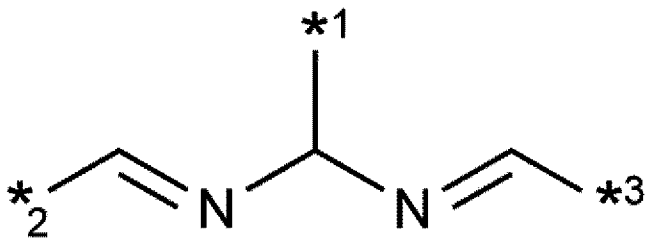
」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

[0015] 本明細書における基（原子群）の表記において、置換及び無置換を記していない表記は、本発明の効果を損ねない範囲で、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。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。このことは、各化合物についても同義である。

[0016] ［第１実施形態］

本実施形態のポリマーは、下記式（１）で表されるＮ，Ｎ’－メチレンジイミン誘導体である繰り返し単位（Ｉ）と、置換又は無置換の２価の炭化水素基である繰り返し単位（ＩＩ）とを含む構造を有する。式（１）において、＊１～＊３はそれぞれ結合位置を表す。

[化1]



・・・（1）

[0017] 式（１）で表される繰り返し単位（Ｉ）は３価の基である。したがって、繰り返し単位（Ｉ）と繰り返し単位（ＩＩ）を含む構造はネットワーク構造（三次元網目構造）であり、本実施形態のポリマーはネットワークポリマー（ネットワークポリイミン）である。ネットワークポリマーとは、高分子鎖がネットワーク構造（三次元網目構造）を取る高分子の総称である。

[0018] ３価の基である繰り返し単位（Ｉ）は、ネットワーク構造の架橋点である。本実施形態のネットワークポリマーは、繰り返し単位（Ｉ）が剛直な構造であるイミン結合を含むため、高い耐熱性、及び機械強度が得られる。また

、繰り返し単位（Ｉ）と繰り返し単位（ＩＩ）とは交互に結合することが好ましい。これにより、溶解性、プロセス性、耐熱性、及び機械強度のいずれも担保することができる。

[0019] ネットワーク構造において、繰り返し単位（Ｉ）と、繰り返し単位（ＩＩ）とが交互に結合する場合、繰り返し単位（Ｉ）の式（１）において、結合位置＊１～＊３には、それぞれ、繰り返し単位（ＩＩ）が結合している。

[0020] 繰り返し単位（ＩＩ）は、置換又は無置換の２価の炭化水素基であれば特に限定されない。炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であってもよいし、芳香族炭化水素基であってもよい。脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状、環状、またはこれらの組み合わせの２価の基であってよく、その炭素数は、例えば、１～１８個、又は３～８個であってよい。また、一形態として、１０～１６個であってもよい。

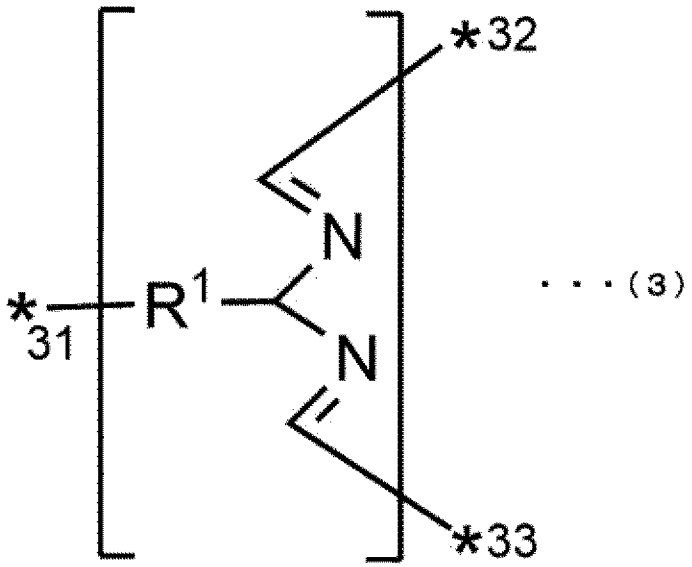
芳香族炭化水素基は、その炭素数が５～２４個、又は６～１２個であってよく、単環化合物由来の基であってもよく、縮合環化合物由来の基であってもよい。また、繰り返し単位（ＩＩ）は、脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基とから構成される２価の基であってもよい。また、置換基の例としては、ヒドロキシル基、アミノ基、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基等）、シアノ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、イオン性親水性基（カルボン酸塩、スルホン酸塩等）が挙げられる。

[0021] 繰り返し単位（ＩＩ）としては、２価の脂肪族炭化水素基が好ましい。本実施形態のポリマーは後述するように分解性を有するが、式（１）における２つの窒素に挟まれた中央炭素の酸性度が上がると、分子内環化が生じ、イミダゾリン環が形成される虞がある。分子内環化が生じない方が、ポリマーの分解性の点ではより有利である。式（１）における３つの結合位置のうち、少なくとも結合位置＊１に、電子供与性基である脂肪族炭化水素基が結合することで、中央炭素の酸性度が低下し、分子内環化がより抑制されるため、ポリマーの分解性はより向上する。更に、ポリマー合成促進の観点からは、２価の脂肪族炭化水素基は、炭素数４個以上、又は炭素数４～８個の直鎖

アルキレン基が好ましい。

[0022] 本実施形態のネットワーク構造は、繰り返し単位（ＩＩ）として、１種類の基のみを有してもよいし、複数種類の基を有してもよい。しかし、原料の種類を最小限として原料管理の手間を省く観点からは、ネットワーク構造を構成する繰り返し単位（ＩＩ）は、一種類であることが好ましい。この場合、繰り返し単位（Ｉ）の式（１）の結合位置＊１～＊３には、全て同じ種類の繰り返し単位（ＩＩ）が結合する。即ち、本実施形態のネットワークポリマーは、好ましくは、下記式（３）で表される繰り返し単位（ＩＩＩ）により構成されるネットワーク構造を有する。式（３）において、R^1は、２価の炭化水素基であり、＊３１～＊３３はそれぞれ結合位置を表す。２価の炭化水素基としては、繰り返し単位（ＩＩ）として説明した形態が挙げられ、好適態様も同様である。

[化2]

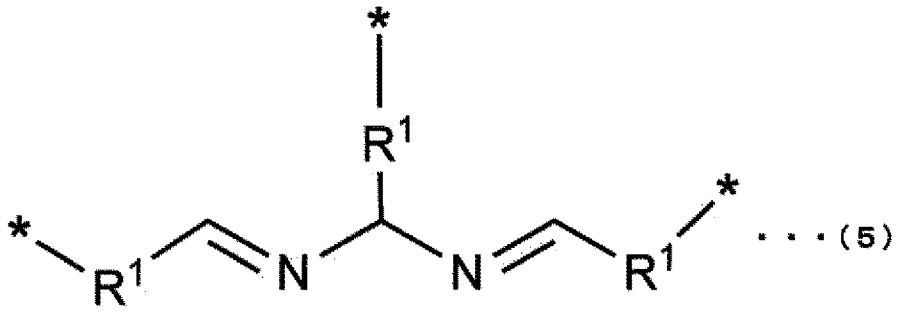


・・・（３）

[0023] 繰り返し単位（ＩＩＩ）により構成されるネットワーク構造では、１つの繰り返し単位（ＩＩＩ）の結合位置＊３２に、別の繰り返し単位（ＩＩＩ）の結合位置＊３１が結合する。また、１つの繰り返し単位（ＩＩＩ）の結合

位置＊３３に、更に別の繰り返し単位（ＩＩＩ）の結合位置＊３１が結合する。即ち、繰り返し単位（ＩＩＩ）により構成されるネットワーク構造は、下記式（５）で表される構造を有する。式（５）において、＊は結合位置を表し、Ｒ１は式（３）において説明したものと同様である。

[化3]



・・・（5）

[0024] 本実施形態のネットワーク構造は、繰り返し単位（Ｉ）及び（ＩＩ）のみから構成されてもよいし、本実施形態の効果を奏する範囲において、他の官能基を含有してもよい。但し、ネットワーク構造の主構成単位は繰り返し単位（Ｉ）及び（ＩＩ）であることが好ましい。

[0025] 本実施形態のネットワークポリマーの分子量は、特に限定されないが、例えば、重量平均分子量が、１，０００～１，０００，０００、又は、１０，０００～１００，０００であってよい。

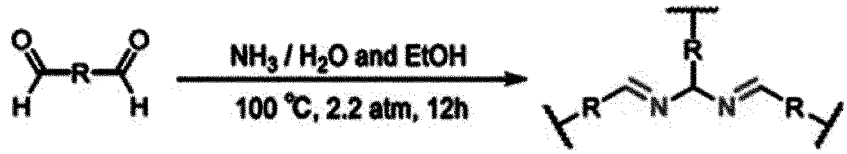
[0026] ＜ネットワークポリマーの製造方法＞

本実施形態のネットワークポリマーは、アルデヒドと、アンモニアとを反応させることで合成できる。このため、本実施形態のネットワークポリマーは、従来の窒素含有のポリマーとは異なり、窒素含有モノマーを経由する必要がないため、製造コスト及び製造時間を大幅に削減できる。本実施形態において、アルデヒドは、繰り返し単位（ＩＩ）である、置換又は無置換の２価の炭化水素基と２個のアルデヒド基とが結合したジアルデヒドである。

例えば、まず、ジアルデヒドを溶媒に溶解させ、そこに、溶媒に溶解させたアンモニアを加えて反応液を調製する。反応液を所定時間攪拌して反応させることで、生成物であるネットワークポリマーが得られる。ネットワーク

ポリマーの合成を説明する式（６）を以下に示す。式（６）において、Ｒは繰り返し単位（ＩＩ）を示す。このように、ネットワークポリマーはアンモニアを用いて、１バッチの非常にシンプルな工程で合成できる。尚、原料のアンモニアは、気体状態でもよいし、反応液（溶媒）に溶解した状態でもよいし、また、アンモニウムイオン、及びアンモニウム塩等をアンモニア供給源として用いてもよい。

[化4]



・・・（６）

[0027] 反応条件（合成条件）等は、特に限定されず、適宜調整可能であるが、反応を促進する観点から以下の範囲に調整してもよい。反応液の溶媒としては、水、メタノール、エタノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、２－イソプロパノール等のプロトン性溶媒が挙げられる。反応液中のジアルデヒドの濃度は、１０ｍＭ～１Ｍ（Ｍ＝ｍｏｌ／Ｌ）、又は５０ｍＭ～０．５Ｍとしてよく、アンモニア濃度は、２０ｍＭ～２Ｍ、又は１００ｍＭ～１Ｍとしてよい。反応温度は、２５℃～１００℃としてよく、反応時間は、１時間～１２時間としてよい。

[0028] 合成したネットワークポリマーに対しては、合成反応後、必要に応じて汎用の方法により、再沈殿、濾過、洗浄、乾燥等を行ってよい。

[0029] ＜ネットワークポリマーの分解性＞

本実施形態のネットワークポリマーは、分解性を有する。本明細書において、分解性とは、化学的反応により、モノマー、又はオリゴマーに分解可能な性質を意味する。分解性を有する本実施形態のネットワークポリマーは、ケミカルリサイクルが期待できる。本実施形態のネットワークポリマーは、例えば、酸性の分解液により分解する。本実施形態のネットワークポリマーは、酸性下におくことで、上述した式（６）の逆反応が生じ、原料のアルデ

ヒド（モノマー）又はそのオリゴマーと、アンモニア（酸性液中のアンモニウムイオン）とに分解できる。また、本実施形態のネットワークポリマーは、強酸条件下（例えば、ｐＨ１以下）で分解性を示すことが好ましい。これにより、一般的な用途では使用中に分解せず、安定に存在することができる。

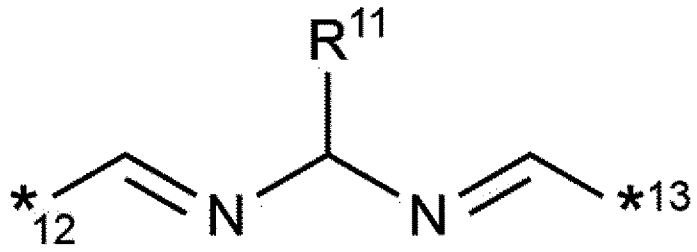
[0030] ネットワークポリマーの分解処理の条件等は、特に限定されず、適宜調整可能であるが、分解反応を促進する観点から以下の範囲に調整してもよい。分解液は、無機酸（無機酸の水溶液）を含むことが好ましく、無機酸としては、塩酸、硫酸、等が挙げられる。これらの無機酸は１種類のみを単独で用いてもよいし、複数種類を混合して用いてもよい。無機酸の濃度は、０．１Ｎ～１Ｎ、又は、０．１Ｎ～０．３Ｎとしてよい。分解液は更に、メタノール、エタノール、アセトン、アセトニトリル、ジオキサン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）等の有機溶媒を含有してよく、分解反応促進の観点から、アセトニトリルを含むことが好ましい。これらの有機溶媒は１種類のみを単独で用いてもよいし、複数種類を混合して用いてもよい。

[0031] 以上説明した本実施形態のネットワークポリマー（ポリイミン）は、製造コスト及び製造時間を削減できると共に、高い耐熱性、及び機械強度を有し、更に分解性も有する。これにより、例えば、接着剤、ゴミ袋、塗料、建材、医療機器、固体燃料等、様々な用途への応用が期待できる。

[0032] ［第２実施形態］

上述の第１実施形態では、繰り返し単位（Ｉ）として、式（１）で表されるＮ，Ｎ’－メチレンジイミン誘導体を用いた。これに対して、本実施形態（第２実施形態）では、繰り返し単位（Ｉ）として、下記式（２）で表される、Ｎ，Ｎ’－メチレンジイミン誘導体を用いる。即ち、本実施形態のポリマーは、式（２）で表されるＮ，Ｎ’－メチレンジイミン誘導体である繰り返し単位（Ｉ）と、置換又は無置換の２価の炭化水素基である繰り返し単位（ＩＩ）とを含む構造を有する。式（２）において、＊１２及び＊１３はそれぞれ結合位置を表し、R^{11}は１価の脂肪族炭化水素基を表す。

[化5]



・・・（２）

[0033] 式（２）で表される繰り返し単位（Ｉ）は２価の基であるので、繰り返し単位（Ｉ）と繰り返し単位（ＩＩ）とを含む構造は線状であり、本実施形態のポリマーはリニアポリマー（リニアポリイミン）である。本実施形態のポリマーは、剛直な構造であるイミン結合を多く含むポリイミンであるため、リニアポリマーとしては、十分に高い耐熱性、機械強度を有する。また、本実施形態のポリマーは、リニアポリマーであるため、有機溶媒に可溶であり、成形性が高く、例えば、フィルム状に成形可能である。耐熱性及び機械強度をより高める観点から、線状構造において、繰り返し単位（Ｉ）と繰り返し単位（ＩＩ）とは、交互に結合していることが好ましい。

[0034] 式（２）において、Ｒ^{11}は１価の脂肪族炭化水素基であれば特に限定されず、直鎖状、分岐鎖状、環状、またはこれらの組み合わせの１価の基であってよく、その炭素数は、例えば、１～１８個、又は３～８個であってよい。

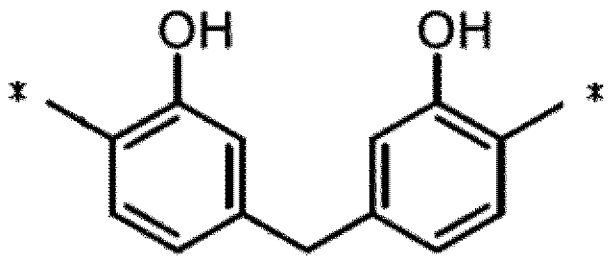
一方で、炭素数が１０～１６個である場合、プレス成形等の熱成形がより容易となりやすく、かつ、優れた分解性も両立される。

