

(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
2016 年 9 月 9 日(09.09.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/140243 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 61/02 (2006.01) C08G 61/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/056361
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 2 日(02.03.2016)
- (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 2015-040111 2015 年 3 月 2 日(02.03.2015) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人理化学研究所 (RIKEN)
[JP/JP]; 〒3510198 埼玉県和光市広沢 2 番 1 号
Saitama (JP).
- (72) 発明者: 西浦 正芳 (NISHIURA, Masayoshi); 〒
3510198 埼玉県和光市広沢 2 番 1 号 国立研究
開発法人理化学研究所内 Saitama (JP). 石 暁超
(SHI, Xiaochao); 〒3510198 埼玉県和光市広沢 2 番
1 号 国立研究開発法人理化学研究所内 Saitama
(JP). 侯 召民(HOU, Zhaomin); 〒3510198 埼玉県和
光市広沢 2 番 1 号 国立研究開発法人理化学研
究所内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 川口 嘉之, 外(KAWAGUCHI, Yoshiyuki
et al.); 〒1030004 東京都中央区東日本橋三丁目 4

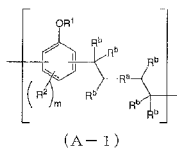
番 10 号 アクロポリス 21 ビル 8 階 Tokyo
(JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, 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,
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).

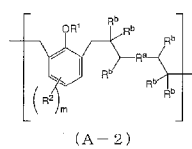
[続葉有]

(54) Title: POLYMER COMPOUND AND METHOD FOR PRODUCING POLYMER COMPOUND

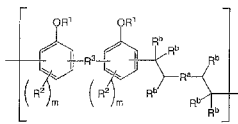
(54) 発明の名称: 高分子化合物及び高分子化合物の製造方法



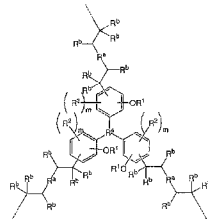
(A-1)



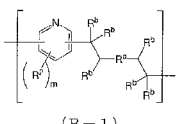
(A-2)



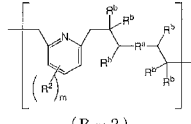
(A-3)



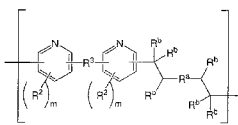
(A-4)



(B-1)



(B-2)



(B-3)

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a novel polymer compound having an aliphatic chain and an aromatic ring in the main chain. A polymer compound which comprises at least one structure selected from among the repeating structures represented by formulae (A-1)-(A-4) and (B-1)-(B-3) is a novel polymer compound having a wide application.

(57) 要約: 主鎖に脂肪族鎖と芳香族環を有する新規な高分子化合物を提供することを目的とする。下記式 (A-1) ~ (A-4)、及び (B-1) ~ (B-3) で表される繰り返し構造から選択される少なくとも 1 種を含む高分子化合物は、応用性の高い新規な高分子化合物である。

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 高分子化合物及び高分子化合物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、高分子化合物及び高分子化合物の製造方法に関し、より詳しくはアルコキシアレーン構造やピリジン構造を有する新規な高分子化合物及び高分子化合物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 主鎖に柔軟な脂肪族鎖と嵩高い芳香族環を有したポリエチレンテレフタレート（PET）やポリブチレンテレフタレート（PBT）は、成形加工性、耐熱性、機械的特性、電気的特性等のバランスに優れており、エンジニアリングプラスチックの１つに数えられている。

また、同じくエンジニアリングプラスチックの１つであるポリアミドも、主鎖に芳香族環を導入したいわゆる「半芳香族ポリアミド」が開発されており、脂肪族鎖からなるポリアミドに比べ、耐熱性に優れていることが知られている。

一方、ポリエステルやポリアミドは、ヘテロ原子を利用した重縮合反応によって合成されるため、得られた構造に由来する難点があることも知られている。例えばポリブチレンテレフタレートは、末端のカルボキシル基が耐加水分解性を低下させる要因となっており、高温多湿雰囲気下での耐久性に問題があることが報告されている（特許文献１参照）。

[0003] また、近年、スカンジウム等を中心金属とするハーフサンドイッチ型のメタロセン錯体を利用した重合反応が数々報告されている。例えば、特許文献２には、スチレン等の芳香族ビニル化合物と１，３－ブタジエン等の共役ポリエンの共重合反応が記載されており、中性のメタロセン錯体がイオン性化合物によってカチオン性アルキル錯体に変化し、重合触媒として機能することが説明されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平9－316183号公報

特許文献2：特開2011－084641号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 主鎖に脂肪族鎖と芳香族環を有する高分子化合物は、成形加工性や耐熱性等の特性に優れた材料となり得、応用性の高い化合物であると言える。

本発明は、主鎖に脂肪族鎖と芳香族環を有する新規な高分子化合物を提供することを目的とする。

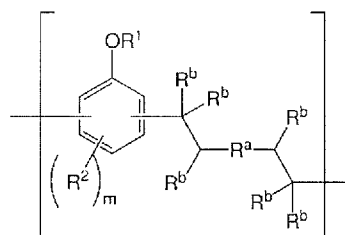
課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、特定のメタロセン錯体を利用することにより、アルコキシアレーン構造やピリジン構造の炭素－水素結合（C－H結合）が活性化し、脂肪族の炭素－炭素二重結合と効率良く重付加反応が進行して、主鎖に脂肪族鎖と芳香族環を有する新規な高分子化合物を簡便に製造できることを見出し、本発明を完成させた。

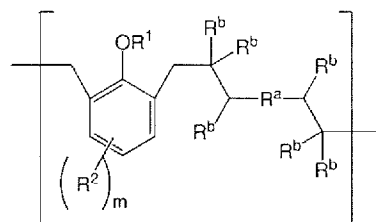
[0007] 即ち、本発明は以下の通りである。

<1> 下記式（A－1）～（A－4）、及び（B－1）～（B－3）で表される繰り返し構造から選択される少なくとも1種を含む高分子化合物。

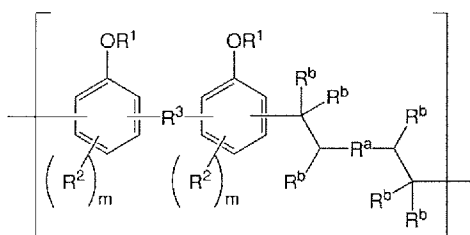
[化1]



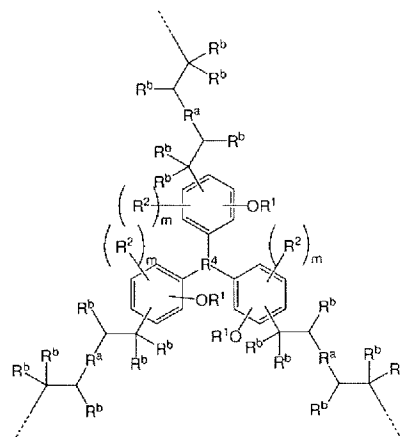
(A-1)



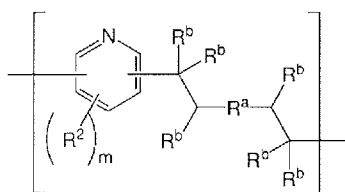
(A-2)



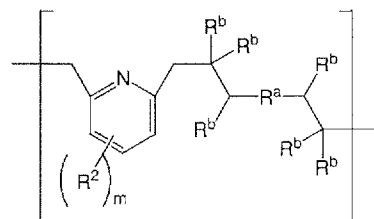
(A-3)



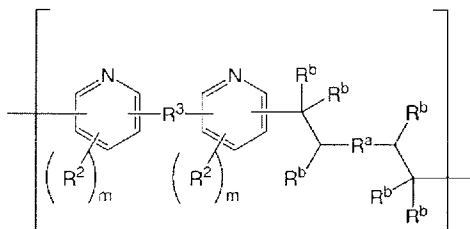
(A-4)



(B-1)



(B-2)



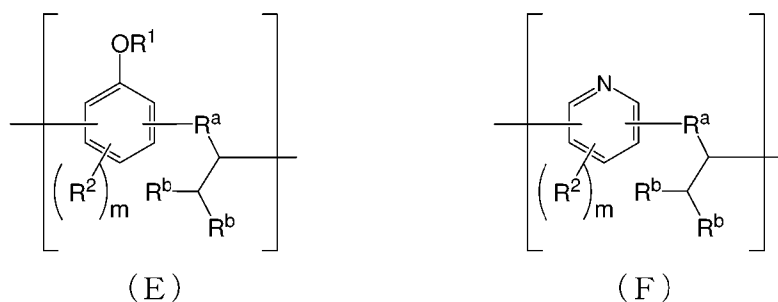
(B-3)

(式 (A-1) ~ (A-4)、及び (B-1) ~ (B-3) 中、R¹はそれぞれ独立して炭素数1~6の炭化水素基を、R²はそれぞれ独立してハロゲン原子、又は窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい炭素数1~20の炭化水素基を、

R^3 は単結合、又は窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい炭素数1～20の2価の炭化水素基を、 R^4 は窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい炭素数1～20の3価の炭化水素基を、 R^a はそれぞれ独立して単結合、又は窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい炭素数1～20の2価の炭化水素基を、 R^b はそれぞれ独立して水素原子、又は窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい炭素数1～6の炭化水素基を、 m はそれぞれ独立して0～3の整数を表す。但し、 R^2 が炭化水素基である場合、 R^2 の炭化水素基は R^1 の炭化水素基及び／又は R^2 のその他の炭化水素基と連結して環状構造を形成していてもよい。また、 R^b が炭化水素基である場合、 R^b の炭化水素基は R^a の炭化水素基及び／又は R^b のその他の炭化水素基と連結して環状構造を形成していてもよい。)

<2> 下記式(E)及び(F)で表される繰り返し構造から選択される少なくとも1種を含む高分子化合物。

[化2]



(式(E)及び(F)中、 R^1 はそれぞれ独立して炭素数1～6の炭化水素基を、 R^2 はそれぞれ独立してハロゲン原子、又は窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい炭素数1～20の炭化水素基を、 R^a はそれぞれ独立して単結合、又は窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい炭素数1～20の2価の炭化水素基を、 R^b は

それぞれ独立して水素原子、又は窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも1種の原子を含んでいてもよい炭素数1～6の炭化水素基を、 m はそれぞれ独立して0～3の整数を表す。但し、 R^2 が炭化水素基である場合、 R^2 の炭化水素基は R^1 の炭化水素基及び／又は R^2 のその他の炭化水素基と連結して環状構造を形成していてもよい。また、 R^b が炭化水素基である場合、 R^b の炭化水素基は R^a の炭化水素基及び／又は R^b のその他の炭化水素基と連結して環状構造を形成していてもよい。)

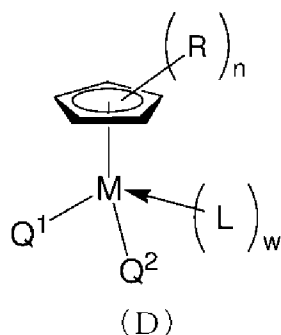
<3> 主鎖にアルコシアレーン構造のアルコキシ基の酸素原子及びピリジン構造の窒素原子以外のヘテロ原子を含まない、<1>又は<2>に記載の高分子化合物。

<4> 数平均分子量 (M_n) が、700～100,000である、<1>～<3>の何れかに記載の高分子化合物。

<5> 分子量分布 (M_w/M_n) が、1.5～4.0である、<1>～<4>の何れかに記載の高分子化合物。

<6> 下記式 (D) で表されるメタロセン錯体、及び非配位性アニオンとカチオンからなるイオン性化合物の存在下、アルコシアレーン類及び／又はピリジン類とジエン類とを反応させて高分子化合物を生成する重合工程を含む高分子化合物の製造方法。

[化3]

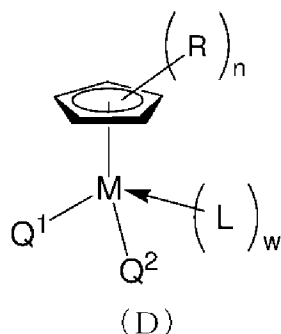


(式 (D) 中、 M はスカンジウム原子、イットリウム原子、サマリウム原子、ガドリニウム原子、又はルテチウム原子を、 R は窒素原子、酸素原子、ケイ素原子、リン原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも

も1種の原子を含んでいてもよい炭素数1～20の炭化水素基を、 Q^1 及び Q^2 はそれぞれ独立してモノアニオン配位子、又は多座配位子におけるアニオン性配位座を、 L はそれぞれ独立して中性ルイス塩基、又は多座配位子におけるルイス塩基性の中性配位座を、 n は0～5の整数を、 w は0～3の整数を表す。但し、 n が2以上の整数である場合、 R の炭化水素基は R のその他の炭化水素基と連結して環状構造を形成していてもよい。)

<7> 下記式(D)で表されるメタロセン錯体、及び非配位性アニオンとカチオンからなるイオン性化合物の存在下、アルコキシアレーン構造及び／又はピリジン構造と脂肪族炭素－炭素二重結合の両方を有する化合物を重合させて高分子化合物を生成する重合工程を含む高分子化合物の製造方法。

[化4]



(式(D)中、 M はスカンジウム原子、イットリウム原子、サマリウム原子、ガドリニウム原子、又はルテチウム原子を、 R は窒素原子、酸素原子、ケイ素原子、リン原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも1種の原子を含んでいてもよい炭素数1～20の炭化水素基を、 Q^1 及び Q^2 はそれぞれ独立してモノアニオン配位子、又は多座配位子におけるアニオン性配位座を、 L はそれぞれ独立して中性ルイス塩基、又は多座配位子におけるルイス塩基性の中性配位座を、 n は0～5の整数を、 w は0～3の整数を表す。但し、 n が2以上の整数である場合、 R の炭化水素基は R のその他の炭化水素基と連結して環状構造を形成していてもよい。)

発明の効果

[0008] 本発明によれば、応用性の高い新規な高分子化合物を提供することができ

る。

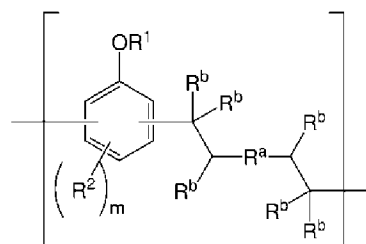
発明を実施するための形態

[0009] 本発明の詳細を説明するに当たり、具体例を挙げて説明するが、本発明の趣旨を逸脱しない限り以下の内容に限定されるものではなく、適宜変更して実施することができる。

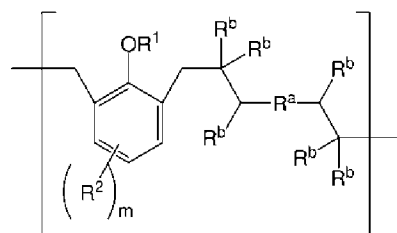
[0010] <高分子化合物 1>

本発明の一態様である高分子化合物（以下、「本発明の高分子化合物 1」と略す場合がある。）は、下記式（A-1）～（A-4）、及び（B-1）～（B-3）で表される繰り返し構造から選択される少なくとも 1 種を含むことを特徴とする。

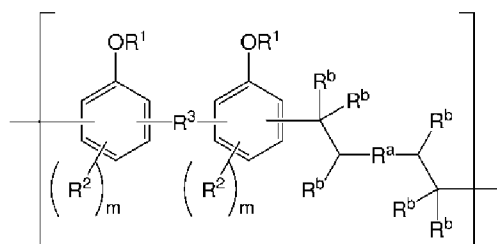
[化5]



