

(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
2018年12月13日(13.12.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/225166 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 20/12 (2006.01)

JP]; 〒5410052 大阪府大阪市中央区安土町
1丁目7番20号 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/021024

(22) 国際出願日: 2017年6月6日(06.06.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: 国立大学法人北海道大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION HOKKAIDO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 Hokkaido (JP). 大阪有機化学工業株式会社(OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY LTD.) [JP/

(72) 発明者: グン チェン ピン (GONG Jian Ping); 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大学法人北海道大学内 Hokkaido (JP). 黒川 孝幸(KUROKAWA Takayuki); 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大学法人北海道大学内 Hokkaido (JP). 孫 桃林(SUN Tao Lin); 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大学法人北海道大学内 Hokkaido (JP). 陳 亮(CHEN Liang); 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大学法人北海道大学内 Hokkaido (JP). 崔 為(CUI Wei); 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大学法人北海道大学内 Hokkaido (JP). 猿渡 欣幸

(54) Title: SELF-HEALING MATERIAL

(54) 発明の名称: 自己修復材料

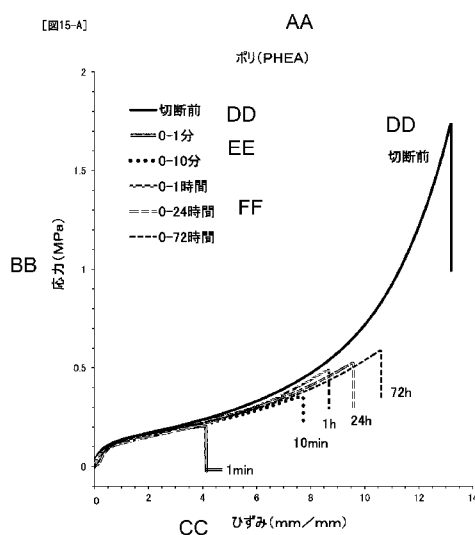
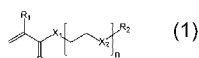


Fig. 15-A

(57) **Abstract:** The present invention pertains to a polymer that has a cleavage-type self-healing function and that is obtained by polymerizing monomer components including a monomer (A) represented by general formula (1) (R_1 represents hydrogen or a C_{1-4} alkyl group, R_2 represents an alkyl group, an alkenyl group, a cycloalkyl group, a cycloalkenyl group, a heterocyclic group, an aryl group, or a heteroaryl group, X_1 and X_2 each independently represent one selected from O, S, NR_x , and $CR_{x1}R_{x2}$, R_x represents hydrogen, a C_{1-6} alkyl group, a C_{1-6} alkoxy group,

(SARUWATARI Yoshiyuki); 〒5410052 大阪府
大阪市中央区安土町 1 丁目 7 番 2 0 号 大阪
有機化学工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 山本 秀策, 外(YAMAMOTO Shusaku et al.); 〒5300011 大阪府大阪市北区大深町 3 - 1
グランフロント大阪 タワーC Osaka (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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

a C₁₋₆ haloalkyl group, or a C₂₋₆ haloalkenyl group, and n represents 0-20).

(57) 要約: 本発明は、一般式 (1) (R₁: 水素または C_{1~4} アルキル基、R₂: アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、複素環式基、アリール基、またはヘテロアリール基、X₁ および X₂: それぞれ独立して、O、S、N R_x、および C R_{x1} R_{x2} からなる群から選択される、R_x: 水素、C_{1~6} アルキル基、C_{1~6} アルコキシ基、C_{1~6} ハロアルキル基、または C_{2~6} ハロアルケニル基、n: 0 ~ 20) で表されるモノマー (A) を含むモノマー成分を重合させて得られる切断型自己修復機能を有するポリマーに関する。

明 細 書

発明の名称：自己修復材料

技術分野

[0001] 本発明は強靱であり、かつ、切断型自己修復機能および自己再建機能を有する樹脂に関する。本発明のポリマーは、切断しても、再接触によりすぐに修復しうる特性を有する。

背景技術

[0002] 樹脂は人間の生活にとって欠かせないものになっている。ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリウレタン、ナイロン、ポリ塩化ビニル、PET樹脂、炭素繊維、テフロン（登録商標）などの材料は様々な部品となって人間社会を支えている。通常これらの材料は熱等で成形され使用されるが、過剰の応力が加わった際に破断して機能が損なわれてしまう。破断面を修復するには接着剤等を利用して機能の回復を図る。他方、生物は怪我をしても破断した部分を修復する力を備えている。樹脂に生物が有する自己修復機能を付与することができれば、合成樹脂の応用範囲が広がり、ひいては人間社会の豊かさに貢献する。

[0003] 「自己修復」という用語は多用されている上に、多義的に使用されている。例えば、合成樹脂に自己修復機能を付与する手段として、特許文献1（特開第2014-100047号）ではポリウレタンエラストマーの加熱処理による自己修復を行う手法が記載されている。これに加えて、特許文献2（特開2008-239722）ではビニルブチラールに由来する分子鎖を含む重合体と可塑剤を含有する材料で傷に対する自己修復を行う手法が記載され、特許文献3（特開第2013-49839号）では、環状化合物と脂肪族ポリオールを含有するポリウレタンによる自己修復を行う手法が記載され（スライドリングポリマー）、特許文献4（国際公開第2015/151949号）では、二種類以上のアクリルモノマーを用いて相互侵入網目構造を有するアクリルエラストマーによる高弾性体が記載されている（DNエラス

トマー)。これらの特許文献2～4で使用される「自己修復」は、「傷」がポリマーに生じた後にこれが元の状態に回復する、という意味で「自己修復」と称されている。このような自己修復性は、切断されて、その後に接触させることで元の状態に回復する「切断型」自己修復機能とは異なる。特許文献1の加熱による自己修復もまた、切断後に接触させることで元の状態に回復するものではないため、厳密にはこのような「切断型」自己修復機能とは異なるものである。

- [0004] 他方、非特許文献1 (Tao Lin Sun, Jian Ping Gong “Physical hydrogels composed of polyampholytes demonstrate high toughness and viscoelasticity” Nature Materials, 12 (10), 932-937 (2013)) では、ヒドロゲルを用いることで、完全に切断しても切断面を室温で接着するだけで、自己修復を行う手法が記載されている（ポリアンフォライトゲル）。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開第2014-100047号
特許文献2：特開第2008-239722号
特許文献3：特開第2013-049839号
特許文献4：国際公開第2015/151949号

非特許文献

- [0006] 非特許文献1：Tao Lin Sun, Jian Ping Gong
“Physical hydrogels composed of polyampholytes demonstrate high toughness and viscoelasticity” Nature Materials, 12 (10), 932-937 (2013)

発明の概要

課題を解決するための手段

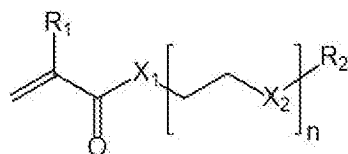
[0007] 本発明者らは、単一ネットワーク構造での特定のモノマー（本明細書において「ソフトセグメント」ともいう。）の組合せを、必要に応じてもう一種のモノマー（本明細書において「ハードセグメント」ともいう）と組み合わせて、重合させることで得られる新規クラスの強靱でありかつ、切断しても接触させると自己修復性を呈し（本明細書において「切断型」自己修復性または「切断型自己修復機能」を有するともいう）、さらに、溶解後に乾燥させてもヤング率および破壊応力が向上する自己再建性を呈するポリマーを成功裏に合成した。このポリマー組成を最適化することにより、本発明者らは、最も強靱なポリマーの破壊エネルギーが、最も強靱な天然ゴムに匹敵する 17000 J/m^2 もの高い値を達成することができる。

[0008] 本発明は、以下の項目を提供する。

（項 1）

一般式（1）

[化1]



（ R_1 ：水素または $C_{1\sim4}$ アルキル基、

R_2 ：非置換もしくは置換アルキル基、非置換もしくは置換アルケニル基、非置換もしくは置換シクロアルキル基、非置換もしくは置換シクロアルケニル基、非置換もしくは置換複素環式基、非置換もしくは置換アリール基、または非置換もしくは置換ヘテロアリール基、

X_1 および X_2 ：それぞれ独立して、O、S、 NR_x 、および $CR_{x1}R_{x2}$ からなる群から選択される、

R_x ：水素、 $C_{1\sim6}$ アルキル基、 $C_{1\sim6}$ アルコキシ基、 $C_{1\sim6}$ ハロアルキル基、または $C_{2\sim6}$ ハロアルケニル基、

R_{x1} および R_{x2} ：それぞれ独立して、水素、非置換もしくは置換アルキル基、非置換もしくは置換アルケニル基、非置換もしくは置換シクロアルキル基、非置換もしくは置換シクロアルケニル基、非置換もしくは置換複素環式基、非置換もしくは置換アリール基、または非置換もしくは置換ヘテロアリール基であるか、あるいは、それらが結合している炭素原子と一緒にあって、非置換もしくは置換シクロアルキル基、非置換もしくは置換シクロアルケニル基、非置換もしくは置換複素環式基、非置換もしくは置換アリール基、または非置換もしくは置換ヘテロアリール基を形成する、

$n : 0 \sim 20$)

で表されるモノマー (A) を含むモノマー成分を、架橋剤の存在下または非存在下で重合させて得られる切断型自己修復機能を有するホモポリマーまたはコポリマー。

(項2)

前記 R_2 は、少なくとも1つの芳香環を有する、上述の項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

(項3)

前記芳香環が、非置換もしくは置換アリール基である、上述の項のいずれか1項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

(項4)

前記アリール基が、非置換もしくは置換フェニル基である、上述の項のいずれか1項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

(項5)

前記 R_2 中の芳香環が X_1 とは直接結合していない、上述の項のいずれか1項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

(項6)

前記 R_2 が2つ以上の芳香環を有する場合、前記芳香環は直接、単結合を介して結合していない、上述の項のいずれか1項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

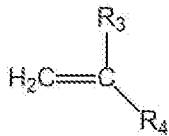
(項 7)

前記 R_2 は、芳香環を 1 つのみ有する、上述の項のいずれか 1 項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

(項 8)

前記モノマー成分が、一般式 (2)

[化2]



(R_3 : 水素またはメチル基、 R_4 : 有機基)

で表されるビニル系モノマー (B) をさらに含む、上述の項のいずれか 1 項に記載のコポリマー。

(項 9)

前記切断型自己修復機能は、前記ホモポリマーまたはコポリマーの切断および切断面の接触から 24 時間後の応力回復率が、約 20% 以上であると定義される、上述の項のいずれか 1 項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

(項 10)

前記ホモポリマーまたはコポリマーのガラス転移温度が、約 $-30 \sim 30^\circ\text{C}$ である、上述の項のいずれか 1 項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

(項 11)

前記ホモポリマーまたはコポリマーのガラス転移温度が、約 $-20 \sim 20^\circ\text{C}$ である、上述の項のいずれか 1 項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

(項 12)

前記 X_1 および X_2 は 0 である、上述の項のいずれか 1 項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

(項 13)

前記 n が 0 ~ 4 である、上述の項のいずれか 1 項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

(項 14)

n が 1 以上であるか、または $n = 0$ のとき、 R_2 が、非置換もしくは置換アルキル基、非置換もしくは置換アルケニル基、非置換もしくは置換シクロアルキル基、非置換もしくは置換シクロアルケニル基、または非置換もしくは置換複素環式基である、上述の項のいずれか 1 項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

(項 1 5)

$n = 0$ のとき、 R_2 が非置換もしくは置換アルキル基である、上述の項のいずれか 1 項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

(項 1 6)

$n = 0$ のとき、 R_2 が、フェニル基で置換されているアルキル基である、上述の項のいずれか 1 項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

(項 1 7)

前記 R_1 は水素またはメチル基である、上述の項のいずれか 1 項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

(項 1 8)

R_2 は、ハロゲン、ヒドロキシ基、シアノ基、 $C_{1\sim 10}$ アルキル基、 $C_{1\sim 6}$ ハロアルキル基、 $C_{2\sim 6}$ アルケニル基、 $C_{2\sim 6}$ ハロアルケニル基、 $C_{3\sim 6}$ シクロアルキル基もしくは $C_{3\sim 6}$ ハロシクロアルキル基で置換されていてもよい $C_{6\sim 18}$ アリールまたは 5 ～ 18 員ヘテロアリール基（該 $C_{1\sim 10}$ アルキル基は $C_{6\sim 18}$ アリール基で置換されていてもよい）、あるいは、 $C_{6\sim 18}$ アリール基もしくは $C_{6\sim 18}$ アリールチオ基で置換された $C_{1\sim 6}$ アルキル基、 $C_{2\sim 6}$ アルケニル基または $C_{3\sim 6}$ シクロアルキル基である、上述の項のいずれか 1 項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

(項 1 9)

R_2 は、 $C_{1\sim 10}$ アルキル基もしくはハロゲン基で置換されていてもよい $C_{6\sim 18}$ アリール基、またはフェニル基もしくはフェニルチオ基で置換された $C_{1\sim 6}$ アルキル基である、上述の項のいずれか 1 項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

(項 2 0)

R_2 は、フェニル基、ベンジル基、2-フェニルチオエチル基、または4-ノニルフェニル基である、上述の項のいずれか1項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

(項 2 1)

R_2 は、置換または非置換のフェニル基またはベンジル基である、上述の項のいずれか1項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

(項 2 2)

R_2 は、アルキル基で置換されていてもよいフェニル基またはベンジル基である、上述の項のいずれか1項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

(項 2 3)

R_2 がフェニルの場合、 n は1以上である、上述の項のいずれか1項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

(項 2 4)

前記モノマー(A)を約50重量部～100重量部の範囲で使用して前記重合がなされる、上述の項のいずれか1項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

(項 2 5)

前記モノマー(A)を約60重量部～100重量部の範囲で使用して前記重合がなされる、上述の項のいずれか1項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

(項 2 6)

前記モノマー(A)を約70重量部～100重量部の範囲で使用して前記重合がなされる、上述の項のいずれか1項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

(項 2 7)

前記モノマー(A)を約80重量部～100重量部の範囲で使用して前記重合がなされる、上述の項のいずれか1項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

マー。

(項 28)

前記モノマー (A) を約 90 重量部～100 重量部の範囲で使用して前記重合がなされる、上述の項のいずれか 1 項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

(項 29)

前記モノマー (B) を 0 重量部超かつ約 50 重量部以下の範囲で使用して前記重合がなされる、上述の項のいずれか 1 項に記載のコポリマー。

(項 30)

前記モノマー (B) を 0 重量部超かつ約 40 重量部以下の範囲で使用して前記重合がなされる、上述の項のいずれか 1 項に記載のコポリマー。

(項 31)

前記モノマー (B) を 0 重量部超かつ約 30 重量部以下の範囲で使用して前記重合がなされる、上述の項のいずれか 1 項に記載のコポリマー。

(項 32)

前記モノマー (B) を 0 重量部超かつ約 20 重量部以下の範囲で使用して前記重合がなされる、上述の項のいずれか 1 項に記載のコポリマー。

(項 33)

前記モノマー (B) を 0 重量部超かつ約 10 重量部以下の範囲で使用して前記重合がなされる、上述の項のいずれか 1 項に記載のコポリマー。

(項 34)

前記モノマー (A) は、ベンジルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、4-ノニルフェノキシテトラエチレングリコールアクリレート、およびフェニルチオエチルアクリレートからなる群から少なくとも 1 つ以上選択されるものを含む、上述の項のいずれか 1 項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

(項 35)

前記ビニル系モノマー (B) が $C_{3\sim 12}$ シクロアルキルアクリレートである、

上述の項のいずれか 1 項に記載のコポリマー。

(項 3 6)

前記ビニル系モノマー (B) がイソボルニルアクリレートである、上述の項のいずれか 1 項に記載のコポリマー。

(項 3 7)

前記モノマー成分が架橋剤の非存在下で重合される、上述の項のいずれか 1 項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

(項 3 8)

前記モノマー成分が架橋剤の存在下で重合される、上述の項のいずれか 1 項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

(項 3 9)

前記ホモポリマーまたはコポリマーは重合開始剤としてベンゾフェノンまたはその類似体を使用することによって重合されたものである、上述の項のいずれか 1 項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

(項 4 0)

片側切欠試験により測定された場合の破壊エネルギーが約 500 J/m^2 以上である、上述の項のいずれか 1 項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

(項 4 1)

片側切欠試験により測定された場合の破壊エネルギーが約 1000 J/m^2 以上である、上述の項のいずれか 1 項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

(項 4 2)

片側切欠試験により測定された場合の破壊エネルギーが約 5000 J/m^2 以上である、上述の項のいずれか 1 項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

(項 4 3)

片側切欠試験により測定された場合の破壊エネルギーが約 10000 J/m^2 以上である、上述の項のいずれか 1 項に記載のホモポリマーまたはコポリマー

一。

(項 4 4)

1 回の自己再建後のポリマーのヤング率が、溶解前の最初のポリマーの値と比較して、約 1 0 0 % またはそれより高い値である、上述の項のいずれか 1 項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

(項 4 5)

1 回の自己再建後のポリマーのヤング率が、溶解前の最初のポリマーの値と比較して、約 1 5 0 % またはそれより高い値である、上述の項のいずれか 1 項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

(項 4 6)

1 回の自己再建後のポリマーのヤング率が、溶解前の最初のポリマーの値と比較して、約 2 0 0 % またはそれより高い値である、上述の項のいずれか 1 項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

(項 4 7)

2 回の自己再建後のポリマーのヤング率が、1 回目の溶解前の最初のポリマーの値と比較して、約 1 0 0 % またはそれより高い値である、上述の項のいずれか 1 項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

(項 4 8)

2 回の自己再建後のポリマーのヤング率が、1 回目の溶解前の最初のポリマーの値と比較して、約 1 2 0 % またはそれより高い値である、上述の項のいずれか 1 項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

(項 4 9)

2 回の自己再建後のポリマーのヤング率が、1 回目の溶解前の最初のポリマーの値と比較して、約 1 5 0 % またはそれより高い値である、上述の項のいずれか 1 項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

(項 5 0)

1 回の自己再建後のポリマーの破壊応力が、溶解前の最初のポリマーの値と比較して、約 1 0 0 % またはそれより高い値である、上述の項のいずれか 1

項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

(項 5 1)

1 回の自己再建後のポリマーの破壊応力が、溶解前の最初のポリマーの値と比較して、約 1 4 0 % またはそれより高い値である、上述の項のいずれか 1 項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

(項 5 2)

1 回の自己再建後のポリマーの破壊応力が、溶解前の最初のポリマーの値と比較して、約 1 8 0 % またはそれより高い値である、上述の項のいずれか 1 項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

(項 5 3)

2 回の自己再建後のポリマーの破壊応力が、1 回目の溶解前の最初のポリマーの値と比較して、約 1 0 0 % またはそれより高い値である、上述の項のいずれか 1 項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

(項 5 4)

2 回の自己再建後のポリマーの破壊応力が、1 回目の溶解前の最初のポリマーの値と比較して、約 1 1 0 % またはそれより高い値である、上述の項のいずれか 1 項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

(項 5 5)

2 回の自己再建後のポリマーの破壊応力が、1 回目の溶解前の最初のポリマーの値と比較して、約 1 2 0 % またはそれより高い値である、上述の項のいずれか 1 項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

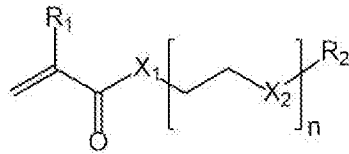
(項 5 6)

上述の項のいずれか 1 項に記載のホモポリマーまたはコポリマーを含む合成樹脂、ペレット、フィルム、プレート、繊維、発泡剤、チューブ、ゴム、またはエラストマー。

(項 5 7)

一般式 (1)

[化3]



(R_1 : 水素または $C_{1\sim4}$ アルキル基、

R_2 : 非置換もしくは置換アルキル基、非置換もしくは置換アルケニル基、非置換もしくは置換シクロアルキル基、非置換もしくは置換シクロアルケニル基、非置換もしくは置換複素環式基、非置換もしくは置換アリール基、または非置換もしくは置換ヘテロアリール基、

X_1 および X_2 : それぞれ独立して、O、S、 NR_x 、および $CR_{x1}R_{x2}$ からなる群から選択される、

R_x : 水素、 $C_{1\sim6}$ アルキル基、 $C_{1\sim6}$ アルコキシ基、 $C_{1\sim6}$ ハロアルキル基、または $C_{2\sim6}$ ハロアルケニル基、

R_{x1} および R_{x2} : それぞれ独立して、水素、非置換もしくは置換アルキル基、非置換もしくは置換アルケニル基、非置換もしくは置換シクロアルキル基、非置換もしくは置換シクロアルケニル基、非置換もしくは置換複素環式基、非置換もしくは置換アリール基、または非置換もしくは置換ヘテロアリール基であるか、あるいは、それらが結合している炭素原子と一緒にあって、非置換もしくは置換シクロアルキル基、非置換もしくは置換シクロアルケニル基、非置換もしくは置換複素環式基、非置換もしくは置換アリール基、または非置換もしくは置換ヘテロアリール基を形成する、

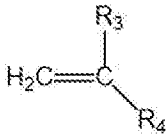
n : 0 ~ 20)

で表されるモノマー (A) を含むモノマー成分を、架橋剤の存在下または非存在下で重合させて得られる切断型自己修復機能を有するホモポリマーまたはコポリマーを製造する方法。

(項58)

前記モノマー成分が、一般式 (2)

[化4]



(R_3 : 水素またはメチル基、 R_4 : 有機基)

で表されるビニル系モノマー (B) をさらに含む、上述の項のいずれか 1 項に記載のコポリマーを製造する方法。

(項 59)

前記モノマー成分は架橋剤の存在下で重合される、上述の項のいずれか 1 項に記載の方法。

(項 60)

前記モノマー成分は架橋剤の非存在下で重合される、上述の項のいずれか 1 項に記載の方法。

(項 61)

上記重合は、開始剤の存在下で行われる、上述の項のいずれか 1 項に記載の方法。

(項 62)

前記開始剤がベンゾフェノンまたはその類似体である、上述の項のいずれか 1 項に記載の方法。

(項 63)

前記モノマー成分を、塊状重合法、溶液重合法、乳化重合法、および懸濁重合法からなる群より選択される重合法にしたがって重合させる、上述の項のいずれか 1 項に記載の方法。

[0009] 本発明において、上記の一つ又は複数の特徴は、明示された組み合わせに加え、明示されたもの以外の組み合わせもさらに提供され得ることが意図される。本発明のさらなる実施形態及び利点は、必要に応じて以下の詳細な説明を読んで理解すれば、当業者に認識される。

発明の効果

[0010] 本発明のポリマーは、切断が生じる場面で修復が求められるあらゆる分野において切断型自己修復機能を有し、より具体的には合成樹脂、ペレット、フィルム、プレート、繊維、発泡剤、チューブ、ゴム、エラストマー等を使用され、二輪車（自転車、オートバイなど）、自動車、飛行機、電車、船、ロケット、宇宙船、運送、レジャー家具、寝具、衣服、防護服、スポーツ用品、浴槽、キッチン、食器、調理用具、容器および包装材、建築（建造物、道路、建築部品など）、農業フィルム、工業フィルム、上下水道、塗料、化粧品、電機産業および電子産業分野（電化製品、コンピュータ用部品、プリント基板、絶縁体、導電体、配線被膜材、発電素子、スピーカー、マイクロフォン、ノイズキャンセラ、トランスデューサなど）、光通信ケーブル、医療用材料および器具（カテーテル、ガイドワイヤー、人工血管、人工筋肉、人工臓器、透析膜、内視鏡など）、小型ポンプ、アクチュエータ、ロボット材料（産業用ロボットなどに使用されるセンサなど）、エネルギー生成装置およびプラント（太陽光発電、風力発電など）など幅広い分野に応用できる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1-A]図1-Aは、3種のホモポリマーの引張試験の結果としての応力-ひずみ曲線を示す。図1-Aは、ポリ（エチルアクリレート（E A））（実線により記載）、ポリ（2-メトキシエチルアクリレート（2-M T A））（点線により記載）およびポリ（エチルカルビトールアクリレート（C B A））（破線により記載）の応力-ひずみ曲線である。

[図1-B]図1-Bは、3種のホモポリマーの引張試験の結果としての応力-ひずみ曲線を示す。図-Bは、ポリ（ベンジルアクリレート（B Z A））（点線）、ポリ（フェノキシエチルアクリレート（P H E A））（実線）およびポリ（フェノキシジエチレングリコールアクリレート（P H D E A））（破線）の応力-ひずみ曲線である。

[図1-C]図1-Cはポリ（イソボルニルアクリレート（I B X A））の応力-ひずみ曲線である。

[図2-A]図2-Aは、ポリ（BZA）についての片側切欠試験の結果を示す。グラフにおいて、実線は切欠のない試料の結果であり、点線は切欠がある試料の結果である。横軸は伸びを表し、これは試験前の試験片の引張方向の長さを1としたときの、それに対する比によって表される。これらは、他の引き裂き試験のグラフにおいても同様である。

[図2-B]図2-Bは、ポリ（PHEA）についての片側切欠試験の結果を示す。

[図2-C]図2-Cは、ポリ（PHDEA）についての片側切欠試験の結果を示す。

[図3-A]図3-Aは、ポリ（EA）についての片側切欠試験の結果を示す。

[図3-B]図3-Bは、ポリ（2-MTA）についての片側切欠試験の結果を示す。

[図4-A]図4-Aは、時間-温度換算則に従う、ポリ（BZA）の貯蔵弾性率（ G' ：黒丸によりプロット、以下同様）、損失弾性率（ G'' ：三角形によりプロット、以下同様）および損失係数（ $\tan \delta$ ：灰色正方形によりプロット、以下同様）のマスターカーブ（合成曲線）を示す。

[図4-B]図4-Bは、時間-温度換算則に従う、ポリ（PHEA）の G' 、 G'' および $\tan \delta$ のマスターカーブを示す。

[図4-C]図4-Cは、時間-温度換算則に従う、ポリ（PHDEA）の G' 、 G'' および $\tan \delta$ のマスターカーブを示す。

[図5-A]図5-Aは、時間-温度換算則に従う、ポリ（EA）の G' 、 G'' および $\tan \delta$ のマスターカーブを示す。

[図5-B]図5-Bは、時間-温度換算則に従う、ポリ（2-MTA）の G' 、 G'' および $\tan \delta$ のマスターカーブを示す。

[図5-C]図5-Cは、時間-温度換算則に従う、ポリ（CBA）の G' 、 G'' および $\tan \delta$ のマスターカーブを示す。

[図6-A]図6-Aは、ポリ（IBXA）（ $f=0$ ）およびポリ（PHEA-co-IBXA）（ $0 < f \leq 0.5$ ）の、 f が異なる場合の応力-ひずみ曲線

を示す。ここで、 f は、ポリマー中の全モノマーに対する P H E A のモル分率である。図 6 - A において、 $f = 0$ の場合は灰色正方形（枠付き）、 $f = 0.1$ の場合は黒丸、 $f = 0.3$ の場合は灰色ひし形、 $f = 0.5$ の場合は黒三角形により表される。

[図6-B]図 6 - B は、ポリ (P H E A - c o - I B X A) ($0.5 < f < 1.0$)、およびポリ (P H E A) ($f = 1.0$) の、 f が異なる場合の応力-ひずみ曲線を示す。ここで、 f は、ポリマー中の全モノマーに対する P H E A のモル分率である。図 6 - B において、 $f = 0.6$ の場合は実線、 $f = 0.7$ の場合は二重実線、 $f = 0.8$ の場合は点線、 $f = 0.9$ の場合は破線、 $f = 1.0$ の場合は二重破線により表される。

[図6-C]図 6 - C は、図 6 - A および B で挙げたポリマーのヤング率とモル分率 f の相関曲線である。

[図7-A]図 7 - A は、自己犠牲ネットワークのモル分率 $f = 0.7$ である場合の、ポリ (B Z A - c o - I B X A) (点線)、ポリ (P H E A - c o - I B X A) (二重実線)、ポリ (P H D E A - c o - I B X A) (実線) の引張試験の結果としての応力-ひずみ曲線を示す。ここで、 f は、ポリマー中の全モノマーに対する B Z A、P H E A、または P H D E A のモル分率である。

[図7-B]図 7 - B は、ポリ (E A - c o - I B X A) (二重実線)、ポリ (2 - M T A - c o - I B X A) (点線) およびポリ (C B A - c o - I B X A) (実線) の引張試験の結果としての応力-ひずみ曲線を示す。ここで、 f は、ポリマー中の全モノマーに対する E A、2 - M T A または C B A のモル分率である。

[図8-A]図 8 - A は、自己犠牲ネットワークのモル分率 f が 0.7 である場合の、ポリ (B Z A - c o - I B X A) についての片側切欠試験の結果を示す。

[図8-B]図 8 - B は、自己犠牲ネットワークのモル分率 f が 0.7 である場合の、ポリ (P H E A - c o - I B X A) についての片側切欠試験の結果を示す。

す。

[図8-C]図8-Cは、自己犠牲ネットワークのモル分率 $f = 0.7$ である場合の、ポリ(PHDEA-co-IBXA)についての片側切欠試験の結果を示す。

[図9-A]図9-Aは、自己犠牲ネットワークのモル分率 $f = 0.7$ である場合の、ポリ(EA-co-IBXA)についての片側切欠試験の結果を示す。グラフにおいて、実線は切欠のない試料の結果であり、点線は切欠がある試料の結果である(以下、同様)。

[図9-B]図9-Bは、自己犠牲ネットワークのモル分率 $f = 0.7$ である場合の、ポリ(CBA-co-IBXA)についての片側切欠試験の結果を示す。

[図10]図10は、応力-ひずみ曲線によるポリ(PHEA-co-IBXA)とポリウレタンと天然ゴムとの比較を示す。

[図11-A]図11-Aは、時間-温度換算則に従う、 $f = 0.7$ である場合のポリ(BZA-co-IBXA)の G' 、 G'' および $\tan \delta$ のマスターカーブを示す。

[図11-B]図11-Bは、時間-温度換算則に従う、 $f = 0.7$ である場合のポリ(PHEA-co-IBXA)の G' 、 G'' および $\tan \delta$ のマスターカーブを示す。

[図11-C]図11-Cは、時間-温度換算則に従う、 $f = 0.7$ である場合のポリ(PHDEA-co-IBXA)の G' 、 G'' および $\tan \delta$ のマスターカーブを示す。

[図12-A]図12-Aは、時間-温度換算則に従う、 $f = 0.7$ である場合のポリ(EA-co-IBXA)の G' 、 G'' および $\tan \delta$ のマスターカーブを示す。

[図12-B]図12-Bは、時間-温度換算則に従う、 $f = 0.7$ である場合のポリ(2-MTA-co-IBXA)の G' 、 G'' および $\tan \delta$ のマスターカーブを示す。

[図12-C]図12-Cは、時間-温度換算則に従う、 $f = 0.7$ である場合のポリ(CBA-co-IBXA)の G' 、 G'' および $\tan \delta$ のマスターカーブを示す。

[図13-A]図13-Aは、本発明のポリ(PHEA) ($f = 1$) の応力-ひずみ曲線を示す。これは、繰り返し引張試験による、異なる待機時間（本明細書中で、「治癒時間」と呼ばれる場合もある）の試料の自己回復を表す。待機時間とグラフ中の線の関係については、切断前は黒実線であり、30分は灰色破線であり、20分は黒破線であり、10分は灰色実線であり、5分は二重破線であり、3分は点線であり、1分は二点鎖線であり、0分は二重実線である。

[図13-B]図13-Bは、ポリ(PHEA)の一次ヒステリシスループに対する二次ヒステリシスループの面積比と定義されるヒステリシス比の待機時間依存性を示す。

[図14-A]図14-Aは、本発明のポリ(PHEA-co-IBXA) ($f = 0.7$) の応力-ひずみ曲線を示す。これは、繰り返し引張試験による、異なる待機時間の試料の自己回復を表す。待機時間とグラフ中の線の関係については、切断前は黒実線であり、50分は黒点線であり、30分は黒破線であり、20分は灰色実線であり、10分は灰色点線であり、5分は灰色破線であり、3分は二重線であり、0分は二点鎖線である。

[図14-B]図14-Bは、ポリ(PHEA-co-IBXA) ($f = 0.7$) の一次ヒステリシスループに対する二次ヒステリシスループの面積比と定義されるヒステリシス比の待機時間依存性を示す。

[図15-A]図15-Aは、種々の待機時間の試料で実施されたポリ(PHEA)の引張試験の結果としての応力-ひずみ曲線を示す。ポリ(PHEA)のダンベル型の試験片(JIS K6251 ダンベル状7号形)を、カミソリ刃を用いて半分に切断し、次いで接触させた。その後、一つのポリマーを形成するように1分から72時間までの異なる待機時間にわたって、試料ポリマーを十分に修復させた。この試験の切断直後のダンベル型ポリマーおよび

自己修復中のポリマーの写真を図17に示す。図15-Aにおいて、切断前は黒実線、0-1分(1min)は二重線、0-10分(10min)は点線、0-1時間(1h)は灰色実線、0-24時間(24h)は二重破線、0-72時間(72h)は黒破線により表される。

[図15-B]図15-Bは、種々の待機時間の試料で実施されたポリ(PHEA-co-IBXA)($f=0.7$)の応力-ひずみ曲線を示す。ポリ(PHEA-co-IBXA)のダンベル型の試験片を、カミソリ刃を用いて半分に切断し、次いで接触させた。その後、一つのポリマーを形成するように72時間までの異なる待機時間にわたって、試料ポリマーを十分に修復させた。待機時間が6時間から120時間までの場合、ポリマーの最初の降伏点部分が、本来の応力-ひずみ曲線に対して重なる。切断前は黒実線、6時間は点線、12時間は二重線、72時間は灰色実線、120時間は破線により表される。

[図15-C]図15-Cは、図15-Bの部分拡大図であり、6時間から120時間までの待機時間の結果を示す。時間とグラフ中の線の関係は、図15-Bと同じである。

[図16]図16は、切断型自己修復性試験のフローを示す。

[図17]図17は、本発明のポリ(PHEA)のダンベル型試験片の切断直後と自己修復中の写真を示す。

[図18-A]図18-Aは、ポリ(PHEA)+5%架橋剤の切断前と、切断面の接触から24時間後に実施された引張試験の結果としての応力-ひずみ曲線を示す。切断前の試験片を二重線で表し、切断面の接触から24時間後の試験片を点線で表す(以下、同様)。

[図18-B]図18-Bは、ポリ(PHDEA)の切断前と、切断面の接触から24時間後に実施された引張試験の結果としての応力-ひずみ曲線を示す。

[図19-A]図19-Aは、ポリ(4-ノニルフェノキシテトラエチレングリコールアクリレート(M113))の切断前と、切断面の接触から24時間後に実施された引張試験の結果としての応力-ひずみ曲線を示す。

[図19-B]図19-Bは、ポリ（フェニルチオエチルアクリレート（PHEA））の切断前と、切断面の接触から24時間後に実施された引張試験の結果としての応力-ひずみ曲線を示す。

[図20-A]図20-A、ポリ（エチルアクリレート（EA））の切断前と、切断面の接触から24時間後に実施された引張試験の結果としての応力-ひずみ曲線を示す。

[図20-B]図20-Bは、ポリ（2-メトキシエチルアクリレート（2-MTA））の切断前と、切断面の接触から24時間後に実施された引張試験の結果としての応力-ひずみ曲線を示す。

[図20-C]図20-Cは、ポリ（エチルカルビトールアクリレート（CBA））の切断前と、切断面の接触から24時間後に実施された引張試験の結果としての応力-ひずみ曲線を示す。

[図21]図21は、ポリ（PHEA）とポリ（IBXA）の示差走査熱量測定の結果を示す。それぞれの原料モノマーであるフェノキシエチルアクリレートとイソボルニルアクリレートの構造もまた示す。

[図22]図22は、自己再建性を評価するための処理における溶解プロセスを示す。3gのポリ（2-MTA-co-IBXA）（ $f=0.7$ ）をビーカーに入れ、10mLのクロロホルムを加え、攪拌して溶解させる。

[図23-A]図23-Aは、自己再建性を評価するための処理における自己再建プロセスを示す。溶解プロセスから得たポリ（2-MTA-co-IBXA）（ $f=0.7$ ）の溶液中のクロロホルムのほとんどを空気中で、12時間室温で揮発させ、その後、オープンにて65℃で3日間乾燥させる。

[図23-B]図23-Bは、乾燥後のポリ（2-MTA-co-IBXA）（ $f=0.7$ ）の写真である。

[図24-A]図24-Aは、ポリ（PHEA-co-IBXA）（ $f=0.7$ ）の自己再建性についての引張試験結果を示す。実線は最初の溶解前の試料、破線は溶解、揮発および乾燥のサイクルを一回行った後の試料、点線は、上記サイクルを2回繰り返した後の試料の結果を示す。