ポリマー合成促進の観点から、Ｒ^{11}（１価の脂肪族炭化水素基）は、直鎖アルキル基が好ましい。本実施形態のポリマーは、式（２）におけるＲ^{11}が電子供与性基である脂肪族炭化水素基であることで、分子内環化が抑制され、より優れた分解性を有する。

[0035] 繰り返し単位（ＩＩ）の置換又は無置換の２価の炭化水素基としては、第１実施形態で挙げた形態を用いることができる。また、本実施形態において、繰り返し単位（ＩＩ）としては、芳香環を含む２価の基が好ましい。剛直な構造である芳香環を含むことで、ポリマーの耐熱性及び機械強度が更に高

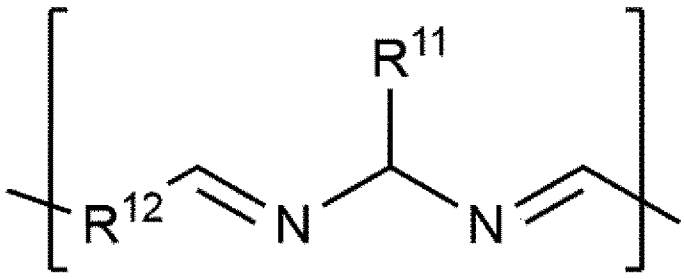
まる。芳香環を含む２価の基としては、例えば、以下に示す基が挙げられる。以下に示す基において、＊は結合位置を示す。

[化6]



[0036] 本実施形態のポリマーは、繰り返し単位（ＩＩ）として、１種類の基のみを有してもよいし、複数種類の基を有してもよい。しかし、原料の種類を最小限として原料管理の手間を省く観点からは、リニア構造を構成する繰り返し単位（ＩＩ）は、一種類であることが好ましい。この場合、繰り返し単位（Ｉ）の式（２）の結合位置＊１２及び＊１３には、同じ種類の繰り返し単位（ＩＩ）が結合する。即ち、本実施形態のポリマーは、好ましくは、下記式（４）で表される繰り返し単位（ＩＶ）により構成されるリニア構造を有する。式（４）において、R^{11}は１価の脂肪族炭化水素基であり、R^{12}は、芳香環を含む２価の基である。R^{11}（１価の脂肪族炭化水素基）としては、上述した形態が挙げられ、好適態様も同様である。R^{12}の芳香環を含む２価の基としては、繰り返し単位（ＩＩ）として説明した形態が挙げられ、好適態様も同様である。

[化7]



・・・（４）

[0037] 本実施形態のポリマーの有するリニア構造は、繰り返し単位（Ｉ）及び（

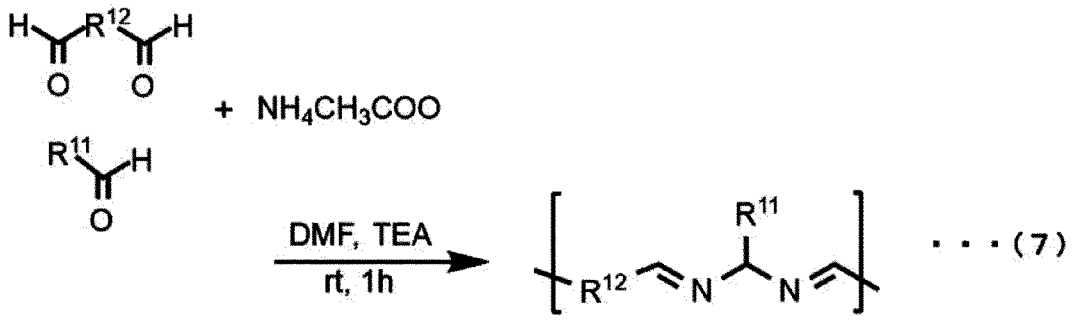
ＩＩ）のみから構成されてもよいし、本実施形態の効果を奏する範囲において、他の官能基を含有してもよい。但し、リニア構造の主構成単位は繰り返し単位（Ｉ）及び（ＩＩ）であることが好ましい。

[0038] 本実施形態のポリマーの分子量は、特に限定されないが、例えば、重量平均分子量が、１，０００～１０，０００，０００、１，０００～１，０００，０００、又は、１０，０００～１００，０００であってよい。

[0039] ＜ポリマーの製造方法＞

本実施形態のポリマーは、アルデヒドと、アンモニア（又はその塩）とを反応させることで合成できる。より詳細には、本実施形態のポリマーは、ポリマーを構成する繰り返し単位（ＩＩ）である、置換又は無置換の２価の炭化水素基に２個のアルデヒド基が結合したジアルデヒド、及び式（２）における、R^{11}である１価の脂肪族炭化水素基に１個のアルデヒド基が結合したモノアルデヒドと、アンモニア（又はその塩）とを反応させることで合成できる。例えば、まず、ジアルデヒド及びモノアルデヒドを溶媒に溶解させ、そこに、溶媒に溶解させたアンモニア（又はその塩）を加えて反応液を調製する。反応液を所定時間攪拌して反応させると、生成物であるポリマーが得られる。ポリマーの合成を説明する式（７）を以下に示す。式（７）において、R^{11}は１価の脂肪族炭化水素基であり、R^{12}は芳香環を含む２価の基である。このように、本実施形態のポリマーは、第１実施形態のポリマーと同様に、アンモニア（又はその塩）を用いて、１バッチの非常にシンプルな工程で合成できる。なお、下記式における、ＴＥＡは、Ｔｒｉｅｔｈｙｌａｍｉｎｅの略である。

[化8]



・・・(7)

[0040] 反応条件（合成条件）等は、特に限定されず、適宜調整可能であるが、反応を促進する観点から以下の範囲に調整してもよい。反応液の溶媒としては、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、ジメチルスルホキシド、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン等が挙げられる。反応液中のジアルデヒドの濃度は、１０ｍＭ～１Ｍ（Ｍ＝ｍｏｌ／Ｌ）、又は５０ｍＭ～０．５Ｍとしてよく、モノアルデヒドの濃度は、１０ｍＭ～１Ｍ（Ｍ＝ｍｏｌ／Ｌ）、又は５０ｍＭ～０．５Ｍとしてよく、アンモニア濃度（例えば、アンモニア供給源としての酢酸アンモニウムの濃度）は、１０ｍＭ～２０Ｍ、又は２００ｍＭ～１Ｍとしてよい。反応温度は、２５℃～１００℃としてよく、反応時間は、１時間～１２時間としてよい。

[0041] 合成したポリマーに対しては、合成反応後、必要に応じて汎用の方法により、再沈殿、濾過、洗浄、乾燥等を行ってよい。

[0042] ＜ポリマーの分解性＞

本実施形態のポリマーは、第１実施形態のポリマー同様、分解性を有し、ケミカルリサイクルが期待できる。ポリマーの分解処理の条件等は、特に限定されず、適宜調整可能であるが、分解反応を促進する観点から、第１実施形態と同様の範囲に調整してもよい。

[0043] 以上説明した本実施形態のポリマー（リニアポリイミン）は、製造コスト及び製造時間を削減できると共に、高い耐熱性、及び機械強度を有し、更に分解性も有する。また、本実施形態のポリマーは、リニアポリマーであるため、成形性が高く、例えば、フィルム状に成形可能である。これにより、例

えば、接着剤、ゴミ袋、塗料、建材、医療機器、固体燃料等、様々な用途への応用が期待できる。

実施例

[0044] 以下に実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明する。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。したがって、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきものではない。

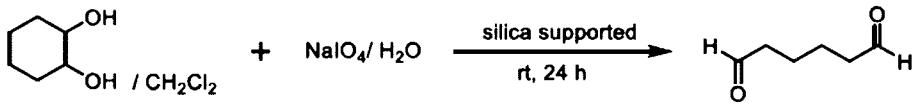
[0045] ［実験１］

以下に説明する方法により、ネットワークポリマー（ネットワークポリイミン）を合成した。本実験のポリマーは、繰り返し単位（ＩＩ）が、２価の脂肪族炭化水素基である。

[0046] （１）ジアルデヒドの合成

ネットワークポリマーの合成に先立ち、モノマーのアジポアルデヒドを合成した。反応式と合成方法を以下に示す。

[化9]

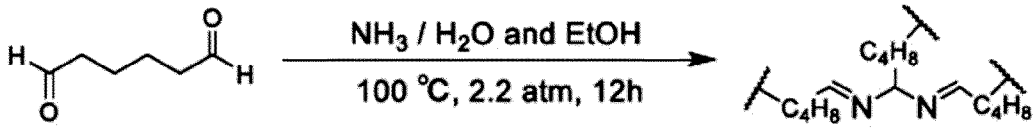


[0047] シリカゲル（１０５ｇ、１．７５ｍｏｌ）を塩化メチレン（５００ｍＬ）に拡散させ、飽和過ヨウ素酸ナトリウム水溶液（０．６５Ｍ、１０５ｍＬ、６８．２ｍｍｏｌ）を滴下したところ、フレーク状の懸濁液が得られた。ここに、シクロヘキサン－１．２－ジオール（６．０８ｇ，５２．３ｍｍｏｌ）の塩化メチレン（２００ｍＬ）溶液を加え、室温で２４時間撹拌した。反応物をガラスフィルターで濾過し、塩化メチレンでよく洗浄した。ロータリーエバポレーターで乾燥すると生成物が得られた（無色液体、収率：８６％）。生成物の同定を重クロロホルム中での^{1}Ｈ－ＮＭＲにより行い、アジポアルデヒドが生成されたことを確認した。

[0048] （２）ネットワークポリイミンの合成

合成したアジポアルデヒド（２．２８ｇ、２０ｍｍｏｌ）をエタノール（１０ｍＬ）に溶解させ、濃アンモニア水（２ｍＬ）を加え、圧力容器中（２．２ａｔｍ）で、１００℃で１２時間加熱撹拌した。反応物を濾過、エタノールで洗浄した後、１００℃で一晩乾燥させたところ、茶色固体の生成物が得られた（収率：５８％）。ネットワークポリイミンの合成反応式を以下に示す。

[化10]



[0049] ＜ネットワークポリマーの構造解析＞

以下の構造解析結果から、実験１では、上記式で説明される反応が生じ、ネットワークポリイミンが合成されたことが確認できた。尚、実験１で合成したネットワークポリマーは有機溶媒への溶解性が低かったため、固体分析による構造の同定を試みた。

[0050] フーリエ変換赤外分光光度計（日本分光株式会社（ＪＡＳＣＯ）製、ＦＴ／ＩＲ６１００）を用いて、ネットワークポリマーの赤外分光分析（ＩＲ）スペクトルを測定した。測定は、ＡＴＲ法を用いた。ＭＣＴ検出器を用い、液体窒素で冷却しながら、６００～４０００ｃｍ$^{-1}$の測定範囲で分析を行った。結果を図１に示す。図１における縦軸は吸光度を表し、横軸は波数（単位：ｃｍ$^{-1}$）を表す。

[0051] 図１に示すように、１６４２ｃｍ$^{-1}$にイミンピーク（Ｃ＝Ｎ伸縮振動）が見られており、これは低分子化合物の先行研究（１６３０ｃｍ$^{-1}$）と概ね一致するため、ポリイミンが生成した証拠となる。末端としては、一級アミンやアルデヒドのピークが見られないため、イミンとして存在すると考えられる。

[0052] ＜ネットワークポリマーの分解性評価＞

実験１のネットワークポリマー（１０ｍｇ）に、塩酸とアセトニトリル（

体積比、ＨＣｌ：CH_3CN＝１：５）の混合溶媒（分解液：１．２ｍＬ）を加え、７０℃で1時間撹拌した。この結果、ポリマーは溶解し、褐色の溶液が得られた。この溶液を^{1}Ｈ－ＮＭＲにより解析したところ、ネットワークポリマーは、オリゴマーまで分解されていることが確認できた。

[0053] ＜ネットワークポリマーの熱物性評価＞

まず、示差熱熱重量同時測定装置（株式会社日立ハイテクサイエンス製、ＴＧ／ＤＴＡ７３００）を用いて、ＴＧ－ＤＴＡ測定により、５％重量減少温度$T_{5\%}$を求めた。大気下条件（N_2：O_2＝４：１）で、Ｐｔパンを用い、２０～１０００℃まで測定した。測定結果（Ｔｇ及びＤＴＧ）を図２Ａに示す。

図２Ａにおける第１縦軸（左側）は熱重量Ｔｇ（単位：％）を表し、第２縦軸（右側）は、熱重量微分（Ｄｅｒｉｖａｔｉｖｅ　Ｔｈｅｒｍｏ－Ｇｒａｖｉｍｅｔｒｙ：ＤＴＧ、単位：μｇ／ｓｅｃ）を表し、横軸は温度（単位：℃）を表す。

５％重量減少温度$T_{5\%}$は、熱重量測定において、熱重量測定前の試料の重量に対して、５％の重量が分解した温度と定義して求めた。５％重量減少温度$T_{5\%}$は、３００℃であった。

[0054] 次に、示差走査熱量計（株式会社島津製作所製、ＤＳＣ　６０　Ｐｌｕｓ）を用いて、示差熱分析（ＤＳＣ）によってガラス転移温度を測定した。測定範囲は－５０℃～２５０℃、昇温速度は２０℃／ｍｉｎとし、窒素雰囲気下で２サイクルの温度プログラムを実施し、２サイクル目の昇温過程について、熱量を測定した。結果を図２Ｂに示す。図２Ｂにおける縦軸は、ヒートフロー（単位：ｍW、図中ではＤＳＣと表記）を表し、横軸は、温度（単位：℃）を表す。

図２Ｂに示すように、ＤＳＣ測定ではガラス転移温度が観測されなかった。ネットワークポリマーではガラス転移温度が見られない（ガラス転移温度が熱分解温度より高い）ことがよくあり、この系に関しても同様だと考えられる。

以上の結果から、実験１のネットワークポリマーが高い耐熱性を有することが確認できた。

[0055] 次に、このＤＳＣ測定を行ったサンプルについて、分解性評価を行った。評価方法は、上述の＜ネットワークポリマーの分解性評価＞と同様である。ＤＳＣ測定後サンプル（即ち、加熱後ポリマー）を分解液中で処理したところ、ＤＳＣ測定前サンプル（即ち、加熱前ポリマー）と同様の分解性を示した。この結果から、実験１のネットワークポリマーは加熱処理によっても分子内環化等の変化が生じにくく、ポリマーは優れた分解性を有することが確認できた。

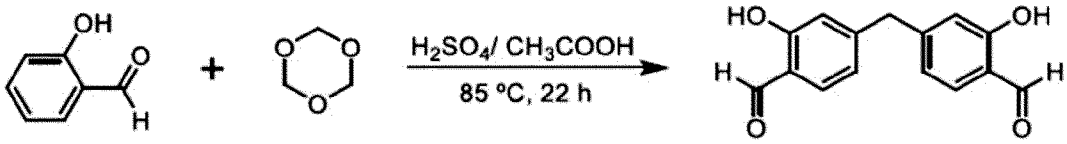
[0056] ［実験２］

以下に説明する方法により、リニアポリマーを合成した。

[0057] （１） ジアルデヒドの合成

リニアポリマーの合成に先立ち、モノマーの４－メチレンビス（４，４’－サリチルアルデヒド）を合成した。反応式と合成方法を以下に示す。

[化11]



