

(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 I
C08G 64/32テーマコード (参考)
4 J 0 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) | (71) 出願人 | 504037346 |
| (86) (22) 出願日 | 平成25年12月17日 (2013.12.17) | | 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 |
| (85) 翻訳文提出日 | 平成27年7月10日 (2015.7.10) | | Bayer Material Science AG |
| (86) 国際出願番号 | PCT/EP2013/076899 | | ドイツ連邦共和国デー－51368レーフ エルクーゼン |
| (87) 国際公開番号 | W02014/095861 | (74) 代理人 | 100117787 |
| (87) 国際公開日 | 平成26年6月26日 (2014.6.26) | | 弁理士 勝沼 宏仁 |
| (31) 優先権主張番号 | 12199047.7 | (74) 代理人 | 100126099 |
| (32) 優先日 | 平成24年12月21日 (2012.12.21) | | 弁理士 反町 洋 |
| (33) 優先権主張国 | 欧州特許庁 (EP) | (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／CO₂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／CO₂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_b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_2 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、 $\text{p}K_b$ を有する、

ことを特徴とする、非交互ホルムアルデヒド/ CO_2 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(DABCO)、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 : 10000 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 : 10000 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_2 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_2 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_2 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_2 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】

50

前記得られた非交互ホルムアルデヒド/ CO_2 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13】

ホルムアルデヒド単位の CO_2 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_2 コポリマー。

【請求項14】

数平均分子量が 400 から 5000 g/mol である、請求項14に記載のコポリマー。

【請求項15】

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13または14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_2 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_2 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_2 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_2 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_2 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_2 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_2 コポリマーを、ホルムアルデヒド水溶液から、 CO_2 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ことが、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_2 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_2 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_2 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_2 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_2 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_2 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_2 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_2 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_2 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、 pK_b 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_2 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_2 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_2 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_2 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_2 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_2 コポリマーは、交互ホルムアルデヒド/ CO_2 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_2 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。

【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、タングステン、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。

【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帯電していないか、または負に帯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帯電していないか、または負に帯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、シアネート、イソシアネート、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

40

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 1 から C 20 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 1 から C 20 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 1 から C 20 スルホネート、一級、二級、もしくは三級 C 1 から C 20 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、トリアルキルホスフィン、トリアリールホスフィン、もしくは混合アルキルアリールホスフィン、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、トリアルキルホスフィンオキシド、トリアリールホスフィンオキシド、もしくは混合アルキルアリールホスフィンオキシド、無置換またはモノもしくはポリ置換アセチルアセトネート、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 ジオネート、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

20

30

40

50

【0015】

重合触媒からの脱離後に帯電していないか、または負に帯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、ビスホスフィン、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 プロパングジオール、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。

【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。

【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レート、トリス(ペンタフルオロフェニル)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)オキシトリプロボキシド、バナジウム(V)オキシトリイソプロボキシド、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。

【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

」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、

ii) 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(DABCO)、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)イミダゾリジン2イリデン、または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_b (塩基強度)を有する。この pK_b 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_a 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_3 は、4.79の pK_b を有し、ヒドロキシドイオンは、-1.74の pK_b を有する。カリウムtertブトキシドの pK_b 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(DABCO)、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

セシウム、D A B C O、D B U、T B D、M T B D、2, 6-ルチジン、および/またはトリメ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_b 値の例は、D A B C Oについては $pK_b = 5.18$ 、D M A Pについては $pK_b = 4.8$ 、および2, 6-ルチジンについては $pK_b = 7.25$ 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(D B T L)、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D A B C O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、フラストレイティッドルイスペア(frustrated Lewis pair)の形態を取ることが可能である。フラストレイティッドルイスペア(フラストレイティッドルイス酸塩基ペア; F L P)では、ルイス酸L Aおよびルイス塩基L Bは、遊離形態で互いと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。

20

【0028】

本発明の状況において、L BおよびL Aは、 $L B + L A - L B - L A$ の結合エンタルピーが 15 kcal/mol 、好ましくは、 10 kcal/mol の場合に、互いの付加体を形成しない。この値は、B 3 L Y P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。D F T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(N M R分光法)による結合エンタルピーの特定である。D F T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、L A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。L A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、L Bは、三置換ホスフィンである。そのようなホスフィン、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。L B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】

フラストレイティッドルイスペアは、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ッドルイスペアは、(4-ジメチルホスフィノ-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。

【0032】

50

本発明の非交互ホルムアルデヒド/ CO_2 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。

【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、もしくは単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。

【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。

【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1:90のモル比で用いられてよい。

【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

10

20

30

40

50

は、1 : 500 から 1 : 1 であってよい。

【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。

【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 (MTBE)、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 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、これらの互いの、または水および/もしくは他の溶媒との混合物であってよい。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。

【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、半連続法、または連続法で行われてよい。半連続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。半連続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。半連続または連続反応レジームの場合、反応は、連続撹拌槽型反応器 (CSTR)、撹拌槽カスケード、または流通管で行われてよい。

【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/CO₂ 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

10

20

30

40

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 (I I I) サレン複合体、またはコバルト (I I I) サレン複合体である。

【 0 0 4 5 】

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_2 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 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。

10

【 0 0 4 6 】

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_2 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

【 0 0 4 7 】

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_2 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 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 (I I I) サレン複合体、コバルト (I I I) 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。

30

【 0 0 4 8 】

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_2 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 (TMXDI)、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C₁からC₆ 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)オキシトリプロボキシド、バナジウム(V)オキシトリイソプロボキシド、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。

【0049】

非交互ホルムアルデヒド/CO₂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。

【0050】

非交互ホルムアルデヒド/CO₂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。

【0051】

得られた本発明の非交互ホルムアルデヒド/CO₂コポリマーにおいて、ホルムアルデヒドのCO₂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CO₂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CO₂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、アセレート、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

10

20

30

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_2 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100000g/mol、好ましくは、350から200000g/mol、より好ましくは、350から150000g/mol、最も好ましくは、400から50000g/molの数平均分子量 M_n （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ーで特定）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_2 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_2 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、特にジオおよび/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_2 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_2 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る非交互ホルムアルデヒド/ CO_2 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、用いられることになる非交互ホルムアルデヒド/ CO_2 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（アルドリッチ（Aldrich））[30525 89 4]：アルドリッチ（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 $n(\text{CH}_2\text{O})$ の算出は（末端基の含有量は無視する）、 $n(\text{CH}_2\text{O}) = m(\text{パラホルムアルデヒド}) / 30.03 \text{ g/mol}$ に従って行い、ここで、 $m(\text{パラホルムアルデヒド})$ 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：

Sn触媒1：ジブチルスズジラウレート（DBTL）[77 58 7]、アルドリッチ（カタログ番号291234）、95%

Sn触媒2：スズ（II）ジアセテート[638 39 1]、アルドリッチ（カタログ番号345164）

Sn触媒3：Borch i（登録商標）Kat 28、OMGボルヒャーズ社（OMG

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:Borchhi(登録商標)Kat 24、OMGボルヒャーズ社、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:Borchhi(登録商標)Kat 22、OMGボルヒャーズ社、10
0% 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ボルヒャーズ社
、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%

10

【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_2CO_3)[534 17 8]、アルドリッ
チ(カタログ番号441902)、Reagent Plus(登録商標)、99%

塩基2:1,4 ジアザピシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)[280
57 9];シグマ アルドリッチ(カタログ番号D27802)、Reagent Pl
us(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 アルドリッチ(カタログ番号320102
)、Reagent Plus(登録商標)、99%

20

【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、Agil
ent 1200シリーズ装置、溶出液:1g/L DMF中LiBr(UV/IRグレ
ード)、 N_2 下で保存;流速:1.0mL/分;オートサンプラー:Jasco 203
1plus;HPLCポンプ:ERC/Knauer K 1001;検出器:Well
chrom RI /Viskoデュアル検出器 WEG/ERC;カラム組み合わせ:
GRAM 50x8mm、10 μm 、30;GRAM 300x8mm、10 μm 、3
0;GRAM 300x8mm、10 μm 、100;GRAM 300x8mm、1
0 μm 、1000;GRAM 300x8mm、10 μm 、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ANDARD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。

