

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-504451

(P2016-504451A)

(43) 公表日 平成28年2月12日(2016.2.12)

(51) Int.Cl.

C08G 64/32

(2006.01)

F 1

C08G 64/32

テーマコード(参考)

4 J O 2 9

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 43 頁)

(21) 出願番号 特願2015-548446 (P2015-548446)  
 (86) (22) 出願日 平成25年12月17日 (2013.12.17)  
 (85) 翻訳文提出日 平成27年7月10日 (2015.7.10)  
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2013/076899  
 (87) 國際公開番号 WO2014/095861  
 (87) 國際公開日 平成26年6月26日 (2014.6.26)  
 (31) 優先権主張番号 12199047.7  
 (32) 優先日 平成24年12月21日 (2012.12.21)  
 (33) 優先権主張國 歐州特許庁 (EP)

(71) 出願人 504037346  
 バイエル・マテリアルサイエンス・アクチ  
 エンゲゼルシャフト  
 B a y e r M a t e r i a l S c i e n  
 c e A G  
 ドイツ連邦共和国デーー5 1 3 6 8 レーフ  
 エルクーゼン  
 (74) 代理人 100117787  
 弁理士 勝沼 宏仁  
 (74) 代理人 100126099  
 弁理士 反町 洋  
 (74) 代理人 100120617  
 弁理士 浅野 真理  
 (74) 代理人 100187207  
 弁理士 末盛 崇明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ホルムアルデヒド／CO<sub>2</sub>コポリマーを作製するための方法

## (57) 【要約】

本発明は、非交互ホルムアルデヒド／CO<sub>2</sub>コポリマーを作製するための方法に関し、前記方法は、触媒系の存在下にて、ホルムアルデヒドまたはホルムアルデヒドを放出する化合物を二酸化炭素と反応させる工程を含む。前記方法は、触媒系がルイス酸成分および塩基性成分を含むことを特徴とし、ルイス酸成分は、反応条件下にて、少なくとも一時的に配位的不飽和となり、塩基性成分は、0のpK<sub>b</sub>値を有する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

触媒系の存在下にてホルムアルデヒドまたはホルムアルデヒドを放出する化合物を二酸化炭素と反応させる工程を含む非交互ホルムアルデヒド / CO<sub>2</sub> コポリマーを作製するためのプロセスであって、

前記触媒系は、ルイス酸成分および塩基性成分を含み、

ここで、前記ルイス酸成分は、反応条件下にて、少なくとも断続的に配位的不飽和となり、および、

ここで、前記塩基性成分は、0のpK<sub>b</sub>を有する、

ことを特徴とする、非交互ホルムアルデヒド / CO<sub>2</sub> コポリマーを作製するためのプロセス。 10

## 【請求項 2】

前記ルイス酸成分が、ホウ素、スズ、亜鉛、銅、ビスマス、モリブデン、タングステン、および／またはバナジウムの群より選択される金属を含む、請求項 1 に記載のプロセス。

## 【請求項 3】

前記塩基性成分が、アルカリ金属カーボネート、アルカリ金属カルボキシレート、1, 4ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABC<sub>O</sub>)、4(ジメチルアミノ)ピリジン(DMAP)、1, 8ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ7エン(DBU)、トリアザビシクロ[4.4.0]デカ5エン(TBD)、7メチル1, 5, 7トリアザビシクロ[4.4.0]デカ5エン(MTBD)、2, 6ルチジン、Nヘテロ環式カルベン、および／またはトリメシチルホスフィンの群より選択される、請求項 1 または 2 に記載のプロセス。 20

## 【請求項 4】

前記触媒系が、フラストレイティドルイスペア(frustrated Lewis pair)の形態を取る、請求項 1 に記載のプロセス。

## 【請求項 5】

前記ルイス酸成分が、ホルムアルデヒド、または前記ホルムアルデヒド源中に存在する前記ホルムアルデヒド当量に対して1:100000から1:10のモル比で用いられる、請求項 1 から 4 のいずれか一項以上に記載のプロセス。 30

## 【請求項 6】

前記塩基性成分が、ホルムアルデヒド、または前記ホルムアルデヒド源中に存在する前記ホルムアルデヒド当量に対して1:100000から1:1のモル比で用いられる、請求項 1 から 5 のいずれか一項以上に記載のプロセス。

## 【請求項 7】

ルイス酸成分の塩基性成分に対するモル比が、1:2000から10:1である、請求項 1 から 6 のいずれか一項以上に記載のプロセス。

## 【請求項 8】

前記得られた非交互ホルムアルデヒド / CO<sub>2</sub> コポリマーが、エポキシドの添加によって安定化される、請求項 1 から 7 のいずれか一項以上に記載のプロセス。 40

## 【請求項 9】

前記得られた非交互ホルムアルデヒド / CO<sub>2</sub> コポリマーが、環状アセタールの添加によって安定化される、請求項 1 から 7 のいずれか一項以上に記載のプロセス。

## 【請求項 10】

前記得られた非交互ホルムアルデヒド / CO<sub>2</sub> コポリマーが、無水カルボン酸の添加によって安定化される、請求項 1 から 7 のいずれか一項以上に記載のプロセス。

## 【請求項 11】

前記得られた非交互ホルムアルデヒド / CO<sub>2</sub> コポリマーが、有機カーボネートの添加によって安定化される、請求項 1 から 7 のいずれか一項以上に記載のプロセス。

## 【請求項 12】

前記得られた非交互ホルムアルデヒド / CO<sub>2</sub> コポリマーが、有機カーボネートの添加によって安定化される、請求項 1 から 7 のいずれか一項以上に記載のプロセス。 50

前記得られた非交互ホルムアルデヒド / CO<sub>2</sub> コポリマーが、有機イソシアネートの添加によって安定化される、請求項 1 から 7 のいずれか一項以上に記載のプロセス。

【請求項 1 3】

ホルムアルデヒド単位の CO<sub>2</sub> 単位に対するモル比が > 1 : 1 から 30 : 1 である、請求項 1 から 12 のいずれか一項以上に記載のプロセスによって得ることができる非交互ホルムアルデヒド / CO<sub>2</sub> コポリマー。

【請求項 1 4】

数平均分子量が 400 から 5000 g / mol である、請求項 1 4 に記載のコポリマー。

【請求項 1 5】

ポリマー鎖あたりに、平均して 1 から 50 個の OH 基を有する、請求項 1 3 または 1 4 に記載のコポリマー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非交互ホルムアルデヒド / CO<sub>2</sub> コポリマーを作製するためのプロセスに関する。

【背景技術】

【0002】

非交互ホルムアルデヒド / CO<sub>2</sub> コポリマーは、ポリウレタンの分野における供給原料として、およびポリオキシメチレン (POM) 分野での適用において興味深い。CO<sub>2</sub> 含有量を変化させることにより、物理的特性を特定の用途に適合させることができ、その結果として、ポリマーに対する用途の新しい分野を開発することが可能である。その CO<sub>2</sub> を固定する能力により、既存品（例えば、ポリウレタン分野におけるポリエーテルまたは POM 分野におけるホルムアルデヒドの高分子量ホモポリマー）と比較して、より好ましい CO<sub>2</sub> バランスを有する。

【0003】

国際公開第 96 / 06118 号には、液体、気体、または超臨界二酸化炭素中におけるモノマーのカチオン重合が記載されており、ここで、ホルムアルデヒドもモノマーとして用いられ得る。カチオン重合触媒が用いられている。しかし、二酸化炭素を組み込んでホルムアルデヒド / CO<sub>2</sub> コポリマーを形成することは開示されていない。

【0004】

交互ホルムアルデヒド / CO<sub>2</sub> コポリマーを、ホルムアルデヒド水溶液から、CO<sub>2</sub> 源としてドライアイスを用い、重合触媒として三級アミンを用いることで作製する事が、Chiang in Tatung Xuebao (1978), 8, 255-265 に報告された。得られた生成物には、ホルムアルデヒドおよび CO<sub>2</sub> 単位が等モル比で存在する。

【0005】

Sharma and Olson は、ホルムアルデヒド水溶液から、またはパラホルムアルデヒドから進めて、CO<sub>2</sub> 源としてドライアイスを用いて交互ホルムアルデヒド / CO<sub>2</sub> コポリマーを作製することを報告している (Preprints of Symposia - American Chemical Society (2000), 45-4, 676)。用いられた触媒は、ここでも三級アミンであった。亜鉛ビスアニル (zinc bisanil) 触媒も用いられた。得られた生成物には、ホルムアルデヒドおよび CO<sub>2</sub> 単位が等モル比で存在する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

先行技術には、非交互ホルムアルデヒド / CO<sub>2</sub> コポリマーのための作製プロセスは開示されていない。

【0007】

本発明では、非交互ホルムアルデヒド / CO<sub>2</sub> コポリマーおよびそれを作製するための

10

20

30

40

50

プロセスを提供するという問題を扱った。

**【0008】**

ここで、驚くべきことに、ホルムアルデヒドおよびCO<sub>2</sub>の共重合において、適切に選択されたルイス酸触媒と塩基性触媒との組み合わせを用いることで、非交互ホルムアルデヒド/CO<sub>2</sub>コポリマーが得られることが見出された。

**【課題を解決するための手段】**

**【0009】**

本発明は、従って、非交互ホルムアルデヒド/CO<sub>2</sub>コポリマーを作製するためのプロセスを提供し、そのプロセスは、触媒系の存在下にてホルムアルデヒドまたはホルムアルデヒドを放出する化合物を二酸化炭素と反応させる工程を含み、ここで、触媒系は、ルイス酸成分および塩基性成分を含み、ルイス酸成分は、反応条件下にて、少なくとも断続的に配位的不飽和となり、塩基性成分は、0のpK<sub>b</sub>を有する。

10

**【0010】**

本発明の目的のために、「交互」の用語は、ポリマー鎖中において、すべてのCO<sub>2</sub>単位が、2つのホルムアルデヒド単位と連結しており、すべてのホルムアルデヒド単位が、2つのCO<sub>2</sub>単位と連結していることを意味するものと理解されるべきである。ポリマー鎖の末端基では、交互ポリマーの場合、CO<sub>2</sub>単位がホルムアルデヒド単位および末端基と連結され、ならびに/またはホルムアルデヒド単位がCO<sub>2</sub>単位および末端基と連結しているという単位も可能である。

20

**【0011】**

本発明の目的のために、非交互ホルムアルデヒド/CO<sub>2</sub>コポリマーとは、2つ以上のホルムアルデヒド単位がカーボネート単位を介して連結されているコポリマーである。本発明の目的のために、非交互ホルムアルデヒド/CO<sub>2</sub>コポリマーは、交互ホルムアルデヒド/CO<sub>2</sub>配列を含有してよいが、ポリマー鎖中に、2つ以上のホルムアルデヒド単位が互いに直接連結された少なくとも1つの非交互配列を含有しており、ここで、ホルムアルデヒドのCO<sub>2</sub>単位に対する相対比は、>1:1であり、好ましくは、>1.5:1である。

20

**【0012】**

反応条件下にて少なくとも断続的に配位的不飽和となる少なくとも1つの金属原子を含有することは、ルイス酸成分(以降では「重合触媒」とも称する)の特徴である。一般的に、ルイス酸成分がホルムアルデヒドのホモ重合に適するかどうかに従って選択が成される。従って、ルイス酸成分は、遊離の、または複合体化された金属イオンであってよい。

30

**【0013】**

この種の重合触媒は、ルイス酸中心として、1つ以上の配位的不飽和金属原子を含有し、例えば、ホウ素、アルミニウム、第3および4族遷移金属およびランタノイド系の金属、バナジウム、モリブデン、タンクステン、第8から10族遷移金属、特に鉄、コバルト、ニッケル、ロジウム、イリジウム、パラジウム、白金、銅、亜鉛、スズ、ならびにビスマスである。配位的不飽和ルイス酸中心には、求核結合パートナーが結合することができる。

40

**【0014】**

配位的不飽和ルイス酸中心は、触媒として用いられる化合物中に既に存在していてよく、または反応混合物中にて、例えば、重合触媒からの脱離後に帶電していないか、または負に帶電した安定な化合物を形成することができる弱く結合した求核結合パートナーの脱離によって形成される。重合触媒からの脱離後に帶電していないか、または負に帶電した安定な化合物を形成することができる弱く結合した求核結合パートナーの例は、ハライド、例えば、フルオリド、クロリド、ブロミド、もしくはヨージド、シアニド、シアネット、イソシアネット、アジド、一酸化炭素、二酸化炭素、窒素、または、金属原子と結合を形成することができる窒素、酸素、リン、もしくは硫黄原子、および/または孤立もしくは共役二重結合系を含有する有機化合物である。これらの例は、有機ニトリル、例えばアセトニトリル、エーテル、例えばテトラヒドロフランもしくはジエチルエーテル、チオエ

50

ーテル、例えばジメチルスルフィド、アルケン、例えばエテン、シクロオクタエン、もしくはシクロオクタジエン、直鎖状もしくは分岐鎖状、飽和もしくはモノ不飽和もしくはポリ不飽和C<sub>1</sub>からC<sub>20</sub>アルコキシド、直鎖状もしくは分岐鎖状、飽和もしくはモノ不飽和もしくはポリ不飽和C<sub>1</sub>からC<sub>20</sub>カルボキシレート、直鎖状もしくは分岐鎖状、飽和もしくはモノ不飽和もしくはポリ不飽和C<sub>1</sub>からC<sub>20</sub>スルホネート、一級、二級、もしくは三級C<sub>1</sub>からC<sub>20</sub>アミン、N-アルキルもしくはN-アリールアルキリデンアミン、N-アルキルもしくはN-アリールベンジリデンアミン、トリアルキルホスфин、トリアリールホスфин、もしくは混合アルキルアリールホスфин、トリアルキルホスファイト、トリアリールホスファイト、もしくは混合アリールアルキルホスファイト、トリアルキルホスфинオキシド、トリアリールホスфинオキシド、もしくは混合アルキルアリールホスфинオキシド、無置換またはモノもしくはポリ置換アセチルアセトネット、無置換またはモノもしくはポリ置換1,3-アリールプロパン-1,3-ジオネット、無置換またはモノもしくはポリ置換シクロペンタジエニルアニオン、無置換またはモノもしくはポリ置換ベンゼン誘導体である。

10

## 【0015】

重合触媒からの脱離後に帶電していないか、または負に帶電した安定な化合物を形成することができる結合パートナーはまた、金属原子との結合に用いられる追加の窒素、酸素、リン、および/もしくは硫黄原子、ならびに/または二重結合を有し、金属原子との結合の除去後、少なくとも1つのさらなる結合を介して金属原子との結合を維持する結合パートナーも含むものと見なされるべきである。そのような例は、ビスホスфин、例えば1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン、ジオール、例えば1,2-エタンジオール、1,2-もしくは1,3-プロパンジオール、2,3-ブタンジオール、ジアミン、例えば1,2-エチレンジアミン、1,2-シクロヘキシレンジアミン、1,2-ジアミノベンゼンもしくはトルエン、または1,2-エチレンジアミン、1,2-シクロヘキシレンジアミン、もしくは1,2-ジアミノベンゼンなどのジアミンからアルデヒドとの反応を介して誘導されるサレン化合物、ならびに1,5-シクロオクタジエン、または1,3,5,7-シクロオクタテトラエンである。

20

## 【0016】

好ましい重合触媒は、ホウ素、アルミニウム、バナジウム、モリブデン、タングステン、スズ、ビスマス、第3および4族遷移金属およびランタノイド系の金属、第8から10族遷移金属(例えば、鉄、コバルト、ニッケル、ロジウム、イリジウム、パラジウム、白金、および銅、亜鉛)から成る群より選択される少なくとも1つの金属原子を含有する化合物である。

30

## 【0017】

ルイス酸成分が、ホウ素、スズ、ビスマス、亜鉛、銅、モリブデン、タングステン、および/またはバナジウムの群より選択される金属を含むことが特に好ましい。

## 【0018】

非常に特に好ましい重合触媒は、三フッ化ホウ素ジエチルエテート、トリス(ペンタルオロフェニル)ボラン、ジブチルスズジラウレート(DBTL)、スズビス(2-エチルヘキサノエート)、スズ(II)アセテート、銅ビス(2-エチルヘキサノエート)、銅ナフテネート、亜鉛ビス(2-エチルヘキサノエート)、リチウムモリブデート、モリブデンジオキシジ(アセチルアセトネート)、ガリウムトリス(アセチルアセトネート)、ビスマストリス(2-エチルヘキサノエート)、リチウムオルソバナデート、バナジウム(V)オキシトリエトキシド、バナジウム(V)オキシトリプロポキシド、バナジウム(V)オキシトリイソプロポキシド、および/またはバナジウム(V)オキシトリス(アセチルアセトネート)である。

40

## 【0019】

ルイス塩基特性を有し、従って、単結合を形成することができる少なくとも1つの遊離の非結合電子対を形成することができることが、ルイス塩基触媒(以降では「塩基性触媒

50

」とも称する)の特徴である。好ましくは、遊離電子対は、窒素、酸素、若しくはリンなどのヘテロ原子上、または少なくとも1つのヘテロ原子と結合した炭素原子上に存在する。より好ましくは、遊離電子対は、窒素、酸素、またはリン上に存在する。

### 【0020】

塩基性触媒の例は、

i ) 1つ以上の塩基性アニオン(例えば、カーボネート、直鎖状もしくは分岐鎖状、飽和もしくはモノ不飽和もしくはポリ不飽和C1からC20カルボキシレート、ホスフェート、モノもしくはジハイドロジェンホスフェート、ポリホスフェート)、および1つ以上の適切に選択された対イオン、例えば、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属、テトラアルキル、テトラアリール、モノアルキルトリアリール、ジアルキルジアリール、もしくはトリアルキルモノアリールホスホニウム、テトラアルキルアンモニウム、N,N',ジアルキル、N,N',ジアリール、N,アルキルN',アリールイミダゾリウム、N,N',ジアルキル、N,N',ジアリール、N,アルキルN',アリールイミダゾリジニウム、またはN,N',ジアルキル、N,N',ジアリール、N,アルキルN',アリールトリアゾリウム、N,アルキルピリジニウムの群からのカチオンから成るイオン性化合物、または、

i i ) 分子状有機ルイス塩基、例えば、三級もしくは芳香族塩基性アミン(例えば、トリエチルアミンおよびその他のトリアルキルアミン、ピリジンおよびモノもしくはポリ置換ピリジン誘導体、例えば2,6ルチジン、N,アルキルもしくはN,アリールイミダゾール、1,4ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABC0)、4(ジメチルアミノ)ピリジン(DMAP)、1,8ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ

7エン(DBU)、トリアザビシクロ[4.4.0]デカ5エン(TBD)、7メチル1,5,7トリアザビシクロ[4.4.0]デカ5エン(MTBD)、トリアルキル、トリアリール、もしくは混合アルキルアリールホスフィン(例えば、トリフェニルホスフィン、トリメシチルホスフィン、トリ(2,6ジイソプロピルフェニル)ホスフィン、トリtertブチルホスフィン)、またはNヘテロ環式カルベン(例えば、1,3ジメシチル、1,3ジイソプロピル、もしくは1,3ジ(2,6ジイソプロピルフェニル)イミダゾール2イリデン、1,3ジメシチル、1,3ジイソプロピル、もしくは1,3ジ(2,6ジイソプロピルフェニル)ベンズイミダゾール2イリデン)

である。

### 【0021】

本発明によると、塩基性成分は、0のpK<sub>b</sub>(塩基強度)を有する。このpK<sub>b</sub>は、好ましくは、1から10であり、より好ましくは、1.5から8である。塩基強度は、25の水溶液中における対応する酸の解離定数pK<sub>a</sub>から特定することができる。多価塩基の場合、最初の解離ステージが考慮される。より良好な分類のために、いくつかの例を示すと:NH<sub>3</sub>は、4.79のpK<sub>b</sub>を有し、ヒドロキシドイオンは、-1.74のpK<sub>b</sub>を有する。カリウムtertブトキシドのpK<sub>b</sub>は、-3である。

### 【0022】

この点で、ヒドロキシドおよびアルコキシドなどの強塩基は、本発明のプロセスにおける触媒系の塩基性成分として用いられない。

### 【0023】

好ましくは、塩基性成分は、炭酸アルキル金属、カルボン酸アルカリ金属、1,4ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABC0)、4(ジメチルアミノ)ピリジン(DMAP)、1,8ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ7エン(DBU)、トリアザビシクロ[4.4.0]デカ5エン(TBD)、7メチル1,5,7トリアザビシクロ[4.4.0]デカ5エン(MTBD)、2,6ルチジン、Nヘテロ環式カルベン、および/またはトリメシチルホスフィンの群より選択される。炭酸

10

20

30

40

50

セシウム、DABC<sub>0</sub>、DBU、TBD、MTBD、2,6ルチジン、および／またはトリメシチルホスフィンが特に好ましい。

【0024】

好ましい塩基性成分のpK<sub>b</sub>値の例は、DABC<sub>0</sub>についてはpK<sub>b</sub>=5.18、DMApについてはpK<sub>b</sub>=4.8、および2,6ルチジンについてはpK<sub>b</sub>=7.25である。

【0025】

ルイス酸成分および塩基性成分の好ましい組み合わせは、ジブチルスズジラウレート(DBT<sub>L</sub>)、スズ(I I)アセテート、スズビス(2エチルヘキサノエート)、ビスマストリス(2エチルヘキサノエート)、亜鉛ビス(2エチルヘキサノエート)、銅ビス(2エチルヘキサノエート)、および／または銅ナフテネートと、炭酸セシウムとの、またはDABC<sub>0</sub>との組み合わせである。