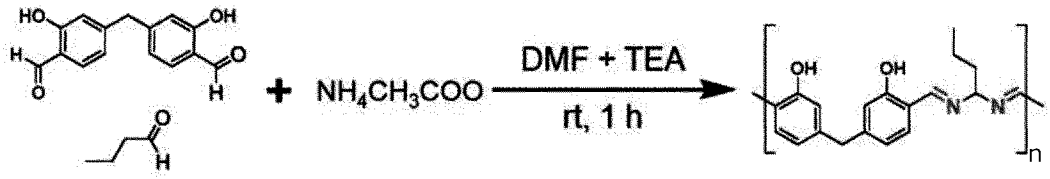
[0058] ５０ｍＬ二口フラスコにｓ－トリオキサン（１．００ｇ、１１ｍｍｏｌ）を加え、窒素置換した。サリチルアルデヒド（８．９５ｇ、７３ｍｍｏｌ）、酢酸（１０ｇ）、及び硫酸（０．３０９ｇ）を加え、８５℃で２２時間加熱撹拌した。反応容器を放冷すると白色固体が析出し、これを濾過したのちメタノールに溶かした。水との再沈殿を行い、１０５℃で一晩乾燥した（乳白色個体、収率：３１％）。生成物の同定を重クロロホルム中での^{1}Ｈ－ＮＭＲにより行い、所望のモノマーが生成されたことを確認した。

[0059] （２）リニアポリイミンの合成

合成したメチレンビス（４，４’－サリチルアルデヒド）（１２．８ｇ、

５０ｍｍｏｌ）とブチルアルデヒド（３．６ｇ、５０ｍｍｏｌ）とＤＭＦ（１００ｍｌ）を混ぜ、溶解させた。酢酸アンモニウム（７７ｇ、１ｍｏｌ）とトリエチルアミン（８０ｍｌ）を同時に加え、１時間撹拌したところ、黄色溶液が得られた。ＤＭＦ（２００ｍＬ）を加えて希釈し、メタノールを用いて再沈殿を行った。濾過した固体を１００℃で一晩乾燥し、生成物を得た（黄色粉末、収率：７５％）。リニアポリマーの合成反応式を以下に示す。なお、リニアポリマーの収率は７５％であった。

[化12]



[0060] ＜リニアポリマーの構造解析等＞

以下の構造解析結果から、実験２では、上記式で説明される反応が生じリニアポリイミンが合成されたことが確認できた。

[0061] （１）^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定

実験２で合成したリニアポリマーは有機溶媒への溶解性を示したため、フーリエ変換核磁気共鳴装置（日本電子株式会社（ＪＥＯＬ）製、ＪＮＭ－ＡＬ４００Ｓ）用い、^{1}Ｈ－ＮＭＲによって構造を同定した。周波数は４００ＭＨｚとし、溶媒として重ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）を用い、室温で測定した。化学シフトはテトラメチルシラン（０ｐｐｍ）を基準とした。結果を図３に示す。図中、縦軸はシグナル強度を表し、横軸は化学シフト値（単位：ｐｐｍ）を表す。

図３に示すように、ＮＭＲスペクトルは概ね正しい積分値を示しており、リニアポリイミンの選択的な合成を確認できた。

[0062] （２）赤外分光分析

上述の実験１のポリマー（ネットワークポリイミン）と同様の方法により、実験２のポリマー（リニアポリイミン）の赤外分光分析を行った。結果を

図４に示す。図４における縦軸は吸光度、横軸は波数（ｃｍ$^{-1}$）を表す。ＩＲスペクトルからは、メタンジアミン由来のＣ＝Ｎ伸縮振動が確認された。

[0063] （３）分子量測定

液体クロマトグラフ（ＬＣ）システム（日本分光株式会社（ＪＡＳＣＯ）製）を用い、浸透カラムクロマトグラフィー分析（ＧＰＣ）により、実験２のポリマーの分子量を測定した。サンプルをテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）に溶解して１０ｍｇ／ｍＬの濃度に調製した。分子量の計算はポリスチレン（ＰＳ）を基準に行った。測定の結果、数平均分子量Ｍｎ：３９００、重量平均分子量Ｍｗ：１６０００、多分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）４．１であった。

[0064] ＜リニアポリマーの熱物性評価＞

上述の実験１のポリマー（ネットワークポリイミン）と同様の方法により、実験２のポリマー（リニアポリマー）の熱物性評価を行った。

ＴＧ－ＤＴＡ測定はＡｌパンを用いて２０～５００℃まで行った。測定結果（Ｔｇ及びＤＴＧ）を図５Ａに示す。縦軸及び横軸の定義は、図２Ａと同様である。５％重量減少温度$T_{5\%}$は、２１３℃であった。

ＤＳＣ測定は、－５０℃～１５０℃にかけて昇温速度２０℃／ｍｉｎで行った。結果を図５Ｂに示す。縦軸及び横軸の定義は図２Ｂと同様である。図５Ｂから、ガラス転移温度は確認されなかった。

以上の結果から、実験２のポリマーがリニアポリマーとして高い耐熱性を有することが確認できた。

[0065] ＜成形性＞

実験２のポリマーをクロロホルムに溶解し、シリコンモールド上にキャスティングすることでポリマーのシートを作製できることを確認した。尚、作製したシートは次に述べる分解性を有していることも確認した。

[0066] ＜リニアポリマーの分解性評価＞

（１）分解反応の定量評価

図６Ａは、実験２で合成したリニアポリイミンの分解反応式を示す図である。

実験２のポリマーを塩酸溶液に浸すことにより、図６Ａに示す、原料の二種のアルデヒドへ分解することを確認した。この反応の定量性を確かめるため、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定により反応追跡を行い、反応前後でのポリマーのイミンピークとモノマーのアルデヒドピークを比較した。

[0067] まず、実験２で得られたポリマーに（１０ｍｇ）に対して重塩酸（０．２ｍＬ）重ＤＭＳＯ（１ｍＬ）を加え、１２時間室温で撹拌した。１２時間の反応前後（分解前後）の試料について、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定を行った。内部標準として炭酸エチレンを用いた。結果を図６Ｂに示す。図６Ｂにおいて、縦軸はシグナル強度、横軸は化学シフト値（単位：ｐｐｍ）を表す。また、図中「ｍ」とあるのは、ｍｕｌｔｉｐｌｅｔ（多重線）を意味する。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定の結果、実験２のポリマーが、メチレンビス（４，４’－サリチルアルデヒド）（転化率：９５％）とブチルアルデヒド（転化率：９３％）に分解されたことが確認できた。尚、ポリマーの分解により、アンモニウムイオン（塩化アンモニウム）も生成した。

[0068] （２）分解液組成の影響

上述した＜成形性＞評価で作製したポリマーシートを試料とし、種々の組成の分解液に試料を浸漬して室温で放置し、試料の分解の有無を評価した。

[0069] ６種類の有機溶媒（メタノール、エタノール、アセトン、アセトニトリル、ジオキサン、ＤＭＦ）をそれぞれを含む分解液を用いて実験を行った。この溶媒の中で、実験２のポリマーが溶解するのはＤＭＦのみであり、モノマーが溶解するのはアセトン、ジオキサン、ＤＭＦである。濃塩酸と各種有機溶媒を混合し、ＨＣｌ濃度を１．２Ｍ、０．１２Ｍ、及び０．０１２Ｍに３種類に調整した。調整した分解液は、溶媒が６種類に対して、塩酸濃度が３種類の合計１８種類である。各溶液５ｍＬにポリマーシート（１８ｍｇ）を沈めて室温で静置し、経過を観察した。

[0070] ０．０１２Ｍ系では、ポリマーが溶けるＤＭＦを除き、３日後もシートの形状を部分的に残しており、反応は進まなかった。１．２Ｍ系では、６時間でポリマーシートは完全に溶解し、完全、又は部分的な分解を確認できた。

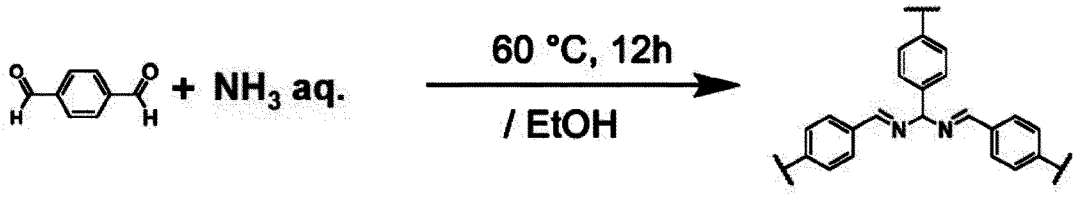
しかし、多くの溶媒において更に時間をかけると赤色が濃くなり、副反応が生じた。以上から、１．２Ｍ系では分解及び副反応が早く進むので、処理には注意が必要であることがわかった。０．１２Ｍ系では、ゆっくりと分解が進み、赤色が濃くなる反応も殆ど見られなかった。結論としては、ポリマーシートは有機溶媒を用いた場合でも、強酸条件下（例えば、ｐＨ１以下）において分解した。したがって、一般的な用途では使用中に分解せず、安定に存在できる。また、副反応を抑制する観点からは、塩酸濃度０．１２Ｍが有効であった。

[0071] ［実験３］

以下に説明する方法により、ネットワークポリマー（ネットワークポリイミン）を合成した。本実験のポリマーは、繰り返し単位（ＩＩ）が、芳香環を含む２価の基である。

[0072] ヤング管に、テレフタルアルデヒド（６ｍｍｏｌ)を入れ、窒素置換した。エタノール（５ｍＬ）を加えて溶解させたあと、２ｍＭアンモニアエタノール溶液（１０ｍＬ）を加えて、６０℃、１２時間撹拌したところ、生成物の粉末が得られた。これを濾過し、エタノールで洗浄して１００℃で一晩乾燥させた。収率は、９８％であった。ネットワークポリイミンの合成反応式を以下に示す。

[化13]



[0073] ＜ネットワークポリマーの構造解析＞

以下の構造解析結果から、実験３では、上記式で説明される反応が生じネットワークポリイミンが合成されたことが確認できた。

[0074] （１）赤外分光分析

上述の実験１のポリマーと同様の方法により、実験３のポリマーの赤外分

光分析を行った。結果を図７に示す。図７において、縦軸は吸光度、横軸は波数（単位：ｃｍ$^{-1}$）を表す。図７に示すように、合成したポリマーにおいては、１６３０ｃｍ$^{-1}$付近に特徴的なメタンジアミンのＣ＝Ｎ伸縮振動のピークが見られ、ポリイミンの生成が示唆された。

[0075] （２）^{13}Ｃ固体ＮＭＲ測定

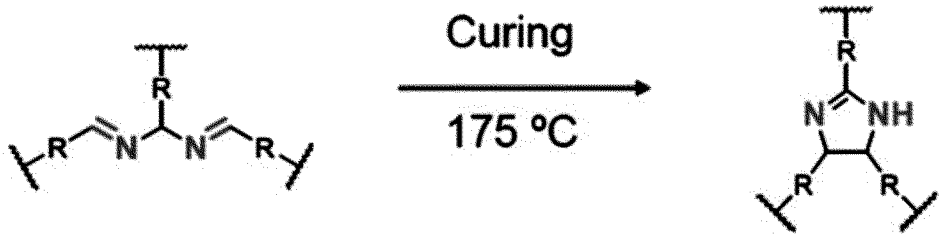
核磁気共鳴装置（日本電子株式会社（ＪＥＯＬ）製、ＪＮＭ　ＥＣＡ　５００）を用いて、実験３で合成したポリマーの^{13}Ｃ固体ＮＭＲ測定を行った。測定条件を、周波数５００ＭＨｚ、ＭＡＳ（Ｍａｇｉｃ　Ａｎｇｌｅ　Ｓｐｉｎｎｉｎｇ）の回転数１５ｋＨｚ、コンタクトタイム２ｍｓｅｃとし、ＣＰ－ＭＡＳ（Ｃｒｏｓｓ　Ｐｏｌａｒｉｚａｔｉｏｎ　Ｍａｇｉｃ　Ａｎｇｌｅ　Ｓｐｉｎｎｉｎｇ）法、及びＤＤ－ＭＡＳ（Ｄｉｐｏｌａｒ　Ｄｅｃｏｕｐｌｉｎｇ　Ｍａｇｉｃ　Ａｎｇｌｅ　Ｓｐｉｎｎｉｎｇ）法による測定を行った。サンプルの形状は粉末で、全て室温で測定した。結果を図８に示す。図８において、縦軸はシグナル強度、横軸は化学シフト値（単位：ｐｐｍ）を表す。

[0076] ＮＭＲスペクトルからは、１２０～１４０ｐｐｍに見られる芳香族ピークと、１６０～１７０ｐｐｍに見られるイミンのピークが確認された。７６ｐｐｍに見られるピークはメタンジアミンの中央炭素ピークと思われる。このピークの化学シフトは直接結合する芳香族上の置換基によって大きく依存し、電子求引性のイミンがパラ位に結合することで高磁場側にシフトしたものと考えられる。

[0077] ＜ネットワークポリマーの熱物性評価＞

上述の実験１のポリマーと同様の方法により、実験３のポリマーの熱物性評価を行った。尚、実験３で得られたポリマーは加熱時に分子内環化反応を起こすため、本測定では予め加熱処理を施したイミダゾリンポリマーの測定を行った。分子内環化反応の反応式を以下に示す。

[化14]



[0078] ＴＧ－ＤＴＡ測定は、大気下条件（N_2：O_2＝４：１）で、Ｐｔパンを用い、２０～１０００℃まで測定した。測定結果（Ｔｇ及びＤＴＧ）を図９Ａに示す。図９Ａにおける、縦軸、横軸の定義は、図２Ａと同様である。実験３のポリマー（熱処理後のイミダゾリンポリマー）の５％重量減少温度$T_{5\%}$は、３８１℃であった。

ＤＳＣ測定は、－５０℃～３００℃にかけて昇温速度１０℃／ｍｉｎで行った。結果を図９Ｂに示す。図９Ｂにおける、縦軸、横軸の定義は、図２Ｂと同様である。図９Ｂの結果からガラス転移温度は確認されなかった。

一般的な熱硬化性樹脂の耐熱温度と照らし合わせると、実験３のポリマーの耐熱温度はフェノール樹脂（３４０～３８０℃）と同等であり、非常に良い耐熱性を持つことがわかった。

[0079] ＜ネットワークポリマーの分解性評価＞

まず、ポリマー２５ｍｇに対して、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）５ｍＬ及び１Ｍ塩酸１ｍＬを加えて撹拌した。ポリマーは、酸性の分解液（ＤＭＦとＨＣｌとの混合液）に３０分ほどで溶解し、黄色溶液となった。更に７０℃で１２時間放置すると溶液は無色になった。溶媒を窒素吹き付けにより蒸発させ、白色固体を得た。

[0080] 次に、得られた白色個体について、^{1}H-ＮＭＲ測定を行った。周波数は４００ＭＨｚとし、溶媒として重ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）を用い、室温で測定した。化学シフトはテトラメチルシラン（０ｐｐｍ）を基準とした。結果を図１０に示す。図１０において、縦軸はシグナル強度、横軸は化

学シフト値（単位：ｐｐｍ）を表す。

[0081] 図１０に示すように、ＮＭＲスペクトルには、原料のテレフタルアルデヒド及びアンモニウムイオン（塩化アンモニウム）のピークが見られ、原料への分解が確認できた。最後に固体を水で洗浄し、１００℃で一晩乾燥し、白色固体を得た。分解収率は、９２％であった。