30

【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、G1
362A 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 8x50mm(5 μm)、2xPSS SDV linear S 8x300
mm(5 μm)、にて行った。較正には、PSSポリマースタANDARD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 5
5672 1に従って記録した。

40

50

【0065】

粘度は、Anton Paar Physica MCR 501レオメーターで特定した。50 μm の間隔のコンプレート構成を選択した(DCP 25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】

OH価の特定：OH価(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OH価を有するヒマシ油を用いた。「 $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$ 」の単位での報告は、 $\text{mg}[\text{KOH}]/\text{g}[\text{生成物}]$ と関連する。OH価は、以下の式に従って当量モル質量(equivalent molar mass)と関連する。

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

【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、純粋形態で行った。シグナル強度： νs = 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)、 νw = 非常に弱い(0~10%吸光度)； b = ブロードな吸収帯。

【0069】

^1H 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校正した($\text{DMSO}-d_6$ 、 $\delta = 2.50\text{ ppm}$ または CDCl_3 、 $\delta = 7.14\text{ ppm}$)； 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 ^1H 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】

^{13}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校正した($\text{DMSO}-d_6$ 、 $\delta = 39.52\text{ ppm}$ または CDCl_3 、 $\delta = 77.16\text{ ppm}$)。APT(結合プロトン試験)： CH_2 、 C_{quart} ：正シグナル(+) CH 、 CH_3 ：負シグナル(-)。HMB C：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(CEMマイクロウェレンテクニク(CME Mikrowellentechnik)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_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、15.14 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(アルドリッチ)、1.66 g (5.09 mmol)の塩基1(Cs_2CO_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 °Cまで加熱した。温度が120 °C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(sparging stirrer)により500 rpm、120 °Cで16時間攪拌した。25 °C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 2×10^{-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】

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 $M_n = 407 \text{ g/mol}$ および多分散指数 $PDI = 1.27$ を特定した。

【0076】

IR: ν_{max} = 3321 (b, w, [OH]), 2888 (w, [CH₂]), 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^{-1}

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 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 (s, 0.03 H), 3.56 (m, 1.00 H), 3.75 (s, 0.025 H), 4.03 (s, 0.03 H), 4.22 (m, 0.033 H), 4.32 (m, 0.007 H), 4.52 (m, 0.399 H), 4.78 (m, 0.399 H), 8.44 (bs, 0.024 H) ppm

^{13}C APT NMR (125 MHz, DMSO- d_6): δ = 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】

HMBC NMR分光法により、175.3の ^{13}C シグナルに対して、3.75 ppmの ^1H 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 ^1H シグナルは、62.1 ppmの正の ^{13}C シグナルに割り当てることができる。加えて、HMBC NMR分光法によると、3.75 ppmの ^1H シグナルは、66.3および69.0 ppm (CH₂基)の正の ^{13}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 ^1H シグナルに割り当てられる。従って、175.3 ppmの ^{13}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有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/CO₂コポリマーが存在している。

【0078】

ESI MS (FTMS + pESI):

10

20

30

40

50

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 ($m = 30.01072 \text{ amu}$ 、計算値: $m(\text{CH}_2\text{O}) = 30.01056 \text{ amu}$) となり、M 1 が 1 つの CO_2 単位によって伸長されると、M 3 ($m = 43.99013 \text{ amu}$ 、計算値: $m(\text{CO}_2) = 43.98983 \text{ amu}$) となる。M 1 が 1 つの 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 ($m = 74.00026 \text{ amu}$ 、計算値: $m(\text{CH}_2\text{O} + \text{CO}_2) = 74.00039 \text{ amu}$) 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 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 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 [$(\text{CH}_2\text{O})_{18}(\text{CO}_2)_4\text{CHO}^+$ 、計算値: 745.1522]、

715.1431 [$(\text{CH}_2\text{O})_{17}(\text{CO}_2)_4\text{CHO}^+$ 、計算値: 715.1417]、

685.1324 [$(\text{CH}_2\text{O})_{16}(\text{CO}_2)_4\text{CHO}^+$ 、計算値: 685.1311]、

655.1216 [$(\text{CH}_2\text{O})_{15}(\text{CO}_2)_4\text{CHO}^+$ 、計算値: 655.1205]、

625.1110 [$(\text{CH}_2\text{O})_{14}(\text{CO}_2)_4\text{CHO}^+$ 、計算値: 625.1110]、

595.1002 [$(\text{CH}_2\text{O})_{13}(\text{CO}_2)_4\text{CHO}^+$ 、計算値: 595.0994]、

565.0896 [$(\text{CH}_2\text{O})_{12}(\text{CO}_2)_4\text{CHO}^+$ 、計算値: 565.0888]、

535.0788 [$(\text{CH}_2\text{O})_{11}(\text{CO}_2)_4\text{CHO}^+$ 、計算値: 535.0783]

20

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: CO_2 比が $> 1:1$ である非交互ホルムアルデヒド/ 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、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_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、15.12 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 (アルドリッチ)、1.63 g (4.99 mmol) の塩基 1 (Cs_2CO_3)、および 30.0 mg (0.047 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 2×10^{-3} バールで 3 時間乾燥した。6.85

40

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、DMF および DMSO に溶解する。

【0084】

OH 価：157.9 mg KOH / g。これは、355.4 g / mol OH の当量に相当する。

【0085】

IR: = 3320 (b, w, [OH]), 2894 (w, [CH₂]), 1766 (vw, [C=O]), 1716 (w), 1590 (w), 1408 (vw), 1351 (vw), 1292 (vw), 1255 (vw), 1116 (w), 1033 (m), 869 (w), 613 (w) cm⁻¹

10

¹H NMR (400 MHz, DMSO d⁶): = 1.82 (s, 0.008 H), 1.98 (m, 0.009 H), 2.10 2.15 (m, 0.011 H), 3.16 (s, 0.034 H), 3.31 (s, 0.092 H), 3.40 3.54 (m, 1.00 H), 4.04 (s, 0.012 H), 4.06 (s, 0.018 H), 4.16 (s, 0.014 H), 4.18 (s, 0.013 H), 4.35 (s, 0.030 H), 4.59 (bs, 0.637 H), 8.17 (s, 0.001 H), 8.44 (bs, 0.014 H) ppm

¹³C APT NMR (125 MHz, DMSO d⁶): = 48.9 (+), 49.8 (+), 60.0 (+), 60.4 (+), 61.6 (+), 62.1 (+), 63.08 (+), 64.2 (+), 64.6 (+), 66.6 (+), 68.4 (-), 68.6 70.3 (-), 70.5 (-), 72.5 (-), 74.7 (+), 76.7 (-), 167.1 (-), 176.3 (+), 177.5 (+) ppm

20

【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 IR スペクトルでは、パラホルムアルデヒドに典型的である 1236、1089、904、629、および 453 cm⁻¹ のシグナルも、セシウムカーボネートに典型的である 1716、1328、876、および 673 cm⁻¹ のシグナルも観察されなかった。

30

【0087】

ポリマー中への CO₂ の組み込みは、IR スペクトルにおける 1772 cm⁻¹ (実施例 1) または 1766 cm⁻¹ (実施例 2) の特徴的なシグナル、ならびに ¹³C APT NMR スペクトルにおける = 175.3、175.5 (+、C_{quart}、実施例 1) および 176.3、177.5 (+、C_{quart}、実施例 2) の特徴的なシグナルによって実証された。¹³C NMR 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 CO₂ 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。HMBC NMR 分光法および HSQC NMR 分光法により、実施例 1 の場合、¹³C NMR スペクトルにおける = 175.3 ppm 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。

40

【0088】

加えて、実施例 1 の ESI MS スペクトルは、異なる含有量の CO₂ 単位 (m = 43.98983 amu) および CH₂O 単位 (m = 30.01056 amu) 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 / CO₂ 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 OH 価、および IR スペクトルにおける 3321 cm⁻¹ (実施例 1) または 3320 cm⁻¹ (実施例 2) のブロードな OH 吸収帯から、末端 OH 基の存在が示