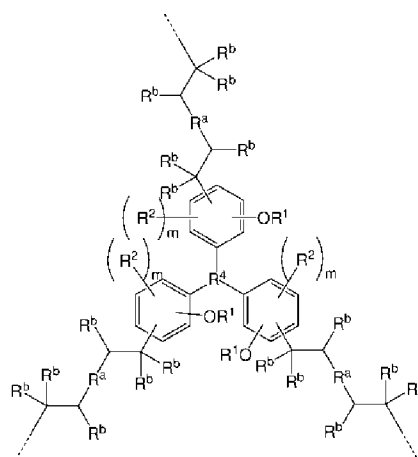
(A-1)



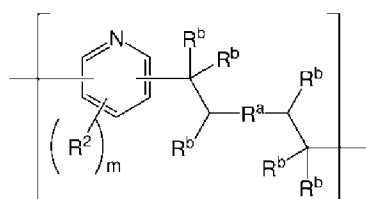
(A-2)



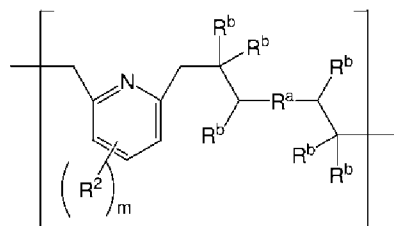
(A-3)



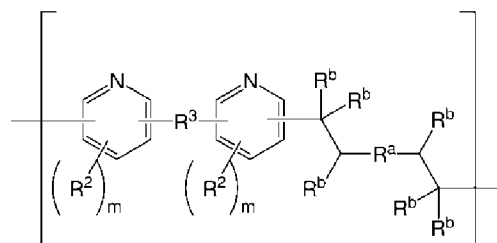
(A-4)



(B-1)



(B-2)



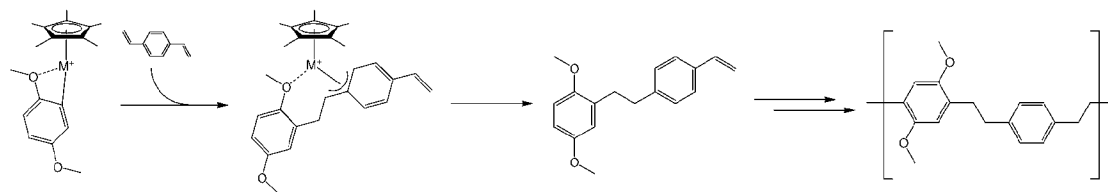
(B-3)

(式 (A-1) ~ (A-4)、及び (B-1) ~ (B-3) 中、R¹はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基を、R²はそれぞれ独立してハロゲン原子、又は窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも 1 種の原子を含んでもよい炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を、

R^3 は単結合、又は窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい炭素数1～20の2価の炭化水素基を、 R^4 は窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい炭素数1～20の3価の炭化水素基を、 R^a はそれぞれ独立して単結合、又は窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい炭素数1～20の2価の炭化水素基を、 R^b はそれぞれ独立して水素原子、又は窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい炭素数1～6の炭化水素基を、 m はそれぞれ独立して0～3の整数を表す。但し、 R^2 が炭化水素基である場合、 R^2 の炭化水素基は R^1 の炭化水素基及び／又は R^2 のその他の炭化水素基と連結して環状構造を形成していてもよい。また、 R^b が炭化水素基である場合、 R^b の炭化水素基は R^a の炭化水素基及び／又は R^b のその他の炭化水素基と連結して環状構造を形成していてもよい。)

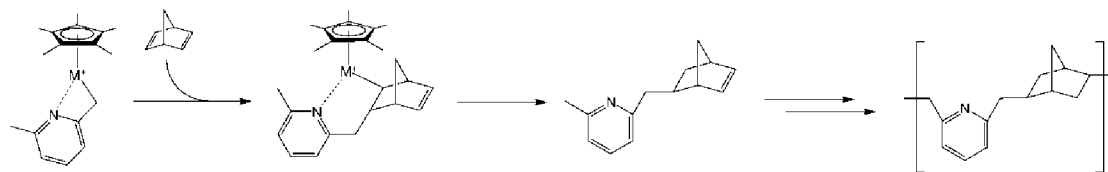
本発明者らは、特定のメタロセン錯体（詳細については後述する。）を利用することにより、アルコキシアレーン類やピリジン類の環上の炭素－水素結合（C－H結合）を活性化して、アルケン類への付加反応を進行させることができることを明らかとしている。そして、アルケン類として炭素－炭素二重結合を2つ有するジエン類を使用することにより、重付加反応が進行して、高分子化合物を効率良く製造できることを見出したのである。なお、下記式は「アルコキシアレーン類」として「1,4-ジメトキシベンゼン」を、「ジエン類」として「1,4-ジビニルベンゼン」を使用した場合の反応機構を表した式である（下記式において1,4-ジメトキシベンゼンは、2位で1,4-ジビニルベンゼンに付加しているが、置換基等によってアルコキシアレーン類の付加する位置を制御できるため、本発明の高分子化合物は2位で結合したものに限定されるものではない。）。

[化6]



また、2位（ α 位）にメチル基（ $-\text{CH}_3$ ）を有するアルコキシアレーン類やピリジン類を使用した場合、メチル基の炭素－水素結合が活性化されて、メチル基の位置でアルケン類への付加反応が進行することも本発明者らは明らかとしている。下記式は、「ピリジン類」として「2，6－ルチジン」を、「ジエン類」として「2，5－ノルボルナジエン」を使用した場合の反応機構を表した式である。

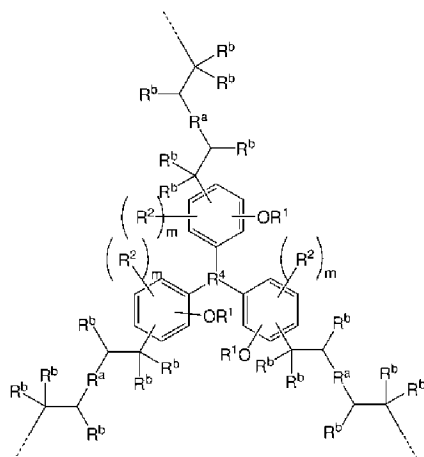
[化7]



即ち、炭素－炭素結合（ $\text{C}-\text{C}$ 結合）が形成する重付加反応によって、アルコキシアレーン類やピリジン類に由来する芳香族環とジエン類に由来する脂肪族鎖を主鎖に有する有用な高分子化合物を簡便に製造できるのである。

なお、式（A－4）は、3次元的に重合が進んだことにより形成した繰り返し構造を表しており、式（A－4）中の「・・・」は、その先がアルコキシアレーン類由来の構造とジエン類由来の構造を繰り返す構造であることを意味する。

[化8]



以下、「式 (A-1) ~ (A-4)、及び (B-1) ~ (B-3) で表される繰り返し構造」等について詳細に説明する。

[0011] R¹はそれぞれ独立して「炭素数1~6の炭化水素基」を表しているが、「炭化水素基」は、直鎖状の飽和炭化水素基に限られず、炭素-炭素不飽和結合、分岐構造、環状構造のそれぞれを有していてもよいことを意味する。

R¹の炭化水素基の炭素数は、好ましくは4以下、より好ましくは3以下、さらに好ましくは2以下である。

R¹としては、メチル基 (-CH₃)、エチル基 (-C₂H₅)、n-プロピル基 (-ⁿC₃H₇)、i-プロピル基 (-ⁱC₃H₇)、n-ブチル基 (-ⁿC₄H₉)、t-ブチル基 (-^tC₄H₉)、フェニル基 (-C₆H₅) 等が挙げられる。

[0012] R²はそれぞれ独立して「ハロゲン原子」、又は「窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい炭素数1~20の炭化水素基」を表しているが、「窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい」とは、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子等を含む官能基を含んでもよいことを意味するほか、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等を含む連結基を炭素骨格の内部又は末端に含んでもよいことを意味するものとする。なお、「炭化水素基」は、前述のものと同義であ

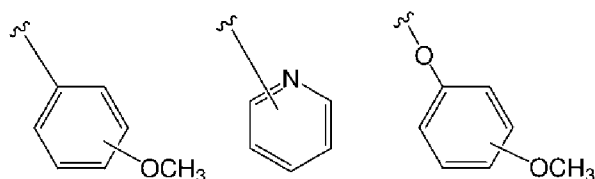
る。従って、「窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも1種の原子を含んでいてもよい」炭化水素基には、例えば $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ のようなエーテル基を炭素骨格の内部に含む炭素数2の炭化水素基、及び $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ のようなエーテル基を炭素骨格の末端に含む炭素数2の炭化水素基等が含まれる。

R^2 が炭化水素基である場合、 R^2 の炭化水素基の炭素数は、好ましくは2以上、より好ましくは3以上、さらに好ましくは4以上であり、好ましくは18以下、より好ましくは16以下、さらに好ましくは14以下である。

R^2 が炭化水素基である場合、 R^2 に含まれる官能基や連結基としては、アミド基 ($-\text{NHCO}-$)、エーテル基 ($-\text{O}-$)、チオエーテル基 ($-\text{S}-$)、フルオロ基 ($-\text{F}$)、クロロ基 ($-\text{Cl}$)、ブロモ基 ($-\text{Br}$)、ヨード基 ($-\text{I}$)、ジメチルアミノ基 ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$) 等が挙げられる。

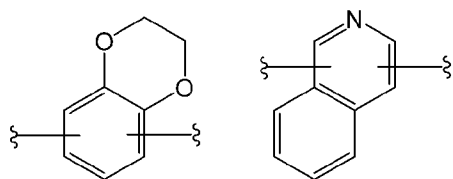
R^2 としては、フルオロ基 ($-\text{F}$)、クロロ基 ($-\text{Cl}$)、ブロモ基 ($-\text{Br}$)、ヨード基 ($-\text{I}$)、メチル基 ($-\text{CH}_3$)、エチル基 ($-\text{C}_2\text{H}_5$)、 n -プロピル基 ($-\text{C}_3\text{H}_7$)、 i -プロピル基 ($-\text{C}_3\text{H}_7$)、 n -ブチル基 ($-\text{C}_4\text{H}_9$)、 t -ブチル基 ($-\text{C}_4\text{H}_9$)、フェニル基 ($-\text{C}_6\text{H}_5$)、ナフチル基 ($-\text{C}_{10}\text{H}_7$)、メトキシフェニル基 ($-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$)、ピリジル基 ($-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$)、メトキシ基 ($-\text{OCH}_3$)、エトキシ基 ($-\text{OC}_2\text{H}_5$)、フェノキシ基 ($-\text{OC}_6\text{H}_5$)、メトキシフェノキシ基 ($-\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$) 等が挙げられる。なお、下記式は、メトキシフェニル基、ピリジル基、メトキシフェノキシ基である。

[化9]



R^2 が炭化水素基である場合、 R^2 の炭化水素基は R^1 の炭化水素基及び／又は R^2 のその他の炭化水素基と連結して環状構造を形成していてもよいが、環状構造を形成している状態としては、下記式で表されるものが挙げられる。

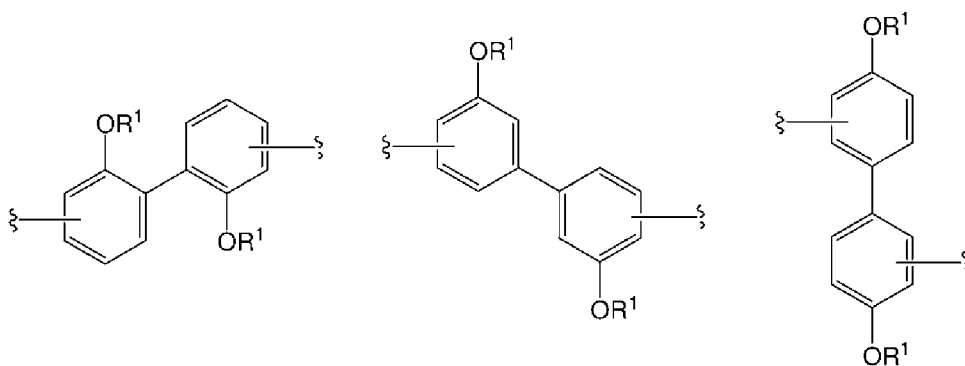
[化10]



なお、 R^2 の炭化水素基が R^1 の炭化水素基及び／又は R^2 のその他の炭化水素基と連結して環状構造を形成している場合の炭化水素基の炭素数は、総炭素数が20以下であるとする。

[0013] R^3 は「単結合」、又は「窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい炭素数1～20の2価の炭化水素基」を表しているが、「2価の炭化水素基」とは、2つの結合部位を有する炭化水素基であることを意味し、直鎖状の飽和炭化水素基に限られず、炭素－炭素不飽和結合、分岐構造、環状構造のそれぞれを有していてもよいことを意味する。なお、「窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい」は、前述のものと同義である。また、 R^3 が単結合である状態としては、下記式で表されるものが挙げられる。

[化11]



R^3 が炭化水素基である場合、 R^3 の炭化水素基の炭素数は、好ましくは18以下、より好ましくは16以下、さらに好ましくは14以下、特に好ましくは8以下である。

R^3 が炭化水素基である場合、 R^3 に含まれる官能基や連結基としては、アミド基（ $-NH-$ ）、アミド基（ $-NHCO-$ ）、エーテル基（ $-O-$ ）、

カルボニル基 ($-\text{CO}-$)、エステル結合 ($-\text{COOC}_n\text{H}_{2n}-$)、チオエーテル基 ($-\text{S}-$)、フルオロ基 ($-\text{F}$)、クロロ基 ($-\text{Cl}$)、ブロモ基 ($-\text{Br}$)、ヨード基 ($-\text{I}$)、ジメチルアミノ基 ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$) 等が挙げられる。なお、高分子化合物の化学的安定性の観点から、 R^3 は主鎖としてヘテロ原子を含まないことが好ましく、より具体的には、アミド基 ($-\text{NHCO}-$)、エーテル基 ($-\text{O}-$)、チオエーテル基 ($-\text{S}-$) を含まないことが好ましい。「主鎖」の詳細については、後述するものとする。

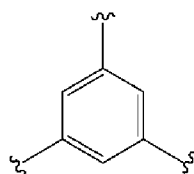
R^3 としては、単結合、メチレン基 ($-\text{CH}_2-$)、エチレン基 ($-\text{C}_2\text{H}_4-$)、 n -プロピレン基 ($-\text{C}_3\text{H}_6-$)、 i -プロピレン基 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$)、フェニレン基 ($-\text{C}_6\text{H}_4-$) 等が挙げられる。

[0014] R^4 は「窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも1種の原子を含んでいてもよい炭素数1~20の3価の炭化水素基」を表しているが、「3価の炭化水素基」とは、3つの結合部位を有する炭化水素基であることを意味し、直鎖状の飽和炭化水素基に限られず、炭素-炭素不飽和結合、分岐構造、環状構造のそれぞれを有していてもよいことを意味する。なお、「窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも1種の原子を含んでいてもよい」は、前述のものと同義である。

R^4 の炭化水素基の炭素数は、好ましくは18以下、より好ましくは16以下、さらに好ましくは14以下、特に好ましくは8以下である。

R^4 としては、メチン基 ($>\text{CH}-$)、メチルメチン基 ($>\text{C}(\text{CH}_3)-$)、下記式で表されるもの等が挙げられる。

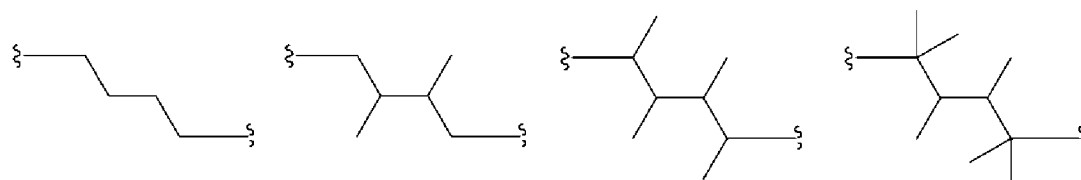
[化12]