尚、熱処理後のイミダゾリンポリマーについても同様の分解性評価を行ったが、イミダゾリンポリマーは分解性を示さなかった。

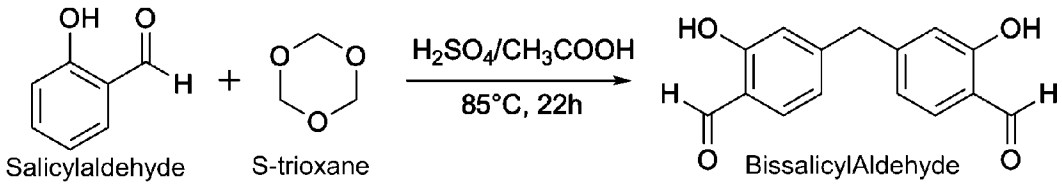
[0082] ［実験４］

上述の［実験２］において、ブチルアルデヒド（ブタナール）に代えて、ドデカナールを用いたこと以外は同様にして、リニアポリイミンを合成した。合成は、［実験２］と同様に２ステップにて行われた。反応式は以下のとおりである。

ＧＰＣ測定の結果、得られたリニアポリイミンのポリスチレン換算の数平均分子量Ｍｎは、１．５８×１０^{6}であり、重量平均分子量は２．５８×１０^{6}であり、ＰＤＩ（Ｐｏｌｙ　Ｄｉｓｐｅｒｓｉｔｙ　Ｉｎｄｅｘ）は、１．８１だった。なお、ＧＰＣ測定の方法は、実験２と同様である。

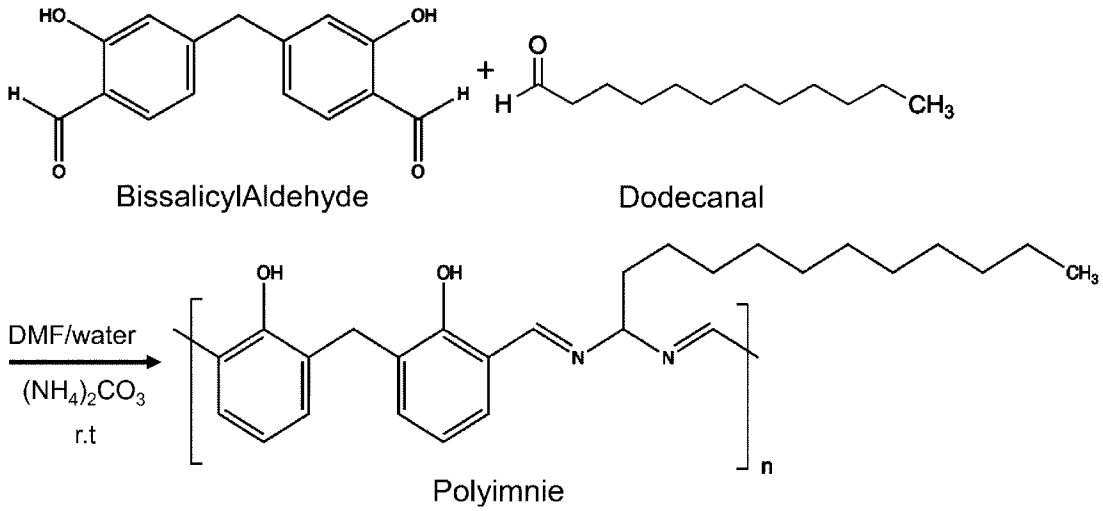
[0083] ステップ１

[化15]



[0084] ステップ２

[化16]



[0085] ＜プレス成形性の確認＞

得られたリニアポリマーの成形性を確認した。まず、上述の合成の結果、得られたゲル状物をポリテトラフルオロエチレン製のモールドに流し込んだ。その後、１００℃で２時間脱気し、ホットプレスで（１２０℃、１０ＭＰａ、１０分）で硬化させ、１３０℃で２時間ポストキュアした。

図１１は、得られた板状の成形物と、その柔軟性を示す画像である。画像上ではモノクロ（点描）で表されているが、成形物は均一で、橙色で透明である。

[0086] ＜リニアポリマーの構造解析等＞

以下の構造解析結果から、実験４では、上記式で説明される反応が生じリニアポリイミンが合成されたことが確認できた。

[0087] （１）^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定

実験２と同様の方法により、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定でリニアポリマーの構造を同定した。結果を図１２に示す。図中、縦軸はシグナル強度を表し、横軸は化学シフト値（ｐｐｍ）を表す。ＮＭＲスペクトルから、所期の構造のリニアポリイミンの合成が確認された。

[0088] （２）赤外分光分析

実験２と同様の方法により、実験４のリニアポリマーの赤外分光分析を行

った。結果を図１３に示す。図中、縦軸は吸光度、横軸は波数（ｃｍ$^{-1}$）を表す。ＩＲスペクトルからは、Ｃ＝Ｎ伸縮振動（図中、「Ｃ＝Ｎ　ｂｏｎｄ　ｓｔｒｅｔｃｈｉｎｇ　ｏｓｃｉｌｌａｔｉｏｎ」と記載されている）が確認された。また、ドデシル基に由来すると思われる脂肪族伸縮振動（図中、「Ａｌｉｐｈａｔｉｃ　ｓｔｒｅｔｃｈｉｎｇ　ｖｉｂｒａｔｉｏｎ」と記載されている）も確認された。

[0089] ＜リニアポリマーの熱物性評価＞

実験２と同様の方法により、実験４のリニアポリマーの熱物性を評価した。その結果、リニアポリマーのＴｍａｘ値、すなわち、重量減少が最大となる温度は、４００℃以上であることがわかった。このことから、実験４のリニアポリマーが優れた熱安定性を有することがわかった。結果は後段の表１に記載されている。

[0090] 同様に、実験４で合成したのリニアポリイミンのＤＳＣ測定を行った。その結果、ガラス転位温度は、７８．１℃であった。結果は後段の表１に記載されている。上記の結果から、所定長の脂肪族炭化水素基（本例ではドデシル基）が、分子鎖の動きを促進し、熱成形に適した温度域におけるガラス転移点（温度）の形成に寄与しているものと推測される。

[0091] ＜リニアポリマーの機械物性評価＞

実験２のリニアポリマーの機械物性を評価した。

（１）引張試験

図１４は、実験２のリニアポリマーの応力ひずみ曲線を表す。

試験片は、幅１０ｍｍ、長さ６ｍｍ、厚み０．１ｍｍとし、引張速度は、１ｍｍ／ｍｉｎとした。また、試験温度は、室温とした。

図１４の結果から、引張強度は２５．４ＭＰａだった。この値は、他のポリイミンと比較したときにより高かった。なお、インセット画像は、破断した試験片を表す。

[0092] （２）動的粘弾性測定

試験は、引張加振法（周波数１Ｈｚ）にて行った。試験片は、ゲージ間の

長さ４ｍｍ、幅６．３ｍｍ、厚み０．１ｍｍとし、荷重１．５Ｎ、変位を０．２４ｍｍとし、測定温度範囲は、－１０～２００℃とした。試験結果から得られたガラス転位温度（℃）、及び、貯蔵弾性率を表１に示した。上記試験から得られた高いガラス転移温度は、主にπ共役シッフ塩基構造の高い含有量とそれに関連する水素結合に起因する高い剛性に起因するものと推測された。図示しないが、ｔａｎδのピークの高さからも、その推測が裏付けられた。

[0093] 以下の表は、上記各試験により得られた実験４のリニアポリマーの物性値を表す表である。なお、下表におけるＴｇは、ガラス転移温度を表す。

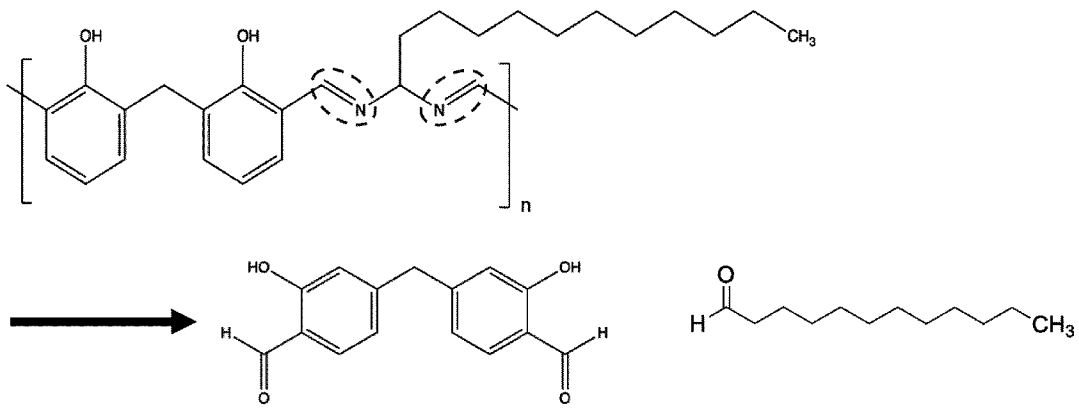
[表1]

Strength (MPa)	$^{a}T_g$ (DSC) (°C)	$^{b}T_g$ (DMA) (°C)	$^{c}T_{max}$ (°C)	Storage modulus (MPa)
25.4	78.1	85.4	455	417

[0094] ＜リニアポリマーの分解性評価＞

以下の式は、実験４で合成したリニアポリイミンの分解反応式である。

[化17]



[0095] 図１５は、実験４のリニアポリマーのフィルムを室温で０．１Ｍの塩酸に浸漬した状態を表す画像である。浸漬した直後の状態（左側の画像）では、溶液は無色であった。図面上判別できないが、実際には、リニアポリマーは、浸漬直後では黄色から橙色の透明色である。浸漬後、６時間経過した状態（右側の画像）では、溶液が薄い黄色に変化した。また、リニアポリマーの

フィルムは溶液中で消失した（視認できなくなった）。なお、画像中、塊状に見えているのは、撹拌子である。

上記結果からは、酸性条件下でイミン結合の交換反応が起こり、出発原料への分解が進行したことが確認された。

[0096] ＜溶解度及び耐薬品性試験＞

実験４で合成されたリニアポリマーの長方形の試験小片（１～５ｍｇ）を異なる種類の溶媒（トルエン、ＤＭＦ、アセトン、ＴＨＦ、ＤＭＳＯ、水）の２ｍＬに常温で４日間浸漬した。その後、固相と液相とを分離した。取り出した試験小片の表面から溶媒を除去し、残存質量を測定した。

質量変化率Ｄ（％）は、以下の式に従って算出した。

（式）Ｄ（％）＝（１－Ｗ２／Ｗ１）×１００

ここで、Ｗ１は、浸漬前の試験小片の初期質量、Ｗ２は、浸漬後の試験小片の質量（ａｆｔｅｒ　ｓｏａｋｉｎｇ　ｆｏｒ　４　ｄａｙｓ　ｉｎ　ｔｈｅ　ａｍｂｉｅｎｔ　ｅｎｖｉｒｏｎｍｅｎｔ）である。

[0097] 以下は、上記試験の結果得られた、異なる溶媒に室温で４日間浸漬した前後の試験小片の質量変化率を表す表である。

また、図１６は、各溶媒の浸漬時と、４日間浸漬後の比較画像である。（ａ）列に示されたのが浸漬時の画像であり、（ｂ）列に示されたのが４日間浸漬後の画像である。当初（浸漬時）は、すべての溶媒に対して、試験小片は沈んでいるが、４日間浸漬後は、ＤＭＦに浸漬した試験小片は溶媒中に浮いている。なお、いずれの試験小片も、黄色～橙色の透明色である。

[表2]

Solvents	Mass before soaking (mg)	Mass after soaking (mg)	Mass change ratio (D%)
Toluene	1.4	1.3	+7%
DMF	2.2	3.6	-40%
Acetone	1.6	1.5	+6%
THF	1.3	1.5	-15%
DMSO	5.7	5.9	-3%
water	3.7	4.0	-8%

産業上の利用可能性

[0098] 以上説明した本実施形態のポリマーは、製造コスト及び製造時間を削減できると共に、分解性を有する。これにより、例えば、接着剤、ゴミ袋、塗料、建材、医療機器、固体燃料等、様々な用途への応用が期待できる。

請求の範囲

[請求項1] ポリマーであって、

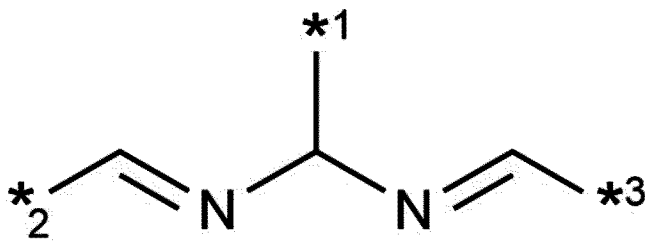
下記式（１）、又は式（２）で表される、Ｎ，Ｎ’－メチレンジイミン誘導体である繰り返し単位（Ｉ）と、

置換又は無置換の２価の炭化水素基である繰り返し単位（ＩＩ）と、を含む構造を有し、

前記式（１）及び前記式（２）において、＊１～＊３、＊１２及び＊１３はそれぞれ結合位置を表し、

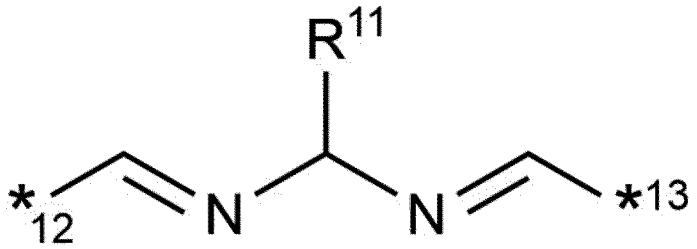
前記式（２）において、R^{11}は１価の脂肪族炭化水素基である、ポリマー。

[化1]



・・・（1）

[化2]



・・・（2）

[請求項2] 前記繰り返し単位（Ｉ）が前記式（１）で表される３価の基である、請求項１に記載のポリマー。

[請求項3] 前記繰り返し単位（ＩＩ）が、２価の脂肪族炭化水素基である、請求項２に記載のポリマー。

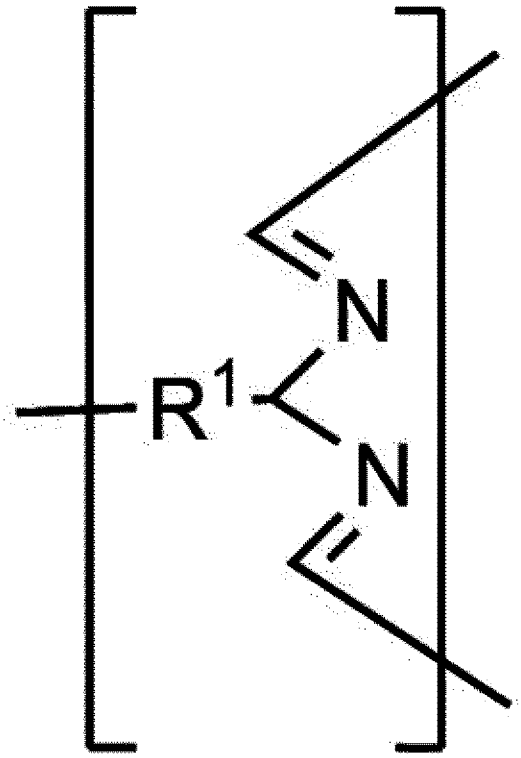
[請求項4] 前記繰り返し単位（ＩＩ）が、炭素数４個以上の２価の直鎖アルキ

レン基である、請求項３に記載のポリマー。

[請求項5] 前記繰り返し単位（Ｉ）及び前記繰り返し単位（ＩＩ）を含む前記構造が、下記式（３）で表される繰り返し単位により構成され、

前記式（３）において、Ｒ[1]が２価の脂肪族炭化水素基である、請求項２～４のいずれか一項に記載のポリマー。

[化3]