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／CO₂コポリマーの作製

200 mLのステンレススチール反応器に、15.15 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（アルドリッチ）、1.74 g（5.34 mmol）の塩基1（Cs₂CO₃）、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 10
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時間撹拌した。25 に冷却した後、30 mLの無水酢酸を、HPLCポンプを用い、撹拌しながら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で撹拌しながら60 に加熱し、60 で3時間撹拌した。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、4×50 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、9.95 gの淡黄色オイルを残渣として得た。 20

【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ー（GPC）により、平均分子量M_n＝644 g/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, [CH₂]）, 2904（w, [CH₂]）, 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⁻¹

¹H NMR（400 MHz, CDCl₃）：＝1.80（bs, 1.00 H, CH₃）, 1.81（bs, 0.81 H, CH₃）, 3.08（s, 0.091 H）, 3.09（s, 0.065 H）, 3.16 4.23（m, 1.26 H）, 4.31 4.69（m, 0.47 H, O-CH₂-O）, 4.84 5.20（m, 0.63 H, O-CH₂-O）, 5.42（s, 0.12 H, O-CH₂-O）ppm

¹³C APT NMR（400 MHz, CDCl₃）：＝19.9（-, CH₃）, 20.0（-, CH₃）, 20.2（-, CH₃）, 55.1（-）, 64.2（+）, 70.1（+）, 70.4（+）, 71.5（+）, 72.0（+）, 75.1（+）, 77.1（+）, 78.6（+, O-CH₂-O）, 84.6（+, O-CH₂-O）, 84.9（+, O-CH₂-O）, 86.3（+, O-CH₂-O）, 88.1（+, O-CH₂-O）, 88.5（+, O-CH₂-O）, 89.6（+, O-CH₂-O）, 90.1（+, O-CH₂-O）, 92.9（+, O-CH₂-O）, 94.5（+, O-CH₂-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 (%) [xCH₂O] = 431 . 15155 (1 . 05) [8CH₂O] , 461 . 16241 (1 . 16) [9CH₂O] , 491 . 17294 (1 . 46) [10CH₂O] , 521 . 18341 (1 . 61) [11CH₂O] , 551 . 19348 (1 . 13) [12CH₂O] , 581 . 20441 (1 . 21) [13CH₂O]

10

系列2 (y = 3) : m/z (%) [xCH₂O] = 415 . 12067 (12 . 38) [6CH₂O] , 445 . 13120 (39 . 65) [7CH₂O] , 475 . 14169 (79 . 80) [8CH₂O] , 505 . 15222 (100) [9CH₂O] , 535 . 16284 (8318) [10CH₂O] , 565 . 17352 (45 . 87) [11CH₂O] , 595 . 18427 (20 . 73) [12CH₂O] , 625 . 19482 (7 . 72) [13CH₂O]

系列3 (y = 4) : m/z (%) [xCH₂O] = 489 . 12057 (0 . 64) [7CH₂O] , 519 . 13129 (0 . 92) [8CH₂O] , 549 . 14221 (0 . 85) [9CH₂O]

20

【0096】

系列1の鎖が1つのCO₂単位によって伸長されると、系列2 (m = 43 . 98981 amu、計算値 : m(CO₂) = 43 . 98983 amu) となる。系列2の鎖が1つのCO₂単位によって伸長されると、系列3 (m = 43 . 98999 amu、計算値 : m(CO₂) = 43 . 98983 amu) となる。

【0097】

従って、系列1は、2個のCO₂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/CO₂コポリマーに、系列2は、3個のCO₂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/CO₂コポリマーに、ならびに系列3は、4個のCO₂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/CO₂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CO₂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/CO₂コポリマーに帰属された。

30

【0098】

ホルムアルデヒド単位のCO₂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/CO₂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。

【0099】

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/CO₂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 . 09 g (0 . 502 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)、0 . 82 g (2 . 52 mmol) の塩基1 (Cs₂CO₃)、および10 . 2 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 °C まで加熱した。温度が120 °C 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ラーにより423 rpm、120 °C で16時間攪拌した。25 °C 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 °C に加熱し、60 °C 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、4×50mL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、無色固体粒子を有する14.82g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ー(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, [CH₂]), 2913 (w, [CH₂]), 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⁻¹

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): = 1.99 2.03 (m, 1.00 H, CH₃), 3.29 (s, 0.17 H), 3.51 3.87 (m, 0.22 H), 4.63 (s, 0.11 H, O-CH₂-O), 4.66 (s, 0.02 H, O-CH₂-O), 4.70 4.85 (m, 0.74 H, O-CH₂-O), 5.12 5.29 (m, 0.45 H, O-CH₂-O), 5.62 (s, 0.08 H, O-CH₂-O) ppm

20

¹³C APT NMR (400 MHz, CDCl₃): = 20.6 (-, CH₃), 20.8 (-, CH₃), 55.7 (-), 55.8 (-), 79.1 (+, O-CH₂-O), 85.0 (+, O-CH₂-O), 85.4 (+, O-CH₂-O), 86.8 (+, O-CH₂-O), 88.7 (+, O-CH₂-O), 89.1 (+, O-CH₂-O), 90.1 (+, O-CH₂-O), 90.6 (+, O-CH₂-O), 92.3 (+, O-CH₂-O), 93.5 (+, O-CH₂-O), 95.0 (+, O-CH₂-O), 169.6 (+, C=O), 170.1 (+, C=O) ppm

30

【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:



系列1 (y = 1): m/z (%) [xCH₂O] = 387.12 (2.90) [8CH₂O], 417.13 (5.32) [9CH₂O], 447.14 (6.76) [10CH₂O], 477.15 (10.40) [11CH₂O], 507.16 (9.07) [12CH₂O], 537.17 (10.62) [13CH₂O], 567.18 (11.18) [14CH₂O], 597.19 (11.38) [15CH₂O], 627.21 (11.00) [16CH₂O], 657.22 (9.39) [17CH₂O], 687.23 (7.88) [18CH₂O], 717.24 (5.34) [19CH₂O], 747.25 (4.26) [20CH₂O], 777.26 (3.18) [21CH₂O]

40

系列2 (y = 2): m/z (%) [xCH₂O] = 341.08 (1.33) [5CH₂O], 371.09 (4.89) [6CH₂O], 401.10 (12.07) [7CH₂O], 431.11 (18.45) [8CH₂O], 461.12 (24.03) [9CH₂O], 491.13 (26.81) [10CH₂O], 521.14 (27.46) [11CH₂O], 551.15 (24.41) [12CH₂O], 581.16 (21.62) [13CH₂O], 611.17 (18.81) [14CH₂O], 641.19 (16.80) [15CH₂O], 671.20 (14.39) [16CH₂O], 701.21 (12.01) [17CH₂O], 731.22 (9.45) [18CH

50

$_2\text{O}]$, 761.23 (7.17) [19CH₂O], 791.24 (5.29) [20CH₂O], 821.25 (3.67) [21CH₂O]

系列3 ($y = 3$): m/z (%) [xCH₂O] = 385.11 (5.93) [5CH₂O], 415.12 (15.92) [6CH₂O], 445.13 (30.97) [7CH₂O], 475.13 (30.97) [8CH₂O], 505.15 (57.53) [9CH₂O], 535.16 (72.55) [10CH₂O], 565.17 (88.46) [11CH₂O], 595.18 (99.41) [12CH₂O], 625.19 (99.78) [13CH₂O], 655.20 (100.0) [14CH₂O], 685.21 (96.90) [15CH₂O], 715.22 (80.16) [16CH₂O], 745.23 (71.63) [17CH₂O], 775.24 (55.02) [18CH₂O], 805.25 (43.09) [19CH₂O], 835.26 (32.39) [20CH₂O], 865.27 (23.48) [21CH₂O], 895.29 (17.22) [22CH₂O], 925.30 (10.99) [23CH₂O], 955.31 (6.73) [24CH₂O], 985.32 (4.91) [25CH₂O], 1015.33 (2.82) [26CH₂O]

