

(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
2014 年 6 月 5 日(05.06.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/084178 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 222/14 (2006.01) *C08F 290/06* (2006.01)
C08F 220/10 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/081678
- (22) 国際出願日: 2013 年 11 月 25 日(25.11.2013)
- (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 2012-259771 2012 年 11 月 28 日(28.11.2012) JP
特願 2012-259772 2012 年 11 月 28 日(28.11.2012) JP
特願 2012-273982 2012 年 12 月 14 日(14.12.2012) JP
特願 2013-085661 2013 年 4 月 16 日(16.04.2013) JP
- (71) 出願人: 東ソー株式会社(TOSOH CORPORATION)
[JP/JP]; 〒7468501 山口県周南市開成町 4 5 6 0
番地 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 北川 貴裕(KITAGAWA Takahiro); 〒
5108540 三重県四日市市霞 1 丁目 8 番地 東
ソー株式会社 四日市事業所内 Mie (JP). 土井
亨(DOI Tohru); 〒5108540 三重県四日市市霞 1 丁
目 8 番地 東ソー株式会社 四日市事業所内
Mie (JP). 藤井 靖芳(FUJII Yasuyoshi); 〒5108540
三重県四日市市霞 1 丁目 8 番地 東ソー株式会
社 四日市事業所内 Mie (JP). 坂口 孝太(SAK-
AGUCHI Kota); 〒5108540 三重県四日市市霞 1 丁
目 8 番地 東ソー株式会社 四日市事業所内
Mie (JP). 乾 章朗(INUI Akira); 〒5108540 三重
県四日市市霞 1 丁目 8 番地 東ソー株式会社 四
日市事業所内 Mie (JP). 伊藤 正泰(ITO Masay-
- asu); 〒5108540 三重県四日市市霞 1 丁目 8 番地
東ソー株式会社 四日市事業所内 Mie (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 信栄特許事務所(SHIN-EI
PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新
橋一丁目 7 番 1 3 号 虎ノ門イーストビルディ
ング 8 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, 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, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, 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:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: (FUMARIC ACID DIESTER)-(CINNAMIC ACID ESTER) COPOLYMER, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND FILM PRODUCED USING SAME

(54) 発明の名称: フマル酸ジエステル-ケイ皮酸エステル系共重合体、その製造方法及びそれを用いたフィルム

(57) Abstract: Provided are: a novel (fumaric acid diester)-(cinnamic acid ester) copolymer, which is expected to keep strength thereof at an excellent level or can have excellent toughness when formed into a film, and which has a high molecular weight; a method for producing the copolymer with high efficiency; and a film produced using the copolymer. The (fumaric acid diester)-(cinnamic acid ester) copolymer contains a fumaric acid diester residue unit, a cinnamic acid ester residue unit having a C₁₋₆ alkyl group, and a residue unit of a polyfunctional monomer having at least two radically polymerizable functional groups.

(57) 要約: フィルムとした際も、優れた強度を保持することが期待されるか、または、優れた靱性を有する、高分子量の新規なフマル酸ジエステル-ケイ皮酸エステル系共重合体、それを効率よく製造する方法、及びそれを用いたフィルムを提供する。フマル酸ジエステル-ケイ皮酸エステル系共重合体は、フマル酸ジエステル残基単位、炭素数 1～6 のアルキル基を有するケイ皮酸エステル残基単位及び 2 個以上のラジカル重合性官能基を有する多官能単量体の残基単位を含む。

WO 2014/084178 A1

明 細 書

発明の名称：

フマル酸ジエステルーケイ皮酸エステル系共重合体、その製造方法及びそれを用いたフィルム

技術分野

[0001] 本発明は、新規なフマル酸ジエステルーケイ皮酸エステル系共重合体、その製造方法及びそれを用いたフィルムに関するものであり、さらに詳細には、フィルム等への適用も期待される高分子量の新規なフマル酸ジエステルーケイ皮酸エステル系共重合体、それを効率的に製造する方法及びそれを用いたフィルムに関するものである。

背景技術

[0002] 液晶ディスプレイは、マルチメディア社会における最も重要な表示デバイスとして、携帯電話、コンピュータ用モニター、ノートパソコン、テレビまで幅広く使用されている。液晶ディスプレイには表示特性向上のため多くの光学フィルムが用いられており、特に位相差フィルムは正面や斜めから見た場合のコントラストの向上、色調の補償等大きな役割を果たしている。従来の位相差フィルムとしては、ポリカーボネートや環状ポリオレフィンが使用されており、これらの高分子はいずれも正の複屈折を有する高分子である。

[0003] そして、負の複屈折を有する高分子としてはアクリル樹脂やポリスチレンがあるが、アクリル樹脂は位相差が小さく、位相差フィルムとしての特性は十分でない。ポリスチレンは、低温領域での光弾性係数が大きいためにわずかな応力で位相差が変化するなど位相差の安定性の課題、位相差の波長依存性が大きいといった光学特性上の課題、さらに耐熱性が低いという実用上の課題があり、現状用いられていない。

負の複屈折を有する位相差フィルムへの市場の要求に対して、フマル酸ジエステル系樹脂及びそれよりなるフィルムが提案されている（例えば、特許文献1～5参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：日本国特開2008-112141号公報
特許文献2：日本国特開2012-032784号公報
特許文献3：国際公開第2012/005120号パンフレット
特許文献4：日本国特開2008-129465号公報
特許文献5：日本国特開2006-193616号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 特許文献1～5で提案されたフマル酸ジエステル系樹脂及びそれよりなるフィルムは、高い面外位相差を発現するものであるものの、現状においては、薄膜においてもフィルムとしての特性を維持しつつ、より高い面外位相差を発現する樹脂の出現が求められている。

本発明の目的は、フィルムとした際も優れた強度を保持することが期待される高分子量の新規なフマル酸ジエステル-ケイ皮酸エステル系共重合体、それを効率よく製造する方法及びそれを用いたフィルムを提供することにある。

また、本発明の目的は、フィルムとした際も優れた靱性を有する高分子量の新規なフマル酸ジエステル-ケイ皮酸エステル系共重合体、それを効率よく製造する方法及びそれを用いたフィルムを提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0006] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定のフマル酸ジエステル-ケイ皮酸エステル系共重合体が上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、フマル酸ジエステル残基単位、炭素数1～6のアルキル基を有するケイ皮酸エステル残基単位及び2個以上のラジカル重合性官能基を有する多官能単量体の残基単位を含むフマル酸ジエステル-ケイ皮酸

エステル系共重合体、その製造方法、及びそれを用いたフィルムに関するものである。

発明の効果

- [0007] 本発明のフマル酸ジエステルーケイ皮酸エステル系共重合体は、分子量が高いことから、フィルム等とした際の特性に優れ、また、本発明のフマル酸ジエステルーケイ皮酸エステル系共重合体の製造方法は、新規なフマル酸ジエステルーケイ皮酸エステル系共重合体を効率よく製造することができる。

発明を実施するための形態

- [0008] 以下、本発明のフマル酸ジエステルーケイ皮酸エステル系共重合体について詳細に説明する。

本発明のフマル酸ジエステルーケイ皮酸エステル系共重合体は、フマル酸ジエステル残基単位、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を有するケイ皮酸エステル残基単位及び 2 個以上のラジカル重合性官能基を有する多官能単量体の残基単位を含むフマル酸ジエステルーケイ皮酸エステル系共重合体である。

- [0009] ここで、フマル酸ジエステル残基単位としては、例えば、フマル酸ジメチル残基単位、フマル酸ジエチル残基単位、フマル酸ジイソプロピル残基単位、フマル酸ジ n - ブチル残基単位、フマル酸ジ s - ブチル残基単位、フマル酸ジ t - ブチル残基単位、フマル酸ジ n - ペンチル残基単位、フマル酸ジ s - ペンチル残基単位、フマル酸ジ t - ペンチル残基単位、フマル酸ジ n - ヘキシル残基単位、フマル酸ジ s - ヘキシル残基単位、フマル酸ジ t - ヘキシル残基単位、フマル酸ジシクロプロピル残基単位、フマル酸ジシクロペンチル残基単位、フマル酸ジシクロヘキシル残基単位、フマル酸ビス（2 - エチルヘキシル）残基単位等が挙げられ、これらは 1 種または 2 種以上含まれていても良い。そして、特に高分子量を有するフマル酸ジエステルーケイ皮酸エステル系共重合体を効率よく得ることが可能になることから、フマル酸ジエチル残基単位、フマル酸ジイソプロピル残基単位が好ましい。

- [0010] また、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を有するケイ皮酸エステル残基単位における炭素数 1 ～ 6 のアルキル基は、それぞれ独立しており、例えば、メチル

基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基等が挙げられる。また、これらはフッ素、塩素等のハロゲン基；エーテル基；エステル基またはアミノ基等で置換されていてもよい。炭素数1～6のアルキル基を有するケイ皮酸エステル残基単位としては、炭素数1～6のアルキル基を有するケイ皮酸エステルから誘導されるものを挙げることができる。そして、炭素数1～6のアルキル基を有するケイ皮酸エステルとしては、例えば、ケイ皮酸メチル、ケイ皮酸エチル、ケイ皮酸*n*-プロピル、ケイ皮酸イソプロピル、ケイ皮酸*n*-ブチル、ケイ皮酸イソブチル、ケイ皮酸*t*-ブチル、ケイ皮酸*n*-ペンチル、ケイ皮酸*n*-ヘキシル等が挙げられる。また、これらは1種または2種以上含まれていてもよい。そして、その中でも、特に高分子量を有するフマル酸ジエステル-ケイ皮酸エステル系共重合体を効率よく得ることが可能となることから、ケイ皮酸メチル残基単位、ケイ皮酸エチル残基単位、ケイ皮酸イソプロピル残基単位であることが好ましい。