・・・（３）

[請求項6] 前記繰り返し単位（Ｉ）が前記式（２）で表される２価の基であり、

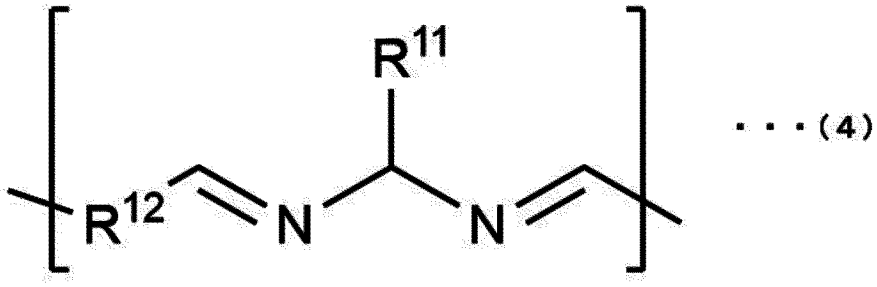
前記繰り返し単位（ＩＩ）が、芳香環を含む２価の基である、請求項１に記載のポリマー。

[請求項7] 前記繰り返し単位（Ｉ）及び前記繰り返し単位（ＩＩ）を含む前記構造が、下記式（４）で表される繰り返し単位（ＩＶ）により構成され、

前記式（４）において、Ｒ[11]が１価の脂肪族炭化水素基であり、

Ｒ１２が、芳香環を含む２価の基である、請求項６に記載のポリマー。

[化4]



・・・（4）

[請求項8] 請求項１～７のいずれか一項に記載のポリマーの合成方法であって、

少なくとも１種のアルデヒドと、アンモニアとを反応させることを含む、ポリマーの合成方法。

[請求項9] 前記ポリマーの前記繰り返し単位（Ｉ）が前記式（１）で表される３価の基であり、

前記少なくとも１種のアルデヒドが、前記ポリマーの前記繰り返し単位（ＩＩ）である、置換又は無置換の２価の炭化水素基に２個のアルデヒド基が結合したジアルデヒドである、請求項８に記載のポリマーの合成方法。

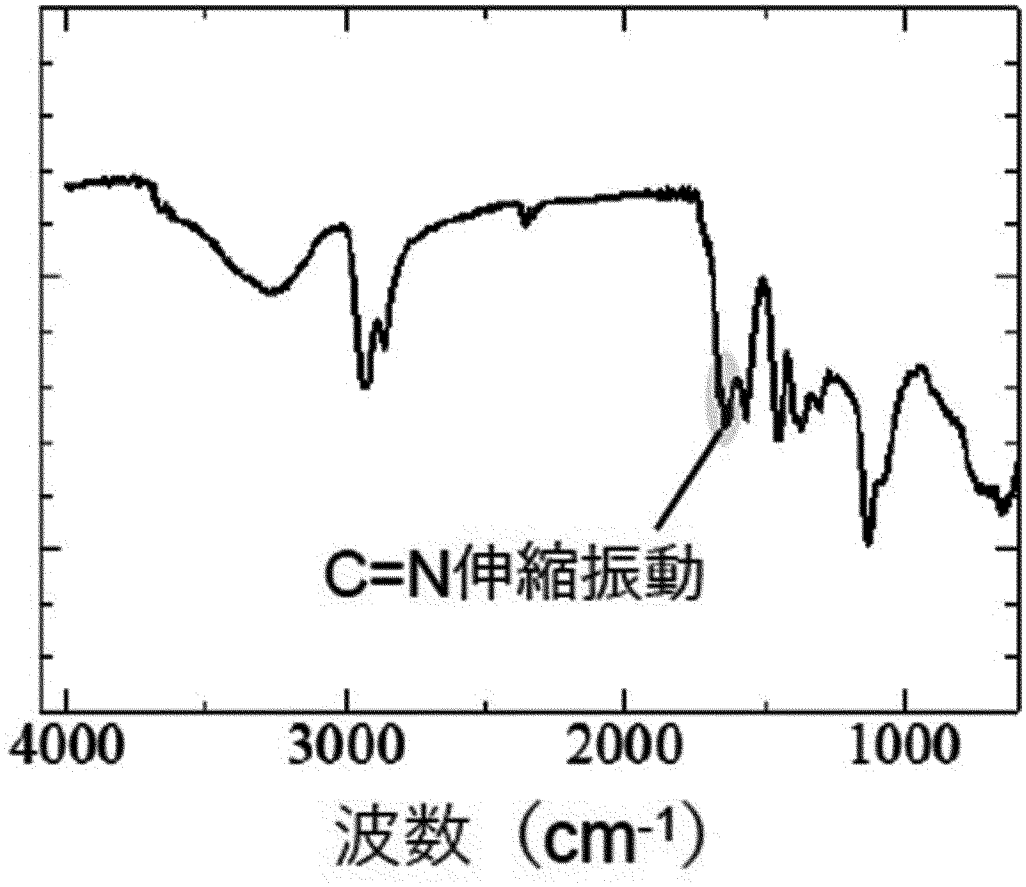
[請求項10] 前記ポリマーの前記繰り返し単位（Ｉ）が前記式（２）で表される２価の基であり、

前記少なくとも１種のアルデヒドが、

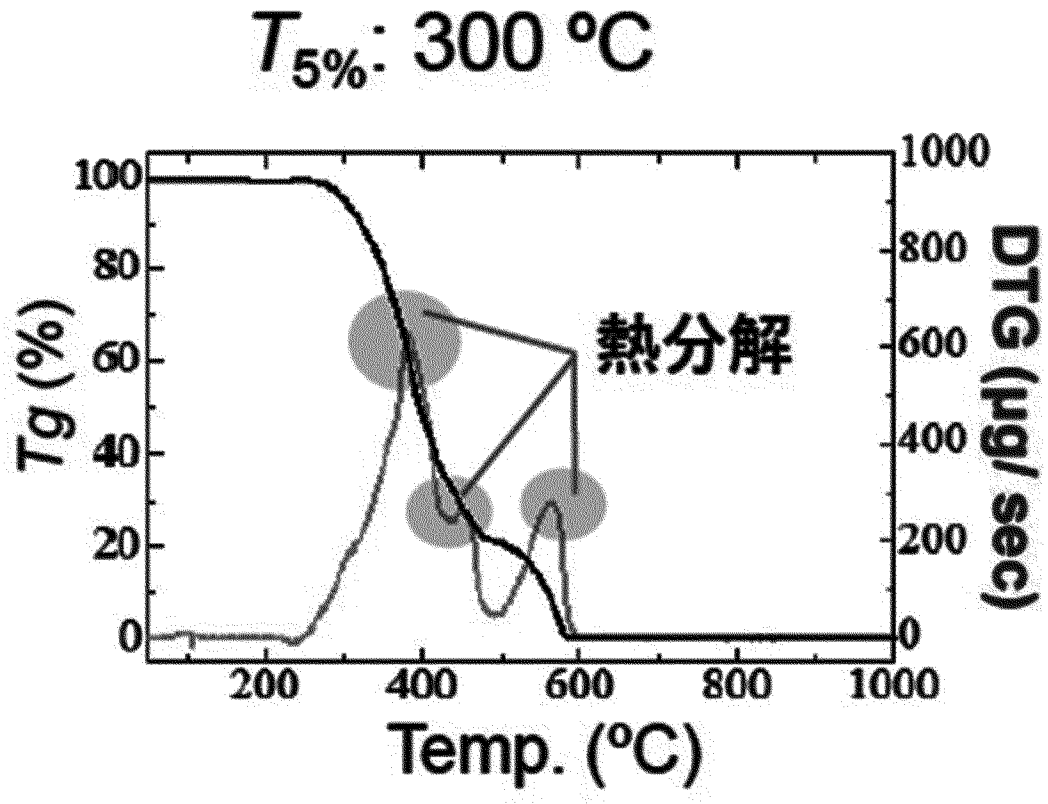
前記ポリマーの前記繰り返し単位（ＩＩ）である、置換又は無置換の２価の炭化水素基に２個のアルデヒド基が結合したジアルデヒド、及び、

前記式（２）における、Ｒ１１である１価の脂肪族炭化水素基に１個のアルデヒド基が結合したモノアルデヒドを含む、請求項８に記載のポリマーの合成方法。

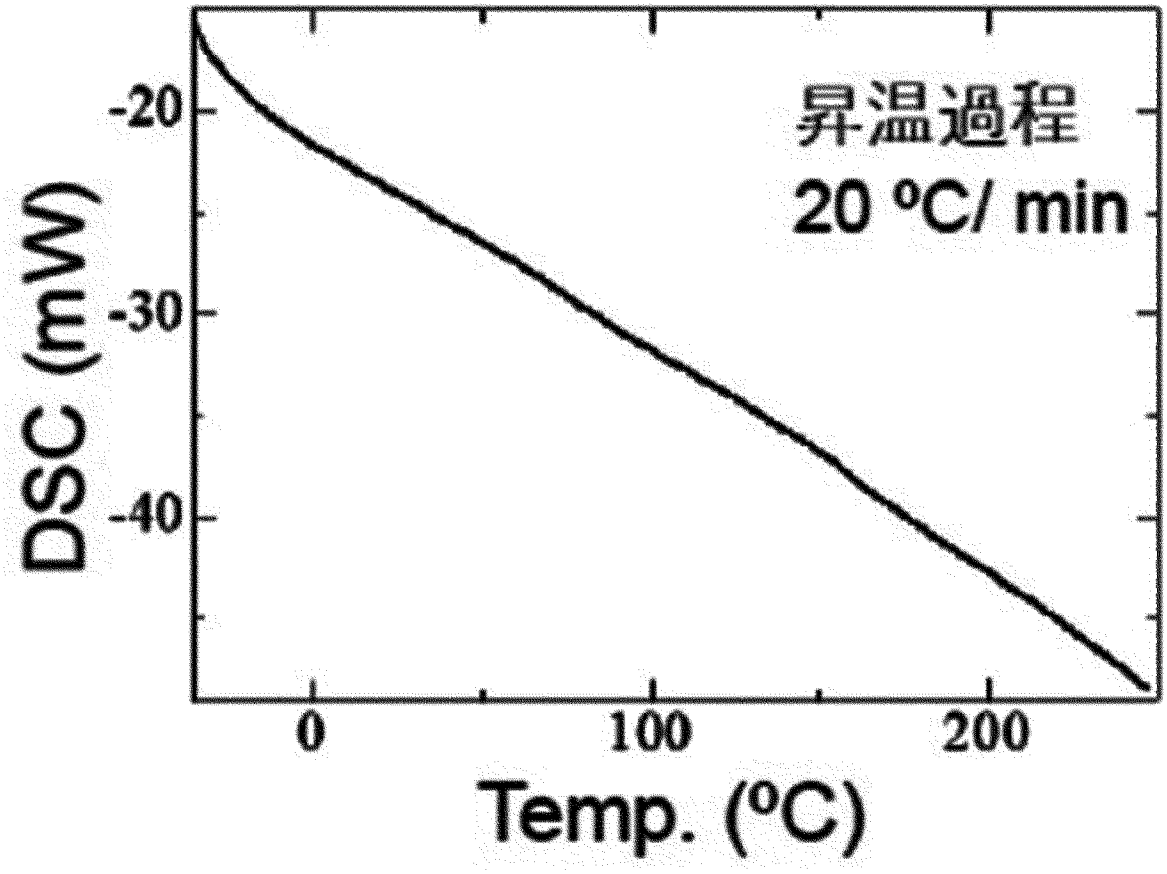
[図1]


C=N伸縮振動
4000
3000
2000
1000
波数（cm-1）

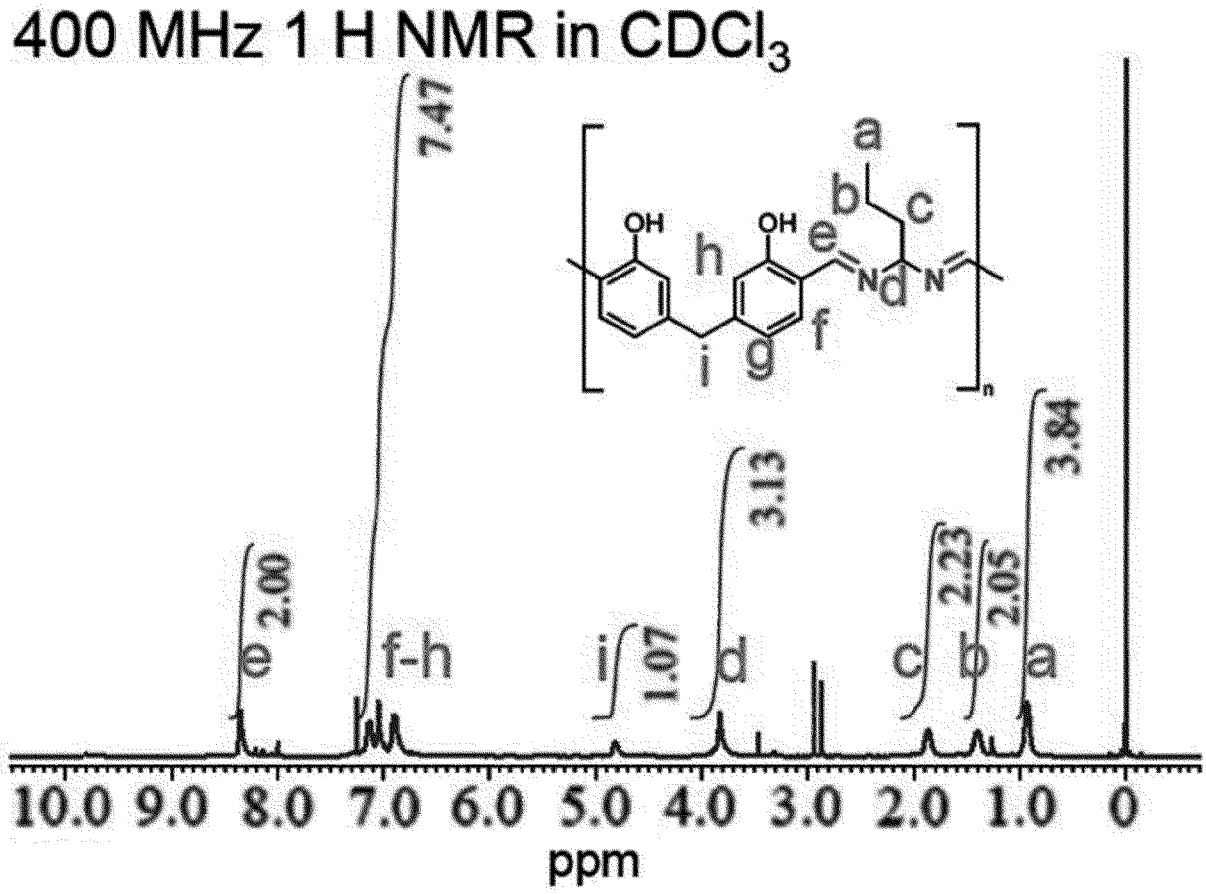
[図2A]


T5%: 300 ºC
100
80
60
40
20
0
Tg (%)
1000
800
600
400
200
0
DTG (μg/ sec)
熱分解
200
400
600
800
1000
Temp. (ºC)