[図24-B]図24-Bは、図24-Aの部分拡大図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明を最良の形態を示しながら説明する。本明細書の全体にわたり、単数形の表現は、特に言及しない限り、その複数形の概念をも含むことが理解されるべきである。従って、単数形の冠詞（例えば、英語の場合は「a」、「an」、「the」など）は、特に言及しない限り、その複数形の概念をも含むことが理解されるべきである。また、本明細書において使用される用語は、特に言及しない限り、当該分野で通常用いられる意味で用いられることが理解されるべきである。したがって、他に定義されない限り、本明細書中で使用される全ての専門用語及び科学技術用語は、本発明の属する分野の当業者によって一般的に理解されるのと同じ意味を有する。矛盾する場合、本明細書（定義を含めて）が優先する。

[0013] 本明細書における各用語及び各置換基の定義は以下のとおりである。

[0014] [1] 用語の定義

(1-1) 「自己修復性」または「自己修復機能」

[0015] 本明細書において、「自己修復性」または「自己修復機能」という用語は、あるポリマーについて言及するとき、そのポリマーが通常の状態と異なる状態になった場合に、ある処理または操作を行うことによって、もとの通常の状態またはそれに近似する状態に戻ること、性質または機能を意味する。従って、「自己修復性」または「自己修復機能」には、本明細書で定義される切断型自己修復性（切断型自己修復機能）、傷型自己修復性（傷型自己修復機能）、および自己回復性（自己回復機能）が包含される。

[0016] 本明細書において、「切断型自己修復性」または「切断型自己修復機能」とは、あるポリマーについて言及するとき、そのポリマーを切断した後、ある処理または操作を行うこと（代表的には接触）によって、もとの通常の状態またはそれに近似する状態に戻ること、性質または機能を意味する。本明細書において、あるポリマーが「切断型自己修復性」を有するということは、代表的には、そのポリマーを2つに切断した後すぐに、切断面を接触させ

てから、ある長さの待機時間後に引張試験を行うと、切断修復後のポリマーの応力が、本来のポリマーの少なくとも約5%まで回復するポリマーを意味する。この用語の詳細は、後述の「〔4〕切断型自己修復の測定」において記載する。

[0017] 本明細書において、「応力回復率」は、切断前のポリマーの引張試験（例えば、下記実施例において詳述する引張試験）で測定された応力に対する、自己修復後のポリマーの引張試験で測定された応力の割合を指す。したがって、自己修復性は、このような応力回復率を判定することで、判断することが可能である。

[0018] 本発明のポリマーの応力回復率は、例えば、1分、10分、1時間、24時間または72時間の待機時間後に、約5%、約10%、約20%、約30%、約40%、約50%、約60%、約70%、約80%、約90%または約100%である。

[0019] 本明細書において、「傷型自己修復性」または「傷型自己修復機能」とは、あるポリマーについて言及するとき、そのポリマーに傷をつけた後、ある処理または操作を行うこと（代表的には一定時間の静置、加熱等）によって、もとの通常の状態またはそれに近似する状態に戻ること（例えば、傷が見えなくなること）、性質または機能を意味する。

[0020] 本明細書において、「自己回復性」または「自己回復機能」とは、あるポリマーについて言及するとき、そのポリマーを任意の方向に引っ張った場合または任意の方向に圧力を加えた場合に、ある処理または操作を行うこと（代表的には一定時間の静置、加熱等）によって、もとの通常の状態またはそれに近似する状態に戻ること（例えば、元の形状に戻ること）、性質または機能を意味する。

[0021] 本明細書において「再加工可能性」（*reprocess able*、*reprocess ability*）または「再加工可能機能」とは、あるポリマーについて言及するとき、そのポリマーが、切断や破砕等をした後に、ある処理または操作を行うこと（代表的には接触）によって、もとの通常の状態

またはそれに近似する状態に戻ること、再度そのポリマーの加工が可能な状態になること、性質または機能をいう。「再加工可能性」を有するかどうかは、引っ張り強度試験(JIS K7113、K7161、K7162、K7127規格)、荷重たわみ温度試験(JIS K7191-1規格)、動的機械特性試験曲げ振動(JIS K7244-3～6)、ビッカース硬さ試験(JIS Z2244)、ロックウェル硬さ試験(JIS Z2245)により試験することができる。

[0022] 本明細書において「再生利用可能性」(recyclable、recyclability)または「再生利用可能機能」とは、あるポリマーについて言及するとき、そのポリマーが、切断や破砕等をした後に、ある処理または操作を行うこと(代表的には接触)によって、もとの通常の状態またはそれに近似する状態に戻ること、再度そのポリマーが有していた機能を再度発揮することができること、性質または機能をいう。「再生利用可能性」を有するかどうかは、引っ張り強度試験(JIS K7113、K7161、K7162、K7127規格)、荷重たわみ温度試験(JIS K7191-1規格)、動的機械特性試験曲げ振動(JIS K7244-3～6)、ビッカース硬さ試験(JIS Z2244)、ロックウェル硬さ試験(JIS Z2245)により試験することができる。なお、「再生利用可能性」および「再生利用可能機能」は、「再加工可能性」および「再加工可能機能」とそれぞれ互換的に使用可能である。

[0023] (1-2)「自己再建性」または「自己再建機能」

本明細書において、「自己再建性」または「自己再建機能」とは、あるポリマーについて言及するとき、そのポリマーを任意の溶媒(代表的には、クロロホルム)に溶解させた後、溶媒(代表的には、そのほとんど)を除去(代表的には、揮発、蒸発、圧縮、風乾)し、残渣を乾燥させること(代表的には、オープンでの加熱乾燥)によって、もとの通常の状態またはそれに近似する状態に戻ること、再度そのポリマーが有していた機能を同程度に、またはそれを超える機能を再度発揮することができること、性質または機能をいう。本明細書において、あるポリマーが「自己再建性」を有するというのは、代表的には、そのポリマーを任意の溶媒に溶解させた後、溶媒のほ

とんどを除去し、残渣を乾燥させてから、引張試験を行うと、ポリマーのヤング率または破壊応力が、溶解前の最初のポリマーの少なくとも約80%まで回復するポリマーを意味する。この用語の詳細は、後述の「〔6〕自己再建機能の測定」において記載する。

[0024] (1-3) 「(メタ) アクリル」

本明細書において、「(メタ) アクリレート」は、アクリレートまたはメタクリレートを意味し、アクリレートおよびメタクリレートは、それぞれ単独で用いてもよく、併用してもよい。「(メタ) アクリロイルオキシ」は、アクリロイルオキシまたはメタクリロイルオキシを意味し、アクリロイルオキシおよびメタクリロイルオキシは、それぞれ単独で用いてもよく、併用してもよい。「(メタ) アクリル酸」は、アクリル酸またはメタクリル酸を意味し、アクリル酸およびメタクリル酸は、それぞれ単独で用いてもよく、併用してもよい。

[0025] (1-4) 「ポリマー」

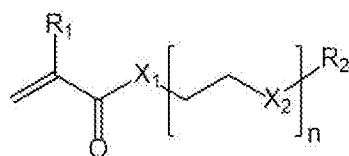
本明細書において、ポリマーとは、複数のモノマーが重合することによってできた化合物をいう。この場合モノマーは「出発物質(材料)」であり、ポリマーは生成物(最終生成物)である。本明細書において、「ホモポリマー」とは、1種だけのモノマーが重合することによってできた化合物であり、「コポリマー」とは、2種もしくは2種超のモノマーが重合することによってできた化合物である。

[0026] (1-5) 「モノマー」

本明細書において、「モノマー」とは、それが2個以上重合してポリマーを生ずる化合物をいう。

本明細書においてモノマー(A)は、一般式(1)

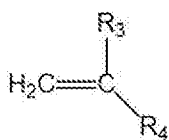
[化5]



(R_1 : 水素または $C_{1\sim4}$ アルキル基、
 R_2 : 非置換もしくは置換アルキル基、非置換もしくは置換アルケニル基、非置換もしくは置換シクロアルキル基、非置換もしくは置換シクロアルケニル基、非置換もしくは置換複素環式基、非置換もしくは置換アリール基、または非置換もしくは置換ヘテロアリール基、
 X_1 および X_2 : それぞれ独立して、O、S、 NR_x 、および $CR_{x1}R_{x2}$ からなる群から選択される、
 R_x : 水素、 $C_{1\sim6}$ アルキル基、 $C_{1\sim6}$ アルコキシ基、 $C_{1\sim6}$ ハロアルキル基、または $C_{2\sim6}$ ハロアルケニル基、
 R_{x1} および R_{x2} : それぞれ独立して、水素、非置換もしくは置換アルキル基、非置換もしくは置換アルケニル基、非置換もしくは置換シクロアルキル基、非置換もしくは置換シクロアルケニル基、非置換もしくは置換複素環式基、非置換もしくは置換アリール基、または非置換もしくは置換ヘテロアリール基であるか、あるいは、それらが結合している炭素原子と一緒にあって、非置換もしくは置換シクロアルキル基、非置換もしくは置換シクロアルケニル基、非置換もしくは置換複素環式基、非置換もしくは置換アリール基、または非置換もしくは置換ヘテロアリール基を形成する、
 $n : 0 \sim 20$)
 で表される

[0027] 本明細書においてビニル系モノマー (B) は、一般式 (2)

[化6]



(R_3 : 水素またはメチル基、 R_4 : 有機基)

で表される。モノマー (B) はビニル系モノマーの一種である。

[0028] 本明細書において「ビニル系モノマー」とは、末端メチレン ($H_2C=CH-$) またはエキソメチレン ($H_2C=C<$) を少なくとも一つ含有するモノマーをいう。

[0029] 本明細書において、「モノマー成分」は、モノマー（A）のみで構成されていてもよく、モノマー（A）と一種または複数種の他のモノマーとの混合物であってもよい。

[0030] （１－６）「ハロゲン原子」、「ハロ」および「ハロゲン」

本明細書において、ハロゲン原子、ハロおよびハロゲンとしては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。アルキル基に含まれるハロゲン原子の数は、当該アルキル基の炭素数などによって異なるので一概には決定することができないことから、本発明の目的が阻害されない範囲内で適宜調整することが好ましい。

[0031] （１－７）「アルキル基」

本明細書において「アルキル基」とは、メタン、エタン、プロパンのような脂肪族炭化水素（アルカン）から水素原子が一つ失われて生ずる１価の基をいい、一般に $C_nH_{2n+1}-$ で表される（ここで、 n は正の整数である）。アルキルは、直鎖または分枝鎖であり得る。炭素数１～４のアルキル（ $C_{1\sim4}$ アルキル）基としては、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、 $tert$ -ブチル基、 sec -ブチル基などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。炭素数１～６のアルキル（ $C_{1\sim6}$ アルキル）基としては、例えば、炭素数１～４のアルキル基、 $tert$ -ブチル基、 sec -ブチル基、 n -ペンチル基、イソアミル基、 n -ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。炭素数１～１０のアルキル（ $C_{1\sim10}$ アルキル）基としては、例えば、炭素数１～６のアルキル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デカニル基などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0032] （１－８）「アルケニル基」

本明細書において「アルケニル基」とは、エテン、プロペン、ブテンのような二重結合を少なくとも一つ含有する脂肪族炭化水素（アルケン）から水

素原子が一つ失われて生ずる 1 価の基をいい、一般に $C_m H_{2m-1}$ で表される（ここで、 m は 2 以上の整数である）。アルケニル基は、直鎖または分枝鎖であり得る。炭素数 2～6 のアルケニル基としては、例えば、エテニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。炭素数 2～10 のアルケニル基としては、例えば、炭素数 2～6 のアルケニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0033] (1-9) 「アルコキシ基」

本明細書において「アルコキシ基」とは、アルコール類のヒドロキシ基の水素原子が失われて生ずる 1 価の基をいい、一般に $C_n H_{2n+1} O-$ で表される（ここで、 n は 1 以上の整数である）。炭素数 1～6 のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、 n -ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、*tert*-ブチルオキシ基、*sec*-ブチルオキシ基、 n -ペンチルオキシ基、イソアミルオキシ基、 n -ヘキシルオキシ基、イソヘキシルオキシ基などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0034] (1-10) 「ハロアルキル基」

本明細書において「ハロアルキル基」とは、上記アルキル基上の 1 個もしくは複数個の水素原子がハロゲン原子で置換されているアルキル基をいう。また、「ペルハロアルキル」は、上記アルキル基上の全ての水素原子がハロゲン原子で置換されているアルキル基をいう。炭素数 1～6 のハロアルキル基としては、例えば、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、ペルフルオロエチル基、トリフルオロ n -プロピル基、ペルフルオロ n -プロピル基、トリフルオロイソプロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、トリフルオロ n -ブチル基、ペルフルオロ n -ブチル基、トリフルオロイソブチル基、ペルフルオロイソブチル基、トリフルオロ *tert*-ブチル基、ペルフルオロ *tert*-ブチル基、トリフルオロ n -ペンチル基、ペルフルオロ n -

ーペンチル基、トリフルオロ n ーヘキシル基、ペルフルオロ n ーヘキシル基などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0035] (1-11) 「シクロアルキル基」

本明細書において「シクロアルキル基」とは、単環又は多環式飽和炭化水素基を意味し、架橋された構造のものも含まれる。例えば、「 C_{3-12} シクロアルキル基」とは炭素原子数が3～12の環状アルキル基を意味する。具体例として、「 C_{6-12} シクロアルキル基」の場合には、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、アダマンチル基、イソボルニル基等が挙げられる。「 C_{3-12} シクロアルキル基」の場合には、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、 C_{6-12} シクロアルキル基等が挙げられる。好ましくは、「 C_{6-12} シクロアルキル基」が挙げられる。

[0036] (1-12) 「シクロアルケニル基」

本明細書において「シクロアルケニル基」とは、二重結合を含む単環又は多環式不飽和炭化水素基を意味し、架橋された構造のものも含まれる。上記「シクロアルキル基」の炭素間結合の1つ以上が二重結合になったものが挙げられる。例えば、「 C_{3-12} シクロアルケニル基」とは炭素原子数が3～12の環状アルケニル基を意味する。具体例として、「 C_{6-12} シクロアルケニル基」の場合には、1-シクロヘキセニル基、2-シクロヘキセニル基、3-シクロヘキセニル基、シクロヘプテニル基、シクロオクテニル基、シクロノネニル基等が挙げられる。「 C_{3-12} シクロアルケニル基」の場合には、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、 C_{6-12} シクロアルケニル基等が挙げられる。好ましくは、「 C_{6-12} シクロアルケニル基」が挙げられる。

[0037] (1-13) 「複素環式基」

本明細書において「複素環式基」とは、その環内に窒素原子、酸素原子および硫黄原子から選択される同種または異種の原子を1～3個有する環式基を意味し、該基は、1つまたは複数の不飽和結合を含んでいてもよい。例え

ば、「3～8員複素環式基」とは、環構成原子数が3～8個の複素環式基を意味する。「複素環式基」の具体例としては、ピラニル基、フリル基、ピロリジニル基、イミダゾリジニル基、ピペリジニル基、モルホリニル基、チオモルホリニル基、ヘキサメチレンイミニル基、チアゾリジニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピリジニル基、オキセタニル基、テトラヒドロピラニル基等が挙げられる。尚、該基には架橋構造を有する複素環式基も含まれる。

[0038] (1-14) 「アリール基」

本明細書において「アリール基」は、芳香族炭化水素の環に結合する水素原子が1個離脱して生ずる基をいう。例えば、ベンゼンからはフェニル基 (C_6H_5-)、トルエンからはトリル基 ($CH_3C_6H_4-$)、キシレンからはキシリル基 ($(CH_3)_2C_6H_3-$)、ナフタレンからはナフチル基 ($C_{10}H_8-$) が誘導される。「 $C_{6\sim 14}$ アリール基」は、炭素数が6～14の芳香族炭化水素基を意味する。「 $C_{6\sim 14}$ アリール基」の具体例としては、例えば、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、アズレニル基、アセナフテニル基、アセナフチル基、アントリル基、フルオレニル基、フェナレニル基、フェナントリル基等が挙げられる。「 $C_{6\sim 18}$ アリール基」の具体例としては、例えば、 $C_{6\sim 14}$ アリール基、ベンゾ[a]アントリル基、ベンゾ[a]フルオレニル基、ベンゾ[c]フェナントリル基、クリセニル基、フルオランテニル基、ピレニル基、テトラセニル基、トリフェニレニル基などが挙げられる。アリールチオ基とは、アリール-S-基をいう。例えば、フェニル-S-基などが挙げられる。

[0039] (1-15) 「ヘテロアリール基」

本明細書において「ヘテロアリール基」は、単環式もしくは多環式のヘテロ原子含有芳香族基を意味し、該基は、窒素原子、硫黄原子および酸素原子から選択される同種または異種のヘテロ原子を1個以上（例えば1～4個）含む。例えば、「5～18員ヘテロアリール基」は、環構成原子数が5～18個のヘテロアリール基を意味する。「ハロヘテロアリール基」は、環構成

原子上の1個または複数個の水素がハロゲンで置換されているものを指す。

「ヘテロアリール基」の具体例としては、例えば、ピロリル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、ベンゾフラニル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、フリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、ベンゾイソオキサゾリル基、ベンゾイソチアゾリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピリジル基、ピラジル基、ピリミジル基、ピリダジル基、キノリル基、イソキノリル基、トリアゾリル基、トリアジニル基、テトラゾリル基、インドリル基、イミダゾ[1, 2-a]ピリジル基、ピラゾロ[1, 5-a]ピリジル基、[1, 2, 4]トリアゾロ[1, 5-a]ピリジル基、ベンゾイミダゾリル基、キノキサリル基、シンノリル基、キナゾリル基、インダゾリル基、ナフチリジル基、キノリノリル基、イソキノリノリル基等が挙げられる。

OKです。

[0040] (1-16) 「アルキレン基」

本明細書において「アルキレン基」とは、メタン、エタン、プロパンのような脂肪族炭化水素（アルカン）から水素原子が二つ失われて生ずる2価の基をいい、一般に $-(C_mH_{2m})-$ で表される（ここで、 m は正の整数である）。アルキレン基は、直鎖または分枝鎖であり得る。炭素数1～10のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、 n -プロピレン基、イソプロピレン基、 n -ブチレン基、イソブチレン基、 $tert$ -ブチレン基、 n -ペンテン基、 n -ヘキシレン基、イソヘキシレン基などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。炭素数1～6のアルキレン基が好ましく、炭素数1～4のアルキレン基がより好ましく、メチレン基およびエチレン基がさらに好ましく、エチレン基がさらに一層好ましい。

[0041] (1-17) 「アルケニレン基」

本明細書において「アルケニレン基」とは、エテニレン、プロペニレン、ブテニレンのような、二重結合を少なくとも一つ含有する脂肪族炭化水素（

アルケン) から水素原子が二つ失われて生ずる 2 価の基をいい、一般に $(C_m H_{2m-2})$ で表される (ここで、 m は 2 以上の整数である)。アルケニレン基は、直鎖または分枝鎖であり得る。炭素数 2 ~ 10 のアルケニレン基としては、例えば、エテニレン基、 n -プロペニレン基、イソプロペニレン基、 n -ブテニレン基、イソブテニレン基、 n -ペンテニレン基、 n -ヘキセニレン基、イソヘキセニレン基などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。炭素数 2 ~ 6 のアルケニレン基が好ましく、炭素数 2 ~ 4 のアルケニレン基がより好ましく、エテニレン基および n -プロペニレン基がさらに好ましく、エテニレン基がさらに一層好ましい。

[0042] 通常、用語「置換 (されている)」は、特定の置換基のラジカルによる、所与の構造における 1 つ以上の水素ラジカルとの置き換えのことを指す。句「置換されていてもよい」は、句「非置換または置換 (の)」と互換的に使用されることが認識される。例えば、「 $C_{1\sim 10}$ アルキル基で置換されていてもよい $C_{6\sim 18}$ アリール基」は、「非置換 $C_{6\sim 18}$ アリール基、または $C_{1\sim 10}$ アルキル基で置換されている $C_{6\sim 18}$ アリール基」と同義である。本明細書において、「置換 (されている)」または「置換されていてもよい」を用いて定義される基における置換基の数は、置換可能であれば特に制限はなく、1 または複数である。また、特に指示した場合を除き、各々の基の説明はその基が他の基の一部分または置換基である場合にも該当する。「置換基」の定義における炭素原子の数を、例えば、「 C_{1-6} 」等と表記する場合もある。具体的には、「 C_{1-6} アルキル」なる表記は、炭素数 1 から 6 のアルキル基と同義である。また、本明細書において、「置換 (されている)」または「置換されていてもよい」なる用語を特に明示していない置換基については、「非置換」の置換基を意味する。

[0043] 「置換アルキル基」、「置換されていてもよいアルキル基」、「置換アルケニル基」、「置換シクロアルキル基」、「置換シクロアルケニル基」、「置換複素環式基」、「置換アリール基」、および「置換ヘテロアリール基」を含む本明細書中に記載の基上の置換基の例としては、ハロゲン、 $C_{1\sim 10}$ ア

ルキル基、 $C_{1\sim 10}$ アルコキシ基、 $C_{2\sim 10}$ アルケニル基、 $C_{1\sim 10}$ ハロアルキル基、 $C_{2\sim 10}$ ハロアルケニル基、 $C_{6\sim 18}$ アリール基、 $C_{6\sim 12}$ アリールチオ基、 $C_{6\sim 12}$ アリール基で置換された $C_{1\sim 10}$ アルキル基、 $-CN$ 、オキソ基（ $=O$ ）、 $-O(CH_2)_2O-$ 、 $-OC(CH_3)_2O-$ 、 $-OCH_2O-$ 、 $-O-$ 、 $C_{1\sim 6}$ アルキレン基、 $C_{2\sim 6}$ アルケニレン基などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。上記置換基の好ましい例としては、ハロゲン、 $C_{1\sim 10}$ アルキル基、 $C_{1\sim 6}$ アルコキシ基、 $C_{2\sim 6}$ アルケニル基、 $C_{1\sim 6}$ ハロアルキル基、 $C_{2\sim 6}$ ハロアルケニル基、 $C_{6\sim 18}$ アリール基、 $-S-C_{6\sim 18}$ アリール基、 $C_{6\sim 18}$ アリール基で置換された $C_{1\sim 6}$ アルキル基が挙げられる。

[0044] (1-18) 「有機基」

本明細書において「有機基」とは、炭素、酸素、窒素、または硫黄のいずれかを含む一価官能基を意味する。有機基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基、アルキルオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールアルキルオキシカルボニル基、複素環式基、アミノ基、シアノ基、スルホ基などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。一実施形態では、 R_4 の有機基は、非置換もしくは置換 $C_{1\sim 10}$ アルキル基、非置換もしくは置換 $C_{2\sim 10}$ アルケニル基、非置換もしくは置換 $C_{3\sim 12}$ シクロアルキル基、非置換もしくは置換 $C_{3\sim 12}$ シクロアルケニル基、非置換もしくは置換 $C_{6\sim 18}$ アリール基、非置換もしくは置換3～8員複素環式基、 $-C(=O)-O-$ （非置換もしくは置換 $C_{1\sim 10}$ アルキル基）、 $-C(=O)-O-$ （非置換もしくは置換 $C_{2\sim 10}$ アルケニル基）、 $-C(=O)-O-$ （非置換もしくは置換 $C_{3\sim 12}$ シクロアルキル基）、 $-C(=O)-O-$ （非置換もしくは置換 $C_{3\sim 12}$ シクロアルケニル基）、 $-C(=O)-O-$ （非置換もしくは置換 $C_{3\sim 12}$ シクロアルケニル基）、または $-C(=O)-O-$ （非置換もしくは置換 $C_{6\sim 18}$ アリール基）である。

[0045] (1-19) 「ハードセグメント」

本明細書において、「ハードセグメント」は、それが重合して生ずるポリマーに対して弾性を付与するモノマー化合物を意味する。例えば、一般式(2)のモノマー(B)は、ハードセグメントである。ハードセグメントは、「ガラス状部分」と呼ばれる場合もある。

[0046] (1-20) 「ソフトセグメント」

本明細書において、「ソフトセグメント」は、それが重合して生ずるポリマーが受けたエネルギーを消散させるのに役立つモノマー化合物を意味する。例えば、一般式(1)のモノマー(A)は、ソフトセグメントである。ソフトセグメントは、「弾性部分」と呼ばれる場合もある。また、ソフトセグメントが重合することで形成されるポリマー構造を、「自己犠牲ネットワーク」と呼ぶ場合がある。

[0047] (1-21) 「エラストマー」

エラストマーとは、常温付近でゴム状弾性を有する材料の総称である。エラストマーは通常ポリマーで構成される。弾性率が小さい、高伸長、高復元性があるといった特徴を有する。

[0048] (1-22) 「f」

fは、ハードセグメント(すなわちモノマー(B))とソフトセグメント(すなわちモノマー(A))との重合におけるソフトセグメントのモル分率(本明細書では、1であり得、その場合は、モノマー(A)のホモポリマーが生じる。)である。例えば、イソボルニルアクリレートとフェノキシエチルアクリレートとの組合せでは、フェノキシエチルアクリレートのモル分率を意味する。

[0049] (1-23) 「損失係数($\tan \delta$)」

損失係数($\tan \delta$) = 損失弾性率(G'') / 貯蔵弾性率(G') である。弾性～粘性(0～1)の指標のことで、低い方が弾性的であり、つまりひずみが小さいことを示している。

[0050] (1-24) 「ヤング率」

ヤング率は、フックの法則が成立する弾性範囲における、同軸方向のひずみと応力の比例定数である。縦弾性係数とも呼ばれる。低ヤング率とは、弾性範囲における応力-ひずみ曲線の傾きが小さいことを示す。

[0051] ゴムの例としては、天然ゴム（アラビアゴム、トラガカントゴム、グアーゴムなど）、塊状重合により製造された合成ゴム、乳化重合で製造された合成ラテックスゴムなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

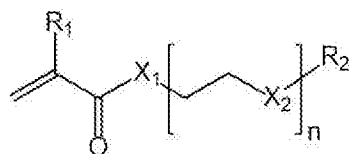
[0052] [2] 好ましい実施形態の説明

以下に本発明の好ましい実施形態を説明する。以下に提供される実施形態は、本発明のよりよい理解のために提供されるものであり、本発明の範囲は以下の記載に限定されるべきでないことが理解される。従って、当業者は、本明細書中の記載を参酌して、本発明の範囲内で適宜改変を行うことができることは明らかである。また、本発明の以下の実施形態は単独でも使用されあるいはそれらを組み合わせて使用することができることが理解される。

[0053] 1つの局面において、本発明は、

一般式（1）

[化7]



（ R_1 ：水素または $\text{C}_{1\sim 4}$ アルキル基、

R_2 ：非置換もしくは置換アルキル基、非置換もしくは置換アルケニル基、非置換もしくは置換シクロアルキル基、非置換もしくは置換シクロアルケニル基、非置換もしくは置換複素環式基、非置換もしくは置換アリール基、または非置換もしくは置換ヘテロアリール基、

X_1 および X_2 ：それぞれ独立して、O、S、 NR_x 、および $\text{CR}_{x1}\text{R}_{x2}$ からなる群から選択される、

R_x ：水素、 $\text{C}_{1\sim 6}$ アルキル基、 $\text{C}_{1\sim 6}$ アルコキシ基、 $\text{C}_{1\sim 6}$ ハロアルキル基、

または $C_{2\sim6}$ ハロアルケニル基、

R_{x1} および R_{x2} : それぞれ独立して、水素、非置換もしくは置換アルキル基、非置換もしくは置換アルケニル基、非置換もしくは置換シクロアルキル基、非置換もしくは置換シクロアルケニル基、非置換もしくは置換複素環式基、非置換もしくは置換アリール基、または非置換もしくは置換ヘテロアリール基であるか、あるいは、それらが結合している炭素原子と一緒にあって、非置換もしくは置換シクロアルキル基、非置換もしくは置換シクロアルケニル基、非置換もしくは置換複素環式基、非置換もしくは置換アリール基、または非置換もしくは置換ヘテロアリール基を形成する、

$n : 0 \sim 20$)

で表されるモノマー (A) を含むモノマー成分を、架橋剤の存在下または非存在下で重合させて得られる切断型自己修復機能を有するホモポリマーまたはコポリマーを提供する。

[0054] 1つの好ましい実施形態では、一般式 (1) の R_2 が少なくとも一つの芳香環を有する場合、それから得られる本発明のポリマーは、切断型自己修復機能が高いことが判明しているため、好ましい実施形態では、 R_2 が芳香環を有することが有利である。また、 R_2 が芳香環を含有しない場合と比較して、有意に高い切断型自己修復機能を有し得る（すなわち、有意に高い応力回復率を呈し得る）。なお、本願発明の自己修復機能は、追加の成分または材料を含んだとしても保たれる。

[0055] 一般式 (1) の n が 1 以上である場合、すなわちエチレングリコール鎖が存在する場合、それから得られる本発明のポリマーは、切断型自己修復機能を有し得る。

[0056] 本発明の好ましい実施形態について、以下詳述する。

(2-1) モノマー (A)

一般式 (1) の一実施形態において、 R_1 は、水素またはメチル基である。
一般式 (1) の好ましい実施形態において、 R_1 は、メチル基である。一般式 (1) の別の好ましい実施形態において、 R_1 は、水素である。

- [0057] 一般式(1)の一実施形態において、 R_2 は、少なくとも1つの芳香環を有する。好ましくは、前記芳香環が非置換もしくは置換アリール基である。より好ましくは、前記アリール基が非置換もしくは置換フェニル基である。さらに好ましくは、前記 R_2 中の芳香環が X_1 とは直接結合していない。なおさらに好ましくは、前記 R_2 が2つ以上の芳香環を有する場合、前記芳香環は直接、単結合を介して結合していない。よりさらに好ましくは、前記 R_2 は、芳香環を1つのみ有する。一般式(1)の一実施形態において、 R_2 は、ハロゲン、ヒドロキシ基、シアノ基、 $C_{1\sim 10}$ アルキル基、 $C_{1\sim 6}$ ハロアルキル基、 $C_{2\sim 6}$ アルケニル基、 $C_{2\sim 6}$ ハロアルケニル基、 $C_{3\sim 6}$ シクロアルキル基、 $C_{3\sim 6}$ ハロシクロアルキル基もしくは $C_{6\sim 18}$ アリール基で置換されていてもよい $C_{6\sim 18}$ アリールまたは5～18員ヘテロアリール基(該 $C_{1\sim 10}$ アルキル基は $C_{6\sim 18}$ アリール基で置換されていてもよい)、あるいは、 $C_{6\sim 18}$ アリール基もしくは $C_{6\sim 18}$ アリールチオ基で置換された $C_{1\sim 6}$ アルキル基、 $C_{2\sim 6}$ アルケニル基または $C_{3\sim 6}$ シクロアルキル基である。一般式(1)の一実施形態において、 R_2 は、置換または非置換のフェニル基またはベンジル基である。一般式(1)の一実施形態において、 R_2 は、アルキル基で置換されていてもよいフェニル基またはベンジル基である。一般式(1)の一実施形態において、 R_2 がフェニル基の場合、 n は1以上である。一般式(1)の一実施形態において、 R_2 は、 $C_{1\sim 10}$ アルキル基、ハロゲン基もしくはフェニル基で置換されていてもよい $C_{6\sim 18}$ アリール基、またはフェニル基もしくはフェニルチオ基で置換された $C_{1\sim 6}$ アルキル基である。一般式(1)の一実施形態において、 R_2 は、フェニル基、ベンジル基、2-フェニルチオエチル基、4-ノニルフェニル基、4-(2-フェニルプロパ-2-イル)フェニル基、または1, 1'-ビフェニル-2-イル基である。一般式(1)の一実施形態において、 R_2 は、フェニル基またはベンジル基である。
- [0058] 一般式(1)の一実施形態において、 R_x は、水素、 $C_{1\sim 6}$ アルキル基、 $C_{1\sim 6}$ アルコキシ基、 $C_{1\sim 6}$ ハロアルキル基、または $C_{2\sim 6}$ ハロアルケニル基である。一般式(1)の一実施形態において、 R_x は、水素、メチル基、エチル基

、トリフルオロメチル基、またはペンタフルオロエチル基である。一般式（１）の一実施形態において、 R_x は、水素、メチル基、またはトリフルオロメチル基である。一般式（１）の一実施形態において、 R_x は、水素である。一般式（１）の一実施形態において、 R_x は、メチルである。

[0059] 一般式（１）の一実施形態において、 R_{x1} および R_{x2} はそれぞれ独立して、水素、非置換もしくは置換アルキル基、非置換もしくは置換アルケニル基、非置換もしくは置換シクロアルキル基、非置換もしくは置換シクロアルケニル基、非置換もしくは置換複素環式基、非置換もしくは置換アリール基、または非置換もしくは置換ヘテロアリール基であるか、あるいは、それらが結合している炭素原子と一緒に、非置換もしくは置換シクロアルキル基、非置換もしくは置換シクロアルケニル基、非置換もしくは置換複素環式基、非置換もしくは置換アリール基、または非置換もしくは置換ヘテロアリール基を形成する。一般式（１）の一実施形態において、 R_{x1} および R_{x2} はそれぞれ独立して、水素、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、トリフルオロメチル基、またはペンタフルオロエチル基である。一般式（１）の一実施形態において、 R_{x1} および R_{x2} はそれぞれ独立して、水素、メチル基、またはトリフルオロメチル基である。一般式（１）の一実施形態において、 R_{x1} および R_{x2} はそれぞれ独立して、水素またはメチル基である。

[0060] 一般式（１）の一実施形態において、 X_1 および X_2 はそれぞれ独立して、O、Sまたは CH_2 である。一般式（１）の一実施形態において、 X_1 および X_2 はそれぞれ独立して、OまたはSである。一般式（１）の一実施形態において、 X_1 はOであり、 X_2 はSである。一般式（１）の一実施形態において、 X_1 および X_2 は、 CH_2 である。一般式（１）の好ましい実施形態において、 X_1 および X_2 は、Oである。

[0061] 一般式（１）の一実施形態において、 n は、0～20、0～19、0～18、0～17、0～16、0～15、0～14、0～13、0～12、0～11、0～10、0～9、0～8、0～7、0～6、0～5、0～4、0～3、0～2、0～1、または0、1、2、3、4もしくは5である。一般式

(1) の好ましい実施形態において、 n は 0～4 である。一般式 (1) の別の好ましい実施形態において、 n は 0～3 である。一般式 (1) のさらに別の好ましい実施形態において、 n は 0～2 である。一般式 (1) のより好ましい実施形態において、 n は 0 または 1 である。一般式 (1) のさらに好ましい実施形態において、 n は 1 である。

[0062] 一般式 (1) の一実施形態において、 n は 1 以上であるか、または $n = 0$ のとき、 R_2 が、非置換もしくは置換アルキル基、非置換もしくは置換アルケニル基、非置換もしくは置換シクロアルキル基、非置換もしくは置換シクロアルケニル基、または非置換もしくは置換複素環式基である。一般式 (1) の一実施形態において、 $n = 0$ のとき、 R_2 が非置換もしくは置換アルキル基である。一般式 (1) の一実施形態において、 $n = 0$ のとき、 R_2 が、フェニル基で置換されているアルキル基である。

[0063] 一般式 (1) の好ましい実施形態において、前記モノマー (A) は、2-メトキシエチルアクリレート、エチルカルビトールアクリレート（または 2-（2-エトキシエトキシ）エチルアクリレート）、ベンジルアクリレート、フェノキシエチルアクリレートおよびフェノキシジエチレングリコールアクリレートから少なくとも 1 つ以上選択されるものを含む。一般式 (1) の別の好ましい実施形態において、前記モノマー (A) は、2-メトキシエチルアクリレート、エチルカルビトールアクリレート（または 2-（2-エトキシエトキシ）エチルアクリレート）、ベンジルアクリレート、フェノキシエチルアクリレートおよびフェノキシジエチレングリコールアクリレートからなる群より選択される 1 種のモノマーである。

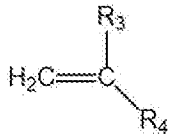
[0064] 一般式 (1) の好ましい実施形態において、 R_1 は水素であり、 R_2 はフェニル基であり、 X は O であり、かつ n は 1 である。このとき、モノマー (A) は、フェノキシエチルアクリレートである。

[0065] 一般式 (1) の別の好ましい実施形態において、 R_1 は水素であり、 R_2 はフェニル基であり、 X は O であり、かつ n は 2 である。このとき、モノマー (A) は、フェノキシジエチレングリコールアクリレートである。

[0066] (2-3) ビニル系モノマー (B)

1つの好ましい実施形態では、上記モノマー成分が、一般式(2)

[化8]



(R_3 : 水素またはメチル基、 R_4 : 有機基)