[0011] また、2個以上のラジカル重合性官能基を有する多官能単量体の残基単位におけるラジカル重合性官能基としては、例えば、ビニル基、メタクリル基等を挙げることができ、これらラジカル重合性官能基を2個以上有する多官能単量体の残基単位であれば如何なるものでもよい。該残基単位を誘導するラジカル重合性官能基を2個以上有する多官能単量体としては、多官能性ビニル系化合物、多官能性メタクリル系化合物等から誘導されるものが挙げられ、これらは1種または2種以上含まれていてもよい。多官能性ビニル系化合物としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン、トリビニルベンゼン、ジビニルビフェニル、ジビニルナフタレン、ジビニルフルオレン、ジビニルカルバゾール、ジビニルピリジン等の芳香族ポリビニル化合物；アジピン酸ジビニル、マレイン酸ジビニル、フタル酸ジビニル、イソフタル酸ジビニル、イタコン酸ジビニル等のポリビニルエステル化合物；マレイン酸ジアリル、フタル酸ジアリル、イソフタル酸ジアリル、アジピン酸ジアリル等のポリアリルエステル化合物；ジビニルエーテル、エ

チレングリコールジビニルエーテル、プロパンジオールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、1-メチルプロパンジオールジビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、1-エチルエチレングリコールジビニルエーテル、1-メチルプロパンジオールジビニルエーテル、2-メチルプロパンジオールジビニルエーテル、1,1-ジメチルエチレングリコールジビニルエーテル、1,2-ジメチルエチレングリコールジビニルエーテル、1-エチルエチレングリコールジビニルエーテル、シクロヘキサン-1,4-ジビニルエーテル、1,6-ヘキサジオールジビニルエーテル、1,4-シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル、1,3-シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル、1,2-シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル、p-キシレングリコールジビニルエーテル、m-キシレングリコールジビニルエーテル、o-キシレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ペンタエチレングリコールジビニルエーテル、オリゴエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、トリプロピレングリコールジビニルエーテル、テトラプロピレングリコールジビニルエーテル、ペンタプロピレングリコールジビニルエーテル、オリゴプロピレングリコールジビニルエーテル、ポリプロピレングリコールジビニルエーテル、エチレングリコール-プロピレングリコール共重合体ジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、(メタ)アクリル酸2-ビニロキシエチル、(メタ)アクリル酸3-ビニロキシプロピル、(メタ)アクリル酸1-メチル-2-ビニロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ビニロキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-ビニロキシブチル、(メタ)アクリル酸1-メチル-3-ビニロキシプロピル、(メタ)アクリル酸1-ビニロキシメチルプロピル、(メタ)アクリル酸2-メチル-3-ビニロキシプロピル、(メタ)アクリル酸1,1-ジメチル-2-ビニロキシエチル、(メタ)

）アクリル酸3-ビニロキシブチル、（メタ）アクリル酸1-メチル-2-ビニロキシプロピル、（メタ）アクリル酸2-ビニロキシブチル、（メタ）アクリル酸4-ビニロキシシクロヘキシル、（メタ）アクリル酸6-ビニロキシヘキシル、（メタ）アクリル酸4-ビニロキシメチルシクロヘキシルメチル、（メタ）アクリル酸3-ビニロキシメチルシクロヘキシルメチル、（メタ）アクリル酸2-ビニロキシメチルシクロヘキシルメチル、（メタ）アクリル酸p-ビニロキシメチルフェニルメチル、（メタ）アクリル酸m-ビニロキシメチルフェニルメチル、（メタ）アクリル酸o-ビニロキシメチルフェニルメチル、（メタ）アクリル酸2-（ビニロキシエトキシ）エチル、（メタ）アクリル酸2-（ビニロキシイソプロポキシ）エチル、（メタ）アクリル酸2-（ビニロキシエトキシ）プロピル、（メタ）アクリル酸2-（ビニロキシエトキシ）イソプロピル、（メタ）アクリル酸2-（ビニロキシイソプロポキシ）プロピル、（メタ）アクリル酸2-（ビニロキシイソプロポキシ）イソプロピル、（メタ）アクリル酸2-（ビニロキシエトキシエトキシ）エチル、（メタ）アクリル酸2-（ビニロキシエトキシイソプロポキシ）エチル、（メタ）アクリル酸2-（ビニロキシイソプロポキシエトキシ）エチル、（メタ）アクリル酸2-（ビニロキシイソプロポキシイソプロポキシ）プロピル、（メタ）アクリル酸2-（ビニロキシエトキシエトキシ）プロピル、（メタ）アクリル酸2-（ビニロキシエトキシイソプロポキシ）プロピル、（メタ）アクリル酸2-（ビニロキシイソプロポキシイソプロポキシ）プロピル、（メタ）アクリル酸2-（ビニロキシエトキシエトキシ）イソプロピル、（メタ）アクリル酸2-（ビニロキシエトキシイソプロポキシ）イソプロピル、（メタ）アクリル酸2-（ビニロキシイソプロポキシエトキシ）イソプロピル、（メタ）アクリル酸2-（ビニロキシイソプロポキシイソプロポキシ）イソプロピル、（メタ）アクリル酸2-（ビニロキシエトキシエトキシエトキシ）エチル、（メタ）アクリル酸2-（ビニロキシエトキシエトキシエトキシエトキシ）エチル、（メタ）アクリル酸2-（イソプ

ロポキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(イソプロポキシエトキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(イソプロポキシエトキシエトキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(イソプロポキシエトキシエトキシエトキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、(メタ)アクリル酸ポリプロピレングリコールモノビニルエーテル等の2個以上のラジカル重合性官能基を有する多官能性ビニルエーテル；ジアリルエーテル、ジアリルオキシエタン、トリアリルオキシエタン、テトラアリルオキシエタン、テトラアリルオキシプロパン、テトラアリルオキシブタン、テトラメタリルオキシエタン等のポリアリルエーテル化合物；1,4-ジビニルパーフルオロブタン、1,6-ジビニルパーフルオロヘキサン、1,8-ジビニルパーフルオロオクタン等のポリビニルフッ素化合物；1,4-フェニレンビスマレイミド、1,1'- (メチレンジー4,1-フェニレン)ビスマレイミド等のビスマレイミド類等が挙げられる。また、多官能性メタクリル系化合物としては、例えば、ベンゼントリメタクリル酸エステル、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、1,9-ノナンジオールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジメタクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジメタクリレート、グリセリントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート等が挙げられる。そして、本発明のフマル酸ジエステル-ケイ皮酸エステル系共重合体は、2個以上のラジカル重合性官能基を有する多官能単量体の残基単位を含んでなることにより、より高分子量化が達成できると共に、重合体となる際の単量体の重合転化率も高く、生産性の効率にも優れるものとなるものである。ここで、

2個以上のラジカル重合性官能基を有する多官能単量体の残基単位としては、本発明の共重合体がフィルムとして用いられる場合に、得られるフィルムがより靱性に優れるものとなり、より優れた強度を保持するものとなるため、芳香族ポリビニル化合物又は2個以上のラジカル重合性官能基を有する多官能性ビニルエーテルであることが好ましい。なお、該多官能性ビニルエーテルは、1個以上のビニルエーテル単位を有する部位を含む多官能性ビニルエーテルであれば、特に制限はない。

[0012] 該フマル酸ジエステル－ケイ皮酸エステル系共重合体は、本発明の範囲を超えない限り、他の単量体残基単位を含有していてもよく、他の単量体残基単位としては、例えば、スチレン残基単位、 α -メチルスチレン残基単位等のスチレン類残基単位；（メタ）アクリル酸残基単位；（メタ）アクリル酸メチル残基単位、（メタ）アクリル酸エチル残基単位、（メタ）アクリル酸ブチル残基単位等の（メタ）アクリル酸エステル残基単位；酢酸ビニル残基単位、プロピオン酸ビニル残基単位等のビニルエステル類残基単位；アクリロニトリル残基単位；メタクリロニトリル残基単位；メチルビニルエーテル残基単位、エチルビニルエーテル残基単位、ブチルビニルエーテル残基単位等のビニルエーテル類残基単位；N-メチルマレイミド残基単位、N-シクロヘキシルマレイミド残基単位、N-フェニルマレイミド残基単位等のN-置換マレイミド類残基単位；エチレン残基単位、プロピレン残基単位等のオレフィン類残基単位より選ばれる1種または2種以上を挙げることができる。

[0013] 本発明のフマル酸ジエステル－ケイ皮酸エステル系共重合体の組成は、溶媒等の溶解性に優れ、フィルムとした際の強度等に優れる高分子量体のフマル酸ジエステル残基単位50～98モル%、炭素数1～6のアルキル基を有するケイ皮酸エステル残基単位1～49モル%及び2個以上のラジカル重合性官能基を有する多官能単量体の残基単位0.01～1モル%が好ましく、フマル酸ジイソプロピル残基単位50～98.5モル%、炭素数1～6のアルキル

