

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2022年10月6日(06.10.2022)



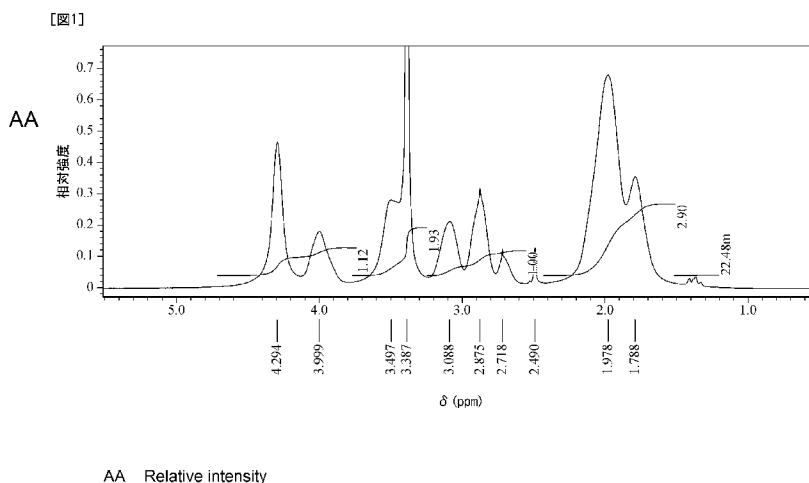
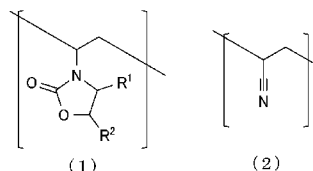
(10) 国際公開番号

WO 2022/210543 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08F 220/44 (2006.01) H01L 41/193 (2006.01)  
C08F 226/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/015022
- (22) 国際出願日: 2022年3月28日(28.03.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2021-054912 2021年3月29日(29.03.2021) JP
- (71) 出願人: T D K株式会社(TDK CORPORATION)  
[JP/JP]; 〒1036128 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 星野 純一 (HOSHINO Junichi);  
〒1036128 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 T D K株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 及川 周, 外 (OIKAWA Shu et al.);  
〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) Title: COPOLYMER, PIEZOELECTRIC MATERIAL, PIEZOELECTRIC FILM, AND PIEZOELECTRIC ELEMENT

(54) 発明の名称: 共重合体、圧電材料、圧電膜および圧電素子



(57) Abstract: This copolymer has a structural unit represented by formula (1) (where R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are each any one selected from the group consisting of a hydrogen atom, a methyl group, a dimethyl group, an ethyl group, an isopropyl group, an isobutyl group, a phenyl group, and a benzyl group, or R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> form a benzooxazolidinone skeleton together with an oxazolidinone ring), and a structural unit represented by formula (2).



WO 2022/210543 A1

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

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

---

(57) 要約: この共重合体は、式(1)で示される構造単位 ( $R^1$ と $R^2$ とは、水素原子、メチル基、ジメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、フェニル基、及びベンジル基からなる群より選ばれるいずれか1種である、または $R^1$ および $R^2$ は、オキサゾリジノン環とともにベンゾオキサゾリジノン骨格を形成する。)と、式(2)で示される構造単位とを有する。

## 明 細 書

発明の名称：共重合体、圧電材料、圧電膜および圧電素子

### 技術分野

[0001] 本発明は、共重合体、圧電材料、圧電膜および圧電素子に関する。

本願は、2021年3月29日に、日本に出願された特願2021-054912号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

### 背景技術

[0002] 従来、圧電素子の圧電体を形成する圧電材料には、セラミックス材料であるPZT ( $PbZrO_3-PbTiO_3$ 系固溶体)が多く用いられている。しかし、PZTは、鉛を含有する、セラミックであるため脆いという不都合がある。このため、圧電材料として、環境への負荷が低く、柔軟性に富む材料が求められている。

[0003] このような要求に対応する圧電材料として、高分子圧電材料を用いることが考えられる。高分子圧電材料としては、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン共重合体(P(VDF-TrFE))などの強誘電性高分子がある。しかしながら、これらの強誘電性高分子は、耐熱性が不十分である。このため、従来の強誘電性高分子からなる圧電体は、高温になると圧電特性が失われ、弾性率などの物性も劣化する。したがって、従来の強誘電性高分子からなる圧電体を有する圧電素子は、使用できる温度域が狭かった。

[0004] また、圧電材料として、ガラス転移温度付近の温度で分極しながら冷却することにより、圧電性を獲得するアモルファス高分子圧電材料がある。アモルファス高分子は、ガラス転移温度付近の温度になると圧電特性が消失する。したがって、ガラス転移温度が高く、耐熱性の良好なアモルファス高分子圧電材料が求められている。

[0005] ガラス転移温度の高いアモルファス高分子圧電材料としては、シアン化ビニリデン-酢酸ビニル共重合体が挙げられる(例えば、特許文献1参照)。

しかし、シアン化ビニリデン-酢酸ビニル共重合体は、原料モノマーとして、取り扱いしにくいシアン化ビニリデンを用いる必要がある。

[0006] また、高分子圧電材料の原料モノマーとして、シアン化ビニリデンを用いず、取り扱いの容易なアクリロニトリルを用いることが考えられる。しかし、原料モノマーとしてアクリロニトリルを用いた高分子は、ガラス転移温度が低い。また、原料モノマーとしてアクリロニトリルを用いた高分子は、圧電特性も低い（例えば、非特許文献1および非特許文献2参照）。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開第1991/013922号

#### 非特許文献

[0008] 非特許文献1：H. Ueda, S. Carr, Piezoelectricity in Polyacrylonitrile. *Polymer J* 16, 661-667 (1984).

非特許文献2：H. von Berlepsch, W. Kunstler, Piezoelectricity in acrylonitrile/methylacrylate copolymer. *Polymer Bulletin* 19, 305-309 (1988).

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0009] 従来、耐熱性および圧電特性の高い圧電膜の得られる高分子圧電材料が要求されている。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、耐熱性および圧電特性の高い圧電膜の得られる圧電材料として使用できる共重合体を提供することを目的とする。

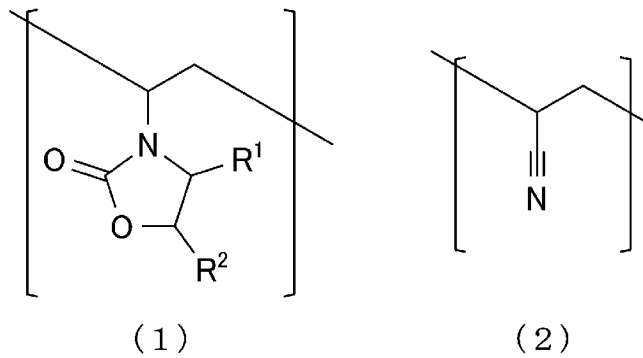
[0010] また、本発明は、本発明の共重合体を含み、耐熱性および圧電特性の高い圧電膜の得られる圧電材料を提供することを目的とする。

また、本発明は、本発明の圧電材料を含む耐熱性および圧電特性の高い圧電膜、および本発明の圧電膜を有する耐熱性および圧電特性の高い圧電素子を提供することを目的とする。

## 課題を解決するための手段

[0011] [1] 下記一般式(1)で示される構造単位と、下記式(2)で示される構造単位とを有する共重合体。

[0012] [化1]



(一般式(1)において、 $R^1$ と $R^2$ とは、水素原子、メチル基、ジメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、フェニル基、及びベンジル基からなる群より選ばれるいずれか1種である、または $R^1$ および $R^2$ は、オキサゾリジノン環とともにベンゾオキサゾリジノン骨格を形成する。)

[0013] [2] 前記一般式(1)において、 $R^1$ が水素原子であって、 $R^2$ が水素原子、メチル基、及びジメチル基からなる群より選択される1種である、或いは、 $R^1$ がメチル基、ジメチル基、エチル基、及びイソプロピル基からなる群より選択される1種であり、 $R^2$ が水素原子である[1]に記載の共重合体。

[3] 前記一般式(1)において、 $R^1$ が水素原子であって、 $R^2$ が水素原子、メチル基、及びジメチル基からなる群より選択される1種である[1]に記載の共重合体。

[4] 前記一般式(1)において、 $R^1$ がメチル基、ジメチル基、エチル基、及びイソプロピル基からなる群より選択される1種であり、 $R^2$ が水素原子である[1]に記載の共重合体。

[5] 前記式(2)で示される構造単位の含有量が、10~80モル%である[1]~[4]のいずれか1つに記載の共重合体。

[0014] [6] [1]~[5]のいずれか1つに記載の共重合体を含む圧電材料。

[7] [1]~[5]のいずれか1つに記載の共重合体を含む圧電膜。

[8] [5]に記載の圧電膜と、前記圧電膜の表面に配置された電極とを有する圧電素子。

### 発明の効果

[0015] 本発明の共重合体は、一般式(1)で示される構造単位と、式(2)で示される構造単位とを有する。このため、本発明の共重合体は、耐熱性および圧電特性の高い圧電膜の得られる圧電材料として使用できる。

また、本発明の圧電材料は、本発明の共重合体を含むため、耐熱性および圧電特性の高い圧電膜の得られるものとなる。

また、本発明の圧電膜は、本発明の共重合体を含む。このため、本発明の圧電膜、および本発明の圧電膜を有する本発明の圧電素子は、耐熱性および圧電特性に優れる。

### 図面の簡単な説明

[0016] [図1]図1は、実施例1の高分子の<sup>1</sup>H-NMR測定チャートである。

[図2]図2は、実施例6の高分子の<sup>1</sup>H-NMR測定チャートである。

[図3]図3は、実施例10の高分子の<sup>1</sup>H-NMR測定チャートである。

[図4]図4は、実施例14の高分子の<sup>1</sup>H-NMR測定チャートである。

[図5]図5は、実施例18の高分子の<sup>1</sup>H-NMR測定チャートである。

[図6]図6は、実施例22の高分子の<sup>1</sup>H-NMR測定チャートである。

[図7]図7は、実施例27の高分子の<sup>1</sup>H-NMR測定チャートである。

### 発明を実施するための形態

[0017] 本発明者らは、上記課題を解決するために、アクリロニトリルを原料モノマーとして用いる高分子の耐熱性に着目し、鋭意研究を重ねた。

その結果、オキサゾリジノン骨格を含む特定の構造単位と、アクリロニトリルに由来する構造単位とを有する共重合体とすればよいことを見出した。

[0018] オキサゾリジノン骨格の窒素原子にビニル基が結合した化合物は、アクリロニトリルとの親和性が高い。このため、オキサゾリジノン骨格の窒素原子にビニル基が結合した化合物は、アクリロニトリルとの共重合体を形成できる。また、オキサゾリジノン骨格の窒素原子にビニル基が結合した化合物は

、極性が高いため、アクリロニトリルと共重合させることにより、ポリアクリロニトリルと比較して耐熱性の良好な共重合体を形成する。

[0019] 具体的には、オキサゾリジノン骨格を含む化合物の双極子モーメントは6.0デバイ程度であり、アクリロニトリルの双極子モーメントは3.8デバイ程度である。つまり、オキサゾリジノン骨格を含む構造単位は、アクリロニトリルに由来する構造単位よりも極性が高い。その結果、オキサゾリジノン骨格を含む構造単位と、アクリロニトリルに由来する構造単位とを有する共重合体では、極性の高いオキサゾリジノン骨格を含む構造単位によって、アクリロニトリルに由来する極性基であるニトリル基が形成しうる秩序構造が乱され、互いに極性を打ち消しあうように配向しにくくなる。このことにより、オキサゾリジノン骨格を含む構造単位と、アクリロニトリルに由来する構造単位とを有する共重合体は、耐熱性および圧電特性の良好な圧電膜の得られる圧電材料になるものと推定される。