10

系列4 ($y = 4$): m/z (%) [xCH₂O] = 459.14 (5.00) [6CH₂O], 489.15 (8.67) [7CH₂O], 519.16 (10.59) [8CH₂O], 549.17 (11.61) [9CH₂O], 579.19 (13.85) [10CH₂O], 609.20 (16.50) [11CH₂O], 639.21 (17.48) [12CH₂O], 669.22 (19.06) [13CH₂O], 699.23 (19.24) [14CH₂O], 729.24 (17.46) [15CH₂O], 759.25 (15.88) [16CH₂O], 789.26 (14.16) [17CH₂O], 819.27 (11.49) [18CH₂O], 849.28 (8.21) [19CH₂O], 879.29 (7.79) [20CH₂O], 909.31 (5.16) [21CH₂O], 939.31 (3.12) [22CH₂O], 969.32 (2.42) [23CH₂O]

20

【0104】

従って、系列1は、1個のCO₂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/CO₂コポリマーに、系列2は、2個のCO₂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/CO₂コポリマーに、系列3は、3個のCO₂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/CO₂コポリマーに、ならびに系列4は、4個のCO₂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/CO₂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CO₂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/CO₂コポリマーに帰属された。

30

【0105】

ホルムアルデヒド単位のCO₂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/CO₂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。

40

【0106】

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 = 1:49) によるアシル化ホルムアルデヒド/CO₂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 (10.2 mmol)の塩基1 (Cs₂CO₃)、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

50

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425rpm、120で16時間撹拌した。25に冷却した後、30mLの無水酢酸を、HPLCポンプを用い、撹拌しながら5mL/分の流速で計量添加した。添加の完了後、反応混合物を、425rpmで撹拌しながら60に加熱し、60で3時間撹拌した。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。

10

【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: $= 3498 (\text{b}, \text{vw}, [\text{OH}]), 2959 (\text{w}, [\text{CH}_2]), 2906 (\text{w}, [\text{CH}_2]), 1742 (\text{m}, [\text{C}=\text{O}]), 1467 (\text{w}), 1418 (\text{w}), 1369 (\text{w}), 1225 (\text{m}), 1197 (\text{m}), 1108 (\text{m}), 1045 (\text{w}), 1007 (\text{m}), 916 (\text{s}), 833 (\text{w}), 606 (\text{w}), 537 (\text{vw}), 444 (\text{vw}) \text{ cm}^{-1}$

20

^1H NMR (400MHz, CDCl_3): $= 1.99 - 2.02 (\text{m}, 1.00 \text{ H}, \text{CH}_3), 3.28 - 3.30 (\text{m}, 0.27 \text{ H}), 4.61 - 4.64 (\text{m}, 0.16 \text{ H}, \text{O}-\text{CH}_2-\text{O}), 4.66 (\text{s}, 0.03 \text{ H}, \text{O}-\text{CH}_2-\text{O}), 4.76 - 4.85 (\text{m}, 0.48 \text{ H}, \text{O}-\text{CH}_2-\text{O}), 5.17 - 5.27 (\text{m}, 0.32 \text{ H}, \text{O}-\text{CH}_2-\text{O}), 5.63 (\text{s}, 0.09 \text{ H}, \text{O}-\text{CH}_2-\text{O}) \text{ ppm}$

^{13}C APT NMR (400MHz, CDCl_3): $= 20.6 (-, \text{CCH}_3), 20.8 (-, \text{CH}_3), 55.7 (-), 55.9 (-), 79.1 (+, \text{O}-\text{CH}_2-\text{O}), 85.4 (+, \text{O}-\text{CH}_2-\text{O}), 86.8 (+, \text{O}-\text{CH}_2-\text{O}), 88.6 (+, \text{O}-\text{CH}_2-\text{O}), 88.7 (+, \text{O}-\text{CH}_2-\text{O}), 88.7 (+, \text{O}-\text{CH}_2-\text{O}), 89.0 (+, \text{O}-\text{CH}_2-\text{O}), 89.1 (+, \text{O}-\text{CH}_2-\text{O}), 90.1 (+, \text{O}-\text{CH}_2-\text{O}), 90.5 (+, \text{O}-\text{CH}_2-\text{O}), 92.3 (+, \text{O}-\text{CH}_2-\text{O}), 93.5 (+, \text{O}-\text{CH}_2-\text{O}), 95.0 (+, \text{O}-\text{CH}_2-\text{O}), 169.5 (+, \text{C}=\text{O}), 170.0 (+, \text{C}=\text{O}) \text{ ppm}$

30

【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 ($y = 1$): $m/z (\%)$ $[x\text{CH}_2\text{O}] = 357.11 (4.22) [7\text{CH}_2\text{O}], 387.12 (6.77) [8\text{CH}_2\text{O}], 417.13 (10.16) [9\text{CH}_2\text{O}], 447.14 (15.49) [10\text{CH}_2\text{O}], 477.15 (25.68) [11\text{CH}_2\text{O}], 507.16 (14.65) [12\text{CH}_2\text{O}], 537.18 (14.47) [13\text{CH}_2\text{O}], 567.19 (13.08) [14\text{CH}_2\text{O}], 597.20 (11.38) [15\text{CH}_2\text{O}], 627.21 (9.28) [16\text{CH}_2\text{O}], 657.22 (7.55) [17\text{CH}_2\text{O}], 687.23 (5.41) [18\text{CH}_2\text{O}], 717.24 (3.60) [19\text{CH}_2\text{O}]$

40

系列2 ($y = 2$): $m/z (\%)$ $[x\text{CH}_2\text{O}] = 341.08 (1.74) [5\text{CH}_2\text{O}], 371.09 (5.29) [6\text{CH}_2\text{O}], 401.10 (8.97) [7\text{CH}_2\text{O}], 431.11 (16.75) [8\text{CH}_2\text{O}], 461.12 (17.92) [9\text{CH}_2\text{O}], 491.13 (19.85) [10\text{CH}_2\text{O}], 521.14 (18.0$

50

0) [11CH₂O], 551.15 (15.04) [12CH₂O], 581.17 (11.60) [13CH₂O], 611.18 (8.82) [14CH₂O], 641.19 (6.46) [15CH₂O], 671.20 (5.02) [16CH₂O], 701.21 (3.55) [17CH₂O]

系列3 (y = 3) : m/z (%) [xCH₂O] = 385.11 (11.17) [5CH₂O], 415.12 (30.37) [6CH₂O], 445.1 (65.45) [7CH₂O], 475.14 (78.67) [8CH₂O], 505.15 (100) [9CH₂O], 535.16 (95.78) [10CH₂O], 565.17 (84.58) [11CH₂O], 595.18 (66.99) [12CH₂O], 625.19 (52.93) [13CH₂O], 655.20 (41.00) [14CH₂O], 685.21 (31.33) [15CH₂O], 715.22 (22.64) [16CH₂O], 745.23 (15.35) [17CH₂O], 775.24 (9.87) [18CH₂O], 805.26 (5.99) [19CH₂O]

10

系列4 (y = 4) : m/z (%) [xCH₂O] = 459.14 (13.39) [6CH₂O], 489.15 (18.32) [7CH₂O], 519.17 (20.79) [8CH₂O], 549.18 (22.84) [9CH₂O], 579.19 (24.54) [10CH₂O], 609.20 (24.31) [11CH₂O], 639.21 (23.66) [12CH₂O], 669.22 (21.77) [13CH₂O], 699.23 (18.57) [14CH₂O], 729.24 (14.84) [15CH₂O], 759.25 (11.47) [16CH₂O], 789.26 (8.04) [17CH₂O], 819.27 (5.35) [18CH₂O]

20

【0111】

従って、系列1は、1個のCO₂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/CO₂コポリマーに、系列2は、2個のCO₂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/CO₂コポリマーに、系列3は、3個のCO₂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/CO₂コポリマーに、ならびに系列4は、4個のCO₂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/CO₂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CO₂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/CO₂コポリマーに帰属された。

30

【0112】

ホルムアルデヒド単位のCO₂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/CO₂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。

【0113】

実施例6：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 = 1:20) によるアシル化ホルムアルデヒド/CO₂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)、8.20 g (25.2 mmol)の塩基1 (Cs₂CO₃)、および10.2 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 °Cまで加熱した。温度が120 °C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ラーにより431 rpm、120 °Cで16時間撹拌した。25 °Cに冷却した後、30 mLの無水酢酸を、HPLCポンプを用い、撹拌しながら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、431 rpmで撹拌しながら60 °Cに加熱し、60 °Cで3時間撹拌した。その後、反応器を25 °C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