で表されるビニル系モノマー (B) をさらに含む。

[0067] 本発明のビニル系モノマー (B) の具体例としては、下記の単官能モノマーおよび多官能モノマーが挙げられる。

[0068] 単官能モノマーとしては、例えば、(メタ) アクリル酸；アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸 *n*-ブチル、メタクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸イソブチル、アクリル酸 *tert*-ブチル、メタクリル酸 *tert*-ブチル、アクリル酸ネオペンチル、メタクリル酸ネオペンチル、アクリル酸オクチル、メタクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、メタクリル酸ステアリル、アクリル酸セチル、メタクリル酸セチルなどのアルキル基の炭素数が1～18の(メタ) アクリル酸アルキルエステル；アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸イソボルニルなどの炭素数6～12のシクロアルキル基を有するシクロアルキル(メタ) アクリレート；アクリル酸ベンジル、メタクリル酸ベンジルなどのアラルキル基の炭素数が7～12の(メタ) アクリル酸アリールエステル；アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ヒドロキシブチル、メタクリル酸ヒドロキシブチルなどのヒドロキシアルキル基の炭素数が2～6の(メタ) アクリル酸ヒドロキシアルキル；アクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸メトキシエチル、アクリル酸メトキシブチル、メタクリル酸メトキシブチルなどのアルコキシアル

キル基の炭素数が2～8の（メタ）アクリル酸アルコシアルキル；アクリル酸エチルカルビトール、メタクリル酸エチルカルビトールなどのアルキル基の炭素数が1～4の（メタ）アクリル酸アルキルカルビトール；N－メチルアクリルアミド、N－メチルメタクリルアミド、N－エチルアクリルアミド、N－エチルメタクリルアミド、N－プロピルアクリルアミド、N－プロピルメタクリルアミド、N－イソプロピルアクリルアミド、N－イソプロピルメタクリルアミド、N－tert－ブチルアクリルアミド、N－tert－ブチルメタクリルアミド、N－オクチルアクリルアミド、N－オクチルメタクリルアミド、N，N－ジメチルアクリルアミド、N，N－ジメチルメタクリルアミド、N，N－ジエチルアクリルアミド、N，N－ジエチルメタクリルアミドなどのアルキル基の炭素数が1～12のアルキル（メタ）アクリルアミド；N－ブトキシメチルアクリルアミド、N－ブトキシメチルメタクリルアミドなどのアルコキシ基の炭素数が1～6のアルコキシ（メタ）アクリルアミド；アクリロイルモルホリン、メタクリロイルモルホリンなどの（メタ）アクリロイルモルホリン；ジアセトンアクリルアミド、ジアセトンジメタクリルアミドなどのジアセトン（メタ）アクリルアミド；スチレン、メチルスチレンなどのスチレン系モノマー；イタコン酸メチル、イタコン酸エチルなどの（メタ）アクリル酸アルキルエステル以外のアルキル基の炭素数が1～4の脂肪酸アルキルエステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどの脂肪酸ビニルエステル；N－ビニルピロリドン、N－ビニルカプロラクタムなどの窒素原子含有モノマー；ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸、メタクリルアミドメチルスルホン酸などのスルホン酸類；エチレンオキシド変性リン酸アクリレート、エチレンオキシド変性リン酸メタクリレートなどのアルキレンオキシド変性リン酸（メタ）アクリレート；N－アクリロイルオキシエチル－N，N－ジメチルアンモニウム－ α －N－メチルカルボキシベタイン、N－メタクリロイルオキシエチル－N，N－ジメチルアンモニウム－ α －N－メチルカルボキシベタイン、N－アクリロイルオキシエチル－N，N－ジエチルアンモニウム－

α -N-メチルカルボキシベタイン、N-メタクリロイルオキシエチル-N, N-ジエチルアンモニウム- α -N-メチルカルボキシベタイン、N-アクリロイルオキシエチル-N, N-ジメチルアンモニウム- β -N-エチルカルボキシベタイン、N-メタクリロイルオキシエチル-N, N-ジメチルアンモニウム- β -N-エチルカルボキシベタイン、N-アクリロイルオキシエチル-N, N-ジエチルアンモニウム- β -N-エチルカルボキシベタイン、N-メタクリロイルオキシエチル-N, N-ジエチルアンモニウム- β -N-エチルカルボキシベタイン、N-アクリルアミドプロピル-N, N-ジメチルアンモニウム- α -N-メチルカルボキシベタイン、N-メタクリルアミドプロピル-N, N-ジメチルアンモニウム- α -N-メチルカルボキシベタイン、N-アクリルアミドプロピル-N, N-ジエチルアンモニウム- α -N-メチルカルボキシベタイン、N-メタクリルアミドプロピル-N, N-ジエチルアンモニウム- α -N-メチルカルボキシベタイン、N-アクリルアミドプロピル-N, N-ジメチルアンモニウム- β -N-エチルカルボキシベタイン、N-メタクリルアミドプロピル-N, N-ジメチルアンモニウム- β -N-エチルカルボキシベタイン、N-アクリルアミドプロピル-N, N-ジエチルアンモニウム- β -N-エチルカルボキシベタイン、N-メタクリルアミドプロピル-N, N-ジエチルアンモニウム- β -N-エチルカルボキシベタインなどのベタイン系モノマーなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのモノマーは、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0069] 多官能モノマーとしては、例えば、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミドなどのアルキレン基の炭素数が1~4のアルキレンビス(メタ)アクリルアミドなどの(メタ)アクリロイル基を2個以上、好ましくは2個有する(メタ)アクリルアミド化合物；ジビニルベンゼン、ジアリルベンゼンなどの炭素-炭素二重結合を2個以上、好ましくは2個または3個有する芳香族化合物；エチレンジアクリレート、エチレンジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタク

リレート、プロピレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、1, 9-ノナンジオールジアクリレート、1, 9-ノナンジオールジメタクリレート、2-n-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールジアクリレート、2-n-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、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トリメタクリレートなどの(メタ)アクリロイル基を2個以上、好ましくは2個または3個有する(メタ)アクリレート化合物；ジアリルアミン、トリアリルアミンなどの炭素-炭素二重結合を2個以上、好ましくは2個または3個有するアミン化合物などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの多官能モノマーは、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。これらの多官能モノマーはまた、架橋剤として使用されてもよい。

[0070] 一般式(2)の一実施形態において、 R_3 は、水素またはメチル基である。一般式(2)の好ましい実施形態において、 R_3 は、メチル基である。一般式(2)の別の好ましい実施形態において、 R_3 は、水素である。

[0071] 一般式(2)の一実施形態において、 R_4 は、 $-C(=O)-O-(C_{6\sim 12}$ シクロアルキル基)である。一般式(2)の好ましい実施形態において、 R_4 は、 $-C(=O)-O-($ イソボルニル基)である。

[0072] 本発明の好ましい実施形態では、ビニル系モノマー(B)は、炭素数6~12のシクロアルキル基を有するシクロアルキル(メタ)アクリレートであ

る。

[0073] 本発明のさらに好ましい実施形態では、ビニル系モノマー（B）は、イソボルニルアクリレートまたはイソボルニルメタクリレートである。

[0074] モノマーを重合させる方法としては、例えば、塊状重合法、溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの重合法のなかでは、塊状重合法および溶液重合法が好ましい。

[0075] また、モノマーの重合は、例えば、ラジカル重合法、リビングラジカル重合法、アニオン重合法、カチオン重合法、付加重合法、重縮合法などの方法によって行うことができる。

[0076] モノマーを溶液重合法によって重合させる場合には、例えば、モノマーを溶媒に溶解させ、得られた溶液を攪拌しながら重合開始剤を当該溶液に添加することによってモノマーを重合させることができるほか、重合開始剤を溶媒に溶解させ、得られた溶液を攪拌しながらモノマーを当該溶液に添加することによってモノマーを重合させることができる。溶媒は、モノマーと相溶する有機溶媒であることが好ましい。

[0077] 本発明のポリマーの製造において、上記モノマー（A）を約70重量部以上かつ100重量部未満の範囲、および上記ビニル系モノマー（B）を0重量部超かつ約30重量部以下の範囲で使用して共重合がなされることが好ましい。本発明の一実施形態において、モノマー（A）を50重量部、60重量部、70重量部、80重量部または90重量部～100重量部の範囲で使用して前記重合がなされる。本発明の一実施形態において、モノマー（B）を0重量部超かつ50重量部、40重量部、30重量部、20重量部または10重量部以下の範囲で使用して前記重合がなされる。

[0078] モノマーを重合させる際には、分子量を調整するために連鎖移動剤を用いてもよい。連鎖移動剤は、通常、モノマーと混合することによって用いることができる。連鎖移動剤としては、例えば、2-（ドデシルチオカルボノチオイルチオ）-2-メチルプロピオン酸、2-（ドデシルチオカルボノチオ

イルチオ) プロピオン酸、メチル 2- (ドデシルチオカルボノチオイルチオ) - 2-メチルプロピオネート、2- (ドデシルチオカルボノチオイルチオ) - 2-メチルプロピオン酸 3-アジド-1-プロパノールエステル、2- (ドデシルチオカルボノチオイルチオ) - 2-メチルプロピオン酸ペンタフルオロフェニルエステル、ラウリルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、チオグリセロールなどのメルカプタン基含有化合物、次亜リン酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウムなどの無機塩などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの連鎖移動剤は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。連鎖移動剤の量は、特に限定されないが、通常、全モノマーの100重量部あたり約0.01重量部～約10重量部であればよい。

[0079] モノマーを重合させる際には、重合開始剤を用いることが好ましい。重合開始剤としては、例えば、熱重合開始剤、光重合開始剤、レドックス重合開始剤、ATRP(原子移動ラジカル重合)開始剤、ICAR ATRP開始剤、ARGET ATRP開始剤、RAFT(可逆的付加-開裂連鎖移動重合)剤、NMP(ニトロキシドを介した重合)剤、高分子重合開始剤などが挙げられる。これらの重合開始剤は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0080] 熱重合開始剤としては、例えば、アゾイソブチロニトリル、アゾイソ酪酸メチル、アゾビスジメチルバレロニトリルなどのアゾ系重合開始剤、過酸化ベンゾイル、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過酸化物系重合開始剤などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの重合開始剤は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0081] 重合開始剤として熱重合開始剤を用いる場合、当該熱重合開始剤の量は、全モノマーの100重量部あたり、通常、約0.01重量部～約20重量部であることが好ましい。

[0082] 光重合開始剤としては、例えば、2-オキソグルタル酸、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニ

ルプロパンー１－オン、２－メチル〔４－（メチルチオ）フェニル〕－２－
モルホリノプロパンー１－オン、２，２－ジメトキシ－１，２－ジフェニル
エタンー１－オン、ベンゾフェノン、１－〔４－（２－ヒドロキシエトキシ）
フェニル〕－２－ヒドロキシ－２－メチル１－プロパンー１－オン、２－
ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルホリノフェニル）ブタンー
１－オン、ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，４，４－トリメチ
ルペンチルホスフィンオキシドなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示
のみに限定されるものではない。これらの重合開始剤は、それぞれ単独で用
いてもよく、２種類以上を併用してもよい。

[0083] 重合開始剤として光重合開始剤を用いる場合、当該光重合開始剤の量は、
全モノマーの１００重量部あたり、通常、約０．０１重量部～約２０重量部
であることが好ましい。

[0084] 本発明において使用可能な他の重合開始剤としては、例えば、過酸化水素
と鉄(II)塩、過硫酸塩と亜硫酸水素ナトリウムなどのレドックス重合開始剤
、金属触媒下でハロゲン化アルキルを用いるATRP(原子移動ラジカル重合)開
始剤、金属と窒素含有配位子を用いるICAR ATRP開始剤やARGET ATRP開始剤
、RAFT(可逆的付加－開裂連鎖移動重合)剤、NMP(ニトロキシドを介した重
合)剤、ポリジメチルシロキサンユニット含有高分子アゾ重合開始剤、ポリエ
チレングリコールユニット含有高分子アゾ重合開始剤などの高分子重合開始
剤などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではな
い。これらの重合開始剤は、それぞれ単独で用いてもよく、２種類以上を併
用してもよい。

[0085] 重合開始剤として上記使用可能な重合開始剤を用いる場合、当該重合開始
剤の量は、全モノマーの１００重量部あたり、通常、約０．０１重量部～約
２０重量部であることが好ましい。

[0086] 一実施形態では、モノマーに電子線を照射することにより、電子線重合が
行われる。

[0087] モノマーを重合させる際の重合反応温度および雰囲気については、特に限

定がない。通常、重合反応温度は、約 50℃～約 120℃である。重合反応時の雰囲気は、例えば、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気であることが好ましい。また、モノマーの重合反応時間は、重合反応温度などによって異なるので一概には決定することができないが、通常、約 3～20 時間である。

[0088] 本発明において使用されるモノマー（A）の単独重合により得られるホモポリマーは、−60℃～30℃の範囲のガラス転移温度を有し得る。一実施形態では、上記ホモポリマーのガラス転移温度は、下限値が約−60℃、約−50℃、約−40℃、約−30℃および約−20℃から選択され、上限値が約20℃、約30℃および約40℃から選択される任意の範囲であり得る。好ましい実施形態では、ガラス転移温度は約−50℃～40℃の範囲である。別の好ましい実施形態では、ガラス転移温度は約−40℃～40℃の範囲である。さらに別の好ましい実施形態では、ガラス転移温度は約−30℃～30℃の範囲である。より好ましい実施形態では、ガラス転移温度は約−20℃～20℃の範囲である。

[0089] 本発明のポリマーの重量平均分子量は、ゲル濾過クロマトグラフィー（GPC）で測定した場合、100万～1000万であり、好ましくは、100万～500万であり、より好ましくは、100万～300万である。

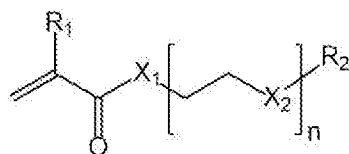
[0090] 一実施形態では、本発明のポリマーは、疎水性であり得る。一実施形態では、本願発明のポリマーと水との接触角が100度以上のとき、そのポリマーは疎水性である。一実施形態では、本願発明のポリマーと水との接触角が50度以上のとき、そのポリマーは疎水性である。

[0091] [3] ポリマーの製造方法

本発明のポリマーは、特定のモノマーを1種または2種以上混合して、適宜の重合条件のもと、必要に応じて適宜の重合開始剤等の添加剤を用いて、重合させることにより、製造することができる。以下に、個々の成分や具体的な製造条件などについて詳述する。

[0092] 1つの局面において、本発明は、一般式（1）

[化9]



(R₁ : 水素またはC_{1~4}アルキル基、

R₂ : 非置換もしくは置換アルキル基、非置換もしくは置換アルケニル基、非置換もしくは置換シクロアルキル基、非置換もしくは置換シクロアルケニル基、非置換もしくは置換複素環式基、非置換もしくは置換アリール基、または非置換もしくは置換ヘテロアリール基、

X₁およびX₂ : それぞれ独立して、O、S、NR_x、およびCR_{x1}R_{x2}からなる群から選択される、

R_x : 水素、C_{1~6}アルキル基、C_{1~6}アルコキシ基、C_{1~6}ハロアルキル基、またはC_{2~6}ハロアルケニル基、

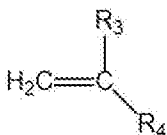
R_{x1}およびR_{x2} : それぞれ独立して、水素、非置換もしくは置換アルキル基、非置換もしくは置換アルケニル基、非置換もしくは置換シクロアルキル基、非置換もしくは置換シクロアルケニル基、非置換もしくは置換複素環式基、非置換もしくは置換アリール基、または非置換もしくは置換ヘテロアリール基であるか、あるいは、それらが結合している炭素原子と一緒に、非置換もしくは置換シクロアルキル基、非置換もしくは置換シクロアルケニル基、非置換もしくは置換複素環式基、非置換もしくは置換アリール基、または非置換もしくは置換ヘテロアリール基を形成する、

n : 0 ~ 20)

で表されるモノマー (A) を含むモノマー成分を、架橋剤の存在下または非存在下で重合させて得られる切断型自己修復機能を有するホモポリマーまたはコポリマーを製造する方法に関します。

[0093] 本発明の一実施形態において、上記モノマー成分は、一般式 (2)

[化10]



(R_3 : 水素またはメチル基、 R_4 : 有機基)

で表されるビニル系モノマー (B) をさらに含む。

[0094] 本発明の一実施形態において、上記モノマー成分は架橋剤の存在下で重合される。一実施形態において、上記モノマー成分は架橋剤の非存在下で重合される。架橋剤は少ないまたはない方が、自己修復性が上昇する。架橋剤は、自己修復性が保持される限り、適切に用いられる。

[0095] 本発明の一実施形態において、上記重合は、開始剤の存在下で行われる。好ましい実施形態において、上記開始剤は、ベンゾフェノンまたはその類似体である。さらに好ましい実施形態において、上記開始剤は、ベンゾフェノンである。

[0096] 本発明の一実施形態において、前記モノマー成分の重合は、塊状重合法、溶液重合法、乳化重合法、および懸濁重合法からなる群より選択される重合法にしたがって行われる。理論により拘泥されることを望むものではないが、本願発明のモノマーは、連鎖重合、逐次重合、またはリビング重合により重合され得る。

[0097] (3-1) モノマーの調製方法

本発明において使用されるモノマー (A) およびビニル系モノマー (B) は、市販のものであってもよく、当業者に周知の方法に従って調製してもよい。

[0098] (3-2) 光重合による製造方法

一実施形態では、本発明のポリマーは、その出発物質モノマー (1 種または複数種) を、露光重合することによって 1 工程で得られる。ホモポリマーは、モノマー (A) を重合開始剤の存在下、紫外線を照射することにより製造することができる。コポリマーも同様に、モノマー (A) およびビニル系モノマー (B) を重合開始剤の存在下、紫外線を照射することにより製造す

ることができる。重合開始剤は、後記に例示される重合開始剤等から選択されるが、好ましい例としては、ベンゾフェノンが挙げられる。本工程は、通常室温にて約10時間で、好ましくはアルゴン雰囲気下で行われる。

[0099] 本発明のポリマーの製造方法の一実施形態では、重合は、架橋剤を使用せずに行われる。本発明のポリマーの製造方法の一実施形態では、重合は、溶媒を使用せずに行われる。本発明のポリマーの製造方法の好ましい実施形態では、ダブルネットワークエラストマーの製造方法と異なり、溶剤も架橋剤も使用せずにモノマー混合物をそのまま紫外線（UV）により硬化させることができるので、非常に操作が簡便である。

[0100] 所望の成型品は、所望の形状に対応した型枠を形成し、その型枠に出発物質モノマーを投入し、紫外線を照射して、ポリマーを形成し、型枠から生成したポリマーを取り出すことによって得られる。この方法は、出発物質モノマーが低粘度である場合に使用され得る。

[0101] 出発物質モノマーが高粘度である場合、平面上に出発物質モノマーを塗布し、紫外線を照射して、ポリマーを形成することによって、所望の膜製品を得てもよい。例えば、モノマーを基板上に流延し、形成されたモノマーの被膜に紫外線を照射することなどによってモノマーを重合させることにより、（メタ）アクリレートポリマーからなるフィルムを得ることができる。

[0102] [4] 切断型自己修復の測定

本明細書において、「切断型自己修復機能」を有するポリマーであるかどうかの判断は、切断型自己修復機能を測定することによって行うことができる。例えば、ポリマーを2つに切断した後すぐに、切断面を接触させてから、ある長さの待機時間後に引張試験を行うと、本来の合成ポリマーと比較して、切断後接触させたポリマーの応力が、少なくとも5%まで回復するかどうかを測定することで判断することができる。当該測定方法は、例えば、下記のとおりである。

[0103] 厚さが3mmで一辺の長さが10cmのガラス板2枚を厚さ5mmのシリコンゴムをシールとして隔てたセルを用意する。モノマーと光開始剤を前

記セルに入れ、その側面から紫外線照射機〔UVP（株）製、品番：95-0042-12〕を用いて照度 $4\text{ mW}/\text{cm}^2$ 、照射時間6時間、積算光量 $86.4\text{ J}/\text{cm}^2$ にて紫外線を照射することにより、樹脂フィルム上にポリマーを得る。縦9 cm、横5 mm、厚さ5 mmとなるようにカッターナイフで裁断し試験片を作製する。試験片の中央をカッターで切断し切断面を一定時間接触させる。上記の方法で得られた試験片の引張り強さおよびヤング率を引張試験機〔オリエンテック（株）製、品番：Tension RTC-1310A〕で測定する。

[0104] 一実施形態では、本発明のポリマーの自己修復性を評価する際に参照する応力回復率は、例えば、1分、10分、1時間、24時間または72時間の待機時間後に、約5%、約10%、約20%、約30%、約40%、約50%、約60%、約70%、約80%、約90%または約100%である。一実施形態では、本発明のポリマーの上記応力回復率は、1分、10分、1時間、24時間または72時間の待機時間後に、約5%以上、約10%以上、約20%以上、約30%以上、約40%以上、約50%以上、約60%以上、約70%以上、約80%以上、または約90%以上である。一実施形態では、本発明のポリマーの上記応力回復率は、1分、10分、1時間、24時間または72時間の待機時間後に、約5%以上、約10%以上、約20%以上、約30%以上、約40%以上、または約50%以上である。好ましい実施形態では、本発明のポリマーの上記応力回復率は、24時間の待機時間後に、約30%以上である。より好ましい実施形態では、本発明のポリマーの上記応力回復率は、24時間の待機時間後に、約40%以上である。さらに好ましい実施形態では、本発明のポリマーの上記応力回復率は、24時間の待機時間後に、約50%以上である。

[0105] 本発明のポリマーを架橋剤を使用して合成した場合、切断型自己修復機能は低下する（すなわち、より低い応力回復率を呈する）。架橋剤の使用量は、使用されるモノマーの全重量に対して10%、9%、8%、7%、6%、5%、4%、3%、2%もしくは1%、またはそれ未満であり、一実施形態

では、5%またはそれ未満であり、別の実施形態では、2%またはそれ未満である。使用される架橋剤の量が多いほど、得られるポリマーの切断後自己修復機能はより低くなる。また、あるモノマーとある架橋剤を使用してポリマーを合成する場合に、該架橋剤が、該モノマーのホモポリマーのガラス転移温度と比較して得られるポリマーのガラス転移温度をあまり高くしないのであれば、該架橋剤を使用したとしても、得られるポリマーの切断型自己修復機能の低下を抑制することができる。使用される架橋剤としては、例えば、多官能モノマーとして列挙したものが挙げられる。一実施形態において、架橋剤はエチレングリコールジメタクリレートである。

[0106] [5] 強靱性の測定

本明細書において、「強靱性」を有するポリマーであるかどうかの判断は、片側切欠試験により破壊エネルギーを測定する（例えば、実施例に記載する試験方法によって）ことによって行うことができる。例えば、破壊エネルギーが、少なくとも5 J/m²であるかどうかを測定することで判断することができる。当該測定方法は、例えば、下記のとおりである。

[0107] 直方体（例えば、長さ20 mm×幅10 mm×厚さ1.4 mm）の試料ポリマーを2つ作製し、一つには、切欠を入れ（例えば、長さ方向と厚さ方向の辺に囲まれた側面の真ん中から、長さ方向に対して垂直かつ厚さ方向に対して平行に1.0 mmの切欠を入れる）、他方には、切欠を入れない。試験片が長さ方向に引っ張られるように、2つの端部を別々のクランプで留める。上側のクランプを一定速度（例えば、100 mm/分）で上方へ引っ張る一方で、下側のクランプは固定する。切欠のある試料と切欠のない試料の応力-伸び曲線を、変形の間、記録する。破壊エネルギーを下記式

[数1]

$$\Gamma = \frac{6W(\lambda_c)c}{\sqrt{\lambda_c}}$$

により計算する。ここで、W(λ_c)は、切欠のない試料のひずみエネルギー

密度を表し、 λ_c は、亀裂の伝播が始まったときの臨界の伸びであり、 c は最初の切欠の幅である。切欠のある試料の亀裂の伝播の開始はデジタルカメラにより決定する。

[0108] 一実施形態では、本発明のポリマーの強靱性を評価する際に参照する破壊エネルギーは、例えば、約 5 J/m^2 、約 10 J/m^2 、約 50 J/m^2 、約 100 J/m^2 、約 500 J/m^2 、約 1000 J/m^2 、約 5000 J/m^2 、約 10000 J/m^2 、もしくは約 15000 J/m^2 、またはそれより高い値である。一実施形態では、本発明のポリマーの上記破壊エネルギーは、約 500 J/m^2 以上である。一実施形態では、本発明のポリマーの上記破壊エネルギーは、約 100 J/m^2 以上である。好ましい実施形態では、本発明のポリマーの上記破壊エネルギーは、約 10 J/m^2 以上である。より好ましい実施形態では、本発明のポリマーの上記破壊エネルギーは、約 5 J/m^2 以上である。

[0109] [6] 自己再建機能の測定

本明細書において、「自己再建機能」を有するポリマーであるかどうかの判断は、自己再建機能を測定することによって行うことができる。例えば、ポリマーを溶媒（例えば、クロロホルム）に溶解させた後、溶媒を揮発させ、残渣を乾燥（例えば、 65°C で）させて得られたポリマーについて引張試験を行うと、本来のポリマーのヤング率または破壊応力が少なくとも 80% であるかどうかを測定することで判断することができる。当該測定方法は、例えば、下記のとおりである。

[0110] 厚さが 3 mm で一辺の長さが 10 cm のガラス板 2 枚を厚さ 5 mm のシリコーンゴムをシールとして隔てたセルを用意する。モノマーと光開始剤を前記セルに入れ、その側面から紫外線照射機〔UVP（株）製、品番：95-0042-12〕を用いて照度 4 mW/cm^2 、照射時間 6 時間、積算光量 86.4 J/cm^2 にて紫外線を照射することにより、樹脂フィルム上にポリマーを得る。このポリマーを溶媒に溶解させた後、溶媒を揮発させ、残渣を乾燥させて、自己再建後のポリマーを得た。縦 9 cm 、横 5 mm 、厚さ 5 mm

となるようにカッターナイフで裁断し試験片を作製する。試験片の中央をカッターで切断し切断面を一定時間接触させる。上記の方法で得られた試験片の引張り強さ、ヤング率、および破壊応力を引張試験機〔オリエンテック（株）製、品番：Tensilon RTC-1310A〕で測定する。

[0111] 一実施形態では、本発明のポリマーの自己再建性を評価する際に参照する1回の自己再建後のヤング率は、例えば、溶解前の最初のポリマーの値に対して約80%、約90%、約100%、約110%、約120%、約130%、約140%、約150%、約160%、約170%、約180%、約190%もしくは約200%、またはそれより高い値である。好ましい実施形態では、1回の自己再建後のヤング率は、溶解前の最初のポリマーの値に対して約100%またはそれより高い値である。より好ましい実施形態では、1回の自己再建後のヤング率は、溶解前の最初のポリマーの値に対して約150%またはそれより高い値である。最も好ましい実施形態では、1回の自己再建後のヤング率は、溶解前の最初のポリマーの値に対して約200%またはそれより高い値である。一実施形態では、本発明のポリマーの自己再建性を評価する際に参照する2回の自己再建後のヤング率は、例えば、1回目の溶解前の最初のポリマーの値に対して、約80%、約90%、約100%、約110%、約120%、約130%、約140%、約150%、約160%、約170%、約180%、約190%もしくは約200%、またはそれより高い値である。好ましい実施形態では、2回の自己再建後のヤング率が、1回目の溶解前の最初のポリマーの値に対して約100%またはそれより高い値である。より好ましい実施形態では、2回の自己再建後のヤング率が、1回目の溶解前の最初のポリマーの値に対して約120%またはそれより高い値である。最も好ましい実施形態では、2回の自己再建後のヤング率が、1回目の溶解前の最初のポリマーの値に対して約150%またはそれより高い値である。

[0112] 一実施形態では、本発明のポリマーの自己再建性を評価する際に参照する1回の自己再建後の破壊応力は、例えば、溶解前の最初のポリマーの値に対

して約80%、約90%、約100%、約110%、約120%、約130%、約140%、約150%、約160%、約170%、約180%、約190%もしくは約200%、またはそれより高い値である。好ましい実施形態では、1回の自己再建後の破壊応力は、溶解前の最初のポリマーの値に対して約100%またはそれより高い値である。より好ましい実施形態では、1回の自己再建後の破壊応力は、溶解前の最初のポリマーの値に対して約140%またはそれより高い値である。最も好ましい実施形態では、1回の自己再建後の破壊応力は、溶解前の最初のポリマーの値に対して約180%またはそれより高い値である。一実施形態では、本発明のポリマーの自己再建性を評価する際に参照する2回の自己再建後の破壊応力は、例えば、1回目の溶解前の最初のポリマーの値に対して、約80%、約90%、約100%、約110%、約120%、約130%、約140%、約150%、約160%、約170%、約180%、約190%もしくは約200%、またはそれより高い値である。好ましい実施形態では、2回の自己再建後の破壊応力が、1回目の溶解前の最初のポリマーの値に対して約100%またはそれより高い値である。より好ましい実施形態では、2回の自己再建後の破壊応力が、1回目の溶解前の最初のポリマーの値に対して約110%またはそれより高い値である。最も好ましい実施形態では、2回の自己再建後の破壊応力が、1回目の溶解前の最初のポリマーの値に対して約120%またはそれより高い値である。

[0113] ヤング率の測定か破壊応力の測定かに関わらず、1回の自己再建後の測定値は、溶解前の最初のポリマーの値と同じであってもそれより大きくてもよく、2回の自己再建後の測定値は、溶解前の最初のポリマーの値と同じであっても、それより大きくても小さくてもよい。1回の自己再建後のヤング率または破壊応力の測定値は、2回の自己再建後の値と同じであっても、それより大きくても小さくてもよい。一実施形態では、2回の自己再建後のヤング率または破壊応力の測定値は、1回の自己再建後の値より大きい。別の実施形態では、2回の自己再建後のヤング率または破壊応力の測定値は、1回

の自己再建後の値より小さい。一実施形態では、1回の自己再建後のヤング率または破壊応力の測定値は、溶解前の最初のポリマーの値より大きく、かつ、2回の自己再建後の測定値は、1回の自己再建後の値より小さいものの、溶解前の最初のポリマーの測定値より大きい。一実施形態では、1回の自己再建後のヤング率または破壊応力の測定値は、溶解前の最初のポリマーの値と同じであるかそれより大きく、かつ、2回の自己再建後の測定値は、溶解前の最初のポリマーの値および1回の自己再建後の値より小さい。一実施形態では、1回の自己再建後のヤング率または破壊応力の測定値は、溶解前の最初のポリマーの値と同じであるかそれより大きく、かつ、2回の自己再建後の測定値は、1回の自己再建後の値と同じであるかまたはそれより大きい。

[0114] 〔5〕用途

本発明のポリマーは、切断型自己修復機能を有する（メタ）アクリル系ポリマーであり得る。

[0115] 本発明のポリマーは、合成樹脂、ペレット、フィルム、プレート、繊維、発泡剤、チューブ、ゴム、エラストマー等に使用され、二輪車（自転車、オートバイなど）、自動車、飛行機、電車、船、ロケット、宇宙船、運送、レジャー、家具（例えば、テーブル、いす、机、棚など）、寝具（例えば、ベッド、ハンモックなど）、衣服、防護服、スポーツ用品、浴槽、キッチン、食器、調理用具、容器および包装材（食品用容器、化粧品用容器、貨物用コンテナ、ごみ箱など）、建築（建造物、道路、建築部品など）、農業フィルム、工業フィルム、上下水道、塗料、化粧品、電機産業および電子産業分野（電化製品、コンピュータ用部品、プリント基板、絶縁体、導電体、配線被膜材、発電素子、スピーカー、マイクロフォン、ノイズキャンセラ、トランスデューサなど）、光通信ケーブル、医療用材料および器具（カテーテル、ガイドワイヤー、人工血管、人工筋肉、人工臓器、透析膜、内視鏡など）、小型ポンプ、アクチュエータ、ロボット材料（産業用ロボットなどに使用されるセンサ）、エネルギー生成装置およびプラント（太陽光発電、風力発電

など)など幅広い分野に応用できる。

[0116] 本発明のポリマーは、電子材料、医療材料、ヘルスケア材料、ライフサイエンス材料、またはロボット材料などに使用され得る。本発明のポリマーは、例えば、カテーテル、ガイドワイヤー、医薬品用容器、チューブなどの材料として使用され得る。本発明のポリマーは、

[0117] 本発明のポリマーは、自動車部品（車体パネル、バンパー帯、ロッカーパネル、サイドモール、エンジン部品、駆動部品、伝導部品、操縦装置部品、スタビライザー部品、懸架・制動装置部品、ブレーキ部品、シャフト部品、パイプ類、タンク類、車輪、シート、シートベルトなど）に使用され得る。本発明のポリマーは、自動車用防振材、自動車用塗料、自動車用合成樹脂などに使用され得る。

[0118] 本明細書において引用された、科学文献、特許、特許出願などの参考文献は、その全体が、各々具体的に記載されたのと同じ程度に本明細書において参考として援用される。

[0119] 以上、本発明を、理解の容易のために好ましい実施形態を示して説明してきた。以下に、実施例に基づいて本発明を説明するが、上述の説明および以下の実施例は、例示の目的のみに提供され、本発明を限定する目的で提供したものではない。したがって、本発明の範囲は、本明細書に具体的に記載された実施形態にも実施例にも限定されず、特許請求の範囲によってのみ限定される。

実施例

[0120] 以下の実施例および参考例に従って本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定解釈されるものではなく、各実施例に開示された技術的手段を適宜組み合わせ得られる実施例も、本発明の範囲に含まれるものとする。

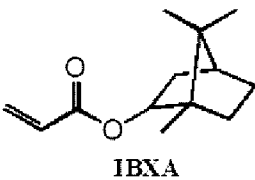
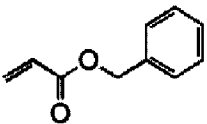
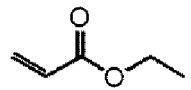
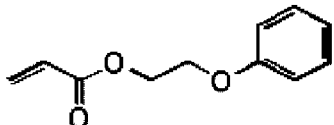
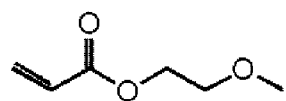
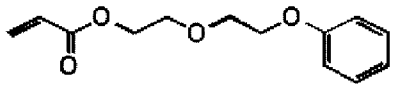
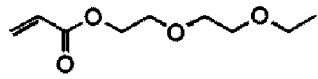
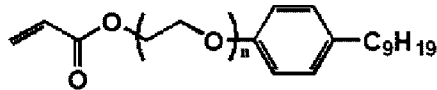
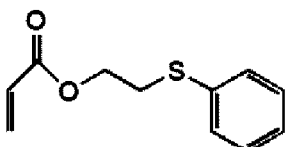
[0121] (材料)

表1に列挙した全てのモノマーは、大阪有機化学工業株式会社（全てのポリマー）に加えて、株式会社日本触媒（IBXAおよび2-MTA）、Et

ernal Materials CO., LTD. (IBXA)、または共栄社化学株式会社 (PHEAおよびPHEDA) から市販されているものを使用した。紫外光重合開始剤として使用した過酸化ベンゾイル (BPO) およびベンゾフェノン (BP) (関東化学株式会社から市販されているもの) を使用した。

[表1]

表1 モノマーの化学構造

ハードセグメント	ソフトセグメント	
	第1群	第2群
イソボルニル アクリレート (IBXA)  IBXA	ベンジルアクリレート (BZA) 	エチルアクリレート (EA) 
	フェノキシエチルアクリレート (PHEA) 	2-メトキシエチルアクリレート (2-MTA) 
	フェノキシジエチレングリコールアクリレート (PHDEA) 	エチルカルビトールアクリレート (CBA) 
	4-ノニルフェノキシテトラエチレングリコール アクリレート (M113)  (式中n=4)	
	フェニルチオエチルアクリレート (PHSEA) 	

[0122] (実施例1: ベンジルアクリレート (BZA) のホモポリマーの合成)
 ベンジルアクリレートと0.1mol% (全モノマーのモル数に対して0.1%のモル数) の紫外光重合開始剤ベンゾフェノンの混合物を、1.5m

m幅のフルオロエラストマースペーサーで隔てられた一对のガラスプレートからなる直方体の反応セル中へ注入した。重合をアルゴン雰囲気下（酸素濃度は $<0.1 \text{ ppm}$ ）で、UVを8時間照射して（UVPランプ、東芝、FL15BLB、波長 365 nm 、光強度約 4 mW cm^{-2} ）実施することにより、ベンジルアクリレートのホモポリマー（ポリ（BZA））を得た。

[0123] （実施例2：フェノキシエチルアクリレート（PHEA）のホモポリマーの合成）

実施例1において、ベンジルアクリレートの代わりにフェノキシエチルアクリレート（PHEA）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、フェノキシエチルアクリレートのホモポリマー（ポリ（PHEA））を得た。