[0015] R^a はそれぞれ独立して「単結合」、又は「窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも1種の原子を含んでいてもよ

い炭素数 1 ～ 20 の 2 価の炭化水素基」を表しているが、「2 価の炭化水素基」と「窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも 1 種の原子を含んでいてもよい」は、前述のものと同義である。また、 R^a が単結合である状態としては、下記式で表されるものが挙げられる。

[化13]



R^a が炭化水素基である場合、 R^a の炭化水素基の炭素数は、好ましくは 2 以上、より好ましくは 3 以上、さらに好ましくは 4 以上であり、好ましくは 18 以下、より好ましくは 16 以下、さらに好ましくは 14 以下である。

R^a が炭化水素基である場合、 R^a に含まれる官能基や連結基としては、アミド基 ($-\text{NHCO}-$)、エーテル基 ($-\text{O}-$)、チオエーテル基 ($-\text{S}-$)、フルオロ基 ($-\text{F}$)、クロロ基 ($-\text{Cl}$)、ブロモ基 ($-\text{Br}$)、ヨード基 ($-\text{I}$)、ジメチルアミノ基 ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$) 等が挙げられる。なお、高分子化合物の化学的安定性の観点から、 R^a は主鎖としてヘテロ原子を含まないことが好ましく、より具体的には、アミド基 ($-\text{NHCO}-$)、エーテル基 ($-\text{O}-$)、チオエーテル基 ($-\text{S}-$) を含まないことが好ましい。

「主鎖」の詳細については、後述するものとする。

R^a としては、単結合、メチレン基 ($-\text{CH}_2-$)、エチレン基 ($-\text{C}_2\text{H}_4-$)、 n -プロピレン基 ($-\text{C}_3\text{H}_6-$)、 i -プロピレン基 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$)、フェニレン基 ($-\text{C}_6\text{H}_4-$)、ナフチレン基 ($-\text{C}_{10}\text{H}_6-$)、ジフェニレン基 ($-\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4-$) 等が挙げられる。

[0016] R^b はそれぞれ独立して「水素原子」、又は「窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも 1 種の原子を含んでいてもよい炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基」を表しているが、「窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも 1 種の原子を含んで

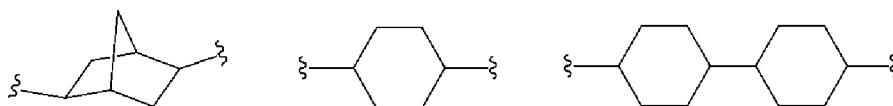
いてもよい」は、前述のものと同義である。

R^b が炭化水素基である場合、 R^b に含まれる官能基や連結基としては、アミド基 ($-\text{NHCO}-$)、エーテル基 ($-\text{O}-$)、チオエーテル基 ($-\text{S}-$)、フルオロ基 ($-\text{F}$)、クロロ基 ($-\text{Cl}$)、ブロモ基 ($-\text{Br}$)、ヨード基 ($-\text{I}$)、ジメチルアミノ基 ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$) 等が挙げられる。

R^b としては、水素原子、メチル基 ($-\text{CH}_3$)、エチル基 ($-\text{C}_2\text{H}_5$)、 n -プロピル基 ($-\text{C}_3\text{H}_7$)、 i -プロピル基 ($-\text{C}_3\text{H}_7$)、 n -ブチル基 ($-\text{C}_4\text{H}_9$)、 t -ブチル基 ($-\text{C}_4\text{H}_9$) 等が挙げられる。

R^b が炭化水素基である場合、 R^b の炭化水素基は R^a の炭化水素基及び／又は R^b のその他の炭化水素基と連結して環状構造を形成していてもよいが、 R^b の炭化水素基が R^a の炭化水素基及び／又は R^b のその他の炭化水素基と連結して環状構造を形成している状態としては、下記式で表されるものが挙げられる。

[化14]

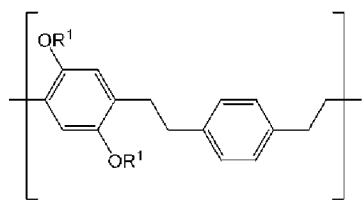


なお、 R^b の炭化水素基が R^a の炭化水素基及び／又は R^b のその他の炭化水素基と連結して環状構造を形成していてもよい場合の炭化水素基の炭素数は、 R^a と R^b の炭化水素基の炭素数の合計が20以下であるとする。

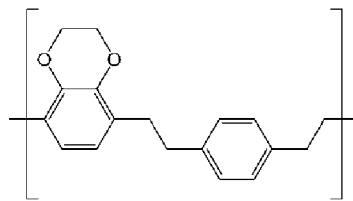
[0017] m はそれぞれ独立して0～3の整数を表しているが、好ましくは2以下、より好ましくは1以下である。

[0018] 式(A-1)で表される繰り返し構造としては、下記式(A-1-1)～(A-1-6)の何れかで表されるものが挙げられる。

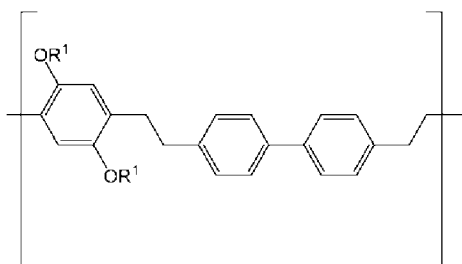
[化15]



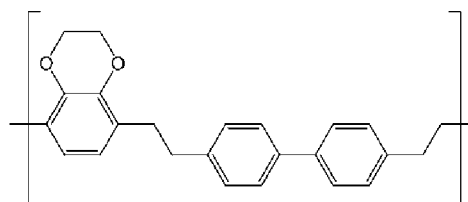
(A-1-1)



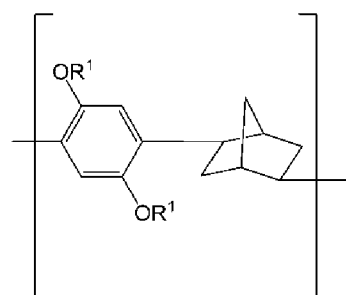
(A-1-2)



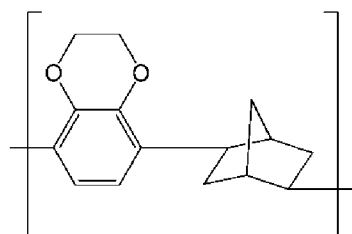
(A-1-3)



(A-1-4)



(A-1-5)

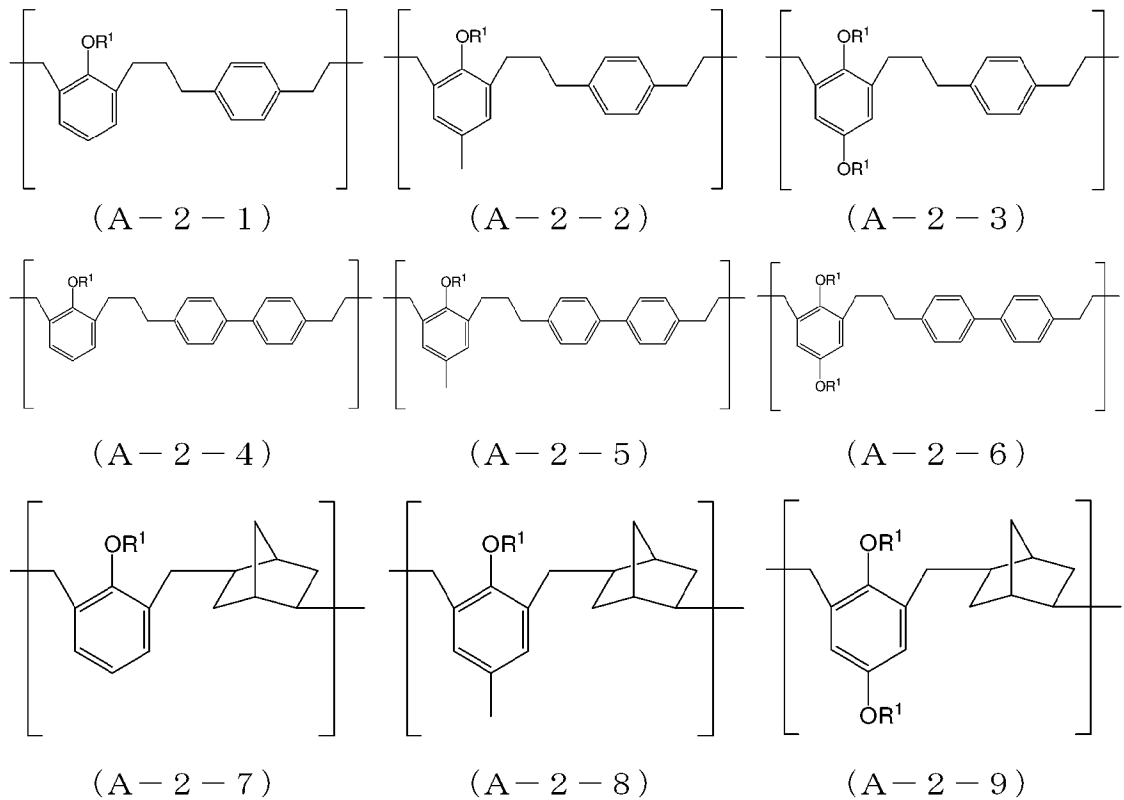


(A-1-6)

(式 (A-1-1) ~ (A-1-6) 中、R¹はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基を表す。)

[0019] 式 (A-2) で表される繰り返し構造としては、下記式 (A-2-1) ~ (A-2-9) の何れかで表されるものが挙げられる。

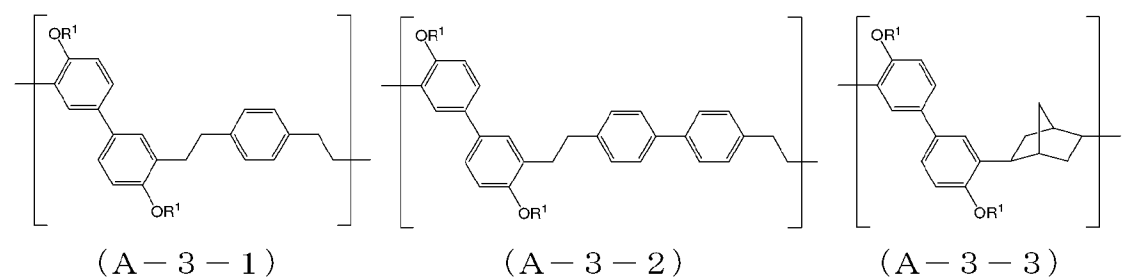
[化16]



(式 (A-2-1) ~ (A-2-9) 中、R¹はそれぞれ独立して炭素数1~6の炭化水素基を表す。)

[0020] 式 (A-3) で表される繰り返し構造としては、下記式 (A-3-1) ~ (A-3-3) の何れかで表されるものが挙げられる。

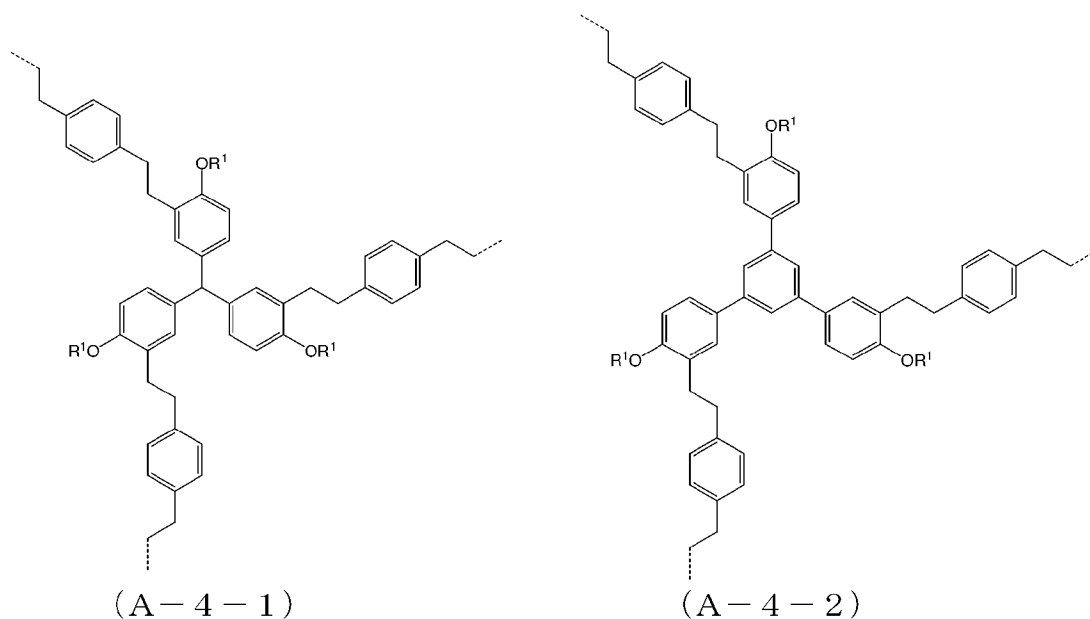
[化17]



(式 (A-3-1) ~ (A-3-3) 中、R¹はそれぞれ独立して炭素数1~6の炭化水素基を表す。)

[0021] 式 (A-4) で表される繰り返し構造としては、下記式 (A-4-1) ~ (A-4-2) で表されるものが挙げられる。

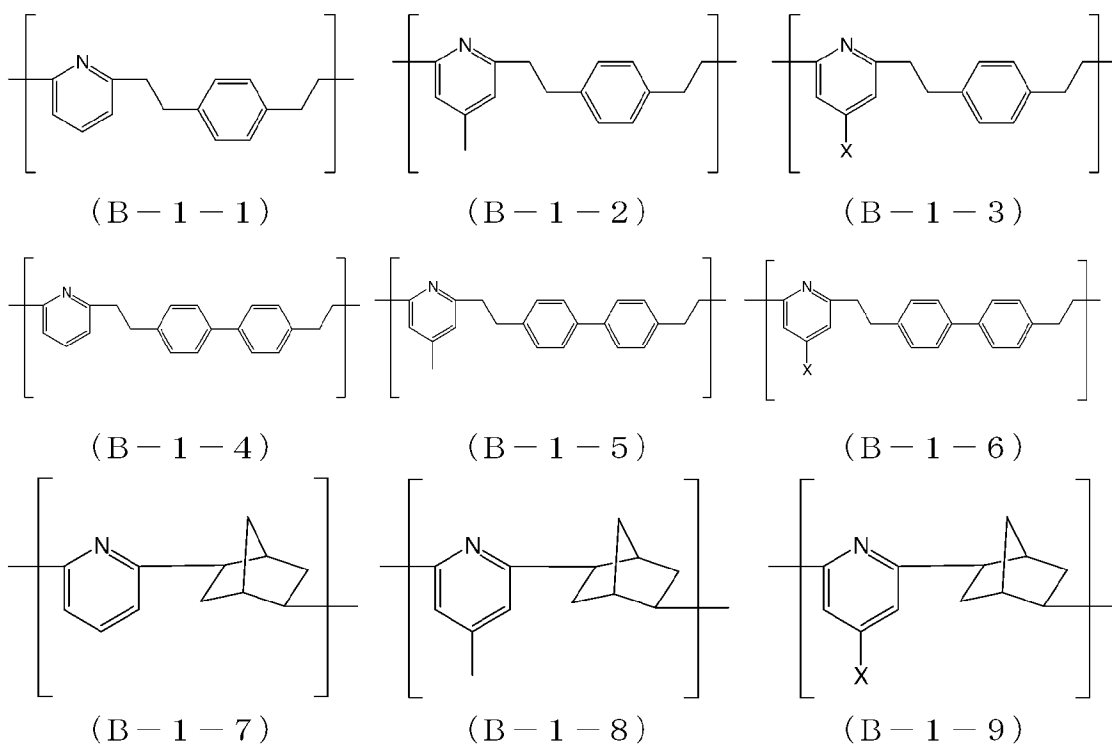
[化18]