50

が得られた。得られた生成物混合物をピーカーに移し、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ー(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: $= 3480 \text{ (b, vw, [OH])}, 2970 \text{ (w, [CH}_2\text{])}, 2913 \text{ (w, [CH}_2\text{])}, 1744 \text{ (m, [C=O])}, 1575 \text{ (vw)}, 1467 \text{ (w)}, 1425 \text{ (w)}, 1369 \text{ (w)}, 1225 \text{ (m)}, 1197 \text{ (m)}, 1108 \text{ (m)}, 1044 \text{ (w)}, 1007 \text{ (m)}, 913 \text{ (s)}, 833 \text{ (w)}, 606 \text{ (w)}, 533 \text{ (vw)}, 457 \text{ (vw)} \text{ cm}^{-1}$

$^1\text{H NMR (400 MHz, CDCl}_3\text{)} = 2.00 \text{ } 2.03 \text{ (m, 1.00 H, CH}_3\text{)}, 3.29 \text{ } 3.32 \text{ (m, 0.40 H)}, 4.62 \text{ } 4.65 \text{ (m, 0.23 H, O-CH}_2\text{-O)}, 4.67 \text{ (s, 0.05 H, O-CH}_2\text{-O)}, 4.77 \text{ } 4.86 \text{ (m, 0.57 H, O-CH}_2\text{-O)}, 5.18 \text{ } 5.29 \text{ (m, 0.35 H, O-CH}_2\text{-O)}, 5.64 \text{ (s, 0.09 H, O-CH}_2\text{-O)} \text{ ppm}$

20

$^{13}\text{C APT NMR (400 MHz, CDCl}_3\text{)}: = 20.6 \text{ (-, CCH}_3\text{)}, 20.9 \text{ (-, CH}_3\text{)}, 55.7 \text{ (-)}, 55.8 \text{ (-)}, 79.1 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}, 85.1 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}, 85.5 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}, 86.8 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}, 88.7 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}, 89.1 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}, 90.1 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}, 90.6 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}, 93.5 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}, 95.00 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}, 169.6 \text{ (+, C=O)}, 170.3 \text{ (+, C=O)}, 170.3 \text{ (+, C=O)} \text{ ppm}$

30

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

40

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

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

50

2) [11CH₂O], 595.18(38.20) [12CH₂O], 625.19(23.80) [13CH₂O], 655.20(14.37) [14CH₂O], 685.21(7.29) [15CH₂O], 715.22(4.04) [16CH₂O], 745.23(1.79) [17CH₂O], 775.24(0.87) [18CH₂O]
 系列4 (y = 4) : m/z (%) [xCH₂O] = 459.14(6.29) [6CH₂O], 489.15(9.74) [7CH₂O], 519.16(11.20) [8CH₂O], 549.17(15.39) [9CH₂O], 579.19(15.48) [10CH₂O], 609.20(14.23) [11CH₂O], 639.21(11.36) [12CH₂O], 669.22(8.56) [13CH₂O], 699.23(6.03) [14CH₂O], 729.24(3.76) [15CH₂O], 759.25(1.98) [16CH₂O], 789.26(1.41) [17CH₂O]

10

【0118】

従って、系列1は、1個のCO₂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/CO₂コポリマーに、系列2は、2個のCO₂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/CO₂コポリマーに、系列3は、3個のCO₂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/CO₂コポリマーに、ならびに系列4は、4個のCO₂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/CO₂コポリマーに帰属することができる。

20

【0119】

ホルムアルデヒド単位のCO₂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/CO₂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。

【0120】

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1:199から実施例6の1:20まで)、本発明のホルムアルデヒド/CO₂コポリマーが得られることを示している。

【0121】

実施例7:パラホルムアルデヒド、Sn触媒2(スズ(II)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/CO₂コポリマーの作製

30

200mLのステンレススチール反応器に、15.14g(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(アクロスオーガニクス)、1.65g(5.06mmol)の塩基1(Cs₂CO₃)、および4.1mg(0.017mmol)のSn触媒2(スズ(II)アセテート)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20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32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時間撹拌した。25℃に冷却した後、30mLの無水酢酸を、HPLCポンプを用い、撹拌しながら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で撹拌しながら60℃に加熱し、60℃で3時間撹拌した。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。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4×50mL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、3.07gの無色オイルを得た。

40

【0122】

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。

【0123】

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: $= 2975 \text{ (w, [CH}_2\text{])}$, $2918 \text{ (vw, [CH}_2\text{])}$, 1747 (m, [C=O]) , 1573 (vw) , 1426 (w) , 1369 (w) , 1224 (m) , 1195 (m) , 1145 (w) , 1111 (w) , 1046 (w) , 1006 (m) , 980 (m) , 918 (s) , 831 (w) , 605 (w) , 520 (vw) , 456 (w) cm^{-1}

$^1\text{H NMR (400 MHz, CDCl}_3\text{)}$: $= 2.01$ $2.06 \text{ (m, 1.00 H, CH}_3\text{)}$, 3.31 3.35 (m, 0.11 H) , 4.64 $4.69 \text{ (m, 0.08 H, O-CH}_2\text{-O)}$, 4.79 $4.89 \text{ (m, 0.36 H, O-CH}_2\text{-O)}$, 5.25 $5.33 \text{ (m, 0.40 H, O-CH}_2\text{-O)}$, $5.70 \text{ (s, 0.12 H, O-CH}_2\text{-O) ppm}$

10

$^{13}\text{C APT NMR (400 MHz, CDCl}_3\text{)}$: $= 20.7 \text{ (-, CH}_3\text{)}$, $20.9 \text{ (-, CH}_3\text{)}$, 55.8 (-) , 55.9 (-) , $79.2 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}$, $85.5 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}$, $86.9 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}$, $88.7 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}$, $88.8 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}$, $89.2 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}$, $90.2 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}$, $90.7 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}$, $90.7 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}$, $92.4 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}$, $93.6 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}$, 169.7 (+, C=O) , $170.2 \text{ (+, C=O) ppm}$

20

【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 ($y = 1$): $m/z \text{ (%)}$ $[x\text{CH}_2\text{O}] = 387.12 \text{ (0.85)}$ $[8\text{CH}_2\text{O}]$, 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 ($y = 2$): $m/z \text{ (%)}$ $[x\text{CH}_2\text{O}] = 341.08 \text{ (1.80)}$ $[5\text{CH}_2\text{O}]$, 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) $[12\text{CH}_2\text{O}]$

30

系列 3 ($y = 3$): $m/z \text{ (%)}$ $[x\text{CH}_2\text{O}] = 385.11 \text{ (4.56)}$ $[5\text{CH}_2\text{O}]$, 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 ($y = 4$): $m/z \text{ (%)}$ $[x\text{CH}_2\text{O}] = 459.14 \text{ (1.37)}$ $[6\text{CH}_2\text{O}]$, 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) $[12\text{CH}_2\text{O}]$

40

【0126】

従って、系列 1 は、1 個の CO_2 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_2 コポリマーに、系列 2 は、2 個の CO_2 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_2 コポリマーに、系列 3 は、3 個の CO_2 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_2 コポリマーに、ならびに系列 4 は、4 個の CO_2 単位お

50

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_2 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_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 / 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。

【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_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、15.34 g (0.511 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)、1.64 g (5.03 mmol) の塩基 1 (Cs_2CO_3)、および 9.8 mg 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、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 409 rpm、120 で 16 時間撹拌した。25

に冷却した後、30 mL の無水酢酸を、HPLC ポンプを用い、撹拌しながら 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、409 rpm で撹拌しながら 60 に加熱し、60 で 3 時間撹拌した。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ピーカーに移し、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。140 mL 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 5.48 g 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 $M_n = 799 \text{ g/mol}$ および多分散指数 $PDI = 1.19$ を特定した。

【0131】

IR : $\nu = 2981 \text{ (w, [CH}_2\text{])}$, $2918 \text{ (w, [CH}_2\text{])}$, 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^{-1}