[0124] （実施例3：フェノキシジエチレングリコールアクリレート（PHDEA）のホモポリマーの合成）

実施例1において、ベンジルアクリレートの代わりにフェノキシジエチレングリコールアクリレート（PHDEA）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、フェノキシジエチレングリコールアクリレートのホモポリマー（ポリ（PHDEA））を得た。

[0125] （実施例4：4-ノニルフェノキシテトラエチレングリコールアクリレート（M113）のホモポリマーの合成）

実施例1において、ベンジルアクリレートの代わりに4-ノニルフェノキシテトラエチレングリコールアクリレートを用いたこと以外は、実施例1と同様にして、4-ノニルフェノキシテトラエチレングリコールアクリレートのホモポリマー（ポリ（M113））を得た。

[0126] （実施例5：フェニルチオエチルアクリレート（PHSEA）のホモポリマーの合成）

実施例1において、ベンジルアクリレートの代わりにフェニルチオエチルアクリレートを用いたこと以外は、実施例1と同様にして、フェニルチオエチルアクリレートのホモポリマー（ポリ（PHSEA））を得た。

[0127] （実施例6：エチルアクリレート（EA）のホモポリマーの合成）

実施例 1 において、ベンジルアクリレートの代わりにエチルアクリレートを用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、エチルアクリレートのホモポリマー（ポリ（E A））を得た。

[0128] （実施例 7：2-メトキシエチルアクリレート（2-MT A）のホモポリマーの合成）

実施例 1 において、ベンジルアクリレートの代わりに 2-メトキシエチルアクリレートを用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、2-メトキシエチルアクリレートのホモポリマー（ポリ（2-MT A））を得た。

[0129] （実施例 8：エチルカルビトールアクリレート（C B A）のホモポリマーの合成）

実施例 1 において、ベンジルアクリレートの代わりにエチルカルビトールアクリレートを用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、エチルカルビトールアクリレートのホモポリマー（ポリ（C B A））を得た。

[0130] （参考例 1：イソボルニルアクリレート（I B X A）のホモポリマーの合成）

実施例 1 において、ベンジルアクリレートの代わりにイソボルニルアクリレート（I B X A）を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、イソボルニルアクリレートのホモポリマー（ポリ（I B X A））を得た。

[0131] （実施例 9：架橋剤の存在下で重合させたフェノキシエチルアクリレート（P H E A）のポリマーの合成）

実施例 1 において、ベンジルアクリレートの代わりにフェノキシエチルアクリレート（P H E A）を用いたことおよび架橋剤としてエチレングリコールジメタクリレート（全モノマーの重量に対して 5 %）を添加したこと以外は、実施例 1 と同様にして、フェノキシエチルアクリレートの架橋ポリマー（ポリ（P H E A）+架橋剤）を得た。

[0132] （実施例 10：ベンジルアクリレート（B Z A）とイソボルニルアクリレート（I B X A）とのコポリマーの合成）

ベンジルアクリレート（70 重量部以上、100 重量部未満）と、イソボ

ルニルアクリレート（0重量部より多く、30重量部以下）と、0.1mol%（全モノマーのモル数C_mに対して0.1%のモル数）の紫外光重合開始剤ベンゾフェノンの混合物を、1.5mm幅のフルオロエラストマースペーサーで隔てられた一対のガラスプレートからなる直方体の反応セル中へ注入した。ランダム共重合を、アルゴン雰囲気下（酸素濃度は<0.1ppm）でUVを10時間照射して（UVPランプ、東芝、FL15BLB、波長365nm、光強度約4mWcm⁻²）実施することにより、ベンジルアクリレートとイソボルニルアクリレートとのコポリマー（ポリ（BZA-co-IBA））を得た。

[0133] （実施例11：フェノキシエチルアクリレート（PHEA）とイソボルニルアクリレート（IBA）とのコポリマーの合成）

実施例10において、ベンジルアクリレートの代わりにフェノキシエチルアクリレートを用いたこと以外は、実施例10と同様にして、フェノキシエチルアクリレートとイソボルニルアクリレートとのコポリマー（ポリ（PHEA-co-IBA））を得た。得られたコポリマーは透明であった。

[0134] （実施例12：フェノキシジエチレングリコールアクリレート（PHDEA）とイソボルニルアクリレート（IBA）とのコポリマーの合成）

実施例10において、ベンジルアクリレートの代わりにフェノキシジエチレングリコールアクリレートを用いたこと以外は、実施例10と同様にして、フェノキシジエチレングリコールアクリレートとイソボルニルアクリレートとのコポリマー（ポリ（PHDEA-co-IBA））を得た。

[0135] （実施例13：エチルアクリレート（EA）とイソボルニルアクリレート（IBA）とのコポリマーの合成）

実施例10において、ベンジルアクリレートの代わりにエチルアクリレートを用いたこと以外は、実施例10と同様にして、エチルアクリレートとイソボルニルアクリレートとのコポリマー（ポリ（EA-co-IBA））を得た。

[0136] （実施例14：2-メトキシエチルアクリレート（2-MTA）とイソボ

ルニルアクリレート（IBXA）とのコポリマーの合成）

実施例10において、ベンジルアクリレートの代わりに2-メトキシエチルアクリレートを用いたこと以外は、実施例10と同様にして、2-メトキシエチルアクリレートとイソボルニルアクリレートとのコポリマー（ポリ（2-MTA-co-IBXA））を得た。

[0137] （実施例15：エチルカルビトールアクリレート（CBA）とイソボルニルアクリレート（IBXA）とのコポリマーの合成）

実施例10において、ベンジルアクリレートの代わりにエチルカルビトールアクリレートを用いたこと以外は、実施例10と同様にして、エチルカルビトールアクリレートとイソボルニルアクリレートとのコポリマー（ポリ（CBA-co-IBXA））を得た。

[0138] （実施例16：ポリマーの機械的特性の試験）

本実施例では、実施例1～15および参考例1で製造したポリマーの機械的特性の試験を行った。以下にその方法を示す。

[0139] （1）方法

（1-1）引張試験（JIS K7161参照）

強靭さ、降伏点、ヤング率、ヒステリシス比などを決定するために、ポリマーの引張応力-ひずみ測定を引張試験機（Tension RTC-1310A、株式会社オリエンテックおよびInstron 5965、Instron）を用いて、空気中で100mm/分の変形速度で実施した。規格であるJIS-K6251（ダンベル状7号形）に従って、12mm（長さ）×2mm（奥行）×1.5mm（幅）の大きさのダンベル型試料を使用した。

[0140] （1-2）片側切欠試験（SEN）

強靭さを測定するために、試料の破壊エネルギーΓを片側切欠試験により測定した。実験を、Instron引張試験機にて250Nロードセルを用いて実施した。切欠のある試料と切欠のない試料の2種を使用して、破壊エネルギーを測定した。これらの試料をそれぞれ、10mm幅かつ20mm長

の長方体に切り分けた。試料の厚さは、1.4 mmであった。幅1.0 mmの最初の切欠を、かみそり刃を使用して試料の側面の端部から中央方向へ入れた。試験片の2つの端部を、別々のクランプで留めた。上側のクランプを100 mm/分の一定速度で上方に引っ張る一方で、下側のクランプは固定しておいた。切欠のある試料と切欠のない試料の応力-伸び曲線を、変形の間、記録した。破壊エネルギーを下記式

[数2]

$$\Gamma = \frac{6W(\lambda_c)c}{\sqrt{\lambda_c}}$$

により計算した。ここで、 $W(\lambda_c)$ は、切欠のない試料のひずみエネルギー密度を表し、 λ_c は、亀裂の伝播が始まったときの臨界の伸びであり、 c は最初の切欠の幅である。切欠のある試料の亀裂の伝播の開始はデジタルカメラにより決定した。

[0141] (1-3) レオロジー試験

レオロジー試験を、ARESレオメーター (advanced rheometric expansion system、Rheometric Scientific Inc.) を使用して実施した。測定前に、厚さが約1.5 mmかつ直径が約15 mmの円盤状試料を、接着剤を付けたプレートに付着させた。0.1~100 rad/秒でレオロジー周波数掃引試験を-8℃~95℃の温度工程で、並行なプレート配置で0.5%のせん断ひずみで実施した。

[0142] (2) 測定対象のホモポリマーおよびコポリマーについて

6種類のモノマーを使用して、自己犠牲ネットワークを形成する、ポリ(BZA)、ポリ(PHEA)、ポリ(PHDEA)、ポリ(2-EA)、ポリ(2-MTA)、およびポリ(CBA)は、実施例1~3および6~8において合成したとおりである。本発明者らは、種々の長さの鎖を有するモノマー群(第1群および第2群)に由来する2系統のポリマーの、引張試験に

おける挙動およびレオロジー試験における挙動を含めたこれらホモポリマーの機械的挙動を比較した。2系統のモノマー間の差異は、それらの側鎖の末端基、すなわちフェニル基およびメチル基である。フェニル基を有するモノマーの系統（表1の第1群）については、側鎖の長さは、PHDEA>PHEA>BZAの順序である。メチル基を有するモノマーの系統（表1の第2群）については、側鎖の長さは、CBA>2-MTAの順序である。また、一次ネットワークを形成するポリ（IBXA）を合成し、使用した。

[0143] （3）ホモポリマーの機械的挙動の結果

（3-1）引張試験における挙動

第1群および第2群のモノマーの重合に由来するこれら6種のポリマーの引張強度を、図1-AおよびBに示す。表2には、各ホモポリマーのヤング率、破壊応力、破壊ひずみを示す。引張試験の結果から、二系統のポリマーにおいて側鎖が長いほど、より軟らかくなり、かつより伸縮性の挙動がもたられることが示される。フェニル基を有する第1群由来のポリマーの系統は、同じ長さのエチレングリコール鎖を有する場合、メチル基を有する第2群のモノマーよりはるかに高いヤング率および強度（強靱さ）を示す。

[表2]

表2 引張試験により測定されたホモポリマーのヤング率、破壊応力および破壊ひずみ

群	ホモポリマー	ヤング率 (MPa)	破壊応力 (MPa)	破壊ひずみ
第1群	ポリ(BZA)	1.56	3.30	20.03
	ポリ(PHEA)	0.36	1.69	18.19
	ポリ(PHDEA)	0.058	0.59	15.66
第2群	ポリ(EA)	0.33	2.2	13.5
	ポリ(2-MTA)	0.14	0.46	10.59
	ポリ(CBA)	0.043	0.16	7.49

これは、第1群のモノマーにおけるフェニル基間の強力な相互作用に起因する可能性がある。ポリ（IBXA）は、表2に記載のポリマーと比較して非常に脆かった。

[0144] (3-2) 破壊エネルギー

[表3]

表3 片側切欠試験により測定されたホモポリマーの臨界の伸びおよび破壊エネルギー

群	ホモポリマー	臨界の伸び λ (mm)	破壊エネルギー J/m^2
第1群	ポリ(BZA)	4.11	5169
	ポリ(PHEA)	3.61	2664
	ポリ(PHDEA)	2.95	526
第2群	ポリ(EA)	2.29	1742
	ポリ(2-MTA)	2.22	831
	ポリ(CBA)	鈍化(blunting)	—

[0145] 表3に示したとおり、片側切欠試験により6種のホモポリマーの臨界の伸びおよび破壊エネルギーを測定した。フェニル基を有するホモポリマーの系統について、ホモポリマーは非常に強靱であり、そして、側鎖はより長いほど破壊エネルギーは低くなることを見出した。側鎖フェニル基をメチル基で置き換えた場合、ゲルは、低い破壊靱性を示し、このことは、側鎖フェニル基間相互作用がホモポリマーの強靱性において重要な役割を果たしていることを示している。ポリ(CBA)においては、その亀裂先端の曲率半径が大きくなり、亀裂が前に進まなくなる現象(鈍化(blunting))が観察された。なお、「鈍化」は、非常に柔らかく、高靱性な材料に多く観察される現象である。

[0146] 以上の結果は、ポリ(BZA)およびポリ(PHEA)の側鎖基間相互作用は、それらの機械的性能においてある役割を果たしていること、ならびに、それらは強靱なポリマーを設計するための自己犠牲ネットワークとしての良好な候補であることを示している。ポリ(IBXA)は、側鎖イソボルニル基の強い立体障害に起因して非常に堅いこと、ならびに、側鎖イソボルニル基は強靱なポリマーを設計するための一次ネットワーク構造としての良好な候補であることを見出した。

[0147] (3-3) レオロジー試験における挙動

ポリマーの機械的挙動に対する、側鎖の長さおよび側鎖の末端基の差異の効果をさらに調べるために、2系統のポリマーのレオロジー試験における挙動を実施した。時間－温度換算則に従って、貯蔵弾性率 (G')、損失弾性率 (G'') および損失係数 ($\tan \delta$) を含めた線形動的データのマスターカーブは、図4－A～Cおよび図5－A～Cに示したとおり全てのポリマーについて非常に良好に作図された。フェニル基を有する第1群のモノマーの系統については、これらのポリマーは、実行された観察時間スケールの間に、強力な粘弾性挙動を呈する。側鎖がより長いポリマーは、弱い粘弾性挙動を呈する(図4－A～C)。一方で、メチル基またはエチル基を有する第2群のモノマーに由来するポリマー(図5－A～C)は、観察時間スケールにおいて弾性挙動を示す。これは、動的結合としてのフェニル基間相互作用が粘性挙動において役割を果たしていることを示している。

[0148] 強靱なポリマーを設計するために、第1群および第2群から選択されるソフトセグメントモノマーとハードセグメントモノマーであるIBXAとのランダム共重合を行った。ソフトセグメントモノマーは、自己犠牲ネットワークとして役に立ち、一方で、ハードセグメントモノマーは、一次ネットワークを形成する。典型的な一例としてのポリ(PHEA-co-IBXA)については、最初に、それらの靱性のために自己犠牲ネットワークのモル分率を調節することによって組成を最適化した。

[0149] (4) コポリマーの機械的挙動の結果

(4-1) 引張試験における挙動

PHEAのモル分率 f が異なるPHEAおよびIBXAのランダム共重合により、ポリ(PHEA-co-IBXA)を合成した。 f が異なる試料の引張試験における挙動を図6－AおよびBに示す。 $f < 0.5$ である場合に、試料が非常に剛直であり脆い一方で、ポリマーは $f = 0.5 \sim 1.0$ の場合に延性を有しかつ強靱になることを見出した。最も強靱な試料は、 $f = 0.7$ の場合のコポリマーである。PHEAを異なるモル分率 (f) で混合すると、生じるポリマーは異なる特性を有する。 f が0.8以上である場合、

生じるポリマーは、軟らかくかつ自己回復性を有し、IBXAのモル分率が増加するにつれて、生じるポリマーは、より剛直になり、より強靱になる。しかし、 f が0.5以下である場合、生じるポリマーは、ガラス状になり、破壊ひずみが著しく減少し、さらに、非常に脆くなる。 f が0.6または0.7である場合、明確な降伏挙動を見ることができ、特に0.7の場合には、応力-ひずみ曲線中に二つのピークが存在する。

[0150] 本願発明の系の合成汎用性により、組成および対応する機械的特性の体系的な調節が可能となる（図6-C）。例えば、PHEAのモル分率を1.0から0.6まで（IBXAのモル分率を0から0.4まで）変更することによって、ヤング率 E を3つのうちの1つの要素によって調節することができる（0.3MPa～294MPa）。

[0151] ポリ（PHEA-co-IBXA）において、 $f=0.7$ のときのガラス転移温度が室温に近かった（ $T_g=20^{\circ}\text{C}$ 、表9）。この結果に基づき、 $f=0.7$ でソフトセグメントモノマーのモル分率を固定し、 $f=0.7$ での2系統のモノマー（第1群および第2群）と剛直なモノマーであるIBXAの共重合に由来するポリマーの機械的挙動を比較した（図7）。メチル基もしくはエチル基の相互作用より強力なフェニル基の相互作用が、ポリマーのより高度な機械的挙動をもたらすことを見出した。

[表4]

表4 引張試験により測定されたコポリマーのヤング率、破壊応力および破壊ひずみ

群	コポリマー (ソフトセグメントの モル分率 $f=0.7$)	ヤング率 (MPa)	破壊応力 (MPa)	破壊ひずみ
第1群	ポリ(BzA-co-IBXA)	0.7	422.85	7.12
	ポリ(PHEA-co-IBXA)	57.86	7.18	7.81
	ポリ(PHDEA-co-IBXA)	0.041	0.35	19.69
第2群	ポリ(EA-co-IBXA)	27.52	8.04	6.51
	ポリ(2-MTA-co-IBXA)	0.21	1.05	12.96
	ポリ(CBA-co-IBXA)	0.019	0.29	9.89

[0152] (4-2) 破壊エネルギー

[表5]

表5 片側切欠試験により測定されたコポリマーの破壊エネルギー

群	コポリマー (ソフトセグメントの モル分率 $f=0.7$)	臨界の伸び λ (mm)	破壊エネルギー J/m^2
第1群	ポリ(BZA-co-IBXA)	1.083	10516
	ポリ(PHEA-co-IBXA)	1.58	17899
	ポリ(PHDEA-co-IBXA)	3.66	857
第2群	ポリ(EA-co-IBXA)	1.88	17388
	ポリ(2-MTA-co-IBXA)	鈍化	—
	ポリ(CBA-co-IBXA)	3.25	537

[0153] 第1群および第2群(表1)のモノマーの1種とIBXAとのランダム共重合によるコポリマーの臨界の伸びおよび破壊エネルギーを表5に示した(図8-A~Cおよび9-A~B)。ポリ(2-MTA-co-IBXA)においては、鈍化現象が観察された。フェニル基を有する第1群のコポリマーは、メチル基もしくはエチル基を有する第2群のコポリマーより強靱である。 $f=0.7$ である場合のポリ(PHEA-co-IBXA)の破壊エネルギーは、最も強靱な天然ゴムに匹敵する $17000 J/m^2$ もの高い値を達成することができる(図10)。

[0154] (4-3) レオロジー試験における挙動

フェニル基を有する第1群のコポリマーは、実施した観察時間スケール中で強力な粘弾性挙動を呈した(図11-A~C)。より長い側鎖を有するモノマー由来のコポリマーは、低温で、より強力な粘弾性挙動を呈した。ポリ(PHEA-co-IBXA) ($f=0.7$) については、中程度から高い振動数において、せん断保存弾性係数 G' は、高い $\tan \delta$ 値と共に明らかな振動数依存性を示し、このことは、自己犠牲結合としてのフェニル基間相互作用が粘性挙動においてある役割を果たしていることを示す。

[0155] ポリ(EA-co-IBXA)、ポリ(2-MTA-co-IBXA)およびポリ(CBA-co-IBXA)のレオロジー試験における挙動を図12-A~Cに示す。ポリ(EA-co-IBXA)からポリ(CBA-co-

ー I B X A) へとモノマーにおける側鎖が長くなるにつれて、これらのコポリマーの挙動は、観察時間スケールにおいて粘弾性から弾性へと変化する。このことは、第 1 群と比較した場合に明らかな差異を示す。

[0156] (5) 自己修復機能の測定結果

(5-1) ヒステリシスおよび自己回復

ポリマーの靱性および自己回復挙動を示すために、繰り返し引張試験を、異なる待機時間で実施した。非常に軟らかく (ヤング率: 0.36 MPa) かつ延性のある試料である $f = 1$ のポリ (PHEA-co-I B X A) については、試料の最初の負荷および無負荷曲線に関するヒステリシスが、図 13-A のとおりに観察され、これは、ポリマーの靱性を実証した。試料の応力-ひずみ曲線は、試料が、30 分後に、本来の負荷および無負荷曲線まで完全に回復することができることを示す。ポリマーの自己回復挙動を明確に示すために、ヒステリシス比 (一次ヒステリシスループに対する二次ヒステリシスループの面積比と定義される) の待機時間依存性を図 13-B にプロットする。試料は、約 30 分という比較的短い待機時間の後、100% 自己回復挙動を示す。

[0157] 非常に強靱で剛直な試料 (ヤング率: 68 MPa) である $f = 0.7$ のポリ (PHEA-co-I B X A) については、ポリマーは、良好な自己回復挙動を示す。図 14-A に示すとおりに、試料の最初の負荷および無負荷曲線におけるヒステリシスとは全く別の大きなヒステリシスが観察され、これはポリマーの靱性を実証した。約 50 分の待機時間後、試料は、良好な自己回復挙動を示し、自己回復効率は約 55% である (図 14-B)。

[0158] (5-2) 切断型自己修復効率の試験方法

切断型自己修復挙動を、未使用試料と修復後試料の引張破壊挙動を比較することにより特徴づけた。ポリマーを、JIS-K6251-7 に従って、 12 mm (長さ) $\times 2 \text{ mm}$ (奥行) $\times 1.5 \text{ mm}$ (幅) の大きさのダンベル型に切り分けた。試料を、かみそり刃を用いて二つの部分に真ん中で完全に切断した。二つの切断部位を指からの穏やかな圧力により数秒間接触させて

置いた。次いで、それを、ダンベル型ゲルが丁度嵌まる大きさのゴム製枠に入れた。修復プロセスの間、切断された部分同士の接触面に対して応力を加えなかった。異なる待機時間の後、直ちに引張試験を室温で実施した。修復効率 η_e を、未使用試料の破壊ひずみに対する、修復後試料の破壊ひずみの比と定義した。

[0159] (5-3) 切断型自己修復

ポリ(PHEA)は、図15-Aに示すとおり、切断型自己修復挙動を示す。強靱で剛直な試料(ヤング率: 68 MPa)である $f=0.7$ のポリ(PHEA-co-IBXA)もまた、図15-BおよびCに示すとおり、切断型自己修復挙動を示す。本来の試料は、非常に強靱かつ伸縮性であり、約6.3 MPaの高い破壊応力および約8の破壊ひずみを有する。約4%の小さいひずみで、明確な降伏点が観察され、これは、変形中の試料の最初の破壊を示している。試料を切断し、切断部分をつなげた後、修復後試料は、大きな変形および応力を維持することができる。待機時間が長くなるほど、試料の修復効率が高くなることが観察される。切断型自己修復効率(未使用試料の破壊ひずみに対する修復後試料の破壊ひずみの比と定義される)を計算することにより、試料は、仮に試料が非常に剛直(ヤング率: 68 MPa)であったとしても、約13%という良好な切断型自己修復効率を示すことを見出した。

[表6]

表6 ポリ(PHEA-co-IBXA) ($f=0.7$)の
切断および接触後の応力回復率(%)

待機時間	応力回復率(%)
1分	31%
10分	62%
1時間	69%
24時間	77%
72時間	85%

[0160] この強靱なポリ(PHEA-co-IBXA) (ヤング率: 68 MPa)

については、ダンベル型ポリマーがカミソリ刃を用いて半分に切断された場合、これは、外部エネルギーをそれに与えたことを意味する。よって、これらの破壊領域は、再建される可能性があり、ガラス転移温度より高い温度で、ポリマー鎖が接触し、分散し、再度絡むようにすることができる。したがって、このポリマーの機械的修復をもたらすことができる。

[0161] 本発明者らは、ランダム共重合により、単一ネットワーク構造でのソフトセグメントおよびハードセグメントの組合せに由来する新規クラスの強靱でありかつ切断型自己修復性を有しかつ再生利用されるポリマーを成功裏に合成した。この組成物を最適化することにより、本発明者らは、最も強靱なポリマーの破壊エネルギーが、最も強靱な天然ゴムに匹敵する 17000 J/m^2 もの高い値を達成することができる（図10）。

[0162] （5-4）ホモポリマーおよび架橋ポリマーの切断型自己修復

実施例1～8および参考例1のホモポリマーならびに実施例9の架橋ポリマーについて、ガラス転移温度および応力回復率を測定した。結果を表7に示す（図15-Aおよび18～20）。

[表7]

表7 ホモポリマーおよび架橋ポリマーのガラス転移温度および応力回復率

例	原料モノマー	$T_g/^\circ\text{C}^a$	応力回復率 (%) ^b
実施例1	ベンジルアクリレート (BzA)	12 $^\circ\text{C}$	45%
実施例2	フェノキシエチルアクリレート (PHEA)	10 $^\circ\text{C}$	70%
実施例3	フェノキシジエチレングリコールアクリレート (PHDEA)	-12 $^\circ\text{C}$	30%
実施例4	4-ノニルフェノキシテトラエチレングリコールアクリレート (M113)	-28 $^\circ\text{C}$	30%
実施例5	フェニルチオエチルアクリレート (PHSEA)	-12 $^\circ\text{C}$	28%
実施例6	エチルアクリレート (EA)	-14 $^\circ\text{C}$	10%
実施例7	メトキシエチルアクリレート (2-MTA)	-34 $^\circ\text{C}$	5%
実施例8	エチルカルビトールアクリレート (CBA)	-57 $^\circ\text{C}$	9%
実施例9	フェノキシエチルアクリレート および架橋剤	15 $^\circ\text{C}$	20%
(参考例1)	イソボルニルアクリレート (IBXA)	74 $^\circ\text{C}$	0

a) 示唆走査熱量測定 (DSC) を窒素流の下で、5 $^\circ\text{C}$ /分の加熱速度で-50 $^\circ\text{C}$ から150 $^\circ\text{C}$ まで行った。例外として、CBAについては、-70 $^\circ\text{C}$ から150 $^\circ\text{C}$ まで測定した。b) 得られたホモポリマーを切断してから24時間の治癒時間経過後に、その応力を測定した。

[0163] フェノキシエチルアクリレートのホモポリマーが最も高い応力回復率を示し、次いで、ベンジルアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレートおよび4-ノニルフェノキシテトラエチレングリコールアクリレートの順に高かった。フェノキシエチルアクリレートを架橋剤と共に重合させ

て得られた実施例9のポリマーは、フェノキシエチルアクリレートのみのもホモポリマーと比較して低下したものの、20%の応力回復率を示した。メトキシエチルアクリレートおよびエチルカルビトールアクリレートは、それぞれ5%および9%と低い応力回復率であるが、切断型自己修復性を示した。このことから、式(1)のモノマー中のフェニル基が、切断型自己修復性に大きく寄与している可能性がある。

[0164] (6) フェノキシエチルアクリレートまたはイソボルニルアクリレートのホモポリマーおよびそれらのコポリマーの物理的性質の差異

(6-1) 調製

PHEAのホモポリマー($f=1$)およびIBXAのホモポリマー($f=0$)は、実施例2および参考例1としてそれぞれ記載したとおりに調製した。コポリマーであるポリ(PHEA-co-IBXA)を、PHEAとIBXAの比率を変更したこと以外は、実施例11に記載の方法に従って調製した。

[0165] (6-2) 破壊エネルギー

各ポリマーに対して片側切欠試験を行い、臨界の伸びおよび破壊エネルギーを測定した。結果を表8に示す。モル分率を0.8から0.7へ変更したときに、破壊エネルギーが著しく上昇することが分かる。

[表8]

表8 片側切欠試験により測定された異なる f 値を有するPHEAおよび／またはIBXAのポリマーの破壊エネルギー

PHEAの モル分率	臨界の伸び λ (mm)	破壊エネルギー J/m^2
1.0	3.61	2367
0.9	3.55	2664
0.8	3.39	3885
0.7	1.58	17899
0.6	1.53	20555

[0166] (6-3) ガラス転移温度

PHEAまたはIBXAのホモポリマーおよびそれらのコポリマーのガラス転移温度を、示唆走査熱量測定により決定した。結果を表9に示す。この結果から、 f が減少するにしたがって、ガラス転移温度が上昇することが分かる。

[表9]

表9 PHEAまたはIBXAのホモポリマー、または異なる f を有するそれらのコポリマーのガラス転移温度

ポリマー	PHEAのモル分率 f	ガラス転移温度 ^a (°C)
ポリ(PHEA)	1	10
ポリ(PHEA-co-IBXA)	0.9	11
	0.8	14
	0.7	20
	0.6	26
	0.5	32
	0.3	51
	0.1	59
ポリ(IBXA)	0	74

a) ガラス転移温度を、示唆走査熱量測定(DSC)により窒素流の下で、5°C/分の加熱速度で-50°Cから150°Cまで行った。

[0167] 実施例10～15のコポリマーのガラス転移温度を、示唆走査熱量測定により決定した。結果を表10に示す。この結果から、エチレングリコール鎖が長くなると、ガラス転移温度が低くなることが分かる。

[表10]

表10 f=0.7 の場合のコポリマーのガラス転移温度

ポリマー	ソフトセグメントのモ ル分率 f	ガラス転移温度 ^a (°C)
ポリ(BZA-co-IBXA)	0.7	22
ポリ(PHEA-co-IBXA)	0.7	20
ポリ(PHDEA-co-IBXA)	0.7	17
ポリ(EA-co-IBXA)	0.7	22
ポリ(2-MTA-co-IBXA)	0.7	-5
ポリ(CBA-co-IBXA)	0.7	-34

a) ガラス転移温度を、示唆走査熱量測定(DSC)により窒素流の下で、5°C/分の加熱速度で-50°Cから150°Cまで行った。

[0168] (7) 自己再建性の評価

実施例14のコポリマー(ポリ(2-MTA-co-IBXA))3gをクロロホルム10mLに攪拌しながら溶解させた(濃度:2M)。この溶液中の溶媒のほとんどを、空气中で、12時間にわたって揮発させた。その後、オープン中で、65度にて3日間乾燥させた(図22および23)。

[0169] 最初の溶解前の試料と、溶解、揮発および乾燥のサイクルを一回行った後の試料と、前記サイクルを二回繰り返した後の試料の引張試験を行った。驚くべきことに、1回の自己再建後の試料のヤング率および破壊応力は、溶解前の試料の値より高かった。2回の自己再建後の試料のヤング率および破壊応力も、1回の自己再建後の試料の値より低かったものの、なおも最初の溶解前の試料の値より高かった。

[0170] 実施例11のコポリマー(ポリ(PHEA-co-IBXA))を、同様の試験条件下で2回の自己再建処理に供した。得られた試料の応力-ひずみ図を図24に示す。1回目の自己再建後の試料のヤング率は、最初の溶解前の試料と比較して230%(2.3倍)に向上した。2回の自己再建後の試料のヤング率は、最初の溶解前の試料と比較して、なおも150%(1.5倍)であった。理論に拘泥されることは望まないが、自己再建後の試料がよ

り高い靱性を有するのは、ポリマー溶液の異なる濃度および溶媒（クロロホルム）の異なる揮発速度に起因する可能性がある。

[0171] 以上のように、本発明の好ましい実施形態を用いて本発明を例示してきたが、本発明は、特許請求の範囲によってのみその範囲が解釈されるべきであることが理解される。本明細書において引用した特許、特許出願及び他の文献は、その内容自体が具体的に本明細書に記載されているのと同様にその内容が本明細書に対する参考として援用されるべきであることが理解される。

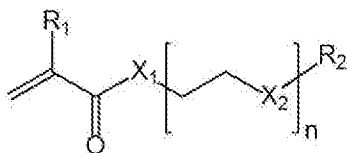
産業上の利用可能性

[0172] 本発明の切断型自己修復機能を有するポリマーは、自己修復ゴム、自己修復塗料、自己修復繊維などを実現する材料として利用され得る。

請求の範囲

[請求項1] 一般式 (1)

[化11]

(R₁ : 水素またはC₁~4アルキル基、

R₂ : 非置換もしくは置換アルキル基、非置換もしくは置換アルケニル基、非置換もしくは置換シクロアルキル基、非置換もしくは置換シクロアルケニル基、非置換もしくは置換複素環式基、非置換もしくは置換アリール基、または非置換もしくは置換ヘテロアリール基、

X₁およびX₂ : それぞれ独立して、O、S、NR_x、およびCR_{x1}R_{x2}からなる群から選択される、

R_x : 水素、C₁~6アルキル基、C₁~6アルコキシ基、C₁~6ハロアルキル基、またはC₂~6ハロアルケニル基、

R_{x1}およびR_{x2} : それぞれ独立して、水素、非置換もしくは置換アルキル基、非置換もしくは置換アルケニル基、非置換もしくは置換シクロアルキル基、非置換もしくは置換シクロアルケニル基、非置換もしくは置換複素環式基、非置換もしくは置換アリール基、または非置換もしくは置換ヘテロアリール基であるか、あるいは、それらが結合している炭素原子と一緒に、非置換もしくは置換シクロアルキル基、非置換もしくは置換シクロアルケニル基、非置換もしくは置換複素環式基、非置換もしくは置換アリール基、または非置換もしくは置換ヘテロアリール基を形成する、

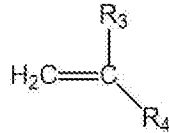
n : 0 ~ 20)

で表されるモノマー (A) を含むモノマー成分を、架橋剤の存在下または非存在下で重合させて得られる切断型自己修復機能を有するホモポリマーまたはコポリマー。

[請求項2] 前記 R_2 は、少なくとも 1 つの芳香環を有する、請求項 1 に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

[請求項3] 前記モノマー成分が、一般式 (2)

[化12]



(R_3 : 水素またはメチル基、 R_4 : 有機基)

で表されるビニル系モノマー (B) をさらに含む、請求項 1 または 2 に記載のコポリマー。

[請求項4] 前記切断型自己修復機能は、前記ホモポリマーまたはコポリマーの切断および切断面の接触から 24 時間後の応力回復率が、約 20 % 以上であると定義される、請求項 1 ~ 3 に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

[請求項5] 前記ホモポリマーまたはコポリマーのガラス転移温度が、約 $-30 \sim 30^\circ\text{C}$ である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

[請求項6] 前記ホモポリマーまたはコポリマーのガラス転移温度が、約 $-20 \sim 20^\circ\text{C}$ である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

[請求項7] 前記 X_1 および X_2 は O である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

[請求項8] 前記 n が 0 ~ 4 である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

[請求項9] 前記 R_1 は水素またはメチル基である、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

[請求項10] R_2 は、ハロゲン、ヒドロキシ基、シアノ基、 $C_{1\sim 10}$ アルキル基、 $C_{1\sim 6}$ ハロアルキル基、 $C_{2\sim 6}$ アルケニル基、 $C_{2\sim 6}$ ハロアルケニル基、 $C_{3\sim 6}$ シクロアルキル基もしくは $C_{3\sim 6}$ ハロシクロアルキル基で

置換されていてもよい $C_{6\sim 18}$ アリールまたは5～18員ヘテロアリール基（該 $C_{1\sim 10}$ アルキル基は $C_{6\sim 18}$ アリール基で置換されていてもよい）、あるいは、 $C_{6\sim 18}$ アリール基もしくは $C_{6\sim 18}$ アリールチオ基で置換された $C_{1\sim 6}$ アルキル基、 $C_{2\sim 6}$ アルケニル基または $C_3\sim 6$ シクロアルキル基である、請求項1～9のいずれか1項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

[請求項11] R_2 は、置換または非置換のフェニル基またはベンジル基である、請求項1～10のいずれか1項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

[請求項12] 前記モノマー（A）を約50重量部～100重量部の範囲で使用して前記重合がなされる、請求項1～11のいずれか1項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

[請求項13] 前記モノマー（B）を0重量部超かつ約50重量部以下の範囲で使用して前記重合がなされる、請求項3～12のいずれか1項に記載のコポリマー。

[請求項14] 前記モノマー（A）は、ベンジルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、4-ノニルフェノキシテトラエチレングリコールアクリレート、およびフェニルチオエチルアクリレートからなる群から少なくとも1つ以上選択されるものを含む、請求項1～13のいずれか1項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

[請求項15] 前記ビニル系モノマー（B）が $C_{3\sim 12}$ シクロアルキルアクリレートである、請求項3～14のいずれか1項に記載のコポリマー。

[請求項16] 前記ビニル系モノマー（B）がイソボルニルアクリレートである、請求項3～15のいずれか1項に記載のコポリマー。

[請求項17] 前記モノマー成分が架橋剤の非存在下で重合される、請求項1～16のいずれか1項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

[請求項18] 前記モノマー成分が架橋剤の存在下で重合される、請求項1～16の

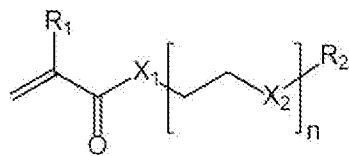
いずれか 1 項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

[請求項19] 前記ホモポリマーまたはコポリマーは重合開始剤としてベンゾフェノンまたはその類似体を使用することによって重合されたものである、請求項 1 ～ 18 のいずれか 1 項に記載のホモポリマーまたはコポリマー。

[請求項20] 請求項 1 ～ 19 のいずれか 1 項に記載のホモポリマーまたはコポリマーを含む合成樹脂、ペレット、フィルム、プレート、繊維、発泡剤、チューブ、ゴム、またはエラストマー。

[請求項21] 一般式 (1)

[化13]



(R_1 : 水素または $C_{1\sim4}$ アルキル基、

R_2 : 非置換もしくは置換アルキル基、非置換もしくは置換アルケニル基、非置換もしくは置換シクロアルキル基、非置換もしくは置換シクロアルケニル基、非置換もしくは置換複素環式基、非置換もしくは置換アリール基、または非置換もしくは置換ヘテロアリール基、