[0020] さらに、本発明者らは、オキサゾリジノン骨格を含む特定の構造単位と、アクリロニトリルに由来する構造単位とを有する共重合体を製造し、その耐熱性が良好であること、これを圧電材料として用いた圧電膜の圧電特性が良好であることを確認し、本発明を想到した。

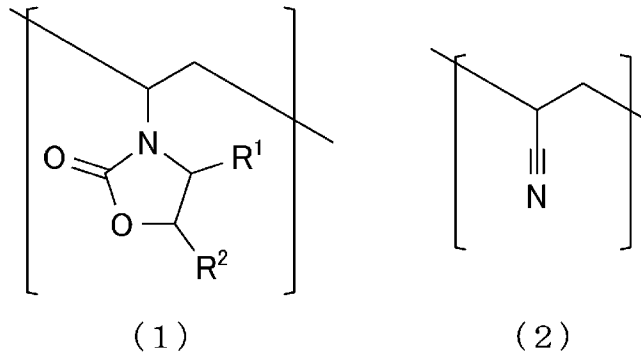
[0021] 以下、本発明の共重合体、圧電材料、圧電膜および圧電素子について、詳細に説明する。

[共重合体]

本実施形態の共重合体は、下記一般式(1)で示される構造単位と、下記式(2)で示される構造単位とを有する。

[0022]

[化2]



(一般式 (1) において、 $R^1$ と $R^2$ とは、水素原子、メチル基、ジメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、フェニル基、及びベンジル基からなる群より選ばれるいずれか1種である、または $R^1$ および $R^2$ は、オキサゾリジノン環とともにベンゾオキサゾリジノン骨格を形成する。)

[0023] 本実施形態の共重合体の有する式 (1) で示される構造単位において、 $R^1$ と $R^2$ とは、水素原子、メチル基、ジメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、フェニル基、及びベンジル基からなる群より選ばれるいずれか1種である。本実施形態の共重合体は、式 (1) で示される構造単位の $R^1$ および $R^2$ が上記のものであるため、容易に製造できる。また、本実施形態の共重合体は、式 (1) で示される構造単位の $R^1$ および $R^2$ が上記のものであるので、耐熱性および圧電特性の良好な圧電膜の材料として使用できる。式 (1) で示される構造単位の $R^1$ および $R^2$ は、極性を持たないため、体積が小さいものであることが好ましい。共重合体全体に占める極性を有する部分の体積の割合が相対的に増加し、これを用いた圧電膜の圧電特性向上に寄与するためである。

具体的には、 $R^1$ が水素原子であって、 $R^2$ が水素原子、メチル基、及びジメチル基からなる群より選択される1種であるとよい。若しくは、 $R^1$ がメチル基、ジメチル基、エチル基、及びイソプロピル基からなる群より選択される1種であり、 $R^2$ が水素原子であるとよい。

なお、 $R^1$ が、水素原子、メチル基、ジメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、フェニル基、及びベンジル基からなる群より選ばれるい

ずれか1種であって、 $R^2$ は、水素原子またはメチル基であってもよい。若しくは、 $R^1$ が水素原子であって、 $R^2$ が水素原子またはメチル基であってもよい。

特に、耐熱性および圧電特性の良好な圧電膜の材料として使用できるため、特に、 $R^1$ が、水素原子であって、 $R^2$ が、メチル基であることが好ましい。

[0024] 式(1)で示される構造単位は、 $R^1$ および $R^2$ が、オキサゾリジノン環とともにベンゾオキサゾリジノン骨格を形成しているものであってもよい。本実施形態の共重合体における式(1)で示される構造単位の $R^1$ および $R^2$ が、オキサゾリジノン環とともにベンゾオキサゾリジノン骨格を形成している場合も、容易に製造できるとともに、耐熱性および圧電特性の良好な圧電膜の材料として使用できる。

[0025] 本実施形態の共重合体において、繰り返し単位である式(1)で示される構造単位と式(2)で示される構造単位との配列順序には、特に制限はない。また、本実施形態の共重合体において、式(1)で示される構造単位との数と、式(2)で示される構造単位の数とは、同じであってもよいし、異なってもよい。したがって、本実施形態の共重合体は、式(1)で示される構造単位と式(2)で示される構造単位とが交互に配列された交互配列部と、式(1)で示される構造単位と式(2)で示される構造単位とが秩序なく配列されたランダム配列部と、式(1)で示される構造単位が連続して配列された部分と式(2)で示される構造単位が連続して配列された部分とを有するブロック配列部とが、任意の割合で分布したものであってもよい。本実施形態の共重合体は、式(2)で示される構造単位に含まれるニトリル基が、互いに極性を打ち消しあうように配向しにくくなり、耐熱性および圧電特性の良好な圧電材料として使用できるものとなるため、交互配列部を含むことが好ましい。

[0026] 本実施形態の共重合体は、式(1)で示される構造単位の含有量が、10~80モル%であることが好ましく、20~70モル%であることがより好

ましく、30～60モル%であることがさらに好ましい。式(1)で示される構造単位の含有量が10モル%以上であると、より一層耐熱性の良好な共重合体となる。また、式(1)で示される構造単位の含有量が80モル%以下であると、式(1)で示される構造単位の含有量が多すぎることによって、共重合体を含む圧電膜が硬く脆いものとなることを防止できる。また、式(1)で示される構造単位の含有量が80モル%以下であると、式(1)で示される構造単位が吸湿することによる共重合体の絶縁抵抗の低下を抑制できる。

[0027] 本実施形態の共重合体は、式(2)で示される構造単位の含有量が、10～80モル%であることが好ましく、20～70モル%であることがより好ましく、30～60モル%であることがさらに好ましい。式(2)で示される構造単位の含有量が10モル%以上であると、絶縁抵抗が高く、柔軟な圧電膜を形成できる共重合体となる。また、式(2)で示される構造単位の含有量が80モル%以下であると、式(1)で示される構造単位の含有量を確保しやすくなる。その結果、式(2)で示される構造単位に含まれるニトリル基が、互いに極性を打ち消しあうように配向しにくく、耐熱性および圧電特性のより良好な圧電膜を形成できる共重合体となる。

[0028] 本実施形態の共重合体は、必要に応じて、式(1)で示される構造単位および式(2)で示される構造単位以外の他の構造単位を、1種または2種以上含んでいてもよい。他の構造単位としては、例えば、重合性不飽和結合を有する公知のモノマーまたはオリゴマーに由来する構造単位が挙げられる。

本実施形態の共重合体中に含まれる構造単位のうち、式(1)で示される構造単位と、式(2)で示される構造単位との合計含有量は、50質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であってもよく、式(1)で示される構造単位と、式(2)で示される構造単位のみであってもよい。

[0029] 本実施形態の共重合体の重量平均分子量(M<sub>w</sub>)は、10,000～1,000,000であることが好ましい。共重合体の重量平均分子量(M<sub>w</sub>)

が10,000以上であると、成膜性が良好なものとなり、本実施形態の共重合体を含む圧電膜を容易に製造できる。共重合体の重量平均分子量(M<sub>w</sub>)が1,000,000以下であると、溶媒に容易に溶解させることができ、溶媒に溶解した塗布液を用いて圧電膜を容易に製造できる。

[0030] 「共重合体の製造方法」

本実施形態の共重合体は、例えば、式(1)で示される構造単位の由来となる化合物と、アクリロニトリルを含む原料モノマーと、アゾビスブチロニトリルなどの重合開始剤とを用いて、公知の方法によりラジカル共重合する方法により製造できる。

本実施形態の共重合体を製造する際における反応温度、反応時間などの重合条件は、原料モノマーの組成などに応じて、適宜決定できる。

[0031] 式(1)で示される構造単位の由来となる化合物は、式(1)で示される構造単位と、オキサゾリジノン骨格およびオキサゾリジノン骨格の炭素原子に結合している原子が同じであって、オキサゾリジノン骨格の窒素原子にビニル基が結合した化合物である。式(1)で示される構造単位の由来となる化合物としては、具体的には、N-ビニル-オキサゾリジノン、N-ビニル-5-メチルオキサゾリジノン、N-ビニル-4-メチルオキサゾリジノン、N-ビニル-4,4-ジメチルオキサゾリジノン、N-ビニル-4-エチルオキサゾリジノン、N-ビニル-4-プロピルオキサゾリジノン、N-ビニル-4-イソプロピルオキサゾリジノン、N-ビニル-4-イソブチルオキサゾリジノン、N-ビニル-4-フェニルオキサゾリジノン、N-ビニル-4-ベンジルオキサゾリジノン、N-ビニル-2-ベンゾオキサゾリジノンなどが挙げられ、目的物である本実施形態の共重合体の構造に応じて適宜決定される。

[0032] 「圧電材料」

本実施形態の圧電材料は、本実施形態の共重合体を含む。本実施形態の圧電材料に含まれる本実施形態の共重合体は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。また、本実施形態の圧電材料は、必要に応じて、本

実施形態の共重合体とともに、本実施形態の共重合体以外の公知の高分子を1種または2種以上含んでもよい。

[0033] 「圧電膜」

本実施形態の圧電膜は、本実施形態の共重合体を含む。

本実施形態の圧電膜は、例えば、以下に示す方法により製造できる。本実施形態の共重合体を含む本実施形態の圧電材料を、溶媒に溶解して塗布液とする。次に、塗布液を剥離可能な基材上に所定の厚みで塗布し、塗膜を形成する。基材としては、樹脂フィルムなど公知のものを用いることができる。塗布液の塗布方法は、塗布厚み、塗布液の粘度などに応じて、公知の方法を用いることができる。その後、塗膜を乾燥させて、塗膜中の溶媒を除去し、圧電材料シートとする。

[0034] その後、圧電材料シートを基材から剥離し、圧電材料シートの一方の面と、他方の面とにそれぞれ、アルミニウムなどの公知の導電材料からなる電極を設置し、圧電材料シートを形成している圧電材料のガラス転移温度付近の温度で電圧を印加した後、電圧を印加したまま冷却する。このことにより、圧電性を獲得する。以上の工程により、シート状の圧電膜が得られる。

圧電性を獲得するために使用した電極は、そのまま圧電素子を形成する部材として用いてもよいし、除去してもよい。

[0035] 「圧電素子」

本実施形態の圧電素子は、本実施形態の圧電膜と、圧電膜の表面に配置された電極とを有する。具体的には、シート状の圧電膜と、圧電膜の一方の面と、他方の面とにそれぞれ配置された電極とを有するものが挙げられる。電極の材料としては、アルミニウムなど、公知の導電材料を用いることができる。

本実施形態の圧電素子は、例えば、圧電膜の一方の面と、他方の面とにそれぞれ、蒸着法など公知の方法により、電極を設けることにより製造できる。

[0036] 本実施形態の共重合体は、一般式（1）で示される構造単位と、式（2）

で示される構造単位とを有する。このため、本実施形態の共重合体は、耐熱性および圧電特性の高い圧電膜の得られる圧電材料として使用できる。

また、本実施形態の圧電材料は、本実施形態の共重合体を含むため、耐熱性および圧電特性の高い圧電膜の得られるものとなる。

また、本実施形態の圧電膜は、本実施形態の共重合体を含む。このため、本実施形態の圧電膜、および本実施形態の圧電膜を有する本実施形態の圧電素子は、耐熱性および圧電特性に優れる。