10

【0026】

触媒系の2つの触媒成分はまた、1つの物質中に組み合わされていてもよく、それによって、この物質は、重合触媒および塩基性触媒の両方として機能する。そのような物質は、本発明の目的のために、2つの異なる成分と見なされ、従って、それも明白に本発明に組み込まれる。

【0027】

従って、触媒系は、フラストレイティドルイスペア(frustrated Lewis pair)の形態を取ることが可能である。フラストレイティドルイスペア(フラストレイティドルイス酸

20

塩基ペア；FLP)では、ルイス酸LAおよびルイス塩基LBは、遊離形態で互いに付加体を形成することができないように選択される。これは、適切な高い立体障害の置換基によって達成することができる。

【0028】

本発明の状況において、LBおよびLAは、LB+LA-LB-LAの結合エンタルピーが15kcal/mol、好ましくは、10kcal/molの場合に、互いに付加体を形成しない。この値は、B3LYPレベルでの密度汎関数計算によって特定することができる。DFT計算に代わる都合の良い方法は、動的温度依存核共鳴分光法(NMR分光法)による結合エンタルピーの特定である。DFT計算に代わるさらなる都合の良い方法は、滴定熱量測定法による結合エンタルピーの特定である。

30

【0029】

1つの実施形態では、LAは、ジアリールボランまたはトリアリールボランである。そのようなジアリールまたはトリアリールボランは、例えば、無置換または置換フェニルラジカルを持っていてよい。LAは、ビス(ペンタフルオロフェニル)ボランまたはトリス(ペンタフルオロフェニル)ボランであることが好ましい。フッ素置換基の結果として、これらの化合物は、強ルイス酸である。

【0030】

さらなる実施形態では、LBは、三置換ホスフィンである。そのようなホスフィンは、例えば、無置換または置換フェニルラジカルを持っていてよい。LBは、トリス(オルソトリル)ホスフィン、トリス(2,4,6トリメチルフェニル)ホスフィン、トリtertブチルホスフィン、または[ビス(2,5(トリフルオロメチル)フェニル)ジフェニルホスフィンであることが好ましい。これらのホスフィンにおいて、リン原子は、置換基によって著しく立体遮蔽されている。

40

【0031】

フラストレイティドルイスペアは、例えば、Angew. Chem. Int. Ed. (2010), 49, 46, Dalton Trans. (2011), 40, 7475またはAngew. Chem. Int. Ed. (2011), 50, 10294に記載されている。好ましいフラストレイティドルイスペアは、(4ジメシチルホスフィノ2,3,5,6テトラフルオロフェニル)ジ(ペンタフルオロフェニル)ボラン、および(2ジメシチルホスフィノエチル)ジ(ペンタフルオロフェニル)ボランである。

50

【0032】

本発明の非交互ホルムアルデヒド / CO<sub>2</sub> コポリマーの作製において、ホルムアルデヒドまたは適切なホルムアルデヒド源の混合物が、所望に応じて適切な溶媒中であってよい二酸化炭素と、少なくとも 1 つの重合触媒および少なくとも 1 つの塩基性触媒と共に接触される。

#### 【0033】

ホルムアルデヒドは、所望に応じて窒素もしくはアルゴンを例とする不活性ガスとの混合物として、または気体、超臨界、もしくは液体二酸化炭素との混合物としてであってよい気体状態で、またはホルムアルデヒド溶液の形態で用いられてよい。ホルムアルデヒド溶液は、1重量%から37重量%のホルムアルデヒド含有量を有するホルムアルデヒド水溶液であってよく、これは所望に応じて、15重量%までのメタノールを安定化剤として含有してよい。別の選択肢として、例えば、メタノールまたは高級一価もしくは多価アルコール、1,4ジオキサン、アセトニトリル、N,Nジメチルホルムアミド(DMF)、N,Nジメチルアセタミド、ジメチルスルホキシド(DMSO)、エチレンカーボネートもしくはプロピレンカーボネートを例とする環状カーボネート、Nメチルピロリドン(NMP)、スルホラン、テトラメチルウレア、N,N'ジメチルエチレンウレア、または、これらの互いとの、または水および/もしくは他の溶媒との混合物である極性有機溶媒中のホルムアルデヒド溶液を用いることも可能である。例えば安定化剤としてのさらなる物質が溶液中に存在することも除外されない。

10

#### 【0034】

別の選択肢として、ホルムアルデヒドは、in situにて、適切なホルムアルデヒド源から生成されてもよい。用いられるホルムアルデヒド源は、典型的にはオキシメチレン基の形態で、化学的に結合されたホルムアルデヒドを含有する物質であってよく、適切な条件下でホルムアルデヒドを放出することができる。放出のための適切な条件としては、例えば、温度の上昇、および/または触媒の使用、および/または酸、塩基、もしくは单量体ホルムアルデヒドの放出を引き起こすその他の試薬の存在が挙げられ得る。好ましいホルムアルデヒド源は、1,3,5トリオキサン、パラホルムアルデヒド、ポリオキシメチレン、ジメチルアセタール、1,3ジオキソラン、1,3ジオキサン、および/または1,3ジオキセパンであり、1,3,5トリオキサンおよびパラホルムアルデヒドが特に好ましい。

20

#### 【0035】

二酸化炭素は、気体、固体、液体、または超臨界状態で用いられてよく、好ましくは、気体または固体状態、より好ましくは、気体状態である。気体状態の二酸化炭素を用いる場合、二酸化炭素の分圧は、1から73.8バール、好ましくは、1から50バール、より好ましくは、5から30バールが選択される。気体二酸化炭素が用いられる場合、純物質としての二酸化炭素が、選択された反応条件下にて気体状態であるように、圧力および温度の組み合わせが選択される。対応する条件は、相図から推定され得る。気体二酸化炭素は、反応器への導入後、反応混合物中に部分的または完全に溶解する。

30

#### 【0036】

重合触媒(ルイス酸成分)は、ホルムアルデヒド、またはホルムアルデヒド源中に存在するホルムアルデヒド当量に対して、1:100000から1:10、好ましくは、1:100000から1:50、より好ましくは、1:50000から1:10のモル比で用いられてよい。

40

#### 【0037】

塩基性成分は、ホルムアルデヒド、またはホルムアルデヒド源中に存在するホルムアルデヒド当量に対して、1:100000から1:1、好ましくは、1:100000から1:5、より好ましくは、1:50000から1:10、最も好ましくは、1:500から1:10のモル比で用いられてよい。

#### 【0038】

ルイス酸成分の塩基性成分に対するモル比は、1:2000から10:1、好ましくは、1:1000から10:1、より好ましくは、1:1000から1:1、最も好ましく

50

は、1：500から1：1であつてよい。

【0039】

重合触媒および塩基性触媒に加えて、さらなる触媒、共触媒、または例えば塩基性触媒の溶解性を上昇させる添加剤を用いることも可能であり、例えば、本発明の触媒に対して準化学量論的、化学量論的、もしくは超化学量論的量でのクラウンエーテルまたはテトラアルキルアンモニウム塩である。

【0040】

反応は、一般的に、20から250までのこれらを含む温度で、好ましくは、40から200までのこれらを含む温度で、より好ましくは、60から180までのこれらを含む温度で実施される。化学的に結合したホルムアルデヒドを含有するホルムアルデヒド源を用いる場合、反応温度は、与えられ条件下に存在する分解温度を超えるべきである。ホルムアルデヒドの放出を促進する適切な触媒の存在下では、反応温度は、非触媒熱変換の場合の温度よりも低くてよい。場合によっては、本発明の重合触媒および/または塩基性触媒が、同様に、ホルムアルデヒドの放出のための触媒としても機能してよい。

10

【0041】

用いられる溶媒は、例えば、水、メタノールまたは高級一価もしくは多価アルコール、非極性有機溶媒、例えば、直鎖状もしくは分岐鎖状アルカンまたはアルカン混合物、トルエン、種々のキシレン異性体もしくはその混合物、メシチレン、モノもしくはポリハロゲン化芳香族またはアルカン、鎖状もしくは環状エーテル、例えばテトラヒドロフラン(THF)もしくはtert-ブチルエーテル(MTB E)、鎖状もしくは環状エステル、または、極性非プロトン性溶媒、例えば、1,4ジオキサン、アセトニトリル、N,N

20

ジメチルホルムアミド(DMF)、N,Nジメチルアセタミド、ジメチルスルホキシド(DMSO)、エチレンカーボネートもしくはプロピレンカーボネートを例とする環状カーボネート、Nメチルピロリドン(NMP)、スルホラン、テトラメチルウレア、N,N'ジメチルエチレンウレア、または、これらの互いとの、または水および/もしくは他の溶媒との混合物であつてよい。また、液体または超臨界二酸化炭素を純粋形態の溶媒として、または上述の溶媒のうちの1つとの混合物として用いることも可能である。水、アルコール、極性非プロトン性溶媒、および超臨界二酸化炭素が好ましく、1,4ジオキサン、アセトニトリル、DMF、N,Nジメチルアセタミド、DMSO、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、NMP、及びスルホランが特に好ましい。

30

【0042】

反応時間は、一般的には、0.05から120時間、好ましくは、0.5から48時間、より好ましくは、1から24時間である。反応時間は、反応混合物が、選択された反応温度で触媒混合物と接触している間の時間と見なされる。

【0043】

反応は、バッチ法、半連續法、または連續法で行われてよい。半連續反応レジームの場合、反応体は、気体もしくは液体として個々に、または混合物として、進行中の反応へ計量投入されてよい。半連續法の好ましい実施形態では、重合触媒、塩基性触媒、および溶媒の混合物が最初に投入され、ホルムアルデヒドまたはホルムアルデヒド源が、気体もしくは液体としての純粋形態で、または溶液として反応へ計量投入される。半連續または連續反応レジームの場合、反応は、連続攪拌槽型反応器(CSTR)、攪拌槽カスケード、または流通管で行われてよい。

40

【0044】

プロセスの1つの実施形態では、得られた非交互ホルムアルデヒド/CO<sub>2</sub>コポリマーは、エポキシドの添加によって安定化される。反応混合物へのエポキシドの添加は、重合反応の過程で、重合反応の直後に、重合反応の完了時に、または単離された生成物に対して行われてよい。好ましいエポキシドは、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、またはスチレンオキシドである。必要に応じて、安定化は、OH基とエポキシドとの反応を触媒するさらなる触媒の存在下で行われる。適切な触媒としては、例えば、水酸化カリウムおよびその他のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属水酸化

50

物、チタン化合物、例えば四塩化チタンもしくはチタンテトラアルコキシド、ジアルキル亜鉛化合物、特にジエチル亜鉛、または亜鉛フェノキシドもしくはその他の亜鉛アルコキシドなどの亜鉛複合体、亜鉛 ジイミネート、ジケチミネート亜鉛アミド、混合亜鉛 / コバルトシアニド、クロム(II) サレン複合体、またはコバルト(II) サレン複合体である。

## 【0045】

プロセスのさらなる実施形態では、得られた非交互ホルムアルデヒド / CO<sub>2</sub> コポリマーは、環状アセタールの添加によって安定化される。反応混合物への環状アセタールの添加は、重合反応の過程で、重合反応の直後に、重合反応の完了時に、または単離された生成物に対して行われてよい。好ましい環状アセタールは、1,3-ジオキソラン、1,3-

10

ジオキサン、または1,3-ジオキセパンである。必要に応じて、安定化は、OH基とアセタールとの反応を触媒するさらなる触媒の存在下で行われる。適切な触媒としては、例えば、三フッ化ホウ素エテレート、三塩化アルミニウム、四塩化スズ、スズジアルコキシドもしくはスズジカルボキシレート、DBTL、または四塩化チタンである。

## 【0046】

プロセスのさらなる実施形態では、得られた非交互ホルムアルデヒド / CO<sub>2</sub> コポリマーは、無水カルボン酸の添加によって安定化される。反応混合物への無水カルボン酸の添加は、重合反応の過程で、重合反応の直後に、重合反応の完了時に、または単離された生成物に対して行われてよい。好ましい無水カルボン酸は、無水酢酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、または無水フタル酸である。必要に応じて、安定化は、OH基と無水カルボン酸との反応を触媒するさらなる触媒の存在下で行われる。適切な触媒としては、例えば、三フッ化ホウ素エテレート、三塩化アルミニウム、四塩化スズ、四塩化チタン、ピリジン、DABCO、またはトリアルキルアミンである。

20

## 【0047】

プロセスのさらなる実施形態では、得られた非交互ホルムアルデヒド / CO<sub>2</sub> コポリマーは、有機カーボネートの添加によって安定化される。反応混合物への有機カーボネートの添加は、重合反応の過程で、重合反応の直後に、重合反応の完了時に、または単離された生成物に対して行われてよい。好ましい有機カーボネートは、ジメチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、トリメチレンカーボネート、ネオペンチルカーボネートである。必要に応じて、安定化は、OH基とカーボネートとの反応を触媒するさらなる触媒の存在下で行われる。適切な触媒としては、例えば、亜鉛フェノキシドもしくはその他の亜鉛アルコキシドなどの亜鉛複合体、亜鉛

30

ジイミネート、ジケチミネート亜鉛アミド、混合亜鉛 / コバルトシアニド、クロム(II) サレン複合体、コバルト(II) サレン複合体、三フッ化ホウ素エテレート、三塩化アルミニウム、四塩化スズ、または四塩化チタンである。

## 【0048】

プロセスのさらなる実施形態では、得られた非交互ホルムアルデヒド / CO<sub>2</sub> コポリマーは、有機イソシアネートの添加によって安定化される。反応混合物への有機イソシアネートの添加は、重合反応の過程で、重合反応の直後に、重合反応の完了時に、または単離された生成物に対して行われてよい。例としては、メチルイソシアネート、トリル4-イソシアネート、ブチレン1,4-ジイソシアネート、ペンタン1,5-ジイソシアネート、ヘキサメチレン1,6-ジイソシアネート(HDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、2,2,4-および/もしくは2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、異性体ビス(4,4'-イソシアネートシクロヘキシル)メタンもしくはいずれかの異性体含有量のその混合物、シクロヘキシレン1,4-ジイソシアネート、フェニレン1,4-ジイソシアネート、トリレン2,4-および/もしくは2,6-ジイソシアネート(TDI)、ナフチレン1,5-ジイソシアネート、ジフェニルメタン2,2'-および/もしくは2,4'-および/もしくは4,4'-ジイソシアネート(MDI)および/または高級類似体(ポリメリックMDI)、1,3-および/もしくは1,4-ビス(2-イソシアネートプロパ-2-イル)ベンゼン(TMMDI)、1,3-ビス

40

50

(イソシアネートメチル)ベンゼン(XDI)、ならびにC<sub>1</sub>からC<sub>6</sub>アルキル基を有するアルキル2,6ジイソシアネートヘキサノエート(リジンジイソシアネート)である。ここでは、メチルイソシアネート、トリル4イソシアネート、HDI、TDI、およびMDI、ならびにさらにはポリエーテルポリオールとジイソシアネートとの反応から得られるイソシアネートプレポリマー、例えばMDIまたはTDIが好ましい。必要に応じて、安定化は、OH基とイソシアネートとの反応を触媒するさらなる触媒の存在下で行われる。適切な触媒としては、例えば、ジブチルスズジラウレート(DBTL)、スズ(II)ジアルコキシド、スズ(II)ジカルボキシレート、スズ(II)ジハライド、リチウムモリブデート、モリブデンジオキシジ(アセチルアセトネート)、ガリウムトリス(アセチルアセトネート)、ビスマストリス(2エチルヘキサノエート)、リチウムオルソバナデート、バナジウム(V)オキシトリエトキシド、バナジウム(V)オキシトリプロポキシド、バナジウム(V)オキシトリイソプロポキシド、またはバナジウム(V)オキシトリス(アセチルアセトネート)である。

10

## 【0049】

非交互ホルムアルデヒド/CO<sub>2</sub>コポリマーを無水カルボン酸、有機カーボネート、または有機イソシアネートと反応させた後、存在する圧力を開放する前または後に、反応混合物中に存在する過剰の未反応無水カルボン酸、有機カーボネート、または有機イソシアネート、および所望に応じて触媒の不活性化を、例えば、水、塩基水溶液、例えばアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属水酸化物、アルカリ金属カーボネートもしくはアルカリ金属ハイドロジェンカーボネート、アルカリ金属アルコキシド、アルカリ金属カルボキシレート、またはアンモニウム水溶液、カーボネートおよび/もしくはホスフェート塩の混合物を1つ以上のハイドロジェンカーボネート、ホスフェート、ハイドロジェンホスフェート、および/もしくはジハイドロジェンホスフェート塩と組み合わせて含有する緩衝水溶液、またはアルコール、アミン、または上述の成分の2つ以上の混合物によって行うことが可能である。

20

## 【0050】

非交互ホルムアルデヒド/CO<sub>2</sub>コポリマーの単離は、一般的に、過剰圧力の開放、所望される場合は適切な溶媒の添加後に行ってよい生成物相のデカンティングまたは固体成分のろ取、および例えば真空蒸留による揮発成分の除去によって行われる。触媒の除去を例とする追加の精製工程もさらに含まれる。

30

## 【0051】

得られた本発明の非交互ホルムアルデヒド/CO<sub>2</sub>コポリマーにおいて、ホルムアルデヒドのCO<sub>2</sub>単位に対するモル比は、>1:1から30:1、好ましくは、1.5:1から25:1、より好ましくは、2:1から15:1であってよい。この比は、例えば、NMR分光法または質量分析によって特定することができる。加えて、ホルムアルデヒドのCO<sub>2</sub>単位に対する比は、熱分解および分解生成物の分析により、例えば元素分析または熱重量分析 質量分析(TGA MS)によって特定することもできる。

## 【0052】

ホルムアルデヒドおよびCO<sub>2</sub>だけでなく、その他の単位がポリマー鎖中に存在することも可能であり、例えば、オキシエチレン、2もしくは3オキシプロピレン、4オキシブチレン基、ならびに末端基として、追加的に、カルボキシレート、例えば、アセテート、2(ヒドロキシカルボニルエテニル)カルボキシレート、3(ヒドロキシカルボニルプロピル)カルボキシレート、2(ヒドロキシカルボニルフェニル)カルボキシレート基、カーボネート、例えば、メトキシカルボニルオキシ、フェノキシカルボニルオキシ、2ヒドロキシエトキシカルボニルオキシ、2ヒドロキシプロピルオキシカルボニルオキシ、3ヒドロキシプロピルオキシカルボニルオキシ、(2ヒドロキシ2,3,3トリメチル)エトキシカルボニルオキシ、(2ヒドロキシ2,2,3トリメチル)エトキシカルボニルオキシ基、またはカルバメート、例えば、Nメチルカルバメート、4トリルカルバメート、4(4'イソシアネートフェニルメチルフェニル)カルバメート、3イソシアネートフェニルカルバメート、4イソシアネートフェニ

40

50

ルカルバメート、6 イソシアネートヘキシルカルバメート基である。

【0053】

得られた本発明の非交互ホルムアルデヒド / CO<sub>2</sub> コポリマーは、無色から薄褐色の液体またはワックスであり、330から1000000 g / mol、好ましくは、350から200000 g / mol、より好ましくは、350から15000 g / mol、最も好ましくは、400から5000 g / mol の数平均分子量M<sub>n</sub>（ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリプロピレングリコール、またはポリスチレン標準に対するゲル浸透クロマトグラフィで特定）を有する。

【0054】

好ましい実施形態では、本発明のホルムアルデヒド / CO<sub>2</sub> コポリマーは、ポリマー鎖あたり、平均して1から50、好ましくは、1から20、より好ましくは、2から5のOH基を含有する。この平均官能数は、ポリオール技術で一般的な方法によって特定することができ、例えば、トリメチルシリル化を例とする末端基の官能化の前後での質量スペクトルの比較による。

【0055】

本発明のプロセスで得ることができる非交互ホルムアルデヒド / CO<sub>2</sub> コポリマーは、副生物の含有量が低く、問題なく処理することができ、特にジおよび／またはポリイソシアネートとの反応により、ポリウレタン、特に可撓性ポリウレタンフォームを得ることができる。ポリウレタンの用途では、少なくとも2の官能数を持つ非交互ホルムアルデヒド / CO<sub>2</sub> コポリマーを用いることが好ましい。加えて、本発明の非交互ホルムアルデヒド / CO<sub>2</sub> コポリマーは、所望される場合はさらなる添加剤の添加の後、例えばポリオキシメチレン分野での用途において、プラスチック材料として用いることができる。さらに、本発明のプロセスで得ることができ非交互ホルムアルデヒド / CO<sub>2</sub> コポリマーは、洗浄および浄化組成物配合物、掘削流体、燃料添加剤、イオン性および非イオン性界面活性剤、潤滑剤、製紙もしくは布製造のための化学処理剤、または化粧品配合物などの用途に用いることができる。当業者であれば、それぞれの使用分野に応じて、用いられることがある非交互ホルムアルデヒド / CO<sub>2</sub> コポリマーが、分子量、粘度、官能数、および／または水酸基価を例とする特定の物理的特性を満たす必要があることは認識される。

【実施例】

【0056】

本発明を、これらに限定するものではない以下に示す図面および実施例によって、より詳細に説明する。

【0057】

以下の化合物をホルムアルデヒド源として用いた：

パラホルムアルデヒド（アルドリッヂ（Aldrich））[30525 89 4]：アルドリッヂ（カタログ番号16005）

パラホルムアルデヒド（アクロスオーガニクス（Acros Organics））[30525 89 4]：アクロスオーガニクス（カタログ番号416780）

【0058】

モル単位での存在するホルムアルデヒド当量n (CH<sub>2</sub>O)の算出は（末端基の含有量は無視する）、n (CH<sub>2</sub>O) = m (パラホルムアルデヒド) / 30.03 g / mol に従って行い、ここで、m (パラホルムアルデヒド)は、グラム単位での用いたパラホルムアルデヒドの質量である。