(式 (A-4-1) ~ (A-4-2) 中、R¹はそれぞれ独立して炭素数1~6の炭化水素基を表す。)

[0022] 式 (B-1) で表される繰り返し構造としては、下記式 (B-1-1) ~ (B-1-27) の何れかで表されるものが挙げられる。

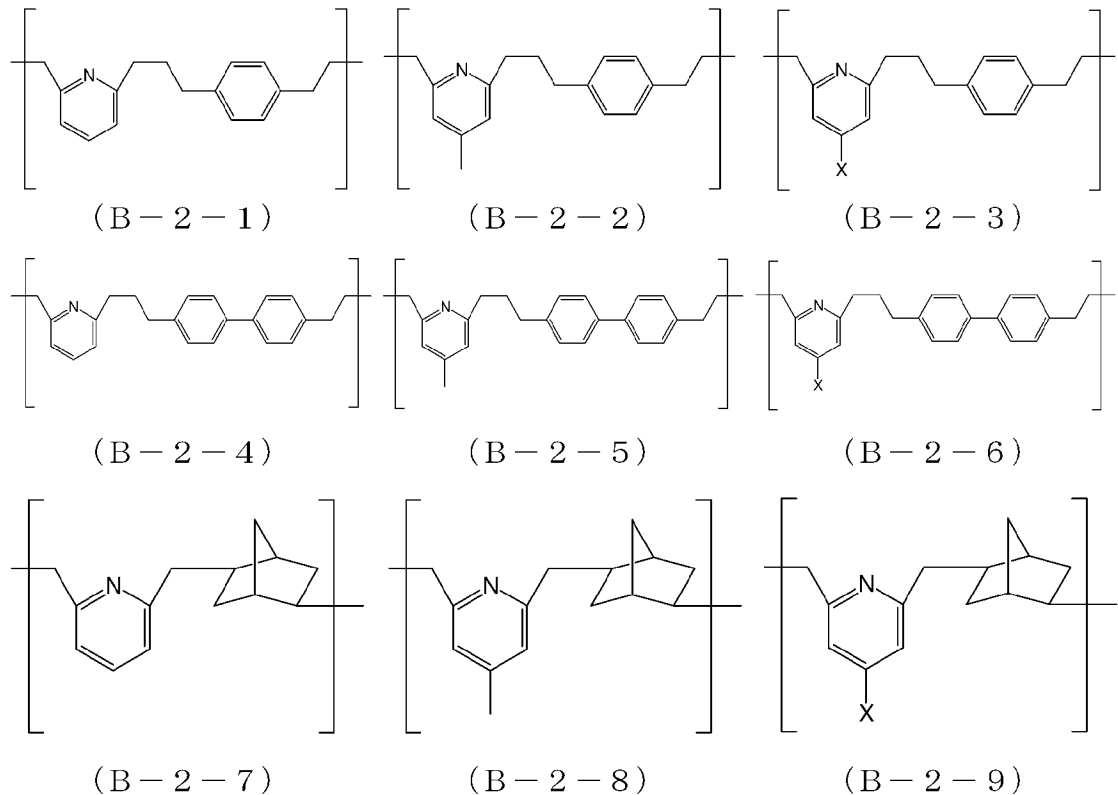
[化19]



(式 (B-1-1) ~ (B-1-9) 中、Xはハロゲン原子を表す。)

[0023] 式 (B-2) で表される繰り返し構造としては、下記式 (B-2-1) ~ (B-2-9) の何れかで表されるものが挙げられる。

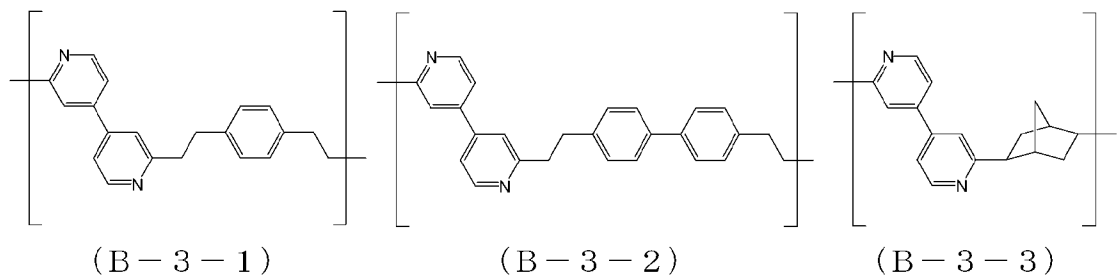
[化20]



(式 (B-2-1) ~ (B-2-9) 中、Xはハロゲン原子を表す。)

[0024] 式 (B-3) で表される繰り返し構造としては、下記式 (B-3-1) ~ (B-3-3) の何れかで表されるものが挙げられる。

[化21]

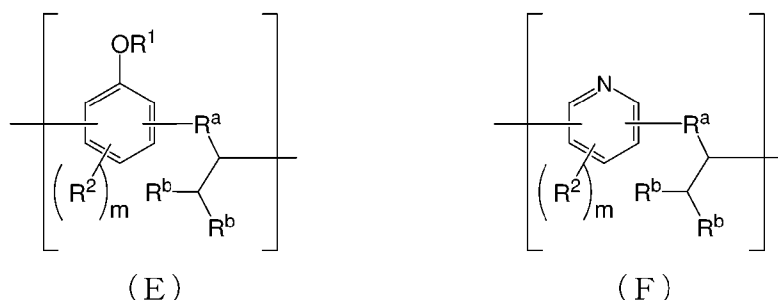


[0025] <高分子化合物 2>

本発明の別の一態様である高分子化合物（以下、「本発明の高分子化合物

2」と略す場合がある。)は、下記式(E)及び(F)で表される繰り返し構造から選択される少なくとも1種を含むことを特徴とする。

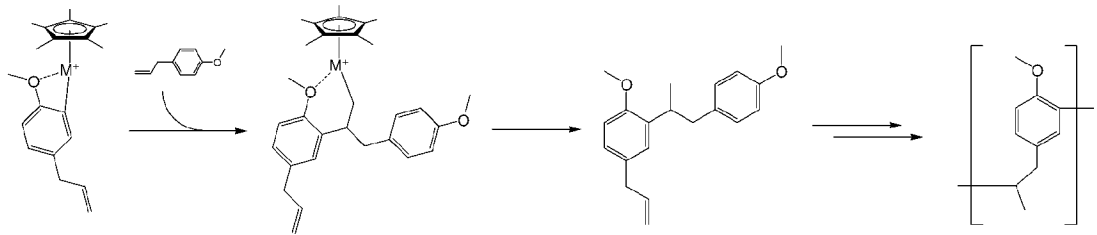
[化22]



(式(E)及び(F)中、R¹はそれぞれ独立して炭素数1～6の炭化水素基を、R²はそれぞれ独立してハロゲン原子、又は窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい炭素数1～20の炭化水素基を、Rᵃはそれぞれ独立して単結合、又は窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい炭素数1～20の2価の炭化水素基を、Rᵇはそれぞれ独立して水素原子、又は窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい炭素数1～6の炭化水素基を、mはそれぞれ独立して0～3の整数を表す。但し、R²が炭化水素基である場合、R²の炭化水素基はR¹の炭化水素基及び／又はR²のその他の炭化水素基と連結して環状構造を形成していてもよい。また、Rᵇが炭化水素基である場合、Rᵇの炭化水素基はRᵃの炭化水素基及び／又はRᵇのその他の炭化水素基と連結して環状構造を形成していてもよい。)

本発明者らは、アルコキシアレーン構造及び／又はピリジン構造と脂肪族炭素－炭素二重結合の両方を有する化合物を使用することにより、単独で重付加反応が進行し、高分子化合物を効率良く製造できることも見出したのである。なお、下記式は「アルコキシアレーン構造及び／又はピリジン構造と脂肪族炭素－炭素二重結合の両方を有する化合物」として「4－アリルアニソール」を使用した場合の反応機構を表した式である。

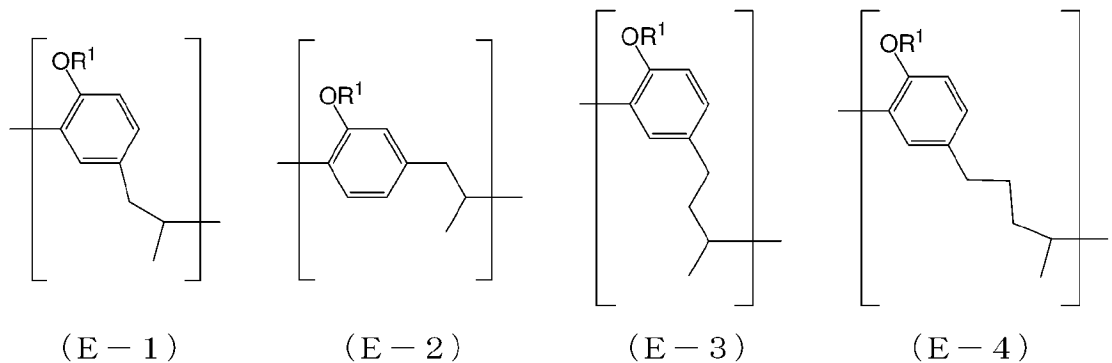
[化23]



なお、「式 (E) 及び (F) で表される繰り返し構造」の R^1 、 R^2 、 R^a 、 R^b 、 m は、前述のものと同様である。

[0026] 式 (E) で表される繰り返し構造としては、下記式 (E-1) ~ (E-4) の何れかで表されるものが挙げられる。

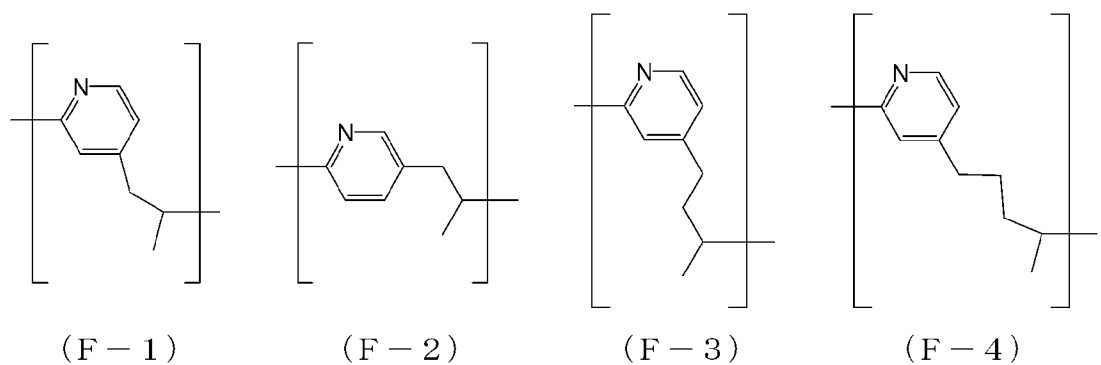
[化24]



(式 (E-1) ~ (E-4) 中、 R^1 はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基を表す。)

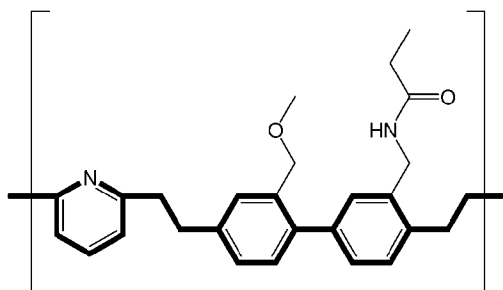
[0027] 式 (F) で表される繰り返し構造としては、下記式 (F-1) ~ (F-4) の何れかで表されるものが挙げられる。

[化25]



[0028] 本発明の高分子化合物 1 及び本発明の高分子化合物 2 は、主鎖にアルコキシアレーン構造のアルコキシ基の酸素原子及びピリジン構造の窒素原子以外のヘテロ原子を含まないことが好ましい。なお、「主鎖」とは、炭素数が最大となる高分子化合物の幹（骨格）を意味し、より具体的には結合が開裂した場合に高分子化合物の分子量が半減してしまう幹（骨格）を意味するものとする。例えば、下記式で表される繰り返し構造の場合、太線で表された幹（骨格）が「主鎖」ということになり、かかる高分子化合物は、主鎖にピリジン構造の窒素原子以外のヘテロ原子を含まないことになる。主鎖にヘテロ原子を含まないことによって、構造に由来する難点を解消することができる。

[化26]



[0029] 本発明の高分子化合物 1 及び本発明の高分子化合物 2 は、式 (A-1) ~ (A-3)、及び (B-1) ~ (B-3) で表される繰り返し構造等以外の構造、分子量、架橋構造の有無等は特に限定されない。

以下、本発明の高分子化合物 1 及び本発明の高分子化合物 2 の分子量等について詳細に説明する。

[0030] 本発明の高分子化合物 1 及び本発明の高分子化合物 2 における式 (A-1) ~ (A-3)、及び (B-1) ~ (B-3) で表される繰り返し構造及び式 (E) 及び (F) で表される繰り返し構造の含有比率（繰り返し構造を複数種類有する場合は総含有比率）は、物質量換算で、通常 20% 以上、好ましくは 40% 以上、より好ましくは 60% 以上、さらに好ましくは 80% 以上、特に好ましくは 100% である。

[0031] 本発明の高分子化合物 1 及び本発明の高分子化合物 2 の数平均分子量 (M_n)

) は、通常 500 以上、好ましくは 600 以上、より好ましくは 700 以上であり、通常 200,000 以下、好ましくは 150,000 以下、より好ましくは 100,000 以下である。

本発明の高分子化合物 1 及び本発明の高分子化合物 2 の重量平均分子量 (M_w) は、通常 600 以上、好ましくは 700 以上、より好ましくは 800 以上であり、通常 200,000 以下、好ましくは 170,000 以下、より好ましくは 150,000 以下である。

本発明の高分子化合物 1 及び本発明の高分子化合物 2 の分子量分布 (M_w/M_n) は、通常 1.1 以上、好ましくは 1.3 以上、より好ましくは 1.5 以上であり、通常 5 以下、好ましくは 4.5 以下、より好ましくは 4 以下である。

上記範囲内であると、高分子化合物を様々な用途に利用し易くなる。

なお、高分子化合物 1 及び本発明の高分子化合物 2 の平均分子量は、ゲル透過クロマトグラフィー (GPC) を使用した公知の方法で測定することができる。

[0032] 本発明の高分子化合物 1 及び本発明の高分子化合物 2 は、結晶性、非結晶性の何れであってもよいが、結晶性の高分子化合物であることが好ましい。結晶性の高分子化合物であると、様々な用途に利用し易くなる。

[0033] 本発明の高分子化合物 1 及び本発明の高分子化合物 2 の融点 (T_m) は、通常 10°C 以上、好ましくは 20°C 以上、より好ましくは 30°C 以上であり、通常 350°C 以下、好ましくは 330°C 以下、より好ましくは 300°C 以下である。

本発明の高分子化合物のガラス転移点 (T_g) は、通常 30°C 以上、好ましくは 40°C 以上、より好ましくは 50°C 以上であり、通常 350°C 以下、好ましくは 330°C 以下、より好ましくは 300°C 以下である。

上記範囲内であると、高分子化合物を様々な用途に利用し易くなる。なお、高分子化合物の融点やガラス転移点は、示差走査熱量計 (DSC) を使用した公知の方法で測定することができる。