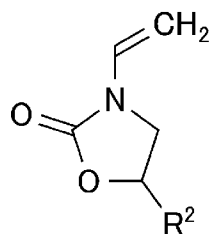
[0037] 以上、本発明の実施形態について詳述したが、各実施形態における各構成及びそれらの組み合わせ等は一例であり、本発明の趣旨から逸脱しない範囲内で、構成の付加、省略、置換、及びその他の変更が可能である。

## 実施例

[0038] 「実施例 1」

100 ml のシュレンク菅で 0.4 ml (4 mmol) の下記一般式 (11) で示される N-ビニル-オキサゾリジノンと、1.2 ml (16 mmol) のアクリロニトリルとを混合し、11.5 mg (0.07 mmol) のアゾビスイソブチロニトリルを加えて、60°C で 2 時間反応させた。反応生成物をメタノール 200 ml に投入して再沈殿を行い、濾別乾燥することで 1.1 g の実施例 1 の高分子を得た。収率は 78% であった。

[0039] [化3]



(11)

(一般式 (11) において、R<sup>2</sup>は、水素原子である。)

[0040] 実施例 1 の高分子について、NMR (核磁気共鳴) 装置 (商品名 JNM-ECA500、日本電子株式会社製) を用い、溶媒としてジメチルスルホキ

シド d 6 (DMSO-d 6) を用いて、 $^1\text{H-NMR}$  測定を行い、分子構造を特定した。図 1 は、実施例 1 の高分子の  $^1\text{H-NMR}$  測定チャートである。

その結果、実施例 1 の高分子は、一般式 (1) で示される構造単位 A (一般式 (1) における  $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  は、水素原子である。) と、式 (2) で示される構造単位とを有する共重合体であることが確認できた。

また、実施例 1 の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルにおける各シグナルの積分値から組成比を算出した。その結果、実施例 1 の高分子に含まれる式 (2) で示される構造単位の含有量は 70% であった。

[0041] 「実施例 2」

100 ml のシュレンク菅で 0.4 ml (4 mmol) の N-ビニル-オキサゾリジノンと、0.4 ml (7 mmol) のアクリロニトリルとを混合し、6.8 mg (0.04 mmol) のアゾビスイソブチロニトリルを加えて、60°C で 2 時間反応させた。反応生成物をメタノール 200 ml に投入して再沈殿を行い、濾別乾燥することで 0.5 g の実施例 3 の高分子を得た。収率は 68% であった。

[0042] 実施例 2 の高分子について、実施例 1 の高分子と同様にして、 $^1\text{H-NMR}$  測定を行い、分子構造を特定した。その結果、実施例 3 の高分子は、実施例 1 の高分子と同様に、一般式 (1) で示される構造単位 A (一般式 (1) における  $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  は、水素原子である。) と、式 (2) で示される構造単位とを有する共重合体であることが確認できた。

また、実施例 2 の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルにおける各シグナルの積分値から組成比を算出した。その結果、実施例 3 の高分子に含まれる式 (2) で示される構造単位の含有量は 49% であった。

[0043] 「実施例 3」

100 ml のシュレンク菅で 0.4 ml (4 mmol) の N-ビニル-オキサゾリジノンと、0.3 ml (4 mmol) のアクリロニトリルとを混合し、5.9 mg (0.04 mmol) のアゾビスイソブチロニトリルを加えて、60°C で 2 時間反応させた。反応生成物をメタノール 200 ml に投入

して再沈殿を行い、濾別乾燥することで0.6gの実施例3の高分子を得た。収率は87%であった。

[0044] 実施例3の高分子について、実施例1の高分子と同様にして、 $^1\text{H-NMR}$ 測定を行い、分子構造を特定した。その結果、実施例3の高分子は、実施例1の高分子と同様に、一般式(1)で示される構造単位A(一般式(1)における $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は、水素原子である。)と、式(2)で示される構造単位とを有する共重合体であることが確認できた。

また、実施例3の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおける各シグナルの積分値から組成比を算出した。その結果、実施例4の高分子に含まれる式(2)で示される構造単位の含有量は24%であった。

[0045] 「実施例4」

100mlのシュレンク菅で1.2ml(12mmol)のN-ビニル-オキサゾリジノンと、0.1ml(2mmol)のアクリロニトリルとを混合し、7.9mg(0.05mmol)のアゾビスイソブチロニトリルを加えて、60℃で2時間反応させた。反応生成物をメタノール200mlに投入して再沈殿を行い、濾別乾燥することで1.1gの実施例4の高分子を得た。収率は73%であった。

[0046] 実施例4の高分子について、実施例1の高分子と同様にして、 $^1\text{H-NMR}$ 測定を行い、分子構造を特定した。その結果、実施例4の高分子は、実施例1の高分子と同様に、一般式(1)で示される構造単位A(一般式(1)における $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は、水素原子である。)と、式(2)で示される構造単位とを有する共重合体であることが確認できた。

また、実施例4の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおける各シグナルの積分値から組成比を算出した。その結果、実施例4の高分子に含まれる式(2)で示される構造単位の含有量は14%であった。

[0047] 「実施例5」

100mlのシュレンク菅で0.6ml(5mmol)のN-ビニル-4-メチル-オキサゾリジノンと、0.7ml(10mmol)のアクリロニ

トリルとを混合し、9.4 mg (0.06 mmol) のアゾビスイソブチロニトリルを加えて、60°Cで2時間反応させた。反応生成物をメタノール200 mlに投入して再沈殿を行い、濾別乾燥することで0.5 gの実施例5の高分子を得た。収率は44%であった。

[0048] 実施例5の高分子について、実施例1の高分子と同様にして、<sup>1</sup>H-NMR測定を行い、分子構造を特定した。その結果、実施例5の高分子は、一般式(1)で示される構造単位B(一般式(1)におけるR<sup>1</sup>がメチル基、R<sup>2</sup>は、水素原子である。)と、式(2)で示される構造単位とを有する共重合体であることが確認できた。

また、実施例5の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルにおける各シグナルの積分値から組成比を算出した。その結果、実施例5の高分子に含まれる式(2)で示される構造単位の含有量は75%であった。

[0049] 「実施例6」

100 mlのシュレンク菅で0.6 ml (5 mmol) のN-ビニル-4-メチル-オキサゾリジノンと、0.3 ml (5 mmol) のアクリロニトリルとを混合し、7.4 mg (0.04 mmol) のアゾビスイソブチロニトリルを加えて、60°Cで2時間反応させた。反応生成物をメタノール200 mlに投入して再沈殿を行い、濾別乾燥することで0.7 gの実施例6の高分子を得た。収率は68%であった。

[0050] 実施例6の高分子について、実施例1の高分子と同様にして、<sup>1</sup>H-NMR測定を行い、分子構造を特定した。図2は、実施例6の高分子の<sup>1</sup>H-NMR測定チャートである。

その結果、実施例6の高分子は、実施例5と同様に、一般式(1)で示される構造単位B(一般式(1)におけるR<sup>1</sup>がメチル基、R<sup>2</sup>は、水素原子である。)と、式(2)で示される構造単位とを有する共重合体であることが確認できた。

また、実施例6の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルにおける各シグナルの積分値から組成比を算出した。その結果、実施例6の高分子に含まれる式(2)で示さ

れる構造単位の含有量は55%であった。

[0051] 「実施例7」

100mlのシュレンク菅で0.6ml(5mmol)のN-ビニル-4-メチル-オキサゾリジノンと、0.7ml(10mmol)のアクリロニトリルとを混合し、9.4mg(0.06mmol)のアゾビスイソブチロニトリルを加えて、60℃で2時間反応させた。反応生成物をメタノール200mlに投入して再沈殿を行い、濾別乾燥することで0.7gの実施例7の高分子を得た。収率は59%であった。

[0052] 実施例7の高分子について、実施例1の高分子と同様にして、<sup>1</sup>H-NMR測定を行い、分子構造を特定した。その結果、実施例7の高分子は、実施例5と同様に、一般式(1)で示される構造単位B(一般式(1)におけるR<sup>1</sup>がメチル基、R<sup>2</sup>は、水素原子である。)と、式(2)で示される構造単位とを有する共重合体であることが確認できた。

また、実施例7の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルにおける各シグナルの積分値から組成比を算出した。その結果、実施例7の高分子に含まれる式(2)で示される構造単位の含有量は33%であった。

[0053] 「実施例8」

100mlのシュレンク菅で1.2ml(10mmol)のN-ビニル-4-メチル-オキサゾリジノンと、0.1ml(2mmol)のアクリロニトリルとを混合し、11.2mg(0.07mmol)のアゾビスイソブチロニトリルを加えて、60℃で2時間反応させた。反応生成物をメタノール200mlに投入して再沈殿を行い、濾別乾燥することで0.9gの実施例8の高分子を得た。収率は62%であった。

[0054] 実施例8の高分子について、実施例1の高分子と同様にして、<sup>1</sup>H-NMR測定を行い、分子構造を特定した。その結果、実施例8の高分子は、実施例5と同様に、一般式(1)で示される構造単位B(一般式(1)におけるR<sup>1</sup>がメチル基、R<sup>2</sup>は、水素原子である。)と、式(2)で示される構造単位とを有する共重合体であることが確認できた。

また、実施例8の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおける各シグナルの積分値から組成比を算出した。その結果、実施例8の高分子に含まれる式(2)で示される構造単位の含有量は14%であった。

[0055] 「実施例9」

100mlのシュレンク菅で0.6ml(5mmol)のN-ビニル-4-エチル-オキサゾリジノンと、0.6ml(10mmol)のアクリロニトリルとを混合し、9.8mg(0.06mmol)のアゾビスイソブチロニトリルを加えて、60℃で2時間反応させた。反応生成物をメタノール200mlに投入して再沈殿を行い、濾別乾燥することで0.7gの実施例9の高分子を得た。収率は55%であった。

[0056] 実施例9の高分子について、実施例1の高分子と同様にして、 $^1\text{H-NMR}$ 測定を行い、分子構造を特定した。その結果、実施例9の高分子は、一般式(1)で示される構造単位C(一般式(1)における $\text{R}^1$ がエチル基、 $\text{R}^2$ は、水素原子である。)と、式(2)で示される構造単位とを有する共重合体であることが確認できた。

また、実施例9の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおける各シグナルの積分値から組成比を算出した。その結果、実施例9の高分子に含まれる式(2)で示される構造単位の含有量は73%であった。

[0057] 「実施例10」

100mlのシュレンク菅で0.6ml(5mmol)のN-ビニル-4-エチル-オキサゾリジノンと、0.3ml(5mmol)のアクリロニトリルとを混合し、7.7mg(0.05mmol)のアゾビスイソブチロニトリルを加えて、60℃で2時間反応させた。反応生成物をメタノール200mlに投入して再沈殿を行い、濾別乾燥することで0.4gの実施例10の高分子を得た。収率は44%であった。

[0058] 実施例10の高分子について、実施例1の高分子と同様にして、 $^1\text{H-NMR}$ 測定を行い、分子構造を特定した。図3は、実施例10の高分子の $^1\text{H-NMR}$ 測定チャートである。

その結果、実施例10の高分子は、実施例9と同様に、一般式(1)で示される構造単位C(一般式(1)におけるR<sup>1</sup>がエチル基、R<sup>2</sup>は、水素原子である。)と、式(2)で示される構造単位とを有する共重合体であることが確認できた。