【0059】

以下の化合物を、ルイス酸成分として用いた：

S<sub>n</sub>触媒1：ジブチルスズジラウレート（DBTL）[77 58 7]、アルドリッヂ（カタログ番号291234）、95%

S<sub>n</sub>触媒2：スズ（II）ジアセテート [638 39 1]、アルドリッヂ（カタログ番号345164）

S<sub>n</sub>触媒3：Borchi（登録商標）Kat 28、OMGボルヒヤーズ社（OMG

10

20

30

40

50

Borchers GmbH)、スズビス(2エチルヘキサノエート)含有[301 10 0]；  
スズ含有量 28.0%～29.3%

**Bi触媒1**：Borchi(登録商標)Kat 24、OMGボルヒヤーズ社、ビスマストリス(2エチルヘキサノエート)含有[67874 71 9]；スズ含有量 28.0%～29.3%

**Zn触媒1**：Borchi(登録商標)Kat 22、OMGボルヒヤーズ社、100% 亜鉛ビス(2エチルヘキサノエート)含有[85203 81 2]

**Cu触媒1**：Soligen(登録商標)Copper 8、OMGボルヒヤーズ社、20%～40% 銅ビス(2エチルヘキサノエート)[22221 10 9]および20%～40% 銅ナフテネート[1338 02 9]含有；銅含有量 7.8%～8.2%

### 【0060】

以下の化合物を、塩基性成分として用いた：

**塩基1**：セシウムカーボネート(Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)[534 17 8]、アルドリッヂ(カタログ番号441902)、Reagent Plus(登録商標)、99%

**塩基2**：1,4ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)[280 57 9]；シグマ アルドリッヂ(カタログ番号D27802)、Reagent Plus(登録商標)、99.0%

### 【0061】

以下の化合物を、安定化試薬として用いた：

無水酢酸[108 24 7]：シグマ アルドリッヂ(カタログ番号320102)、Reagent Plus(登録商標)、99%

### 【0062】

方法の記述：

モル質量分布は、ゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)によって特定した。

### 【0063】

ゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)：溶出液としてDMFを用いた測定は、Agilent 1200シリーズ装置、溶出液：1g/L DMF中LiBr(UV/IRグレード)、N<sub>2</sub>下で保存；流速：1.0mL/分；オートサンプラー：Jasco 2031plus；HPLCポンプ：ERC/Knauer K 1001；検出器：Well chromat RI/Viskoデュアル検出器 WEG/ERC；カラム組み合わせ：GRAM 50×8mm、10μm、30；GRAM 300×8mm、10μm、30；GRAM 300×8mm、10μm、100；GRAM 300×8mm、10μm、1000；GRAM 300×8mm、10μm、10000；脱気装置：ERC PL DG802、にて行った。分子量較正は、PSSポリマースタンダードサービス(PSS Polymer Standards Service)からのPMMA標準を用いて行った。用いた測定記録および評価用ソフトウェアは、「PSS WinGPC Unity」のソフトウェアパッケージとした。GPCクロマトグラムは、溶出液としてTHFではなくDMF中のLiBrを用いた以外は、DIN 55672 1に従って記録した。

### 【0064】

溶出液としてクロロホルムを用いた測定は、Agilent 1200シリーズ装置(G1310A Iso Pump、G1329A ALS、G1316A TCC、G1362A RID、G1365D MWD)、RIDにより検出；溶出液：クロロホルム(GPCグレード)、流速 1.0mL/分；カラム組み合わせ：PSS SDV プレカラム 8×50mm(5μm)、2×PSS SDV linear S 8×300mm(5μm)、にて行った。較正には、PSSポリマースタンダードサービスからの既知分子質量のポリスチレンサンプルを用いた。用いた測定記録および評価用ソフトウェアは、「PSS WinGPC Unity」のソフトウェアパッケージとした。GPCクロマトグラムは、溶出液としてTHFではなくクロロホルムを用いた以外は、DIN 55672 1に従って記録した。

20

30

40

50

## 【0065】

粘度は、Anton Paar Physica MCR 501レオメーターで特定した。50 μmの間隔のコーンプレート構成を選択した(DCP25測定システム)。0.1 gの物質をレオメータープレートに適用し、25にて0.01から1000 L/秒のせん断力を掛け、10分間にわたって10秒ごとに粘度を測定した。すべての測定点を平均した粘度を報告する。

## 【0066】

O H 値の特定：O H 値（水酸基価）は、溶媒としてTHF / ジクロロメタンではなくN メチルピロリドンを用いた以外は、DIN 53240 2に基づいて特定した。0.5モル濃度のエタノール性KOH溶液を用いて滴定を行った（電位差測定によって終点を識別した）。試験物質は、認定O H 値を有するヒマシ油を用いた。「mg<sub>KOH</sub> / g」の単位での報告は、mg [ KOH ] / g [ 生成物 ] と関連する。O H 値は、以下の式に従つて当量モル質量 (equivalent molar mass) と関連する。

$$\text{O H 値} [\text{mg}_{\text{KOH}} / \text{g}] = 56100 [\text{mg}_{\text{KOH}} / \text{mol}] / \text{当量モル質量} [\text{g} / \text{mol}]$$

## 【0067】

当量モル質量は、活性水素原子を含有する物質の数平均総モル質量を、活性水素原子の数（官能数）で除したものとして理解される。

## 【0068】

赤外 (IR) 分光法：測定は、Bruker Alpha P FT IRで行った。測定は、純粹形態で行った。シグナル強度：v s = 非常に強い (90 ~ 100 % 吸光度) 、s = 強い (70 ~ 90 % 吸光度) 、m = 中程度 (30 ~ 70 % 吸光度) 、w = 弱い (10 ~ 30 % 吸光度) 、vw = 非常に弱い (0 ~ 10 % 吸光度) ; b = ブロードな吸収帯。

## 【0069】

<sup>1</sup>H NMR分光法：測定は、Bruker AV400 (400 MHz) またはBruker AV600 (600 MHz) の装置で行った。ケミカルシフトは、溶媒シグナルに対して較正した(DMSO d<sup>6</sup>、= 2.50 ppmまたはCDCl<sub>3</sub>、= 7.14 ppm)；s = シングレット、m = マルチプレット、bs = ブロードシングレット。個々の<sup>1</sup>Hシグナルの積分面積は、互いに対する比較として報告した。

## 【0070】

<sup>13</sup>C NMR分光法：測定は、Bruker AV400 (400 MHz) またはBruker AV600 (600 MHz) の装置で行った。ケミカルシフトは、溶媒シグナルに対して較正した(DMSO d<sup>6</sup>、= 39.52 ppmまたはCDCl<sub>3</sub>、= 77.16 ppm)。APT (結合プロトン試験) : CH<sub>2</sub>、C<sub>quart</sub> : 正シグナル (+) ; CH、CH<sub>3</sub> : 負シグナル (-)。H MBC : 異種核多結合相関 (Hetero multiple bond correlation)。HSQC : 異種核一量子相関 (Heteronuclear single-quantum correlation)。

## 【0071】

エレクトロスプレー質量分析 (ESI MS) : 測定は、Thermo Fisher Scientific LTQ Orbitrap XL 装置で行い；サンプルは、DMSOに溶解し、MeOHで希釈した。

## 【0072】

ICP OES (誘導結合プラズマ発光分光分析) : サンプルを、テフロン容器中、硝酸を用い、180 の温度でのマイクロ波消化 (CERMICROウェレンテクニク (CERMICROWELLENTECHNIK) 製Mars Xpress) により溶解し、続いてSpectro Syros Vision 装置上、ICP OESにより分析した。

## 【0073】

実施例1：パラホルムアルデヒド、Sn触媒1 (DBTL)、および塩基1 (セシウムカーボネート)によるホルムアルデヒド / CO<sub>2</sub>コポリマーの作製

200 mLのステンレススチール反応器に、15.14 g (0.504 mol) のホルム

10

20

30

40

50

アルデヒド当量に相当)のパラホルムアルデヒド(アルドリッヂ)、1.66 g (5.09 mmol)の塩基1( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ )、および12.8 mg (0.02 mmol)のSn触媒1(DBTL)を最初に投入した。次に、40 mLの1,4-ジオキサンを添加した。続いて、二酸化炭素を10バール(絶対圧)まで注入し、反応混合物を、120まで加熱した。温度が120に達したところで、二酸化炭素によりゲージ圧を30バール(絶対圧)に調節し、反応混合物を、スパージングスター(спаринг стиррер)により500 rpm、120で16時間攪拌した。25に冷却した後、高圧を開放した。二相混合物を得た。低粘度の上相を除去し、粘稠生成物相を $2 \times 10^{-3}$ バールで3時間乾燥した。7.07 gの無色粘稠オイルを得た。

## 【0074】

10

パラホルムアルデヒド出発物質とは異なり、生成物は、DMFおよびDMSOに溶解する。

## 【0075】

DMFを溶出液として用いたPMMA標準に対するゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)により、平均分子量 $M_n = 407$  g/molおよび多分散指数PDI = 1.27を特定した。

## 【0076】

IR: = 3321 (b, w, [OH]), 2888 (w, [CH<sub>2</sub>]), 1772 (vw, [C=O]), 1591 (w), 1411 (vw), 1380 (vw), 1347 (vw), 1290 (vw), 1256 (vw), 1113 (w), 1017 (m), 869 (w), 614 (w) cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>): = 1.66 (s, 0.006 H), 3.16 (s, 0.015 H), 3.20 (s, 0.034 H), 3.24 (s, 0.01 H), 3.31 (s, 0.052 H), 3.39 3.56 (m, 1.00 H), 3.75 (s, 0.025) 4.03 4.22 (m, 0.033 H), 4.32 4.42 (m, 0.007 H), 4.52 4.78 (m, 0.399 H), 8.44 (bs, 0.024 H) ppm

<sup>1</sup><sup>3</sup>C APT NMR (125 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>): = 24.8 (+), 53.8 (+), 59.6 (+), 59.8 (+), 60.0 (+), 61.5 (+), 62.1 (+), 62.3 (+), 62.7 (+), 62.8 (+), 62.9 (+), 63.0 (+), 63.7 (+), 64.2 (+), 66.3 (+), 67.9 (-), 68.1 (+), 68.7 (+), 68.9 (+), 69.0 (+), 70.4 (+), 71.7 (-), 71.8 (-), 72.2 (-), 73.5 (+), 74.0 (+), 76.4 (-), 76.4 (-), 76.5 (+), 81.9 (+), 83.7 (+), 84.7 (+), 84.9 (+), 88.8 (+), 89.0 (+), 89.1 (+), 89.3 (+), 90.8 (+), 90.9 (-), 91.6 (+), 166.7 (-), 175.3 (+), 175.5 (+) ppm

## 【0077】

HMB-C NMR分光法により、175.3の<sup>1</sup><sup>3</sup>Cシグナルに対して、3.75 ppmの<sup>1</sup>Hシグナルへのロングレンジカップリングが観察された。HSQC NMR分光法により、この<sup>1</sup>Hシグナルは、62.1 ppmの正の<sup>1</sup><sup>3</sup>Cシグナルに割り当てることができる。加えて、HMB-C NMR分光法によると、3.75 ppmの<sup>1</sup>Hシグナルは、66.3および69.0 ppm(CH<sub>2</sub>基)の正の<sup>1</sup><sup>3</sup>Cシグナルとのさらなるロングレンジカップリングを示しており、そしてそれらは、HSQC NMR分光法により、3.58および3.68 ppmの<sup>1</sup>Hシグナルに割り当てられる。従って、175.3 ppmの<sup>1</sup><sup>3</sup>Cシグナルは、3つのメチレン単位の配列に対するロングレンジカップリングをしていることが示された。従って、非交互ホルムアルデヒド/CO<sub>2</sub>コポリマーが存在している。

## 【0078】

E SI MS (FTMS + p E SI) :

40

50

$\text{CO}_2$  およびホルムアルデヒド単位が同時に存在することが、ESI質量スペクトルにおける以下の質量シグナルによって示される。

M 1 : m/z = 609.11582  
 M 2 : m/z = 639.12654  
 M 3 : m/z = 653.10595  
 M 4 : m/z = 683.11608

#### 【0079】

M 1 の鎖が 1 つのホルムアルデヒド単位によって伸長されると、M 2 ( m = 30.01072 amu、計算値： m (  $\text{CH}_2\text{O}$  ) = 30.01056 amu ) となり、M 1 が 1 つの  $\text{CO}_2$  単位によって伸長されると、M 3 ( m = 43.99013 amu、計算値： m (  $\text{CO}_2$  ) = 43.98983 amu ) となる。M 1 が 1 つの  $\text{CO}_2$  および 1 つのホルムアルデヒド単位の各々によって伸長されると、M 4 ( m = 74.00026 amu、計算値： m (  $\text{CH}_2\text{O} + \text{CO}_2$  ) = 74.00039 amu ) となる。従って、M 4 は、1 つのホルムアルデヒドおよび 1 つの  $\text{CO}_2$  単位によって M 1 が伸長されることで得られ、従って、少なくとも 1 つのホルムアルデヒドおよび 1 つの  $\text{CO}_2$  単位を含有する。  
 10

#### 【0080】

加えて、以下の質量シグナルが、ESI質量スペクトルで識別された：

m/z =  
 745.1539 [ (  $\text{CH}_2\text{O}$  )<sub>18</sub> (  $\text{CO}_2$  )<sub>4</sub> CHO<sup>+</sup>、計算値： 745.1522 ]、  
 715.1431 [ (  $\text{CH}_2\text{O}$  )<sub>17</sub> (  $\text{CO}_2$  )<sub>4</sub> CHO<sup>+</sup>、計算値： 715.1417 ]、  
 685.1324 [ (  $\text{CH}_2\text{O}$  )<sub>16</sub> (  $\text{CO}_2$  )<sub>4</sub> CHO<sup>+</sup>、計算値： 685.1311 ]、  
 655.1216 [ (  $\text{CH}_2\text{O}$  )<sub>15</sub> (  $\text{CO}_2$  )<sub>4</sub> CHO<sup>+</sup>、計算値： 655.1205 ]、  
 625.1110 [ (  $\text{CH}_2\text{O}$  )<sub>14</sub> (  $\text{CO}_2$  )<sub>4</sub> CHO<sup>+</sup>、計算値： 625.1110 ]、  
 595.1002 [ (  $\text{CH}_2\text{O}$  )<sub>13</sub> (  $\text{CO}_2$  )<sub>4</sub> CHO<sup>+</sup>、計算値： 595.0994 ]、  
 565.0896 [ (  $\text{CH}_2\text{O}$  )<sub>12</sub> (  $\text{CO}_2$  )<sub>4</sub> CHO<sup>+</sup>、計算値： 565.0888 ]、  
 535.0788 [ (  $\text{CH}_2\text{O}$  )<sub>11</sub> (  $\text{CO}_2$  )<sub>4</sub> CHO<sup>+</sup>、計算値： 535.0783 ]  
 30

#### 【0081】

得られた高解像度質量シグナルから、ホルムアルデヒド :  $\text{CO}_2$  比が > 1 : 1 である非交互ホルムアルデヒド /  $\text{CO}_2$  コポリマーが存在することが示される。

#### 【0082】

実施例 2：パラホルムアルデヒド、S n触媒 1 (DBTL)、および塩基 1 (セシウムカーボネート)によるホルムアルデヒド /  $\text{CO}_2$  コポリマーの作製  
 40

200 mL のステンレススチール反応器に、15.12 g (0.504 mol) のホルムアルデヒド当量に相当) のパラホルムアルデヒド (アルドリッヂ)、1.63 g (4.99 mmol) の塩基 1 ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ )、および 30.0 mg (0.047 mmol) の S n触媒 1 (DBTL) を最初に投入した。次に、40 mL の 1,4-ジオキサンを添加した。続いて、二酸化炭素を 10 バール (絶対圧) まで注入し、反応混合物を、120 まで加熱した。温度が 120 に達したところで、二酸化炭素によりゲージ圧を 30 バール (絶対圧) に調節し、反応混合物を、スパージングスターラーにより 500 rpm、120 で 16 時間攪拌した。25 に冷却した後、高圧を開放した。二相混合物を得た。低粘度の上相を除去し、粘稠生成物相を  $2 \times 10^{-3}$  バールで 3 時間乾燥した。6.85  
 50

g の褐色粘稠オイルを得た。

【0083】

パラホルムアルデヒド出発物質とは異なり、生成物は、D M F および D M S O に溶解する。

【0084】

O H 値 : 1 5 7 . 9 m g <sub>KOH</sub> / g。これは、3 5 5 . 4 g / mol OH の当量に相当する。

【0085】

I R : = 3 3 2 0 ( b , w , [ O H ] ) , 2 8 9 4 ( w , [ C H<sub>2</sub> ] ) , 1 7 6  
6 ( v w , [ C = O ] ) , 1 7 1 6 ( w ) , 1 5 9 0 ( w ) , 1 4 0 8 ( v w ) , 1 3  
5 1 ( v w ) , 1 2 9 2 ( v w ) , 1 2 5 5 ( v w ) , 1 1 1 6 ( w ) , 1 0 3 3 ( m )  
, 8 6 9 ( w ) , 6 1 3 ( w ) c m<sup>-1</sup>

<sup>1</sup> H N M R ( 4 0 0 M H z , D M S O d<sup>6</sup> ) : = 1 . 8 2 ( s , 0 . 0 0 8 H )  
, 1 . 9 8 ( m , 0 . 0 0 9 H ) , 2 . 1 0 2 . 1 5 ( m , 0 . 0 1 1 H ) , 3 . 1  
6 ( s , 0 . 0 3 4 H ) , 3 . 3 1 ( s , 0 . 0 9 2 H ) , 3 . 4 0 3 . 5 4 ( m , 1  
. 0 0 H ) , 4 . 0 4 ( s , 0 . 0 1 2 H ) , 4 . 0 6 ( s , 0 . 0 1 8 H ) , 4 . 1 6  
( s , 0 . 0 1 4 H ) , 4 . 1 8 ( s , 0 . 0 1 3 H ) , 4 . 3 5 ( s , 0 . 0 3 0 H )  
, 4 . 5 9 ( b s , 0 . 6 3 7 H ) , 8 . 1 7 ( s , 0 . 0 0 1 H ) , 8 . 4 4 ( b s ,  
0 . 0 1 4 H ) p p m

<sup>1</sup> <sup>3</sup> C A P T N M R ( 1 2 5 M H z , D M S O d<sup>6</sup> ) : = 4 8 . 9 ( + ) , 4  
9 . 8 ( + ) , 6 0 . 0 ( + ) , 6 0 . 4 ( + ) , 6 1 . 6 ( + ) , 6 2 . 1 ( + ) , 6  
3 . 0 8 ( + ) , 6 4 . 2 ( + ) , 6 4 . 6 ( + ) , 6 6 . 6 ( + ) , 6 8 . 4 ( - ) ,  
6 8 . 6 7 0 . 3 ( - ) , 7 0 . 5 ( - ) , 7 2 . 5 ( - ) , 7 4 . 7 ( + ) , 7 6 .  
7 ( - ) , 1 6 7 . 1 ( - ) , 1 7 6 . 3 ( + ) , 1 7 7 . 5 ( + ) p p m

【0086】

実施例 1 および 2 から、反応の過程で不溶性パラホルムアルデヒドの再重合が発生して、可溶性のオリゴマー生成物が得られていることが示されている。

生成物の I R スペクトルでは、パラホルムアルデヒドに典型的である 1 2 3 6 、 1 0 8 9 、 9 0 4 、 6 2 9 、および 4 5 3 c m<sup>-1</sup> のシグナルも、セシウムカーボネートに典型的である 1 7 1 6 、 1 3 2 8 、 8 7 6 、および 6 7 3 c m<sup>-1</sup> のシグナルも観察されなかつた。

【0087】

ポリマー中への C O<sub>2</sub> の組み込みは、I R スペクトルにおける 1 7 7 2 c m<sup>-1</sup> ( 実施例 1 ) または 1 7 6 6 c m<sup>-1</sup> ( 実施例 2 ) の特徴的なシグナル、ならびに <sup>1</sup> <sup>3</sup> C A P T N M R スペクトルにおける = 1 7 5 . 3 、 1 7 5 . 5 ( + 、 C<sub>quart</sub> 、 実施例 1 ) および 1 7 6 . 3 、 1 7 7 . 5 ( + 、 C<sub>quart</sub> 、 実施例 2 ) の特徴的なシグナルによって実証された。<sup>1</sup> <sup>3</sup> C N M R スペクトルにいくつかのシグナルが存在することは、組み込まれた C O<sub>2</sub> 基に対する環境が不定であること、すなわち非交互ポリマーであることを示している。H M B C N M R 分光法および H S Q C N M R 分光法により、実施例 1 の場合、<sup>1</sup> <sup>3</sup> C N M R スペクトルにおける = 1 7 5 . 3 p p m の四級シグナルが、ロングレンジカップリングによって 3 つの異なるメチレン基から成る配列と結び付けられることが実証された。これは、非交互コポリマーの存在の証拠である。