X_1 および X_2 : それぞれ独立して、O、S、 NR_x 、および $CR_{x1}R_{x2}$ からなる群から選択される、

R_x : 水素、 $C_{1\sim6}$ アルキル基、 $C_{1\sim6}$ アルコキシ基、 $C_{1\sim6}$ ハロアルキル基、または $C_{2\sim6}$ ハロアルケニル基、

R_{x1} および R_{x2} : それぞれ独立して、水素、非置換もしくは置換アルキル基、非置換もしくは置換アルケニル基、非置換もしくは置換シクロアルキル基、非置換もしくは置換シクロアルケニル基、非置換もしくは置換複素環式基、非置換もしくは置換アリール基、または非置換もしくは置換ヘテロアリール基であるか、あるいは、それらが結合している炭素原子と一緒にあって、非置換もしくは置換シクロアルキ

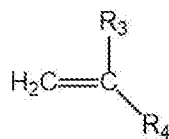
ル基、非置換もしくは置換シクロアルケニル基、非置換もしくは置換複素環式基、非置換もしくは置換アリール基、または非置換もしくは置換ヘテロアリール基を形成する、

$n : 0 \sim 20$)

で表されるモノマー (A) を含むモノマー成分を、架橋剤の存在下または非存在下で重合させて得られる切断型自己修復機能を有するホモポリマーまたはコポリマーを製造する方法。

[請求項22] 前記モノマー成分が、一般式 (2)

[化14]



(R_3 : 水素またはメチル基、 R_4 : 有機基)

で表されるビニル系モノマー (B) をさらに含む、請求項 21 に記載のコポリマーを製造する方法。

[請求項23] 前記モノマー成分は架橋剤の存在下で重合される、請求項 21 または 22 に記載の方法。

[請求項24] 前記モノマー成分は架橋剤の非存在下で重合される、請求項 21 または 22 に記載の方法。

[請求項25] 前記モノマー成分を、塊状重合法、溶液重合法、乳化重合法、および懸濁重合法からなる群より選択される重合法にしたがって重合させる、請求項 21 ~ 24 のいずれか 1 項に記載の方法。

[図1-A]

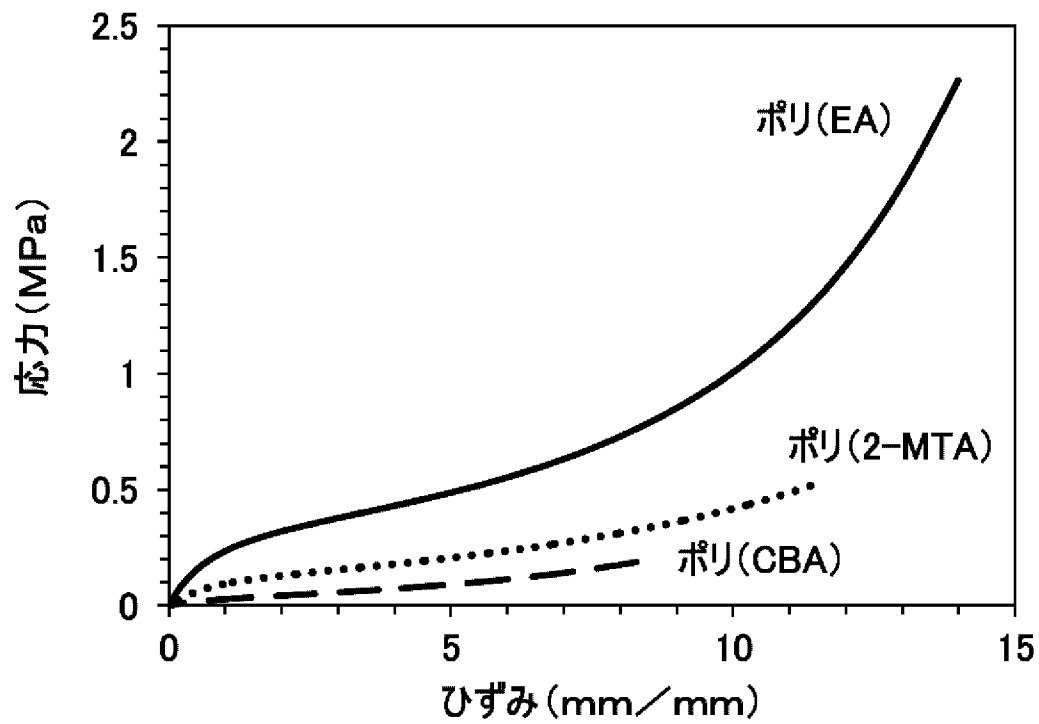


Fig. 1-A

[図1-B]

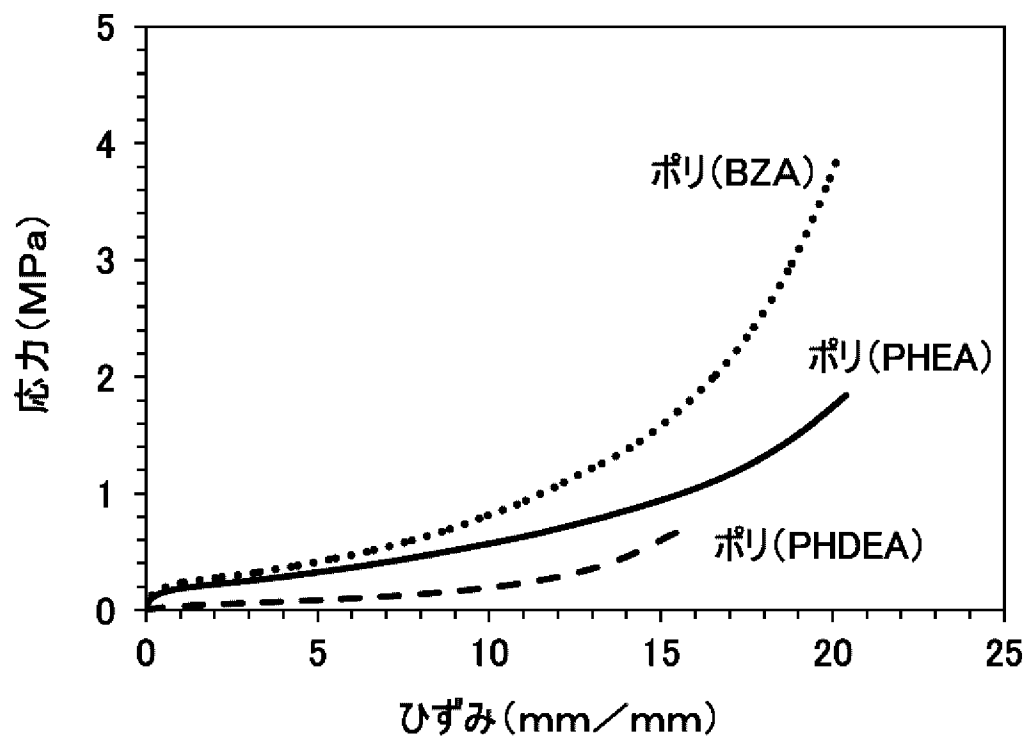


Fig. 1-B

[図1-C]

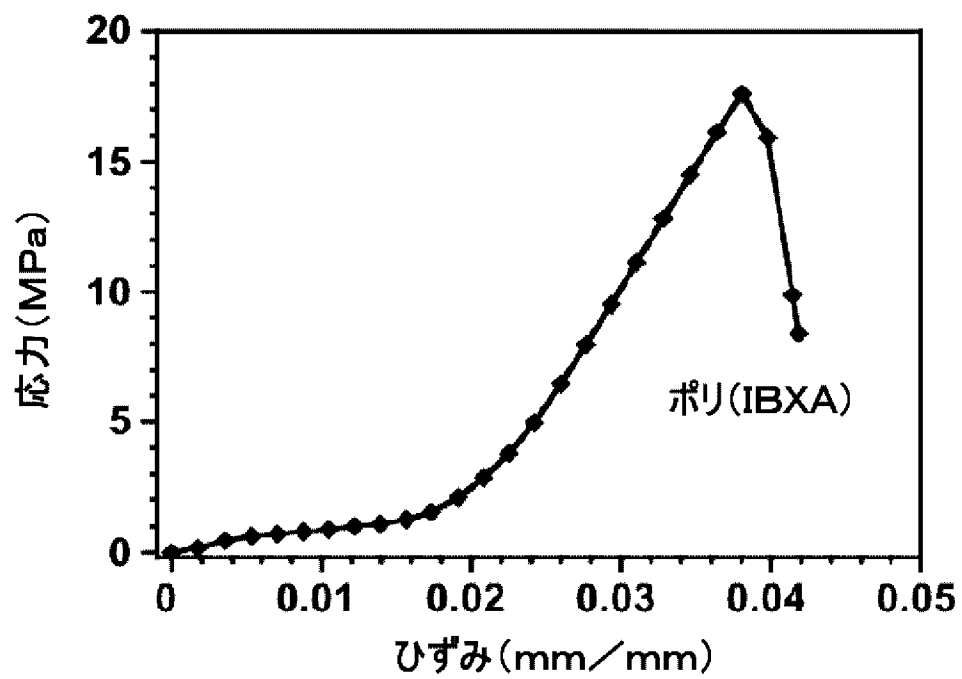


Fig. 1-C

[図2-A]

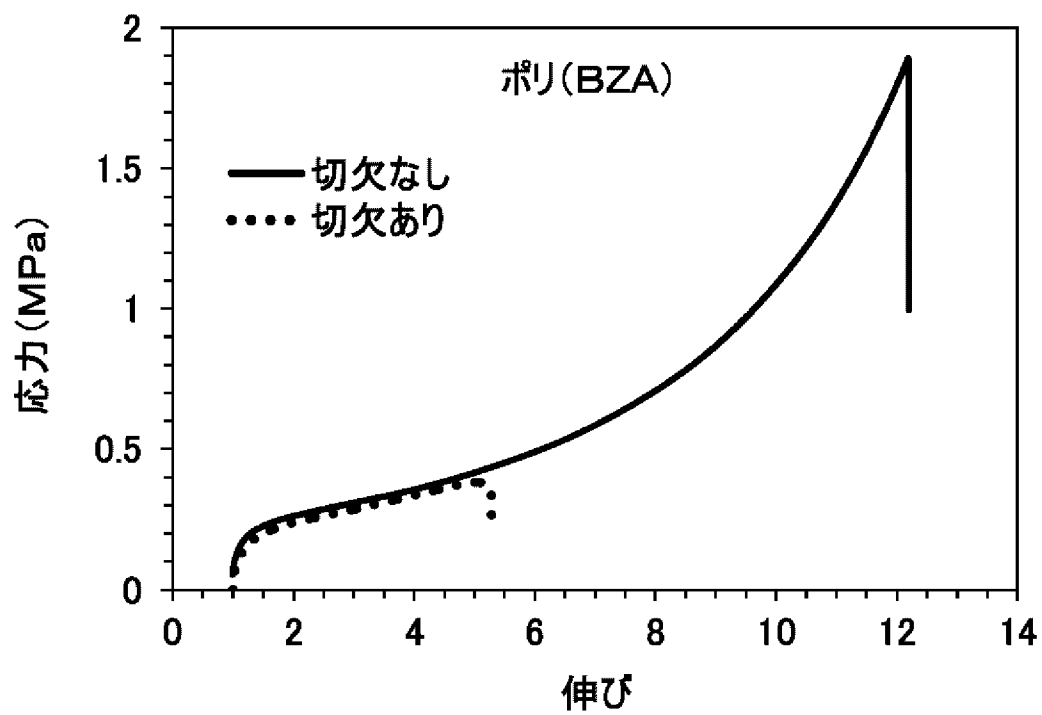


Fig. 2-A

[図2-B]

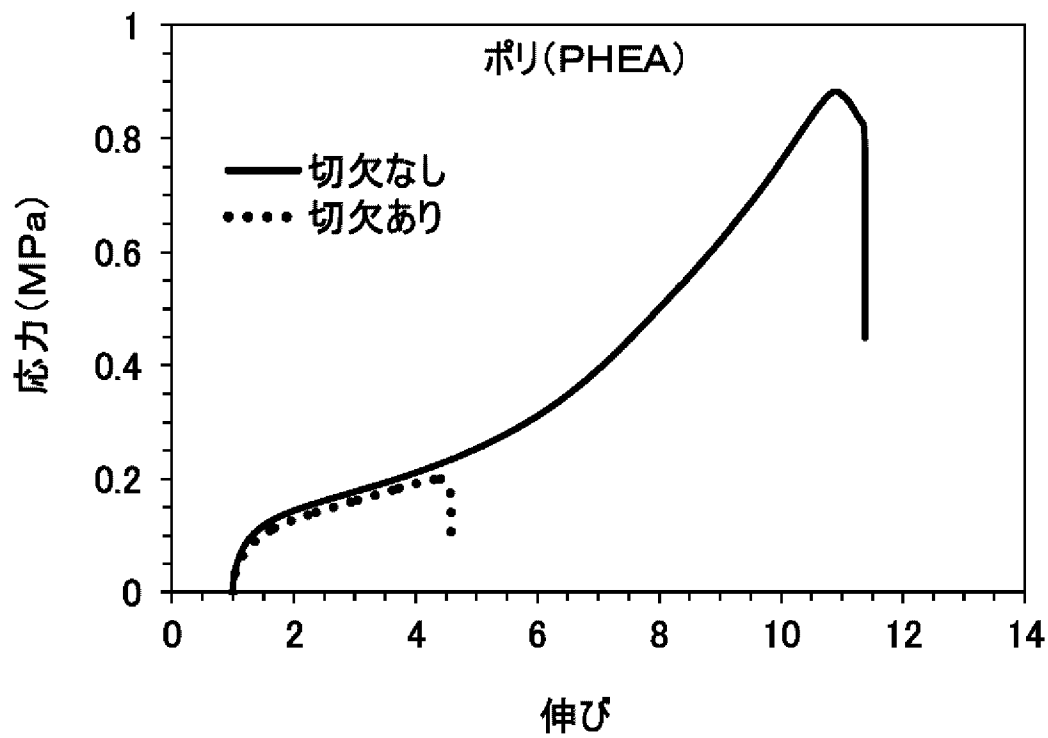


Fig. 2-B

[図2-C]

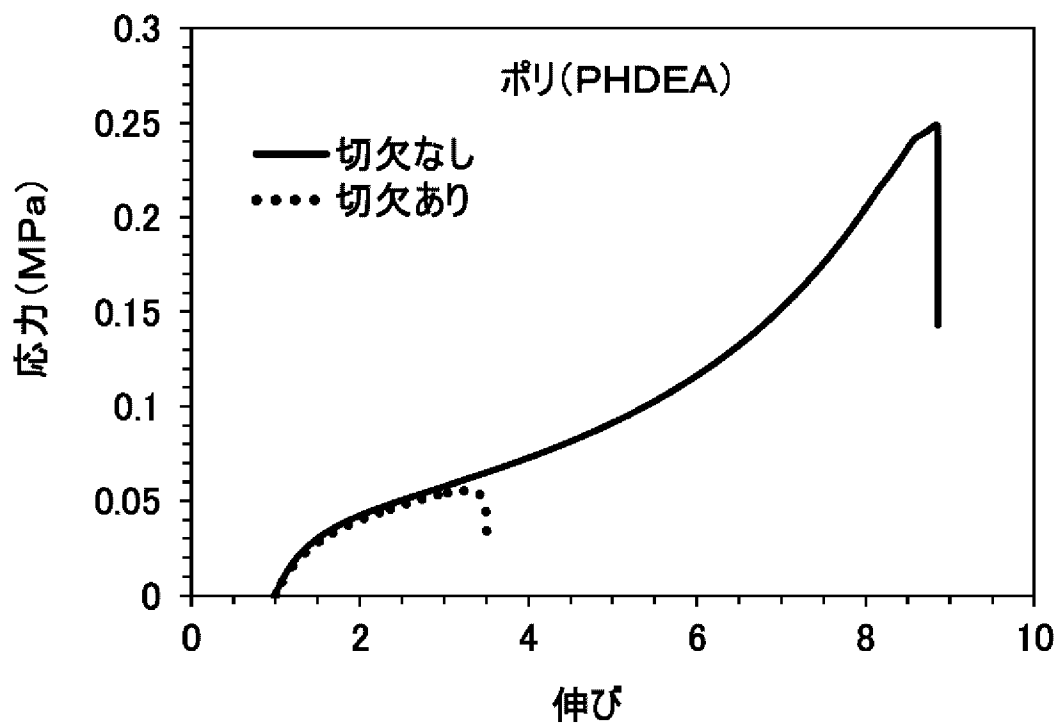


Fig. 2-C

[図3-A]

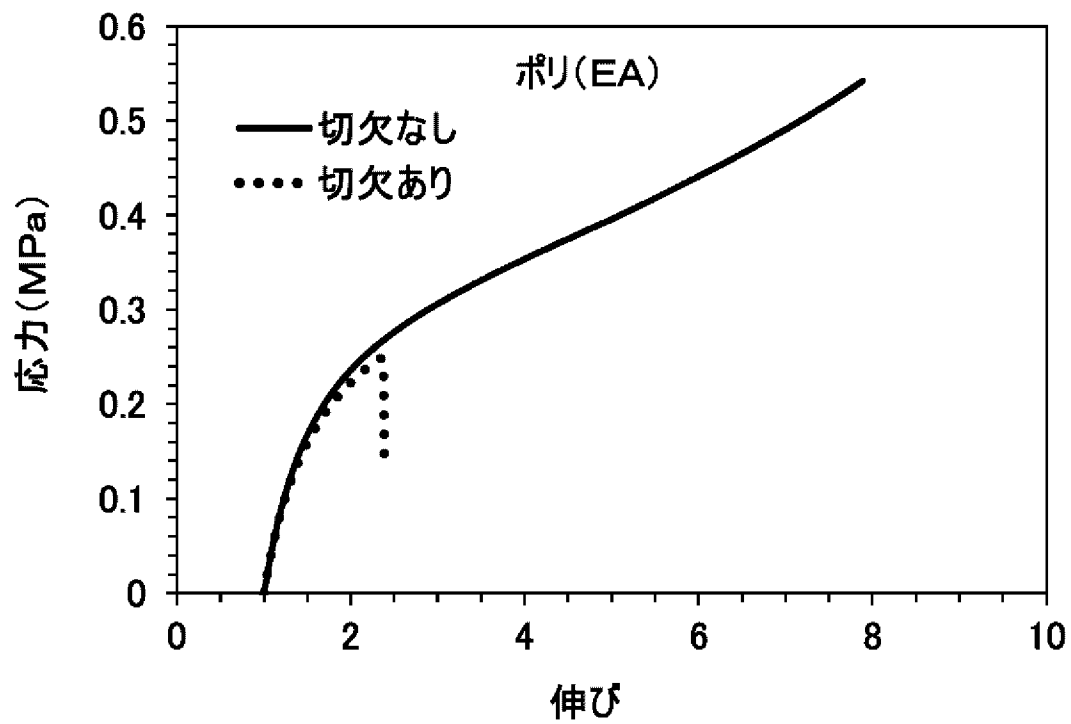


Fig. 3-A

[図3-B]

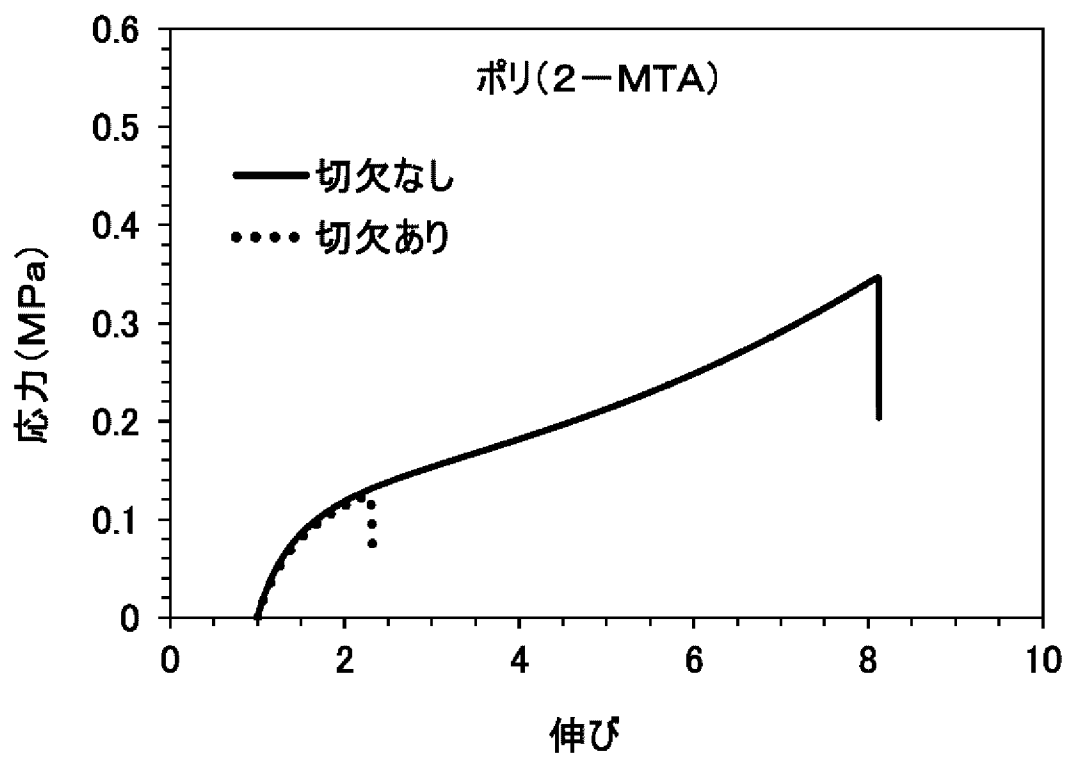


Fig. 3-B

[図4-A]

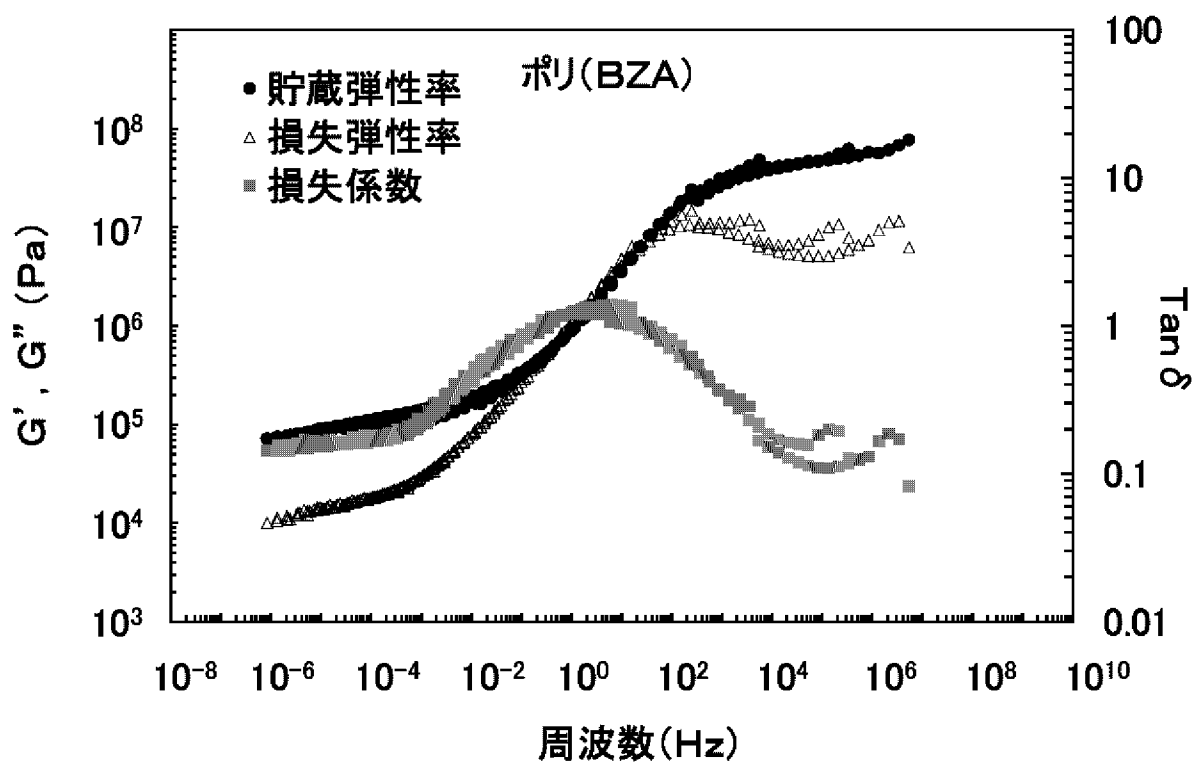


Fig. 4-A

[図4-B]

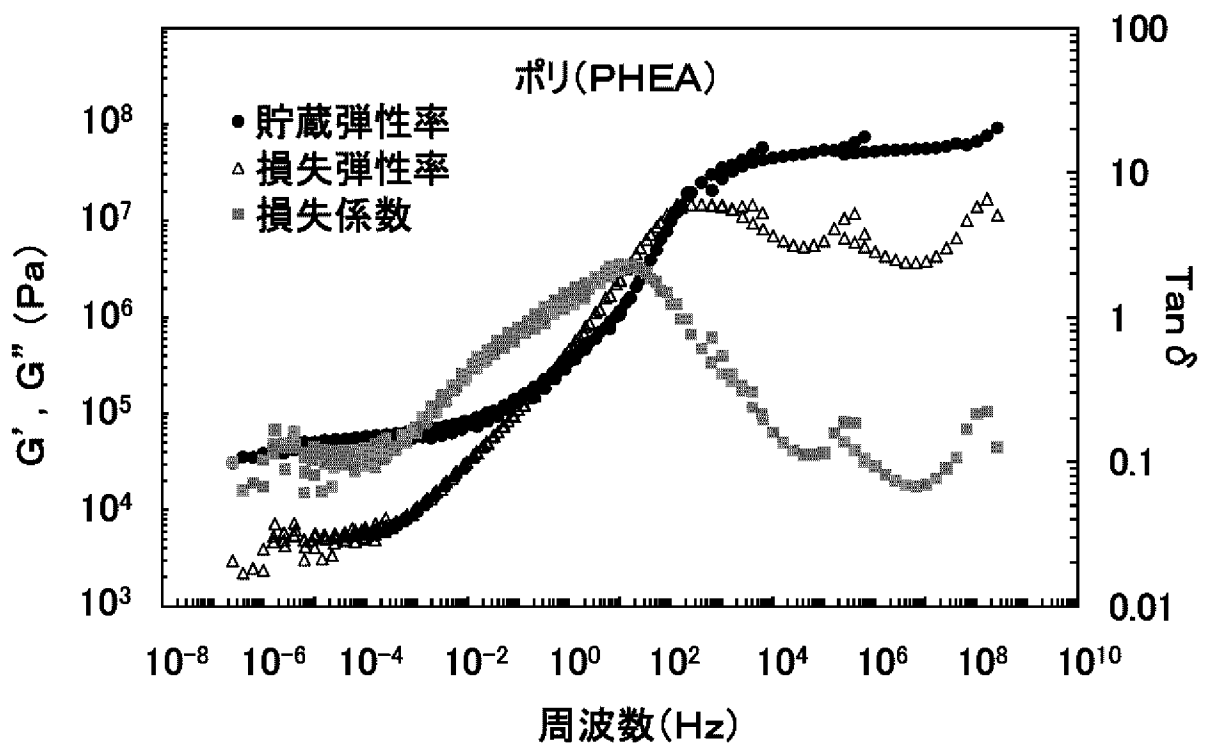


Fig. 4-B

[図4-C]

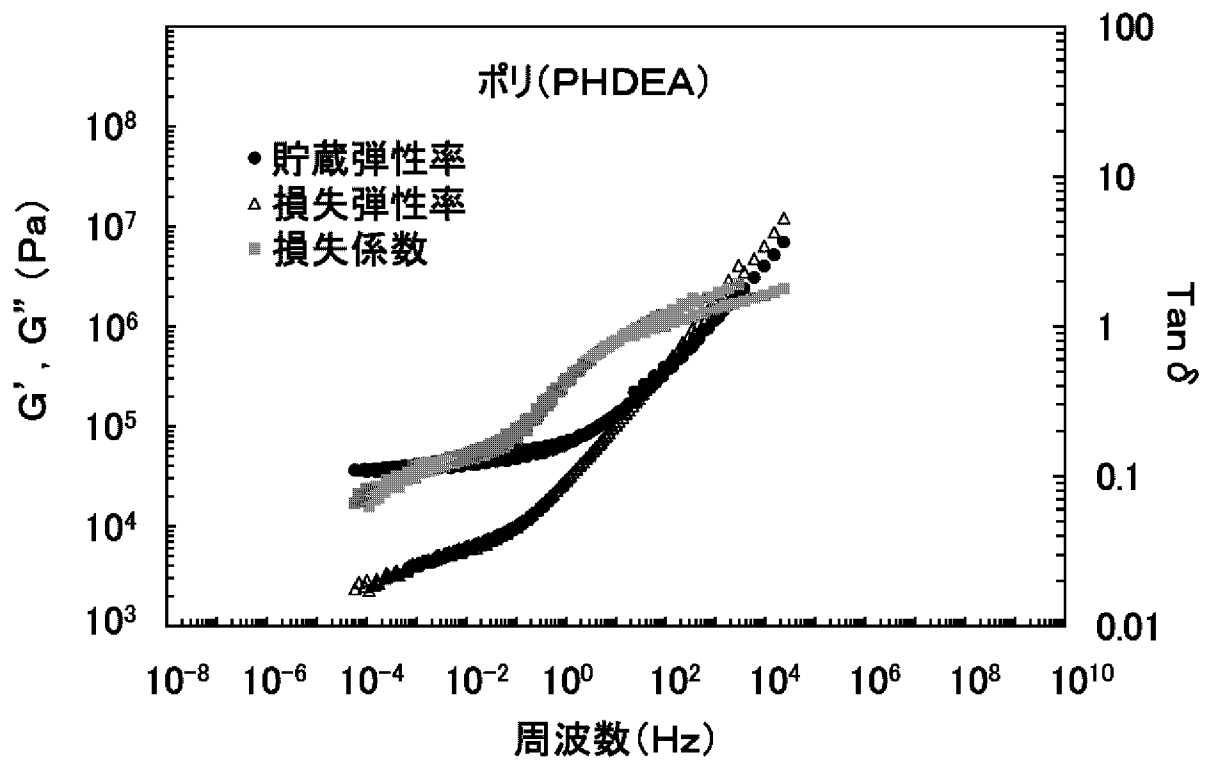


Fig. 4-C

[図5-A]

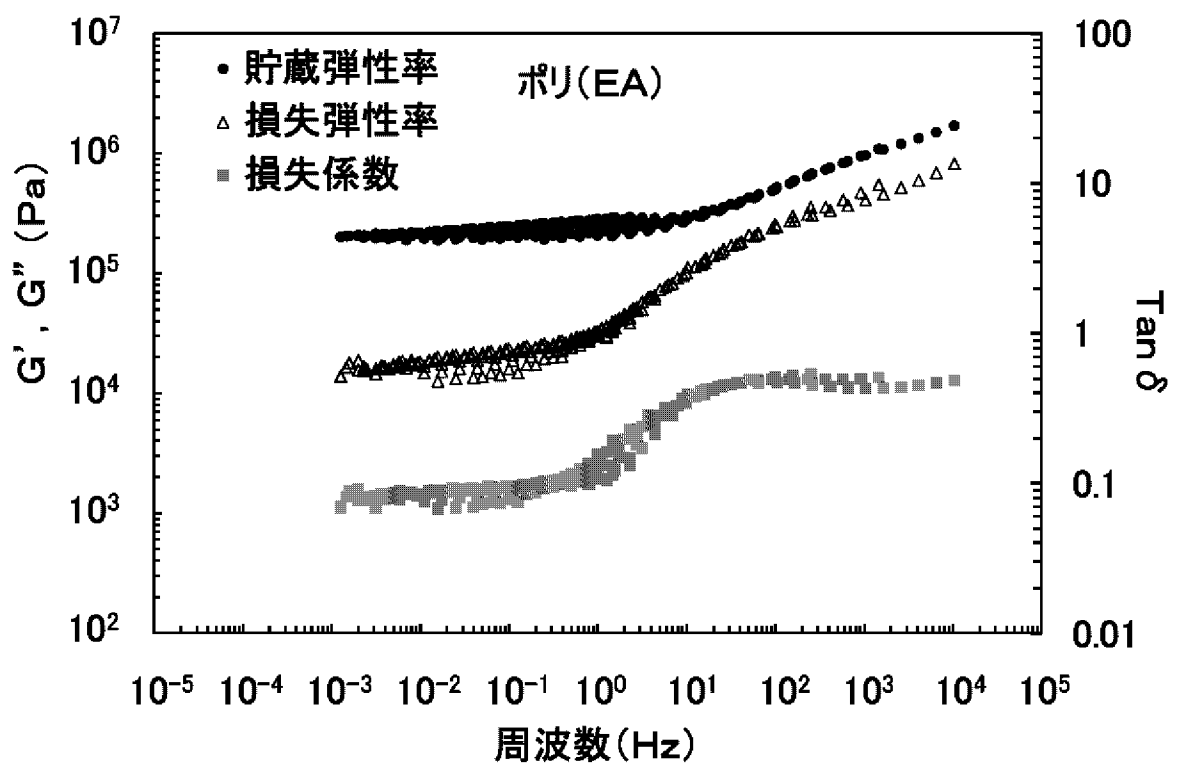


Fig. 5-A

[図5-B]

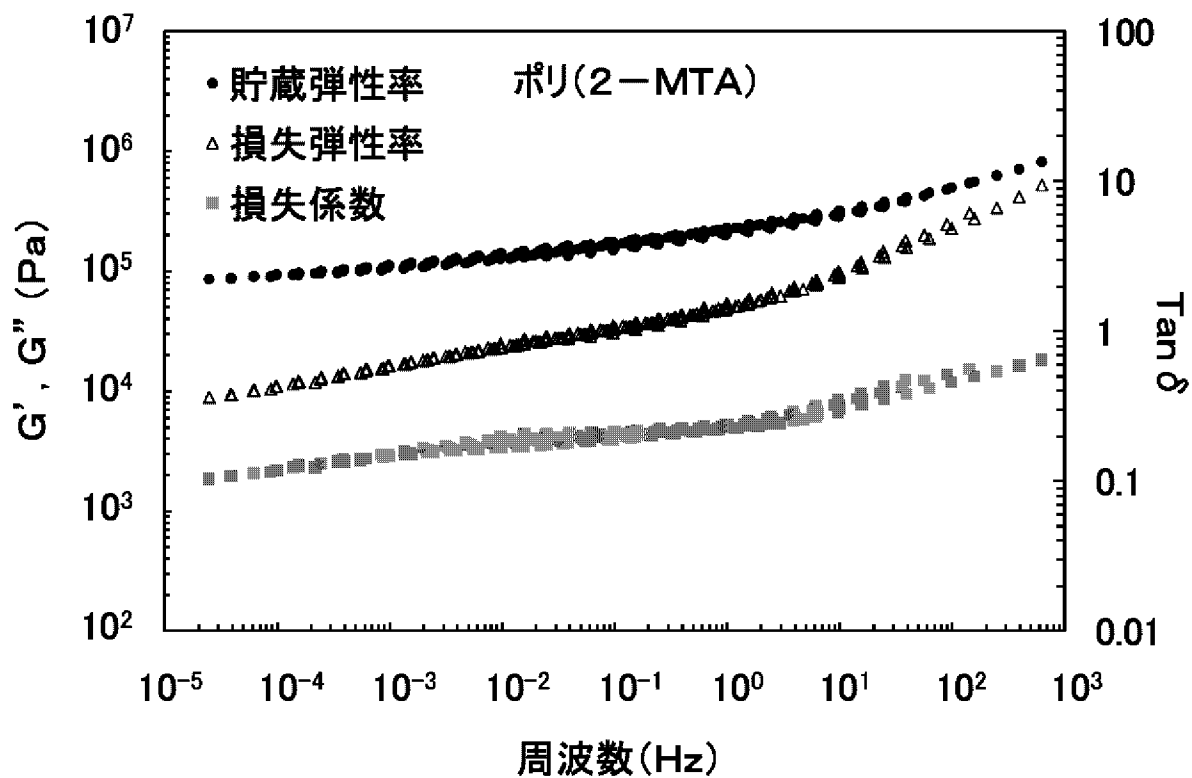


Fig. 5-B

[図5-C]