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) : $\delta = 0.80$ 0.94 (m, 0.13 H) , 1.20 1.28 (m, 0.13 H) , 2.03 $2.07 \text{ (m, 1.00 H, CH}_3\text{)}$, 3.35 (s, 0.10 H) , 4.67 $4.69 \text{ (m, 0.10 H, O-CH}_2\text{-O)}$, $4.71 \text{ (s, 0.03 H, O-CH}_2\text{-O)}$, 4.82 $4.90 \text{ (m, 0.52 H, O-CH}_2\text{-O)}$, 5.26 $5.32 \text{ (m, 0.34 H, O-CH}_2\text{-O)}$, $5.68 \text{ (s, 0.16 H, O-CH}_2\text{-O) ppm}$

^{13}C APT NMR (400 MHz, CDCl_3) : $\delta = 11.7 \text{ (-)}$, 13.9 (-) , $20.7 \text{ (-, CH}_3\text{)}$, $21.0 \text{ (-, CH}_3\text{)}$, 22.6 (+) , 24.9 (+) , 29.4 (+) , 31.1 (+) , 48.2 (-) , 55.9 (-) , 56.0 (-) , $79.2 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}$, $85.6 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}$, $86.9 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}$, $89.2 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}$, $90.2 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}$

$_2 - O)$, $90.7 (+, O - CH_2 - O)$, $92.4 (+, O - CH_2 - O)$, $93.6 (+, O - CH_2 - O)$, $95.1 (+, O - CH_2 - O)$, $169.7 (+, C = O)$, $170.2 (+, C = O)$, $170.4 (+, C = O)$ 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 (%) [xCH_2O] = $357.11 (0.87)$ [$7CH_2O$], $387.12 (1.61)$ [$8CH_2O$], $417.13 (2.88)$ [$9CH_2O$], $447.14 (4.68)$ [$10CH_2O$], $477.15 (6.33)$ [$11CH_2O$], $507.17 (5.42)$ [$12CH_2O$], $537.18 (4.78)$ [$13CH_2O$], $567.19 (3.04)$ [$14CH_2O$]

系列 2 ($y = 2$) : m/z (%) [xCH_2O] = $371.09 (1.72)$ [$6CH_2O$], $401.10 (6.30)$ [$7CH_2O$], $431.11 (11.25)$ [$8CH_2O$], $461.12 (14.26)$ [$9CH_2O$], $491.13 (17.50)$ [$10CH_2O$], $521.15 (17.61)$ [$11CH_2O$], $551.16 (14.90)$ [$12CH_2O$], $581.17 (11.24)$ [$13CH_2O$], $611.18 (7.97)$ [$14CH_2O$], $641.19 (5.22)$ [$15CH_2O$], $671.20 (3.23)$ [$16CH_2O$], $701.21 (1.97)$ [$17CH_2O$]

系列 3 ($y = 3$) : m/z (%) [xCH_2O] = $385.11 (3.74)$ [$5CH_2O$], $415.12 (11.78)$ [$6CH_2O$], $445.13 (26.95)$ [$7CH_2O$], $475.14 (48.97)$ [$8CH_2O$], $505.15 (83.20)$ [$9CH_2O$], $535.16 (100.0)$ [$10CH_2O$], $565.17 (94.00)$ [$11CH_2O$], $595.18 (74.10)$ [$12CH_2O$], $625.19 (53.15)$ [$13CH_2O$], $655.20 (36.44)$ [$14CH_2O$], $685.21 (23.88)$ [$15CH_2O$], $715.22 (14.54)$ [$16CH_2O$], $745.23 (8.74)$ [$17CH_2O$], $775.25 (4.85)$ [$18CH_2O$], $805.26 (2.70)$ [$19CH_2O$], $835.27 (1.47)$ [$20CH_2O$]

系列 4 ($y = 4$) : m/z (%) [xCH_2O] = $489.12 (0.52)$ [$7CH_2O$], $519.13 (0.81)$ [$8CH_2O$], $549.14 (1.07)$ [$9CH_2O$], $579.15 (1.04)$ [$10CH_2O$], $609.16 (0.83)$ [$11CH_2O$], $639.17 (0.61)$ [$12CH_2O$]

【0133】

従って、系列 1 は、1 個の 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/ CO_2 コポリマーに、系列 2 は、2 個の 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/ CO_2 コポリマーに、系列 3 は、3 個の 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/ CO_2 コポリマーに、ならびに系列 4 は、4 個の 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/ 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 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/ 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 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/ 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 (ピスマストリス (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_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、15.00 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_2CO_3)、および 10.1 mg の Bi 触媒 1 (Borch (登録商標) Kat 24、ビスマストリス (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ラーにより 415 rpm、120 で 16 時間撹拌した。25 に冷却した後、30 mL の無水酢酸を、HPLC ポンプを用い、撹拌しながら 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 で撹拌しながら 60 に加熱し、60 で 3 時間撹拌した。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。

10

【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。

20

【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 $M_n = 648 \text{ g/mol}$ および多分散指数 $PDI = 1.19$ を特定した。

【0138】

IR: $\nu = 3490$ (b, vw, [OH]), 2975 (w, [CH₂]), 2904 (w, [CH₂]), 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^{-1}

30

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.01$ – 2.03 (m, 1.00 H, CH₃), 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-CH₂-O), 4.67 (s, 0.03 H, O-CH₂-O), 4.78 – 4.86 (m, 0.37 H, O-CH₂-O), 5.14 – 5.31 (m, 0.37 H, O-CH₂-O), 5.64 (s, 0.09 H, O-CH₂-O) ppm

^{13}C APT NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.6$ (−, CH₃), 20.9 (−, CH₃), 55.7 (−), 55.8 (−), 64.7 (+), 67.0 (+), 70.5 (+), 75.6 (+), 79.1 (+, O-CH₂-O), 85.1 (+, O-CH₂-O), 85.4 (+, O-CH₂-O), 86.8 (+, O-CH₂-O), 88.6 (+, O-CH₂-O), 88.7 (+, O-CH₂-O), 89.0 (+, O-CH₂-O), 89.1 (+, O-CH₂-O), 90.1 (+, O-CH₂-O), 90.5 (+, O-CH₂-O), 93.5 (+, O-CH₂-O), 95.0 (+, O-CH₂-O), 169.6 (+, C=O), 170.1 (+, C=O) ppm

40

【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:



50

系列 1 ($y = 1$): m/z (%) [xCH_2O] = 357.12 (0.87) [7CH₂O], 387.13 (1.64) [8CH₂O], 417.14 (2.87) [9CH₂O], 447.15 (4.97) [10CH₂O], 477.16 (7.11) [11CH₂O], 507.17 (5.85) [12CH₂O], 537.18 (5.32) [13CH₂O], 567.19 (4.66) [14CH₂O]

系列 2 ($y = 2$): m/z (%) [xCH_2O] = 371.09 (1.60) [6CH₂O], 401.11 (6.45) [7CH₂O], 431.12 (11.39) [8CH₂O], 461.13 (14.06) [9CH₂O], 491.14 (17.11) [10CH₂O], 521.15 (16.83) [11CH₂O], 551.16 (14.36) [12CH₂O], 581.17 (10.67) [13CH₂O], 611.18 (7.68) [14CH₂O], 641.19 (4.93) [15CH₂O], 671.20 (3.10) [16CH₂O], 701.21 (1.92) [17CH₂O], 731.22 (0.99) [18CH₂O]

10

系列 3 ($y = 3$): m/z (%) [xCH_2O] = 385.11 (3.43) [5CH₂O], 415.12 (11.01) [6CH₂O], 445.13 (25.91) [7CH₂O], 475.14 (48.38) [8CH₂O], 505.15 (82.53) [9CH₂O], 535.16 (100.0) [10CH₂O], 565.17 (94.14) [11CH₂O], 595.18 (74.89) [12CH₂O], 625.20 (53.50) [13CH₂O], 655.21 (36.10) [14CH₂O], 685.22 (23.17) [15CH₂O], 715.23 (14.09) [16CH₂O], 745.24 (8.47) [17CH₂O], 775.25 (4.57) [18CH₂O], 805.26 (2.35) [19CH₂O], 835.27 (1.30) [20CH₂O]

20

系列 4 ($y = 4$): m/z (%) [xCH_2O] = 459.15 (3.66) [6CH₂O], 489.16 (5.87) [7CH₂O], 519.17 (7.94) [8CH₂O], 549.18 (10.31) [9CH₂O], 579.19 (12.90) [10CH₂O], 609.20 (14.32) [11CH₂O], 639.22 (11.27) [12CH₂O], 699.23 (8.91) [13CH₂O], 729.24 (6.18) [14CH₂O], 759.25 (4.16) [15CH₂O]