【0088】

加えて、実施例 1 の E S I M S スペクトルは、異なる含有量の C O<sub>2</sub> 単位 ( m = 4 3 . 9 8 9 8 3 a m u ) および C H<sub>2</sub> O 单位 ( m = 3 0 . 0 1 0 5 6 a m u ) を有するオリゴマーの存在を示す。加えて、質量シグナルの元素組成から、非交互ホルムアルデヒド / C O<sub>2</sub> ポリマーが存在することが示されている。

【0089】

実施例 2 での O H 値、および I R スペクトルにおける 3 3 2 1 c m<sup>-1</sup> ( 実施例 1 ) または 3 3 2 0 c m<sup>-1</sup> ( 実施例 2 ) のプロードな O H 吸収帯から、末端 O H 基の存在が示

10

20

30

40

50

され、これによって、生成物を、ポリウレタンのポリオール単位として用いることができる。

### 【0090】

実施例3：パラホルムアルデヒド、Sn触媒1(DBTL)、および塩基1(セシウムカーボネート)(塩基：ホルムアルデヒド当量の比=1:94)によるアシル化ホルムアルデヒド/CO<sub>2</sub>コポリマーの作製

200mLのステンレススチール反応器に、15.15g(0.504mol)のホルムアルデヒド当量に相当)のパラホルムアルデヒド(アルドリッヂ)、1.74g(5.34mmol)の塩基1(Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、および10.1mg(0.016mmol)のSn触媒1(DBTL)を最初に投入した。次に、40mLの1,4ジオキサンを添加した。続いて、二酸化炭素を10バール(絶対圧)まで注入し、反応混合物を、120まで加熱した。温度が120に達したところで、二酸化炭素によりゲージ圧を30バール(絶対圧)に調節し、反応混合物を、スパージングスターにより500rpm、120で16時間攪拌した。25に冷却した後、30mLの無水酢酸を、HPLCポンプを用い、攪拌しながら1mL/分の流速で計量添加した。添加の完了後、反応混合物を、500rpmで攪拌しながら60に加熱し、60で3時間攪拌した。その後、反応器を25に冷却し、高圧を開放した。得られた無色の均質生成物混合物をビーカーに移し、飽和炭酸ナトリウム溶液を、溶液のpHが>7となるまで滴下した。こうして得られた混合物を、分液漏斗に移し、生成物を、4×50mLのジクロロメタンで抽出した。揮発成分を減圧下で除去した後、9.95gの淡黄色オイルを残渣として得た。

### 【0091】

パラホルムアルデヒド出発物質とは異なり、生成物は、ジクロロメタンおよびクロロホルムに溶解する。

### 【0092】

粘度: 0.292 Pa·s

### 【0093】

クロロホルムを溶出液として用いたポリスチレン標準に対するゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)により、平均分子量M<sub>n</sub>=644g/molおよび多分散指数PDI=1.23を特定した。

### 【0094】

IR: = 3481(b, w, [OH]), 2959(w, [CH<sub>2</sub>]), 2904(w, [CH<sub>2</sub>]), 1737(s, [C=O]), 1466(w), 1432(w), 1368(m), 1224(s), 1197(s), 1158(m), 1112(m), 1043(m), 1010(s), 946(s), 834(w), 605(w), 515(vw) cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>): = 1.80(bs, 1.00H, CH<sub>3</sub>), 1.81(bs, 0.81H, CH<sub>3</sub>), 3.08(s, 0.091H), 3.09(s, 0.065H), 3.16-4.23(m, 1.26H), 4.31-4.69(m, 0.47H, O-CH<sub>2</sub>-O), 4.84-5.20(m, 0.63H, O-CH<sub>2</sub>-O), 5.42(s, 0.12H, O-CH<sub>2</sub>-O) ppm

<sup>13</sup>C APT NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>): = 19.9(-, CH<sub>3</sub>), 20.0(-, CH<sub>3</sub>), 20.2(-, CH<sub>3</sub>), 55.1(-), 64.2(+), 70.1(+), 70.4(+), 71.5(+), 72.0(+), 75.1(+), 77.1(+), 78.6(+, O-CH<sub>2</sub>-O), 84.6(+, O-CH<sub>2</sub>-O), 84.9(+, O-CH<sub>2</sub>-O), 86.3(+, O-CH<sub>2</sub>-O), 88.1(+, O-CH<sub>2</sub>-O), 88.5(+, O-CH<sub>2</sub>-O), 89.6(+, O-CH<sub>2</sub>-O), 90.1(+, O-CH<sub>2</sub>-O), 92.9(+, O-CH<sub>2</sub>-O), 94.5(+, O-CH<sub>2</sub>-O), 169.0(+, C=O), 169.5(+, C=O), 169.8(+, C=O), 169.8(+, C=O), 170.0(+, C=O), 170.1(+, C=O) ppm

10

20

30

40

50

## 【0095】

ESI MS (FTMS + pESI) : ESI質量スペクトルにおいて、識別された最大シグナル強度を持つシグナル系列は、以下のシグナル系列であり、これらは、以下の一般実験式に帰属される：



系列1 ( $y = 2$ ) :  $m/z$  (%) [ $xCH_2O$ ] = 431.15155 (1.05) [8CH<sub>2</sub>O], 461.16241 (1.16) [9CH<sub>2</sub>O], 491.17294 (1.46) [10CH<sub>2</sub>O], 521.18341 (1.61) [11CH<sub>2</sub>O], 551.19348 (1.13) [12CH<sub>2</sub>O], 581.20441 (1.21) [13CH<sub>2</sub>O]

10

系列2 ( $y = 3$ ) :  $m/z$  (%) [ $xCH_2O$ ] = 415.12067 (12.38) [6CH<sub>2</sub>O], 445.13120 (39.65) [7CH<sub>2</sub>O], 475.14116 (79.80) [8CH<sub>2</sub>O], 505.15222 (100) [9CH<sub>2</sub>O], 535.16284 (83.18) [10CH<sub>2</sub>O], 565.17352 (45.87) [11CH<sub>2</sub>O], 595.18427 (20.73) [12CH<sub>2</sub>O], 625.19482 (7.72) [13CH<sub>2</sub>O]

系列3 ( $y = 4$ ) :  $m/z$  (%) [ $xCH_2O$ ] = 489.12057 (0.64) [7CH<sub>2</sub>O], 519.13129 (0.92) [8CH<sub>2</sub>O], 549.14221 (0.85) [9CH<sub>2</sub>O]

20

系列1の鎖が1つのCO<sub>2</sub>単位によって伸長されると、系列2 ( $m = 43.98981\text{amu}$ 、計算値： $m(CO_2) = 43.98983\text{amu}$ )となる。系列2の鎖が1つのCO<sub>2</sub>単位によって伸長されると、系列3 ( $m = 43.98999\text{amu}$ 、計算値： $m(CO_2) = 43.98983\text{amu}$ )となる。

## 【0096】

従って、系列1は、2個のCO<sub>2</sub>単位および8から13個のホルムアルデヒド単位を有する非交互ホルムアルデヒド/CO<sub>2</sub>コポリマーに、系列2は、3個のCO<sub>2</sub>単位および6から13個のホルムアルデヒド単位を有する非交互ホルムアルデヒド/CO<sub>2</sub>コポリマーに、ならびに系列3は、4個のCO<sub>2</sub>単位および7から9個のホルムアルデヒド単位を有するホルムアルデヒド/CO<sub>2</sub>コポリマーに帰属される。ESI質量スペクトルにおける最も強いシグナルは、3個のCO<sub>2</sub>単位および9個のホルムアルデヒド単位を有するホルムアルデヒド/CO<sub>2</sub>コポリマーに帰属された。

30

## 【0097】

ホルムアルデヒド単位のCO<sub>2</sub>単位に対する相対比は、このようにすべての鎖において > 1 : 1 であり、このことは、非交互ホルムアルデヒド/CO<sub>2</sub>コポリマーの存在が疑いなく証明されたことを意味している。

## 【0098】

実施例4：パラホルムアルデヒド、Sn触媒1 (DBTL)、および塩基1（セシウムカーボネート）（塩基：ホルムアルデヒド当量の比 = 1 : 199）によるアシル化ホルムアルデヒド/CO<sub>2</sub>コポリマーの作製

40

200mLのステンレススチール反応器に、15.09g (0.502mol) のホルムアルデヒド当量に相当）のパラホルムアルデヒド（アクロスオーガニクス）、0.82g (2.52mmol) の塩基1 (Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、および10.2mg (0.016mmol) のSn触媒1 (DBTL) を最初に投入した。次に、40mLの1,4ジオキサンを添加した。続いて、二酸化炭素を10バール（絶対圧）まで注入し、反応混合物を、120まで加熱した。温度が120に達したところで、ゲージ圧を30バール（絶対圧）に調節し、反応混合物を、スパージングスターにより423rpm、120で16時間攪拌した。25に冷却した後、30mLの無水酢酸を、HPLCポンプを用い、攪拌しながら5mL/分の流速で計量添加した。添加の完了後、反応混合物を、500rpmで攪拌しながら60に加熱し、60で3時間攪拌した。その後、反応器を25

50

に冷却し、高圧を開放した。無色の均質混合物が得られた。得られた生成物混合物をビーカーに移し、飽和炭酸ナトリウム溶液を、溶液の pH が > 7 となるまで滴下した。こうして得られた混合物を、4 × 50 mL のジクロロメタンで抽出した。揮発成分を減圧下で除去した後、無色固体粒子を有する 14.82 g の無色オイルを得た。

## 【0100】

パラホルムアルデヒド出発物質とは異なり、生成物は、ジクロロメタンおよびクロロホルムに溶解する。

## 【0101】

クロロホルムを溶出液として用いたポリスチレン標準に対するゲル浸透クロマトグラフィ (GPC) により、平均分子量  $M_n = 796 \text{ g/mol}$  および多分散指数 PDI = 1.24 を特定した。10

## 【0102】

IR : = 3487 (b, w, [OH]), 2973 (w, [CH<sub>2</sub>]), 2913 (w, [CH<sub>2</sub>]), 1743 (m, [C=O]), 1467 (w), 1419 (w), 1369 (w), 1225 (m), 1197 (m), 1108 (m), 1045 (w), 1006 (m), 910 (vs), 833 (w), 606 (w), 534 (vw), 455 (vw) cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : = 1.99 2.03 (m, 1.00 H, CH<sub>3</sub>), 3.29 (s, 0.17 H), 3.51 3.87 (m, 0.22 H), 4.63 (s, 0.11 H, O-CH<sub>2</sub>-O), 4.66 (s, 0.02 H, O-CH<sub>2</sub>-O), 4.70 4.85 (m, 0.74 H, O-CH<sub>2</sub>-O), 5.12 5.29 (m, 0.45 H, O-CH<sub>2</sub>-O), 5.62 (s, 0.08 H, O-CH<sub>2</sub>-O) ppm20

<sup>13</sup>C APT NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : = 20.6 (-, CH<sub>3</sub>), 20.8 (-, CH<sub>3</sub>), 55.7 (-), 55.8 (-), 79.1 (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 85.0 (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 85.4 (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 86.8 (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 88.7 (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 89.1 (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 90.1 (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 90.6 (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 92.3 (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 93.5 (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 95.0 (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 169.6 (+, C=O), 170.1 (+, C=O) ppm30

## 【0103】

ESI MS (FTMS + pESI) : ESI質量スペクトルにおいて、以下のシグナル系列が識別され、これらは、以下の一般実験式に帰属される：

[H<sub>3</sub>CCOO(CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>(CO<sub>2</sub>)<sub>y</sub>COCH<sub>3</sub>] + H<sup>+</sup>  
系列 1 (y = 1) : m/z (%) [xCH<sub>2</sub>O] = 387.12 (2.90) [8CH<sub>2</sub>O], 417.13 (5.32) [9CH<sub>2</sub>O], 447.14 (6.76) [10CH<sub>2</sub>O], 477.15 (10.40) [11CH<sub>2</sub>O], 507.16 (9.07) [12CH<sub>2</sub>O], 537.17 (10.62) [13CH<sub>2</sub>O], 567.18 (11.18) [14CH<sub>2</sub>O], 597.19 (11.38) [15CH<sub>2</sub>O], 627.21 (11.00) [16CH<sub>2</sub>O], 657.22 (9.39) [17CH<sub>2</sub>O], 687.23 (7.88) [18CH<sub>2</sub>O], 717.24 (5.34) [19CH<sub>2</sub>O], 747.25 (4.26) [20CH<sub>2</sub>O], 777.26 (3.18) [21CH<sub>2</sub>O]

系列 2 (y = 2) : m/z (%) [xCH<sub>2</sub>O] = 341.08 (1.33) [5CH<sub>2</sub>O], 371.09 (4.89) [6CH<sub>2</sub>O], 401.10 (12.07) [7CH<sub>2</sub>O], 431.11 (18.45) [8CH<sub>2</sub>O], 461.12 (24.03) [9CH<sub>2</sub>O], 491.13 (26.81) [10CH<sub>2</sub>O], 521.14 (27.46) [11CH<sub>2</sub>O], 551.15 (24.41) [12CH<sub>2</sub>O], 581.16 (21.62) [13CH<sub>2</sub>O], 611.17 (18.81) [14CH<sub>2</sub>O], 641.19 (16.80) [15CH<sub>2</sub>O], 671.20 (14.39) [16CH<sub>2</sub>O], 701.21 (12.01) [17CH<sub>2</sub>O], 731.22 (9.45) [18CH<sub>2</sub>O]

10

20

30

40

50

$\text{C}_2\text{O}$ ] , 7 6 1 . 2 3 ( 7 . 1 7 ) [ 1 9  $\text{CH}_2\text{O}$ ] , 7 9 1 . 2 4 ( 5 . 2 9 ) [ 2 0  $\text{CH}_2\text{O}$ ] , 8 2 1 . 2 5 ( 3 . 6 7 ) [ 2 1  $\text{CH}_2\text{O}$ ]

系列 3 (  $y = 3$  ) :  $m/z$  ( % ) [  $\times \text{CH}_2\text{O}$  ] = 3 8 5 . 1 1 ( 5 . 9 3 ) [ 5  $\text{CH}_2\text{O}$ ] , 4 1 5 . 1 2 ( 1 5 . 9 2 ) [ 6  $\text{CH}_2\text{O}$ ] , 4 4 5 . 1 3 ( 3 0 . 9 7 ) [ 7  $\text{CH}_2\text{O}$ ] , 4 7 5 . 1 3 ( 3 0 . 9 7 ) [ 8  $\text{CH}_2\text{O}$ ] , 5 0 5 . 1 5 ( 5 7 . 5 3 ) [ 9  $\text{CH}_2\text{O}$ ] , 5 3 5 . 1 6 ( 7 2 . 5 5 ) [ 1 0  $\text{CH}_2\text{O}$ ] , 5 6 5 . 1 7 ( 8 8 . 4 6 ) [ 1 1  $\text{CH}_2\text{O}$ ] , 5 9 5 . 1 8 ( 9 9 . 4 1 ) [ 1 2  $\text{CH}_2\text{O}$ ] , 6 2 5 . 1 9 ( 9 9 . 7 8 ) [ 1 3  $\text{CH}_2\text{O}$ ] , 6 5 5 . 2 0 ( 1 0 0 . 0 ) [ 1 4  $\text{CH}_2\text{O}$ ] , 6 8 5 . 2 1 ( 9 6 . 9 0 ) [ 1 5  $\text{CH}_2\text{O}$ ] , 7 1 5 . 2 2 ( 8 0 . 1 6 ) [ 1 6  $\text{CH}_2\text{O}$ ] , 7 4 5 . 2 3 ( 7 1 , 6 3 ) [ 1 7  $\text{CH}_2\text{O}$ ] , 7 7 5 . 2 4 ( 5 5 . 0 2 ) [ 1 8  $\text{CH}_2\text{O}$ ] , 8 0 5 . 2 5 ( 4 3 . 0 9 ) [ 1 9  $\text{CH}_2\text{O}$ ] , 8 3 5 . 2 6 ( 3 2 . 3 9 ) [ 2 0  $\text{CH}_2\text{O}$ ] , 8 6 5 . 2 7 ( 2 3 . 4 8 ) [ 2 1  $\text{CH}_2\text{O}$ ] , 8 9 5 . 2 9 ( 1 7 . 2 2 ) [ 2 2  $\text{CH}_2\text{O}$ ] , 9 2 5 . 3 0 ( 1 0 . 9 9 ) [ 2 3  $\text{CH}_2\text{O}$ ] , 9 5 5 . 3 1 ( 6 . 7 3 ) [ 2 4  $\text{CH}_2\text{O}$ ] , 9 8 5 . 3 2 ( 4 . 9 1 ) [ 2 5  $\text{CH}_2\text{O}$ ] , 1 0 1 5 . 3 3 ( 2 . 8 2 ) [ 2 6  $\text{CH}_2\text{O}$ ]

系列 4 (  $y = 4$  ) :  $m/z$  ( % ) [  $\times \text{CH}_2\text{O}$  ] = 4 5 9 . 1 4 ( 5 . 0 0 ) [ 6  $\text{CH}_2\text{O}$ ] , 4 8 9 . 1 5 ( 8 . 6 7 ) [ 7  $\text{CH}_2\text{O}$ ] , 5 1 9 . 1 6 ( 1 0 . 5 9 ) [ 8  $\text{CH}_2\text{O}$ ] , 5 4 9 . 1 7 ( 1 1 . 6 1 ) [ 9  $\text{CH}_2\text{O}$ ] , 5 7 9 . 1 9 ( 1 3 . 8 5 ) [ 1 0  $\text{CH}_2\text{O}$ ] , 6 0 9 . 2 0 ( 1 6 . 5 0 ) [ 1 1  $\text{CH}_2\text{O}$ ] , 6 3 9 . 2 1 ( 1 7 . 4 8 ) [ 1 2  $\text{CH}_2\text{O}$ ] , 6 6 9 . 2 2 ( 1 9 . 0 6 ) [ 1 3  $\text{CH}_2\text{O}$ ] , 6 9 9 . 2 3 ( 1 9 . 2 4 ) [ 1 4  $\text{CH}_2\text{O}$ ] , 7 2 9 . 2 4 ( 1 7 . 4 6 ) [ 1 5  $\text{CH}_2\text{O}$ ] , 7 5 9 . 2 5 ( 1 5 . 8 8 ) [ 1 6  $\text{CH}_2\text{O}$ ] , 7 8 9 . 2 6 ( 1 4 . 1 6 ) [ 1 7  $\text{CH}_2\text{O}$ ] , 8 1 9 . 2 7 ( 1 1 . 4 9 ) [ 1 8  $\text{CH}_2\text{O}$ ] , 8 4 9 . 2 8 ( 8 . 2 1 ) [ 1 9  $\text{CH}_2\text{O}$ ] , 8 7 9 . 2 9 ( 7 . 7 9 ) [ 2 0  $\text{CH}_2\text{O}$ ] , 9 0 9 . 3 1 ( 5 . 1 6 ) [ 2 1  $\text{CH}_2\text{O}$ ] , 9 3 9 . 3 1 ( 3 . 1 2 ) [ 2 2  $\text{CH}_2\text{O}$ ] , 9 6 9 . 3 2 ( 2 . 4 2 ) [ 2 3  $\text{CH}_2\text{O}$ ]

#### 【 0 1 0 4 】

従って、系列 1 は、1 個の  $\text{CO}_2$  単位および 8 から 21 個のホルムアルデヒド単位を有する非交互ホルムアルデヒド /  $\text{CO}_2$  コポリマーに、系列 2 は、2 個の  $\text{CO}_2$  単位および 5 から 21 個のホルムアルデヒド単位を有する非交互ホルムアルデヒド /  $\text{CO}_2$  コポリマーに、系列 3 は、3 個の  $\text{CO}_2$  単位および 5 から 26 個のホルムアルデヒド単位を有する非交互ホルムアルデヒド /  $\text{CO}_2$  コポリマーに、ならびに系列 4 は、4 個の  $\text{CO}_2$  単位および 6 から 23 個のホルムアルデヒド単位を有するホルムアルデヒド /  $\text{CO}_2$  コポリマーに帰属される。ESI 質量スペクトルにおける最も強いシグナルは、3 個の  $\text{CO}_2$  単位および 14 個のホルムアルデヒド単位を有するホルムアルデヒド /  $\text{CO}_2$  コポリマーに帰属された。

#### 【 0 1 0 5 】

ホルムアルデヒド単位の  $\text{CO}_2$  単位に対する相対比は、このようにすべての鎖において > 1 : 1 であり、このことは、非交互ホルムアルデヒド /  $\text{CO}_2$  コポリマーの存在が疑いなく証明されたことを意味している。

#### 【 0 1 0 6 】

実施例 5 : パラホルムアルデヒド、Sn触媒 1 ( DBTL )、および塩基 1 ( セシウムカーボネート ) ( 塩基 : ホルムアルデヒド当量の比 = 1 : 4 9 ) によるアシリ化ホルムアルデヒド /  $\text{CO}_2$  コポリマーの作製

200 mL のステンレススチール反応器に、15 . 11 g ( 0 . 503 mol ) のホルムアルデヒド当量に相当 ) のパラホルムアルデヒド ( アクロスオーガニクス ) 、3 . 31 g ( 1 0 . 2 mmol ) の塩基 1 (  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  ) 、および 10 . 1 mg ( 0 . 016 mmol ) の Sn触媒 1 ( DBTL ) を最初に投入した。次に、40 mL の 1 , 4 -ジオキサンを添加した。続いて、二酸化炭素を 10 バール ( 絶対圧 ) まで注入し、反応混合物を、120 まで加熱した。温度が 120 に達したところで、ゲージ圧を 30 バール ( 絶対