また、実施例10の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルにおける各シグナルの積分値から組成比を算出した。その結果、実施例10の高分子に含まれる式(2)で示される構造単位の含有量は60%であった。

[0059] 「実施例11」

100mlのシュレンク菅で0.6ml(5mmol)のN-ビニル-4-エチル-オキサゾリジノンと、0.1ml(2mmol)のアクロニトリルとを混合し、6.4mg(0.06mmol)のアゾビスイソブチロニトリルを加えて、60℃で2時間反応させた。反応生成物をメタノール200mlに投入して再沈殿を行い、濾別乾燥することで0.5gの実施例11の高分子を得た。収率は62%であった。

[0060] 実施例11の高分子について、実施例1の高分子と同様にして、<sup>1</sup>H-NMR測定を行い、分子構造を特定した。その結果、実施例11の高分子は、実施例9と同様に、一般式(1)で示される構造単位C(一般式(1)におけるR<sup>1</sup>がエチル基、R<sup>2</sup>は、水素原子である。)と、式(2)で示される構造単位とを有する共重合体であることが確認できた。

また、実施例11の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルにおける各シグナルの積分値から組成比を算出した。その結果、実施例11の高分子に含まれる式(2)で示される構造単位の含有量は39%であった。

[0061] 「実施例12」

100mlのシュレンク菅で1.2ml(10mmol)のN-ビニル-4-エチル-オキサゾリジノンと、0.1ml(2mmol)のアクロニトリルとを混合し、12.0mg(0.07mmol)のアゾビスイソブチロニトリルを加えて、60℃で2時間反応させた。反応生成物をメタノール200mlに投入して再沈殿を行い、濾別乾燥することで0.7gの実施例

12の高分子を得た。収率は45%であった。

[0062] 実施例12の高分子について、実施例1の高分子と同様にして、 $^1\text{H-NMR}$ 測定を行い、分子構造を特定した。その結果、実施例12の高分子は、実施例9と同様に、一般式(1)で示される構造単位C(一般式(1)における $\text{R}^1$ がエチル基、 $\text{R}^2$ は、水素原子である。)と、式(2)で示される構造単位とを有する共重合体であることが確認できた。

また、実施例12の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおける各シグナルの積分値から組成比を算出した。その結果、実施例12の高分子に含まれる式(2)で示される構造単位の含有量は21%であった。

[0063] 「実施例13」

100mlのシュレンク菅で0.7ml(5mmol)のN-ビニル-4-イソプロピル-オキサゾリジノンと、0.7ml(10mmol)のアクロロニトリルとを混合し、10.2mg(0.06mmol)のアゾビスイソブチロニトリルを加えて、60°Cで2時間反応させた。反応生成物をメタノール200mlに投入して再沈殿を行い、濾別乾燥することで0.7gの実施例13の高分子を得た。収率は55%であった。

[0064] 実施例13の高分子について、実施例1の高分子と同様にして、 $^1\text{H-NMR}$ 測定を行い、分子構造を特定した。その結果、実施例13の高分子は、一般式(1)で示される構造単位D(一般式(1)における $\text{R}^1$ がイソプロピル基(*iPr*)、 $\text{R}^2$ は、水素原子である。)と、式(2)で示される構造単位とを有する共重合体であることが確認できた。

また、実施例13の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおける各シグナルの積分値から組成比を算出した。その結果、実施例13の高分子に含まれる式(2)で示される構造単位の含有量は67%であった。

[0065] 「実施例14」

100mlのシュレンク菅で0.6ml(5mmol)のN-ビニル-4-イソプロピル-オキサゾリジノンと、0.3ml(5mmol)のアクロロニトリルとを混合し、7.5mg(0.05mmol)のアゾビスイソブ

チロニトリルを加えて、60℃で2時間反応させた。反応生成物をメタノール200mlに投入して再沈殿を行い、濾別乾燥することで0.6gの実施例14の高分子を得た。収率は66%であった。

[0066] 実施例14の高分子について、実施例1の高分子と同様にして、<sup>1</sup>H-NMR測定を行い、分子構造を特定した。図4は、実施例14の高分子の<sup>1</sup>H-NMR測定チャートである。

その結果、実施例14の高分子は、実施例13と同様に、一般式(1)で示される構造単位D(一般式(1)におけるR<sup>1</sup>がイソプロピル基(iPr)、R<sup>2</sup>は、水素原子である。)と、式(2)で示される構造単位とを有する共重合体であることが確認できた。

また、実施例14の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルにおける各シグナルの積分値から組成比を算出した。その結果、実施例14の高分子に含まれる式(2)で示される構造単位の含有量は44%であった。

[0067] 「実施例15」

100mlのシュレンク菅で0.7ml(5mmol)のN-ビニル-4-イソプロピル-オキサゾリジノンと、0.1ml(2mmol)のアクリロニトリルとを混合し、6.8mg(0.04mmol)のアゾビスイソブチロニトリルを加えて、60℃で2時間反応させた。反応生成物をメタノール200mlに投入して再沈殿を行い、濾別乾燥することで0.6gの実施例15の高分子を得た。収率は72%であった。

[0068] 実施例15の高分子について、実施例1の高分子と同様にして、<sup>1</sup>H-NMR測定を行い、分子構造を特定した。その結果、実施例15の高分子は、実施例13と同様に、一般式(1)で示される構造単位D(一般式(1)におけるR<sup>1</sup>がイソプロピル基(iPr)、R<sup>2</sup>は、水素原子である。)と、式(2)で示される構造単位とを有する共重合体であることが確認できた。

また、実施例15の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルにおける各シグナルの積分値から組成比を算出した。その結果、実施例15の高分子に含まれる式(2)で示される構造単位の含有量は32%であった。

## [0069] 「実施例 16」

100 ml のシュレンク菅で 1.4 ml (10 mmol) の N-ビニル-4-イソプロピル-オキサゾリジノンと、0.1 ml (2 mmol) の アクリロニトリルとを混合し 13.2 mg (0.08 mmol) の アゾビスイソブチロニトリルを加えて、60℃で2時間反応させた。反応生成物をメタノール 200 ml に投入して再沈殿を行い、濾別乾燥することで 0.9 g の実施例 16 の高分子を得た。収率は 57% であった。

[0070] 実施例 16 の高分子について、実施例 1 の高分子と同様にして、<sup>1</sup>H-NMR 測定を行い、分子構造を特定した。その結果、実施例 16 の高分子は、実施例 13 と同様に、一般式 (1) で示される構造単位 D (一般式 (1) における R<sup>1</sup> がイソプロピル基 (iPr)、R<sup>2</sup> は、水素原子である。) と、式 (2) で示される構造単位とを有する共重合体であることが確認できた。

また、実施例 16 の<sup>1</sup>H-NMR スペクトルにおける各シグナルの積分値から組成比を算出した。その結果、実施例 16 の高分子に含まれる式 (2) で示される構造単位の含有量は 18% であった。

## [0071] 「実施例 17」

100 ml のシュレンク菅で 0.8 ml (6 mmol) の N-ビニル-4,4-ジメチル-オキサゾリジノンと、0.8 ml (12 mmol) の アクリロニトリルとを混合し、12.6 mg (0.08 mmol) の アゾビスイソブチロニトリルを加えて、60℃で2時間反応させた。反応生成物をメタノール 200 ml に投入して再沈殿を行い、濾別乾燥することで 0.8 g の実施例 17 の高分子を得た。収率は 50% であった。

[0072] 実施例 17 の高分子について、実施例 1 の高分子と同様にして、<sup>1</sup>H-NMR 測定を行い、分子構造を特定した。その結果、実施例 17 の高分子は、一般式 (1) で示される構造単位 E (一般式 (1) における R<sup>1</sup> がジメチル基、R<sup>2</sup> は、水素原子である。) と、式 (2) で示される構造単位とを有する共重合体であることが確認できた。

また、実施例 17 の<sup>1</sup>H-NMR スペクトルにおける各シグナルの積分値か

ら組成比を算出した。その結果、実施例17の高分子に含まれる式(2)で示される構造単位の含有量は73%であった。

[0073] 「実施例18」

100mlのシュレンク菅で0.8ml(6mmol)のN-ビニル-4,4-ジメチル-オキサゾリジノンと、0.4ml(6mmol)のアクリロニトリルとを混合し、9.9mg(0.06mmol)のアゾビスイソブチロニトリルを加えて、60℃で2時間反応させた。反応生成物をメタノール200mlに投入して再沈殿を行い、濾別乾燥することで0.7gの実施例18の高分子を得た。収率は53%であった。

[0074] 実施例18の高分子について、実施例1の高分子と同様にして、<sup>1</sup>H-NMR測定を行い、分子構造を特定した。図5は、実施例18の高分子の<sup>1</sup>H-NMR測定チャートである。

その結果、実施例18の高分子は、実施例17と同様に一般式(1)で示される構造単位E(一般式(1)におけるR<sup>1</sup>がジメチル基、R<sup>2</sup>は、水素原子である。)と、式(2)で示される構造単位とを有する共重合体であることが確認できた。

また、実施例18の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルにおける各シグナルの積分値から組成比を算出した。その結果、実施例18の高分子に含まれる式(2)で示される構造単位の含有量は50%であった。

[0075] 「実施例19」

100mlのシュレンク菅で0.8ml(6mmol)のN-ビニル-4,4-ジメチル-オキサゾリジノンと、0.2ml(3mmol)のアクリロニトリルとを混合し、8.6mg(0.05mmol)のアゾビスイソブチロニトリルを加えて、60℃で2時間反応させた。反応生成物をメタノール200mlに投入して再沈殿を行い、濾別乾燥することで0.4gの実施例19の高分子を得た。収率は41%であった。

[0076] 実施例19の高分子について、実施例1の高分子と同様にして、<sup>1</sup>H-NMR測定を行い、分子構造を特定した。その結果、実施例19の高分子は、実

実施例 17 と同様に一般式 (1) で示される構造単位 E (一般式 (1) における R<sup>1</sup> がジメチル基、R<sup>2</sup> は、水素原子である。) と、式 (2) で示される構造単位とを有する共重合体であることが確認できた。

また、実施例 19 の<sup>1</sup>H-NMR スペクトルにおける各シグナルの積分値から組成比を算出した。その結果、実施例 19 の高分子に含まれる式 (2) で示される構造単位の含有量は 33% であった。

[0077] 「実施例 20」

100 ml のシュレンク菅で 1 ml (8 mmol) の N-ビニル-4,4-ジメチル-オキサゾリジノンと、0.1 ml (2 mmol) のアクリロニトリルとを混合し、10.0 mg (0.06 mmol) のアゾビスイソブチロニトリルを加えて、60°C で 2 時間反応させた。反応生成物をメタノール 200 ml に投入して再沈殿を行い、濾別乾燥することで 0.8 g の実施例 20 の高分子を得た。収率は 61% であった。

[0078] 実施例 20 の高分子について、実施例 1 の高分子と同様にして、<sup>1</sup>H-NMR 測定を行い、分子構造を特定した。その結果、実施例 20 の高分子は、実施例 17 と同様に一般式 (1) で示される構造単位 E (一般式 (1) における R<sup>1</sup> がジメチル基、R<sup>2</sup> は、水素原子である。) と、式 (2) で示される構造単位とを有する共重合体であることが確認できた。