30

【0140】

従って、系列 1 は、1 個の CO₂ 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 / CO₂ コポリマーに、系列 2 は、2 個の CO₂ 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 / CO₂ コポリマーに、系列 3 は、3 個の CO₂ 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 / CO₂ コポリマーに、ならびに系列 4 は、4 個の CO₂ 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 / CO₂ 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 CO₂ 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 / CO₂ コポリマーに帰属された。

40

【0141】

ホルムアルデヒド単位の CO₂ 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 / CO₂ 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 / CO₂ 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 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)、1.63 g (5.00 mmol) の塩基 1 (Cs₂CO₃)、および 11.4 mg (1 mmol) の

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、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 °Cまで加熱した。温度が120 °C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452 rpm、120 °Cで16時間攪拌した。25 °C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 °Cに加熱し、60 °Cで3時間攪拌した。その後、反応器を25 °C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ピーカーに移し、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、プフナー漏斗で減圧ろ過した。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、5.14 gの無色オイルを得た。

【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ー(GPC)により、平均分子量 $M_n = 645 \text{ g/mol}$ および多分散指数 $PDI = 1.09$ を特定した。

【0145】

IR: $\nu = 2983 \text{ (w, [CH}_2\text{])}$, $2914 \text{ (w, [CH}_2\text{])}$, 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^{-1}

$^1\text{H NMR (400 MHz, CDCl}_3\text{)}$: $\delta = 1.97$, $2.00 \text{ (m, 1.00 H, CH}_3\text{)}$, 3.25 , 3.28 (m, 0.10 H) , 4.59 , $4.61 \text{ (m, 0.05 H, O-CH}_2\text{-O)}$, $4.63 \text{ (m, 0.01 H, O-CH}_2\text{-O)}$, 4.72 , $4.84 \text{ (m, 0.28 H, O-CH}_2\text{-O)}$, 5.19 , $5.26 \text{ (m, 0.25 H, O-CH}_2\text{-O)}$, $5.60 \text{ (s, 0.18 H, O-CH}_2\text{-O) ppm}$

$^{13}\text{C APT NMR (400 MHz, CDCl}_3\text{)}$: $\delta = 20.6 \text{ (-, CH}_3\text{)}$, $20.8 \text{ (-, CH}_3\text{)}$, 55.7 (-) , $79.1 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}$, $85.4 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}$, $86.7 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}$, $88.6 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}$, $88.6 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}$, $88.7 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}$, $89.0 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}$, $89.1 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}$, $90.0 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}$, $90.5 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}$, $90.5 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}$, $90.6 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}$, $92.3 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}$, $93.5 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}$, $94.9 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}$, $169.4 \text{ (+, C=O) ppm}$

【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:



系列1 ($y = 1$): $m/z \text{ (%)}$ $[\text{x CH}_2\text{O}] = 297.09 \text{ (1.84)}$ $[\text{5 CH}_2\text{O}]$, 327.10 (4.83) $[\text{6 CH}_2\text{O}]$, 357.11 (6.06) $[\text{7 CH}_2\text{O}]$, 387.12 (17.85) $[\text{8 CH}_2\text{O}]$, 417.13 (57.51) $[\text{9 CH}_2\text{O}]$, 447.15 (43.49) $[\text{10 CH}_2\text{O}]$, 477.16 (100.0) $[\text{11 CH}_2\text{O}]$, 507.17 (58.17) $[\text{12 CH}_2\text{O}]$, 537.18 (60.86) $[\text{13 CH}_2\text{O}]$, 567.19 (57.10) $[\text{14 CH}_2\text{O}]$, 597.1

20 (49.44) [15CH₂O], 627.21 (39.63) [16CH₂O], 657.22 (30.00) [17CH₂O], 687.23 (20.44) [18CH₂O], 717.24 (12.49) [19CH₂O], 747.25 (7.32) [20CH₂O], 777.26 (3.84) [21CH₂O]

系列2 (y = 2) : m/z (%) [xCH₂O] = 341.08 (1.03) [5CH₂O], 371.09 (3.60) [6CH₂O], 401.10 (7.60) [7CH₂O], 431.11 (10.46) [8CH₂O], 461.13 (11.44) [9CH₂O], 491.14 (11.04) [10CH₂O], 521.15 (9.70) [11CH₂O], 551.16 (7.79) [12CH₂O], 581.17 (6.43) [13CH₂O], 611.18 (5.02) [14CH₂O], 641.19 (3.75) [15CH₂O], 671.20 (2.86) [16CH₂O], 701.21 (1.86) [17CH₂O], 731.22 (1.29) [18CH₂O], 761.28 (0.77) [19CH₂O]

10

系列3 (y = 3) : m/z (%) [xCH₂O] = 385.11 (8.39) [5CH₂O], 415.12 (22.08) [6CH₂O], 445.13 (39.24) [7CH₂O], 475.14 (52.13) [8CH₂O], 505.15 (65.51) [9CH₂O], 535.16 (72.70) [10CH₂O], 565.17 (75.60) [11CH₂O], 595.18 (73.43) [12CH₂O], 625.19 (68.85) [13CH₂O], 655.20 (59.93) [14CH₂O], 685.22 (49.36) [15CH₂O], 715.23 (37.77) [16CH₂O], 745.24 (27.77) [17CH₂O], 775.25 (18.84) [18CH₂O], 805.26 (11.62) [19CH₂O], 835.27 (6.91) [20CH₂O], 865.28 (3.71) [21CH₂O], 895.29 (2.12) [22CH₂O], 925.30 (1.13) [23CH₂O]

20

系列4 (y = 4) : m/z (%) [xCH₂O] = 459.15 (9.00) [6CH₂O], 489.16 (23.99) [7CH₂O], 519.17 (43.00) [8CH₂O], 549.18 (33.15) [9CH₂O], 579.19 (37.73) [10CH₂O], 609.20 (34.37) [11CH₂O], 639.21 (31.23) [12CH₂O], 699.22 (27.06) [13CH₂O], 699.23 (21.12) [14CH₂O], 729.24 (15.86) [15CH₂O], 759.25 (10.99) [16CH₂O], 789.26 (7.15) [17CH₂O], 819.27 (4.67) [18CH₂O], 849.28 (2.86) [19CH₂O]

30

【0147】

従って、系列1は、1個のCO₂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/CO₂コポリマーに、系列2は、2個のCO₂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/CO₂コポリマーに、系列3は、3個のCO₂単位および5から23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/CO₂コポリマーに、ならびに系列4は、4個のCO₂単位および6から19個のホルムアルデヒド単位を有するホルムアルデヒド/CO₂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(m/z = 477.16)、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CO₂単位および11個のホルムアルデヒド単位を有するホルムアルデヒド/CO₂コポリマーに帰属された。

40

【0148】

ホルムアルデヒド単位のCO₂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/CO₂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。

【0149】

実施例11: 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

50

))、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_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、15.29 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_2CO_3)、および 1.78 g の Zn 触媒 1 (Borch (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ラーにより 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。

10

【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。

20

【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ー (GPC) により、平均分子量 $M_n = 877 \text{ g/mol}$ および多分散指数 $PDI = 1.76$ を特定した。

【0152】

IR: = 2965 (w, $[\text{CH}_2]$), 2938 (w, $[\text{CH}_2]$), 1749 (m, $[\text{C}=\text{O}]$), 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^{-1}

30

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): = 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_3), 3.31 3.33 (m, 0.11 H), 3.63 (s, 0.01 H), 4.64 4.67 (m, 0.07 H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$), 4.69 (s, 0.01 H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$), 4.80 4.87 (m, 0.37 H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$), 5.26 5.30 (m, 0.31 H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$), 5.66 (s, 0.17 H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$) ppm