[0034] 本発明の高分子化合物 1 及び本発明の高分子化合物 2 の用途は、特に限定されず、高分子化合物の特性に応じて適宜選択することができるが、例えば絶縁材料、光学用機能性フィルム、磁気テープ、写真フィルム、包装フィルム、容器、自動車部品等が挙げられる。

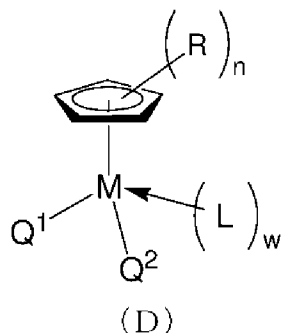
[0035] 本発明の高分子化合物 1 及び本発明の高分子化合物 2 の製造方法は、特に限定されず、クロスカップリング重合等の公知の重合法を利用して製造することが挙げられるが、特定のメタロセン錯体及びイオン性化合物の存在下、アルコキシアレーン類及び／又はピリジン類とジエン類とを反応させる方法、又はアルコキシアレーン構造及び／又はピリジン構造と脂肪族炭素－炭素二重結合の両方を有する化合物を重合させる方法を利用して製造することが好ましい。なお、これらの方法については、「高分子化合物の製造方法 1」及び「高分子化合物の製造方法 2」において詳細に説明する。

[0036] <高分子化合物の製造方法 1>

本発明の高分子化合物 1 は、例えば式 (D) で表されるメタロセン錯体、及び非配位性アニオンとカチオンからなるイオン性化合物の存在下、アルコキシアレーン類及び／又はピリジン類とジエン類とを反応させることにより製造することができる。「非配位性アニオンとカチオンからなるイオン性化合物」によって「式 (D) で表されるメタロセン錯体」が活性なカチオン性の錯体に変化し、前述のように「アルコキシアレーン類」や「ピリジン類」の炭素－水素結合を活性化して、ジエン類と重付加反応が進行するものと考えられる。かかる反応は、ヘテロ原子を利用せずに、主鎖となる炭素－炭素結合 (C－C 結合) を形成できる非常に有用な反応であると言える。

なお、下記式 (D) で表されるメタロセン錯体及び非配位性アニオンとカチオンからなるイオン性化合物の存在下、アルコキシアレーン類及び／又はピリジン類とジエン類とを反応させて高分子化合物を生成する重合工程 (以下、「重合工程 1」と略す場合がある。) を含む高分子化合物の製造方法 (以下、「本発明の製造方法 1」と略す場合がある。) も本発明の一態様である。

[化27]

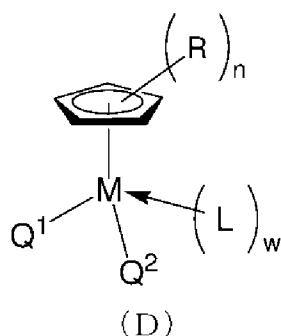


(式 (D) 中、Mはスカンジウム原子、イットリウム原子、サマリウム原子、ガドリニウム原子、又はルテチウム原子を、Rは窒素原子、酸素原子、ケイ素原子、リン原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい炭素数1～20の炭化水素基を、Q¹及びQ²はそれぞれ独立してモノアニオン配位子、又は多座配位子におけるアニオン性配位座を、Lはそれぞれ独立して中性ルイス塩基、又は多座配位子におけるルイス塩基性の中性配位座を、nは0～5の整数を、wは0～3の整数を表す。但し、nが2以上の整数である場合、Rの炭化水素基はRのその他の炭化水素基と連結して環状構造を形成していてもよい。)

以下、「式 (D) で表されるメタロセン錯体」、「非配位性アニオンとカチオンからなるイオン性化合物」、「アルコキシアレーン類」、「ピリジン類」、「ジエン類」等について詳細に説明する。

[0037] (式 (D) で表されるメタロセン錯体)

[化28]



Rの炭化水素基の炭素数は、好ましくは18以下、より好ましくは16以

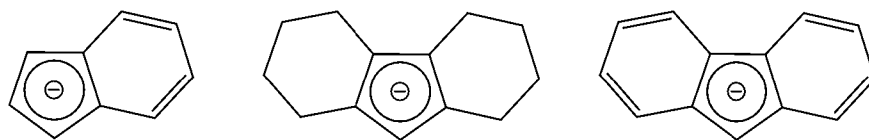
下、さらに好ましくは14以下である。

Rに含まれる官能基や連結基としては、フルオロ基 ($-F$)、クロロ基 ($-Cl$)、ブロモ基 ($-Br$)、ヨード基 ($-I$)、ホスフィノ基 ($-PR'_2$)、アルコキシ基 ($-OR'$)、アリールオキシ基 ($-OAr$)、トリアルキルシリル基 ($-SiR'_3$)、ホスフィンオキシド基 ($-P(=O)R'_2$) 等が挙げられる。

Rとしては、メチル基 ($-CH_3$)、エチル基 ($-C_2H_5$)、 n -プロピル基 ($-C_3H_7$)、 i -プロピル基 ($-iC_3H_7$)、 n -ブチル基 ($-C_4H_9$)、 t -ブチル基 ($-tC_4H_9$)、フェニル基 ($-C_6H_5$)、ナフチル基 ($-C_{10}H_7$) 等が挙げられる。

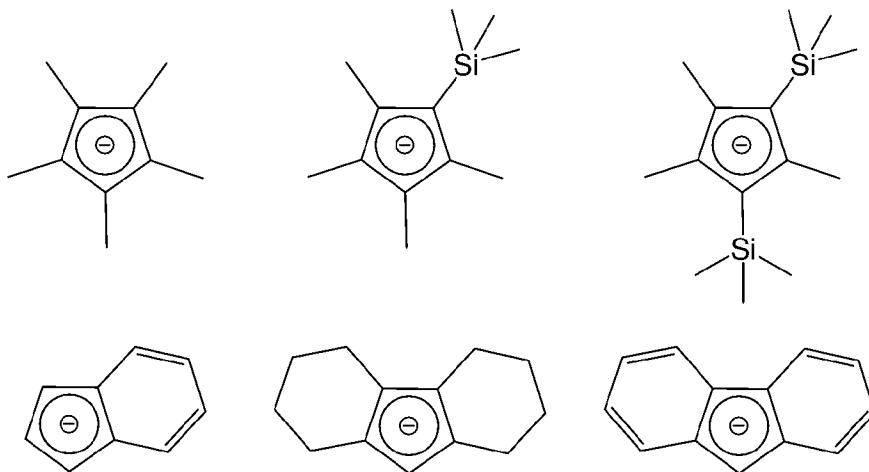
n が2以上の整数である場合、Rの炭化水素基はRのその他の炭化水素基と連結して環状構造を形成していてもよいが、環状構造を形成している状態としては、下記式で表されるようなインデニル環、オクタヒドロフルオレニル環、フルオレニル環が挙げられる。

[化29]



メタロセン配位子としては、下記式で表されるものが挙げられる。

[化30]

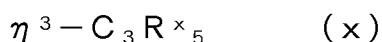


[0038] Q^1 及び Q^2 はそれぞれ独立にモノアニオン配位子、又は多座配位子におけるアニオン性の配位座を表しているが、「多座配位子におけるアニオン性の配位座」とは、Mに配位する配位子が多座配位子であり、かかる多座配位子がアニオン性の配位座 Q^1 のほかに、別のアニオン性の配位座 Q^2 や中性ルイス塩基性の配位座 L を有していることを意味する。

モノアニオン配位子としては、1) ヒドリド、2) 窒素原子、酸素原子、リン原子、硫黄原子、及びヒ素原子から選択される少なくとも1種の原子を含んでいてもよい炭素数1～20の炭化水素基、3) アミド基、4) ホスフィノ基等が挙げられる。

アニオン性の配位座としては、メチレンアニオン ($-\text{CH}_2-$)、フェニルアニオン ($-\text{C}_6\text{H}_5-$) 等が挙げられる。

[0039] 窒素原子、酸素原子、リン原子、硫黄原子、及びヒ素原子から選択される少なくとも1種の原子を含んでいてもよい炭素数1～20の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、アミル基、イソアミル基、ヘキシル基、イソブチル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、セチル基、2-エチルヘキシル基などのアルキル基、フェニル基、下記式 (x) で表される基、下記式 (y) で表される基が挙げられる。



(式 (x) 中、 R'' はそれぞれ独立して水素原子又はアルキル基を表す。)



(式 (y) 中、 $\text{R}^{\vee 1}$ は、それぞれ独立に水素又はアルキル基を、E は N、P、As、O、又は S を、 $\text{R}^{\vee 2}$ はそれぞれ独立してアルキル基又はアリール基を、n は 1 または 2 を表す。)

アミド基としては、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、メチルエチルアミド基、ジ-tert-ブチルアミド基、ジイソプロピルアミド基、ジフェニルアミド基等が挙げられる。

ホスフィノ基は、ジフェニルホスフィノ基、ジシクロヘキシルホスフィノ基、ジエチルホスフィノ基、ジメチルホスフィノ基等が挙げられる。

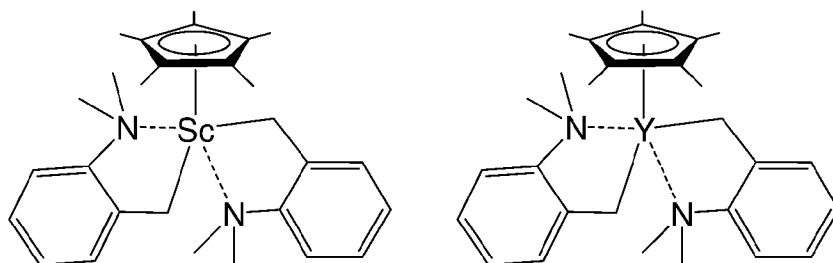
[0040] Lはそれぞれ独立して中性ルイス塩基、又は多座配位子における中性ルイス塩基性の配位座を表しているが、「多座配位子における中性ルイス塩基性の配位座」とは、Mに配位する配位子が多座配位子であり、かかる多座配位子が中性ルイス塩基性の配位座Lのほかに、別の中性ルイス塩基性の配位座L¹、L²を有していることを意味する。

中性ルイス塩基としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメチルアニリン、トリメチルホスフィン、塩化リチウム等が挙げられる。

中性ルイス塩基性の配位座としては、アミノ基が挙げられる。

[0041] 式(D)で表されるメタロセン錯体としては、下記式で表される(C₅Me₅)Sc(CH₂C₆H₄NMe₂-o)₂、(C₅Me₅)Y(CH₂C₆H₄NMe₂-o)₂ものが挙げられる。

[化31]



[0042] 式(D)で表されるメタロセン錯体としては、例えば(1) Li, X.; Nishiura, M.; Mori, K.; Mashiko, T.; Hou, Z. Chem. Commun. 4137, (2007). や(2) Shima, T.; Nishiura, M.; Hou, Z. Organometallics 30, 2513, (2011). に記載された方法に従って合成することができる。

[0043] 重合工程における式(D)で表されるメタロセン錯体の使用量は、特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができるが、アルコキシアレーン類及び／又はピリジン類1molに対して、通常0.0005mol以上、好ましくは0.001mol以上、より好ましくは0.002mol以上であり、通常0.2mol以下、好ましくは0.15mol以下、より好まし

くは0.1 mol以下である。上記範囲内であると、高分子化合物を収率良く製造し易くなる。

[0044] (非配位性アニオンとカチオンからなるイオン性化合物)

「非配位性アニオンとカチオンからなるイオン性化合物」は、任意の非配位性アニオンとカチオンによって形成されるイオン性の化合物を意味し、非配位性アニオンやカチオンの具体的種類は特に限定されないことを意味する。

[0045] 非配位性アニオンとしては、例えば、4価のホウ素アニオンが好ましく、テトラ(フェニル)ボレート、テトラキス(モノフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ジフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(トリフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(テトラフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(テトラフルオロメチルフェニル)ボレート、テトラ(トリル)ボレート、テトラ(キシリル)ボレート、(トリフェニル, ペンタフルオロフェニル)ボレート、[トリス(ペンタフルオロフェニル), フェニル]ボレート、トリデカハイドライドー7, 8-ジカルバウンデカボレート等の4価のホウ素アニオンが挙げられる。これらの中でも、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート($[B(C_6F_5)_4]^-$)が特に好ましい。

[0046] カチオンとしては、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプタトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオン等が挙げられる。

カルボニウムカチオンとしては、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ置換フェニルカルボニウムカチオン等の三置換カルボニウムカチオンが含まれる。トリ置換フェニルカルボニウムカチオンとしては、トリ(メチルフェニル)カルボニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)カルボニウムカチオンが挙げられる。

アンモニウムカチオンとしては、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブ

チルアンモニウムカチオン、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムカチオン、ジ（*n*-オクタデシル）メチルアンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン、N，N-ジメチルアニリニウムカチオン、N，N-ジエチルアニリニウムカチオン、N，N-2，4，6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどのN，N-ジアルキルアニリニウムカチオン、ジ（イソプロピル）アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオン等のジアルキルアンモニウムカチオンが挙げられる。

ホスホニウムカチオンとしては、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ（メチルフェニル）ホスホニウムカチオン、トリ（ジメチルフェニル）ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンが挙げられる。これらの中でも、アニリニウムカチオン、カルボニウムカチオンが好ましく、トリフェニルカルボニウムカチオン（ $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ ）、ジ（*n*-オクタデシル）メチルアンモニウムカチオン、N，N-ジメチルアニリニウムカチオンが特に好ましい。

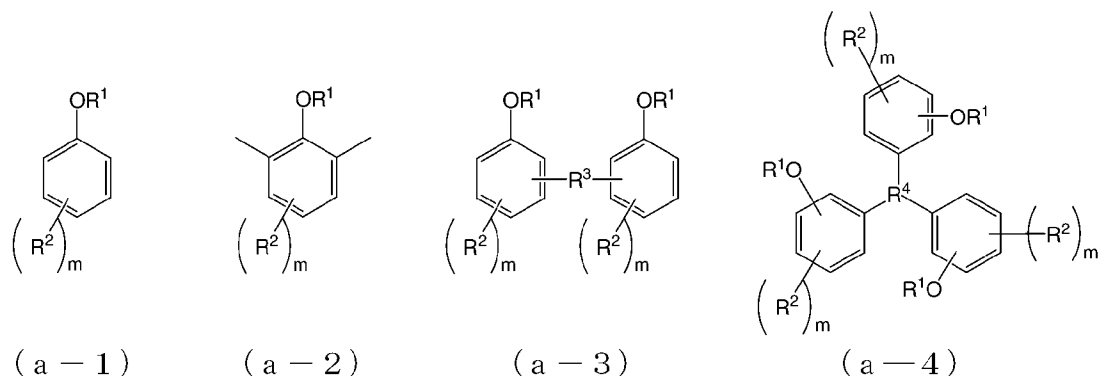
[0047] 非配位性アニオンとカチオンからなるイオン性化合物としては、トリフェニルカルボニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルボニウムテトラキス（テトラフルオロフェニル）ボレート、N，N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、1，1'-ジメチルフェロセニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジ（*n*-オクタデシル）メチルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等が挙げられる。これらの中でも、トリフェニルカルボニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジ（*n*-オクタデシル）メチルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N，N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートが好ましい。

[0048] 重合工程における非配位性アニオンとカチオンからなるイオン性化合物の使用量は、通常、メタロセン錯体に対して1当量用いる。

[0049] （アルコキシアレーン類）

「アルコキシアレーン類」とは、芳香族環にアルコキシ基が結合した構造を有する有機化合物を意味し、その他の構造等については特に限定されないが、下記式（a-1）～（a-4）の何れかで表される化合物が挙げられる。

[化32]