10

20

30

40

50

圧)に調節し、反応混合物を、スパージングスターーラーにより425 rpm、120で16時間攪拌した。25に冷却した後、30mLの無水酢酸を、HPLCポンプを用い、攪拌しながら5mL/分の流速で計量添加した。添加の完了後、反応混合物を、425 rpmで攪拌しながら60に加熱し、60で3時間攪拌した。その後、反応器を25に冷却し、高圧を開放した。淡黄色の均質混合物が得られた。得られた生成物混合物をビーカーに移し、飽和炭酸ナトリウム溶液を、溶液のpHが>7となるまで滴下した。こうして得られた混合物を、合計で300mLのジクロロメタンで抽出した。揮発成分を減圧下で除去した後、無色固体粒子を有する11.50gの淡黄色オイルを得た。

## 【0107】

パラホルムアルデヒド出発物質とは異なり、生成物は、ジクロロメタンおよびクロロホルムに溶解する。

## 【0108】

クロロホルムを溶出液として用いたポリスチレン標準に対するゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)により、平均分子量 $M_n = 725\text{ g/mol}$ および多分散指数PDI = 1.24を特定した。

## 【0109】

IR : = 3498 (b, vw, [OH]), 2959 (w, [CH<sub>2</sub>]), 2906 (w, [CH<sub>2</sub>]), 1742 (m, [C=O]), 1467 (w), 1418 (w), 1369 (w), 1225 (m), 1197 (m), 1108 (m), 1045 (w), 1007 (m), 916 (s), 833 (w), 606 (w), 537 (vw), 444 (vw) cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : = 1.99 2.02 (m, 1.00 H, CH<sub>3</sub>), 3.28 3.30 (m, 0.27 H), 4.61 4.64 (m, 0.16 H, O-CH<sub>2</sub>-O), 4.66 (s, 0.03 H, O-CH<sub>2</sub>-O), 4.76 4.85 (m, 0.48 H, O-CH<sub>2</sub>-O), 5.17 5.27 (m, 0.32 H, O-CH<sub>2</sub>-O), 5.63 (s, 0.09 H, O-CH<sub>2</sub>-O) ppm

<sup>13</sup>C APT NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : = 20.6 (-, CCH<sub>3</sub>), 20.8 (-, CH<sub>3</sub>), 55.7 (-), 55.9 (-), 79.1 (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 85.4 (+, O-CH<sub>2</sub>-O) 86.8 (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 88.6 (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 88.7 (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 88.7 (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 89.0 (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 89.1 (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 90.1 (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 90.5 (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 92.3 (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 93.5 (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 95.0 (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 169.5 (+, C=O), 170.0 (+, C=O) ppm

## 【0110】

ESI MS (FTMS + pESI) : ESI質量スペクトルにおいて、以下のシグナル系列が識別され、これらは、以下の一般実験式に帰属される：



系列1 (y = 1) : m/z (%) [xCH<sub>2</sub>O] = 357.11 (4.22) [7CH<sub>2</sub>O], 387.12 (6.77) [8CH<sub>2</sub>O], 417.13 (10.16) [9CH<sub>2</sub>O], 447.14 (15.49) [10CH<sub>2</sub>O], 477.15 (25.68) [11CH<sub>2</sub>O], 507.16 (14.65) [12CH<sub>2</sub>O], 537.18 (14.47) [13CH<sub>2</sub>O], 567.19 (13.08) [14CH<sub>2</sub>O], 597.20 (11.38) [15CH<sub>2</sub>O], 627.21 (9.28) [16CH<sub>2</sub>O], 657.22 (7.55) [17CH<sub>2</sub>O], 687.23 (5.41) [18CH<sub>2</sub>O], 717.24 (3.60) [19CH<sub>2</sub>O]

系列2 (y = 2) : m/z (%) [xCH<sub>2</sub>O] = 341.08 (1.74) [5CH<sub>2</sub>O], 371.09 (5.29) [6CH<sub>2</sub>O], 401.10 (8.97) [7CH<sub>2</sub>O], 431.11 (16.75) [8CH<sub>2</sub>O], 461.12 (17.92) [9CH<sub>2</sub>O], 491.13 (19.85) [10CH<sub>2</sub>O], 521.14 (18.0)

10

20

30

40

50

0 ) [ 1 1 C H<sub>2</sub> O ] , 5 5 1 . 1 5 ( 1 5 . 0 4 ) [ 1 2 C H<sub>2</sub> O ] , 5 8 1 . 1 7 ( 1 1 . 6 0 ) [ 1 3 C H<sub>2</sub> O ] , 6 1 1 . 1 8 ( 8 . 8 2 ) [ 1 4 C H<sub>2</sub> O ] , 6 4 1 . 1 9 ( 6 . 4 6 ) [ 1 5 C H<sub>2</sub> O ] , 6 7 1 . 2 0 ( 5 . 0 2 ) [ 1 6 C H<sub>2</sub> O ] , 7 0 1 . 2 1 ( 3 . 5 5 ) [ 1 7 C H<sub>2</sub> O ]

系列 3 ( y = 3 ) : m / z ( % ) [ x C H<sub>2</sub> O ] = 3 8 5 . 1 1 ( 1 1 . 1 7 ) [ 5 C H<sub>2</sub> O ] , 4 1 5 . 1 2 ( 3 0 . 3 7 ) [ 6 C H<sub>2</sub> O ] , 4 4 5 . 1 ( 6 5 . 4 5 ) [ 7 C H<sub>2</sub> O ] , 4 7 5 . 1 4 ( 7 8 . 6 7 ) [ 8 C H<sub>2</sub> O ] , 5 0 5 . 1 5 ( 1 0 0 ) [ 9 C H<sub>2</sub> O ] , 5 3 5 . 1 6 ( 9 5 . 7 8 ) [ 1 0 C H<sub>2</sub> O ] , 5 6 5 . 1 7 ( 8 4 . 5 8 ) [ 1 1 C H<sub>2</sub> O ] , 5 9 5 . 1 8 ( 6 6 . 9 9 ) [ 1 2 C H<sub>2</sub> O ] , 6 2 5 . 1 9 ( 5 2 . 9 3 ) [ 1 3 C H<sub>2</sub> O ] , 6 5 5 . 2 0 ( 4 1 . 0 0 ) [ 1 4 C H<sub>2</sub> O ] , 6 8 5 . 2 1 ( 3 1 . 3 3 ) [ 1 5 C H<sub>2</sub> O ] , 7 1 5 . 2 2 ( 2 2 . 6 4 ) [ 1 6 C H<sub>2</sub> O ] , 7 4 5 . 2 3 ( 1 5 . 3 5 ) [ 1 7 C H<sub>2</sub> O ] , 7 7 5 . 2 4 ( 9 . 8 7 ) [ 1 8 C H<sub>2</sub> O ] , 8 0 5 . 2 6 ( 5 . 9 9 ) [ 1 9 C H<sub>2</sub> O ] 10

系列 4 ( y = 4 ) : m / z ( % ) [ x C H<sub>2</sub> O ] = 4 5 9 . 1 4 ( 1 3 . 3 9 ) [ 6 C H<sub>2</sub> O ] , 4 8 9 . 1 5 ( 1 8 . 3 2 ) [ 7 C H<sub>2</sub> O ] , 5 1 9 . 1 7 ( 2 0 . 7 9 ) [ 8 C H<sub>2</sub> O ] , 5 4 9 . 1 8 ( 2 2 . 8 4 ) [ 9 C H<sub>2</sub> O ] , 5 7 9 . 1 9 ( 2 4 . 5 4 ) [ 1 0 C H<sub>2</sub> O ] , 6 0 9 . 2 0 ( 2 4 . 3 1 ) [ 1 1 C H<sub>2</sub> O ] , 6 3 9 . 2 1 ( 2 3 . 6 6 ) [ 1 2 C H<sub>2</sub> O ] , 6 6 9 . 2 2 ( 2 1 . 7 7 ) [ 1 3 C H<sub>2</sub> O ] , 6 9 9 . 2 3 ( 1 8 . 5 7 ) [ 1 4 C H<sub>2</sub> O ] , 7 2 9 . 2 4 ( 1 4 . 8 4 ) [ 1 5 C H<sub>2</sub> O ] , 7 5 9 . 2 5 ( 1 1 . 4 7 ) [ 1 6 C H<sub>2</sub> O ] , 7 8 9 . 2 6 ( 8 . 0 4 ) [ 1 7 C H<sub>2</sub> O ] , 8 1 9 . 2 7 ( 5 . 3 5 ) [ 1 8 C H<sub>2</sub> O ] 20

### 【 0 1 1 1 】

従って、系列 1 は、1 個の C O<sub>2</sub> 単位および 7 から 19 個のホルムアルデヒド単位を有する非交互ホルムアルデヒド / C O<sub>2</sub> コポリマーに、系列 2 は、2 個の C O<sub>2</sub> 単位および 5 から 17 個のホルムアルデヒド単位を有する非交互ホルムアルデヒド / C O<sub>2</sub> コポリマーに、系列 3 は、3 個の C O<sub>2</sub> 単位および 5 から 19 個のホルムアルデヒド単位を有する非交互ホルムアルデヒド / C O<sub>2</sub> コポリマーに、ならびに系列 4 は、4 個の C O<sub>2</sub> 単位および 6 から 18 個のホルムアルデヒド単位を有するホルムアルデヒド / C O<sub>2</sub> コポリマーに帰属することができる。E S I 質量スペクトルにおける最も強いシグナルは、3 個の C O<sub>2</sub> 単位および 9 個のホルムアルデヒド単位を有するホルムアルデヒド / C O<sub>2</sub> コポリマーに帰属された。 30

### 【 0 1 1 2 】

ホルムアルデヒド単位の C O<sub>2</sub> 単位に対する相対比は、このようにすべての鎖において > 1 : 1 であり、このことは、非交互ホルムアルデヒド / C O<sub>2</sub> コポリマーの存在が疑いなく証明されたことを意味している。

### 【 0 1 1 3 】

実施例 6 : パラホルムアルデヒド、S n 触媒 1 ( D B T L )、および塩基 1 ( セシウムカーボネート ) ( 塩基 : ホルムアルデヒド当量の比 = 1 : 2 0 ) によるアシル化ホルムアルデヒド / C O<sub>2</sub> コポリマーの作製

2 0 0 m L のステンレススチール反応器に、1 5 . 0 0 g ( 0 . 5 0 0 m o l ) のホルムアルデヒド当量に相当 ) のパラホルムアルデヒド ( アクロスオーガニクス ) 、8 . 2 0 g ( 2 5 . 2 m m o l ) の塩基 1 ( C s<sub>2</sub> C O<sub>3</sub> ) 、および 1 0 . 2 m g ( 0 . 0 1 6 m m o l ) の S n 触媒 1 ( D B T L ) を最初に投入した。次に、4 0 m L の 1 , 4 -ジオキサンを添加した。続いて、二酸化炭素を 1 0 バール ( 絶対圧 ) まで注入し、反応混合物を、1 2 0 まで加熱した。温度が 1 2 0 に達したところで、ゲージ圧を 3 0 バール ( 絶対圧 ) に調節し、反応混合物を、スパージングスターラーにより 4 3 1 r p m 、1 2 0 で 1 6 時間攪拌した。2 5 に冷却した後、3 0 m L の無水酢酸を、H P L C ポンプを用い、攪拌しながら 5 m L / 分の流速で計量添加した。添加の完了後、反応混合物を、4 3 1 r p m で攪拌しながら 6 0 に加熱し、6 0 で 3 時間攪拌した。その後、反応器を 2 5 に冷却し、高圧を開放した。無色液体および無色固体粒子から成る無色の不均質混合物 40

が得られた。得られた生成物混合物をビーカーに移し、飽和炭酸ナトリウム溶液を、溶液のpHが>7となるまで滴下した。こうして得られた混合物を、ジクロロメタンで抽出した。揮発成分を減圧下で除去した後、無色固体粒子を有する10.58gの無色オイルを得た。

## 【0114】

パラホルムアルデヒド出発物質とは異なり、生成物は、ジクロロメタンおよびクロロホルムに溶解する。

## 【0115】

クロロホルムを溶出液として用いたポリスチレン標準に対するゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)により、平均分子量 $M_n = 716\text{ g/mol}$ および多分散指数PDI=1.30を特定した。  
10

## 【0116】

IR:  $\nu = 3480\text{ (b, vw, [OH])}, 2970\text{ (w, [CH<sub>2</sub>])}, 2913\text{ (w, [CH<sub>2</sub>])}, 1744\text{ (m, [C=O])}, 1575\text{ (vw), 1467 (w), 1425 (w), 1369 (w), 1225 (m), 1197 (m), 1110 (m), 1044 (w), 1007 (m), 913 (s), 833 (w), 606 (w)}$ , 533 (vw), 457 (vw) cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.00\text{ (m, 1.00H, CH<sub>3</sub>)}, 3.29\text{ (m, 0.40H, O-CH<sub>2</sub>-O)}, 4.62\text{ (m, 0.23H, O-CH<sub>2</sub>-O)}, 4.67\text{ (s, 0.05H, O-CH<sub>2</sub>-O)}, 4.77\text{ (s, 0.57H, O-CH<sub>2</sub>-O)}, 5.18\text{ (m, 0.35H, O-CH<sub>2</sub>-O)}, 5.29\text{ (m, 0.35H, O-CH<sub>2</sub>-O)}, 5.64\text{ (s, 0.09H, O-CH<sub>2</sub>-O)}$  ppm  
20

<sup>13</sup>C APT NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 20.6\text{ (-, CCH<sub>3</sub>)}, 20.9\text{ (-, CH<sub>3</sub>)}, 55.7\text{ (-), 55.8\text{ (-), 79.1\text{ (+, O-CH<sub>2</sub>-O)}}, 85.1\text{ (+, O-CH<sub>2</sub>-O)}, 85.5\text{ (+, O-CH<sub>2</sub>-O)}, 86.8\text{ (+, O-CH<sub>2</sub>-O)}, 88.7\text{ (+, O-CH<sub>2</sub>-O)}, 89.1\text{ (+, O-CH<sub>2</sub>-O)}, 90.1\text{ (+, O-CH<sub>2</sub>-O)}, 90.6\text{ (+, O-CH<sub>2</sub>-O)}, 93.5\text{ (+, O-CH<sub>2</sub>-O)}, 95.0\text{ (00, O-CH<sub>2</sub>-O)}, 169.6\text{ (+, C=O)}, 170.3\text{ (+, C=O)}, 170.3\text{ (+, C=O)}$  ppm

## 【0117】

ESI MS (FTMS + pESI): ESI質量スペクトルにおいて、以下のシグナル系列が識別され、これらは、以下の一般実験式に帰属される：



系列1 ( $y=1$ ):  $m/z\text{ (%)} [\times\text{CH}_2\text{O}] = 357.11(0.63)[7\text{CH}_2\text{O}], 387.12(3.25)[8\text{CH}_2\text{O}], 417.13(10.34)[9\text{CH}_2\text{O}], 447.14(17.12)[10\text{CH}_2\text{O}], 477.15(22.51)[11\text{CH}_2\text{O}], 507.16(22.09)[12\text{CH}_2\text{O}], 537.17(20.09)[13\text{CH}_2\text{O}], 567.18(16.04)[14\text{CH}_2\text{O}], 597.20(10.19)[15\text{CH}_2\text{O}], 627.21(6.66)[16\text{CH}_2\text{O}], 657.22(4.62)[17\text{CH}_2\text{O}], 687.23(2.21)[18\text{CH}_2\text{O}]$

系列2 ( $y=2$ ):  $m/z\text{ (%)} [\times\text{CH}_2\text{O}] = 401.10(2.90)[7\text{CH}_2\text{O}], 431.11(6.82)[8\text{CH}_2\text{O}], 461.12(10.31)[9\text{CH}_2\text{O}], 491.13(11.45)[10\text{CH}_2\text{O}], 491.13(11.45)[11\text{CH}_2\text{O}], 521.14(9.45)[12\text{CH}_2\text{O}], 551.15(6.60)[13\text{CH}_2\text{O}], 581.16(4.23)[14\text{CH}_2\text{O}], 611.17(2.24)[15\text{CH}_2\text{O}]$

系列3 ( $y=3$ ):  $m/z\text{ (%)} [\times\text{CH}_2\text{O}] = 385.11(1.55)[5\text{CH}_2\text{O}], 415.12(5.77)[6\text{CH}_2\text{O}], 445.13(24.39)[7\text{CH}_2\text{O}], 475.14(51.52)[8\text{CH}_2\text{O}], 505.15(79.51)[9\text{CH}_2\text{O}], 535.16(71.81)[10\text{CH}_2\text{O}], 565.17(60.6)$

10

20

30

40

50

2 ) [ 1 1 C H<sub>2</sub> O ] , 5 9 5 . 1 8 ( 3 8 . 2 0 ) [ 1 2 C H<sub>2</sub> O ] , 6 2 5 . 1 9 ( 2 3 . 8 0 ) [ 1 3 C H<sub>2</sub> O ] , 6 5 5 . 2 0 ( 1 4 . 3 7 ) [ 1 4 C H<sub>2</sub> O ] , 6 8 5 . 2 1 ( 7 . 2 9 ) [ 1 5 C H<sub>2</sub> O ] , 7 1 5 . 2 2 ( 4 . 0 4 ) [ 1 6 C H<sub>2</sub> O ] , 7 4 5 . 2 3 ( 1 . 7 9 ) [ 1 7 C H<sub>2</sub> O ] , 7 7 5 . 2 4 ( 0 . 8 7 ) [ 1 8 C H<sub>2</sub> O ]

系列 4 ( y = 4 ) : m / z ( % ) [ x C H<sub>2</sub> O ] = 4 5 9 . 1 4 ( 6 . 2 9 ) [ 6 C H<sub>2</sub> O ] , 4 8 9 . 1 5 ( 9 . 7 4 ) [ 7 C H<sub>2</sub> O ] , 5 1 9 . 1 6 ( 1 1 . 2 0 ) [ 8 C H<sub>2</sub> O ] , 5 4 9 . 1 7 ( 1 5 . 3 9 ) [ 9 C H<sub>2</sub> O ] , 5 7 9 . 1 9 ( 1 5 . 4 8 ) [ 1 0 C H<sub>2</sub> O ] , 6 0 9 . 2 0 ( 1 4 . 2 3 ) [ 1 1 C H<sub>2</sub> O ] , 6 3 9 . 2 1 ( 1 1 . 3 6 ) [ 1 2 C H<sub>2</sub> O ] , 6 6 9 . 2 2 ( 8 . 5 6 ) [ 1 3 C H<sub>2</sub> O ] , 6 9 9 . 2 3 ( 6 . 0 3 ) [ 1 4 C H<sub>2</sub> O ] , 7 2 9 . 2 4 ( 3 . 7 6 ) [ 1 5 C H<sub>2</sub> O ] , 7 5 9 . 2 5 ( 1 . 9 8 ) [ 1 6 C H<sub>2</sub> O ] , 7 8 9 . 2 6 ( 1 . 4 1 ) [ 1 7 C H<sub>2</sub> O ]

#### 【 0 1 1 8 】

従って、系列 1 は、1 個の C O<sub>2</sub> 単位および 7 から 18 個のホルムアルデヒド単位を有する非交互ホルムアルデヒド / C O<sub>2</sub> コポリマーに、系列 2 は、2 個の C O<sub>2</sub> 単位および 7 から 15 個のホルムアルデヒド単位を有する非交互ホルムアルデヒド / C O<sub>2</sub> コポリマーに、系列 3 は、3 個の C O<sub>2</sub> 単位および 5 から 18 個のホルムアルデヒド単位を有する非交互ホルムアルデヒド / C O<sub>2</sub> コポリマーに、ならびに系列 4 は、4 個の C O<sub>2</sub> 単位および 6 から 17 個のホルムアルデヒド単位を有するホルムアルデヒド / C O<sub>2</sub> コポリマーに帰属することができる。

#### 【 0 1 1 9 】

ホルムアルデヒド単位の C O<sub>2</sub> 単位に対する相対比は、このようにすべての鎖において > 1 : 1 であり、このことは、非交互ホルムアルデヒド / C O<sub>2</sub> コポリマーの存在が疑いなく証明されたことを意味している。

#### 【 0 1 2 0 】

実施例 3 から 6 は、塩基性成分 (= 塩基) のホルムアルデヒドに対する比率が異なる場合に ( 塩基 : ホルムアルデヒド当量 = 実施例 4 の 1 : 1 9 9 から 実施例 6 の 1 : 2 0 まで ) 、本発明のホルムアルデヒド / C O<sub>2</sub> コポリマーが得られることを示している。

#### 【 0 1 2 1 】

実施例 7 : パラホルムアルデヒド、S n 触媒 2 ( スズ ( I I ) アセテート ) 、および塩基 1 ( セシウムカーボネート ) によるアクリル化ホルムアルデヒド / C O<sub>2</sub> コポリマーの作製