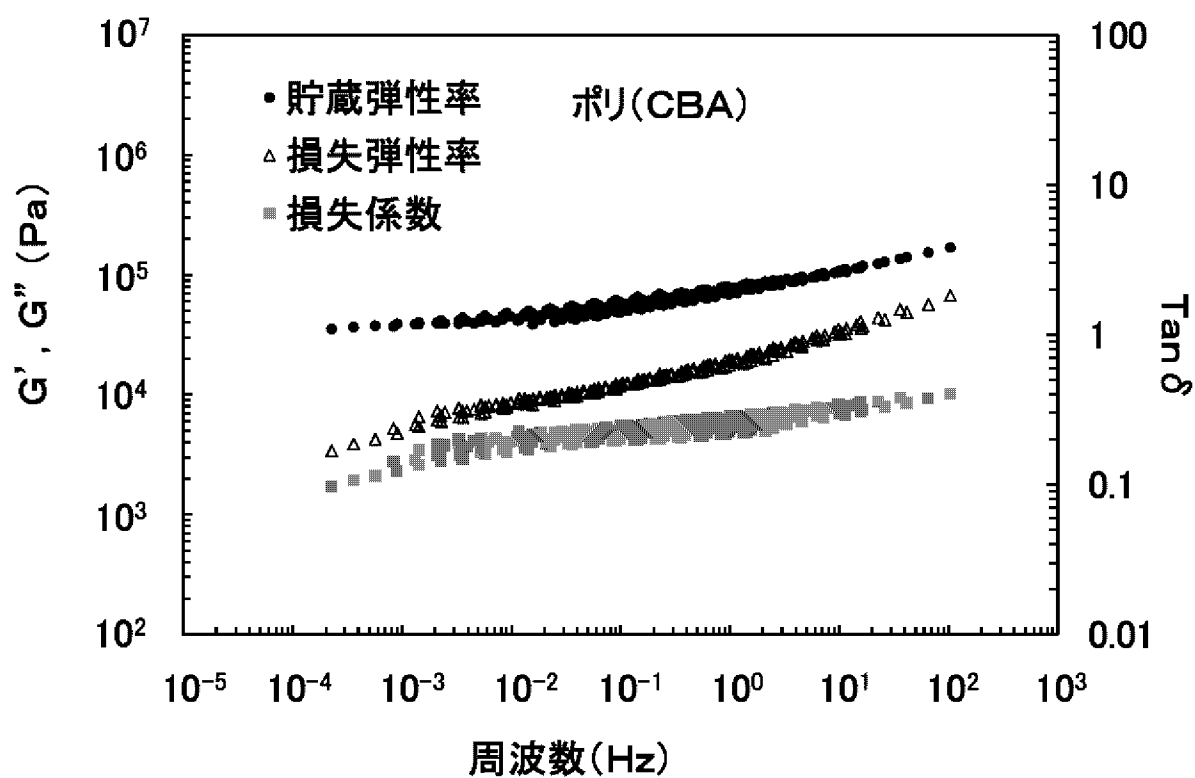


Fig. 5-C

[図6-A]

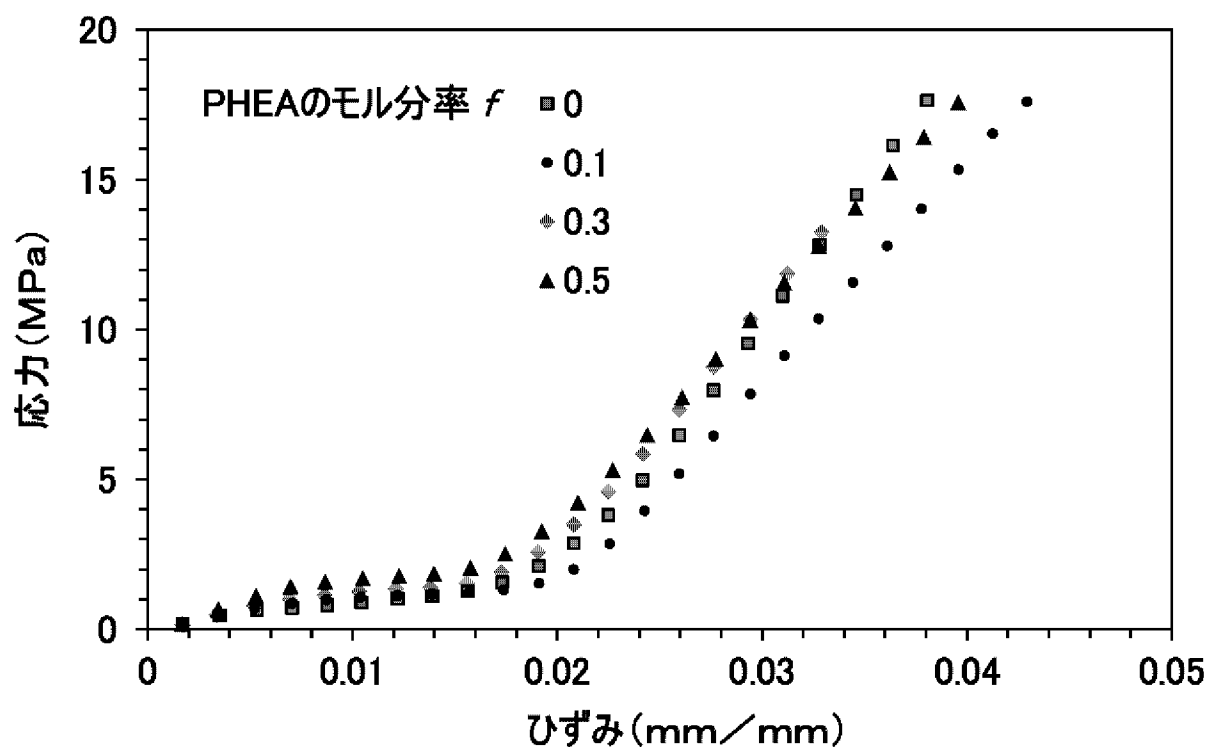


Fig. 6-A

[図6-B]

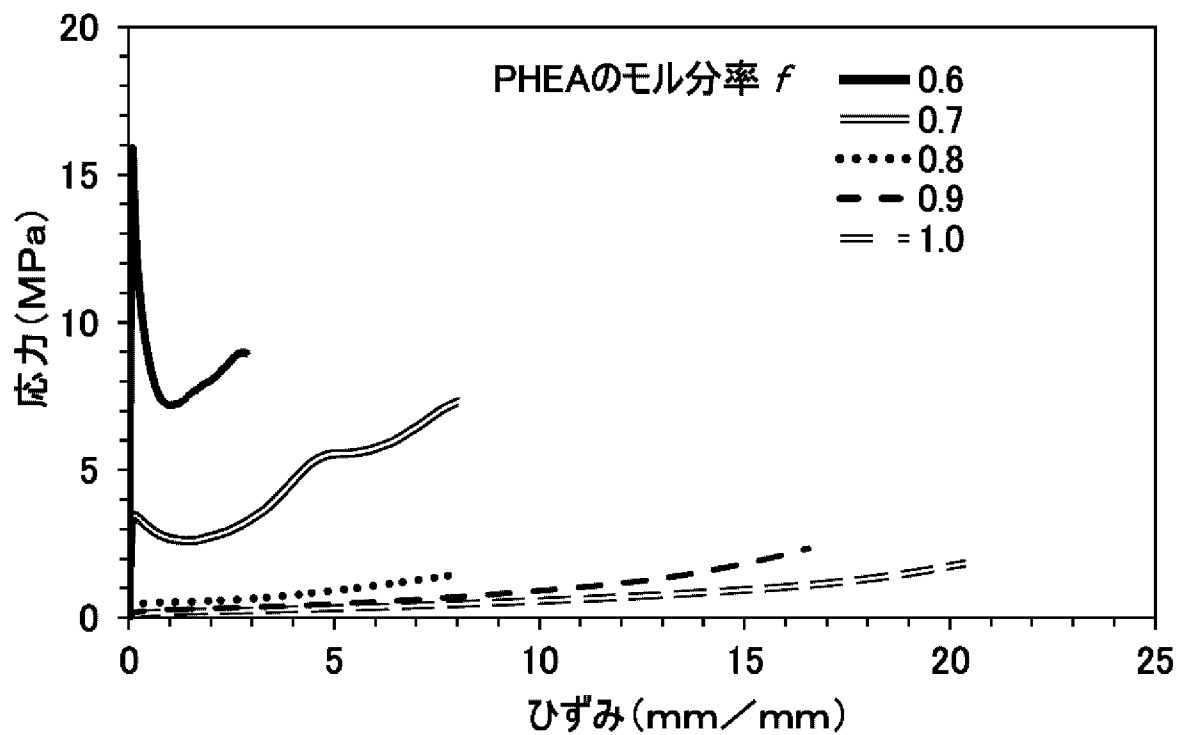


Fig. 6-B

[図6-C]

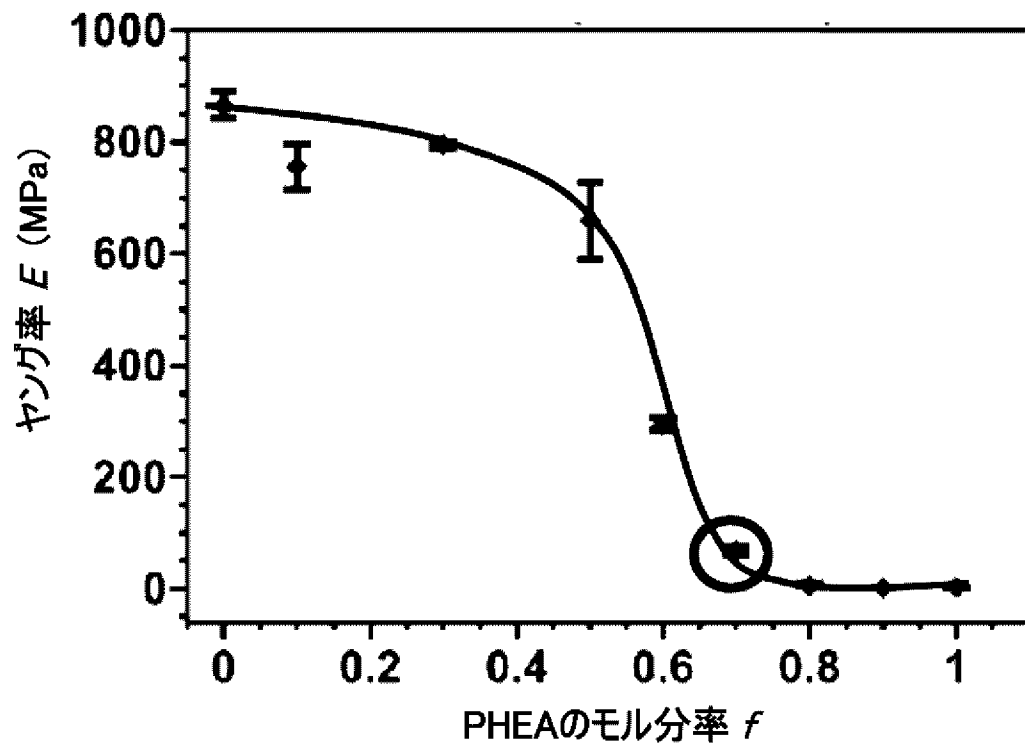


Fig. 6-C

[図7-A]

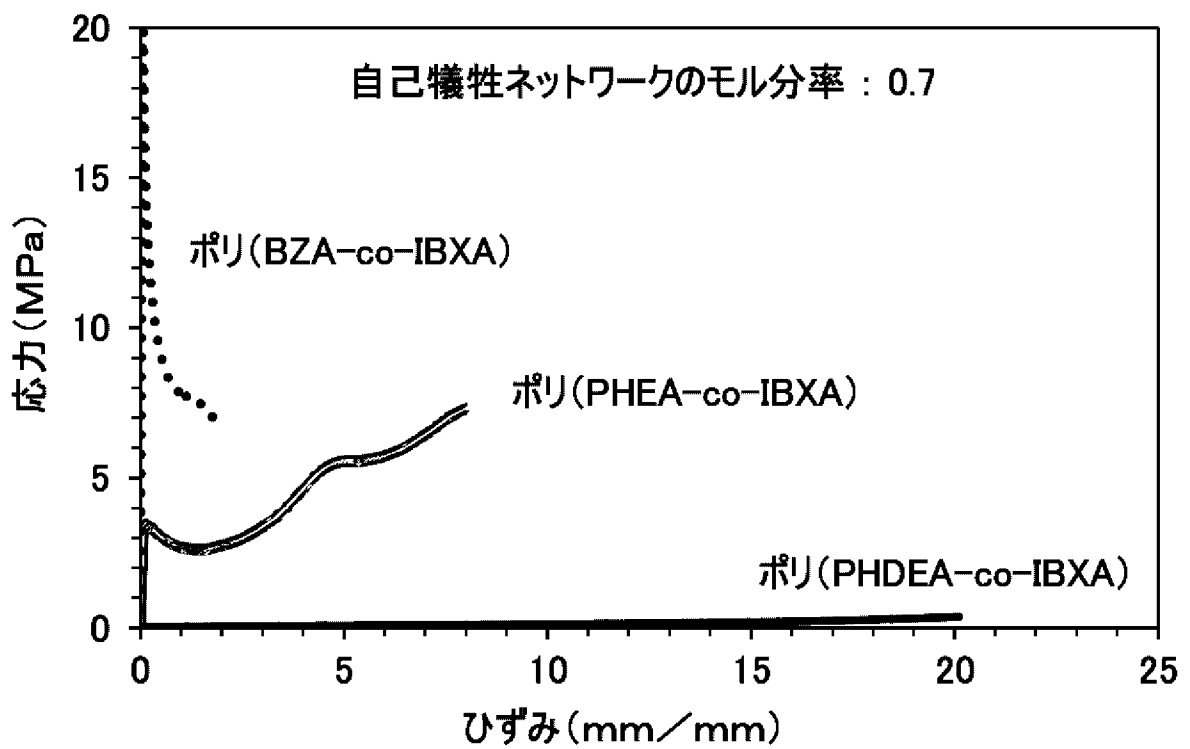


Fig. 7-A

[図7-B]

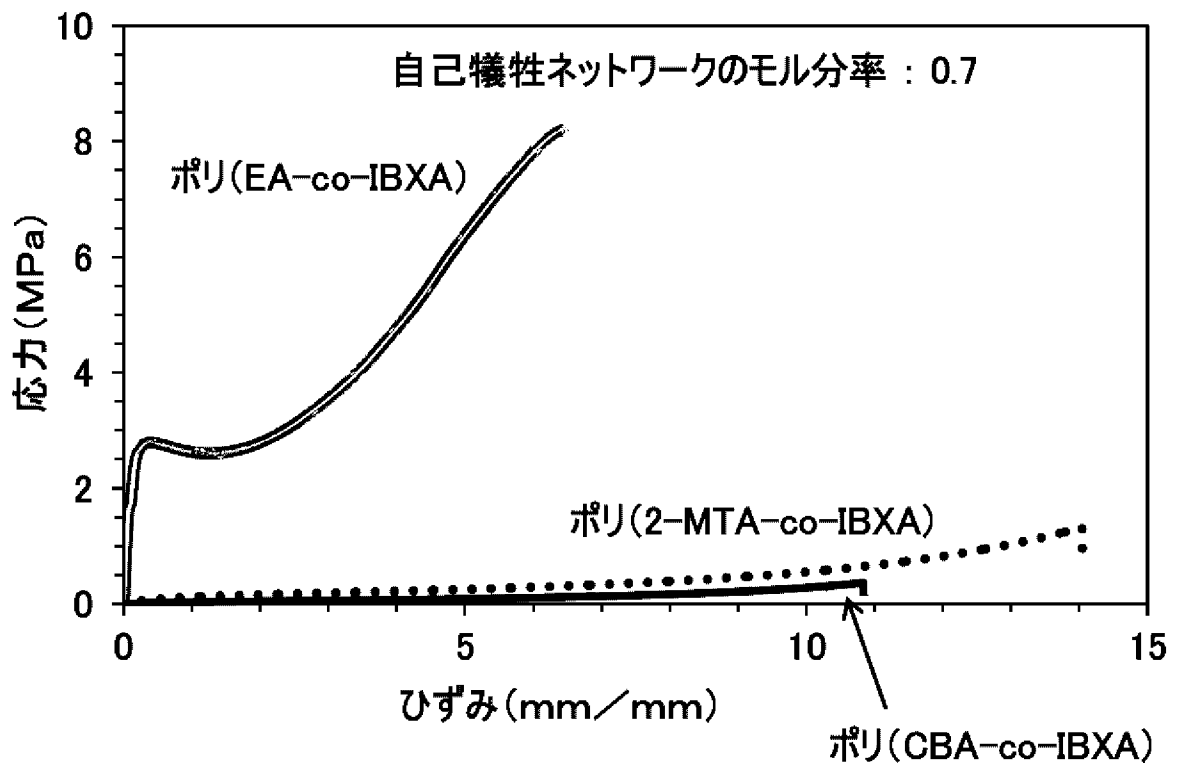


Fig. 7-B

[図8-A]

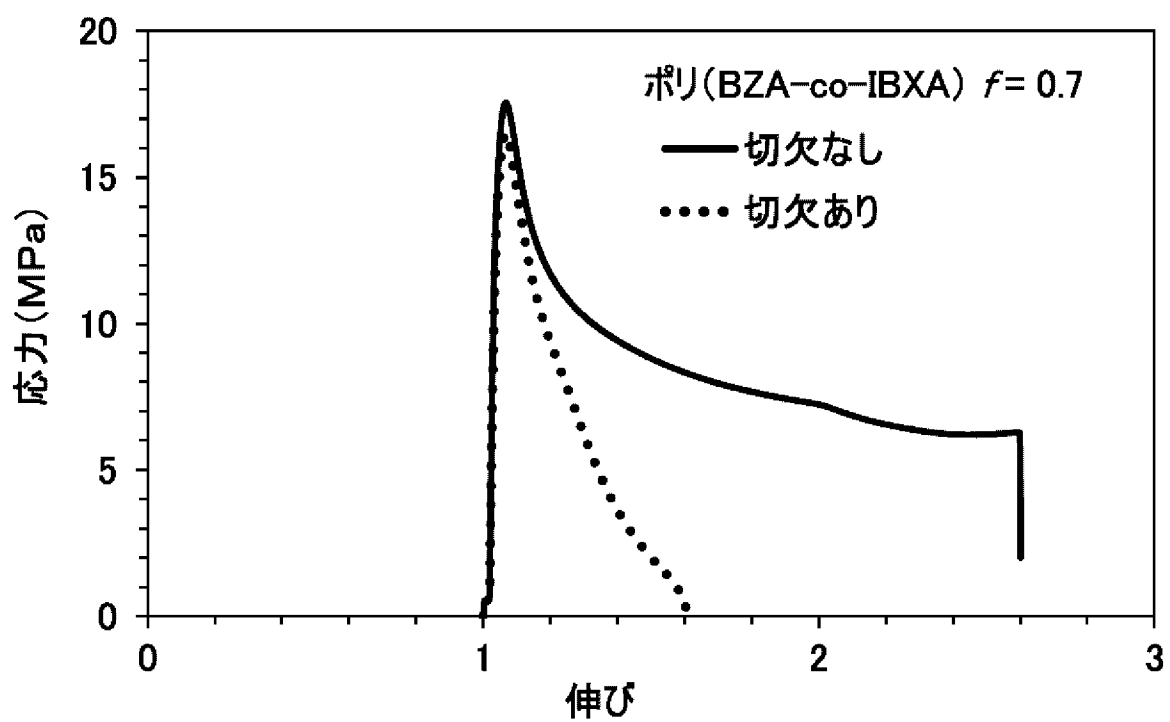


Fig. 8-A

[図8-B]

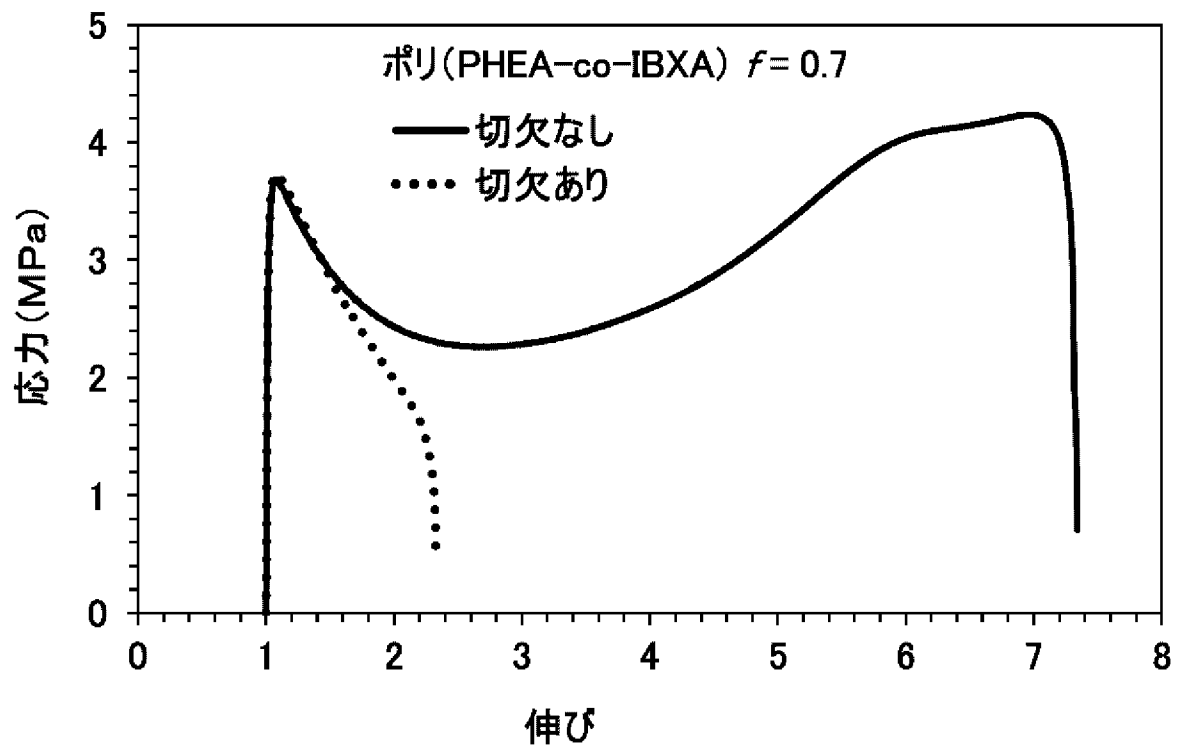


Fig. 8-B

[図8-C]

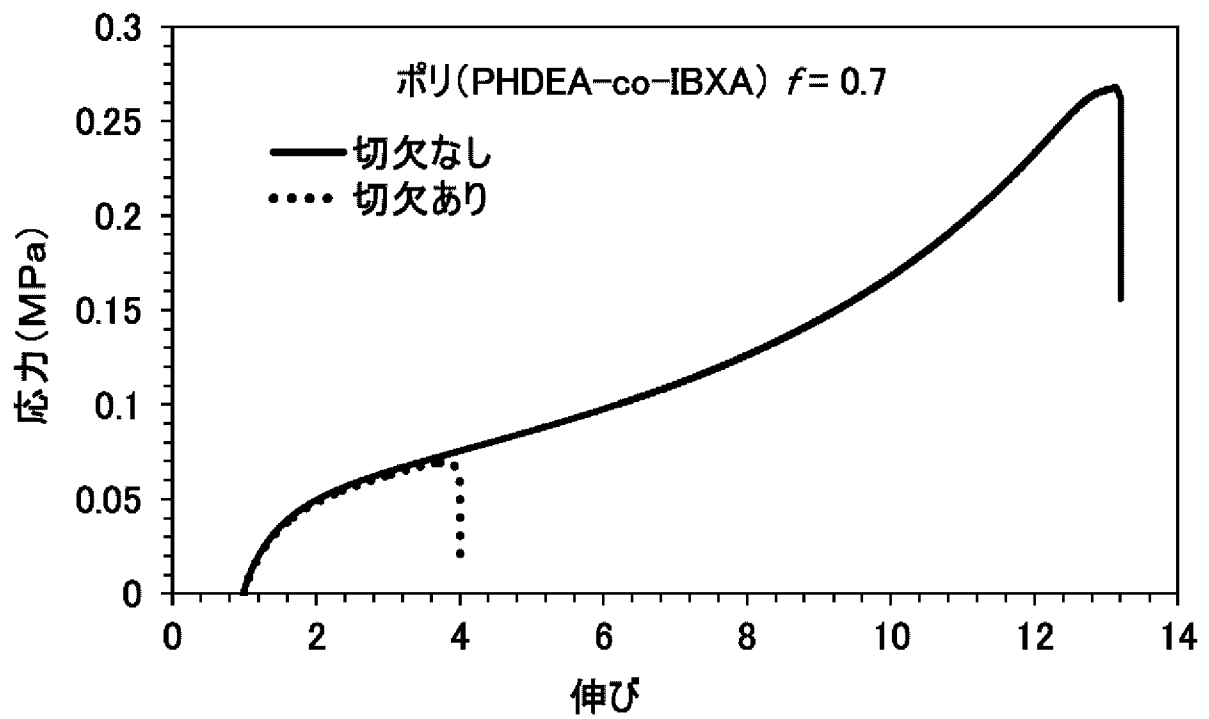


Fig. 8-C

[図9-A]

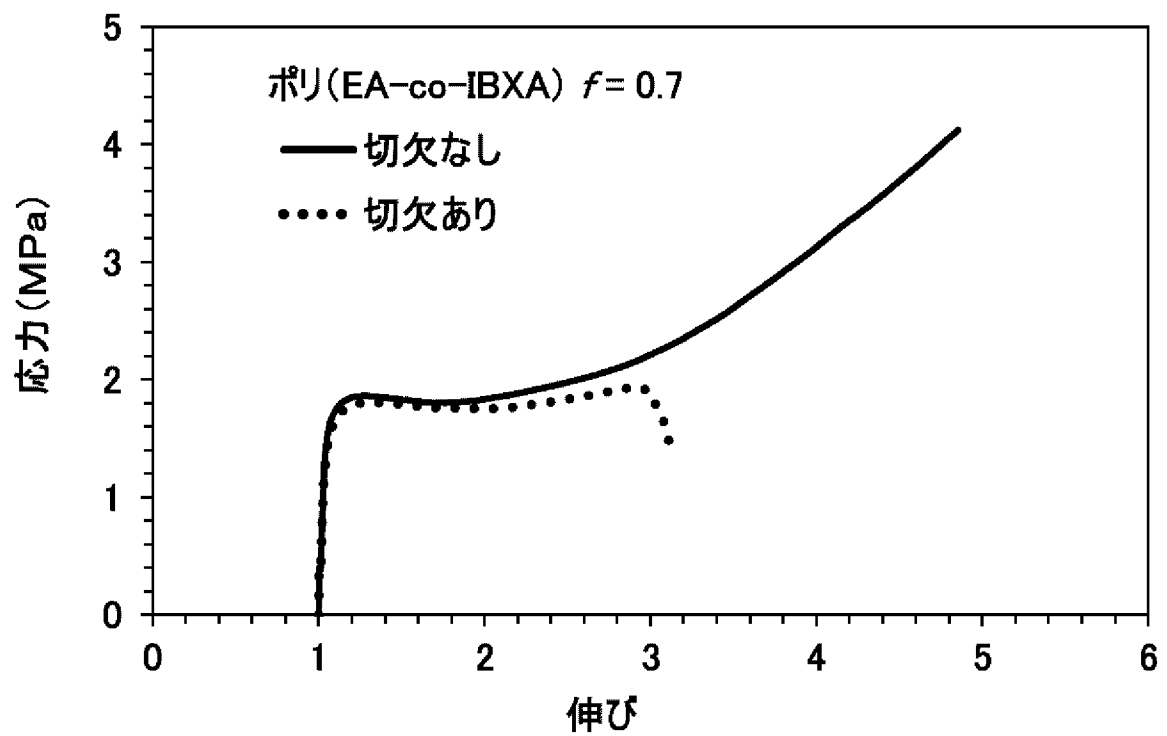


Fig. 9-A

[図9-B]

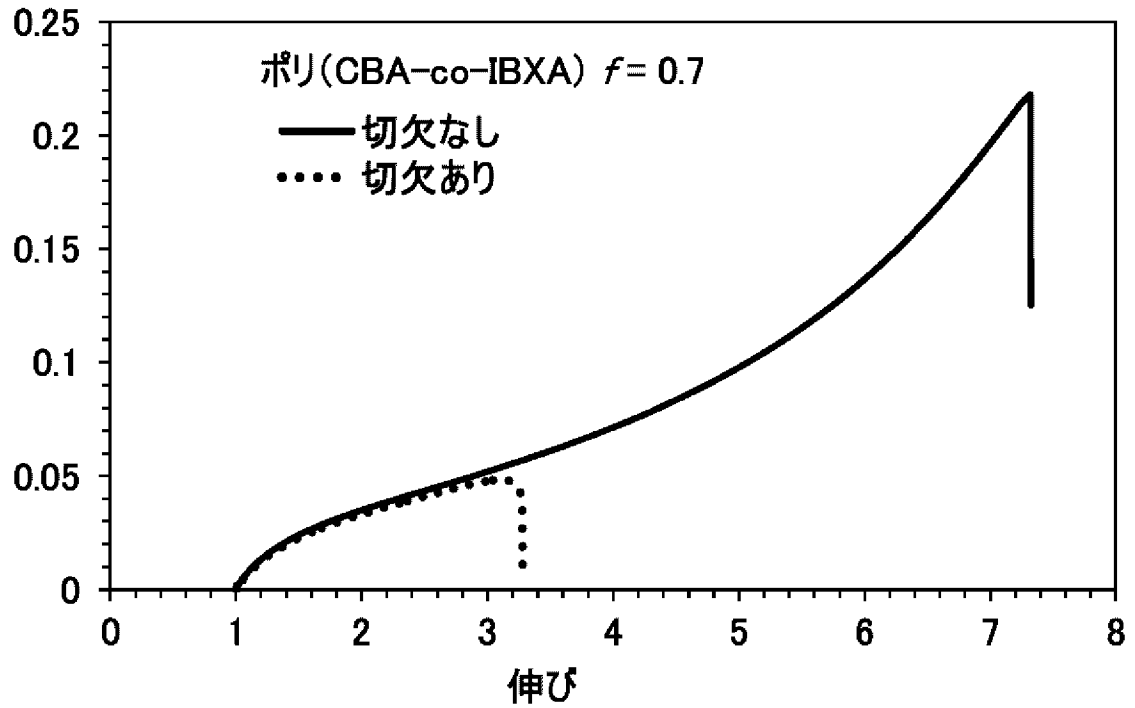
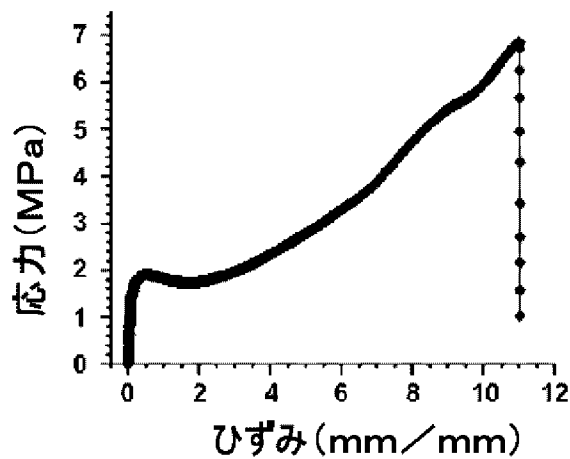


Fig. 9-B

[図10]

ポリ(PHEA-co-IBXA)とポリウレタンと天然ゴムとの比較

ポリ(PHEA-co-IBXA) (PHEAのモル分率 $f = 0.7$)

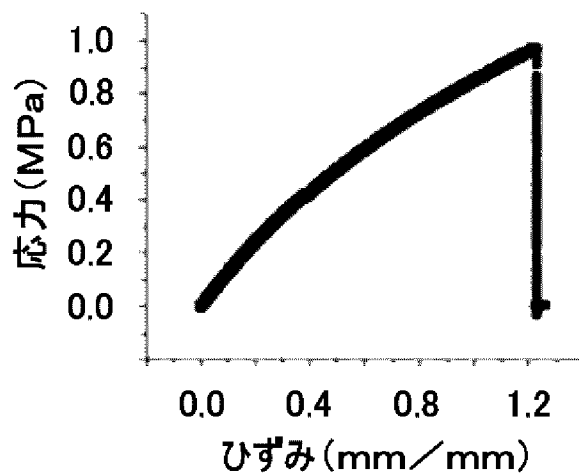


$$E = 68.10 \pm 7.59 \text{ MPa}$$

$$\sigma_{\max} = 6.27 \pm 0.55 \text{ MPa}$$

$$\epsilon_{\max} = 11.66 \pm 0.59 \text{ mm/mm}$$

ポリウレタン

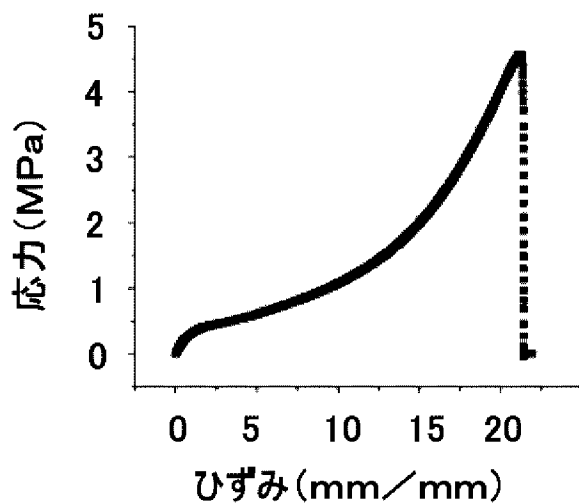


$$E = 1.45 \pm 0.034 \text{ MPa}$$

$$\sigma_{\max} = 0.83 \pm 0.11 \text{ MPa}$$

$$\epsilon_{\max} = 1.01 \pm 0.16 \text{ mm/mm}$$

天然ゴム



$$E = 0.53 \pm 0.056 \text{ MPa}$$

$$\sigma_{\max} > 5.12 \pm 0.86 \text{ MPa}$$

$$\epsilon_{\max} > 21.1 \pm 0.49 \text{ mm/mm}$$

Fig. 10

[図11-A]

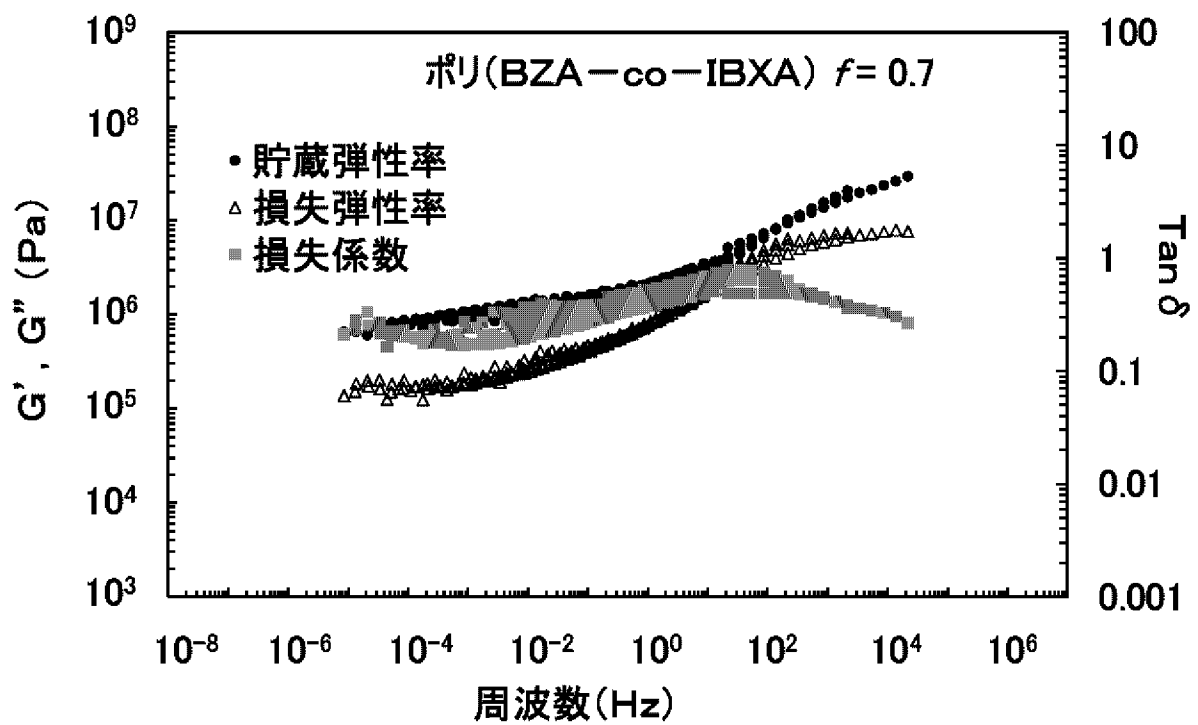


Fig. 11-A

[図11-B]