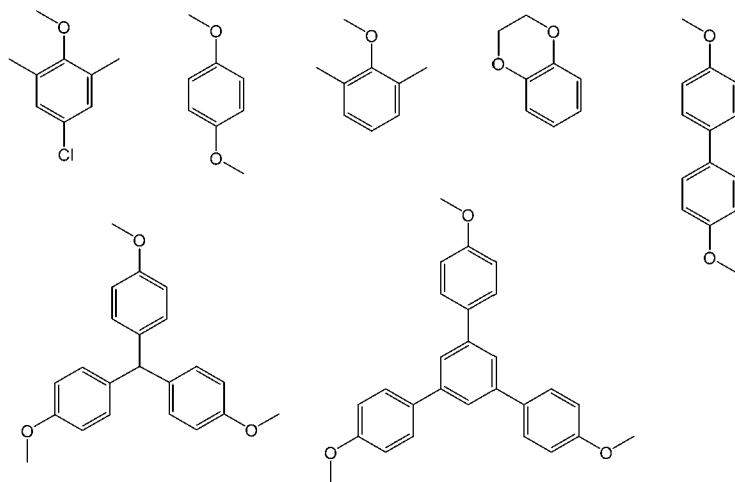


（式（a-1）～（a-4）中、R¹はそれぞれ独立して炭素数1～6の炭化水素基を、R²はそれぞれ独立してハロゲン原子、又は窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい炭素数1～20の炭化水素基を、R³は単結合、又は窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい炭素数1～20の2価の炭化水素基を、R⁴は窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい炭素数1～20の3価の炭化水素基を、mはそれぞれ独立して0～3の整数を表す。但し、R²が炭化水素基である場合、R²の炭化水素基はR¹の炭化水素基及び／又はR²のその他の炭化水素基と連結して環状構造を形成していてもよい。）

なお、R¹、R²、R³、R⁴、mの詳細については、前述のものと同様である。

アルコキシアレーン類としては、下記式で表されるものが挙げられる。

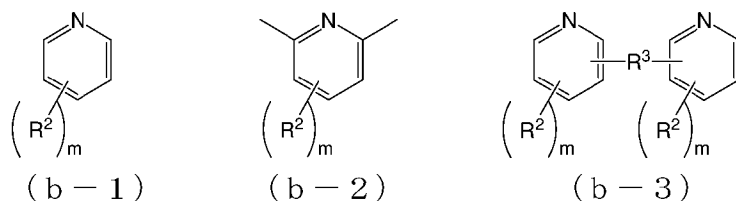
[化33]



[0050] (ピリジン類)

「ピリジン類」とは、ピリジン構造を有する有機化合物を意味し、その他の構造等については特に限定されないが、下記式 (b-1) ~ (b-3) の何れかで表される化合物が挙げられる。

[化34]

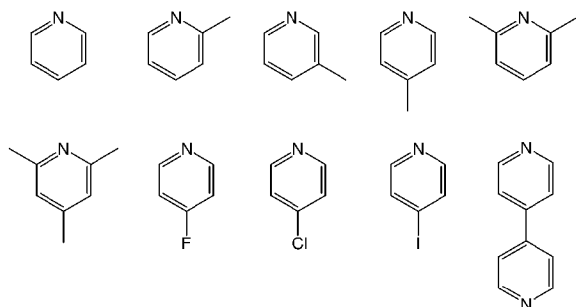


(式 (b-1) ~ (b-3) 中、 R^2 はそれぞれ独立してハロゲン原子、又は窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい炭素数1~20の炭化水素基を、 R^3 は単結合、又は窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい炭素数1~20の2価の炭化水素基を、 m はそれぞれ独立して0~3の整数を表す。但し、 R^2 が炭化水素基である場合、 R^2 の炭化水素基は R^2 のその他の炭化水素基と連結して環状構造を形成していてもよい。)

なお、 R^2 、 R^3 、 m の詳細については、前述のものと同様である。

ピリジン類としては、下記式で表されるものが挙げられる。

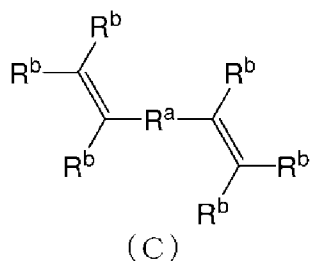
[化35]



[0051] (ジエン類)

「ジエン類」とは、炭素－炭素二重結合を2つ有する有機化合物を意味し、その他の構造等については特に限定されないが、下記式(c)で表される化合物が挙げられる。

[化36]

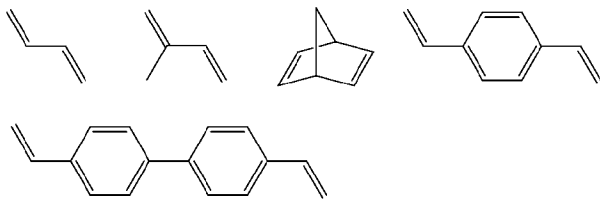


(式(c)中、 R^a はそれぞれ独立して単結合、又は窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい炭素数1～20の2価の炭化水素基を、 R^b はそれぞれ独立して水素原子、又は窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい炭素数1～6の炭化水素基を表す。但し、 R^b が炭化水素基である場合、 R^b の炭化水素基は R^a の炭化水素基及び／又は R^b のその他の炭化水素基と連結して環状構造を形成していてもよい。)

なお、 R^a 、 R^b の詳細については、前述のものと同様である。

ジエン類としては、下記式で表されるものが挙げられる。

[化37]

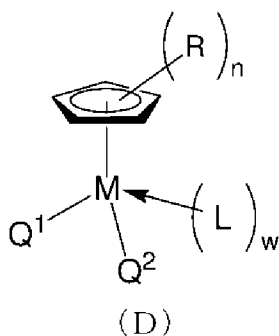


[0052] <高分子化合物の製造方法 2>

本発明の高分子化合物 2 も、例えば式 (D) で表されるメタロセン錯体、及び非配位性アニオンとカチオンからなるイオン性化合物の存在下、アルコキシアレーン構造及び／又はピリジン構造と脂肪族炭素－炭素二重結合の両方を有する化合物を重合させることによって製造することができる。

なお、下記式 (D) で表されるメタロセン錯体及び非配位性アニオンとカチオンからなるイオン性化合物の存在下、アルコキシアレーン構造及び／又はピリジン構造と脂肪族炭素－炭素二重結合の両方を有する化合物を重合させて高分子化合物を生成する重合工程（以下、「重合工程 2」と略す場合がある。）を含む高分子化合物の製造方法（以下、「本発明の製造方法 2」と略す場合がある。）も本発明の一態様である。

[化38]



（式 (D) 中、M はスカンジウム原子、イットリウム原子、サマリウム原子、ガドリニウム原子、又はルテチウム原子を、R は窒素原子、酸素原子、ケイ素原子、リン原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも 1 種の原子を含んでもよい炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基を、Q¹ 及び Q² はそれぞれ独立してモノアニオン配位子、又は多座配位子におけるアニオン

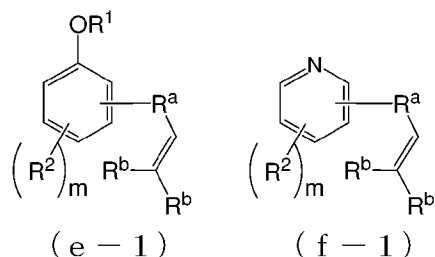
性配位座を、 L はそれぞれ独立して中性ルイス塩基、又は多座配位子におけるルイス塩基性の中性配位座を、 n は0～5の整数を、 w は0～3の整数を表す。但し、 n が2以上の整数である場合、 R の炭化水素基は R のその他の炭化水素基と連結して環状構造を形成していてもよい。）

なお、「式（D）で表されるメタロセン錯体」、「非配位性アニオンとカチオンからなるイオン性化合物」は、前述のものと同様である。

[0053]（アルコキシアレーン構造及び／又はピリジン構造と脂肪族炭素－炭素二重結合の両方を有する化合物）

「アルコキシアレーン構造及び／又はピリジン構造と脂肪族炭素－炭素二重結合の両方を有する化合物」は、芳香族環にアルコキシ基が結合したアルコキシアレーン構造及び／又はピリジン構造と、脂肪族の炭素－炭素二重結合とを有するものであれば、その他の構造等については特に限定されないが、下記式（e－1）～（f－1）の何れかで表される化合物が挙げられる。

[化39]



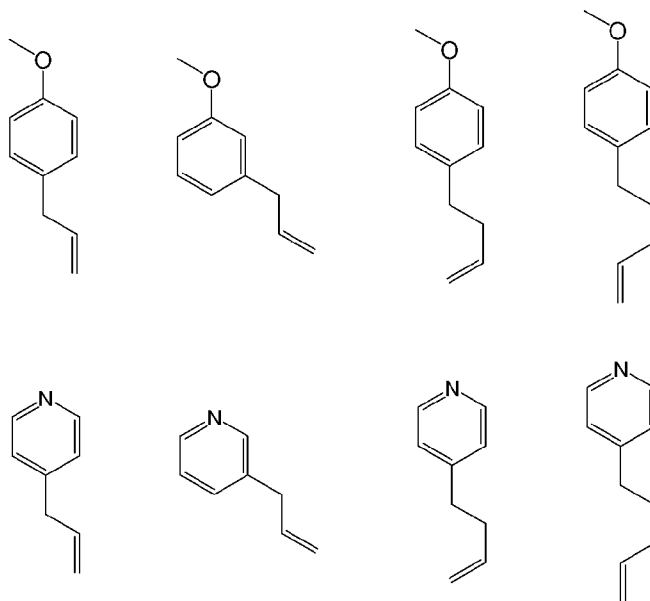
（式（e－1）及び（f－1）中、 R^1 はそれぞれ独立して炭素数1～6の炭化水素基を、 R^2 はそれぞれ独立してハロゲン原子、又は窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい炭素数1～20の炭化水素基を、 R^a はそれぞれ独立して単結合、又は窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい炭素数1～20の2価の炭化水素基を、 R^b はそれぞれ独立して水素原子、又は窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい炭素数1～6の炭化水素基を、 m はそれぞれ独立して0～3の整数を表す。

但し、 R^2 が炭化水素基である場合、 R^2 の炭化水素基は R^1 の炭化水素基及び／又は R^2 のその他の炭化水素基と連結して環状構造を形成していてもよい。
また、 R^b が炭化水素基である場合、 R^b の炭化水素基は R^a の炭化水素基及び／又は R^b のその他の炭化水素基と連結して環状構造を形成していてもよい。
)

なお、 R^1 、 R^2 、 R^a 、 R^b 、 m の詳細については、前述のものと同様である。

アルコキシアレーン構造及び／又はピリジン構造と脂肪族炭素－炭素二重結合の両方を有する化合物としては、下記式で表されるものが挙げられる。

[化40]



[0054] 重合工程 1 におけるアルコキシアレーン類及び／又はピリジン類とジエン類の使用量は、特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができるが、アルコキシアレーン類及び／又はピリジン類 1 mol に対して、通常 0.8 mol 以上、好ましくは 0.9 mol 以上、より好ましくは 1 mol 以上であり、通常 2 mol 以下、好ましくは 1.8 mol 以下、より好ましくは 1.5 mol 以下である。上記範囲内であると、高分子化合物を収率良く製造し易くなる。

[0055] 重合工程 1 及び重合工程 2 の操作手順、反応条件等は特に限定されず、公

知の方法や条件を適宜採用することができるが、窒素ガス等の不活性ガスを充填した反応器に、式（D）で表されるメタロセン錯体、アルコキシアレーン類及び／又はピリジン類、ジエン類、溶媒等を投入し、所定の反応温度に加熱する方法が挙げられる。

溶媒としては、ヘキサン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフラン（THF）等のエーテル系溶媒、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン系溶媒、エタノール、エチレングリコール、グリセリン等のプロトン性極性溶媒等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。

反応温度は、通常25℃以上、好ましくは30℃以上、より好ましくは35℃以上であり、通常150℃以下、好ましくは140℃以下、より好ましくは130℃以下である。

反応時間は、通常1時間以上、好ましくは2時間以上、より好ましくは3時間以上であり、通常100時間以下、好ましくは90時間以下、より好ましくは80時間以下である。

実施例

[0056] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0057] <¹H-NMR測定>

実施例で得られた高分子化合物の¹H-NMR測定は、日本電子社製「ECX400P型」核磁気共鳴装置を用い、下記条件で行った。

積算回数：16回

繰り返し時間：3.3sec

溶媒：1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン-d₂

試料濃度：25g/L

測定温度：25-120℃

[0058] <¹³C-NMR測定>

実施例で得られた高分子化合物の ^{13}C -NMR測定も、日本電子社製「ECX400P型」核磁気共鳴装置を用い、下記条件で行った。

積算回数：200-1000回

パルス繰り返し時間：5.5秒

溶媒：1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン- d_2

試料濃度：25 g/L

測定温度：25-120℃

[0059] <分子量測定>

実施例で得られた高分子化合物の分子量測定は、ゲル透過クロマトグラフィー（GPC、東ソーHLC-8221GPCHT, Column GMHHR-HHT×3）を用い、下記条件で行った。

溶離液：1, 2-ジクロロベンゼン

カラム温度：145℃

標準物質：標準ポリスチレン

[0060] <融点（ T_m ）とガラス転移点（ T_g ）の測定>

実施例で得られた高分子化合物の融点（ T_m ）とガラス転移点（ T_g ）は、セイコー電子社製示差走査熱量測定（DSC）DSC220を用い、下記条件で行った。

窒素雰囲気下（10 mL/min）、約5-10 mgの試料を300℃まで昇温し、3分間300℃で保持した後、10℃/分で-100℃まで冷却した。次いで-100℃で3分間保持した後、10℃/分で300℃まで昇温させた。この2度目の昇温時のチャートからガラス転移点（ T_g ）や結晶熔融ピークの頂点の温度で決定される融点（ T_m ）および融解熱量（ ΔH ）を算出した。

[0061] <試薬の準備>

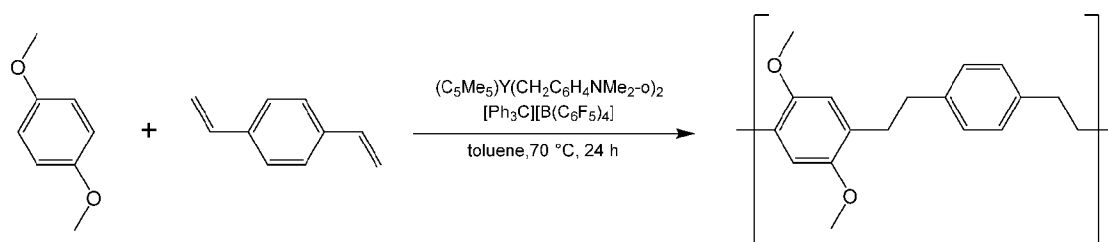
・ 2, 5-ノルボルナジエン：関東化学株式会社から購入。

・ 1, 4-ジビニルベンゼン：ウィティッヒ試薬を用いてテレフタルアルデヒドから調製。

- ・ 4, 4'-ジメトキシビフェニル：ウィティッヒ試薬を用いて 4, 4'-ビフェニルジカルボキシアルデヒドから調製。
- ・ 1, 4-ジメトキシベンゼン：東京化成工業株式会社から購入。
- ・ 4, 4'-ジメトキシビフェニル：東京化成工業株式会社から購入。
- ・ $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ：Strem Chemical Inc. から購入。
- ・ $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Y}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2-\text{o})_2$, $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2-\text{o})_2$ ：Chem. Commun., 2007, 4137; Organometallics 30, 2513, (2011) に基づき調製。
- ・ 4-アリルアニソール：関東化学株式会社から購入。
- ・ 3-アリルアニソール：J. Org. Chem., 2004, 69, 2859 に基づき調製。
- ・ 4-p-アニシルブテン：J. Am. Chem. Soc., 2013, 135, 7831 に基づき調製。
- ・ 5-p-アニシルペンテン：Angew. Chem., Int. Ed. 2015, 54, 5451 に基づき調製。