また、実施例 20 の<sup>1</sup>H-NMR スペクトルにおける各シグナルの積分値から組成比を算出した。その結果、実施例 20 の高分子に含まれる式 (2) で示される構造単位の含有量は 17% であった。

[0079] 「実施例 21」

100 ml のシュレンク菅で 0.5 ml (4 mmol) の N-ビニル-5-メチルオキサゾリジノン (一般式 (11) における R<sup>2</sup> が、メチル基である化合物) と、1.0 ml (16 mmol) のアクリロニトリルとを混合し、10.7 mg (0.07 mmol) のアゾビスイソブチロニトリルを加えて、60°C で 2 時間反応させた。反応生成物をメタノール 200 ml に投入して再沈殿を行い、濾別乾燥することで 0.9 g の実施例 21 の高分子を得た。

。収率は68%であった。

[0080] 実施例21の高分子について、実施例1の高分子と同様にして、 $^1\text{H-NMR}$ 測定を行い、分子構造を特定した。その結果、実施例21の高分子は、一般式(1)で示される構造単位F(一般式(1)における $\text{R}^1$ は、水素原子であり、 $\text{R}^2$ は、メチル基である。)と、式(2)で示される構造単位とを有する共重合体であることが確認できた。

また、実施例21の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおける各シグナルの積分値から組成比を算出した。その結果、実施例6の高分子に含まれる式(2)で示される構造単位の含有量は76%であった。

[0081] 「実施例22」

100mlのシュレンク菅で1.4ml(12mmol)のN-ビニル-5-メチルオキサゾリジノンと、1.0ml(16mmol)のアクリロニトリルとを混合し、10.8mg(0.07mmol)のアゾビスイソブチロニトリルを加えて、60°Cで2時間反応させた。反応生成物をメタノール200mlに投入して再沈殿を行い、濾別乾燥することで1.5gの実施例22の高分子を得た。収率は67%であった。

[0082] 実施例22の高分子について、実施例1の高分子と同様にして、 $^1\text{H-NMR}$ 測定を行い、分子構造を特定した。図6は、実施例22の高分子の $^1\text{H-NMR}$ 測定チャートである。

その結果、実施例22の高分子は、実施例21の高分子と同様に、一般式(1)で示される構造単位F(一般式(1)における $\text{R}^1$ は、水素原子であり、 $\text{R}^2$ は、メチル基である。)と、式(2)で示される構造単位とを有する共重合体であることが確認できた。

また、実施例22の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおける各シグナルの積分値から組成比を算出した。その結果、実施例22の高分子に含まれる式(2)で示される構造単位の含有量は44%であった。

[0083] 「実施例23」

100mlのシュレンク菅で1.4ml(12mmol)のN-ビニル-

5-メチルオキサゾリジノンと、0.8 ml (12 mmol) のアクリロニトリルとを混合し、9.1 mg (0.06 mmol) のアゾビスイソブチロニトリルを加えて、60℃で2時間反応させた。反応生成物をメタノール200 ml に投入して再沈殿を行い、濾別乾燥することで1.3 g の実施例23の高分子を得た。収率は60%であった。

[0084] 実施例23の高分子について、実施例1の高分子と同様にして、<sup>1</sup>H-NMR測定を行い、分子構造を特定した。その結果、実施例23の高分子は、実施例21の高分子と同様に、一般式(1)で示される構造単位F(一般式(1)におけるR<sup>1</sup>は、水素原子であり、R<sup>2</sup>は、メチル基である。)と、式(2)で示される構造単位とを有する共重合体であることが確認できた。

また、実施例23の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルにおける各シグナルの積分値から組成比を算出した。その結果、実施例23の高分子に含まれる式(2)で示される構造単位の含有量は28%であった。

[0085] 「実施例24」

100 ml のシュレンク菅で1.4 ml (12 mmol) のN-ビニル-5-メチルオキサゾリジノンと、0.4 ml (6 mmol) のアクリロニトリルとを混合し、14.8 mg (0.09 mmol) のアゾビスイソブチロニトリルを加えて、60℃で2時間反応させた。反応生成物をメタノール200 ml に投入して再沈殿を行い、濾別乾燥することで1.1 g の実施例24の高分子を得た。収率は60%であった。

[0086] 実施例24の高分子について、実施例1の高分子と同様にして、<sup>1</sup>H-NMR測定を行い、分子構造を特定した。その結果、実施例24の高分子は、実施例21の高分子と同様に、一般式(1)で示される構造単位F(一般式(1)におけるR<sup>1</sup>は、水素原子であり、R<sup>2</sup>は、メチル基である。)と、式(2)で示される構造単位とを有する共重合体であることが確認できた。

また、実施例24の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルにおける各シグナルの積分値から組成比を算出した。その結果、実施例24の高分子に含まれる式(2)で示される構造単位の含有量は13%であった。

## [0087] 「実施例 25」

100 ml のシュレンク菅で 0.5 ml (4 mmol) の N-ビニル-5,5-ジメチル-オキサゾリジノンと、1 ml (16 mmol) のアクリロニトリルとを混合し、11.2 mg (0.07 mmol) のアゾビスイソブチロニトリルを加えて、60℃で2時間反応させた。反応生成物をメタノール200 ml に投入して再沈殿を行い、濾別乾燥することで0.8 g の実施例 25 の高分子を得た。収率は54%であった。

[0088] 実施例 25 の高分子について、実施例 1 の高分子と同様にして、<sup>1</sup>H-NMR 測定を行い、分子構造を特定した。その結果、実施例 25 の高分子は、一般式 (1) で示される構造単位 G (一般式 (1) における R<sup>1</sup> が水素原子、R<sup>2</sup> は、ジメチル基である。) と、式 (2) で示される構造単位とを有する共重合体であることが確認できた。

また、実施例 25 の<sup>1</sup>H-NMR スペクトルにおける各シグナルの積分値から組成比を算出した。その結果、実施例 25 の高分子に含まれる式 (2) で示される構造単位の含有量は74%であった。

## [0089] 「実施例 26」

100 ml のシュレンク菅で 1.5 ml (12 mmol) の N-ビニル-5,5-ジメチル-オキサゾリジノンと、1 ml (16 mmol) のアクリロニトリルとを混合し、20.4 mg (0.12 mmol) のアゾビスイソブチロニトリルを加えて、60℃で2時間反応させた。反応生成物をメタノール200 ml に投入して再沈殿を行い、濾別乾燥することで1.1 g の実施例 26 の高分子を得た。収率は45%であった。

[0090] 実施例 26 の高分子について、実施例 1 の高分子と同様にして、<sup>1</sup>H-NMR 測定を行い、分子構造を特定した。その結果、実施例 26 の高分子は、実施例 25 と同様に、一般式 (1) で示される構造単位 G (一般式 (1) における R<sup>1</sup> が水素原子、R<sup>2</sup> は、ジメチル基である。) と、式 (2) で示される構造単位とを有する共重合体であることが確認できた。

また、実施例 26 の<sup>1</sup>H-NMR スペクトルにおける各シグナルの積分値が

ら組成比を算出した。その結果、実施例 26 の高分子に含まれる式 (2) で示される構造単位の含有量は 58% であった。

[0091] 「実施例 27」

100 ml のシュレンク菅で 1.5 ml (12 mmol) の N-ビニル-5,5-ジメチル-オキサゾリジノンと、0.8 ml (12 mmol) のアクリロニトリルとを混合し、18.7 mg (0.11 mmol) のアゾビスイソブチロニトリルを加えて、60°C で 2 時間反応させた。反応生成物をメタノール 200 ml に投入して再沈殿を行い、濾別乾燥することで 0.9 g の実施例 27 の高分子を得た。収率は 38% であった。

[0092] 実施例 27 の高分子について、実施例 1 の高分子と同様にして、<sup>1</sup>H-NMR 測定を行い、分子構造を特定した。図 7 は、実施例 27 の高分子の <sup>1</sup>H-NMR 測定チャートである。

その結果、実施例 27 の高分子は、実施例 25 と同様に、一般式 (1) で示される構造単位 G (一般式 (1) における R<sup>1</sup> が水素原子、R<sup>2</sup> は、ジメチル基である。) と、式 (2) で示される構造単位とを有する共重合体であることが確認できた。

また、実施例 27 の <sup>1</sup>H-NMR スペクトルにおける各シグナルの積分値から組成比を算出した。その結果、実施例 27 の高分子に含まれる式 (2) で示される構造単位の含有量は 41% であった。

[0093] 「実施例 28」

100 ml のシュレンク菅で 1.5 ml (12 mmol) の N-ビニル-5,5-ジメチル-オキサゾリジノンと、0.4 ml (6 mmol) のアクリロニトリルとを混合し、16.1 mg (0.10 mmol) のアゾビスイソブチロニトリルを加えて、60°C で 2 時間反応させた。反応生成物をメタノール 200 ml に投入して再沈殿を行い、濾別乾燥することで 1.0 g の実施例 28 の高分子を得た。収率は 49% であった。

[0094] 実施例 28 の高分子について、実施例 1 の高分子と同様にして、<sup>1</sup>H-NMR 測定を行い、分子構造を特定した。その結果、実施例 28 の高分子は、実

施例 25 と同様に、一般式 (1) で示される構造単位 G (一般式 (1) における  $R^1$  が水素原子、 $R^2$  は、ジメチル基である。) と、式 (2) で示される構造単位とを有する共重合体であることが確認できた。

また、実施例 28 の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルにおける各シグナルの積分値から組成比を算出した。その結果、実施例 28 の高分子に含まれる式 (2) で示される構造単位の含有量は 19% であった。

[0095] 「比較例 1」

ポリアクリロニトリル (商品名 181315、Sigma-Aldrich 社製) を比較例 1 の高分子として用いた。

「比較例 2」

ポリ (アクリロニトリル-CO-メチルアクリラート) (商品名 517941、Sigma-Aldrich 社製) を比較例 2 の高分子として用いた。

[0096] このようにして得られた実施例 1 ~ 実施例 28 の高分子についてそれぞれ、一般式 (1) で示される構造単位における  $R^2$  と、式 (2) で示される構造単位の含有量とを、表 1 に示す。

また、比較例 1 および比較例 2 の高分子の化合物名を、それぞれ表 1 に示す。

[0097]

[表1]