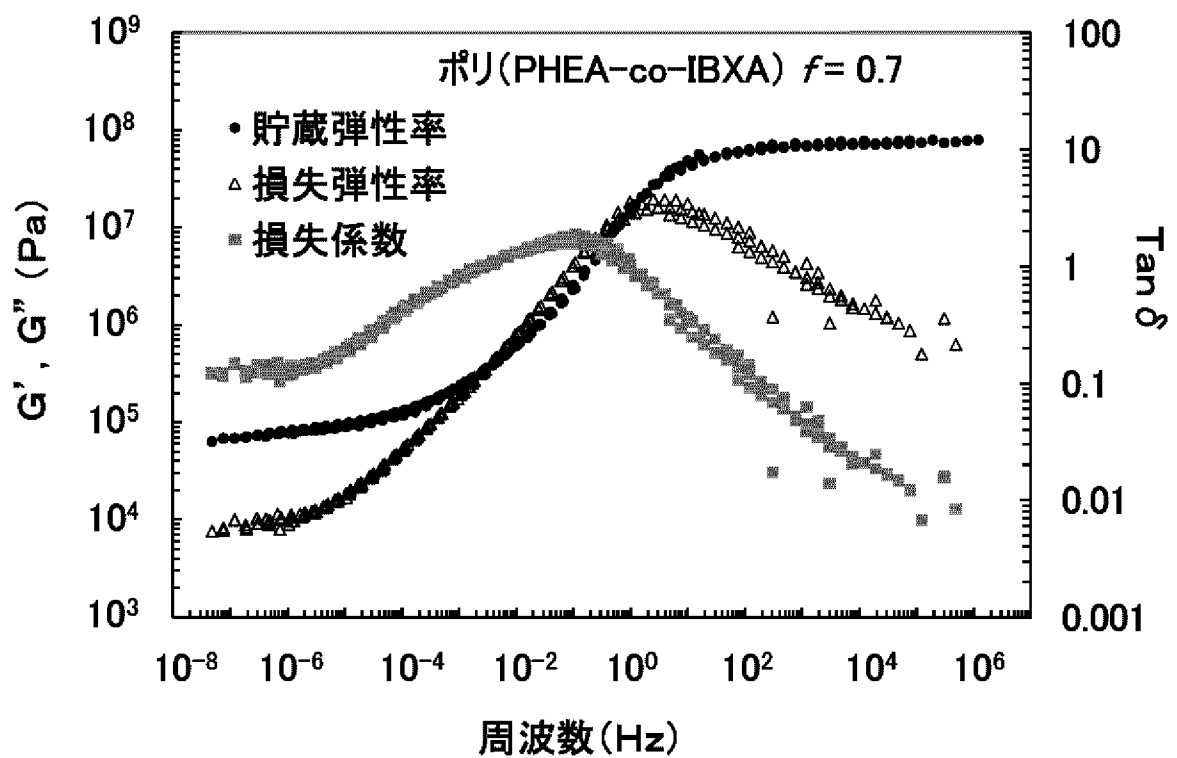


Fig. 11-B

[図11-C]

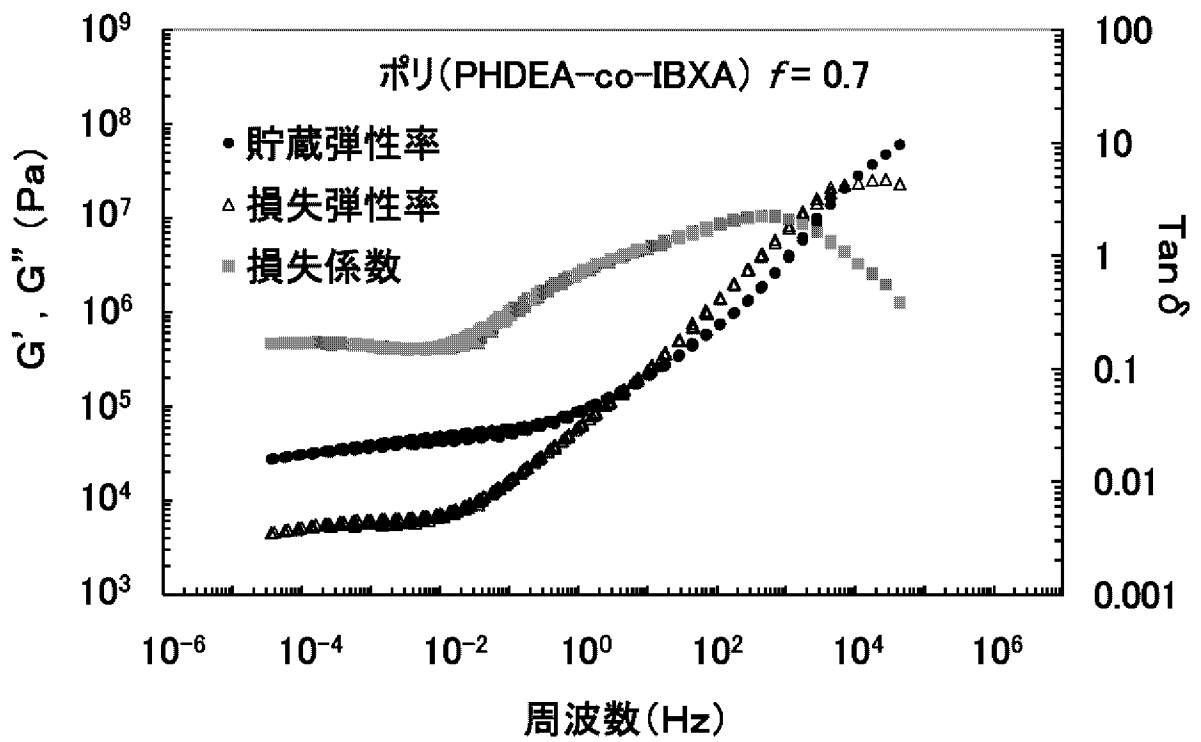


Fig. 11-C

[図12-A]

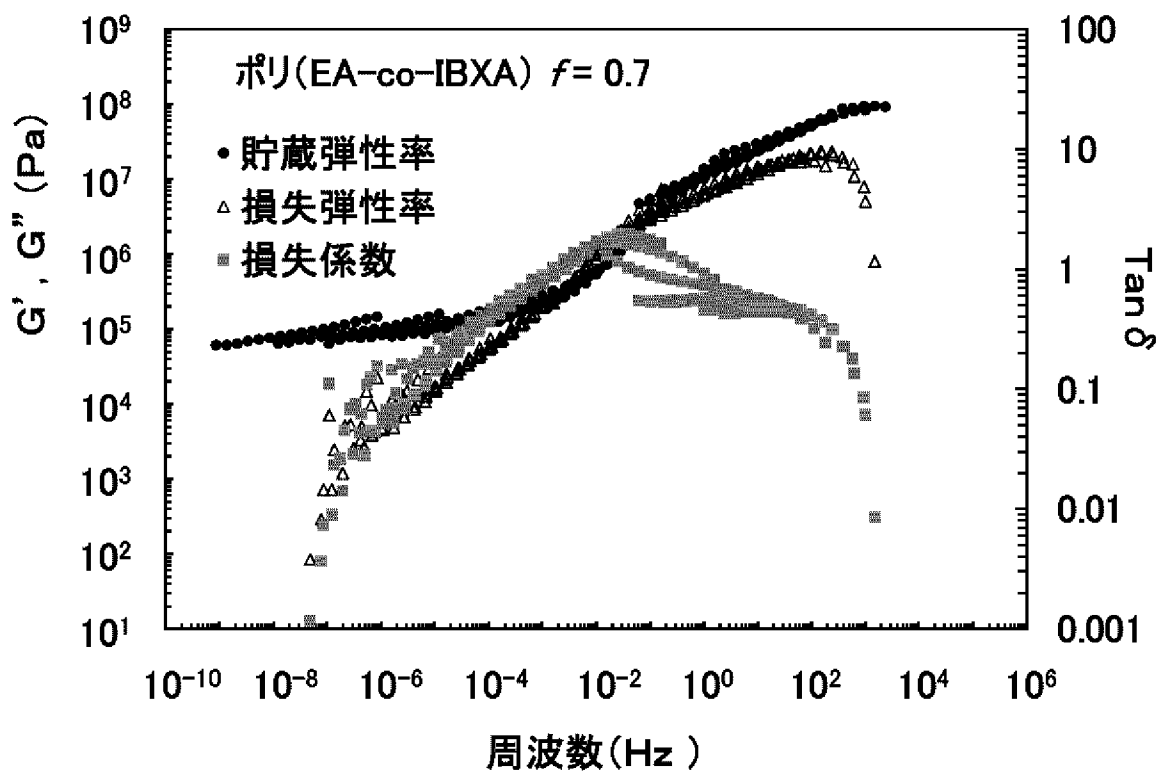


Fig. 12-A

[図12-B]

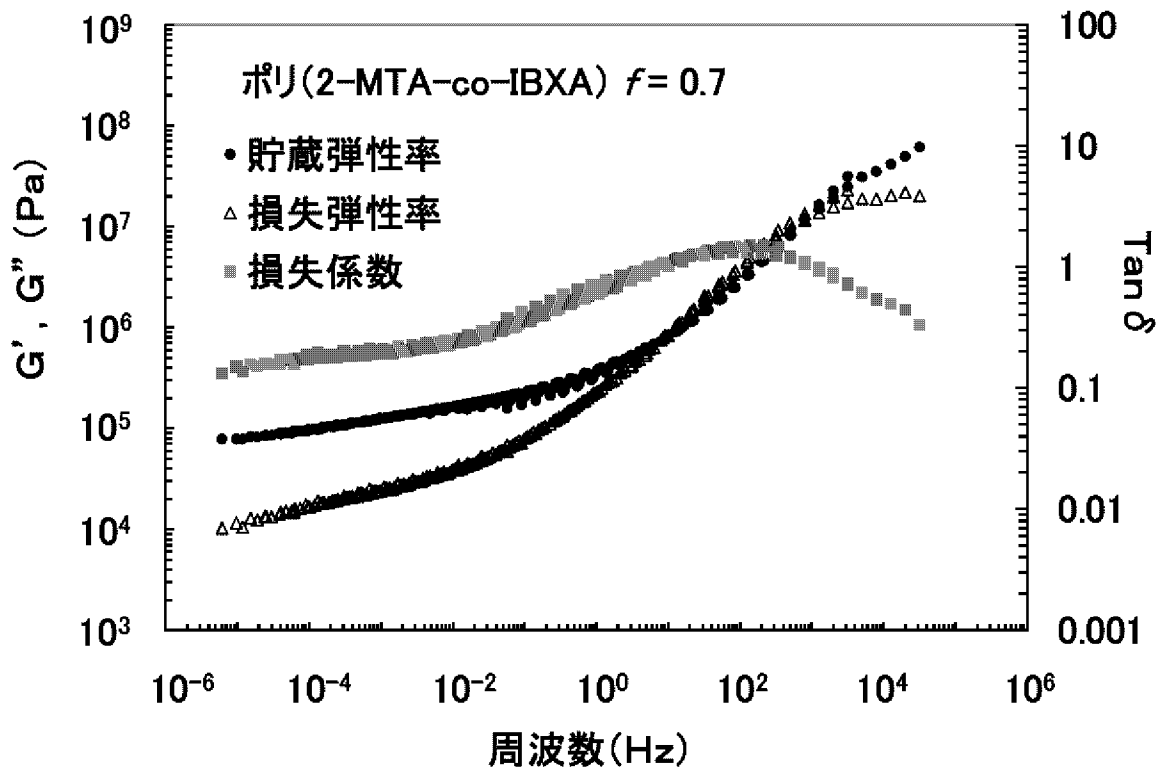


Fig. 12-B

[図12-C]

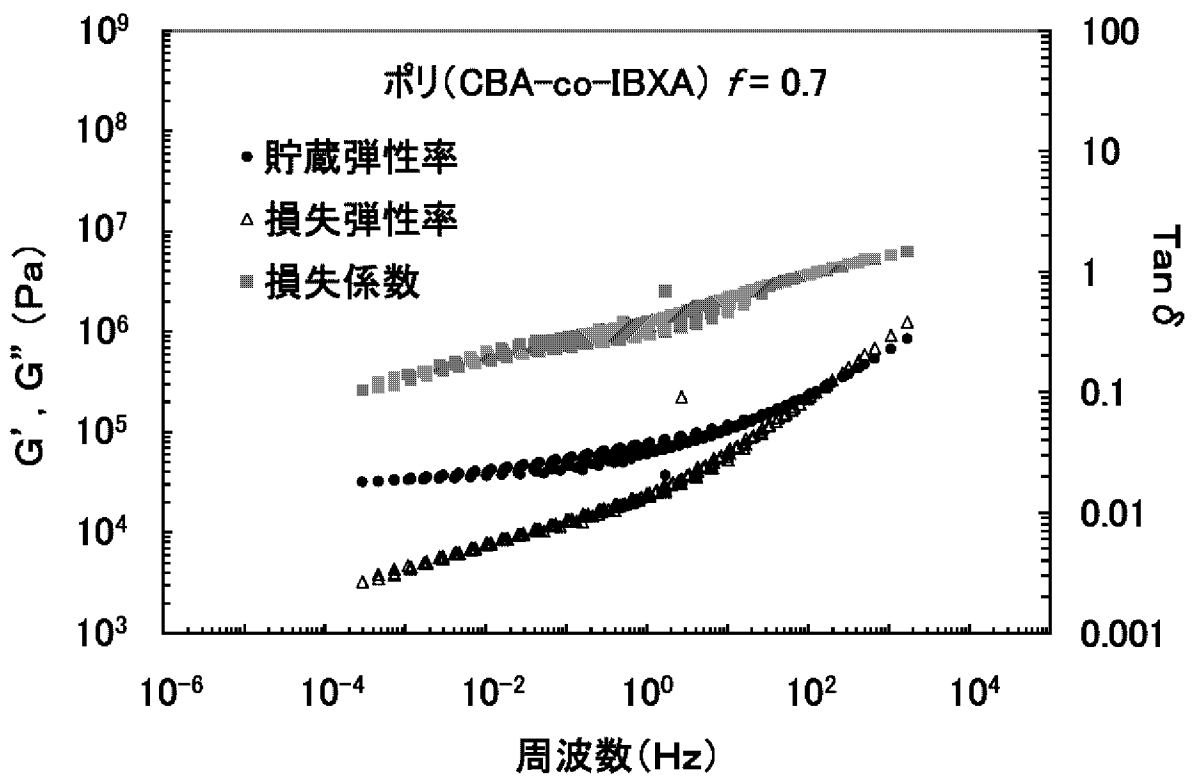


Fig. 12-C

[図13-A]

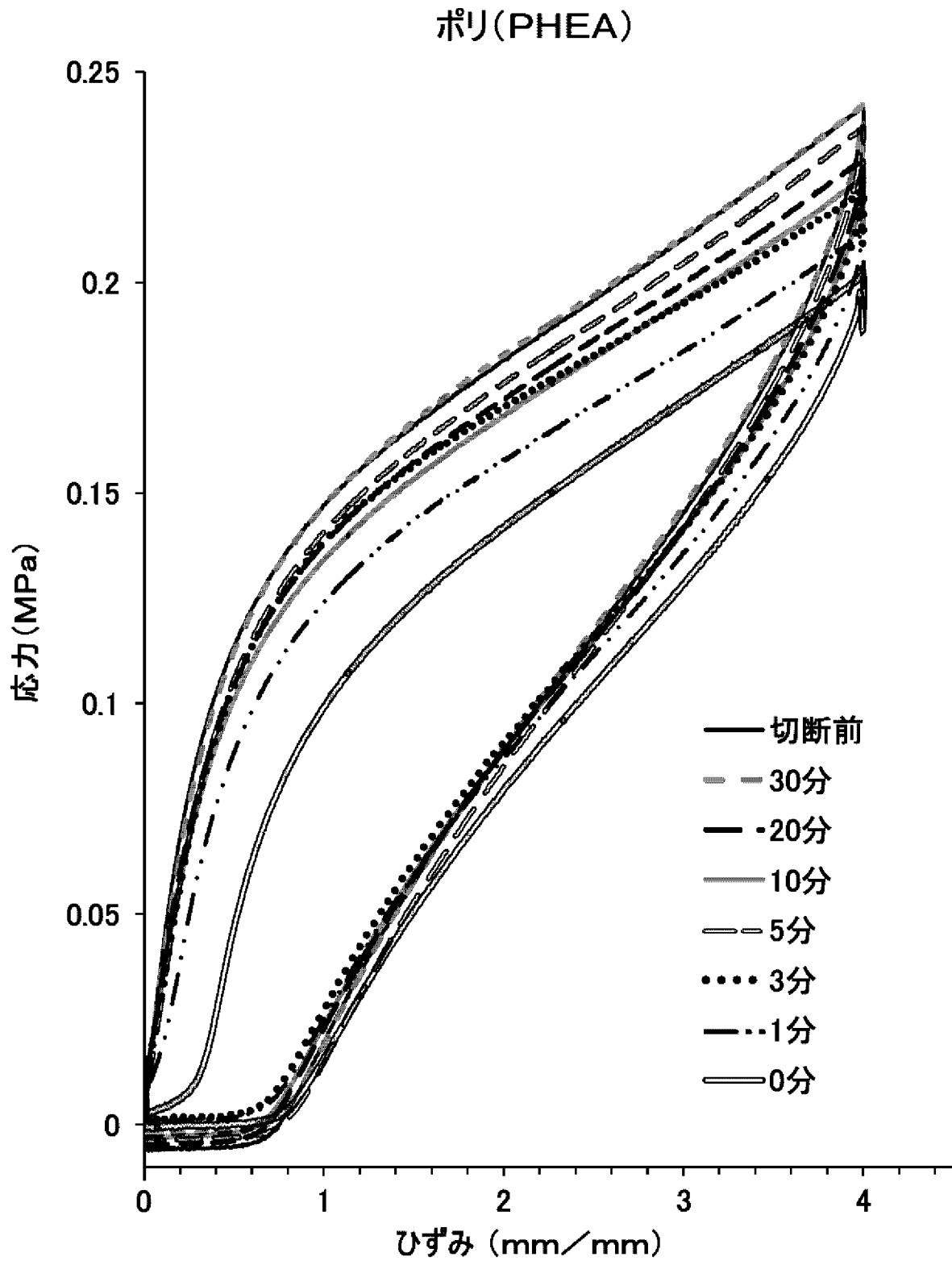


Fig. 13-A

[図13-B]

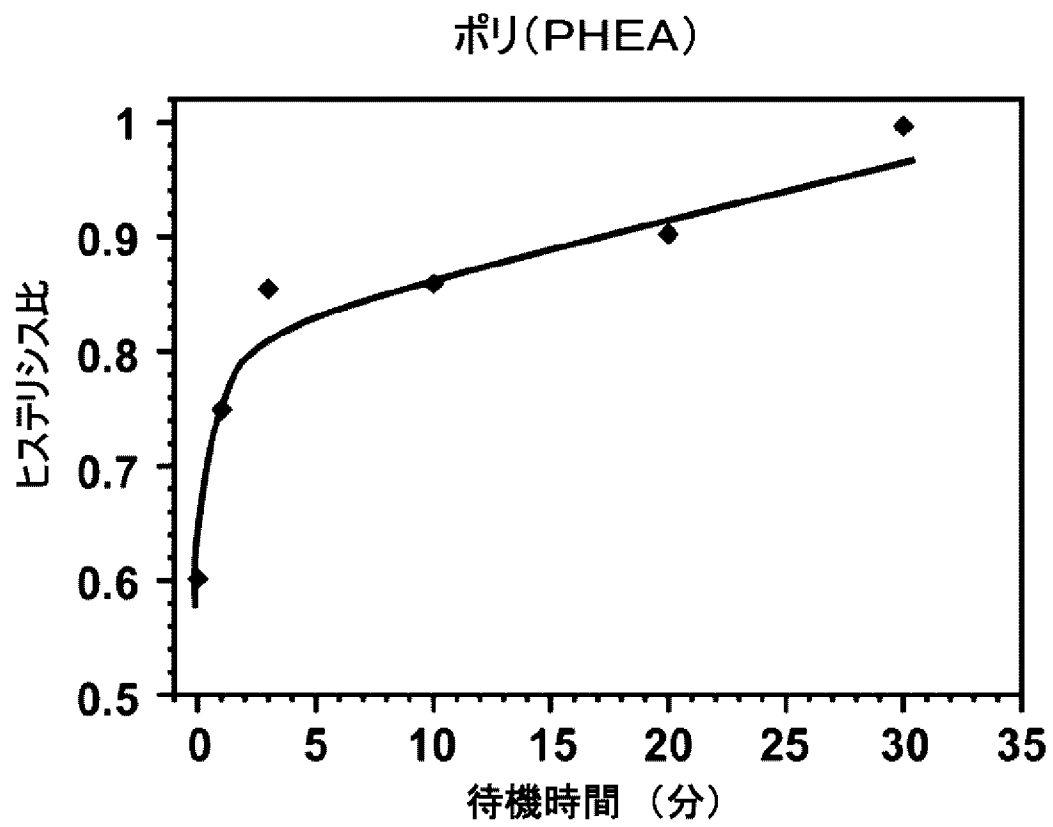


Fig. 13-B

[図14-A]

ポリ(PHEA-co-IBXA) (f=0.7)

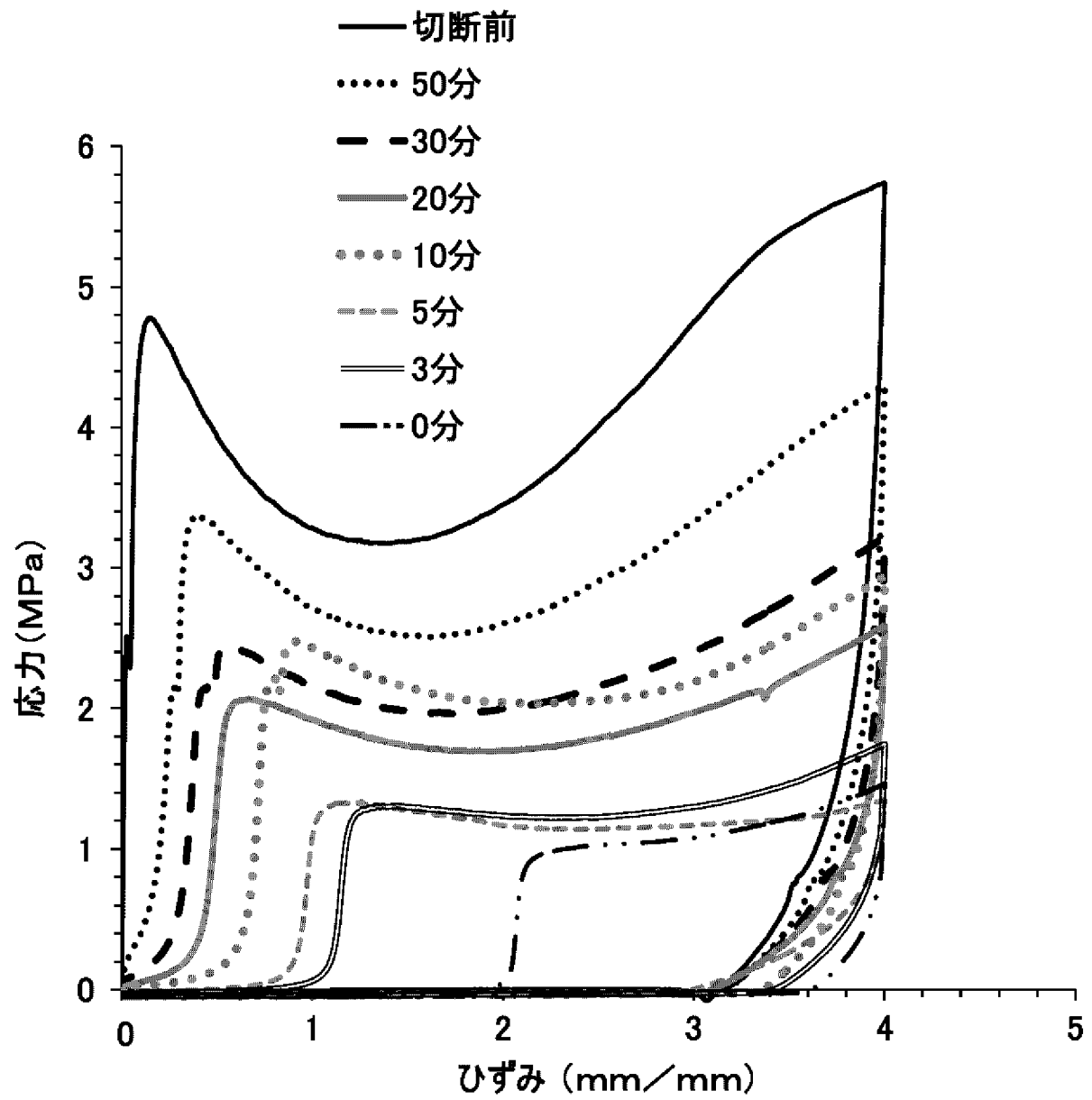


Fig. 14-A

[図14-B]

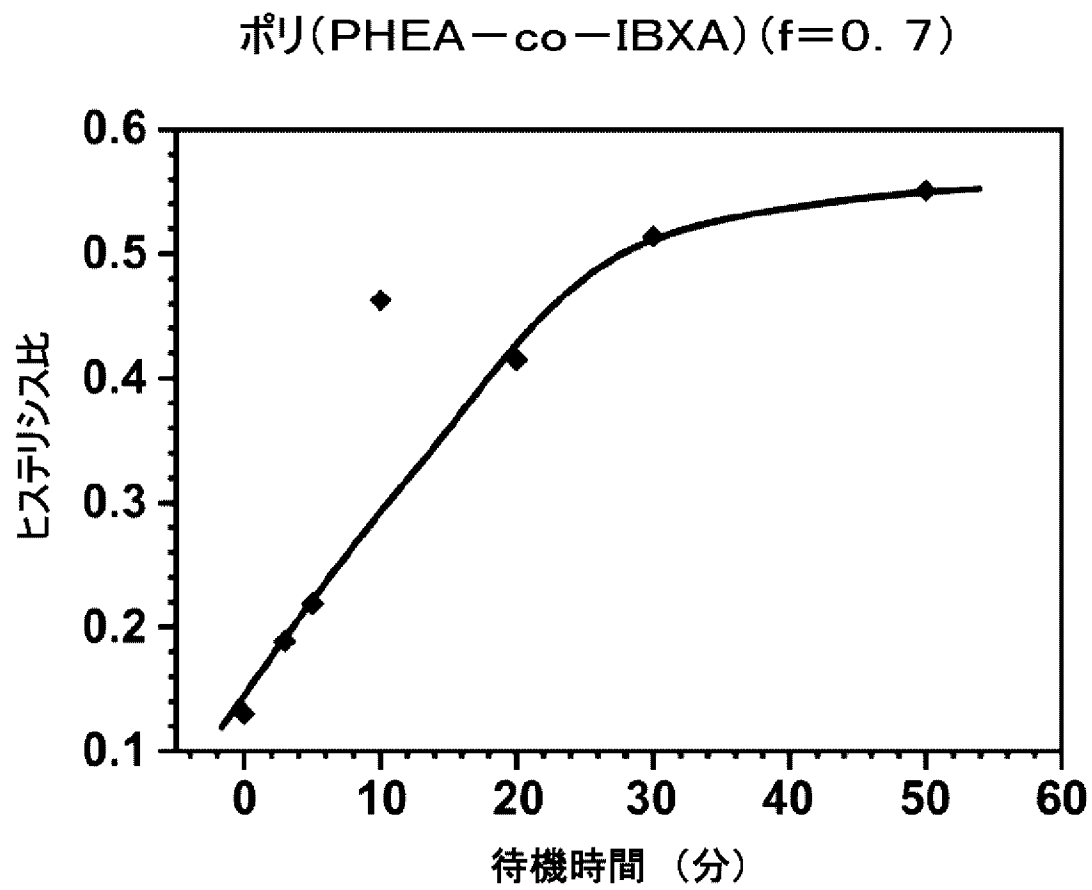


Fig. 14-B

[図15-A]

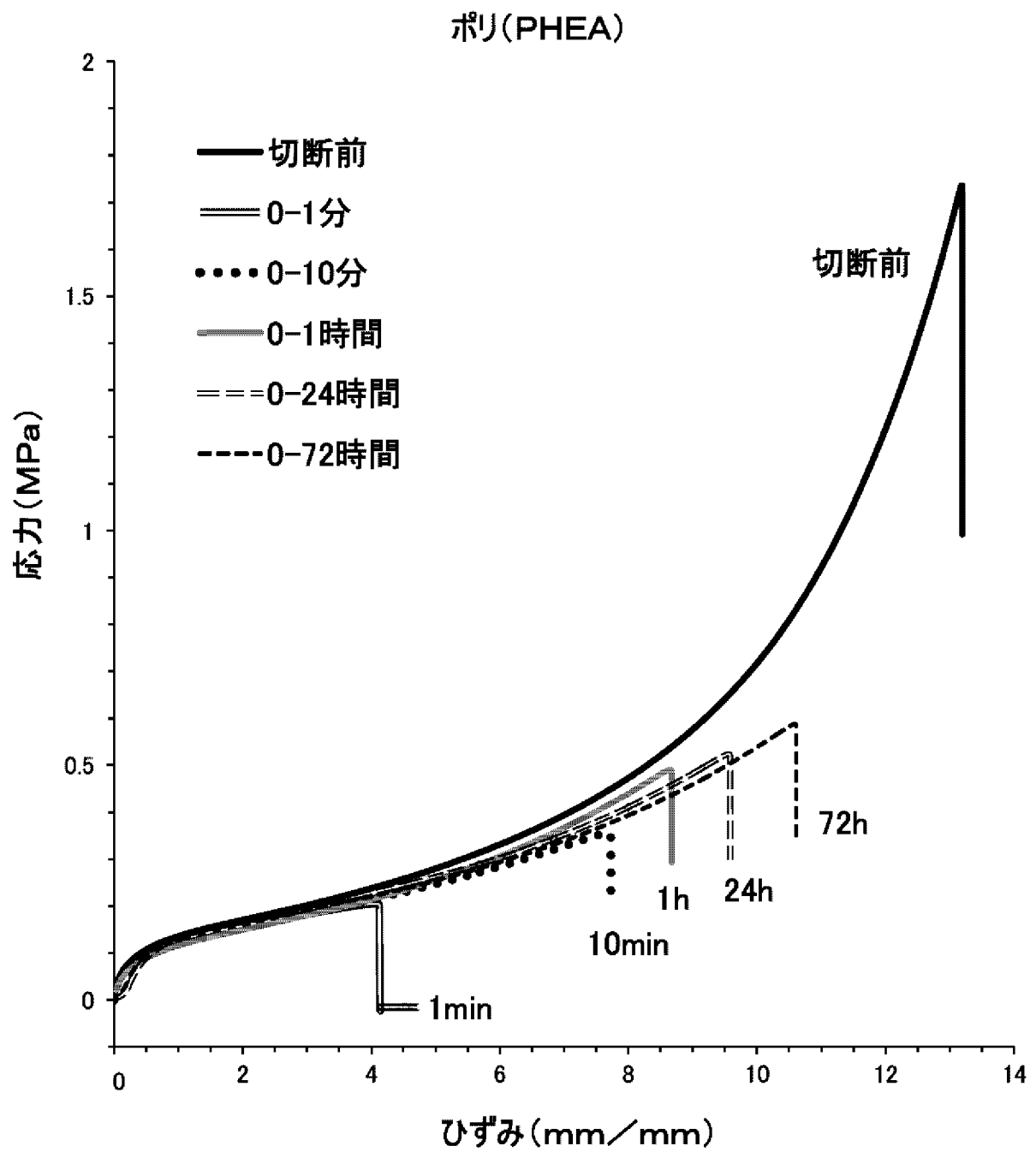


Fig. 15-A

[図15-B]

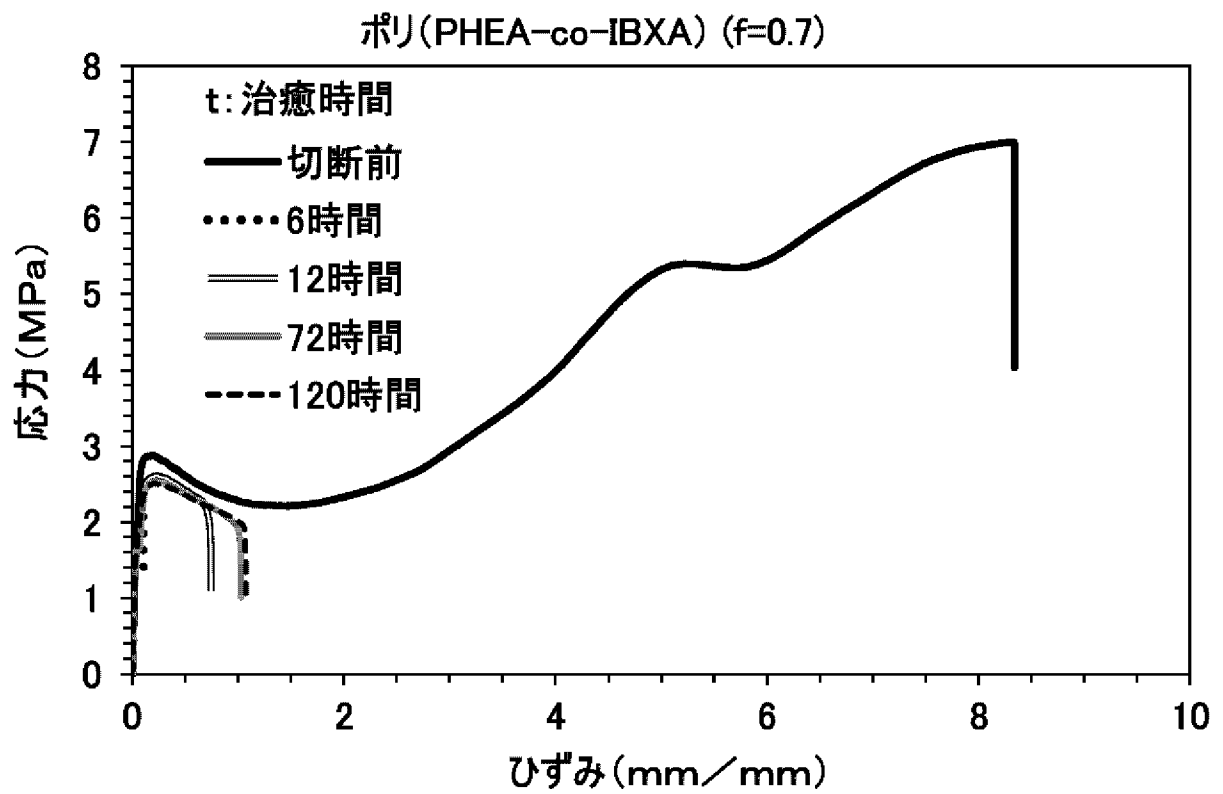


Fig. 15-B

[図15-C]

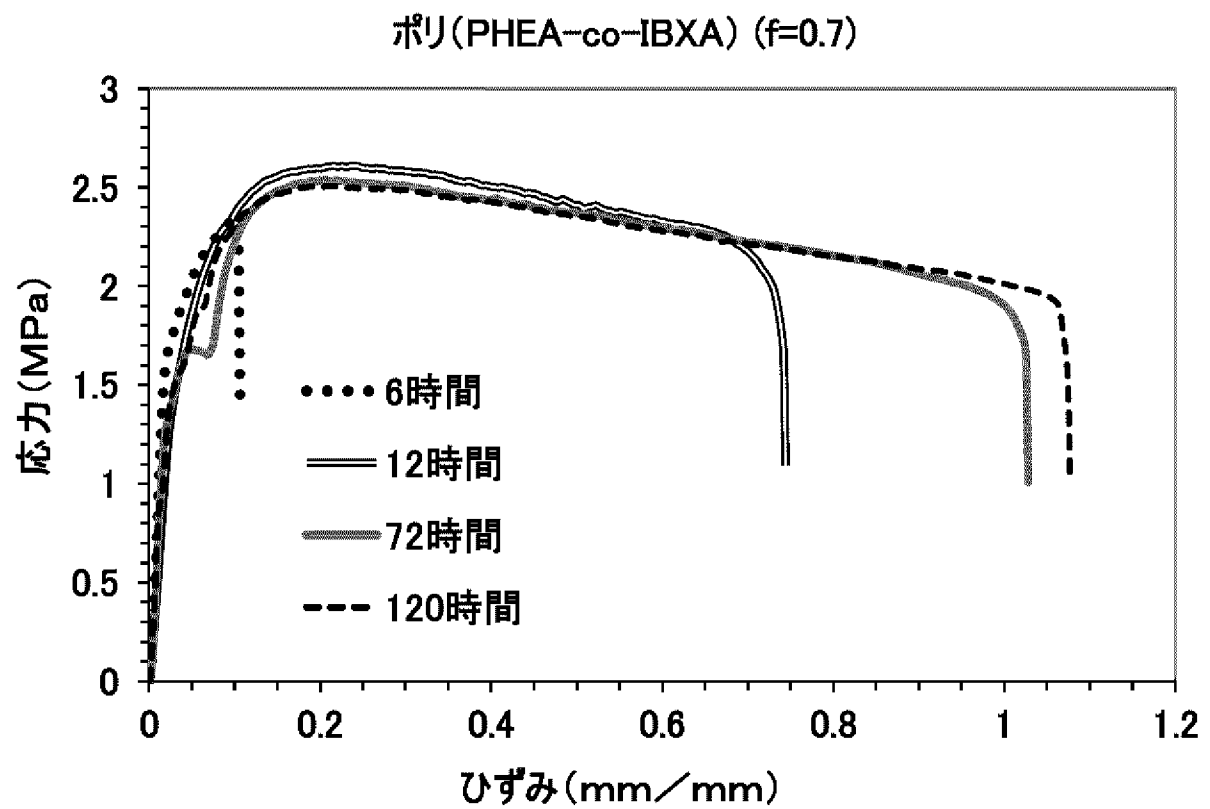


Fig. 15-C

[図16]