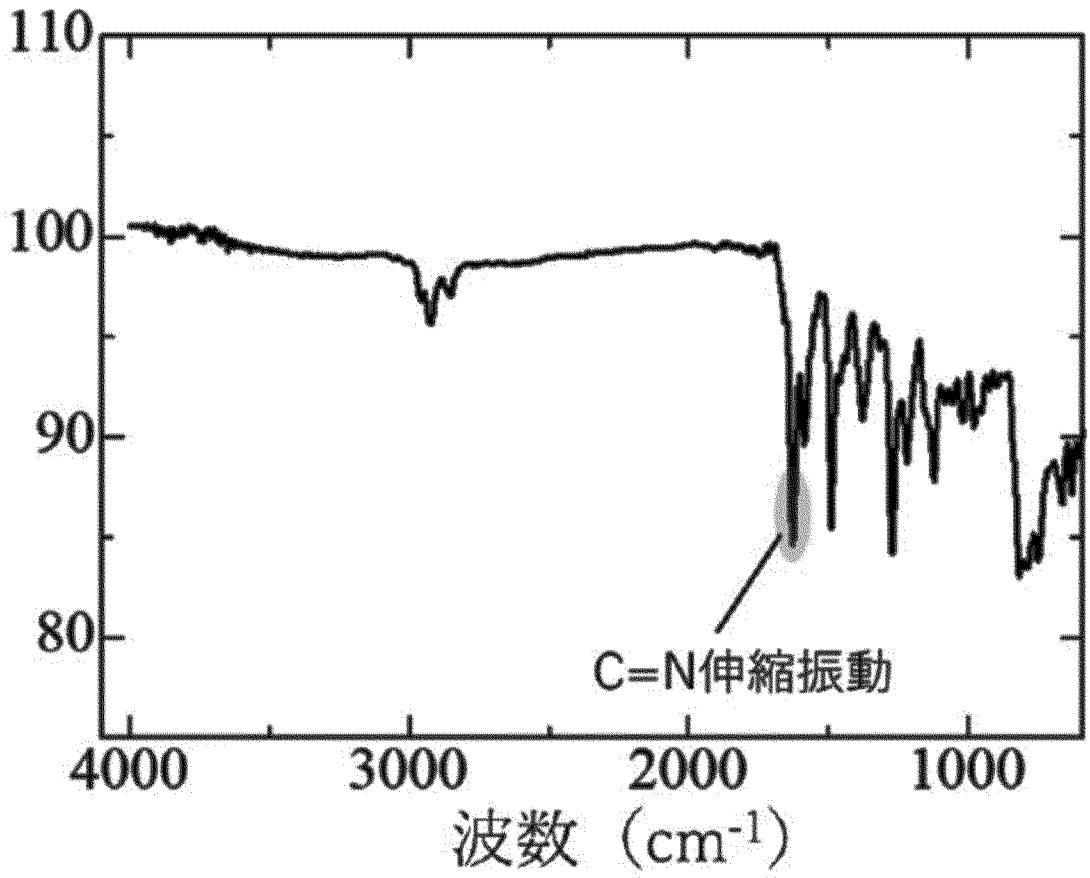
[図2B]


昇温過程
20 ºC/ min
DSC (mW)
-20
-30
-40
0
100
200
Temp. (ºC)

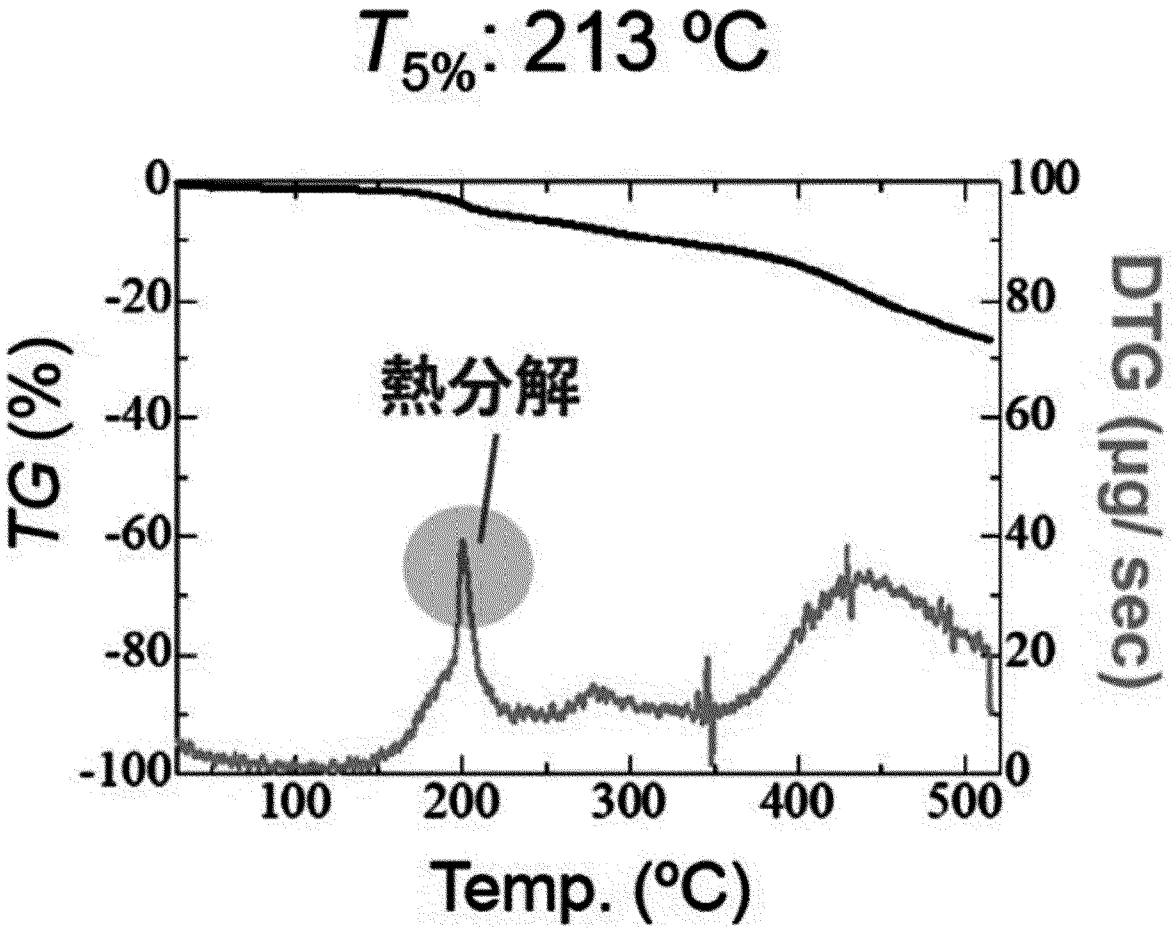
[図3]


400 MHz 1 H NMR in CDCl3
7.47
2.00
3.13
1.07
2.23
2.05
3.84
e
f-h
i
d
c
b
a
OH
OH
N
N
10.0 9.0 8.0 7.0 6.0 5.0 4.0 3.0 2.0 1.0 0
ppm

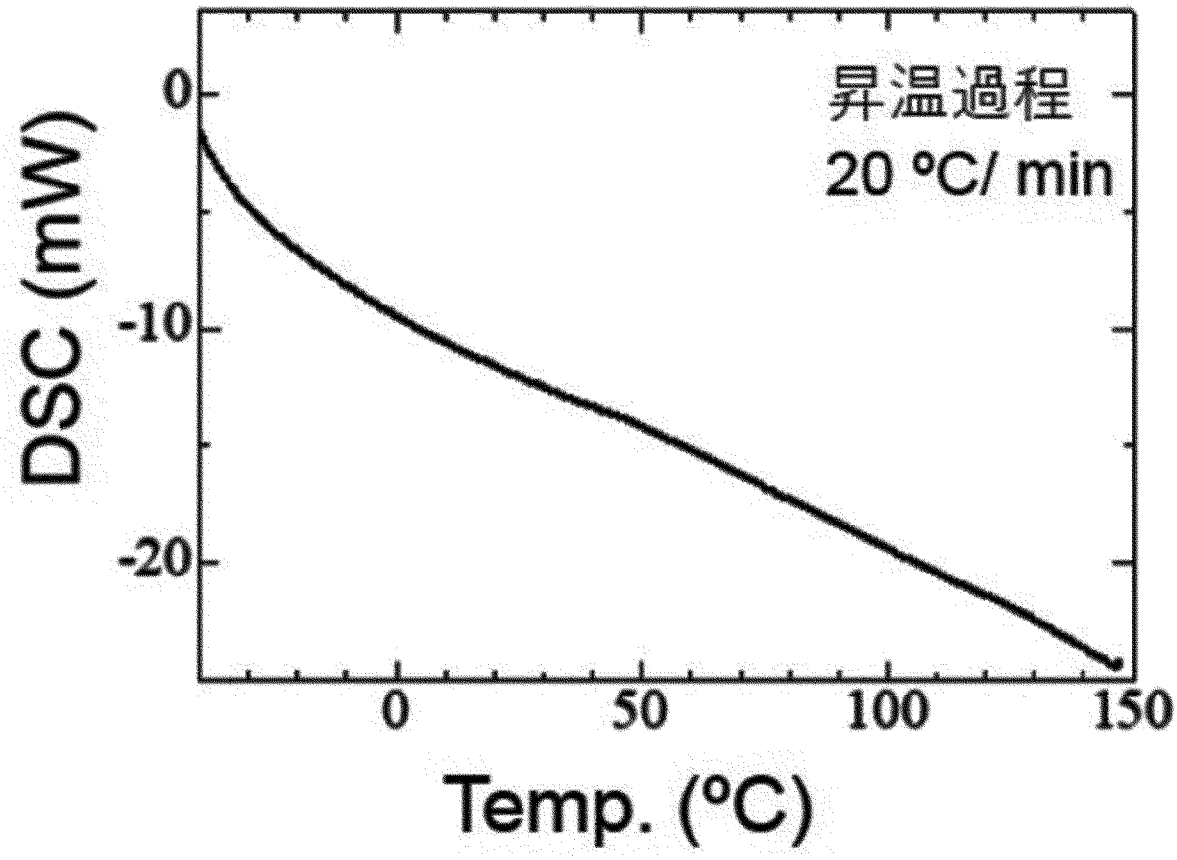
[図4]



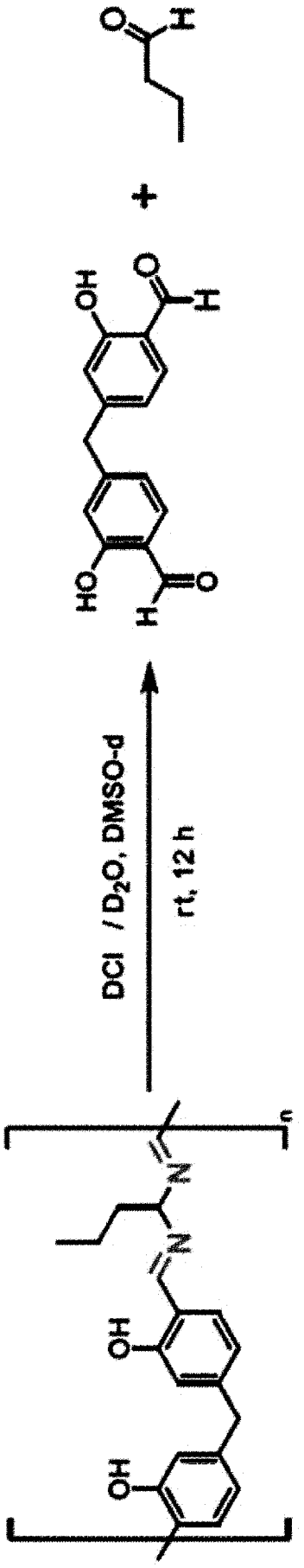
[図5A]


$T_{5\%}$: 213 ºC
0
-20
-40
-60
-80
-100
TG (%)
100
80
60
40
20
0
DTG (μg/ sec)
熱分解
100
200
300
400
500
Temp. (ºC)

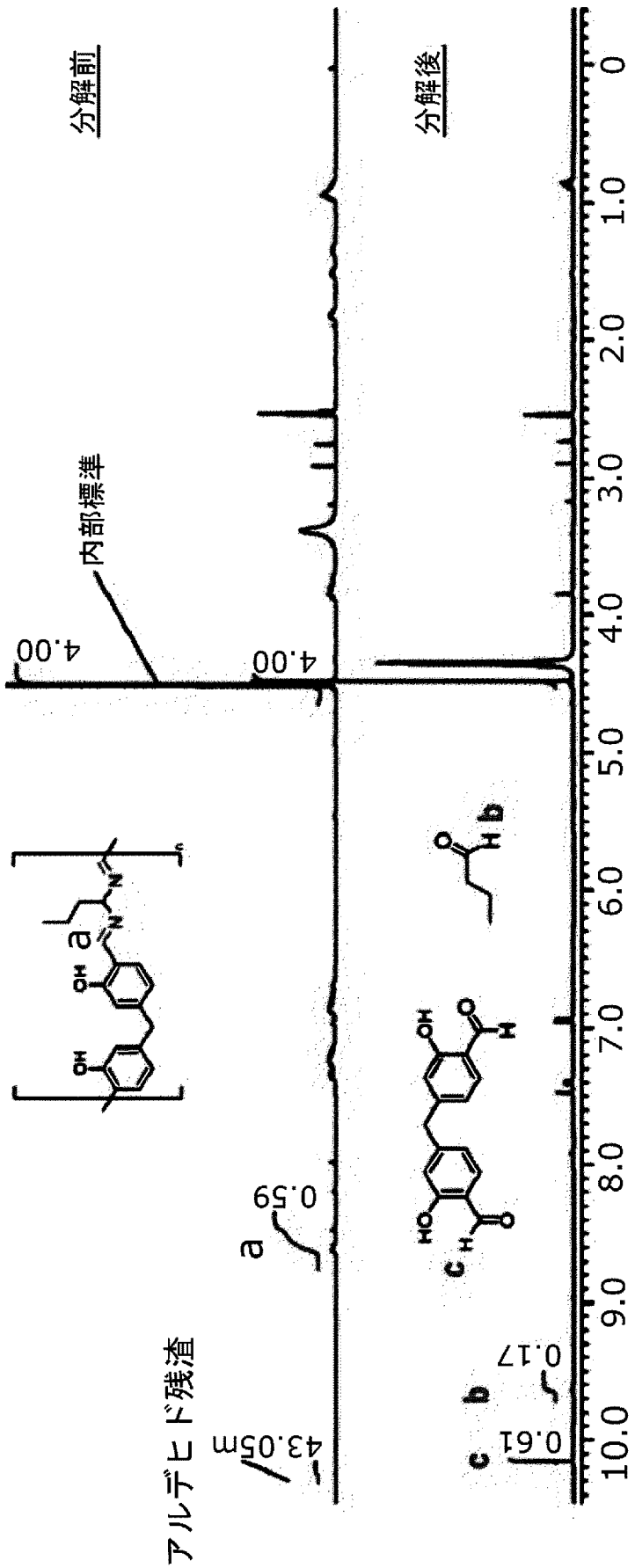
[図5B]