	式(1)で示される構造単位の R <sup>1</sup> 及びR <sup>2</sup> 、又は高分子名	式(2)で示される 構造単位の 含有量 (mol%)	ガラス転移 温度(°C)	d <sub>33</sub> (pC/N)
実施例1	A(R <sup>1</sup> =H, R <sup>2</sup> =H)	70%	132	1.7
実施例2	A(R <sup>1</sup> =H, R <sup>2</sup> =H)	49%	140	3.2
実施例3	A(R <sup>1</sup> =H, R <sup>2</sup> =H)	24%	151	2.6
実施例4	A(R <sup>1</sup> =H, R <sup>2</sup> =H)	14%	160	1.6
実施例5	B(R <sup>1</sup> =CH <sub>3</sub> , R <sup>2</sup> =H)	75%	143	1.8
実施例6	B(R <sup>1</sup> =CH <sub>3</sub> , R <sup>2</sup> =H)	55%	170	3.3
実施例7	B(R <sup>1</sup> =CH <sub>3</sub> , R <sup>2</sup> =H)	33%	197	1.9
実施例8	B(R <sup>1</sup> =CH <sub>3</sub> , R <sup>2</sup> =H)	14%	222	1.3
実施例9	C(R <sup>1</sup> =CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , R <sup>2</sup> =H)	73%	141	2
実施例10	C(R <sup>1</sup> =CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , R <sup>2</sup> =H)	60%	155	3.5
実施例11	C(R <sup>1</sup> =CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , R <sup>2</sup> =H)	39%	180	2.9
実施例12	C(R <sup>1</sup> =CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , R <sup>2</sup> =H)	21%	200	2.2
実施例13	D(R <sup>1</sup> =iPr, R <sup>2</sup> =H)	67%	148	1.8
実施例14	D(R <sup>1</sup> =iPr, R <sup>2</sup> =H)	44%	174	2.9
実施例15	D(R <sup>1</sup> =iPr, R <sup>2</sup> =H)	32%	188	2.4
実施例16	D(R <sup>1</sup> =iPr, R <sup>2</sup> =H)	18%	204	1.3
実施例17	E(R <sup>1</sup> =dimethyl, R <sup>2</sup> =H)	73%	156	2.8
実施例18	E(R <sup>1</sup> =dimethyl, R <sup>2</sup> =H)	50%	195	3.9
実施例19	E(R <sup>1</sup> =dimethyl, R <sup>2</sup> =H)	33%	224	1.8
実施例20	E(R <sup>1</sup> =dimethyl, R <sup>2</sup> =H)	17%	251	1.1
実施例21	F(R <sup>1</sup> =H, R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub> )	76%	138	2.2
実施例22	F(R <sup>1</sup> =H, R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub> )	44%	159	3.9
実施例23	F(R <sup>1</sup> =H, R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub> )	28%	174	3.5
実施例24	F(R <sup>1</sup> =H, R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub> )	13%	184	2.9
実施例25	G(R <sup>1</sup> =H, R <sup>2</sup> =dimethyl)	74%	143	2
実施例26	G(R <sup>1</sup> =H, R <sup>2</sup> =dimethyl)	58%	163	3.6
実施例27	G(R <sup>1</sup> =H, R <sup>2</sup> =dimethyl)	41%	184	3.1
実施例28	G(R <sup>1</sup> =H, R <sup>2</sup> =dimethyl)	19%	211	2.3
比較例1	ポリアクリロニトリル	100%	98	0.8
比較例2	ポリ(アクリロニトリル-co-メチ ルアクリラート)	96%	97	0.7

[0098] 実施例1～実施例28、比較例1、比較例2の高分子についてそれぞれ、以下に示す方法により、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)を測定した。その結果を表1に示す。

(ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) の測定方法)

高感度示差走査熱量計 (商品名、DSC6200、セイコーインスツル株式会社製) を用いて、窒素雰囲気下、毎分20°Cの昇温速度で30°Cから200°C、毎分40°Cの降温速度で200°Cから30°C、毎分20°Cの昇温速度で30°Cから200°Cの昇降温操作を行い、2回目昇温時の変曲点を求め、ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) とした。

[0099] また、圧電材料として実施例1～実施例28、比較例1、比較例2の高分子をそれぞれ用いて、以下に示す方法により圧電膜を製造し、圧電定数 $d_{33}$ を測定した。その結果を表1に示す。

[0100] (圧電膜の製造)

圧電材料を溶媒であるN,N-ジメチルホルムアミドに溶解し、20質量%の高分子溶液 (塗布液) を作製した。得られた高分子溶液を、基材としてのPETフィルム (商品名、ルミラー (商標登録)、東レ株式会社製) 上に、乾燥後の厚さが50 $\mu$ mとなるように塗布し、塗膜を形成した。その後、PETフィルム上に形成した塗膜を、120°Cのホットプレート上で6時間乾燥させて、塗膜中の溶媒を除去し、圧電材料シートを得た。

[0101] 得られた圧電材料シートをPETフィルムから剥離し、蒸着法により圧電材料シート的一方の面と、他方の面とにそれぞれ、アルミニウムからなる電極を設けた。その後、高圧電源装置HARB-20R60 (松定プレジジョン株式会社製) と、圧電材料シートの電極とを電氣的に接続し、100MV/mの電場を印加した状態で、140°Cで15分間保持し、その後、電圧を印加したまま室温まで徐冷し、ポーリング処理を施して、シート状の圧電膜を得た。

[0102] (圧電定数 $d_{33}$ の測定方法)

サンプル固定治具として先端の直径が1.5mmであるピンを用いて、圧電膜を測定装置に取り付けた。圧電定数 $d_{33}$ の測定装置としては、PIEZOTEST社のピエゾメーターシステムPM200を用いた。

圧電定数 $d_{33}$ の実測値は、測定される圧電膜の表裏によって、プラスの値

、又はマイナスの値となる。本明細書中においては、圧電定数  $d_{33}$  の値として、実測値の絶対値を記載する。

[0103] 表 1 に示すように、実施例 1～実施例 28 の高分子は、比較例 1 および比較例 2 の高分子と比較して、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が高く、耐熱性が良好であることが確認できた。

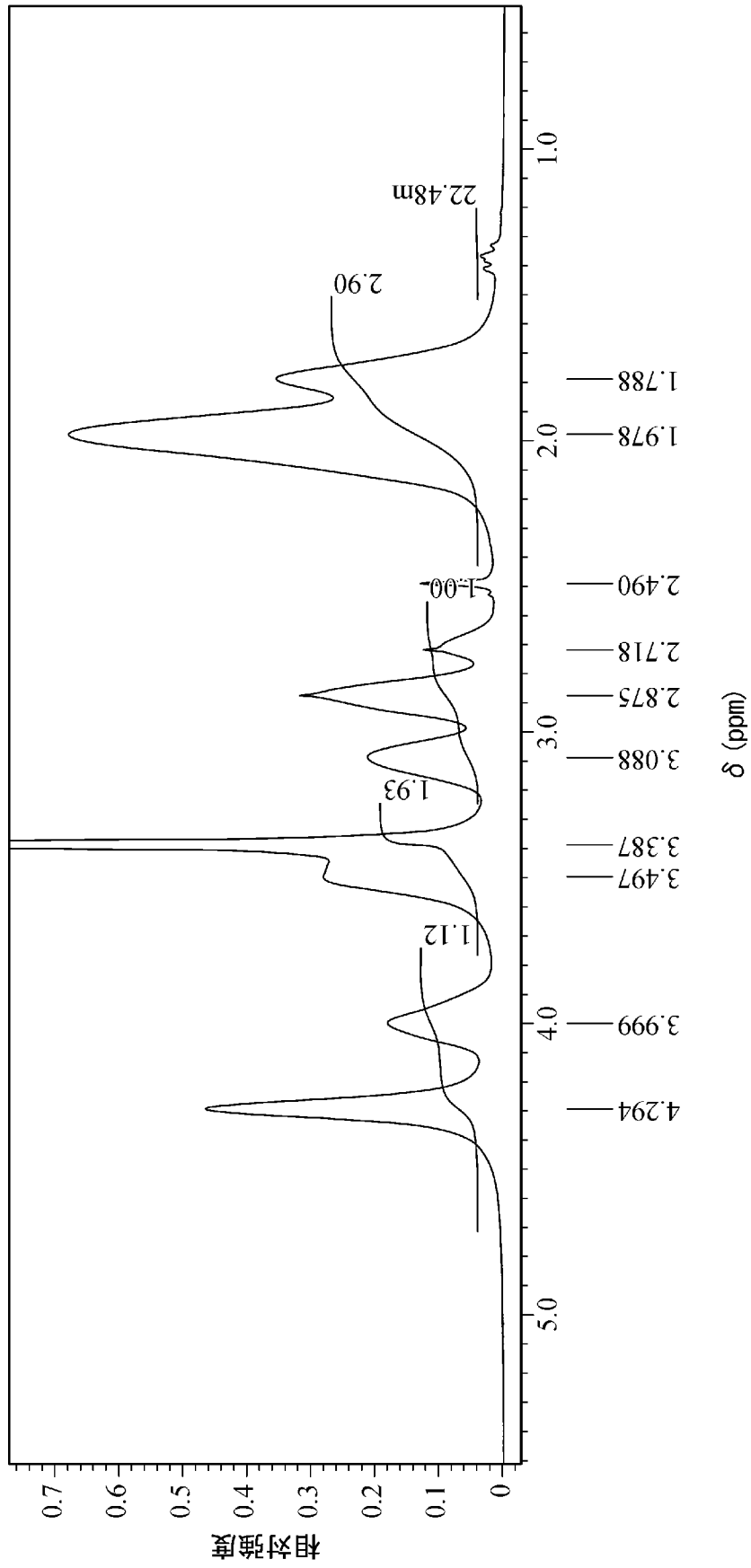
また、実施例 1～実施例 28 の高分子を圧電材料として形成した圧電膜は、比較例 1 の高分子を圧電材料として形成した圧電膜、および比較例 2 の高分子を圧電材料として形成した圧電膜と比較して、圧電定数  $d_{33}$  が高く、圧電特性が良好であった。

特に、式 (2) で示される構造単位の含有量が 30～60 モル%である、実施例 2、実施例 6、実施例 7、実施例 10、実施例 11、実施例 14、実施例 15、実施例 18、実施例 19、実施例 22、実施例 26、又は実施例 27 の高分子を圧電材料として形成した圧電膜は、それぞれ式 (1) で示される構造単位 A～G が同じである他の実施例と比較して、圧電定数  $d_{33}$  が高く、圧電特性が良好であった。