[0062] [実施例 1：1, 4-ジメトキシベンゼンと 1, 4-ジビニルベンゼンの共重合]

[化41]



(1) 窒素ガスで満たされたグローブボックス内で、 $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Y}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2-\text{o})_2$ (12.3 mg, 0.025 mmol) のトルエン溶液 (トルエン：1 mL) を含んだシュレンク管に、攪拌しながら $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (23.0 mg, 0.025 mmol) のトルエン溶液 (トルエン：2 mL) を加えた。

(2) 5分後、1, 4-ジメトキシベンゼン (0.069 g, 0.5 mmol) を加えた。

(3) さらに5分間攪拌した後、1, 4-ジビニルベンゼン (0.065 g, 0.5 mmol) を加えた。

(4) 密閉したシュレンク管をグローブボックスから取り出し、70℃に加熱して24時間攪拌した。

(5) 室温に戻した後、メタノールを添加して、重合反応をクエンチした。

(6) 重合生成物をろ別し、メタノールで洗浄して、60℃下で真空乾燥させて高分子化合物を得た (0.110 g, 収率82.0%)。

[0063] 得られた高分子化合物の¹H-NMR、¹³C-NMR、平均分子量、ガラス転移点 (T_g) の測定結果を下記に示す。

¹H-NMR : d = 3.00 (s, 8H), 3.83 (s, 6H), 6.73 (s, 2H), 7.22 (s, 4H)

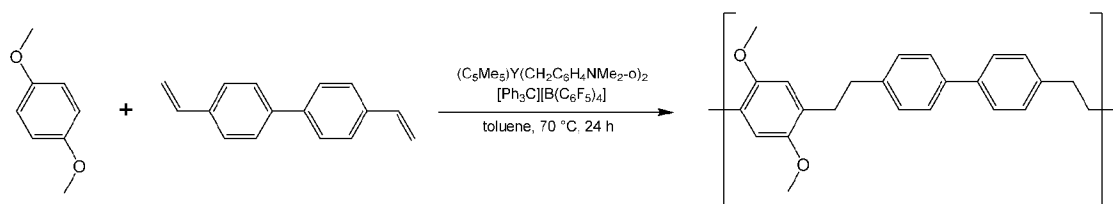
¹³C-NMR : d = 32.10, 36.01, 56.56, 114.08, 128.27, 128.34, 128.37, 151.84.

M_n = 1.2 kg mol⁻¹, M_w/M_n = 1.82

T_g = 31.6℃

[0064] [実施例2 : 1, 4-ジメトキシベンゼンと4, 4'-ジビニルビフェニルの共重合]

[化42]



(1) 窒素ガスで満たされたグローブボックス内で、 $(C_5Me_5)Y(CH_2C_6H_4NMe_2-o)_2$ (12.3 mg, 0.025 mmol) のトルエン溶液 (トルエン : 1 mL) を含んだシュレンク管に、攪拌しながら $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ (23.0 mg, 0.025 mmol) のトルエン溶液 (

トルエン：2 mL）を加えた。

(2) 5分後、1, 4-ジメトキシベンゼン（0.069 g, 0.5 mmol）を加えた。

(3) さらに5分間攪拌した後、4, 4'-ジビニルビフェニル（0.103 g, 0.5 mmol）を加えた。

(4) 密閉したシュレンク管をグローブボックスから取り出し、70℃に加熱して24時間攪拌した。

(5) 室温に戻した後、メタノールを添加して、重合反応をクエンチした。

(6) 重合生成物をろ別し、メタノールで洗浄して、60℃下で真空乾燥させて高分子化合物を得た（0.055 g, 収率31.9%）。

[0065] 得られた高分子化合物の $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、平均分子量、ガラス転移点（ T_g ）の測定結果を下記に示す。

$^1\text{H-NMR}$: δ = 3.05 (s, 8H), 3.82 (s, 6H), 6.72 (s, 2H), 7.33 (d, J = 7.5 Hz, 4H), 7.58 (d, J = 7.5 Hz, 4H) .

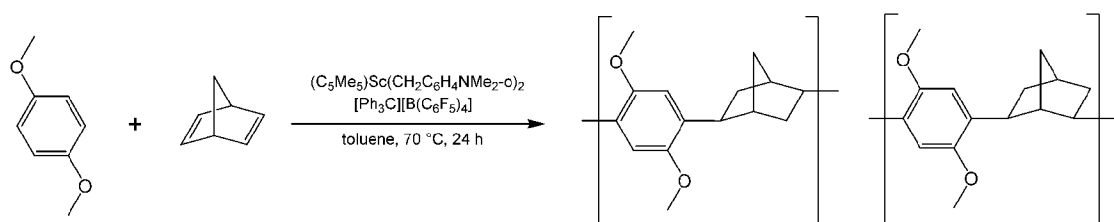
$^{13}\text{C-NMR}$: δ = 31.96, 36.13, 56.61, 114.19, 126.77, 128.89, 128.97, 129.09, 138.79, 141.38, 151.92.

M_n = 0.79 kg mol $^{-1}$, M_w/M_n = 1.86

T_g = 69.0℃

[0066] [実施例3：1, 4-ジメトキシベンゼンと2, 5-ノルボルナジエンの共重合]

[化43]



(1) 窒素ガスで満たされたグローブボックス内で、 $(C_5Me_5)Sc(C_6H_4NMe_2-o)_2$ (11.2 mg, 0.025 mmol) のトルエン溶液 (トルエン: 1 mL) を含んだシュレンク管に、攪拌しながら $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ (23.0 mg, 0.025 mmol) のトルエン溶液 (トルエン: 2 mL) を加えた。

(2) 5分後、1,4-ジメトキシベンゼン (0.138 g, 1.0 mmol) を加えた。

(3) さらに5分間攪拌した後、2,5-ノルボルナジエン (0.092 g, 1.0 mmol) を加えた。

(4) 密閉したシュレンク管をグローブボックスから取り出し、70℃に加熱して24時間攪拌した。

(5) 室温に戻した後、メタノールを添加して、重合反応をクエンチした。

(6) 重合生成物をろ別し、メタノールで洗浄して、60℃下で真空乾燥させて高分子化合物を得た (0.229 g, 収率99%)。

[0067] 得られた高分子化合物の ^1H-NMR 、 $^{13}C-NMR$ 、平均分子量、融点 (T_m) の測定結果を下記に示す。

^1H-NMR : δ = 1.5–2.0 (m, 9H), 2.16 (br s, 2H), 2.34 (br s, 2H), 2.72 (br s, 4H), 3.47 (br s, 2H), 3.61 (br s, 2H), 3.95 (br s, 6H), 4.02 (br s, 6H), 6.90–7.14 (m, 4H).

$^{13}C-NMR$: δ = 34.50, 35.07, 37.63, 38.17, 40.01, 40.40, 41.64, 42.44, 47.77, 56.07, 109.44, 109.84, 133.06, 133.16, 133.36, 133.46, 151.34, 151.41, 151.46.

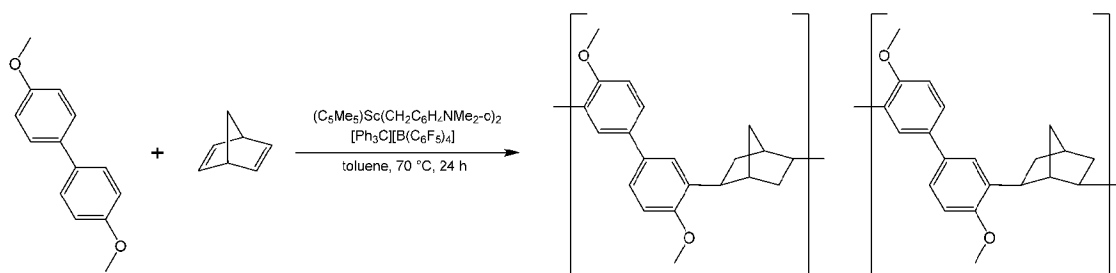
$M_n = 13.1 \text{ kg mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 2.46$

$T_m = 231.6^\circ\text{C}$

[0068] [実施例4: 4,4'-ジメトキシビフェニルと2,5-ノルボルナジエン

の共重合]

[化44]



(1) 窒素ガスで満たされたグローブボックス内で、 $(C_5Me_5)Sc(CH_2C_6H_4NMe_2-O)_2$ (11.2 mg, 0.025 mmol) のトルエン溶液 (トルエン: 1 mL) を含んだシュレンク管に、攪拌しながら $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ (23.0 mg, 0.025 mmol) のトルエン溶液 (トルエン: 2 mL) を加えた。

(2) 5分後、4,4'-ジメトキシビフェニル (0.214 g, 1.0 mmol) を加えた。

(3) さらに5分間攪拌した後、2,5-ノルボルナジエン (0.092 g, 1.0 mmol) を加えた。

(4) 密閉したシュレンク管をグローブボックスから取り出し、70℃に加熱して24時間攪拌した。

(5) 室温に戻した後、メタノールを添加して、重合反応をクエンチした。

(6) 重合生成物をろ別し、メタノールで洗浄して、60℃下で真空乾燥させて高分子化合物を得た (0.303 g, 収率99%)。

[0069] 得られた高分子化合物の ^1H-NMR 、 $^{13}C-NMR$ 、平均分子量、ガラス転移点 (T_g) の測定結果を下記に示す。

^1H-NMR : δ = 1.2–1.9 (m, 10H), 2.03 (br s, 2H), 2.15 (br s, 2H), 2.66 (br s, 3H), 3.47 (br s, 2H), 3.26 (br s, 2H), 3.36 (br s, 2H), 3.95 (br s, 12H), 6.97 (br s, 4H), 7.24–7.69 (m, 8H).

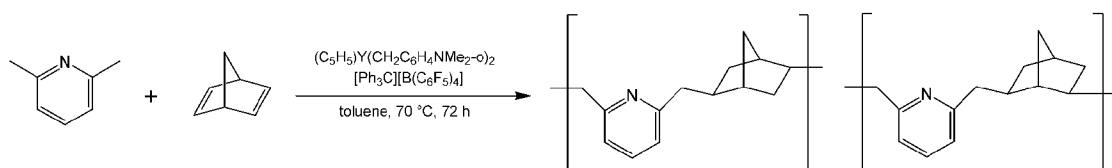
^{13}C -NMR : d = 34.28, 34.67, 37.48, 37.92, 39.34, 40.34, 41.44, 41.50, 41.84, 55.50, 55.68, 110.52, 114.18, 124.49, 124.78, 128.40, 133.44, 135.66, 135.89, 135.96, 156.51, 156.66, 158.41.

$M_n = 0.80 \text{ kg mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 2.01$

$T_g = 157.8^\circ\text{C}$

[0070] [実施例5 : 2,6-ルチジンと2,5-ノルボルナジエンの共重合]

[化45]



(1) 窒素ガスで満たされたグローブボックス内で、 $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Y}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-o})_2$ (8.4 mg, 0.02 mmol) のトルエン溶液 (トルエン : 1 mL) を含んだシュレンク管に、攪拌しながら $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (18.6 mg, 0.02 mmol) のトルエン溶液 (トルエン : 2 mL) を加えた。

(2) 5分後、2,6-ルチジン (0.054 g, 0.5 mmol) を加えた。

(3) さらに5分間攪拌した後、2,5-ノルボルナジエン (0.046 g, 0.5 mmol) を加えた。

(4) 密閉したシュレンク管をグローブボックスから取り出し、 70°C に加熱して72時間攪拌した。

(5) 室温に戻した後、メタノールを添加して、重合反応をクエンチした。

(6) 重合生成物をろ別し、メタノールで洗浄して、 60°C 下で真空乾燥させて高分子化合物を得た (0.066 g, 収率66.3%)。

[0071] 得られた高分子化合物の ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR、平均分子量、ガラス転移点 (T_g) の測定結果を下記に示す。

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.2 - 1.5$ (m, 5H), $1.75 - 2.01$ (m, 4H), 2.24 (br s, 1H), $2.38 - 2.71$ (m, 4H), 6.89 (s, 2H), 7.43 (s, 1H).

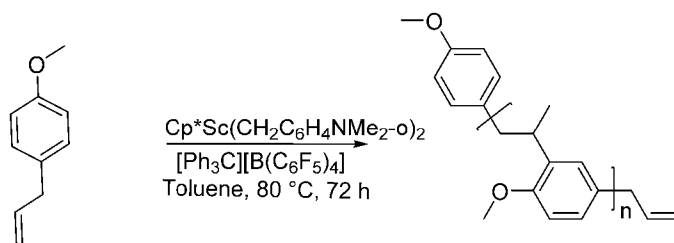
$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 31.19, 32.46, 32.62, 36.79, 36.95, 37.17, 37.41, 38.00, 39.76, 40.67, 41.38, 41.68, 42.80, 44.70, 45.00, 45.21, 120.16, 128.42, 129.24, 136.12, 160.72$.

$M_n = 20.3 \text{ kg mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.70$

$T_g = 35.3^\circ\text{C}$

[0072] [実施例6：4-アリルアニソールの重合]

[化46]



(1) 窒素ガスで満たされたグローブボックス内で、 $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Sc}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-o})_2$ (9.0 mg, 0.02 mmol) のトルエン溶液 (トルエン: 1 mL) を含んだシュレンク管に、攪拌しながら $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (18.4 mg, 0.02 mmol) のトルエン溶液 (トルエン: 2 mL) を加えた。

(2) 5分後、4-アリルアニソール (0.148 g, 1.0 mmol) を加え、さらに5分間攪拌した。

(3) 密閉したシュレンク管をグローブボックスから取り出し、 80°C に加熱して72時間攪拌した。

(4) 室温に戻した後、メタノールを添加して、重合反応をクエンチした。

(5) 重合生成物をろ別し、メタノールで洗浄して、 60°C 下で真空乾燥させて高分子化合物を得た (0.131 g, 収率89.0%)。

[0073] 得られた高分子化合物の ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR、平均分子量、ガラス転移点 (T_g) の測定結果を下記に示す。

^1H -NMR: $\delta = 1.20$ (br s, 3H), 2.63 (br s, 1H), 2.90 (br s, 1H), 3.41 (br s, 1H), 3.78 (br s, 3H), 6.76 (d, $^3J = 7.8\text{ Hz}$, 1H), 6.96 (d, $^3J = 7.8\text{ Hz}$, 1H), 7.08 (br s, 1H).

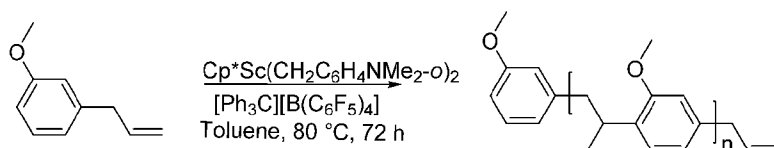
^{13}C -NMR: $\delta = 19.65$, 34.37, 43.07, 55.65, 110.35, 127.20, 127.86, 133.58, 135.05, 155.14.