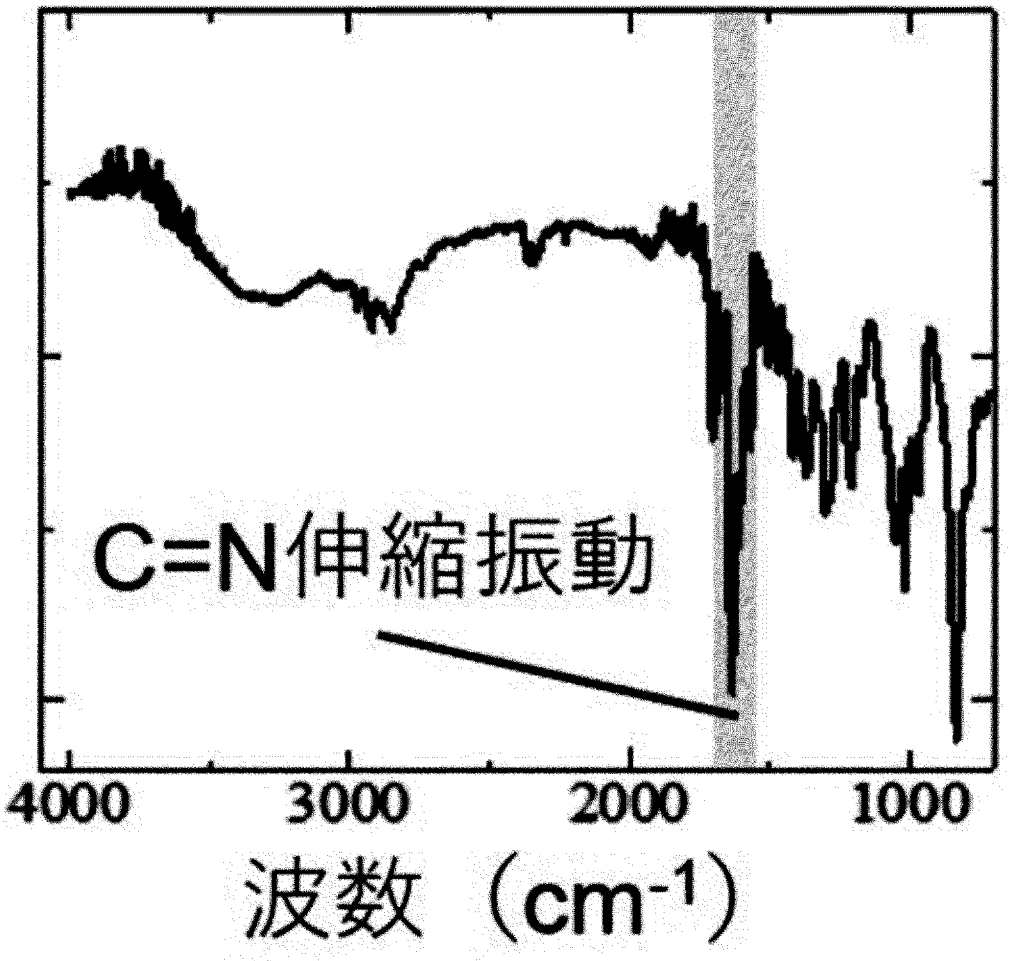
[図6A]



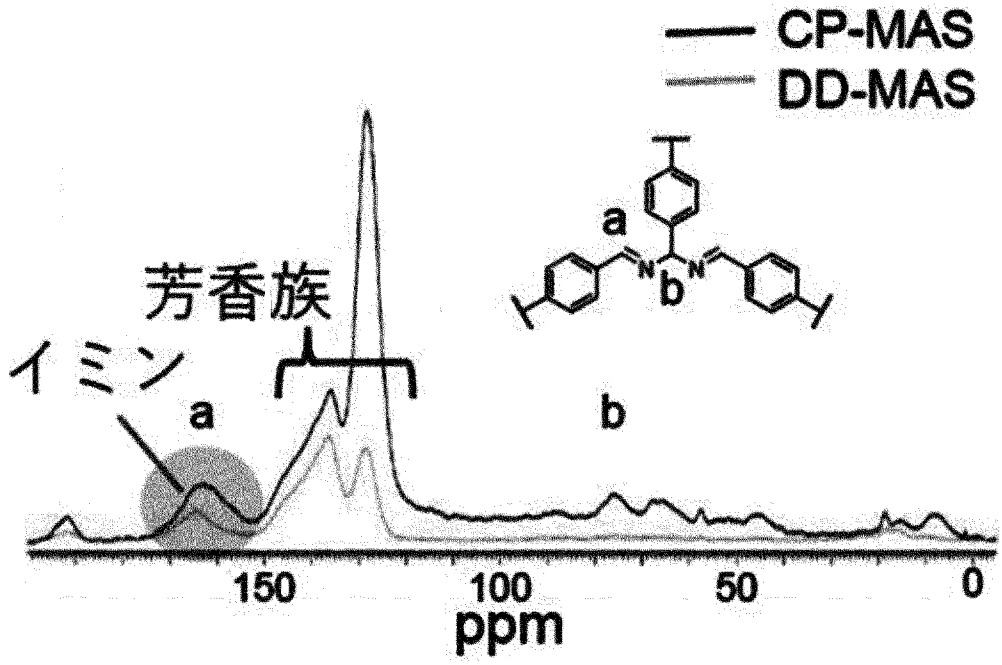
[図6B]


分解前
分解後
内部標準
4.00
4.00
アルデヒド残渣
43.05
0.59
0.61
0.17
a
b
c
0
1.0
2.0
3.0
4.0
5.0
6.0
7.0
8.0
9.0
10.0

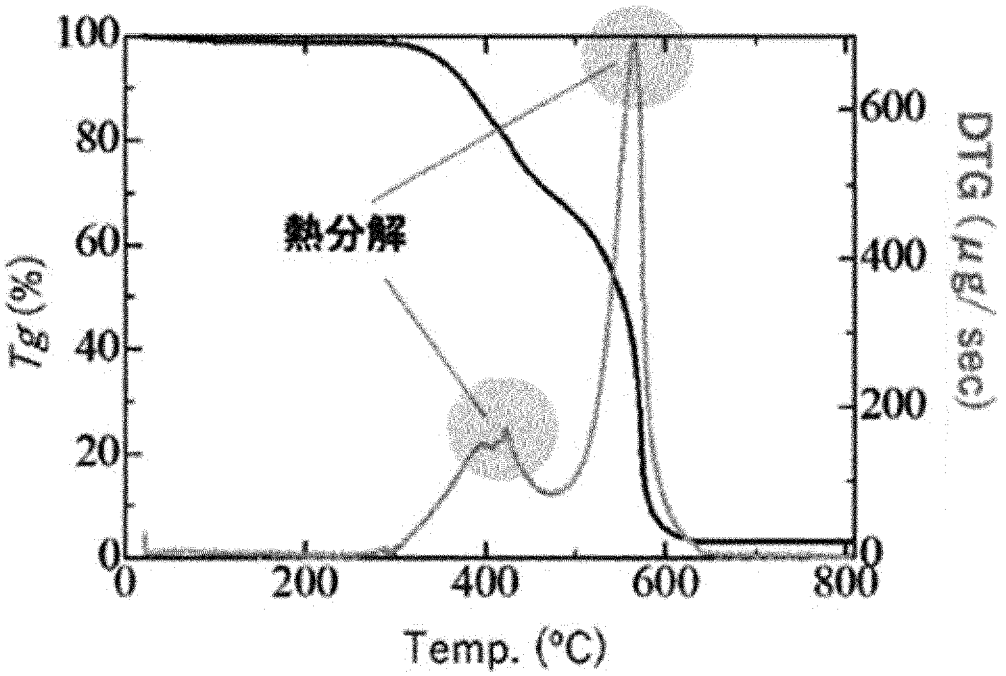
[図7]


C=N伸縮振動
4000
3000
2000
1000
波数（cm-1）

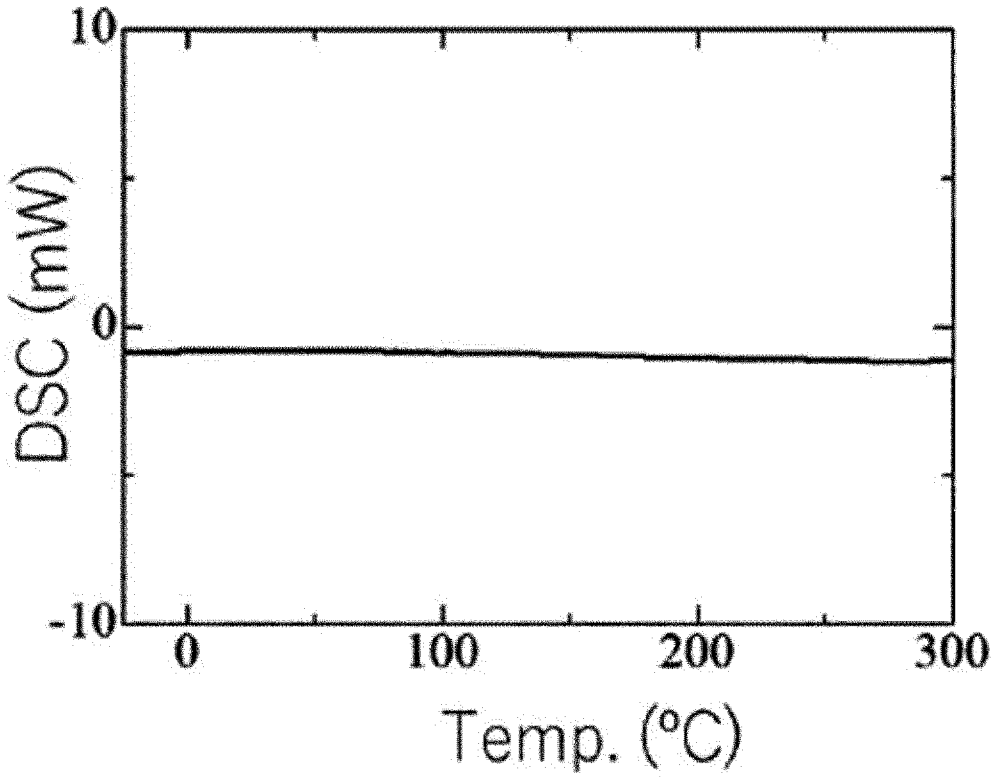
[図8]


CP-MAS
DD-MAS
a
b
N
N
芳香族
イミン
a
b
150
100
50
0
ppm

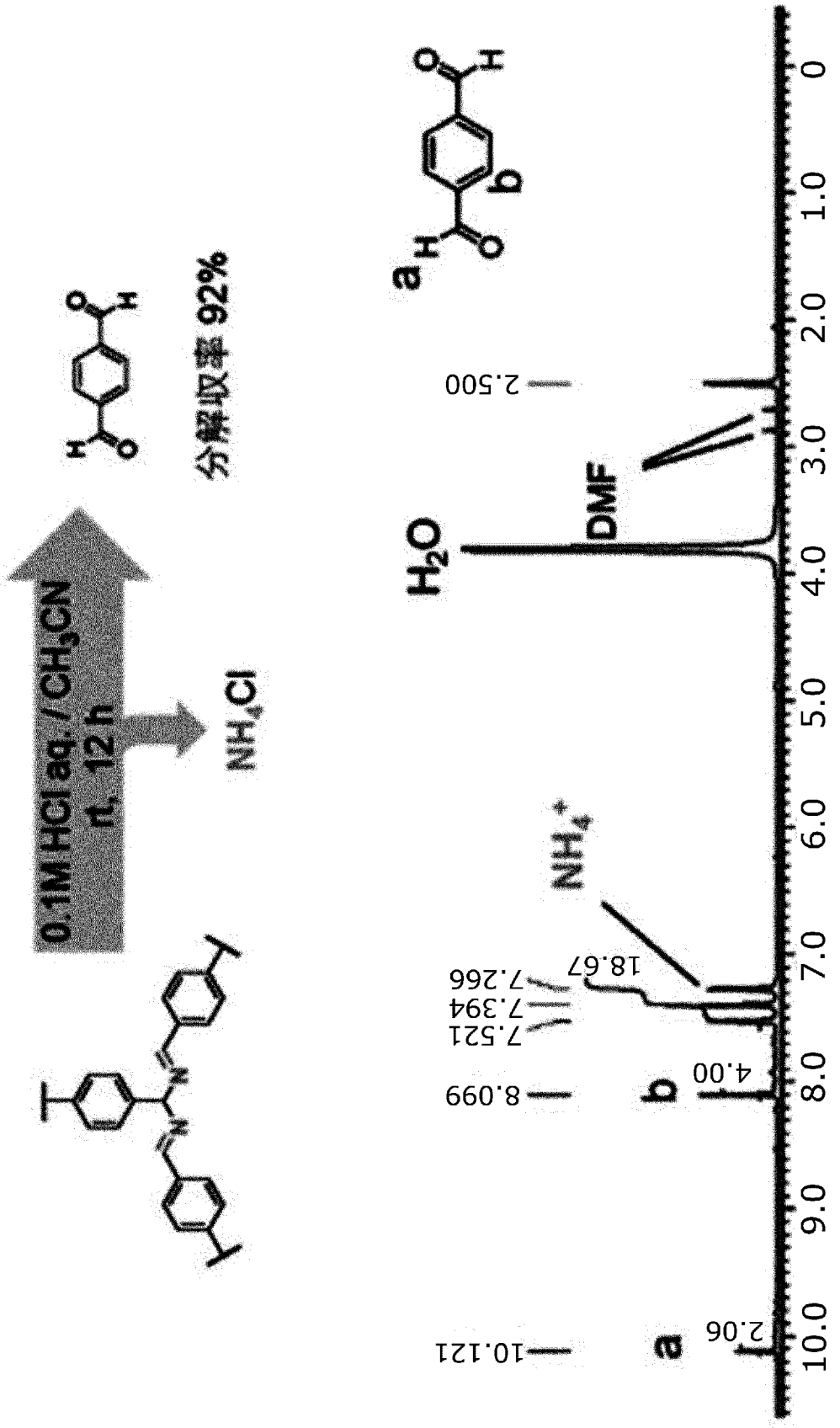
[図9A]


100
80
60
40
20
0
Tg (%)
熱分解
600
400
200
0
DTG (μg/sec)
0
200
400
600
800
Temp. (°C)

[図9B]


10
0
-10
DSC (mW)
0
100
200
300
Temp. (°C)