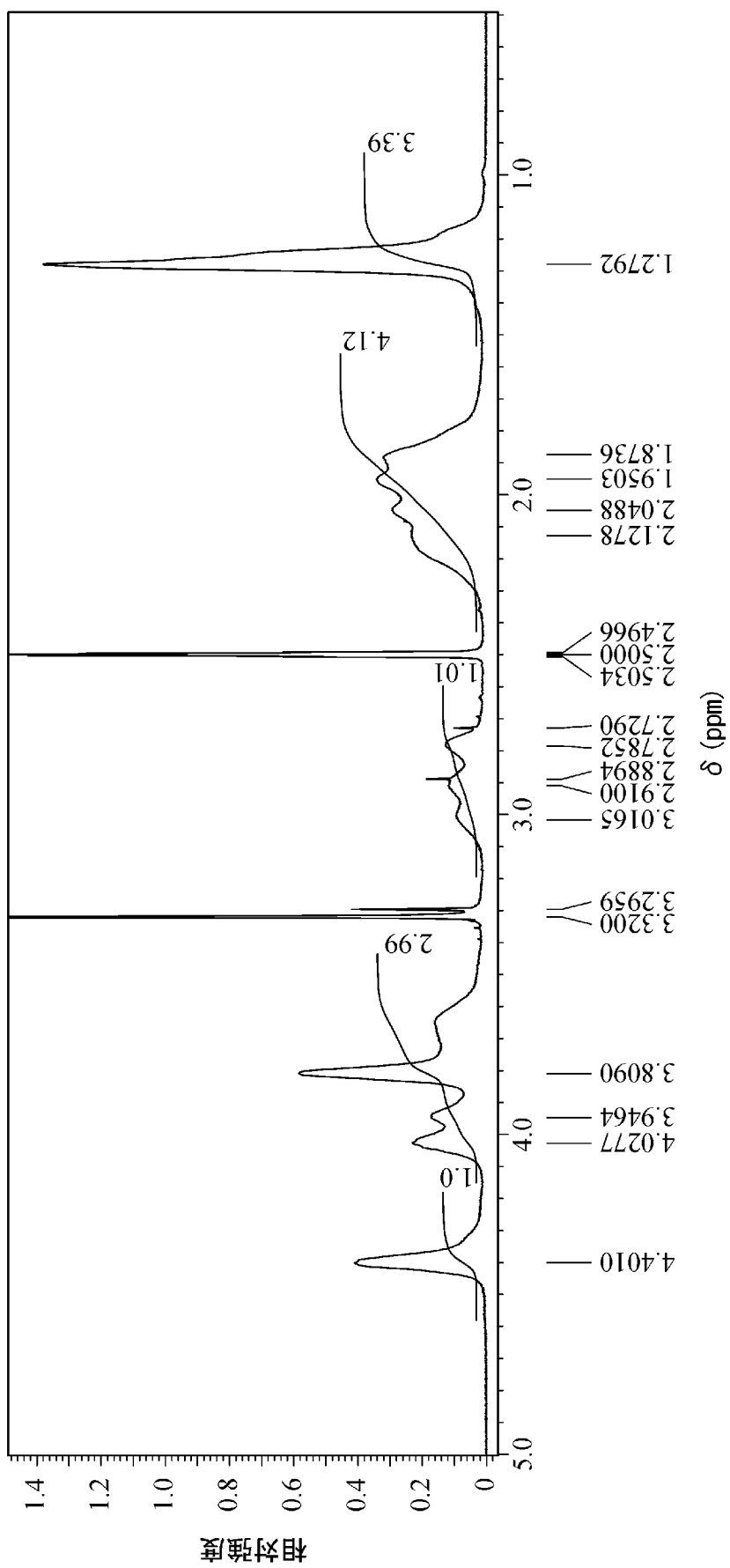


- [請求項6] 請求項1～請求項5のいずれか一項に記載の共重合体を含む圧電材料。
- [請求項7] 請求項1～請求項5のいずれか一項に記載の共重合体を含む圧電膜。
- [請求項8] 請求項5に記載の圧電膜と、前記圧電膜の表面に配置された電極とを有する圧電素子。

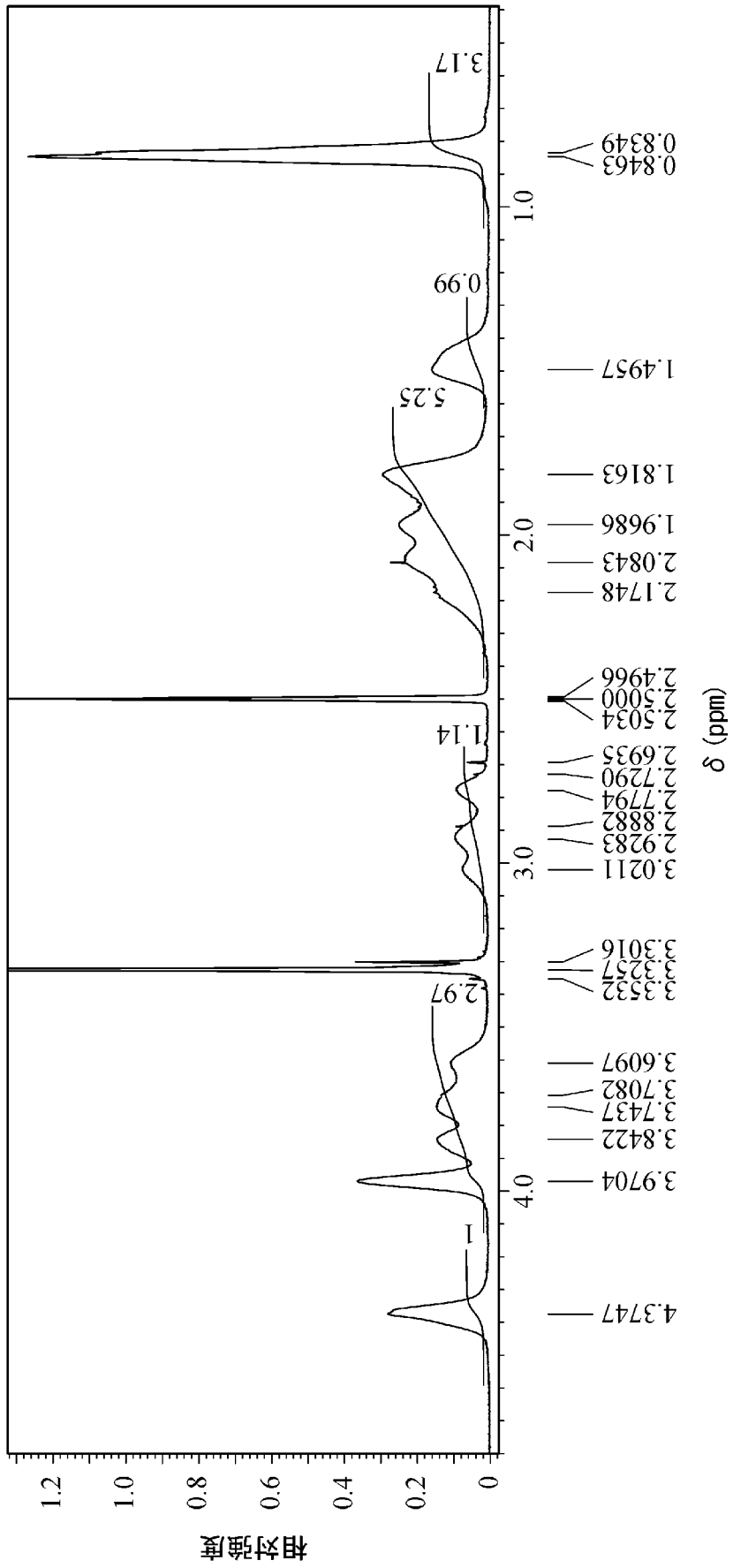
[圖1]



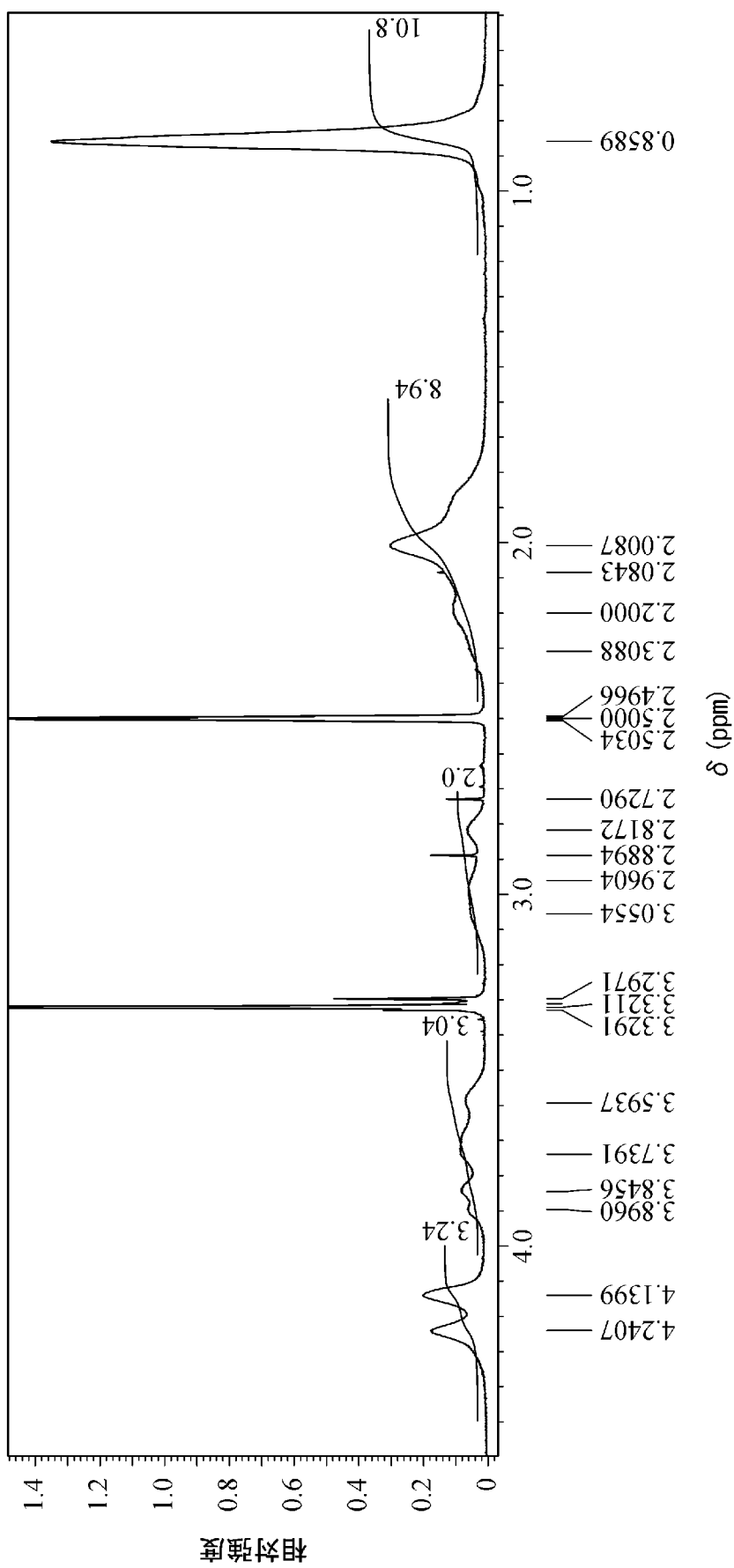
[圖2]



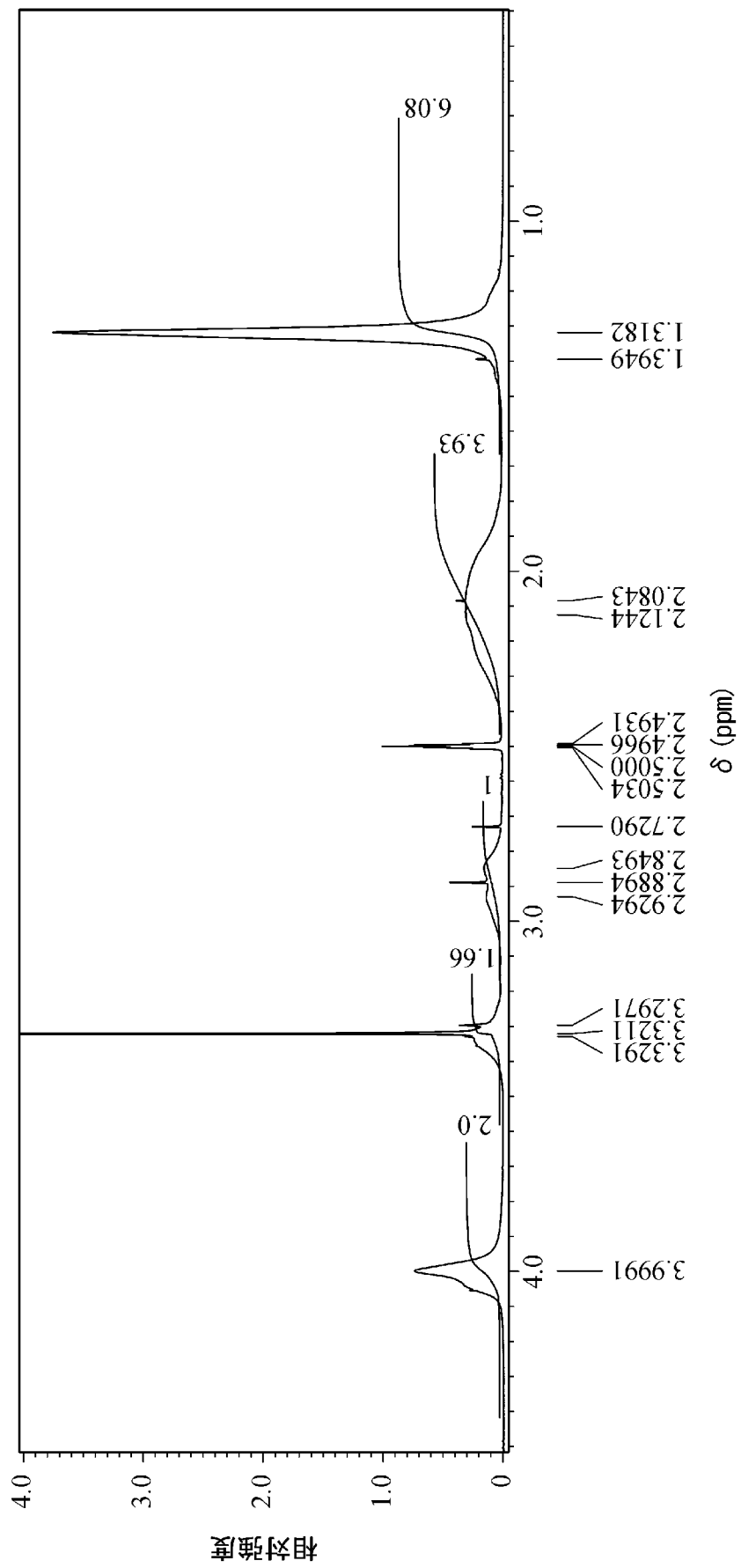
[圖3]