2 0 0 m L のステンレススチール反応器に、1 5 . 1 4 g ( 0 . 5 0 4 m o l ) のホルムアルデヒド当量に相当 ) のパラホルムアルデヒド ( アクロスオーガニクス ) 、1 . 6 5 g ( 5 . 0 6 m m o l ) の塩基 1 ( C s<sub>2</sub> C O<sub>3</sub> ) 、および 4 . 1 m g ( 0 . 0 1 7 m m o l ) の S n 触媒 2 ( スズ ( I I ) アセテート ) を最初に投入した。次に、4 0 m L の 1 , 4 ジオキサンを添加した。続いて、二酸化炭素を 2 0 バール ( 絶対圧 ) まで注入し、反応混合物を、1 2 0 まで加熱した。温度が 1 2 0 に達したところで、ゲージ圧を 3 2 バール ( 絶対圧 ) に調節し、反応混合物を、スパージングスターラーにより 5 0 0 r p m 、1 2 0 で 1 6 時間攪拌した。2 5 に冷却した後、3 0 m L の無水酢酸を、H P L C ポンプを用い、攪拌しながら 5 m L / 分の流速で計量添加した。添加の完了後、反応混合物を、5 0 0 r p m で攪拌しながら 6 0 に加熱し、6 0 で 3 時間攪拌した。その後、反応器を 2 5 に冷却し、高圧を開放した。液体および固体成分から成る無色の不均質混合物が得られた。得られた生成物混合物をビーカーに移し、飽和炭酸ナトリウム溶液を、溶液の pH が > 7 となるまで滴下した。こうして得られた混合物を、ペーパーフィルターでろ過し、ろ液を 4 × 5 0 m L のジクロロメタンで抽出した。揮発成分を減圧下で除去した後、3 . 0 7 g の無色オイルを得た。

#### 【 0 1 2 2 】

パラホルムアルデヒド出発物質とは異なり、生成物は、ジクロロメタンおよびクロロホルムに溶解する。

#### 【 0 1 2 3 】

10

20

30

40

50

クロロホルムを溶出液として用いたポリスチレン標準に対するゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)により、平均分子量 $M_n = 639\text{ g/mol}$ および多分散指数PDI = 1.08を特定した。

#### 【0124】

IR :  $\nu = 2975\text{ (w, [CH<sub>2</sub>])}, 2918\text{ (vw, [CH<sub>2</sub>])}, 1747\text{ (m, [C=O])}, 1573\text{ (vw), 1426\text{ (w), 1369\text{ (w), 1224\text{ (m), 1195\text{ (m), 1145\text{ (w), 1111\text{ (w), 1046\text{ (w), 1006\text{ (m), 980\text{ (m), 918\text{ (s), 831\text{ (w), 605\text{ (w), 520\text{ (vw), 456\text{ (w) cm}^{-1}})}$

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta = 2.01\text{ (2.06 (m, 1.00H, CH<sub>3</sub>), 3.31\text{ (3.35 (m, 0.11H), 4.64\text{ (4.69 (m, 0.08H, O-CH<sub>2</sub>-O), 4.79\text{ (4.89 (m, 0.36H, O-CH<sub>2</sub>-O), 5.25\text{ (5.33 (m, 0.40H, O-CH<sub>2</sub>-O), 5.70\text{ (s, 0.12H, O-CH<sub>2</sub>-O)) ppm}}$

<sup>13</sup>C APT NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta = 20.7\text{ (-, CH<sub>3</sub>), 20.9\text{ (-, CH<sub>3</sub>), 55.8\text{ (-), 55.9\text{ (-), 79.2\text{ (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 85.5\text{ (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 86.9\text{ (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 88.7\text{ (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 88.8\text{ (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 90.2\text{ (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 90.7\text{ (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 90.7\text{ (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 92.4\text{ (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 93.6\text{ (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 169.7\text{ (+, C=O), 170.2\text{ (+, C=O)) ppm}}$

#### 【0125】

ESI MS (FTMS + pESI) : ESI質量スペクトルにおいて、以下のシグナル系列が識別され、これらは、以下の一般実験式に帰属される：



系列1 ( $y = 1$ ) :  $m/z\text{ (%)} [\times\text{CH}_2\text{O}] = 387.12(0.85)[8\text{CH}_2\text{O}], 417.13(1.04)[9\text{CH}_2\text{O}], 447.14(1.39)[10\text{CH}_2\text{O}], 477.15(1.05)[11\text{CH}_2\text{O}], 507.16(0.78)[12\text{CH}_2\text{O}], 537.17(0.53)[13\text{CH}_2\text{O}]$

系列2 ( $y = 2$ ) :  $m/z\text{ (%)} [\times\text{CH}_2\text{O}] = 341.08(1.80)[5\text{CH}_2\text{O}], 371.09(3.41)[6\text{CH}_2\text{O}], 401.10(4.12)[7\text{CH}_2\text{O}], 431.11(5.23)[8\text{CH}_2\text{O}], 461.12(6.87)[9\text{CH}_2\text{O}], 491.13(5.09)[10\text{CH}_2\text{O}], 521.14(2.31)[11\text{CH}_2\text{O}], 551.15(0.83)[12\text{CH}_2\text{O}]$

系列3 ( $y = 3$ ) :  $m/z\text{ (%)} [\times\text{CH}_2\text{O}] = 385.11(4.56)[5\text{CH}_2\text{O}], 415.12(4.98)[6\text{CH}_2\text{O}], 445.13(16.03)[7\text{CH}_2\text{O}], 475.14(14.29)[8\text{CH}_2\text{O}], 505.15(14.60)[9\text{CH}_2\text{O}], 535.16(11.00)[10\text{CH}_2\text{O}], 565.17(5.99)[11\text{CH}_2\text{O}], 595.18(2.83)[12\text{CH}_2\text{O}]$

系列4 ( $y = 4$ ) :  $m/z\text{ (%)} [\times\text{CH}_2\text{O}] = 459.14(1.37)[6\text{CH}_2\text{O}], 489.15(1.44)[7\text{CH}_2\text{O}], 519.16(2.44)[8\text{CH}_2\text{O}], 549.18(2.18)[9\text{CH}_2\text{O}], 579.19(2.36)[10\text{CH}_2\text{O}], 609.20(1.25)[11\text{CH}_2\text{O}], 639.21(0.69)[12\text{CH}_2\text{O}]$

#### 【0126】

従って、系列1は、1個のCO<sub>2</sub>単位および8から13個のホルムアルデヒド単位を有する非交互ホルムアルデヒド/CO<sub>2</sub>コポリマーに、系列2は、2個のCO<sub>2</sub>単位および5から12個のホルムアルデヒド単位を有する非交互ホルムアルデヒド/CO<sub>2</sub>コポリマーに、系列3は、3個のCO<sub>2</sub>単位および5から12個のホルムアルデヒド単位を有する非交互ホルムアルデヒド/CO<sub>2</sub>コポリマーに、ならびに系列4は、4個のCO<sub>2</sub>単位お

および6から12個のホルムアルデヒド単位を有するホルムアルデヒド／CO<sub>2</sub>コポリマーに帰属することができる。

#### 【0127】

ホルムアルデヒド単位のCO<sub>2</sub>単位に対する相対比は、このようにすべての鎖において>1:1であり、このことは、非交互ホルムアルデヒド／CO<sub>2</sub>コポリマーの存在が疑いなく証明されたことを意味している。

#### 【0128】

実施例8：パラホルムアルデヒド、Sn触媒3（スズビス（2エチルヘキサノエート）、および塩基1（セシウムカーボネート）によるアクリル化ホルムアルデヒド／CO<sub>2</sub>コポリマーの作製

200mLのステンレススチール反応器に、15.34g（0.511mol）のホルムアルデヒド当量に相当）のパラホルムアルデヒド（アクロスオーガニクス）、1.64g（5.03mmol）の塩基1（Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>）、および9.8mgのSn触媒3（Borchi（登録商標）Kat 28、スズビス（2エチルヘキサノエート）含有）を最初に投入した。次に、40mLの1,4ジオキサンを添加した。続いて、二酸化炭素を10バール（絶対圧）まで注入し、反応混合物を、120まで加熱した。温度が120

に達したところで、二酸化炭素でゲージ圧を30バール（絶対圧）に調節し、反応混合物を、スページングスター-ラ-により409rpm、120で16時間攪拌した。25

に冷却した後、30mLの無水酢酸を、HPLCポンプを用い、攪拌しながら1mL/分の流速で計量添加した。添加の完了後、反応混合物を、409rpmで攪拌しながら60に加熱し、60で3時間攪拌した。その後、反応器を25に冷却し、高圧を開放した。液体および固体成分から成る無色の不均質混合物が得られた。得られた生成物混合物をビーカーに移し、飽和炭酸ナトリウム溶液を、溶液のpHが>7となるまで滴下した。140mLのジクロロメタンの添加後、得られた混合物を、ペーパーフィルターでろ過した。揮発成分を減圧下で除去した後、無色固体粒子を有する5.48gの淡黄色オイルを得た。

#### 【0129】

パラホルムアルデヒド出発物質とは異なり、生成物は、ジクロロメタンおよびクロロホルムに溶解する。

#### 【0130】

クロロホルムを溶出液として用いたポリスチレン標準に対するゲル浸透クロマトグラフィ（GPC）により、平均分子量M<sub>n</sub>=799g/molおよび多分散指数PDI=1.19を特定した。

#### 【0131】

IR: = 2981(w, [CH<sub>2</sub>]), 2918(w, [CH<sub>2</sub>]), 1750(m, [C=O]), 1451(w), 1369(w), 1227(m), 1193(s), 1145(w), 1111(w), 1046(w), 1009(s), 979(m), 915(s), 821(w), 606(w), 519(vw), 456(w) cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>): = 0.80 0.94 (m, 0.13H), 1.20 1.28 (m, 0.13H), 2.03 2.07 (m, 1.00H, CH<sub>3</sub>), 3.35 (s, 0.10H), 4.67 4.69 (m, 0.10H, O-CH<sub>2</sub>-O), 4.71 (s, 0.03H, O-CH<sub>2</sub>-O), 4.82 4.90 (m, 0.52H, O-CH<sub>2</sub>-O), 5.26 5.32 (m, 0.34H, O-CH<sub>2</sub>-O), 5.68 (s, 0.16H, O-CH<sub>2</sub>-O) ppm

<sup>13</sup>C APT NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>): = 11.7(-), 13.9(-), 20.7(-, CH<sub>3</sub>), 21.0(-, CH<sub>3</sub>), 22.6(+), 24.9(+), 29.4(+), 31.1(+), 48.2(-), 55.9(-), 56.0(-), 79.2(+, O-CH<sub>2</sub>-O), 85.6(+, O-CH<sub>2</sub>-O), 86.9(+, O-CH<sub>2</sub>-O), 90.2(+, O-CH<sub>2</sub>-O)

10

20

30

40

50

$\text{C}_2\text{-O}$ ), 90.7 (+,  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$ ), 92.4 (+,  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$ ), 93.6 (+,  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$ ), 95.1 (+,  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$ ), 169.7 (+,  $\text{C}=\text{O}$ ), 170.2 (+,  $\text{C}=\text{O}$ ), 170.4 (+,  $\text{C}=\text{O}$ ) ppm

### 【0132】

ESI-MS (FTMS+pESI) : ESI質量スペクトルにおいて、識別された最大強度を有するシグナル系列は、以下のシグナル系列であり、これらは、以下の一般実験式に帰属可能である：



系列1 ( $y=1$ ) :  $m/z$  (%) [ $\times\text{CH}_2\text{O}$ ] = 357.11 (0.87) [ $7\text{CH}_2\text{O}$ ], 387.12 (1.61) [ $8\text{CH}_2\text{O}$ ], 417.13 (2.88) [ $9\text{CH}_2\text{O}$ ], 447.14 (4.68) [ $10\text{CH}_2\text{O}$ ], 477.15 (6.33) [ $11\text{CH}_2\text{O}$ ], 507.17 (5.42) [ $12\text{CH}_2\text{O}$ ], 537.18 (4.78) [ $13\text{CH}_2\text{O}$ ], 567.19 (3.04) [ $14\text{CH}_2\text{O}$ ]

系列2 ( $y=2$ ) :  $m/z$  (%) [ $\times\text{CH}_2\text{O}$ ] = 371.09 (1.72) [ $6\text{CH}_2\text{O}$ ], 401.10 (6.30) [ $7\text{CH}_2\text{O}$ ], 431.11 (11.25) [ $8\text{CH}_2\text{O}$ ], 461.12 (14.26) [ $9\text{CH}_2\text{O}$ ], 491.13 (17.50) [ $10\text{CH}_2\text{O}$ ], 521.15 (17.61) [ $11\text{CH}_2\text{O}$ ], 551.16 (14.90) [ $12\text{CH}_2\text{O}$ ], 581.17 (11.24) [ $13\text{CH}_2\text{O}$ ], 611.18 (7.97) [ $14\text{CH}_2\text{O}$ ], 641.19 (5.22) [ $15\text{CH}_2\text{O}$ ], 671.20 (3.23) [ $16\text{CH}_2\text{O}$ ], 701.21 (1.97) [ $17\text{CH}_2\text{O}$ ]

系列3 ( $y=3$ ) :  $m/z$  (%) [ $\times\text{CH}_2\text{O}$ ] = 385.11 (3.74) [ $5\text{CH}_2\text{O}$ ], 415.12 (11.78) [ $6\text{CH}_2\text{O}$ ], 445.13 (26.95) [ $7\text{CH}_2\text{O}$ ], 475.14 (48.97) [ $8\text{CH}_2\text{O}$ ], 505.15 (83.20) [ $9\text{CH}_2\text{O}$ ], 535.16 (100.0) [ $10\text{CH}_2\text{O}$ ], 565.17 (94.00) [ $11\text{CH}_2\text{O}$ ], 595.18 (74.10) [ $12\text{CH}_2\text{O}$ ], 625.19 (53.15) [ $13\text{CH}_2\text{O}$ ], 655.20 (36.44) [ $14\text{CH}_2\text{O}$ ], 685.21 (23.88) [ $15\text{CH}_2\text{O}$ ], 715.22 (14.54) [ $16\text{CH}_2\text{O}$ ], 745.23 (8.74) [ $17\text{CH}_2\text{O}$ ], 775.25 (4.85) [ $18\text{CH}_2\text{O}$ ], 805.26 (2.70) [ $19\text{CH}_2\text{O}$ ], 835.27 (1.47) [ $20\text{CH}_2\text{O}$ ]

系列4 ( $y=4$ ) :  $m/z$  (%) [ $\times\text{CH}_2\text{O}$ ] = 489.12 (0.52) [ $7\text{CH}_2\text{O}$ ], 519.13 (0.81) [ $8\text{CH}_2\text{O}$ ], 549.14 (1.07) [ $9\text{CH}_2\text{O}$ ], 579.15 (1.04) [ $10\text{CH}_2\text{O}$ ], 609.16 (0.83) [ $11\text{CH}_2\text{O}$ ], 639.17 (0.61) [ $12\text{CH}_2\text{O}$ ]

### 【0133】

従って、系列1は、1個の $\text{CO}_2$ 単位および7から14個のホルムアルデヒド単位を有する非交互ホルムアルデヒド/ $\text{CO}_2$ コポリマーに、系列2は、2個の $\text{CO}_2$ 単位および5から17個のホルムアルデヒド単位を有する非交互ホルムアルデヒド/ $\text{CO}_2$ コポリマーに、系列3は、3個の $\text{CO}_2$ 単位および5から20個のホルムアルデヒド単位を有する非交互ホルムアルデヒド/ $\text{CO}_2$ コポリマーに、ならびに系列4は、4個の $\text{CO}_2$ 単位および7から12個のホルムアルデヒド単位を有するホルムアルデヒド/ $\text{CO}_2$ コポリマーに帰属することができる。ESI質量スペクトルにおける最も強いシグナルは、3個の $\text{CO}_2$ 単位および10個のホルムアルデヒド単位を有するホルムアルデヒド/ $\text{CO}_2$ コポリマーに帰属された。

### 【0134】

ホルムアルデヒド単位の $\text{CO}_2$ 単位に対する相対比は、このようにすべての鎖において > 1 : 1 であり、このことは、非交互ホルムアルデヒド/ $\text{CO}_2$ コポリマーの存在が疑いなく証明されたことを意味している。

### 【0135】

実施例9：パラホルムアルデヒド、Bi触媒1（ビスマストリス（2）エチルヘキサノエ

10

20

30

40

50

ート) )、および塩基 1 (セシウムカーボネート)によるアクリル化ホルムアルデヒド / CO<sub>2</sub>コポリマーの作製

200 mL のステンレススチール反応器に、15.00 g (0.500 mol) のホルムアルデヒド当量に相当) のパラホルムアルデヒド (アクロスオーガニクス)、1.65 g (5.06 mmol) の塩基 1 (Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、および 10.1 mg の Bi 触媒 1 (Borchi (登録商標) Kat 24、ビスマストリス (2 エチルヘキサンエート) 含有) を最初に投入した。次に、40 mL の 1,4-ジオキサンを添加した。続いて、二酸化炭素を 10 バール (絶対圧) まで注入し、反応混合物を、120 まで加熱した。温度が 120 に達したところで、二酸化炭素でゲージ圧を 30 バール (絶対圧) に調節し、反応混合物を、スパージングスターにより 415 rpm、120 で 16 時間攪拌した。25 に冷却した後、30 mL の無水酢酸を、HPLC ポンプを用い、攪拌しながら 5 mL / 分の流速で計量添加した。添加の完了後、反応混合物を、415 rpm で攪拌しながら 60 に加熱し、60 で 3 時間攪拌した。その後、反応器を 25 に冷却し、高圧を開放した。淡黄色の均質混合物が得られた。得られた生成物混合物をビーカーに移し、飽和炭酸ナトリウム溶液を、溶液の pH が > 7 となるまで滴下した。こうして得られた生成物を、合計で 300 mL のジクロロメタンで抽出した。揮発成分を減圧下で除去した後、無色固体粒子を有する 12.69 g の淡黄色オイルを得た。

#### 【0136】

パラホルムアルデヒド出発物質とは異なり、生成物は、ジクロロメタンおよびクロロホルムに溶解する。

#### 【0137】

クロロホルムを溶出液として用いたポリスチレン標準に対するゲル浸透クロマトグラフィ (GPC) により、平均分子量 M<sub>n</sub> = 648 g / mol および多分散指数 PDI = 1.19 を特定した。

#### 【0138】

IR : = 3490 (b, vw, [OH]) , 2975 (w, [CH<sub>2</sub>]) , 2904 (w, [CH<sub>2</sub>]) , 1740 (m, [C=O]) , 1468 (w) , 1421 (w) , 1369 (w) , 1224 (m) , 1196 (m) , 1110 (m) , 1045 (m) , 1008 (m) , 917 (s) , 833 (w) , 606 (w) , 532 (vw) , 453 (vw) cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : = 2.01 2.03 (m, 1.00 H, CH<sub>3</sub>) , 3.00 3.12 (m, 0.19 H) , 3.61 (s, 0.04 H) , 4.03 4.08 (m, 0.03 H) , 4.62 4.64 (m, 0.10 H, O-CH<sub>2</sub>-O) , 4.67 (s, 0.03 H, O-CH<sub>2</sub>-O) , 4.78 4.86 (m, 0.37 H, O-CH<sub>2</sub>-O) , 5.14 5.31 (m, 0.37 H, O-CH<sub>2</sub>-O) , 5.64 (s, 0.09 H, O-CH<sub>2</sub>-O) ppm

<sup>13</sup>C APT NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : = 20.6 (-, CH<sub>3</sub>) , 20.9 (-, CH<sub>3</sub>) , 55.7 (-) , 55.8 (-) , 64.7 (+) , 67.0 (+) , 70.5 (+) , 75.6 (+) , 79.1 (+, O-CH<sub>2</sub>-O) , 85.1 (+, O-CH<sub>2</sub>-O) , 85.4 (+, O-CH<sub>2</sub>-O) , 86.8 (+, O-CH<sub>2</sub>-O) , 88.6 (+, O-CH<sub>2</sub>-O) , 88.7 (+, O-CH<sub>2</sub>-O) , 89.0 (+, O-CH<sub>2</sub>-O) , 89.1 (+, O-CH<sub>2</sub>-O) , 90.1 (+, O-CH<sub>2</sub>-O) , 90.5 (+, O-CH<sub>2</sub>-O) , 93.5 (+, O-CH<sub>2</sub>-O) , 95.0 (+, O-CH<sub>2</sub>-O) , 169.6 (+, C=O) , 170.1 (+, C=O) ppm

#### 【0139】

ESI MS (FTMS + pESI) : ESI 質量スペクトルにおいて、識別された最大強度を有するシグナル系列は、以下のシグナル系列であり、これらは、以下の一般実験式に帰属可能である :



10

20

30

40

50

系列 1 (y = 1) : m/z (%) [xCH<sub>2</sub>O] = 357.12 (0.87) [7CH<sub>2</sub>O], 387.13 (1.64) [8CH<sub>2</sub>O], 417.14 (2.87) [9CH<sub>2</sub>O], 447.15 (4.97) [10CH<sub>2</sub>O], 477.16 (7.11) [11CH<sub>2</sub>O], 507.17 (5.85) [12CH<sub>2</sub>O], 537.18 (5.32) [13CH<sub>2</sub>O], 567.19 (4.66) [14CH<sub>2</sub>O]

系列 2 (y = 2) : m/z (%) [xCH<sub>2</sub>O] = 371.09 (1.60) [6CH<sub>2</sub>O], 401.11 (6.45) [7CH<sub>2</sub>O], 431.12 (11.39) [8CH<sub>2</sub>O], 461.13 (14.06) [9CH<sub>2</sub>O], 491.14 (17.11) [10CH<sub>2</sub>O], 521.15 (16.83) [11CH<sub>2</sub>O], 551.16 (14.36) [12CH<sub>2</sub>O], 581.17 (10.67) [13CH<sub>2</sub>O], 611.18 (7.68) [14CH<sub>2</sub>O], 641.19 (4.93) [15CH<sub>2</sub>O], 671.20 (3.10) [16CH<sub>2</sub>O], 701.21 (1.92) [17CH<sub>2</sub>O], 731.22 (0.99) [18CH<sub>2</sub>O]