基を有するケイ皮酸エステル残基単位 1～49、5モル%及び2個以上のラジカル重合性官能基を有する多官能単量体の残基単位 0.01～0.5モル%がさらに好ましく、フマル酸ジエステル残基単位 69.7～96.7モル%、炭素数 1～6 のアルキル基を有するケイ皮酸エステル残基単位 3～30モル%及び2個以上のラジカル重合性官能基を有する多官能単量体の残基単位 0.01～0.3モル%が特に好ましい。

[0014] 本発明のフマル酸ジエステル-ケイ皮酸エステル系共重合体は、機械特性、フィルムとした際の強度に優れたものとなることから、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）により測定した溶出曲線より得られる標準ポリスチレン換算の数平均分子量が 70000～500000であることが好ましく、80000～500000であることがさらに好ましく、80000～300000であることが特に好ましく、90000～300000であることが最も好ましい。

[0015] 本発明のフマル酸ジエステル-ケイ皮酸エステル系共重合体の製造方法としては、フマル酸ジエステル-ケイ皮酸エステル系共重合体を得られる限りにおいて如何なる方法により製造してもよく、例えば、フマル酸ジエステル、炭素数 1～6 のアルキル基を有するケイ皮酸エステル及び2個以上のラジカル重合性官能基を有する多官能単量体のラジカル重合等を行うことにより製造することができる。そして、その際の炭素数 1～6 のアルキル基を有するケイ皮酸エステルとしては、上記した炭素数 1～6 のアルキル基を有するケイ皮酸エステル残基単位を誘導する化合物等を挙げることができる。また、2個以上のラジカル重合性官能基を有する多官能単量体としては、上記した2個以上のラジカル重合性官能基を有していた多官能単量体の残基単位を誘導する化合物等を挙げることができる。

[0016] 前記ラジカル重合は公知の重合方法、例えば、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、沈殿重合法、乳化重合法のいずれも採用可能である。

ラジカル重合を行う際のラジカル重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、ラウリルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド

、アセチルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等の有機過酸化物；2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-ブチロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)等のアゾ系開始剤等が挙げられる。

[0017] そして、溶液重合法、懸濁重合法、沈殿重合法、乳化重合法において使用可能な溶媒として特に制限はなく、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール系溶媒；シクロヘキサン；ジオキサン；テトラヒドロフラン；アセトン；メチルエチルケトン；ジメチルホルムアミド；酢酸イソプロピル；水等が挙げられ、これらの混合溶媒も挙げられる。

また、ラジカル重合を行う際の重合温度は、ラジカル重合開始剤の分解温度に応じて適宜設定することができ、反応の制御が容易であることから、一般的には30～150℃の範囲で行うことが好ましい。

[0018] さらに、本発明のフマル酸ジエステル-ケイ皮酸エステル系共重合体を製造する際には、より高分子量のフマル酸ジエステル-ケイ皮酸エステル系共重合体をより効率よく製造することが可能となることから、フマル酸ジエステル50～98モル%、炭素数1～6のアルキル基を有するケイ皮酸エステル1～49モル%、2個以上のラジカル重合性官能基を有する多官能単量体0.01～1モル%の割合で含む合計単量体を100モル%として、ラジカル重合開始剤0.001～2モル%の存在下、ラジカル重合反応を行うことが好ましい。

[0019] 本発明のフマル酸ジエステル-ケイ皮酸エステル系共重合体は、溶媒に対する溶解性に優れ、溶液キャスト等の方法により、フィルムとすることが可能であり、該フィルムはフィルム強度等に優れるものとなる。

[0020] 本発明において、フマル酸ジエステル-ケイ皮酸エステル系共重合体の好

ましい態様は、フマル酸ジエステル残基単位がフマル酸ジイソプロピル残基単位であり、2個以上のラジカル重合性官能基を有する多官能単量体の残基単位がウレタン結合またはエステル結合を有する多官能性アクリレートの残基単位であるフマル酸ジエステル-ケイ皮酸エステル系共重合体である。

[0021] 以下に、フマル酸ジエステル残基単位がフマル酸ジイソプロピル残基単位であり、2個以上のラジカル重合性官能基を有する多官能単量体の残基単位がウレタン結合またはエステル結合を有する多官能性アクリレートの残基単位であるフマル酸ジエステル-ケイ皮酸エステル系共重合体について説明する。

[0022] ウレタン結合を有する多官能性アクリレートの残基単位としては、ウレタン結合を有する部位と2個以上のアクリレート単位を有する部位を含む多官能性アクリレートの残基単位であれば如何なるものでもよい。また、エステル結合を有する多官能性アクリレートの残基単位としては、エステル結合を有する部位と2個以上のアクリレート単位を有する部位を含む多官能性アクリレートの残基単位であれば如何なるものでもよい。

[0023] そして、本発明の好ましい態様であるフマル酸ジエステル-ケイ皮酸エステル系共重合体は、ウレタン結合またはエステル結合を有する多官能性アクリレートの残基単位を含んでなることにより、より高分子量化が達成できると共に、重合体となる際の単量体の重合転化率も高く、生産性の効率にも優れるものとなるものである。また、得られたフマル酸ジエステル-ケイ皮酸エステル系共重合体をフィルムとした際には韌性に優れるフィルムとなるものである。ここで、ウレタン結合およびエステル結合を有さない多官能性アクリレートの残基単位である場合、得られる重合体は高分子量化が達成し難い、得られるフィルムが韌性に劣る等の課題が発生する場合がある。また、多官能性アクリレート以外の残基単位である場合、重合転化率向上効果が発現し難く、生産効率向上効果の見られない等の課題が発生する場合がある。

[0024] ウレタン結合を有する多官能性アクリレートの残基単位を誘導するウレタン結合を有する多官能性アクリレートは、例えば、イソシアネート基を有す

るアクリレート類とポリアルコール類とのウレタン化反応により製造する方法、ヒドロキシル基を有するアクリレート類とポリイソシアネート類とのウレタン化反応により製造する方法等により入手することが可能である。イソシアネート基を有するアクリレート類としては、例えば、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート、3-アクリロイルオキシプロピルイソシアネート、4-アクリロイルオキシブチルイソシアネート、5-アクリロイルオキシペンチルイソシアネート、6-アクリロイルオキシヘキシルイソシアネート、3-アクリロイルオキシフェニルイソシアネート、4-アクリロイルオキシフェニルイソシアネート等が挙げられ、ポリアルコール類としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、グリセリン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。また、ヒドロキシル基を有するアクリレート類としては、ヒドロキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等が挙げられ、ポリイソシアネート類としては、ヘキサメチレンジイソシアナート、ビス(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタン、イソホロンジイソシアナート、ビス(イソシアナトメチル)ノルボルナン、ヘキサメチレンジイソシアナートトリマー等が挙げられる。そして、該ウレタン結合を有する多官能性アクリレートは、例えば、ヒドロキシエチルアクリレートとヘキサメチレンジイソシアナートとの反応生成物、ヒドロキシエチルアクリレートとビス(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタンとの反応生成物、ヒドロキシエチルアクリレートとイソホロンジイソシアナートとの反応生成物、2-ヒドロキシプロピルアクリレートとビス(イソシアナトメチル)ノルボルナンとの反応生成物、ポリエチレングリコールアクリレートとヘキサメチレンジイソシアナートとの反応生成物、ポリエチレングリコールアクリレートビス(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタンとの反応生成物、ポリエチレングリコールアクリレートとイソホロンジイソシアナートとの反応生成物、

ペンタエリスリトールトリアクリレートとヘキサメチレンジイソシアナートとの反応生成物、ペンタエリスリトールトリアクリレートとイソホロンジイソシアナートとの反応生成物、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとヘキサメチレンジイソシアナートトリマーとの反応生成物等であることができ、これらが1種または2種以上含まれているものであってもよい。

[0025] また、該ウレタン結合を有する多官能性アクリレートは、市販品として、例えば、(商品名) U-2 P P A (新中村化学工業(株)製)、(商品名) U-6 H A (新中村化学工業(株)製)、(商品名) U A-3 2 P (新中村化学工業(株)製)、(商品名) U A-N D P (新中村化学工業(株)製)、(商品名) U-1 0 8 A (新中村化学工業(株)製)、(商品名) U A-5 1 1 (新中村化学工業(株)製)、(商品名) U A-4 2 0 0 (新中村化学工業(株)製)、(商品名) U A-3 4 0 P (新中村化学工業(株)製)、(商品名) U A-6 2 0 0 (新中村化学工業(株)製)、(商品名) U-1 0 8 (新中村化学工業(株)製)、(商品名) U A-5 1 2 (新中村化学工業(株)製)、(商品名) U A-7 0 0 0 (新中村化学工業(株)製)、(商品名) U A-7 2 0 0 (新中村化学工業(株)製)、(商品名) M-1 2 0 0 (東亜合成(株)製)、(商品名) M-1 6 0 0 (東亜合成(株)製)、(商品名) M-1 9 6 0 (東亜合成(株)製)等が入手可能である。

[0026] エステル結合を有する多官能性アクリレートの残基単位を誘導するエステル結合を有する多官能性アクリレートは、例えば、カルボン酸基、カルボン酸エステル基又は酸ハライド基を有するアクリレート類とポリアルコール類とのエステル化反応により製造する方法、ヒドロキシル基を有するアクリレート類とポリカルボン酸化合物、ポリカルボン酸エステル化合物又はポリ酸ハライド化合物とのエステル化反応により製造する方法等により入手することが可能である。カルボン酸基、カルボン酸エステル基又は酸ハライド基を有するアクリレート類としては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチルエステル、アクリル酸エチルエステル、アクリル酸ブチルエステル、アクリル酸クロライド、アクリル酸ブロマイド等が挙げられ、ポリアルコール類とし