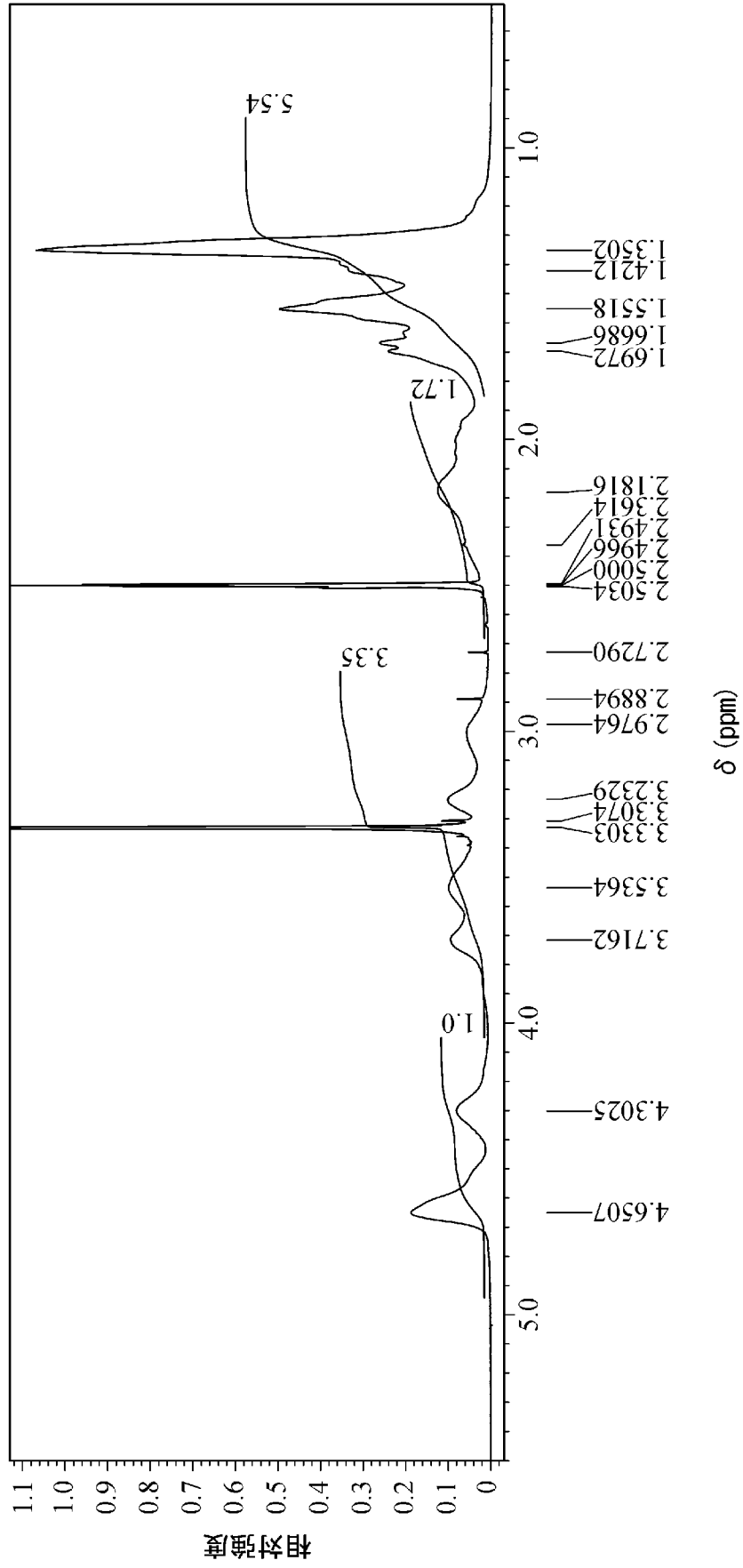
[圖4]



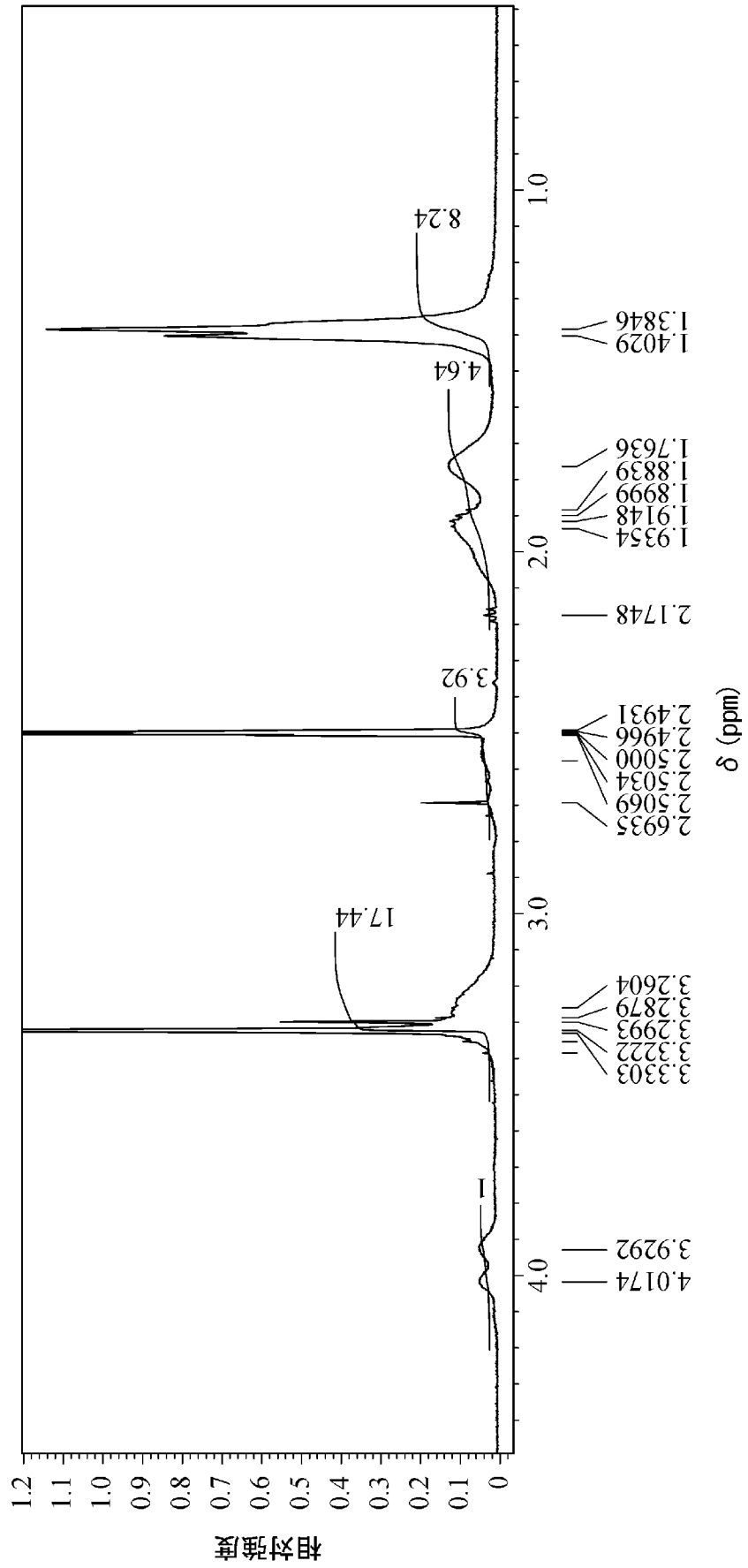
[図5]



[9]



[7]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/015022

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C08F 220/44</i> (2006.01)i; <i>C08F 226/06</i> (2006.01)i; <i>H01L 41/193</i> (2006.01)i FI: C08F226/06; C08F220/44; H01L41/193		
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) C08F220/44; C08F226/06; H01L41/193		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 49-122479 A (DAICEL LTD.) 22 November 1974 (1974-11-22) claims, table 1, example 6	1-5 6-8
X A	US 2818362 A (AMERICAN CYANAMID COMPANY) 31 December 1957 (1957-12-31) example 12	1-5 6-8
X A	US 3337652 A (PRESS, Jack J.) 22 August 1967 (1967-08-22) column 9, tables, copolymers (k), (l)	1-5 6-8
<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 "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>19 April 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>10 May 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2022/015022**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	49-122479	A	22 November 1974	US 3950257 A claims, table 1, example 6	
				GB 1467827 A	
				DE 2414795 A	
				FR 2223062 A	
US	2818362	A	31 December 1957	US 2818399 A example 12	
				GB 807016 A	
				DE 1069874 B	
				FR 1131557 A	
US	3337652	A	22 August 1967	US 3425969 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 220/44(2006.01)i; C08F 226/06(2006.01)i; H01L 41/193(2006.01)i FI: C08F226/06; C08F220/44; H01L41/193		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08F220/44; C08F226/06; H01L41/193 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2022年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2022年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 49-122479 A (ダイセル株式会社) 22.11.1974 (1974 - 11 - 22) 特許請求の範囲、表1の実施例6	1-5 6-8
X A	US 2818362 A (AMERICAN CYANAMID COMPANY) 31.12.1957 (1957 - 12 - 31) 実施例1 2	1-5 6-8
X A	US 3337652 A (JACK J. PRESS) 22.08.1967 (1967 - 08 - 22) 第9欄 表の共重合体(k)、(l)	1-5 6-8
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 19.04.2022	国際調査報告の発送日 10.05.2022	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 堀 洋樹 4J 3034 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/015022

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	49-122479	A	22.11.1974	US	3950257	A	
				特許請求の範囲、表1の実 施例6			
				GB	1467827	A	
				DE	2414795	A	
				FR	2223062	A	
-----							
US	2818362	A	31.12.1957	US	2818399	A	
				実施例12			
				GB	807016	A	
				DE	1069874	B	
				FR	1131557	A	
-----							
US	3337652	A	22.08.1967	US	3425969	A	
-----							