系列 3 (y = 3) : m/z (%) [xCH<sub>2</sub>O] = 385.11 (3.43) [5CH<sub>2</sub>O], 415.12 (11.01) [6CH<sub>2</sub>O], 445.13 (25.91) [7CH<sub>2</sub>O], 475.14 (48.38) [8CH<sub>2</sub>O], 505.15 (82.53) [9CH<sub>2</sub>O], 535.16 (100.0) [10CH<sub>2</sub>O], 565.17 (94.14) [11CH<sub>2</sub>O], 595.18 (74.89) [12CH<sub>2</sub>O], 625.20 (53.50) [13CH<sub>2</sub>O], 655.21 (36.10) [14CH<sub>2</sub>O], 685.22 (23.17) [15CH<sub>2</sub>O], 715.23 (14.09) [16CH<sub>2</sub>O], 745.24 (8.47) [17CH<sub>2</sub>O], 775.25 (4.57) [18CH<sub>2</sub>O], 805.26 (2.35) [19CH<sub>2</sub>O], 835.27 (1.30) [20CH<sub>2</sub>O]

系列 4 (y = 4) : m/z (%) [xCH<sub>2</sub>O] = 459.15 (3.66) [6CH<sub>2</sub>O], 489.16 (5.87) [7CH<sub>2</sub>O], 519.17 (7.94) [8CH<sub>2</sub>O], 549.18 (10.31) [9CH<sub>2</sub>O], 579.19 (12.90) [10CH<sub>2</sub>O], 609.20 (14.32) [11CH<sub>2</sub>O], 639.22 (11.27) [12CH<sub>2</sub>O], 699.23 (8.91) [13CH<sub>2</sub>O], 729.24 (6.18) [14CH<sub>2</sub>O], 759.25 (4.16) [15CH<sub>2</sub>O]

【0140】

従って、系列 1 は、1 個の CO<sub>2</sub> 単位および 7 から 14 個のホルムアルデヒド単位を有する非交互ホルムアルデヒド / CO<sub>2</sub> コポリマーに、系列 2 は、2 個の CO<sub>2</sub> 単位および 5 から 18 個のホルムアルデヒド単位を有する非交互ホルムアルデヒド / CO<sub>2</sub> コポリマーに、系列 3 は、3 個の CO<sub>2</sub> 単位および 5 から 20 個のホルムアルデヒド単位を有する非交互ホルムアルデヒド / CO<sub>2</sub> コポリマーに、ならびに系列 4 は、4 個の CO<sub>2</sub> 単位および 6 から 15 個のホルムアルデヒド単位を有するホルムアルデヒド / CO<sub>2</sub> コポリマーに帰属することができる。ESI 質量スペクトルにおける最も強いシグナルは、3 個の CO<sub>2</sub> 単位および 10 個のホルムアルデヒド単位を有するホルムアルデヒド / CO<sub>2</sub> コポリマーに帰属された。

【0141】

ホルムアルデヒド単位の CO<sub>2</sub> 単位に対する相対比は、このようにすべての鎖において > 1 : 1 であり、このことは、非交互ホルムアルデヒド / CO<sub>2</sub> コポリマーの存在が疑いなく証明されたことを意味している。

【0142】

実施例 10：パラホルムアルデヒド、Zn 触媒 1（亜鉛ビス(2-エチルヘキサノエート)）、および塩基 1（セシウムカーボネート）によるアクリル化ホルムアルデヒド / CO<sub>2</sub> コポリマーの作製

200 mL のステンレススチール反応器に、15.04 g (0.501 mmol) のホルムアルデヒド当量に相当) のパラホルムアルデヒド (アクロスオーガニクス)、1.63 g (5.00 mmol) の塩基 1 (Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、および 11.4 mg (1 mmol) の

10

20

30

40

50

Zn触媒1 (Borchi (登録商標) Kat 22、亜鉛ビス(2エチルヘキサノエート)含有)を最初に投入した。次に、40mLの1,4ジオキサンを添加した。続いて、二酸化炭素を10バール(絶対圧)まで注入し、反応混合物を、120まで加熱した。温度が120に達したところで、二酸化炭素でゲージ圧を30バール(絶対圧)に調節し、反応混合物を、スページングスターラーにより452rpm、120で16時間攪拌した。25に冷却した後、30mLの無水酢酸を、HPLCポンプを用い、攪拌しながら5mL/分の流速で計量添加した。添加の完了後、反応混合物を、500rpmで攪拌しながら60に加熱し、60で3時間攪拌した。その後、反応器を25に冷却し、高圧を開放した。液体および固体成分から成る無色の不均質混合物を得られた。得られた生成物混合物をビーカーに移し、飽和炭酸ナトリウム溶液を、溶液のpHが>7となるまで滴下した。得られた混合物を、ブフナー漏斗で減圧ろ過した。得られたろ液を、合計で300mLのジクロロメタンで抽出した。揮発成分を減圧下で除去した後、5.14gの無色オイルを得た。

10

## 【0143】

パラホルムアルデヒド出発物質とは異なり、生成物は、ジクロロメタンおよびクロロホルムに溶解する。

## 【0144】

クロロホルムを溶出液として用いたポリスチレン標準に対するゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)により、平均分子量M<sub>n</sub>=645g/molおよび多分散指数PDI=1.09を特定した。

20

## 【0145】

IR: = 2983(w, [CH<sub>2</sub>]), 2914(w, [CH<sub>2</sub>]), 1750(m, [C=O]), 1431(w), 1369(m), 1226(m), 1193(s), 1145(w), 1111(w), 1086(w), 1046(w), 1009(s), 980(m), 917(s), 821(m), 605(w), 518(w), 455(w) cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>): = 1.97 2.00(m, 1.00H, CH<sub>3</sub>), 3.25 3.28(m, 0.10H), 4.59 4.61(m, 0.05H, O-CH<sub>2</sub>-O), 4.63(m, 0.01H, O-CH<sub>2</sub>-O), 4.72 4.84(m, 0.28H, O-CH<sub>2</sub>-O), 5.19 5.26(m, 0.25H, O-CH<sub>2</sub>-O), 5.60(s, 0.18H, O-CH<sub>2</sub>-O) ppm

30

<sup>13</sup>C APT NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>): = 20.6(-, CH<sub>3</sub>), 20.8(-, CH<sub>3</sub>), 55.7(-), 79.1(+, O-CH<sub>2</sub>-O), 85.4(+, O-CH<sub>2</sub>-O), 86.7(+, O-CH<sub>2</sub>-O), 88.6(+, O-CH<sub>2</sub>-O), 88.7(+, O-CH<sub>2</sub>-O), 89.0(+, O-CH<sub>2</sub>-O), 89.1(+, O-CH<sub>2</sub>-O), 90.0(+, O-CH<sub>2</sub>-O), 90.5(+, O-CH<sub>2</sub>-O), 90.5(+, O-CH<sub>2</sub>-O), 90.6(+, O-CH<sub>2</sub>-O), 92.3(+, O-CH<sub>2</sub>-O), 93.5(+, O-CH<sub>2</sub>-O), 94.9(+, O-CH<sub>2</sub>-O), 169.4(+, C=O) ppm

30

## 【0146】

ESI MS (FTMS+pESI): ESI質量スペクトルにおいて、識別された最大強度を有するシグナル系列は、以下のシグナル系列であり、これらは、以下の一般実験式に帰属可能である:

40

[H<sub>3</sub>CCOO(CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>(CO<sub>2</sub>)<sub>y</sub>COCH<sub>3</sub>] + H<sup>+</sup>  
 系列1(y=1): m/z(%) [xCH<sub>2</sub>O] = 297.09(1.84) [5CH<sub>2</sub>O], 327.10(4.83) [6CH<sub>2</sub>O], 357.11(6.06) [7CH<sub>2</sub>O], 387.12(17.85) [8CH<sub>2</sub>O], 417.13(57.51) [9CH<sub>2</sub>O], 447.15(43.49) [10CH<sub>2</sub>O], 477.16(100.0) [11CH<sub>2</sub>O], 507.17(58.17) [12CH<sub>2</sub>O], 537.18(60.86) [13CH<sub>2</sub>O], 567.19(57.10) [14CH<sub>2</sub>O], 597.

50

2 0 ( 4 9 . 4 4 ) [ 1 5 C H<sub>2</sub> O ] , 6 2 7 . 2 1 ( 3 9 . 6 3 ) [ 1 6 C H<sub>2</sub> O ] ,  
 6 5 7 . 2 2 ( 3 0 . 0 0 ) [ 1 7 C H<sub>2</sub> O ] , 6 8 7 . 2 3 ( 2 0 . 4 4 ) [ 1 8 C H<sub>2</sub> O ] ,  
 7 1 7 . 2 4 ( 1 2 . 4 9 ) [ 1 9 C H<sub>2</sub> O ] , 7 4 7 . 2 5 ( 7 . 3 2 ) [ 2 0 C H<sub>2</sub> O ] ,  
 7 7 7 . 2 6 ( 3 . 8 4 ) [ 2 1 C H<sub>2</sub> O ]

系列 2 ( y = 2 ) : m / z ( % ) [ x C H<sub>2</sub> O ] = 3 4 1 . 0 8 ( 1 . 0 3 ) [ 5 C H<sub>2</sub> O ] ,  
 3 7 1 . 0 9 ( 3 . 6 0 ) [ 6 C H<sub>2</sub> O ] , 4 0 1 . 1 0 ( 7 . 6 0 ) [ 7 C H<sub>2</sub> O ] ,  
 4 3 1 . 1 1 ( 1 0 . 4 6 ) [ 8 C H<sub>2</sub> O ] , 4 6 1 . 1 3 ( 1 1 . 4 4 ) [ 9 C H<sub>2</sub> O ] ,  
 4 9 1 . 1 4 ( 1 1 . 0 4 ) [ 1 0 C H<sub>2</sub> O ] , 5 2 1 . 1 5 ( 9 . 7 0 ) [ 1 1 C H<sub>2</sub> O ] ,  
 5 5 1 . 1 6 ( 7 . 7 9 ) [ 1 2 C H<sub>2</sub> O ] , 5 8 1 . 1 7 ( 6 . 4 3 ) [ 1 3 C H<sub>2</sub> O ] ,  
 6 1 1 . 1 8 ( 5 . 0 2 ) [ 1 4 C H<sub>2</sub> O ] , 6 4 1 . 1 9 ( 3 . 7 5 ) [ 1 5 C H<sub>2</sub> O ] ,  
 6 7 1 . 2 0 ( 2 . 8 6 ) [ 1 6 C H<sub>2</sub> O ] , 7 0 1 . 2 1 ( 1 . 8 6 ) [ 1 7 C H<sub>2</sub> O ] ,  
 7 3 1 . 2 2 ( 1 . 2 9 ) [ 1 8 C H<sub>2</sub> O ] , 7 6 1 . 2 8 ( 0 . 7 7 ) [ 1 9 C H<sub>2</sub> O ] 10

系列 3 ( y = 3 ) : m / z ( % ) [ x C H<sub>2</sub> O ] = 3 8 5 . 1 1 ( 8 . 3 9 ) [ 5 C H<sub>2</sub> O ] ,  
 4 1 5 . 1 2 ( 2 2 . 0 8 ) [ 6 C H<sub>2</sub> O ] , 4 4 5 . 1 3 ( 3 9 . 2 4 ) [ 7 C H<sub>2</sub> O ] ,  
 4 7 5 . 1 4 ( 5 2 . 1 3 ) [ 8 C H<sub>2</sub> O ] , 5 0 5 . 1 5 ( 6 5 . 5 1 ) [ 9 C H<sub>2</sub> O ] ,  
 5 3 5 . 1 6 ( 7 2 . 7 0 ) [ 1 0 C H<sub>2</sub> O ] , 5 6 5 . 1 7 ( 7 5 . 6 0 ) [ 1 1 C H<sub>2</sub> O ] ,  
 5 9 5 . 1 8 ( 7 3 . 4 3 ) [ 1 2 C H<sub>2</sub> O ] , 6 2 5 . 1 9 ( 6 8 . 8 5 ) [ 1 3 C H<sub>2</sub> O ] ,  
 6 5 5 . 2 0 ( 5 9 . 9 3 ) [ 1 4 C H<sub>2</sub> O ] , 6 8 5 . 2 2 ( 4 9 . 3 6 ) [ 1 5 C H<sub>2</sub> O ] ,  
 7 1 5 . 2 3 ( 3 7 . 7 7 ) [ 1 6 C H<sub>2</sub> O ] , 7 4 5 . 2 4 ( 2 7 . 7 7 ) [ 1 7 C H<sub>2</sub> O ] ,  
 7 7 5 . 2 5 ( 1 8 . 8 4 ) [ 1 8 C H<sub>2</sub> O ] , 8 0 5 . 2 6 ( 1 1 . 6 2 ) [ 1 9 C H<sub>2</sub> O ] ,  
 8 3 5 . 2 7 ( 6 . 9 1 ) [ 2 0 C H<sub>2</sub> O ] , 8 6 5 . 2 8 ( 3 . 7 1 ) [ 2 1 C H<sub>2</sub> O ] ,  
 8 9 5 . 2 9 ( 2 . 1 2 ) [ 2 2 C H<sub>2</sub> O ] , 9 2 5 . 3 0 ( 1 . 1 3 ) [ 2 3 C H<sub>2</sub> O ] 20

系列 4 ( y = 4 ) : m / z ( % ) [ x C H<sub>2</sub> O ] = 4 5 9 . 1 5 ( 9 . 0 0 ) [ 6 C H<sub>2</sub> O ] ,  
 4 8 9 . 1 6 ( 2 3 . 9 9 ) [ 7 C H<sub>2</sub> O ] , 5 1 9 . 1 7 ( 4 3 . 0 0 ) [ 8 C H<sub>2</sub> O ] ,  
 5 4 9 . 1 8 ( 3 3 . 1 5 ) [ 9 C H<sub>2</sub> O ] , 5 7 9 . 1 9 ( 3 7 . 7 3 ) [ 1 0 C H<sub>2</sub> O ] ,  
 6 0 9 . 2 0 ( 3 4 . 3 7 ) [ 1 1 C H<sub>2</sub> O ] , 6 3 9 . 2 1 ( 3 1 . 2 3 ) [ 1 2 C H<sub>2</sub> O ] ,  
 6 9 9 . 2 2 ( 2 7 . 0 6 ) [ 1 3 C H<sub>2</sub> O ] , 6 9 9 . 2 3 ( 2 1 . 1 2 ) [ 1 4 C H<sub>2</sub> O ] ,  
 7 2 9 . 2 4 ( 1 5 . 8 6 ) [ 1 5 C H<sub>2</sub> O ] , 7 5 9 . 2 5 ( 1 0 . 9 9 ) [ 1 6 C H<sub>2</sub> O ] ,  
 7 8 9 . 2 6 ( 7 . 1 5 ) [ 1 7 C H<sub>2</sub> O ] , 8 1 9 . 2 7 ( 4 . 6 7 ) [ 1 8 C H<sub>2</sub> O ] ,  
 8 4 9 . 2 8 ( 2 . 8 6 ) [ 1 9 C H<sub>2</sub> O ] 30

### 【 0 1 4 7 】

従って、系列 1 は、 1 個の C O<sub>2</sub> 単位および 5 から 2 1 個のホルムアルデヒド単位を有する非交互ホルムアルデヒド / C O<sub>2</sub> コポリマーに、系列 2 は、 2 個の C O<sub>2</sub> 単位および 5 から 1 9 個のホルムアルデヒド単位を有する非交互ホルムアルデヒド / C O<sub>2</sub> コポリマーに、系列 3 は、 3 個の C O<sub>2</sub> 単位および 5 から 2 3 個のホルムアルデヒド単位を有する非交互ホルムアルデヒド / C O<sub>2</sub> コポリマーに、ならびに系列 4 は、 4 個の C O<sub>2</sub> 単位および 6 から 1 9 個のホルムアルデヒド単位を有するホルムアルデヒド / C O<sub>2</sub> コポリマーに帰属することができる。E S I 質量スペクトルにおける最も強いシグナルは ( m / z = 4 7 7 . 1 6 ) 、いずれのシグナル系列にも帰属させることができなかった。2 番目に高い強度を有するシグナルは、 3 個の C O<sub>2</sub> 単位および 1 1 個のホルムアルデヒド単位を有するホルムアルデヒド / C O<sub>2</sub> コポリマーに帰属された。

### 【 0 1 4 8 】

ホルムアルデヒド単位の C O<sub>2</sub> 単位に対する相対比は、このようにすべての鎖において > 1 : 1 であり、このことは、非交互ホルムアルデヒド / C O<sub>2</sub> コポリマーの存在が疑いなく証明されたことを意味している。

### 【 0 1 4 9 】

実施例 1 1 : パラホルムアルデヒド、 Zn 触媒 1 ( 亜鉛ビス ( 2 エチルヘキサノエート

) ) 、および塩基 1 (セシウムカーボネート)によるアクリル化ホルムアルデヒド / CO<sub>2</sub>コポリマーの作製

200 mL のステンレススチール反応器に、15.29 g (0.509 mol) のホルムアルデヒド当量に相当) のパラホルムアルデヒド (アクロスオーガニクス)、1.67 g (5.13 mmol) の塩基 1 (Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、および 1.78 g のZn触媒 1 (Borchi (登録商標) Kat 22、亜鉛ビス(2エチルヘキサノエート)含有) を最初に投入した。次に、40 mL の 1,4-ジオキサンを添加した。続いて、二酸化炭素を 10 バール (絶対圧) まで注入し、反応混合物を、120 まで加熱した。温度が 120 に達したところで、二酸化炭素でゲージ圧を 30 バール (絶対圧) に調節し、反応混合物を、スパージングスターにより 500 rpm、120 で 16 時間攪拌した。25

に冷却した後、30 mL の無水酢酸を、HPLC ポンプを用い、攪拌しながら 5 mL / 分の流速で計量添加した。添加の完了後、反応混合物を、500 rpm で攪拌しながら 60 に加熱し、60 で 3 時間攪拌した。その後、反応器を 25 に冷却し、高圧を開放した。液体および固体成分から成る無色の不均質混合物が得られた。得られた生成物混合物をビーカーに移し、飽和炭酸ナトリウム溶液を、溶液の pH が > 7 となるまで滴下した。得られた混合物を、ペーパーフィルターでろ過した。得られたろ液を、合計で 300 mL のジクロロメタンで抽出した。揮発成分を減圧下で除去した後、6.49 g の無色オイルを得た。

#### 【0150】

パラホルムアルデヒド出発物質とは異なり、生成物は、ジクロロメタンおよびクロロホルムに溶解する。

#### 【0151】

クロロホルムを溶出液として用いたポリスチレン標準に対するゲル浸透クロマトグラフィ (GPC) により、平均分子量 M<sub>n</sub> = 877 g / mol および多分散指数 PDI = 1.76 を特定した。

#### 【0152】

IR : = 2965 (w, [CH<sub>2</sub>]), 2938 (w, [CH<sub>2</sub>]), 1749 (m, [C=O]), 1452 (w), 1417 (w), 1369 (w), 1226 (m), 1194 (m), 1145 (w), 1111 (m), 1047 (w), 1009 (m), 980 (m), 916 (s), 821 (w), 606 (w), 519 (vw), 455 (w) cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : = 0.80 0.88 (m, 0.13 H), 1.23 (bs, 1.24, 0.08 H), 2.02 2.05 (m, 1.00 H, CH<sub>3</sub>), 3.31 3.33 (m, 0.11 H), 3.63 (s, 0.01 H), 4.64 4.67 (m, 0.07 H, O-CH<sub>2</sub>-O), 4.69 (s, 0.01 H, O-CH<sub>2</sub>-O), 4.80 4.87 (m, 0.37 H, O-CH<sub>2</sub>-O), 5.26 5.30 (m, 0.31 H, O-CH<sub>2</sub>-O), 5.66 (s, 0.17 H, O-CH<sub>2</sub>-O) ppm

<sup>13</sup>C APT NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : = 11.8 (-), 13.9 (-), 20.6 (-, CH<sub>3</sub>), 21.0 (-, CH<sub>3</sub>), 22.6 (+), 25.3 (+), 29.6 (+), 31.5 (+), 47.1 (-), 55.8 (-), 67.0 (+), 79.1 (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 85.1 (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 85.5 (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 86.9 (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 88.7 (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 88.8 (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 89.1 (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 90.2 (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 90.6 (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 92.4 (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 93.6 (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 95.1 (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 169.7 (+, C=O), 170.1 (+, C=O), 170.4 (+, C=O), 181.1 (+, C=O) ppm

#### 【0153】

実施例 12 : パラホルムアルデヒド、Cu触媒 1 (銅ビス(2エチルヘキサノエート))

10

20

30

40

50

/ 銅ナフテネート)、および塩基 1 (セシウムカーボネート)によるアクリル化ホルムアルデヒド / CO<sub>2</sub> コポリマーの作製

200 mL のステンレススチール反応器に、15.00 g (0.500 mol) のホルムアルデヒド当量に相当) のパラホルムアルデヒド (アクロスオーガニクス)、1.65 g (5.06 mmol) の塩基 1 (Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、および 1.77 g の Cu 観察 1 (Soligen (登録商標) Copper 8、銅ビス(2エチルヘキサノエート) および銅ナフテネート含有) を最初に投入した。次に、40 mL の 1,4-ジオキサンを添加した。続いて、二酸化炭素を 10 バール (絶対圧) まで注入し、反応混合物を、120 まで加熱した。温度が 120 に達したところで、二酸化炭素でゲージ圧を 30 バール (絶対圧) に調節し、反応混合物を、スパージングスターにてにより 500 rpm、120 で 16 時間攪拌した。25 に冷却した後、30 mL の無水酢酸を、HPLC ポンプを用い、攪拌しながら 1 mL / 分の流速で計量添加した。添加の完了後、反応混合物を、500 rpm で攪拌しながら 60 に加熱し、60 で 3 時間攪拌した。その後、反応器を 25 に冷却し、高圧を開放した。液体および固体成分から成る淡青色の不均質混合物が得られた。得られた生成物混合物をビーカーに移し、飽和炭酸ナトリウム溶液を、溶液の pH が > 7 となるまで滴下した。300 mL のジクロロメタンを添加した後、得られた混合物を分液漏斗に移し、有機相を除去した。揮発成分を減圧下で除去した後、残渣をジエチルエーテル中に取り出し、ペーパーフィルターでろ過し、ろ過残渣をジクロロメタンで洗浄した。揮発成分を減圧下で除去した後、無色固体粒子を有する 4.49 g の淡緑色オイルを得た。