ては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 9-ノナンジオール、グリセリン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ペンタエリスリトール等が挙げられる。また、ヒドロキシル基を有するアクリレート類としては、ヒドロキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等が挙げられ、ポリカルボン酸化合物、ポリカルボン酸エステル化合物又はポリ酸ハライド化合物としては、シュウ酸、シュウ酸ジメチルエステル、シュウ酸ジエチルエステル、シュウ酸ジクロライド、シュウ酸ジブロマイド、マロン酸、マロン酸ジメチルエステル、マロン酸ジエチルエステル、マロン酸ジクロライド、マロン酸ジブロマイド、グルタル酸、グルタル酸ジメチルエステル、グルタル酸ジエチルエステル、グルタル酸ジクロライド、グルタル酸ジブロマイド、アジピン酸、アジピン酸ジメチルエステル、アジピン酸ジエチルエステル、アジピン酸ジクロライド、アジピン酸ジブロマイド等が挙げられる。そして、該エステル結合を有する多官能性アクリレートは、例えば、エチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリブチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、1, 9-ノナンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリエステルジアクリレート、トリグリセロールジアクリレート、エチレンオキシド変性グリセリントリアクリレート、プロピレンオキシド変性グリセリントリアクリレート、エピクロルヒドリン変性グリセリントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパントトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、エチレンオキシド変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジ

ペンタエリスリトールヘキサアクリレート等であることができ、これらが1種または2種以上含まれているものであってもよい。

[0027] 本発明において、フマル酸ジエステル残基単位がフマル酸ジイソプロピル残基単位であり、2個以上のラジカル重合性官能基を有する多官能単量体の残基単位がウレタン結合またはエステル結合を有する多官能性アクリレートの残基単位である場合、フマル酸ジエステル-ケイ皮酸エステル系共重合体の組成は、溶媒等の溶解性に優れ、フィルムとした際の強度、靱性等に優れた高分子量体のフマル酸ジエステル-ケイ皮酸エステル系共重合体となることから、フマル酸ジイソプロピル残基単位50～98.5モル%、炭素数1～6のアルキル基を有するケイ皮酸エステル残基単位1～49.5モル%及びウレタン結合またはエステル結合を有する多官能性アクリレートの残基単位0.01～0.5モル%が好ましく、フマル酸ジイソプロピル残基単位69.7～96.7モル%、炭素数1～6のアルキル基を有するケイ皮酸エステル残基単位3～30モル%及びウレタン結合またはエステル結合を有する多官能性アクリレートの残基単位0.01～0.3モル%がさらに好ましい。

[0028] 本発明において、2個以上のラジカル重合性官能基を有する多官能単量体の残基単位がウレタン結合を有する多官能性アクリレートの残基単位である場合、機械特性、フィルムとした際の強度、靱性に優れたものとなることから、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）により測定した溶出曲線より得られる標準ポリスチレン換算の数平均分子量が70000～500000であることが好ましく、80000～300000であることがさらに好ましい。

本発明において、2個以上のラジカル重合性官能基を有する多官能単量体の残基単位がエステル結合を有する多官能性アクリレートの残基単位である場合、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）により測定した溶出曲線より得られる標準ポリスチレン換算の数平均分子量が60000～500000であることが好ましく、80000～300000である

ことがさらに好ましい。

[0029] 本発明において、フマル酸ジエステル残基単位がフマル酸ジイソプロピル残基単位であり、2個以上のラジカル重合性官能基を有する多官能単量体の残基単位がウレタン結合またはエステル結合を有する多官能性アクリレートの残基単位であるフマル酸ジエステル-ケイ皮酸エステル系共重合体を製造する際には、より高分子量のフマル酸ジエステル-ケイ皮酸エステル系共重合体をより効率よく製造することが可能となることから、フマル酸ジイソプロピル50～98.5モル%、炭素数1～6のアルキル基を有するケイ皮酸エステル1～49.5モル%、ウレタン結合またはエステル結合を有する多官能性アクリレート0.01～0.5モル%の割合で含む合計単量体を100モル%として、ラジカル重合開始剤0.001～2モル%の存在下、ラジカル重合反応を行うことが好ましい。

[0030] 本発明において、フマル酸ジエステル残基単位がフマル酸ジイソプロピル残基単位であり、2個以上のラジカル重合性官能基を有する多官能単量体の残基単位がウレタン結合またはエステル結合を有する多官能性アクリレートの残基単位であることで、フマル酸ジエステル-ケイ皮酸エステル系共重合体は、溶媒に対する溶解性に優れ、溶液キャスト等の方法により、フィルムとすることが可能であり、該フィルムはフィルム強度、靱性、透明性等に優れるものとなる。

実施例

[0031] 以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、実施例により示す諸物性は、以下の方法により測定した。

[0032] <フマル酸ジエステル-ケイ皮酸エステル系共重合体の組成>

核磁気共鳴測定装置（日本電子製、商品名JNM-GX270）を用い、プロトン核磁気共鳴分光（ $^1\text{H-NMR}$ ）スペクトル分析より求めた。

<数平均分子量の測定>

ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）装置（東ソー製

、商品名C O - 8 0 1 1（カラムGMH_{HR}-Hを装着））を用い、テトラヒドロフランを溶媒として、4 0℃で測定し、標準ポリスチレン換算値として求めた。

[0033] 実施例1（フマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチル系共重合体の製造）

容量7 5 m Lのガラスアンプルにフマル酸ジイソプロピル5 0 g（0. 2 5モル（9 5. 0 2モル%））、ケイ皮酸エチル2. 3 g（0. 0 1 3モル（4. 9 4モル%））、ラジカル重合性多官能単量体としてジビニルベンゼン0. 0 1 4 g（ $1. 1 \times 10^{-4}$ モル（0. 0 4モル%））および重合開始剤であるt e r t -ブチルパーオキシピバレート0. 2 9 g（0. 0 0 1 6モル（0. 6 1モル%））を入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを5 0℃の恒温槽に入れ、1 4 4時間保持することによりラジカル重合を行った。重合反応終了後、アンプルから重合物を取り出し、テトラヒドロフラン4 0 0 gで溶解させた。このポリマー溶液を3 Lのメタノール中に滴下して析出させた後、8 0℃で1 0時間真空乾燥することにより、フマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチル系共重合体2 8. 8 gを得た（収率：5 5%）。

得られたフマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチル系共重合体の数平均分子量は1 0 9 0 0 0であった。

また、¹H-NMR測定により、共重合体組成はフマル酸ジイソプロピル残基単位／ケイ皮酸エチル残基単位／ジビニルベンゼン残基単位＝9 4. 9 7／4. 9 9／0. 0 4（モル%）であることを確認した。

[0034] 実施例2（フマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチル系共重合体の製造）

容量7 5 m Lのガラスアンプルにフマル酸ジイソプロピル5 0 g（0. 2 5モル（8 5. 2 4モル%））、ケイ皮酸エチル7. 6 g（0. 0 4 3モル（1 4. 6 6モル%））、ラジカル重合性多官能単量体としてジビニルベンゼン0. 0 3 8 g（ $2. 9 \times 10^{-4}$ モル（0. 1 0モル%））および重合開始剤であるt e r t -ブチルパーオキシピバレート0. 3 2 g（0. 0 0 1 8モル（0. 6 1モル%））を入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧

状態で熔封した。このアンプルを50℃の恒温槽に入れ、144時間保持することによりラジカル重合を行った。重合反応終了後、アンプルから重合物を取り出し、テトラヒドロフラン400gで溶解させた。このポリマー溶液を3Lのメタノール中に滴下して析出させた後、80℃で10時間真空乾燥することにより、フマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチル系共重合体32.3gを得た（収率：57%）。

得られたフマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチル系共重合体の数平均分子量は110000であった。

また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により、共重合体組成はフマル酸ジイソプロピル残基単位／ケイ皮酸エチル残基単位／ジビニルベンゼン残基単位＝82.95／16.95／0.1（モル%）であることを確認した。

[0035] 実施例3（フマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチル系共重合体の製造）

容量75mLのガラスアンプルにフマル酸ジイソプロピル50g（0.25モル（69.99モル%））、ケイ皮酸エチル18.9g（0.107モル（29.96モル%））、ラジカル重合性多官能単量体として1,1'－（メチレンジー4,1－フェニレン）ビスマレイミド0.064g（ 1.8×10^{-4} モル（0.05モル%））および重合開始剤であるtert－ブチルパーオキシピバレート0.39g（0.0023モル（0.64モル%））を入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを50℃の恒温槽に入れ、168時間保持することによりラジカル重合を行った。重合反応終了後、アンプルから重合物を取り出し、テトラヒドロフラン400gで溶解させた。このポリマー溶液を3Lのメタノール中に滴下して析出させた後、80℃で10時間真空乾燥することにより、フマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチル系共重合体35.2gを得た（収率：51%）。

得られたフマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチル系共重合体の数平均分子量は120000であった。

また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により、共重合体組成はフマル酸ジイソプロピル残

基単位／ケイ皮酸エチル残基単位／1, 1' - (メチレンジー4, 1-フェニレン) ビスマレイミド残基単位 = 70.97 / 28.98 / 0.05 (モル%) であることを確認した。

[0036] 実施例4 (フマル酸ジイソプロピル-ケイ皮酸メチル系共重合体の製造)