$M_n = 2.0\text{ kg mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.30$

$T_g = 45^\circ\text{C}$

[0074] [実施例 7 : 3-アリルアニソールの重合]

[化47]



(1) 窒素ガスで満たされたグローブボックス内で、 $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-o})_2$ (9.0 mg, 0.02 mmol) のトルエン溶液 (トルエン: 1 mL) を含んだシュレンク管に、攪拌しながら $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (18.4 mg, 0.02 mmol) のトルエン溶液 (トルエン: 2 mL) を加えた。

(2) 5分後、3-アリルアニソール (0.148 g, 1.0 mmol) を加え、さらに5分間攪拌した。

(3) 密閉したシュレンク管をグローブボックスから取り出し、 80°C に加熱して72時間攪拌した。

(4) 室温に戻した後、メタノールを添加して、重合反応をクエンチした。

(5) 重合生成物をろ別し、メタノールで洗浄して、 60°C 下で真空乾燥させて高分子化合物を得た (0.031 g, 収率 20.0%)。

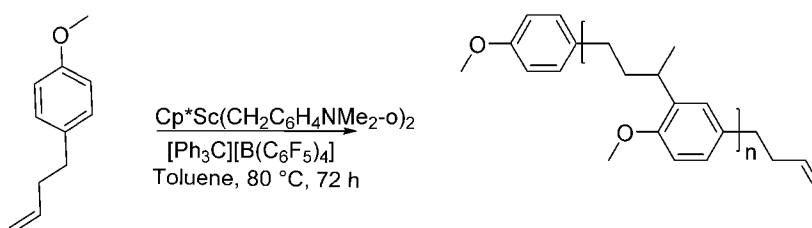
[0075] 得られた高分子化合物の ^1H -NMR、平均分子量、ガラス転移点 (T_g) の測定結果を下記に示す。

^1H -NMR : $\delta = 1.10 - 1.22$ (m, 3H), $2.52 - 2.60$ (m, 1H), $2.80 - 2.99$ (m, 1H), $3.31 - 3.49$ (m, 1H), $3.60 - 3.78$ (m, 3H), 6.56 (s, 1H), $6.66 - 6.78$ (m, 1H), $7.00 - 7.11$ (m, 1H) .

$M_n = 1.1 \text{ kg mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.32$

[0076] [実施例8 : 4-p-アニシルブテンの重合]

[化48]



(1) 窒素ガスで満たされたグローブボックス内で、 $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-o})_2$ (9.0 mg, 0.02 mmol) のトルエン溶液 (トルエン : 1 mL) を含んだシュレンク管に、攪拌しながら $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (18.4 mg, 0.02 mmol) のトルエン溶液 (トルエン : 2 mL) を加えた。

(2) 5分後、4-p-アニシルブテン (0.162 g, 1.0 mmol) を加え、さらに5分間攪拌した。

(3) 密閉したシュレンク管をグローブボックスから取り出し、 80°C に加熱して72時間攪拌した。

(4) 室温に戻した後、メタノールを添加して、重合反応をクエンチした。

(5) 重合生成物をろ別し、メタノールで洗浄して、 60°C 下で真空乾燥させて高分子化合物を得た (0.151 g, 収率93.0%)。

[0077] 得られた高分子化合物の ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR、平均分子量、ガラス転移点 (T_g) の測定結果を下記に示す。

^1H -NMR : $\delta = 1.31$ (br s, 3H), 1.89 (br s, 1

H), 2.02 (br s, 1H), 2.54 (br s, 1H), 2.61 (br s, 1H), 3.28 (br s, 1H), 3.83 (br s, 3H), 6.82 (br s, 1H), 7.01 (br s, 1H), 7.07 (br s, 1H).

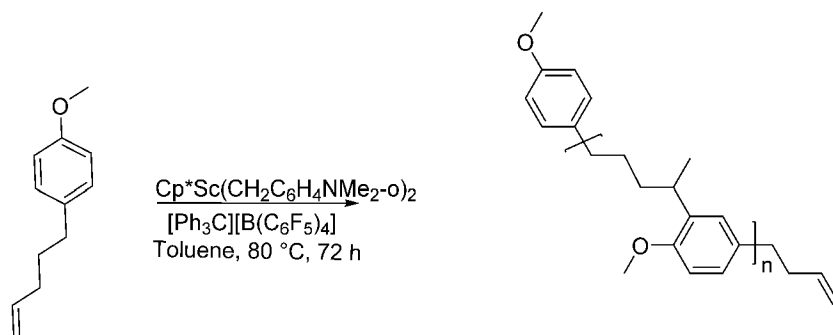
^{13}C -NMR: δ = 18.68, 29.64, 31.11, 36.76, 53.14, 108.10, 123.76, 124.64, 132.58, 132.97, 152.74.

$M_n = 2.8 \text{ kg mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.59$

$T_g = 31^\circ\text{C}$

[0078] [実施例9：5-p-アニシルペンテンの重合]

[化49]



(1) 窒素ガスで満たされたグローブボックス内で、 $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-o})_2$ (9.0 mg, 0.02 mmol) のトルエン溶液 (トルエン: 1 mL) を含んだシュレンク管に、攪拌しながら $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (18.4 mg, 0.02 mmol) のトルエン溶液 (トルエン: 2 mL) を加えた。

(2) 5分後、5-p-アニシルペンテン (0.176 g, 1.0 mmol) を加え、さらに5分間攪拌した。

(3) 密閉したシュレンク管をグローブボックスから取り出し、 80°C に加熱して72時間攪拌した。

(4) 室温に戻した後、メタノールを添加して、重合反応をクエンチした。

(5) 重合生成物をろ別し、メタノールで洗浄して、 60°C 下で真空乾燥さ

せて高分子化合物を得た（0.165 g，収率94.0％）。

[0079] 得られた高分子化合物の ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR、平均分子量の測定結果を下記に示す。

^1H -NMR : d = 1.19 (br s, 3H), 1.40–1.70 (m, 4H), 2.45–2.60 (m, 2H), 3.15–3.25 (m, 1H), 3.78 (br s, 3H), 6.74 (d, $^3J = 8.2\text{ Hz}$, 1H), 6.88–7.00 (m, 2H).

^{13}C -NMR : d = 18.65, 27.48, 29.27, 32.99, 34.54, 53.18, 108.03, 123.61, 124.58, 132.49, 133.28, 152.66.

$M_n = 2.0\text{ kg mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.78$

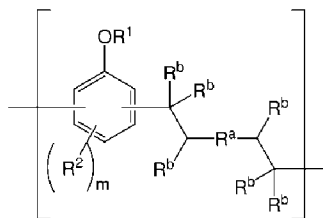
産業上の利用可能性

[0080] 本発明の高分子化合物1及び本発明の高分子化合物2は、絶縁材料、光学用機能性フィルム、磁気テープ、写真フィルム、包装フィルム、容器、自動車部品等として利用することができる。

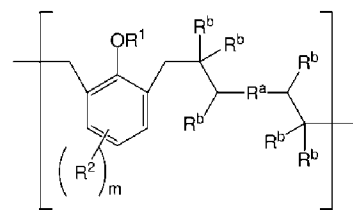
請求の範囲

[請求項1] 下記式 (A-1) ~ (A-4)、及び (B-1) ~ (B-3) で表される繰り返し構造から選択される少なくとも1種を含む高分子化合物。

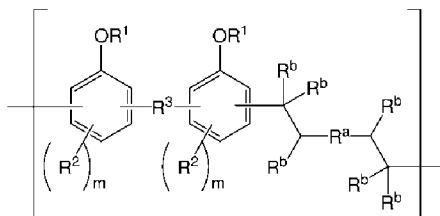
[化1]



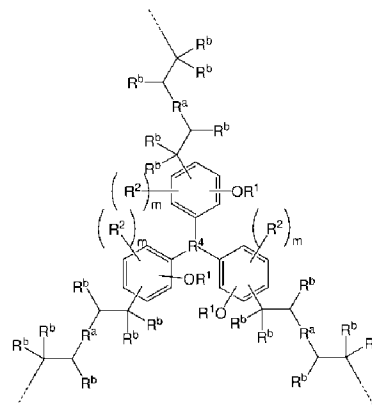
(A-1)



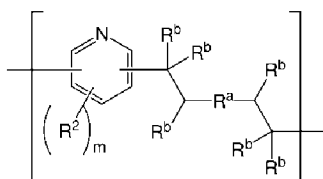
(A-2)



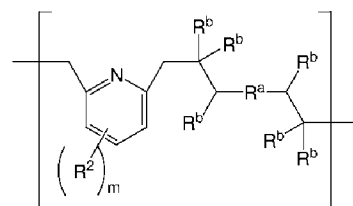
(A-3)



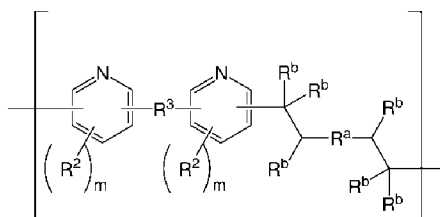
(A-4)



(B-1)



(B-2)



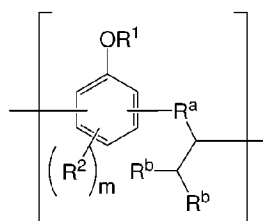
(B-3)

(式 (A-1) ~ (A-4)、及び (B-1) ~ (B-3) 中、R¹ はそれぞれ独立して炭素数1~6の炭化水素基を、R²はそれぞれ独

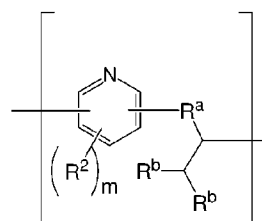
立してハロゲン原子、又は窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい炭素数1～20の炭化水素基を、 R^3 は単結合、又は窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい炭素数1～20の2価の炭化水素基を、 R^4 は窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい炭素数1～20の3価の炭化水素基を、 R^a はそれぞれ独立して単結合、又は窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい炭素数1～20の2価の炭化水素基を、 R^b はそれぞれ独立して水素原子、又は窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい炭素数1～6の炭化水素基を、 m はそれぞれ独立して0～3の整数を表す。但し、 R^2 が炭化水素基である場合、 R^2 の炭化水素基は R^1 の炭化水素基及び／又は R^2 のその他の炭化水素基と連結して環状構造を形成していてもよい。また、 R^b が炭化水素基である場合、 R^b の炭化水素基は R^a の炭化水素基及び／又は R^b のその他の炭化水素基と連結して環状構造を形成していてもよい。）

[請求項2] 下記式(E)及び(F)で表される繰り返し構造から選択される少なくとも1種を含む高分子化合物。

[化2]



(E)



(F)

(式(E)及び(F)中、 R^1 はそれぞれ独立して炭素数1～6の炭化水素基を、 R^2 はそれぞれ独立してハロゲン原子、又は窒素原子、

酸素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい炭素数1～20の炭化水素基を、 R^a はそれぞれ独立して単結合、又は窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい炭素数1～20の2価の炭化水素基を、 R^b はそれぞれ独立して水素原子、又は窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい炭素数1～6の炭化水素基を、 m はそれぞれ独立して0～3の整数を表す。但し、 R^2 が炭化水素基である場合、 R^2 の炭化水素基は R^1 の炭化水素基及び／又は R^2 のその他の炭化水素基と連結して環状構造を形成していてもよい。また、 R^b が炭化水素基である場合、 R^b の炭化水素基は R^a の炭化水素基及び／又は R^b のその他の炭化水素基と連結して環状構造を形成していてもよい。)

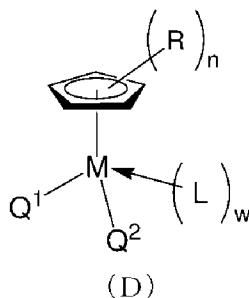
[請求項3] 主鎖にアルコキシアレーン構造のアルコキシ基の酸素原子及びピリジン構造の窒素原子以外のヘテロ原子を含まない、請求項1又は2に記載の高分子化合物。

[請求項4] 数平均分子量 (M_n) が、700～100,000である、請求項1～3の何れか1項に記載の高分子化合物。

[請求項5] 分子量分布 (M_w/M_n) が、1.5～4.0である、請求項1～4の何れか1項に記載の高分子化合物。

[請求項6] 下記式 (D) で表されるメタロセン錯体、及び非配位性アニオンとカチオンからなるイオン性化合物の存在下、アルコキシアレーン類及び／又はピリジン類とジエン類とを反応させて高分子化合物を生成する重合工程を含む高分子化合物の製造方法。

[化3]

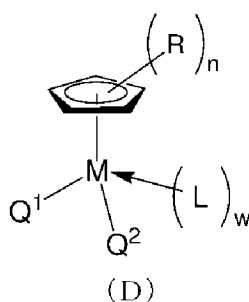


(式 (D) 中、Mはスカンジウム原子、イットリウム原子、サマリウム原子、ガドリニウム原子、又はルテチウム原子を、Rは窒素原子、酸素原子、ケイ素原子、リン原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい炭素数1～20の炭化水素基を、Q¹及びQ²はそれぞれ独立してモノアニオン配位子、又は多座配位子におけるアニオン性配位座を、Lはそれぞれ独立して中性ルイス塩基、又は多座配位子におけるルイス塩基性の中性配位座を、nは0～5の整数を、wは0～3の整数を表す。但し、nが2以上の整数である場合、Rの炭化水素基はRのその他の炭化水素基と連結して環状構造を形成していてもよい。)

[請求項7]

下記式 (D) で表されるメタロセン錯体、及び非配位性アニオンとカチオンからなるイオン性化合物の存在下、アルコキシアレーン構造及び／又はピリジン構造と脂肪族炭素－炭素二重結合の両方を有する化合物を重合させて高分子化合物を生成する重合工程を含む高分子化合物の製造方法。

[化4]



(式 (D) 中、Mはスカンジウム原子、イットリウム原子、サマリウ

ム原子、ガドリニウム原子、又はルテチウム原子を、Rは窒素原子、酸素原子、ケイ素原子、リン原子、硫黄原子、及びハロゲン原子から選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい炭素数1～20の炭化水素基を、 Q^1 及び Q^2 はそれぞれ独立してモノアニオン配位子、又は多座配位子におけるアニオン性配位座を、Lはそれぞれ独立して中性ルイス塩基、又は多座配位子におけるルイス塩基性の中性配位座を、nは0～5の整数を、wは0～3の整数を表す。但し、nが2以上の整数である場合、Rの炭化水素基はRのその他の炭化水素基と連結して環状構造を形成していてもよい。)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/056361

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G61/02(2006.01) i, C08G61/12(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G61/02, C08G61/12

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
X	JP 04-057822 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 25 February 1992 (25.02.1992), claims; page 3, upper left column, lines 7 to 11; examples (Family: none)	2-5
X	JP 06-032878 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 08 February 1994 (08.02.1994), claims; paragraph [0006]; examples (Family: none)	2-5
A	JP 58-047018 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 18 March 1983 (18.03.1983), claims; examples & US 4434285 A	1-7

☒ 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

"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
04 April 2016 (04.04.16)

Date of mailing of the international search report
19 April 2016 (19.04.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/056361

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-292035 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 04 November 1998 (04.11.1998), claims; paragraph [0020]; examples (Family: none)	1-7
A	JP 2011-231292 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 17 November 2011 (17.11.2011), claims; examples (Family: none)	1-7
A	WO 2011/111656 A1 (Riken, Japan), 15 September 2011 (15.09.2011), claims; examples (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08G61/02(2006.01)i, C08G61/12(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08G61/02, C08G61/12

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
X	JP 04-057822 A（三洋化成工業株式会社）1992.02.25, 特許請求の範囲、第3頁左上欄7-11行、実施例（ファミリーなし）	2-5
X	JP 06-032878 A（昭和電工株式会社）1994.02.08, 特許請求の範囲、[0006]、実施例（ファミリーなし）	2-5
A	JP 58-047018 A（大日本インキ化学工業株式会社）1983.03.18, 特許請求の範囲、実施例 & US 4434285 A	1-7

☑ 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
「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.04.2016

国際調査報告の発送日

19.04.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

大▲わき▼ 弘子

4 J

3346

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 10-292035 A (住友化学工業株式会社) 1998. 11. 04, 特許請求の範囲、[0 0 2 0]、実施例 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2011-231292 A (三井化学株式会社) 2011. 11. 17, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-7
A	WO 2011/111656 A1 (独立行政法人理化学研究所) 2011. 09. 15, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-7