#### 【0154】

パラホルムアルデヒド出発物質とは異なり、生成物は、ジクロロメタンおよびクロロホルムに溶解する。

#### 【0155】

クロロホルムを溶出液として用いたポリスチレン標準に対するゲル浸透クロマトグラフィ (GPC) により、平均分子量 M<sub>n</sub> = 861 g / mol および多分散指数 PDI = 1.26 を特定した。

#### 【0156】

IR : = 2964 (w, [CH<sub>2</sub>]), 2917 (w, [CH<sub>2</sub>]), 1749 (m, [C=O]), 1465 (w), 1420 (w), 1369 (w), 1226 (m), 1195 (m), 1144 (w), 1110 (m), 1008 (m), 980 (m), 913 (s), 822 (w), 736 (w), 606 (w), 532 (vw), 456 (w) cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : = 1.92 1.95 (m, 1.0 H, CH<sub>3</sub>), 3.20 3.23 (m, 0.03 H), 4.54 4.56 (m, 0.04 H, O-CH<sub>2</sub>-O), 4.58 (s, 0.01 H, O-CH<sub>2</sub>-O), 4.70 4.77 (m, 0.30 H, O-CH<sub>2</sub>-O), 5.15 5.20 (m, 0.20 H, O-CH<sub>2</sub>-O), 5.55 (s, 0.20 H, O-CH<sub>2</sub>-O) ppm

<sup>13</sup>C APT NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : = 20.3 (-, CH<sub>3</sub>), 20.5 (-, CH<sub>3</sub>), 55.5 (-), 78.9 (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 84.9 (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 85.3 (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 86.6 (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 88.4 (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 88.9 (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 89.9 (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 90.4 (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 92.2 (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 93.3 (+, O-CH<sub>3</sub>-O), 94.8 (+, O-CH<sub>2</sub>-O), 169.3 (+, C=O), 169.8 (+, C=O), 169.9 (+, C=O), 170.0 (+, C=O) ppm

#### 【0157】

実施例 7 から 12 は、Sn 触媒 1 (DBTL) が他のルイス酸成分に交換された場合であっても、本発明のホルムアルデヒド / CO<sub>2</sub> コポリマーが得られることを示している。実施例 7 から 12 で試験したルイス酸成分は、典型元素 (スズ、4 族典型元素；ビスマス

10

20

40

50

、5族典型元素)をルイス酸中心として含有する化合物、および遷移元素(銅、9族遷移元素;亜鉛、10族遷移元素)をルイス酸中心として含有する化合物の両方を含む。

#### 【0158】

実施例13:パラホルムアルデヒド、Sn触媒1(DBTL)、および塩基2(DABC O)によるホルムアルデヒド/CO<sub>2</sub>コポリマーの作製

200mLのステンレススチール反応器に、15.1g(0.50mol)のホルムアルデヒド当量に相当)のパラホルムアルデヒド(アルドリッヂ)、5.64g(50.3mmol)の塩基2(DABC O)、および3.39mg(5.37mmol)のSn触媒1(DBTL)を、アルゴン雰囲気下にて最初に投入した。次に、367mg(4.95mmol)のtertブタノールおよび40mLの1,4ジオキサンを、アルゴン対向流中にて添加した。続いて、二酸化炭素を10バール(絶対圧)まで注入し、反応混合物を、120まで加熱した。温度が120に達したところで、二酸化炭素でゲージ圧を30バール(絶対圧)に調節し、反応混合物を、スパージングスターラーにより500rpm、120で16時間攪拌した。25に冷却した後、高圧を開放し、50mLの蒸留水を、攪拌しながら反応器に添加した。得られた混合物を、ペーパーフィルターでろ過した。揮発成分を、ロータリーエバポレーター上、100~70ミリバールおよび40でろ液から留去した。得られた蒸留残渣は、1.55gの粘稠オイルであった。

10

#### 【0159】

D MFを溶出液として用いたPMMA標準に対するゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)により、平均分子量M<sub>n</sub>=461g/molおよび多分散指数PDI=1.60を特定した。

20

#### 【0160】

ポリマー中へのCO<sub>2</sub>の組み込みは、IRスペクトルにおける1772cm<sup>-1</sup>の特徴的なシグナル、および<sup>13</sup>C NMRスペクトルにおける=178.2ppm(C<sub>quart</sub>)の特徴的なシグナルによって実証された(実施例1および2参照)。

#### 【0161】

実施例14:パラホルムアルデヒド、Sn触媒1(DBTL)、および塩基2(DABC O)によるホルムアルデヒド/CO<sub>2</sub>コポリマーの作製

200mLのステンレススチール反応器に、15.0g(0.50mol)のホルムアルデヒド当量に相当)のパラホルムアルデヒド(アルドリッヂ)、5.59g(49.8mmol)の塩基2(DABC O)、および3.17mg(5.02mmol)のSn触媒1(DBTL)を、アルゴン雰囲気下にて最初に投入した。次に、382mg(5.30mmol)のtertブタノールおよび40mLの1,4ジオキサンを、アルゴン対向流中にて添加した。続いて、二酸化炭素を10バール(絶対圧)まで注入し、反応混合物を、120まで加熱した。温度が120に達したところで、二酸化炭素でゲージ圧を30バール(絶対圧)に調節し、反応混合物を、スパージングスターラーにより500rpm、120で16時間攪拌した。25に冷却した後、得られた混合物を、250mLの丸底フラスコに移し、揮発成分を、ロータリーエバポレーター上、100~70ミリバールおよび40で留去した。得られた蒸留残渣は、20.7gの粘稠オイルであった。

30

#### 【0162】

PMMA標準に対するゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)により、平均分子量M<sub>n</sub>=446g/molおよび多分散指数PDI=1.68を特定した。

40

#### 【0163】

ポリマー中へのCO<sub>2</sub>の組み込みは、IRスペクトルにおける1770cm<sup>-1</sup>(ショルダー)の特徴的なシグナル、および<sup>13</sup>C NMRスペクトルにおける=175.4および173.0ppm(C<sub>quart</sub>)の特徴的なシグナルによって実証された(実施例1および2参照)。

#### 【0164】

実施例13および14は、塩基1(セシウムカーボネート、無機塩基)が有機塩基(塩

50

基 2、D A B C O ) に交換された場合であっても、本発明のホルムアルデヒド / CO<sub>2</sub> コポリマーが得られることを示している。

#### 【 0 1 6 5 】

参照実験：

比較例 1：触媒の非存在下でのパラホルムアルデヒドと二酸化炭素との反応

200 mL のステンレススチール反応器に、15.2 g (0.51 mol) のホルムアルデヒド当量に相当) のパラホルムアルデヒド (アルドリッヂ) を、アルゴン雰囲気下にて最初に投入した。次に、40 mL の 1,4-ジオキサンを、アルゴン対向流中にて添加した。続いて、二酸化炭素を 10 バール (絶対圧) まで注入し、反応混合物を、120 まで加熱した。温度が 120 に達したところで、二酸化炭素でゲージ圧を 30 バール (絶対圧) に調節し、反応混合物を、スパージングスターラーにより 500 rpm、120 で 16 時間攪拌した。25 に冷却した後、高圧を開放した。反応器中に存在する混合物を、ペーパーフィルターでろ過し、固体をジメチルホルムアミド (DMF) で洗浄した。揮発成分を、ロータリーエバボレーター上、300 ~ 3 ミリバールおよび 50 で留去した。得られた蒸留残渣は、1.28 g の無色ワックスであった。

#### 【 0 1 6 6 】

IR スペクトルにおいて、DMF に対する弱いシグナルを除いて、生成物は、パラホルムアルデヒドの供給原料と実質的な一致を示した。DMF に特徴的なシグナル以外は、IR スペクトルにおいて、1700 から 1800 cm<sup>-1</sup> の間に何らかのカルボニルシグナルを見出すことはできなかった。

#### 【 0 1 6 7 】

この比較例は、本発明の実施例とは対照的に、反応混合物に触媒が添加されない場合、それ以外は同じ条件下であっても、パラホルムアルデヒドと二酸化炭素との間で反応が発生しないことを実証するものである。

#### 【 0 1 6 8 】

比較例 2：塩基性成分を添加せず、ルイス酸成分としての S<sub>n</sub> 触媒 1 (DBTL) の存在下でのパラホルムアルデヒドと二酸化炭素との反応

200 mL のステンレススチール反応器に、15.09 g (0.503 mol) のホルムアルデヒド当量に相当) のパラホルムアルデヒド (アルドリッヂ)、3.16 g (5.0 mmol) の S<sub>n</sub> 触媒 1 (DBTL)、および 3.08 g のモレキュラーシーブ (3) を最初に投入した。反応器を閉じ、1 × 10<sup>-2</sup> で排気し、アルゴンを充満させた。次に、40 mL の 1,4-ジオキサンを、アルゴン対向流中にて添加した。続いて、二酸化炭素を 10 バール (絶対圧) まで注入し、反応混合物を、120 まで加熱した。温度が 120 に達したところで、二酸化炭素でゲージ圧を 30 バール (絶対圧) に調節し、反応混合物を、スパージングスターラーにより 500 rpm、120 で 16 時間攪拌した。25 に冷却した後、高圧を開放した。暗褐色オイルが見られた。揮発成分を、ロータリーエバボレーター上、300 ~ 3 ミリバールおよび 50 で留去した。得られた蒸留残渣は、11.62 g の暗褐色粘稠オイルであった。

#### 【 0 1 6 9 】

IR スペクトルにおいて、1740 から 1800 cm<sup>-1</sup> の間 (カーボネート領域) にシグナルは見られなかった。<sup>13</sup>C NMR スペクトルでは、170 から 180 ppm の間に、カーボネート基に対する四級 <sup>13</sup>C シグナルは観察されなかった。従って、CO<sub>2</sub> の組み込みは観察されなかった。

#### 【 0 1 7 0 】

この比較例は、本発明の実施例とは対照的に、ルイス酸成分 (S<sub>n</sub> 触媒 1、DBTL) のみが反応混合物に添加され、塩基性成分が存在しない場合、それ以外は同じ条件下であっても、カーボネート基の形態での二酸化炭素の組み込みが発生しないことを実証するものである。

#### 【 0 1 7 1 】

比較例 3：ルイス酸成分を添加せず、塩基性成分としての塩基 1 (セシウムカーボネート

10

20

30

40

50

) の存在下でのパラホルムアルデヒドと二酸化炭素との反応

200 mL のステンレススチール反応器に、15.04 g (0.501 mol) のホルムアルデヒド当量に相当) のパラホルムアルデヒド (アルドリッヂ) および 1.63 g (4.99 mmol) の塩基 1 ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ) を最初に投入した。次に、40 mL の 1,4-ジオキサンを添加した。続いて、二酸化炭素を 10 バール (絶対圧) まで注入し、反応混合物を、120 まで加熱した。温度が 120 に達したところで、二酸化炭素でゲージ圧を 30 バール (絶対圧) に調節し、反応混合物を、スパージングスターラーにより 500 rpm、120 で 16 時間攪拌した。25 に冷却した後、高圧を開放した。無色固体の無色懸濁液を得た。ペーパーフィルターを用いて固体をろ取し、DMF で洗浄した。ろ液の揮発成分を、ロータリーエバポレーター上、300 ~ 3 ミリバールおよび 50 で留去した。得られた蒸留残渣は、4.38 g の無色ワックス状固体であった。  
10

#### 【0172】

IR スペクトルにおいて、DMF に対する弱いシグナルを除いて、生成物は、パラホルムアルデヒドの供給原料と実質的な一致を示した。DMF に特徴的なシグナル以外は、IR スペクトルにおいて、1700 から 1800  $\text{cm}^{-1}$  の間に何らかのカルボニルシグナルを見出すことはできなかった。 $^{13}\text{C}$  APT NMR スペクトルでは、170 から 180 ppm の間に、カーボネート基に対する四級  $^{13}\text{C}$  シグナルは観察されなかった。

#### 【0173】

この比較例は、本発明の実施例とは対照的に、塩基性成分 (塩基 1、炭酸セシウム) のみが反応混合物に添加され、ルイス酸成分が存在しない場合、それ以外は同じ条件下であっても、パラホルムアルデヒドと二酸化炭素との間の反応が発生しないことを実証するものである。  
20

#### 【0174】

比較例 4：ホルムアルデヒド水溶液および DMAP を用いた先行技術 (Sharma, Preprints of Symposia - American Chemica 2000, 676) に従う実験の再現

200 mL のステンレススチール反応器中において、40 mL (43.4 g、0.528 mol) のホルムアルデヒドに相当) の 36.5% ホルムアルデヒド水溶液および 2.37 g (19.4 mmol) の 4-(ジメチルアミノ)ピリジン (DMAP) の混合物を凍結し、18.1 g (0.411 mol) のドライアイスをその冷却条件下で添加した。反応器を直ちに閉じ、反応混合物を、攪拌しながら 120 まで加熱した。温度が 120 に達したところで、反応混合物を、スパージングスターラーにより 500 rpm、120 で 72 時間攪拌した。25 に冷却した後、高圧を開放し、得られた反応混合物を、50 mL のジエチルエーテルで 2 回抽出した。揮発成分を、ロータリーエバポレーター上、70 ミリバールおよび 40 で水性部分から留去した。得られた蒸留残渣は、2.85 g の黄色粘稠オイルであった。IR スペクトルは、DMAP 出発物質と一致することを示した。 $^1\text{H}$  および  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルでは、DMAP のみが検出された。  
30

#### 【0175】

この比較例は、文献中に指定された条件下では、非交互ホルムアルデヒド /  $\text{CO}_2$  コポリマーが形成されないことを実証するものである。

#### 【0176】

比較例 5：パラホルムアルデヒド、DMAP、および 1,4-ジオキサンを用いた先行技術 (Sharma, Preprints of Symposia - American Chemica 2000, 676) に従う実験の再現

200 mL のステンレススチール反応器中において、10.27 g (0.342 mol) のホルムアルデヒド当量に相当) のパラホルムアルデヒド (アルドリッヂ)、1.53 g (12.5 mmol) の 4-(ジメチルアミノ)ピリジン (DMAP)、および 20 mL の 1,4-ジオキサンの混合物を凍結し、10.9 g (0.248 mol) のドライアイスをその冷却条件下で添加した。反応器を直ちに閉じ、反応混合物を、攪拌しながら 175 まで加熱した。温度が 120 に達したところで、反応混合物を、スパージングスターラーにより 500 rpm、175 で 24 時間攪拌した。25 に冷却した後、高圧を開放し、攪拌しながら 20 mL のメタノールを反応器に添加した。揮発成分を、ロータリ  
40

10

20

30

40

50

－エバポレーター上、300ミリバルおよび40で得られた混合物から留去した。得られた蒸留残渣は、1.37gの暗褐色粘稠オイルであった。IRスペクトルは、パラホルムアルデヒド出発物質と一致することを示した。カルボニルの吸収帯は観察されなかった。

#### 【0177】

この比較例は、文献中に指定された条件下では、非交互ホルムアルデヒド / CO<sub>2</sub>コポリマーが形成されないことを実証するものである。

#### 【0178】

比較例6：パラホルムアルデヒド、DABCO、および1,4ジオキサンを用いた先行技術(Sharma, Preprints of Symposia - American Chemical 2000, 676)に従う実験の再現。

10

#### 【0179】

200mLのステンレススチール反応器中において、10.1g(0.336mol)のホルムアルデヒド当量に相当)のパラホルムアルデヒド(アルドリッヂ)、2.44g(21.8mmol)の1,4ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、および26.8mLの1,4ジオキサンの混合物を凍結し、11.5g(0.261mol)のドライアイスをその冷却条件下で添加した。反応器を直ちに閉じ、反応混合物を、攪拌しながら120まで加熱した。温度が120に達したところで、反応混合物を、スパージングスターラーにより500rpm、120で48時間攪拌した。25に冷却した後、高圧を開放し、攪拌しながら20mLのメタノールを反応器に添加した。得られた混合物を、ペーパーフィルターでろ過した。揮発成分を、ロータリーエバポレーター上、100ミリバルおよび40でろ液から留去した。得られた蒸留残渣は、4.94gの橙色粘稠オイルであった。IRスペクトルは、パラホルムアルデヒド出発物質と一致することを示した。カルボニルの吸収帯は観察されなかった。

20

#### 【0180】

この比較例は、文献中に指定された条件下では、非交互ホルムアルデヒド / CO<sub>2</sub>コポリマーが形成されないことを実証するものである。

#### 【0181】

比較例4から6によると、文献に記載の条件下での反応の再現からは、深褐色およびカラメル臭の生成物が得られる。これは、不要な副反応、特にホルモース反応の結果であり、それは、ホルムアルデヒドからの炭水化物の形成を引き起こす。先行技術に引用されるIRスペクトルにおける1750cm<sup>-1</sup>のカルボニル吸収帯も、本発明の実施例でのIRスペクトルにおける1730から1780cm<sup>-1</sup>で観察されるカルボニル吸収帯のいずれも、比較例4から6では検出することができなかった。これらの比較例は、従って、文献中に指定された条件下では、非交互ホルムアルデヒド / CO<sub>2</sub>コポリマーが形成されないことを実証するものである。

30

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/EP2013/076899
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C08G6/00 C08F16/12 C08G4/00 C08L61/00 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G C08F C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, PAJ, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96/06118 A1 (UNIV NORTH CAROLINA [US]; DESIMONE JOSEPH M [US]; CLARK MICHAEL R [US]) 29 February 1996 (1996-02-29) claims 1-20; examples -----	1-15
A	RAMESH K SHARMA ET AL: "Copolymerization reactions of carbon dioxide, Preprints of Papers", PREPRINTS OF PAPERS PRESENTED - AMERICAN CHEMICAL SOCIETY.DIVISION OF FUEL CHEMISTRY, WASHINGTON, DC, US, vol. 45, no. 4, 1 January 2000 (2000-01-01), pages 676-680, XP003030956, ISSN: 0569-3772 page 676 - page 680 -----	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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		
Date of the actual completion of the international search  10 July 2014		Date of mailing of the international search report  17/07/2014
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Kiebooms, Rafaël

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No  
PCT/EP2013/076899

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9606118	A1 29-02-1996	AU 3369195 A	14-03-1996
		CA 2197303 A1	29-02-1996
		EP 0776341 A1	04-06-1997
		JP H10504602 A	06-05-1998
		WO 9606118 A1	29-02-1996

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2013/076899
---

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08G6/00 C08F16/12 C08G4/00 C08L61/00 ADD.
--

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)  
C08G C08F C08L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, PAJ, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 96/06118 A1 (UNIV NORTH CAROLINA [US]; DESIMONE JOSEPH M [US]; CLARK MICHAEL R [US]) 29. Februar 1996 (1996-02-29) Ansprüche 1-20; Beispiele -----	1-15
A	RAMESH K SHARMA ET AL: "Copolymerization reactions of carbon dioxide, Preprints of Papers", PREPRINTS OF PAPERS PRESENTED - AMERICAN CHEMICAL SOCIETY.DIVISION OF FUEL CHEMISTRY, WASHINGTON, DC, US, Bd. 45, Nr. 4, 1. Januar 2000 (2000-01-01), Seiten 676-680, XP003030956, ISSN: 0569-3772 Seite 676 - Seite 680 -----	1-15

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
*E* frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist	"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)	"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	
*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsatum veröffentlicht worden ist	

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Abeendeatum des internationalen Recherchenberichts
10. Juli 2014	17/07/2014
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentamt 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Kiebooms, Rafael

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**Angaben zu Veröffentlichungen, die zur **selben Patentfamilie** gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/076899

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9606118	A1 29-02-1996	AU 3369195 A	14-03-1996
		CA 2197303 A1	29-02-1996
		EP 0776341 A1	04-06-1997
		JP H10504602 A	06-05-1998
		WO 9606118 A1	29-02-1996

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(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,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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,H,R,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. テフロン

(72)発明者 トーマス、エルнст、ミューラー  
ドイツ連邦共和国アーヘン、ハインリッヒシュアレー、64  
(72)発明者 クリストフ、ギュルトラー  
ドイツ連邦共和国ケルン、アム、ボータニッشن、ガルテン、42  
(72)発明者 ヘニッヒ、フォークト  
ドイツ連邦共和国アーヘン、アム、クプファーオフェン、12  
(72)発明者 マリオ、クラウトシック  
ドイツ連邦共和国ヒュッケルホーフェン、アム、オホーフ、16  
(72)発明者 バルター、ライトナー  
ドイツ連邦共和国アーヘン、ブリュッセラー、リング、37  
F ターム(参考) 4J029 AA09 AD01 AD03 AE17 HC07 JA121 JB152 JB171 JC041 JF051  
JF071 JF181 JF371 JF481 KH01