容量75 mLのガラスアンプルにフマル酸ジイソプロピル50 g (0.25モル (85.30モル%))、ケイ皮酸メチル7.2 g (0.043モル (14.67モル%))、ラジカル重合性多官能単量体として1, 4-ブタンジオールジメタクリレート0.02 g (8.7×10^{-5} モル (0.03モル%)) および重合開始剤であるtert-ブチルパーオキシピバレート0.16 g (0.0009モル (0.31モル%)) を入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを46℃の恒温槽に入れ、168時間保持することによりラジカル重合を行った。重合反応終了後、アンプルから重合物を取り出し、テトラヒドロフラン400 gで溶解させた。このポリマー溶液を3 Lのメタノール中に滴下して析出させた後、80℃で10時間真空乾燥することにより、フマル酸ジイソプロピル-ケイ皮酸メチル系共重合体31.5 gを得た (収率: 55%)。

得られたフマル酸ジイソプロピル-ケイ皮酸メチル系共重合体の数平均分子量は112000であった。

また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により、共重合体組成はフマル酸ジイソプロピル残基単位／ケイ皮酸メチル残基単位／1, 4-ブタンジオールジメタクリレート残基単位 = 85.98 / 13.99 / 0.03 (モル%) であることを確認した。

[0037] 実施例5 (フマル酸ジイソプロピル-ケイ皮酸イソプロピル系共重合体の製造)

容量75 mLのガラスアンプルにフマル酸ジイソプロピル50 g (0.25モル (85.30モル%))、ケイ皮酸イソプロピル8.4 g (0.043モル (14.67モル%))、ラジカル重合性多官能単量体としてジビニルベンゼン0.023 g (1.8×10^{-4} モル (0.03モル%)) および

重合開始剤である *tert*-ブチルパーオキシピバレート 0.32 g (0.0018 mol (0.61 mol%)) を入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを 50℃ の恒温槽に入れ、144 時間保持することによりラジカル重合を行った。重合反応終了後、アンプルから重合物を取り出し、テトラヒドロフラン 400 g で溶解させた。このポリマー溶液を 3 L のメタノール中に滴下して析出させた後、80℃ で 10 時間真空乾燥することにより、フマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸イソプロピル系共重合体 33.9 g を得た (収率: 58%)。

得られたフマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸イソプロピル系共重合体の数平均分子量は 102000 であった。

また、¹H-NMR 測定により、共重合体組成はフマル酸ジイソプロピル残基単位/ケイ皮酸イソプロピル残基単位/ジビニルベンゼン残基単位 = 84.96/14.98/0.06 (mol%) であることを確認した。

[0038] 実施例 6 (フマル酸ジエチルーケイ皮酸エチル系共重合体の製造)

容量 75 mL のガラスアンプルにフマル酸ジエチル 50 g (0.29 mol (95.67 mol%))、ケイ皮酸エチル 2.3 g (0.013 mol (4.29 mol%))、ラジカル重合性多官能単量体としてジビニルベンゼン 0.014 g (1.1×10^{-4} mol (0.036 mol%)) および重合開始剤である *tert*-ブチルパーオキシピバレート 0.29 g (0.0016 mol (0.61 mol%)) を入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを 50℃ の恒温槽に入れ、144 時間保持することによりラジカル重合を行った。重合反応終了後、アンプルから重合物を取り出し、テトラヒドロフラン 400 g で溶解させた。このポリマー溶液を 3 L のメタノール中に滴下して析出させた後、80℃ で 10 時間真空乾燥することにより、フマル酸ジエチルーケイ皮酸エチル系共重合体 27.7 g を得た (収率: 53%)。

得られたフマル酸ジエチルーケイ皮酸エチル系共重合体の数平均分子量は 105000 であった。

また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により、共重合体組成はフマル酸ジエチル残基単位／ケイ皮酸エチル残基単位／ジビニルベンゼン残基単位＝ $95.66/4.29/0.05$ （モル％）であることを確認した。

[0039] 実施例7（フマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチル系共重合体の製造）

容量75 mLのガラスアンプルにフマル酸ジイソプロピル50 g（0.25モル（95.01モル％））、ケイ皮酸エチル2.3 g（0.013モル（4.94モル％））、トリエチレングリコールジビニルエーテル0.026 g（ 1.3×10^{-4} モル（0.05モル％））および重合開始剤であるtert-ブチルパーオキシピバレート0.29 g（0.0016モル（0.61モル％））を入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを50℃の恒温槽に入れ、144時間保持することによりラジカル重合を行った。重合反応終了後、アンプルから重合物を取り出し、テトラヒドロフラン400 gで溶解させた。このポリマー溶液を3 Lのメタノール中に滴下して析出させた後、80℃で10時間真空乾燥することにより、フマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチル系共重合体27.2 gを得た（収率：52％）。

得られたフマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチル系共重合体の数平均分子量は108000であった。

また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により、共重合体組成はフマル酸ジイソプロピル残基単位／ケイ皮酸エチル残基単位／ビニルエーテルの残基単位＝ $94.96/4.99/0.05$ （モル％）であることを確認した。

[0040] 実施例8（フマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチル系共重合体の製造）

容量75 mLのガラスアンプルにフマル酸ジイソプロピル50 g（0.25モル（85.05モル％））、ケイ皮酸エチル7.6 g（0.043モル（14.63モル％））、トリエチレングリコールジビニルエーテル0.19 g（ 9.4×10^{-4} モル（0.32モル％））および重合開始剤であるtert-ブチルパーオキシピバレート0.32 g（0.0018モル（0.61モル％））を入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封し

た。このアンプルを50℃の恒温槽に入れ、144時間保持することによりラジカル重合を行った。重合反応終了後、アンプルから重合物を取り出し、テトラヒドロフラン400gで溶解させた。このポリマー溶液を3Lのメタノール中に滴下して析出させた後、80℃で10時間真空乾燥することにより、フマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチル系共重合体32.3gを得た（収率：56%）。

得られたフマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチル系共重合体の数平均分子量は125000であった。

また、¹H-NMR測定により、共重合体組成はフマル酸ジイソプロピル残基単位／ケイ皮酸エチル残基単位／ビニルエーテルの残基単位＝82.78／16.94／0.28（モル%）であることを確認した。

[0041] 実施例9（フマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチル系共重合体の製造）

容量75mLのガラスアンプルにフマル酸ジイソプロピル50g（0.25モル（70.00モル%））、ケイ皮酸エチル18.9g（0.107モル（29.96モル%））、ジエチレングリコールジビニルエーテル0.025g（ 1.5×10^{-4} モル（0.04モル%））および重合開始剤であるtert-ブチルパーオキシピバレート0.39g（0.0023モル（0.64モル%））を入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを50℃の恒温槽に入れ、168時間保持することによりラジカル重合を行った。重合反応終了後、アンプルから重合物を取り出し、テトラヒドロフラン400gで溶解させた。このポリマー溶液を3Lのメタノール中に滴下して析出させた後、80℃で10時間真空乾燥することにより、フマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチル系共重合体36.5gを得た（収率：53%）。

得られたフマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチル系共重合体の数平均分子量は101000であった。

また、¹H-NMR測定により、共重合体組成はフマル酸ジイソプロピル残基単位／ケイ皮酸エチル残基単位／ビニルエーテルの残基単位＝70.98

／28.98／0.04（モル％）であることを確認した。

[0042] 実施例10（フマル酸ジイソプロピル－ケイ皮酸メチル系共重合体の製造）

容量75 mLのガラスアンプルにフマル酸ジイソプロピル50 g（0.25モル（85.31モル％））、ケイ皮酸メチル7.2 g（0.043モル（14.67モル％））、ブタンジオールジビニルエーテル0.009 g（ 6.3×10^{-5} モル（0.02モル％））および重合開始剤であるtert-ブチルパーオキシピバレート0.16 g（0.0009モル（0.31モル％））を入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを46℃の恒温槽に入れ、168時間保持することによりラジカル重合を行った。重合反応終了後、アンプルから重合物を取り出し、テトラヒドロフラン400 gで溶解させた。このポリマー溶液を3 Lのメタノール中に滴下して析出させた後、80℃で10時間真空乾燥することにより、フマル酸ジイソプロピル－ケイ皮酸メチル系共重合体30.9 gを得た（収率：54％）。

得られたフマル酸ジイソプロピル－ケイ皮酸メチル系共重合体の数平均分子量は98000であった。

また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により、共重合体組成はフマル酸ジイソプロピル残基単位／ケイ皮酸メチル残基単位／ビニルエーテルの残基単位＝85.99／13.99／0.02（モル％）であることを確認した。

[0043] 実施例11（フマル酸ジイソプロピル－ケイ皮酸イソプロピル系共重合体の製造）

容量75 mLのガラスアンプルにフマル酸ジイソプロピル50 g（0.25モル（85.04モル％））、ケイ皮酸イソプロピル8.4 g（0.043モル（14.63モル％））、1,4-シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル0.19 g（ 9.7×10^{-4} モル（0.33モル％））および重合開始剤であるtert-ブチルパーオキシピバレート0.32 g（0.0018モル（0.61モル％））を入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したの

ち減圧状態で熔封した。このアンプルを50℃の恒温槽に入れ、144時間保持することによりラジカル重合を行った。重合反応終了後、アンプルから重合物を取り出し、テトラヒドロフラン400gで溶解させた。このポリマー溶液を3Lのメタノール中に滴下して析出させた後、80℃で10時間真空乾燥することにより、フマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸イソプロピル系共重合体33.9gを得た（収率：58%）。

得られたフマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸イソプロピル系共重合体の数平均分子量は143000であった。

また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により、共重合体組成はフマル酸ジイソプロピル残基単位／ケイ皮酸イソプロピル残基単位／ビニルエーテルの残基単位＝84.73／14.97／0.3（モル%）であることを確認した。

[0044] 実施例12（フマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチル系共重合体の製造）

容量75mLのガラスアンプルにフマル酸ジイソプロピル50g（0.25モル（94.83モル%））、ケイ皮酸エチル2.3g（0.013モル（4.93モル%））、アクリル酸2-（ビニロキシエトキシ）エチル0.12g（ 6.4×10^{-4} モル（0.24モル%））および重合開始剤であるtert-ブチルパーオキシピバレート0.29g（0.0016モル（0.61モル%））を入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを50℃の恒温槽に入れ、144時間保持することによりラジカル重合を行った。重合反応終了後、アンプルから重合物を取り出し、テトラヒドロフラン400gで溶解させた。このポリマー溶液を3Lのメタノール中に滴下して析出させた後、80℃で10時間真空乾燥することにより、フマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチル系共重合体29.3gを得た（収率：56%）。

得られたフマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチル系共重合体の数平均分子量は129000であった。

また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により、共重合体組成はフマル酸ジイソプロピル残

基単位／ケイ皮酸エチル残基単位／ビニルエーテルの残基単位＝94.77／4.99／0.24（モル％）であることを確認した。

[0045] 実施例13（フマル酸ジイソプロピル－ケイ皮酸エチル－アクリレート系共重合体の製造）

容量75 mLのガラスアンプルにフマル酸ジイソプロピル50 g（0.25モル（95.01モル％））、ケイ皮酸エチル2.3 g（0.013モル（4.94モル％））、ウレタン結合を有する多官能性アクリレートとしてウレタンアクリレート化合物（商品名）UA-4200（新中村化学工業（株）製）0.156 g（ 1.2×10^{-4} モル（0.045モル％））および重合開始剤であるtert-ブチルパーオキシピバレート0.29 g（0.0016モル（0.61モル％））を入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを50℃の恒温槽に入れ、144時間保持することによりラジカル重合を行った。重合反応終了後、アンプルから重合物を取り出し、テトラヒドロフラン400 gで溶解させた。このポリマー溶液を3 Lのメタノール中に滴下して析出させた後、80℃で10時間真空乾燥することにより、フマル酸ジイソプロピル－ケイ皮酸エチル－アクリレート系共重合体30.4 gを得た（収率：58％）。

得られたフマル酸ジイソプロピル－ケイ皮酸エチル－アクリレート系共重合体の数平均分子量は121000であった。

また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により、共重合体組成はフマル酸ジイソプロピル残基単位／ケイ皮酸エチル残基単位／アクリレートの残基単位＝94.96／4.99／0.05（モル％）であることを確認した。

フマル酸ジイソプロピル－ケイ皮酸エチル－アクリレート系共重合体をメチルイソブチルケトンに溶解して15重量％の樹脂溶液とし、コーターにより10 cm×10 cmのポリエチレンテレフタレートフィルム上に流延し、130℃で10分乾燥することにより、厚み30 μm のフマル酸ジイソプロピル－ケイ皮酸エチル－アクリレート系共重合体を用いた透明フィルムを得た。得られたフィルムを曲げて端部同士を接触させる屈曲試験を実施したと

ころ、フマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチルーアクリレート系共重合体層にクラックの発生等は見られず、韌性に優れるものであった。

[0046] 実施例 14（フマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチルーアクリレート系共重合体の製造）

容量 75 mL のガラスアンプルにフマル酸ジイソプロピル 50 g（0.25 モル（85.23 モル%））、ケイ皮酸エチル 7.6 g（0.043 モル（14.66 モル%））、ウレタン結合を有する多官能性アクリレートとしてウレタンアクリレート化合物（商品名）UA-4200（新中村化学工業（株）製）0.4 g（ 3.1×10^{-4} モル（0.11 モル%））および重合開始剤である *tert*-ブチルパーオキシピバレート 0.32 g（0.0018 モル（0.61 モル%））を入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを 50℃ の恒温槽に入れ、144 時間保持することによりラジカル重合を行った。重合反応終了後、アンプルから重合物を取り出し、テトラヒドロフラン 400 g で溶解させた。このポリマー溶液を 3 L のメタノール中に滴下して析出させた後、80℃ で 10 時間真空乾燥することにより、フマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチルーアクリレート系共重合体 35.4 g を得た（収率：61%）。

得られたフマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチルーアクリレート系共重合体の数平均分子量は 127000 であった。

また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により、共重合体組成はフマル酸ジイソプロピル残基単位／ケイ皮酸エチル残基単位／アクリレートの残基単位 = 82.94／16.94／0.12（モル%）であることを確認した。

得られたフマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチルーアクリレート系共重合体を実施例 13 と同様の方法によりフィルムとし、屈曲試験を実施したところ、得られた透明フィルムにクラック発生等は見られず、韌性に優れるものであった。

[0047] 実施例 15（フマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチルーアクリレート系共重合体の製造）

容量 75 mL のガラスアンプルにフマル酸ジイソプロピル 50 g (0.25 モル (69.99 モル%))、ケイ皮酸エチル 18.9 g (0.107 モル (29.96 モル%))、ウレタン結合を有する多官能性アクリレートとしてウレタンアクリレート化合物 (商品名) UA-6HA (新中村化学工業 (株) 製) 0.2 g (1.7×10^{-4} モル (0.05 モル%)) および重合開始剤である *tert*-ブチルパーオキシピバレート 0.39 g (0.0023 モル (0.64 モル%)) を入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを 50℃ の恒温槽に入れ、168 時間保持することによりラジカル重合を行った。重合反応終了後、アンプルから重合物を取り出し、テトラヒドロフラン 400 g で溶解させた。このポリマー溶液を 3 L のメタノール中に滴下して析出させた後、80℃ で 10 時間真空乾燥することにより、フマル酸ジイソプロピル-ケイ皮酸エチル-アクリレート系共重合体 37.3 g を得た (収率: 54%)。

得られたフマル酸ジイソプロピル-ケイ皮酸エチル-アクリレート系共重合体の数平均分子量は 129000 であった。

また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により、共重合体組成はフマル酸ジイソプロピル残基単位/ケイ皮酸エチル残基単位/アクリレートの残基単位 = 70.98/28.98/0.04 (モル%) であることを確認した。

得られたフマル酸ジイソプロピル-ケイ皮酸エチル-アクリレート系共重合体を実施例 13 と同様の方法によりフィルムとし、屈曲試験を実施したところ、得られた透明フィルムにクラック発生等は見られず、韌性に優れるものであった。

[0048] 実施例 16 (フマル酸ジイソプロピル-ケイ皮酸メチル-アクリレート系共重合体の製造)

容量 75 mL のガラスアンプルにフマル酸ジイソプロピル 50 g (0.25 モル (85.30 モル%))、ケイ皮酸メチル 7.2 g (0.043 モル (14.67 モル%))、ウレタン結合を有する多官能性アクリレートとしてウレタンアクリレート化合物 (商品名) UA-7200 (新中村化学工業

(株)製) 0.12 g (8.9×10^{-5} モル (0.03モル%)) および重合開始剤である *tert*-ブチルパーオキシピバレート 0.16 g (0.0009モル (0.31モル%)) を入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを 46℃の恒温槽に入れ、168時間保持することによりラジカル重合を行った。重合反応終了後、アンプルから重合物を取り出し、テトラヒドロフラン 400 g で溶解させた。このポリマー溶液を 3 L のメタノール中に滴下して析出させた後、80℃で 10 時間真空乾燥することにより、フマル酸ジイソプロピル／ケイ皮酸メチルーアクリレート系共重合体 33.2 g を得た (収率: 58%)。

得られたフマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸メチルーアクリレート系共重合体の数平均分子量は 122000 であった。

また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により、共重合体組成はフマル酸ジイソプロピル残基単位／ケイ皮酸メチル残基単位／アクリレートの残基単位 = 85.98 / 13.99 / 0.03 (モル%) であることを確認した。

得られたフマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸メチルーアクリレート系共重合体を実施例 13 と同様の方法によりフィルムとし、屈曲試験を実施したところ、得られた透明フィルムにクラック発生等は見られず、靱性に優れるものであった。

[0049] 実施例 17 (フマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸イソプロピルーアクリレート系共重合体の製造)

容量 75 mL のガラスアンプルにフマル酸ジイソプロピル 50 g (0.25モル (85.26モル%))、ケイ皮酸イソプロピル 8.4 g (0.043モル (14.67モル%))、ウレタン結合を有する多官能性アクリレートとしてウレタンアクリレート化合物 (商品名) UA-4200 (新中村化学工業 (株) 製) 0.27 g (2.1×10^{-4} モル (0.07モル%)) および重合開始剤である *tert*-ブチルパーオキシピバレート 0.32 g (0.0018モル (0.61モル%)) を入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを 50℃の恒温槽に入れ、144

時間保持することによりラジカル重合を行った。重合反応終了後、アンプルから重合物を取り出し、テトラヒドロフラン400gで溶解させた。このポリマー溶液を3Lのメタノール中に滴下して析出させた後、80℃で10時間真空乾燥することにより、フマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸イソプロピルーアクリレート系共重合体35.5gを得た（収率：60%）。

得られたフマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸イソプロピルーアクリレート系共重合体の数平均分子量は120000であった。

また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により、共重合体組成はフマル酸ジイソプロピル残基単位／ケイ皮酸イソプロピル残基単位／アクリレートの残基単位＝84.95／14.97／0.08（モル%）であることを確認した。

得られたフマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸イソプロピルーアクリレート系共重合体を実施例13と同様の方法によりフィルムとし、屈曲試験を実施したところ、得られた透明フィルムにクラック発生等は見られず、韌性に優れるものであった。

[0050] 実施例18（フマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチルーアクリレート系共重合体の製造）

容量75mLのガラスアンプルにフマル酸ジイソプロピル50g（0.25モル（95.01モル%））、ケイ皮酸エチル2.3g（0.013モル（4.94モル%））、1,6-ヘキサジオールジアクリレート0.027g（ 1.2×10^{-4} モル（0.045モル%））および重合開始剤であるtert-ブチルパーオキシピバレート0.29g（0.0016モル（0.61モル%））を入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを50℃の恒温槽に入れ、144時間保持することによりラジカル重合を行った。重合反応終了後、アンプルから重合物を取り出し、テトラヒドロフラン400gで溶解させた。このポリマー溶液を3Lのメタノール中に滴下して析出させた後、80℃で10時間真空乾燥することにより、フマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチルーアクリレート系共重合体29.3gを得た（収率：56%）。

得られたフマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチルーアクリレート系共重合体の数平均分子量は119000であった。

また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により、共重合体組成はフマル酸ジイソプロピル残基単位／ケイ皮酸エチル残基単位／アクリレートの残基単位＝94.96／4.99／0.05（モル％）であることを確認した。

得られたフマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチルーアクリレート系共重合体を実施例13と同様の方法によりフィルムとし、屈曲試験を実施したところ、得られた透明フィルムにクラック発生等は見られず、韌性に優れるものであった。

[0051] 実施例19（フマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチルーアクリレート系共重合体の製造）

容量75 mLのガラスアンプルにフマル酸ジイソプロピル50 g（0.25モル（85.23モル％））、ケイ皮酸エチル7.6 g（0.043モル（14.66モル％））、1,6-ヘキサジオールジアクリレート0.07 g（ 3.1×10^{-4} モル（0.11モル％））および重合開始剤であるtert-ブチルパーオキシピバレート0.32 g（0.0018モル（0.61モル％））を入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを50℃の恒温槽に入れ、144時間保持することによりラジカル重合を行った。重合反応終了後、アンプルから重合物を取り出し、テトラヒドロフラン400 gで溶解させた。このポリマー溶液を3 Lのメタノール中に滴下して析出させた後、80℃で10時間真空乾燥することにより、フマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチルーアクリレート系共重合体32.9 gを得た（収率：57％）。

得られたフマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチルーアクリレート系共重合体の数平均分子量は123000であった。

また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により、共重合体組成はフマル酸ジイソプロピル残基単位／ケイ皮酸エチル残基単位／アクリレートの残基単位＝82.94／16.94／0.12（モル％）であることを確認した。

得られたフマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチルーアクリレート系共重合体を実施例 13 と同様の方法によりフィルムとし、屈曲試験を実施したところ、得られた透明フィルムにクラック発生等は見られず、韌性に優れるものであった。

[0052] 実施例 20 (フマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチルーアクリレート系共重合体の製造)

容量 75 mL のガラスアンプルにフマル酸ジイソプロピル 50 g (0.25 モル (69.99 モル%))、ケイ皮酸エチル 18.9 g (0.107 モル (29.96 モル%))、エチレングリコールジアクリレート 0.029 g (1.7×10^{-4} モル (0.05 モル%)) および重合開始剤である *tert*-ブチルパーオキシピバレート 0.39 g (0.0023 モル (0.64 モル%)) を入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを 50℃ の恒温槽に入れ、168 時間保持することによりラジカル重合を行った。重合反応終了後、アンプルから重合物を取り出し、テトラヒドロフラン 400 g で溶解させた。このポリマー溶液を 3 L のメタノール中に滴下して析出させた後、80℃ で 10 時間真空乾燥することにより、フマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチルーアクリレート系共重合体 35.1 g を得た (収率: 51%)。

得られたフマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチルーアクリレート系共重合体の数平均分子量は 121000 であった。

また、¹H-NMR 測定により、共重合体組成はフマル酸ジイソプロピル残基単位/ケイ皮酸エチル残基単位/アクリレートの残基単位 = 70.98/28.98/0.04 (モル%) であることを確認した。

得られたフマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチルーアクリレート系共重合体を実施例 13 と同様の方法によりフィルムとし、屈曲試験を実施したところ、得られた透明フィルムにクラック発生等は見られず、韌性に優れるものであった。

[0053] 実施例 21 (フマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸メチルーアクリレート系

共重合体の製造)

容量 75 mL のガラスアンプルにフマル酸ジイソプロピル 50 g (0.25 モル (85.30 モル%))、ケイ皮酸メチル 7.2 g (0.043 モル (14.67 モル%))、1,4-ブタンジオールジアクリレート 0.018 g (8.9×10^{-5} モル (0.03 モル%)) および重合開始剤である *tert*-ブチルパーオキシピバレート 0.16 g (0.0009 モル (0.31 モル%)) を入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを 46℃ の恒温槽に入れ、168 時間保持することによりラジカル重合を行った。重合反応終了後、アンプルから重合物を取り出し、テトラヒドロフラン 400 g で溶解させた。このポリマー溶液を 3 L のメタノール中に滴下して析出させた後、80℃ で 10 時間真空乾燥することにより、フマル酸ジイソプロピル-ケイ皮酸メチル-アクリレート系共重合体 31.5 g を得た (収率: 55%)。

得られたフマル酸ジイソプロピル-ケイ皮酸メチル-アクリレート系共重合体の数平均分子量は 118000 であった。

また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により、共重合樹脂組成はフマル酸ジイソプロピル残基単位/ケイ皮酸メチル残基単位/アクリレートの残基単位 = 85.98 / 13.99 / 0.03 (モル%) であることを確認した。

得られたフマル酸ジイソプロピル-ケイ皮酸メチル-アクリレート系共重合体を実施例 13 と同様の方法によりフィルムとし、屈曲試験を実施したところ、得られた透明フィルムにクラック発生等は見られず、韌性に優れるものであった。

[0054] 実施例 22 (フマル酸ジイソプロピル-ケイ皮酸イソプロピル-アクリレート系共重合体の製造)

容量 75 mL のガラスアンプルにフマル酸ジイソプロピル 50 g (0.25 モル (85.26 モル%))、ケイ皮酸イソプロピル 8.4 g (0.043 モル (14.67 モル%))、ペンタエリスリトールトリアクリレート 0.063 g (2.1×10^{-4} モル (0.07 モル%)) および重合開始剤で

ある *tert*-ブチルパーオキシピバレート 0.32 g (0.0018 モル (0.61 モル%)) を入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを 50℃ の恒温槽に入れ、144 時間保持することによりラジカル重合を行った。重合反応終了後、アンプルから重合物を取り出し、テトラヒドロフラン 400 g で溶解させた。このポリマー溶液を 3 L のメタノール中に滴下して析出させた後、80℃ で 10 時間真空乾燥することにより、フマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸イソプロピルーアクリレート系共重合体 34.5 g を得た (収率: 59%)。

得られたフマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸イソプロピルーアクリレート系共重合体の数平均分子量は 122000 であった。

また、¹H-NMR 測定により、共重合体組成はフマル酸ジイソプロピル残基単位／ケイ皮酸イソプロピル残基単位／アクリレートの残基単位 = 84.95 / 14.97 / 0.08 (モル%) であることを確認した。

得られたフマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸イソプロピルーアクリレート系共重合体を実施例 13 と同様の方法によりフィルムとし、屈曲試験を実施したところ、得られた透明フィルムにクラック発生等は見られず、韌性に優れるものであった。

[0055] 比較例 1

ラジカル重合性多官能単量体であるジビニルベンゼンを用いなかった以外は、実施例 1 と同様の方法により、フマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチル共重合体 17 g を得た (収率: 33%)。

得られたフマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチル共重合体の数平均分子量は 72000 と低く、収率も 33% と極めて低いものであった。¹H-NMR 測定により得られた共重合体組成はフマル酸ジイソプロピル残基単位／ケイ皮酸エチル残基単位 = 95 / 5 (モル%) であった。

得られたフマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチル共重合体を実施例 13 と同様の方法によりフィルムとし、屈曲試験を実施したところ、曲げ応力を加え始めた早々にフマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチル共重合体層にク

ラックが発生した。

[0056] 比較例 2

ラジカル重合性多官能単量体であるジビニルベンゼンを用いなかった以外は、実施例 2 と同様の方法により、フマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチル共重合体 8 g を得た（収率：15 %）。

得られたフマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチル共重合体の数平均分子量は 54000 と低く、収率も 15 % と極めて低いものであった。¹H-NMR 測定により得られた共重合体組成はフマル酸ジイソプロピル残基単位／ケイ皮酸エチル残基単位 = 83 / 17（モル %）であった。

得られたフマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチル共重合体を実施例 13 と同様の方法によりフィルムとし、屈曲試験を実施したところ、曲げ応力を加え始めた早々にフマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチル共重合体層にクラックが発生した。