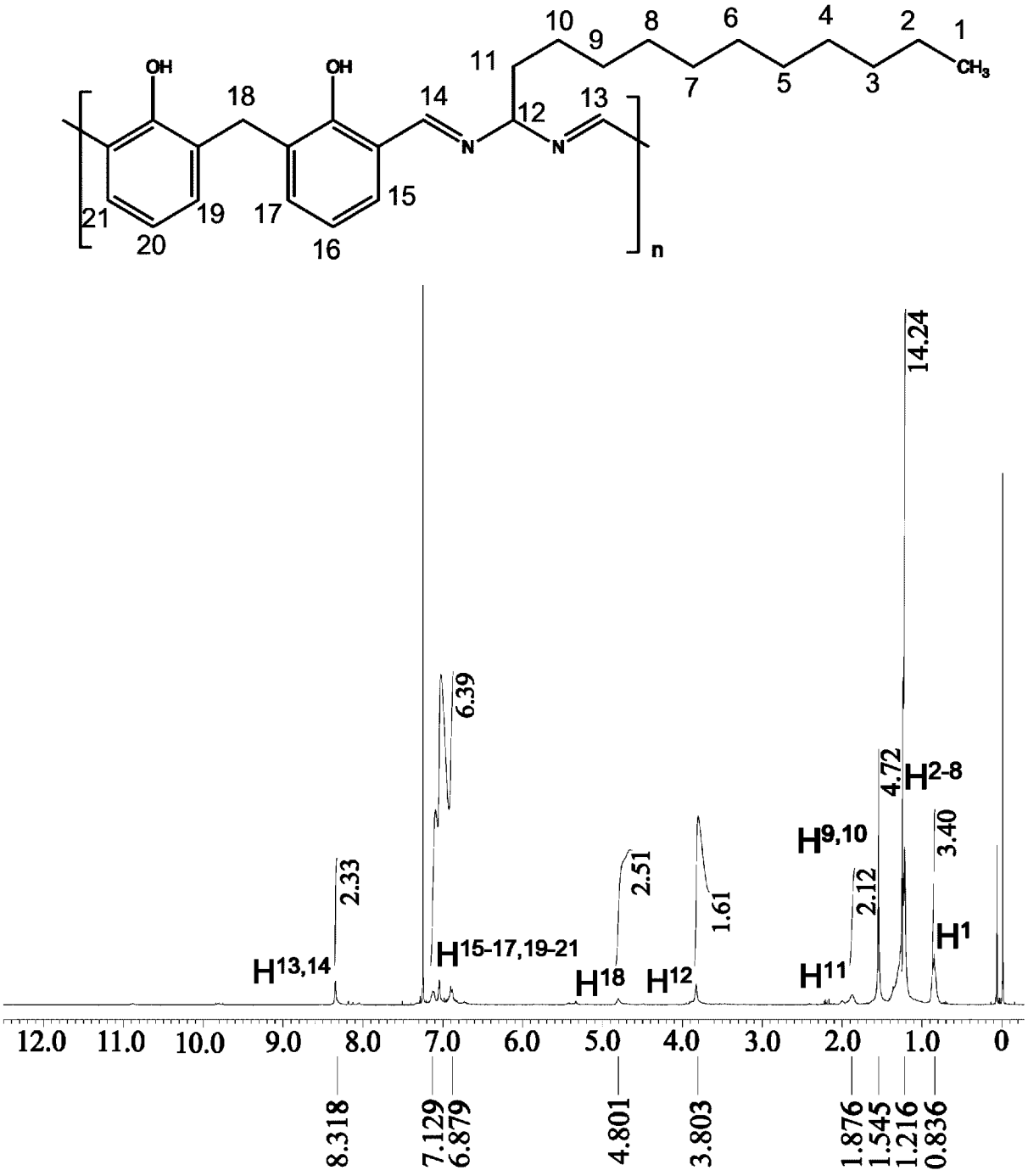
[図10]


0.1M HCl aq. / CH3CN
rt, 12 h
NH4Cl
分解収率 92%
a
b
H2O
DMF
NH4+
2.500
18.67
7.266
7.394
7.521
8.099
4.00
2.06
10.121
0
1.0
2.0
3.0
4.0
5.0
6.0
7.0
8.0
9.0
10.0

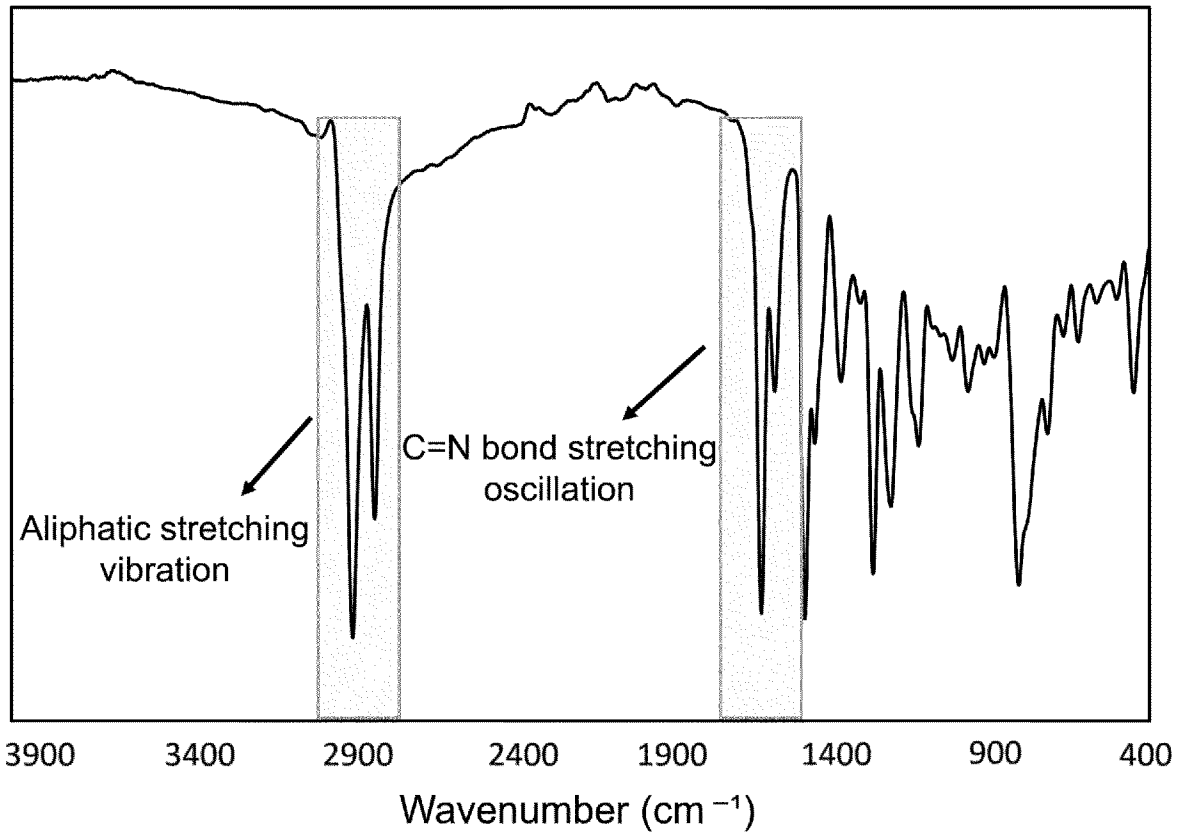
[図11]



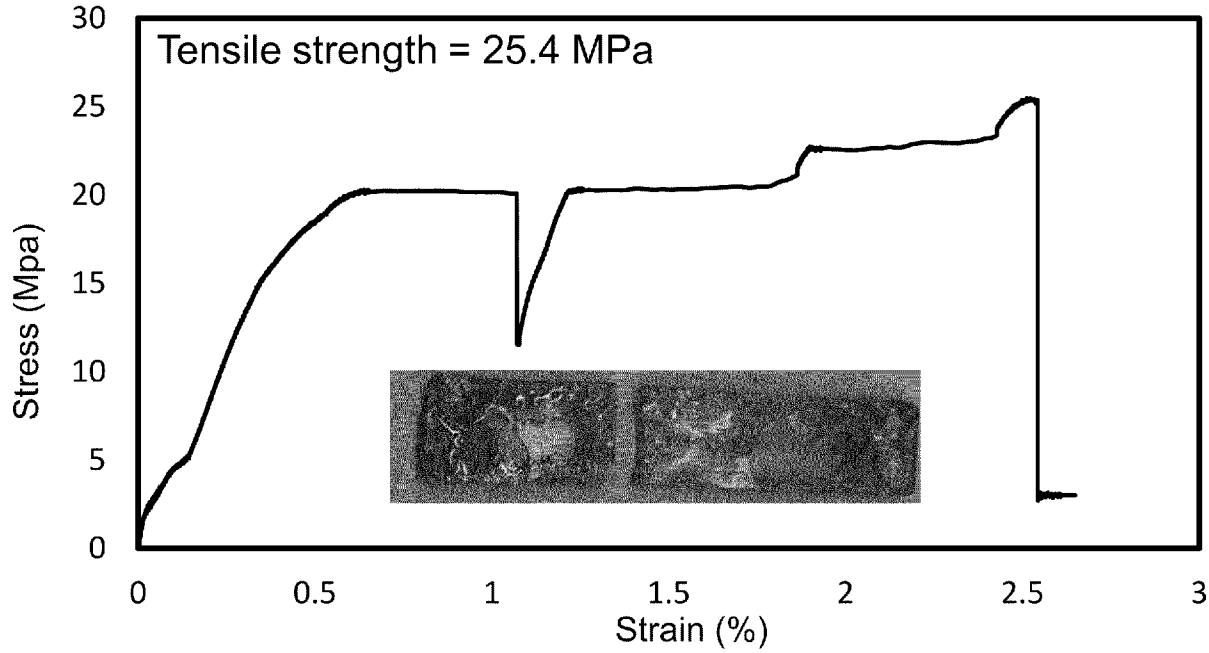
[図12]


OH
OH
18
14
12
13
11
10
9
8
6
4
2
1
CH3
7
5
3
N
N
15
21
19
17
20
16
n
14.24
6.39
4.72
H2-8
3.40
2.33
H9,10
2.51
2.12
1.61
H1
H15-17,19-21
H13,14
H18
H12
H11
12.0
11.0
10.0
9.0
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0
8.318
7.129
6.879
4.801
3.803
1.876
1.545
1.216
0.836

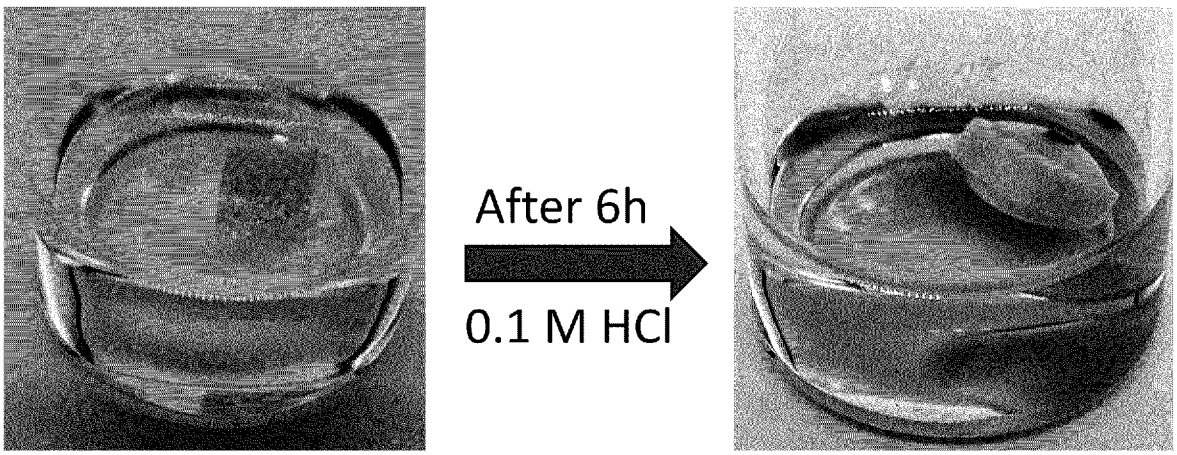
[図13]


Aliphatic stretching vibration
C=N bond stretching oscillation
3900
3400
2900
2400
1900
1400
900
400
Wavenumber (cm⁻¹)

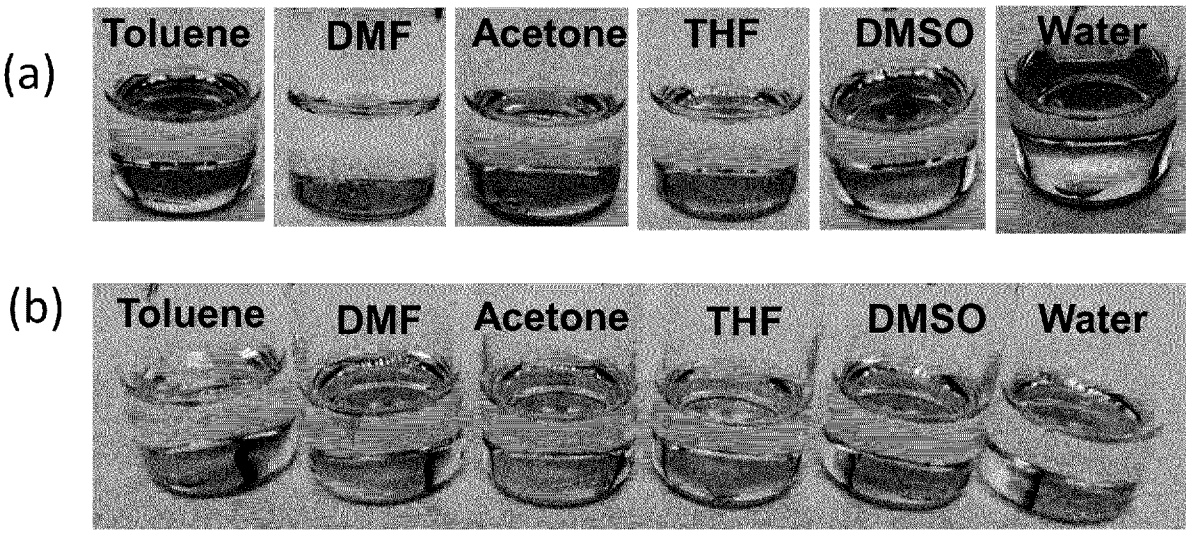
[図14]


Tensile strength = 25.4 MPa
Stress (Mpa)
30
25
20
15
10
5
0
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
Strain (%)

[図15]


After 6h
0.1 M HCl

[図16]


(a)
Toluene
DMF
Acetone
THF
DMSO
Water
(b)
Toluene
DMF
Acetone
THF
DMSO
Water

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/045084

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 12/02(2006.01)i
FI: C08G12/02

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)

C08G12/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3506613 A (OWENS ILLINOIS INC.) 14 April 1970 (1970-04-14)	1-10
A	CN 103509165 A (BEIJING FORESTRY UNIVERSITY) 15 January 2014 (2014-01-15)	1-10
A	CN 104017920 A (DECISION CHEMICAL CO., LTD.) 03 September 2014 (2014-09-03)	1-10
A	WO 2004/003044 A2 (LEHN, Jean-Marie) 08 January 2004 (2004-01-08)	1-10
A	JP 11-269380 A (ARAKAWA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 05 October 1999 (1999-10-05)	1-10
A	JP 2015-528845 A (COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN) 01 October 2015 (2015-10-01)	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 February 2024	**27 February 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/045084

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US 3506613 A	14 April 1970	(Family: none)	
CN 103509165 A	15 January 2014	(Family: none)	
CN 104017920 A	03 September 2014	(Family: none)	
WO 2004/003044 A2	08 January 2004	(Family: none)	
JP 11-269380 A	05 October 1999	(Family: none)	
JP 2015-528845 A	01 October 2015	US 2015/0183983 A1	
		WO 2014/016346 A1	
		EP 2877526 A1	
		CN 104487503 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/045084

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08G 12/02(2006.01)i
FI: C08G12/02

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））

C08G12/02

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

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４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)

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
A	US 3506613 A (OWENS ILLINOIS INC.) 14.04.1970 (1970-04-14)	1-10
A	CN 103509165 A (BEIJING FORESTRY UNIVERSITY) 15.01.2014 (2014-01-15)	1-10
A	CN 104017920 A (DECISION CHEMICAL CO., LTD.) 03.09.2014 (2014-09-03)	1-10
A	WO 2004/003044 A2 (LEHN, Jean-Marie) 08.01.2004 (2004-01-08)	1-10
A	JP 11-269380 A (荒川化学工業株式会社) 05.10.1999 (1999-10-05)	1-10
A	JP 2015-528845 A (コンパニー ゼネラール デ エタブリッスマン ミシュラン) 01.10.2015 (2015-10-01)	1-10

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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の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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
13.02.2024	27.02.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

横山　法緒 4J 6191

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/045084

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
US 3506613 A	14.04.1970	（ファミリーなし）	
CN 103509165 A	15.01.2014	（ファミリーなし）	
CN 104017920 A	03.09.2014	（ファミリーなし）	
WO 2004/003044 A2	08.01.2004	（ファミリーなし）	
JP 11-269380 A	05.10.1999	（ファミリーなし）	
JP 2015-528845 A	01.10.2015	US 2015/0183983 A1	
		WO 2014/016346 A1	
		EP 2877526 A1	
		CN 104487503 A	