^{13}C APT NMR (400 MHz, CDCl_3): = 11.8 (-), 13.9 (-), 20.6 (-, CH_3), 21.0 (-, CH_3), 22.6 (+), 25.3 (+), 29.6 (+), 31.5 (+), 47.1 (-), 55.8 (-), 67.0 (+), 79.1 (+, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$), 85.1 (+, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$), 85.5 (+, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$), 86.9 (+, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$), 88.7 (+, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$), 88.8 (+, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$), 89.1 (+, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$), 90.2 (+, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$), 90.6 (+, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$), 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 (+, $\text{C}=\text{O}$), 170.1 (+, $\text{C}=\text{O}$), 170.4 (+, $\text{C}=\text{O}$), 181.1 (+, $\text{C}=\text{O}$) ppm

40

【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))

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_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、15.00 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_2CO_3 ）、および 1.77 g の Cu 触媒 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 °C まで加熱した。温度が 120 °C 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 °C で 16 時間撹拌した。25 °C に冷却した後、30 mL の無水酢酸を、HPLC ポンプを用い、撹拌しながら 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 で撹拌しながら 60 °C に加熱し、60 °C で 3 時間撹拌した。その後、反応器を 25 °C 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ピーカーに移し、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 $M_n = 861 \text{ g/mol}$ および多分散指数 $PDI = 1.26$ を特定した。

【0156】

IR: $\nu = 2964 \text{ (w, [CH}_2\text{])}$, $2917 \text{ (w, [CH}_2\text{])}$, 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^{-1}

$^1\text{H NMR (400 MHz, CDCl}_3\text{)}$: $\delta = 1.92$ $1.95 \text{ (m, 1.00 H, CH}_3\text{)}$, 3.20 3.23 (m, 0.03 H) , 4.54 $4.56 \text{ (m, 0.04 H, O-CH}_2\text{-O)}$, $4.58 \text{ (s, 0.01 H, O-CH}_2\text{-O)}$, 4.70 $4.77 \text{ (m, 0.30 H, O-CH}_2\text{-O)}$, 5.15 $5.20 \text{ (m, 0.20 H, O-CH}_2\text{-O)}$, $5.55 \text{ (s, 0.20 H, O-CH}_2\text{-O) ppm}$

$^{13}\text{C APT NMR (400 MHz, CDCl}_3\text{)}$: $\delta = 20.3 \text{ (-, CH}_3\text{)}$, $20.5 \text{ (-, CH}_3\text{)}$, 55.5 (-) , $78.9 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}$, $84.9 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}$, $85.3 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}$, $86.6 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}$, $88.4 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}$, $88.9 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}$, $89.9 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}$, $90.4 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}$, $92.2 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}$, $93.3 \text{ (+, O-CH}_3\text{-O)}$, $94.8 \text{ (+, O-CH}_2\text{-O)}$, 169.3 (+, C=O) , 169.8 (+, C=O) , 169.9 (+, C=O) , $170.0 \text{ (+, C=O) ppm}$

【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_2 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

、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(DABCO)によるホルムアルデヒド/CO₂コポリマーの作製

200 mLのステンレススチール反応器に、15.1 g (0.50 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(アルドリッチ)、5.64 g (50.3 mmol)の塩基2(DABCO)、および3.39 mg (5.37 mmol)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、367 mg (4.95 mmol)のtertブタノールおよび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時間撹拌した。25℃に冷却した後、高圧を開放し、50 mLの蒸留水を、撹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、1.55 gの粘稠オイルであった。

10

【0159】

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 = 461 g/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CO₂の組み込みは、IRスペクトルにおける1772 cm⁻¹の特徴的なシグナル、および¹³C APT NMRスペクトルにおけるδ = 178.2 ppm (C_{quart})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(DABCO)によるホルムアルデヒド/CO₂コポリマーの作製

200 mLのステンレススチール反応器に、15.0 g (0.50 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(アルドリッチ)、5.59 g (49.8 mmol)の塩基2(DABCO)、および3.17 mg (5.02 mmol)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、382 mg (5.30 mmol)のtertブタノールおよび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時間撹拌した。25℃に冷却した後、得られた混合物を、250 mL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、20.7 gの粘稠オイルであった。

30

40

【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_n = 446 g/molおよび多分散指数PDI = 1.68を特定した。

【0163】

ポリマー中へのCO₂の組み込みは、IRスペクトルにおける1770 cm⁻¹(ショルダー)の特徴的なシグナル、および¹³C APT NMRスペクトルにおけるδ = 175.4および173.0 ppm (C_{quart})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 / C O₂ 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 (アルドリッチ) 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 °C まで加熱した。温度が 120 °C 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 °C で 16 時間撹拌した。25 °C 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、ロータリーエバポレーター上、300 ~ 3 ミリバールおよび 50 °C でろ液から留去した。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⁻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。

【 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 Sn 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 (アルドリッチ)、3.16 g (5.0 mmol) の Sn 触媒 1 (DBTL)、および 3.08 g のモレキュラーシーブ (3 Å) を最初に投入した。反応器を閉じ、1 × 10⁻² bar で排気し、アルゴンを充填させた。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 °C まで加熱した。温度が 120 °C 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 °C で 16 時間撹拌した。25 °C 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、ロータリーエバポレーター上、300 ~ 3 ミリバールおよび 50 °C 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⁻¹ の間 (カーボネート領域) にシグナルは見られなかった。¹³C 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 ¹³C シグナルは観察されなかった。従って、CO₂ 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 (Sn 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

）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 (アルドリッチ) および 1.63 g (4.99 mmol) の塩基 1 (Cs_2CO_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 °C まで加熱した。温度が 120 °C 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 °C で 16 時間撹拌した。25 °C 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 °C 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 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}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}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 DMA P を用いた先行技術 (Sharma, Preprints of Symposia - American Chemical Society 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 (DMA P) の混合物を凍結し、18.1 g (0.411 mol) のドライアイスと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、撹拌しながら 120 °C まで加熱した。温度が 120 °C 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 °C で 72 時間撹拌した。25 °C 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 °C 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、DMA P 出発物質と一致することを示した。 ^1H および ^{13}C NMR スペクトルでは、DMA P 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 / 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、DMA P、および 1, 4 ジオキサンを用いた先行技術 (Sharma, Preprints of Symposia - American Chemical Society 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 (アルドリッチ)、1.53 g (12.5 mmol) の 4 (ジメチルアミノ) ピリジン (DMA P)、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) のドライアイスと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、撹拌しながら 175 °C まで加熱した。温度が 120 °C 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 °C で 24 時間撹拌した。25 °C に冷却した後、高圧を開放し、撹拌しながら 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

50

ーエバポレーター上、300ミリパールおよび40 で得られた混合物から留去した。得られた蒸留残渣は、1.37 g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_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。

【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 Society 2000, 676)に従う実験の再現。

10

【0179】

200 mLのステンレススチール反応器中において、10.1 g (0.336 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(アルドリッチ)、2.44 g (21.8 mmol)の1,4 ジアザビスクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、および26.8 mLの1,4 ジオキサンの混合物を凍結し、11.5 g (0.261 mol)のドライアイスと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、撹拌しながら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48時間撹拌した。25 に冷却した後、高圧を開放し、撹拌しながら20 mL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ミリパールおよび40 でろ液から留去した。得られた蒸留残渣は、4.94 g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_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。

【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 1750 cm^{-1} 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 1780 cm^{-1} 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_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。

30

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/076899

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G6/00 C08F16/12 C08G4/00 C08L61/00
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| 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 |

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

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

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. KLASSIFIZIERUNG 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 Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08G C08F C08L | | |
| Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff 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 |
| <input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie | | |
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden 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) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum 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 "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "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 "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist | | |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 10. Juli 2014 | | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 17/07/2014 |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Bevollmächtigter Bediensteter Kiebooms, Rafaël |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/076899

| Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument | | 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, RS, 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, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(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、エルンスト、ミュラー

ドイツ連邦共和国アーヘン、ハインリッヒシュアレー、 6 4

(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、ポータニッシェン、ガルテン、 4 2

(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、クプファーオフエン、 1 2

(72)発明者 マリオ、クラウトシク

ドイツ連邦共和国ヒュッケルホーフエン、アム、オホーフ、 1 6

(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、 3 7

Fターム(参考) 4J029 AA09 AD01 AD03 AE17 HC07 JA121 JB152 JB171 JC041 JF051

JF071 JF181 JF371 JF481 KH01