[0057] 比較例 3

ラジカル重合性多官能単量体である 1, 1' -（メチレンジー 4, 1 - フェニレン）ビスマレイミドを用いなかった以外は、実施例 3 と同様の方法により、フマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチル共重合体 13 g を得た（収率：19 %）。

得られたフマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチル共重合体の数平均分子量は 61000 と低く、収率も 19 % と極めて低いものであった。¹H-NMR 測定により得られた共重合体組成はフマル酸ジイソプロピル残基単位／ケイ皮酸エチル残基単位 = 71 / 29（モル %）であった。

得られたフマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチル共重合体を実施例 13 と同様の方法によりフィルムとし、屈曲試験を実施したところ、曲げ応力を加え始めた早々にフマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸エチル共重合体層にクラックが発生した。

[0058] 比較例 4

ラジカル重合性多官能単量体である 1, 4 - ブタンジオールジメタクリレ

ートを用いなかった以外は、実施例4と同様の方法により、フマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸メチル共重合体5gを得た（収率：8％）。

得られたフマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸メチル共重合体の数平均分子量は78000と低く、収率も8％と極めて低いものであった。また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により得られた共重合体組成はフマル酸ジイソプロピル残基単位／ケイ皮酸メチル残基単位＝86／14（モル％）であった。

得られたフマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸メチル共重合体を実施例13と同様の方法によりフィルムとし、屈曲試験を実施したところ、曲げ応力を加え始めた早々にフマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸メチル共重合体層にクラックが発生した。

[0059] 比較例5

ラジカル重合性多官能単量体であるジビニルベンゼンを用いなかった以外は、実施例5と同様の方法により、フマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸イソプロピル共重合体11gを得た（収率：18％）。

得られたフマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸イソプロピル共重合体の数平均分子量は49000と低く、収率も18％と極めて低いものであった。また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により得られた共重合体組成はフマル酸ジイソプロピル残基単位／ケイ皮酸イソプロピル残基単位＝85／15（モル％）であった。

得られたフマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸イソプロピル共重合体を実施例13と同様の方法によりフィルムとし、屈曲試験を実施したところ、曲げ応力を加え始めた早々にフマル酸ジイソプロピルーケイ皮酸イソプロピル共重合体層にクラックが発生した。

[0060] 比較例6

ラジカル重合性多官能単量体であるジビニルベンゼンを用いなかった以外は、実施例6と同様の方法により、フマル酸ジエチルーケイ皮酸エチル共重合体11gを得た（収率：21％）。

得られたフマル酸ジエチルーケイ皮酸エチル共重合体の数平均分子量は5

4000と低く、収率も21%と極めて低いものであった。¹H-NMR測定により得られた共重合体組成はフマル酸ジエチル残基単位／ケイ皮酸エチル残基単位＝96／4（モル%）であった。

[0061] 本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。

なお、本出願は、2012年11月28日付で出願された2件の日本国特許出願（特願2012-259771及び特願2012-259772）、2012年12月14日付で出願された日本国特許出願（特願2012-273982）並びに2013年4月16日付で出願された日本国特許出願（特願2013-085661）に基づいており、その全体が引用により援用される。また、ここに引用されるすべての参照は全体として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0062] 本発明は、高分子量の新規なフマル酸ジエステル－ケイ皮酸エステル系共重合体及び該フマル酸ジエステル－ケイ皮酸エステル系共重合体を効率よく製造する方法を提供するものであり、該フマル酸ジエステル－ケイ皮酸エステル系共重合体はフィルム等としての利用が期待されるものである。

請求の範囲

- [請求項1] フマル酸ジエステル残基単位、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を有するケイ皮酸エステル残基単位及び 2 個以上のラジカル重合性官能基を有する多官能単量体の残基単位を含むフマル酸ジエステルーケイ皮酸エステル系共重合体。
- [請求項2] フマル酸ジエステル残基単位がフマル酸ジエチル残基単位またはフマル酸ジイソプロピル残基単位である請求項 1 に記載のフマル酸ジエステルーケイ皮酸エステル系共重合体。
- [請求項3] フマル酸ジエステル残基単位 50 ～ 98 モル%、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を有するケイ皮酸エステル残基単位 1 ～ 49 モル%及び 2 個以上のラジカル重合性官能基を有する多官能単量体の残基単位 0.01 ～ 1 モル%を含む請求項 1 または請求項 2 に記載のフマル酸ジエステルーケイ皮酸エステル系共重合体。
- [請求項4] フマル酸ジイソプロピル残基単位 50 ～ 98.5 モル%、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を有するケイ皮酸エステル残基単位 1 ～ 49.5 モル%及び 2 個以上のラジカル重合性官能基を有する多官能単量体の残基単位 0.01 ～ 0.5 モル%を含む請求項 1 または請求項 2 に記載のフマル酸ジエステルーケイ皮酸エステル系共重合体。
- [請求項5] ケイ皮酸エステル残基単位が、ケイ皮酸メチル残基単位、ケイ皮酸エチル残基単位およびケイ皮酸イソプロピル残基単位からなる群より選択される請求項 1 ～ 請求項 4 のいずれかに記載のフマル酸ジエステルーケイ皮酸エステル系共重合体。
- [請求項6] 2 個以上のラジカル重合性官能基を有する多官能単量体の残基単位が芳香族ポリビニル化合物又は 2 個以上のラジカル性官能基を有する多官能性ビニルエーテルである請求項 1 ～ 請求項 5 のいずれかに記載のフマル酸ジエステルーケイ皮酸エステル系共重合体。
- [請求項7] フマル酸ジエステル残基単位がフマル酸ジイソプロピル残基単位であり、2 個以上のラジカル重合性官能基を有する多官能単量体の残基

単位がウレタン結合を有する多官能性アクリレートの残基単位である請求項1～請求項5のいずれかに記載のフマル酸ジエステル－ケイ皮酸エステル系共重合体。

[請求項8] フマル酸ジエステル残基単位がフマル酸ジイソプロピル残基単位であり、2個以上のラジカル重合性官能基を有する多官能単量体の残基単位がエステル結合を有する多官能性アクリレートの残基単位である請求項1～請求項5のいずれかに記載のフマル酸ジエステル－ケイ皮酸エステル系共重合体。

[請求項9] 標準ポリスチレン換算の数平均分子量が70000～500000である請求項6または請求項7に記載のフマル酸ジエステル－ケイ皮酸エステル系共重合体。

[請求項10] 標準ポリスチレン換算の数平均分子量が60000～500000である請求項8に記載のフマル酸ジエステル－ケイ皮酸エステル系共重合体。

[請求項11] フマル酸ジエステル50～98モル%、炭素数1～6のアルキル基を有するケイ皮酸エステル1～49モル%、2個以上のラジカル重合性官能基を有する多官能単量体0.01～1モル%の割合で含む合計単量体を100モル%として、ラジカル重合開始剤0.001～2モル%の存在下、ラジカル重合反応を行うフマル酸ジエステル－ケイ皮酸エステル系共重合体の製造方法。

[請求項12] フマル酸ジイソプロピル50～98.5モル%、炭素数1～6のアルキル基を有するケイ皮酸エステル1～49.5モル%、ウレタン結合およびエステル結合のうちの少なくともいずれかを有する多官能性アクリレート0.01～0.5モル%の割合で含む合計単量体を100モル%として、ラジカル重合開始剤0.001～2モル%の存在下、ラジカル重合反応を行うフマル酸ジエステル－ケイ皮酸エステル系共重合体の製造方法。

[請求項13] 請求項6～請求項10のいずれかに記載のフマル酸ジエステル－ケ

イ皮酸エステル共重合体を用いたフィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/081678

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F222/14(2006.01)i, C08F220/10(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i,
C08J5/18(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F222/14, C08F220/10, C08F290/06, C08J5/18

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-168915 A (NOF Corp.), 17 June 2004 (17.06.2004), entire text (Family: none)	1-13
A	JP 2002-332311 A (NOF Corp.), 22 November 2002 (22.11.2002), entire text (Family: none)	1-13
A	WO 2012/005120 A1 (Tosoh Corp.), 12 January 2012 (12.01.2012), entire text & JP 2012-32784 A & US 2013/0102751 A1 & CN 102971650 A & TW 201209460 A	1-13

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 January, 2014 (24.01.14)

Date of mailing of the international search report
10 February, 2014 (10.02.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/081678

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-524942 A (Henkel Corp.), 08 September 2011 (08.09.2011), entire text & US 2011/0060157 A1 & EP 2291412 A2 & WO 2009/155303 A2 & CA 2730262 A & KR 10-2011-0042287 A & CN 102099382 A	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F222/14(2006.01)i, C08F220/10(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F222/14, C08F220/10, C08F290/06, C08J5/18

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2004-168915 A（日本油脂株式会社）2004.06.17, 全文 （ファミリーなし）	1-13
A	JP 2002-332311 A（日本油脂株式会社）2002.11.22, 全文 （ファミリーなし）	1-13
A	WO 2012/005120 A1（東ソー株式会社）2012.01.12, 全文 & JP 2012-32784 A & US 2013/0102751 A1 & CN 102971650 A & TW 201209460 A	1-13

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 4 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

内田 靖恵

4 J

5 0 8 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-524942 A (ヘンケル コーポレイション) 2011. 09. 08, 全文 & US 2011/0060157 A1 & EP 2291412 A2 & WO 2009/155303 A2 & CA 2730262 A & KR 10-2011-0042287 A & CN 102099382 A	1-13