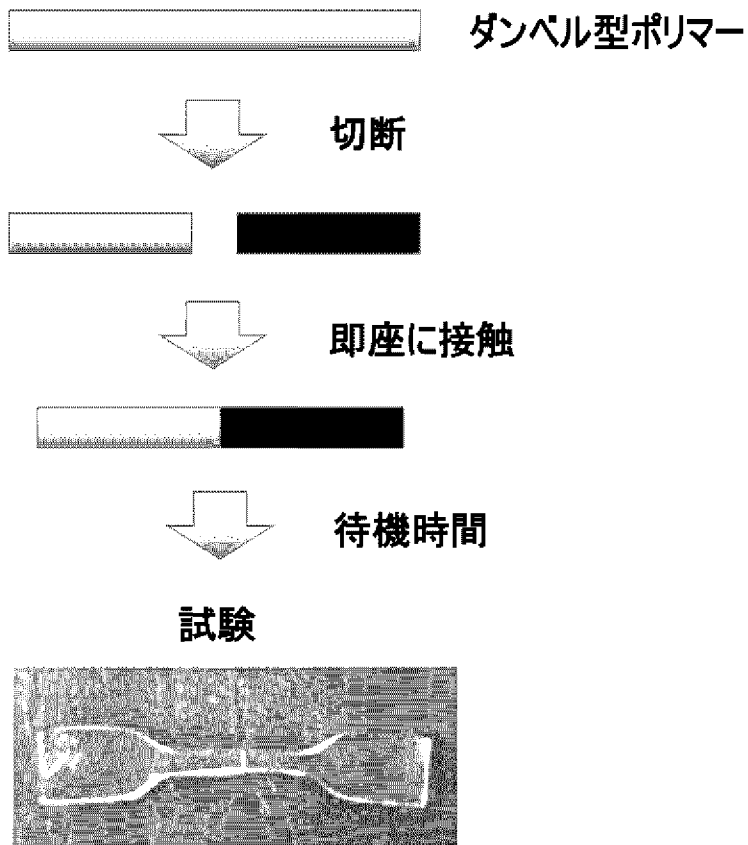


Fig. 16

[図17]

切断直後のポリ(PHEA)



自己修復中のポリ(PHEA)



Fig. 17

[図18-A]

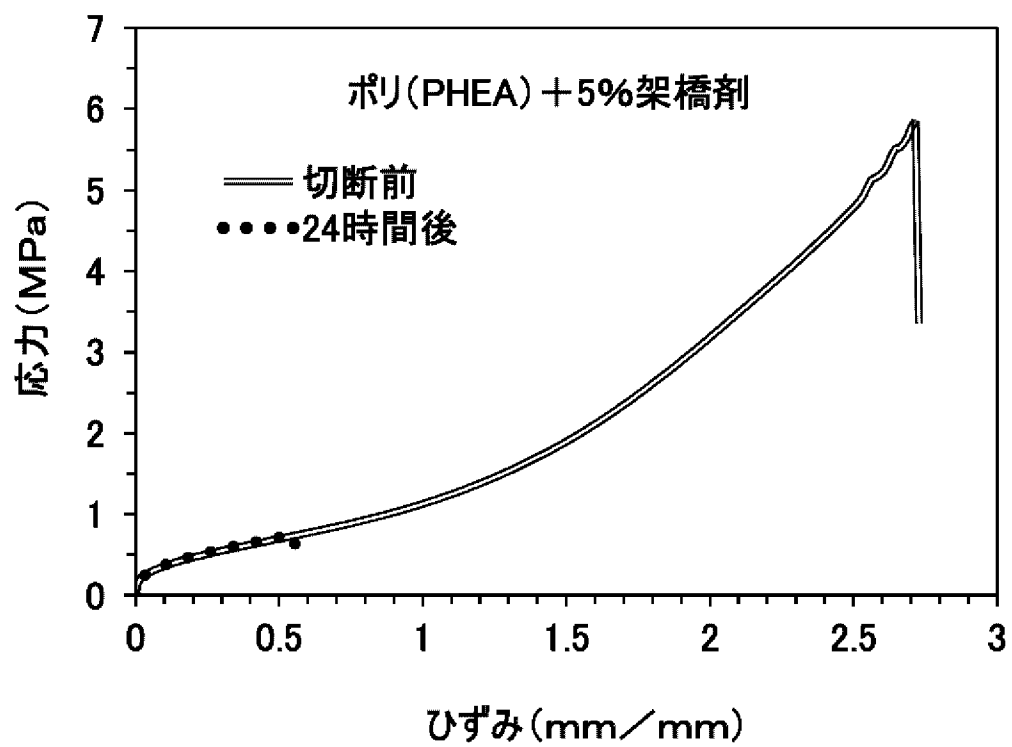


Fig. 18-A

[図18-B]

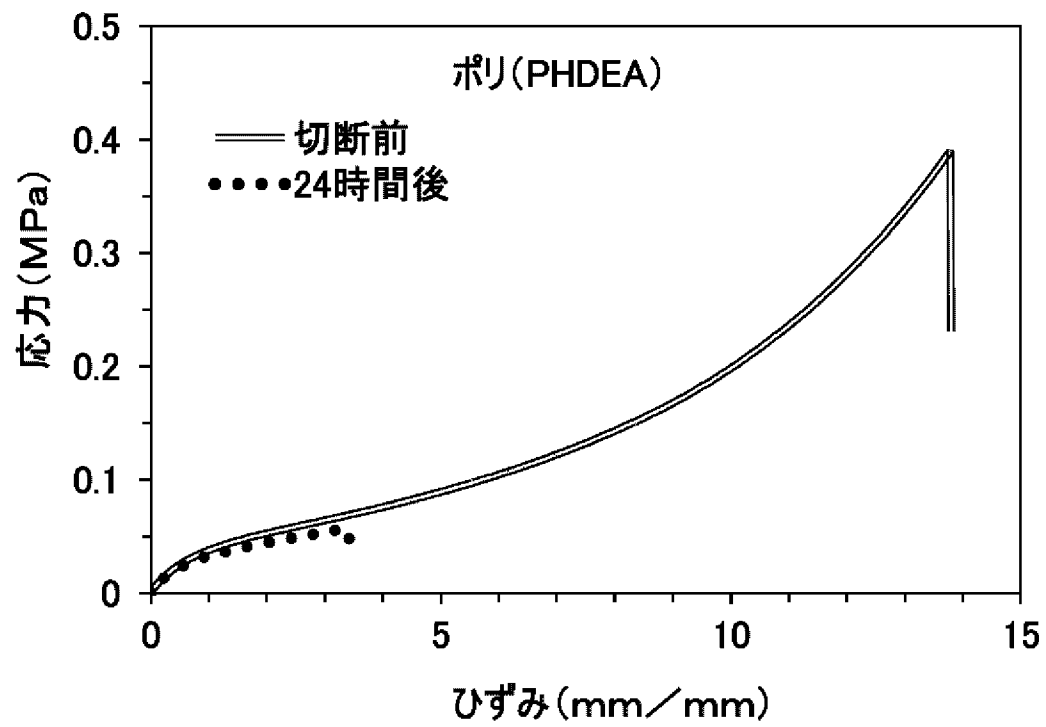


Fig. 18-B

[図19-A]

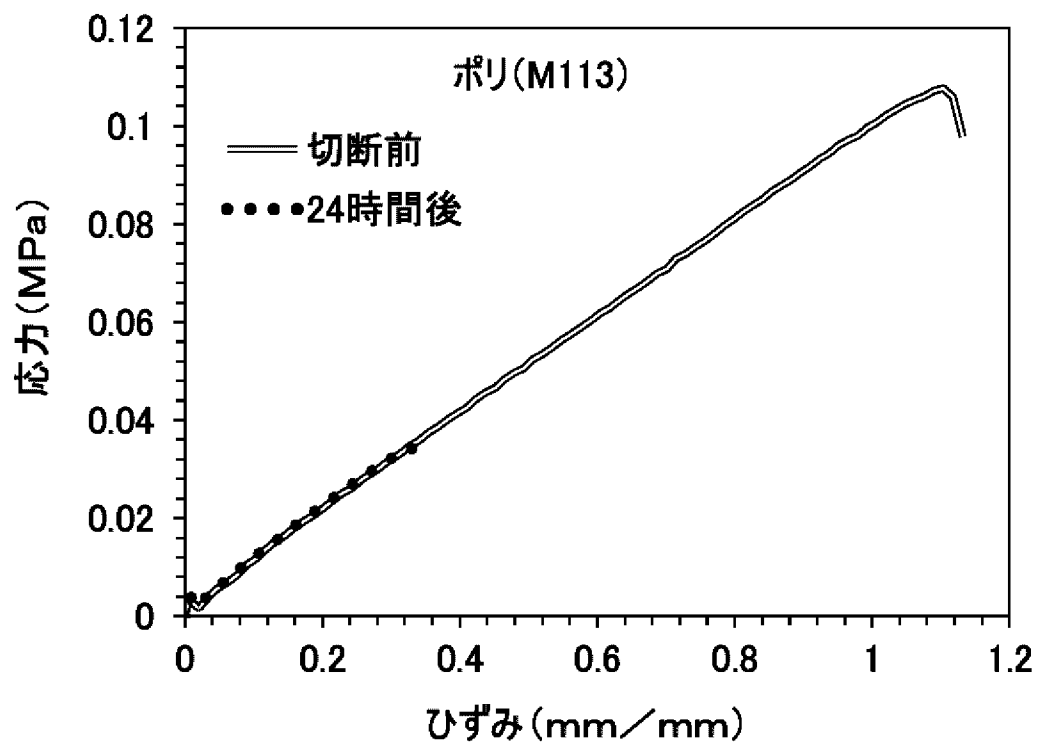


Fig. 19-A

[図19-B]

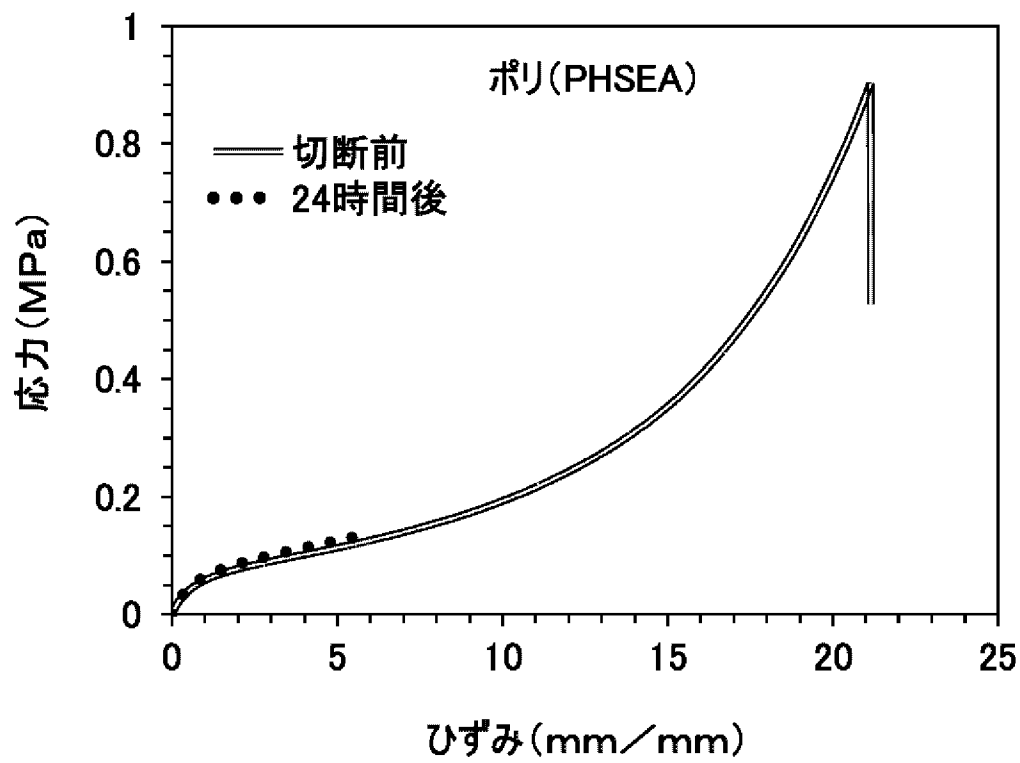


Fig. 19-B

[図20-A]

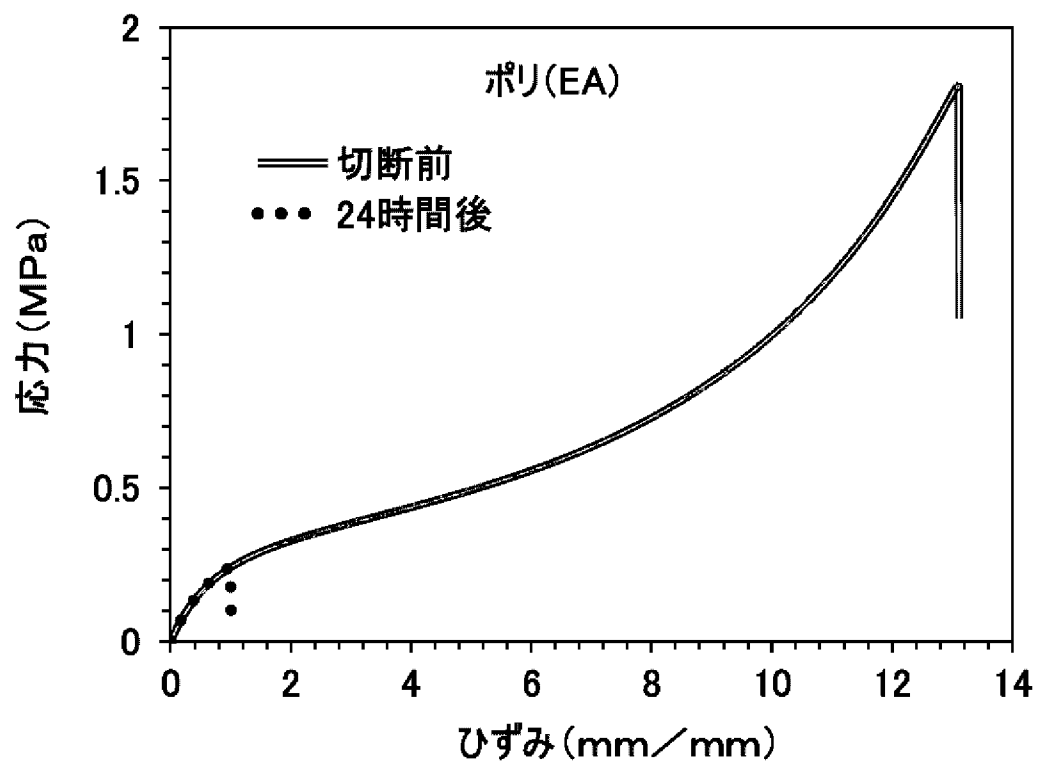


Fig. 20-A

[図20-B]

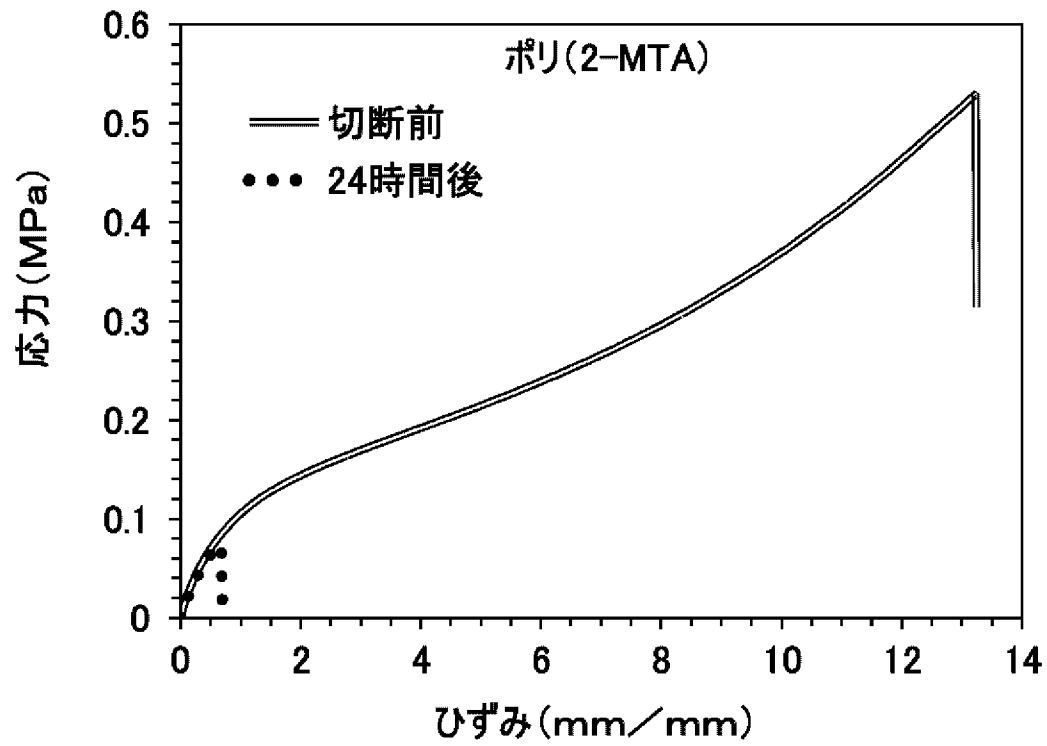


Fig. 20-B

[図20-C]

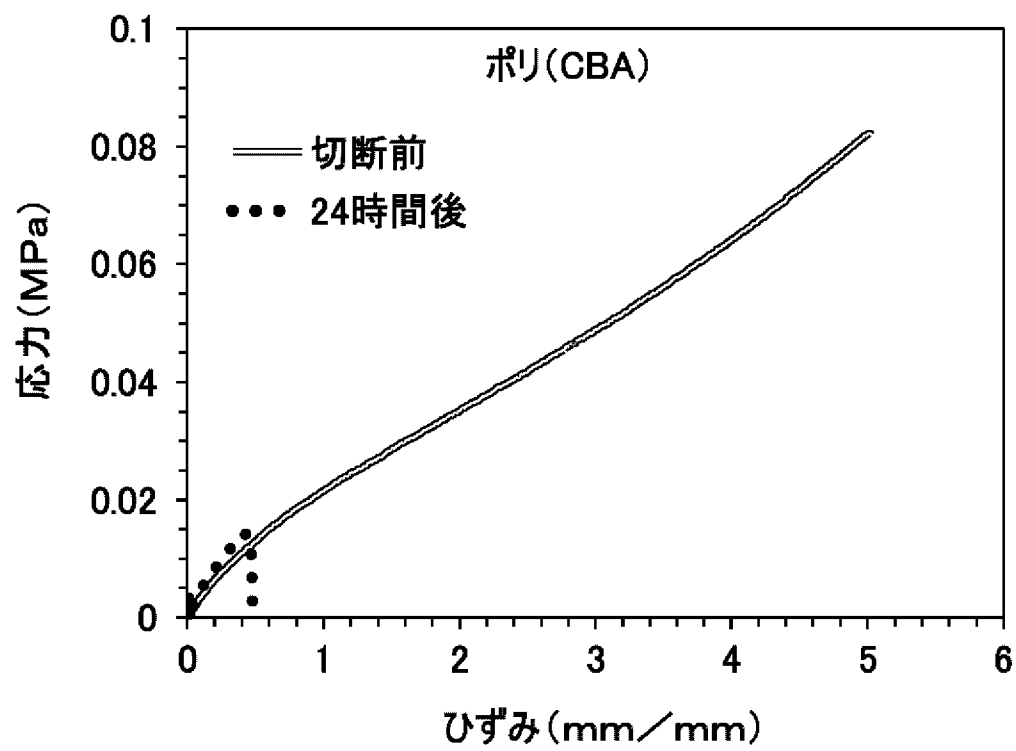


Fig. 20-C

[図21]

ポリ(PHEA)とポリ(IBXA)の示差走査熱量測定

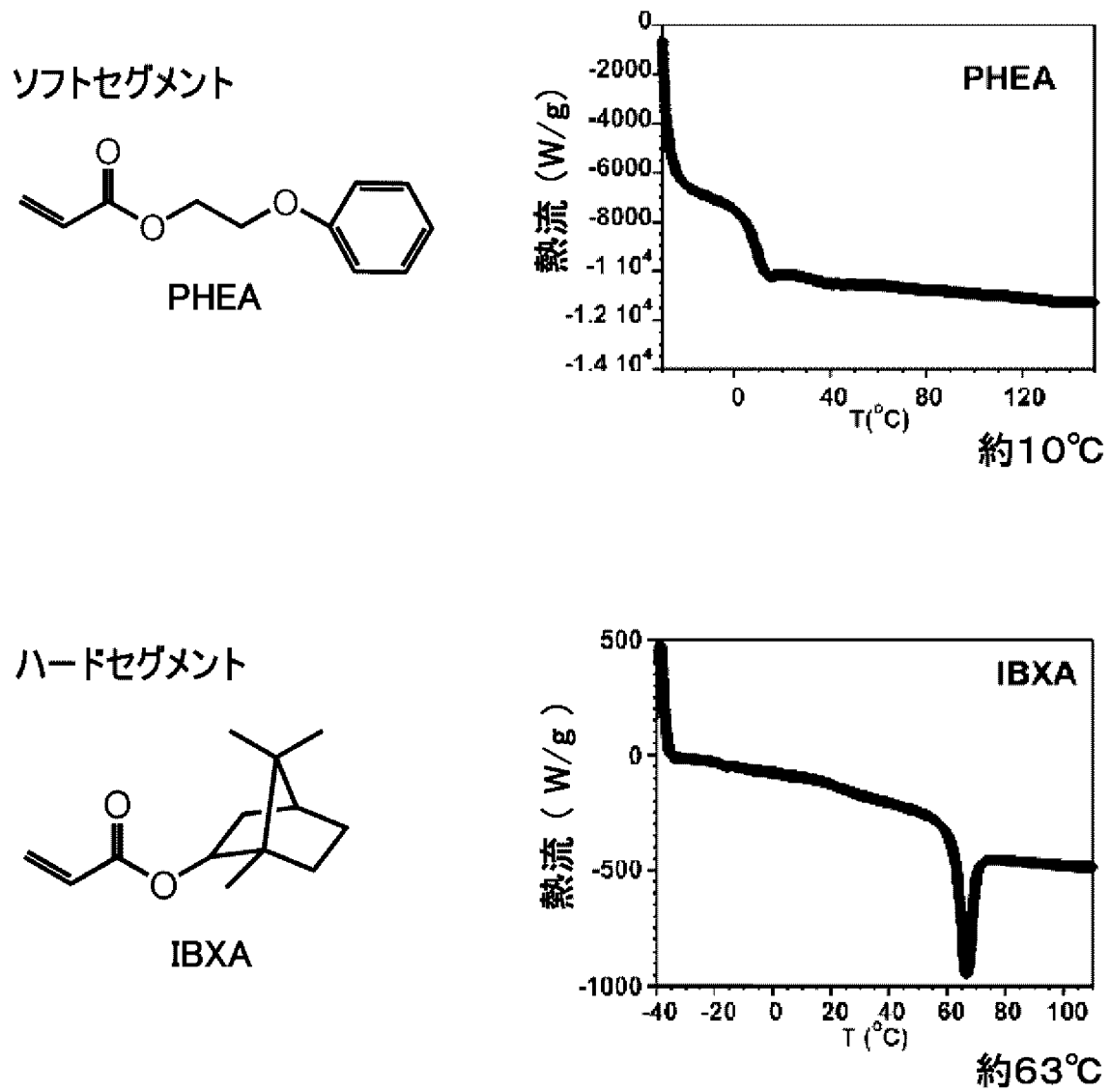
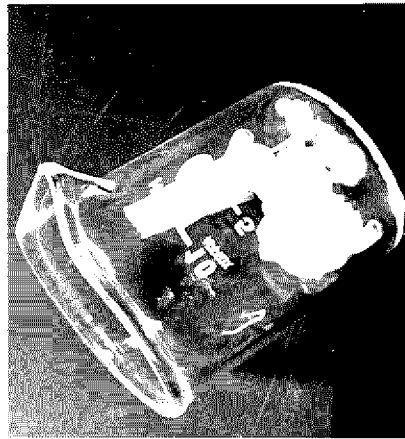


Fig. 21

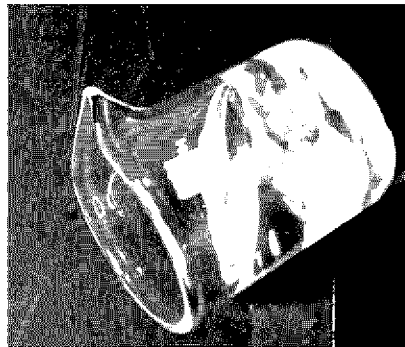
[図22]

溶解プロセス

サンプルとしてポリ(2-MTA-co-IBXA) ($f=0.7$) ($C_m=2M$)



$CHCl_3$
10mL



3分
↑



ポリマー-3g

5分
↓



10分攪拌
↓

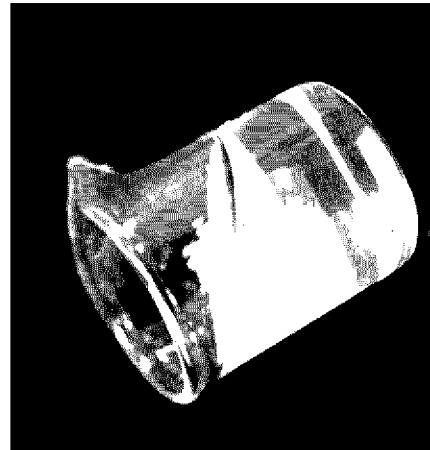


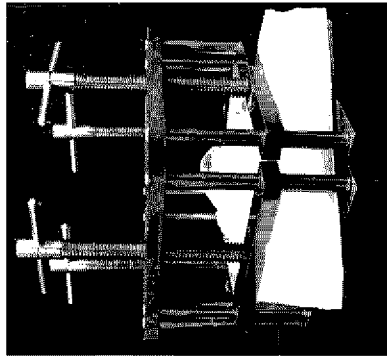
Fig. 22

[図23-A]

自己再建プロセス



ポリマー溶液



溶媒のほとんどを空中、室温で12時間揮発させる。

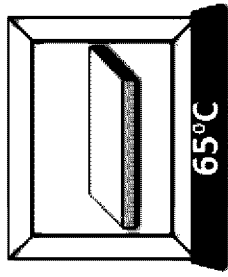
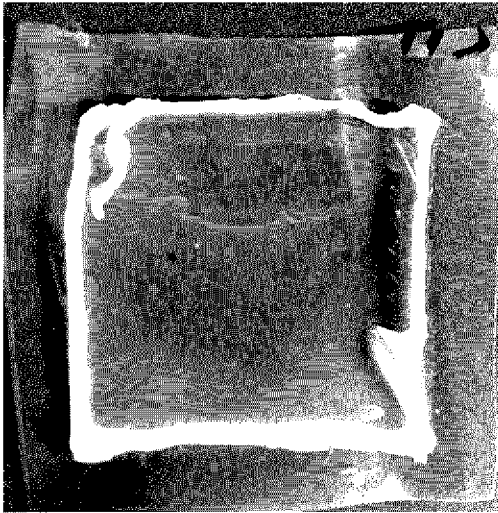
オーブンにて3日間
65°Cで乾燥させる。

Fig. 23-A

[図23-B]



1回の自己再建後のポリ(2-MTA-co-IBXA)

Fig. 23-B

[図24-A]

ポリ(PHEA-co-IBXA)(f=0.7)

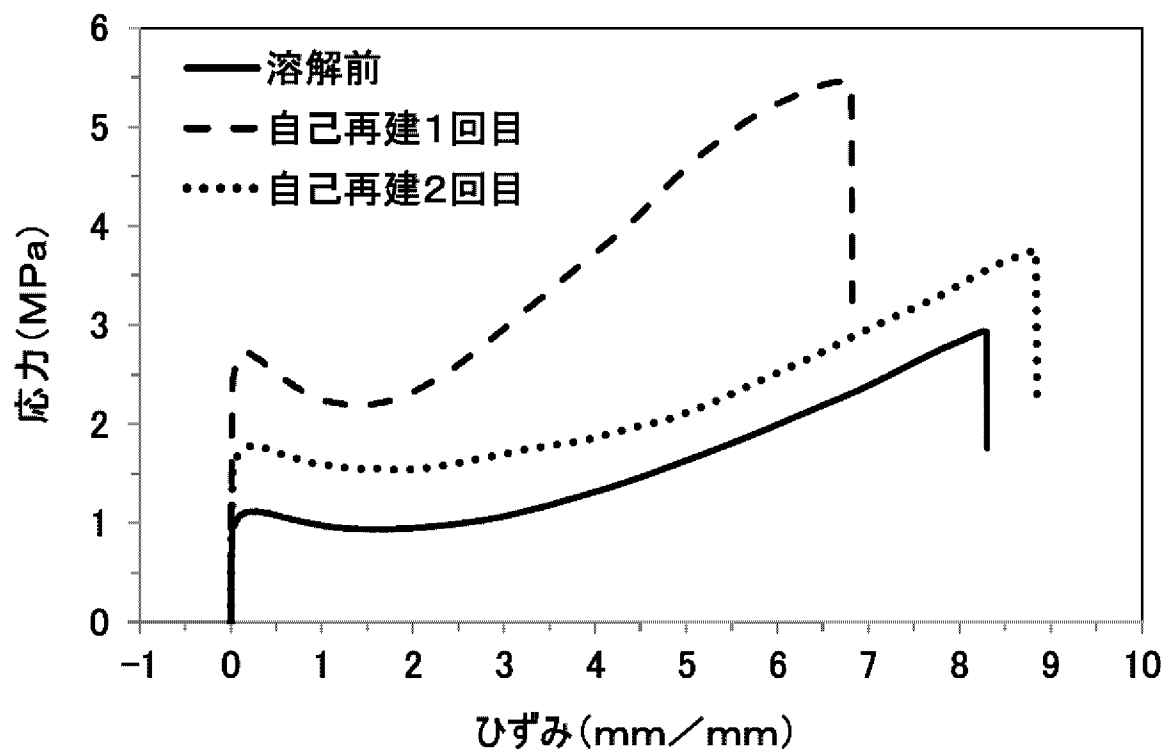


Fig. 24-A

[図24-B]

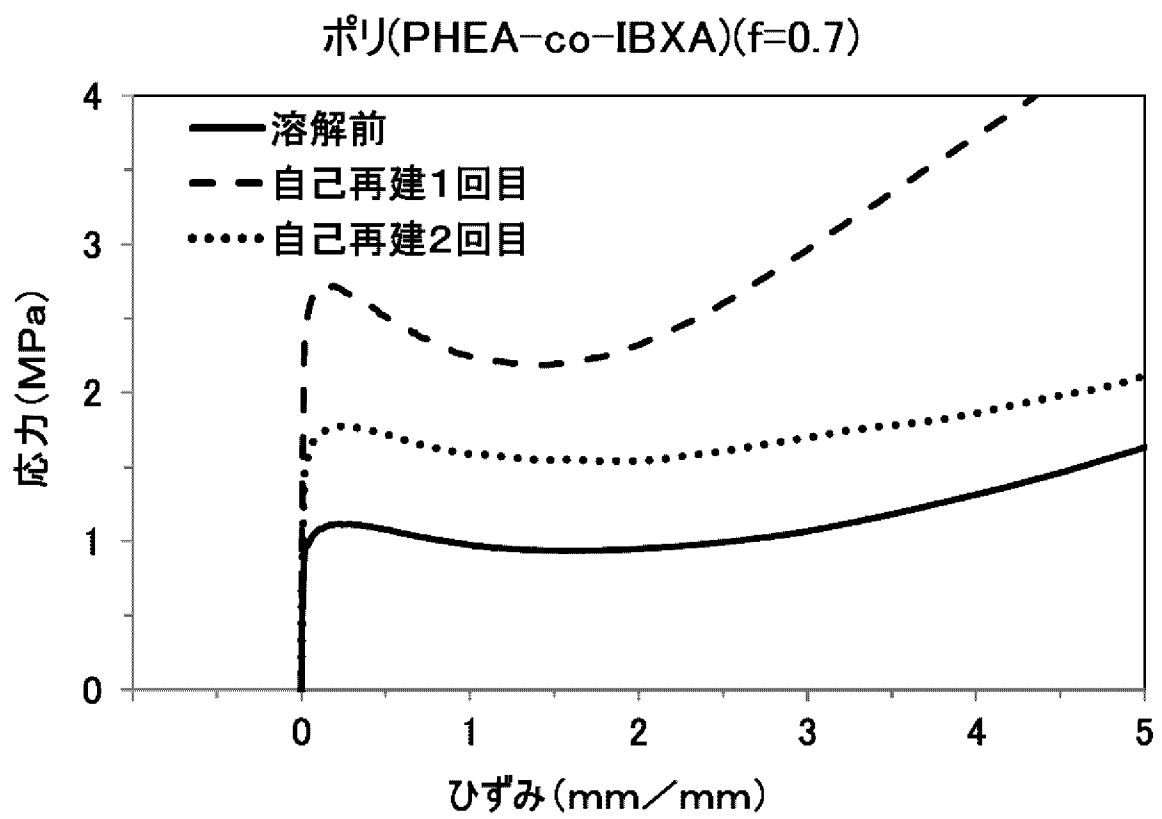


Fig. 24-B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/021024

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08F20/12(2006.01) i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F20/12		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2017 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2015-112799 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 22 June 2015 (22.06.2015), paragraphs [0031] to [0033]; example 20 & US 2015/0166815 A1 paragraphs [0059] to [0062]; example 20 & KR 10-2015-0068907 A	1, 2, 4-12, 14, 17, 19-21, 24, 25 3, 13, 15, 16, 18, 22, 23
X A	JP 8-224967 A (Sony Corp.), 03 September 1996 (03.09.1996), paragraph [0023]; examples 11, 12; table 3 & US 5783517 A column 4, lines 31 to 34; examples 11, 12; fig. 3 & EP 728592 A1 & DE 69601237 C & CN 1133921 A & KR 10-0409135 B & TW 341609 B	1-4, 7-17, 19-22, 24, 25 5, 6, 18, 23
☒ 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 30 August 2017 (30.08.17)		Date of mailing of the international search report 12 September 2017 (12.09.17)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/021024

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 11-35632 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 09 February 1999 (09.02.1999), example 3 (Family: none)	1, 2, 4-12, 14, 18-21, 23, 25 3, 13, 15-17, 22, 24

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F20/12(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F20/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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 2015-112799 A (大日本印刷株式会社) 2015.06.22, [0031]-[0033], 実施例 20 & US 2015/0166815 A1 [0059]-[0062], 実施例 20 & KR 10-2015-0068907 A	1, 2, 4-12, 14, 17, 19-21, 24, 25 3, 13, 15, 16, 1 8, 22, 23

☒ 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

30.08.2017

国際調査報告の発送日

12.09.2017

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100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

今井 督

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

5812

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
X A	JP 8-224967 A (ソニー株式会社) 1996.09.03, [0023], 実施例 11, 12, 表 3 & US 5783517 A 第 4 カラム第 31-34 行, 実施例 11, 12, 図 3 & EP 728592 A1 & DE 69601237 C & CN 1133921 A & KR 10-0409135 B & TW 341609 B	1-4, 7-17, 19-22, 24, 25 5, 6, 18, 23
X A	JP 11-35632 A (株式会社日本触媒) 1999.02.09, 実施例 3 (ファミリーなし)	1, 2, 4-12, 14, 18-21, 23, 25 3, 13, 15-17, 22, 24