

(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
2011 年 1 月 13 日(13.01.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/004865 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 4/04 (2006.01) C08F 20/20 (2006.01)
C08F 12/36 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/061623
- (22) 国際出願日: 2010 年 7 月 8 日(08.07.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-162250 2009 年 7 月 8 日(08.07.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産化学工業株式会社 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町三丁目 7 番地 1 Tokyo (JP). 国立大学法人徳島大学 (TOKUSHIMA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒7700855 徳島県徳島市新蔵町二丁目 2 4 番地 Tokushima (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 原口 将幸 (HARAGUCHI, Masayuki) [JP/JP]; 〒2740069 千葉県船橋市坪井西二丁目 1 0 番 1 号 日産化学工業株式会社物質科学研究所内 Chiba (JP). 大土井 啓祐 (ODOI, Keisuke) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町三丁目 7 番地 1 日産化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 平野 朋広 (HIRANO, Tomohiro) [JP/JP]; 〒7700814 徳島県徳島市南常三島町二丁目 1 番地 国立大学法人徳島大学内 Tokushima (JP). 右手 浩一 (UTE, Koichi) [JP/JP]; 〒7700814 徳島県徳島市南常三島町二丁目 1 番地 国立大学法人徳島大学内 Tokushima
- (JP). 佐藤 恒之 (SATO, Tsuneyuki) [JP/JP]; 〒7700861 徳島県徳島市住吉二丁目 7 番 3 8 号 Tokushima (JP).
- (74) 代理人: 萼 経夫, 外 (HANABUSA, Tsuneo et al.); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台 3 丁目 2 番地 新御茶ノ水アーバントリニティ 萼特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: HYPERBRANCHED POLYMER AND COMPOSITION COMPRISING SAME

(54) 発明の名称: 高分岐ポリマー及びそれを含む組成物

(57) Abstract: Disclosed are a hyperbranched polymer to which a heat-reactivity required for heat-curing has been imparted, namely, a hyperbranched polymer having an amino functional group or an imino functional group, and a method for producing said hyperbranched polymer. Also disclosed is a heat-curable composition which comprises said hyperbranched polymer. Specifically disclosed is a hyperbranched polymer obtained by polymerizing a monomer (A), which has two or more radical-polymerizable double bonds per molecule, in the presence of a polymerization initiator (B) which has an amino functional group or an imino functional group in an amount of 5-200 mol% per mol of said monomer (A).

(57) 要約: 【課題】熱硬化に必要な加熱による反応性が付与された高分岐ポリマー、すなわちアミノ官能基又はイミノ官能基を有する高分岐ポリマー、及び該高分岐ポリマーの製造方法を提供すること。並びに該高分岐ポリマーを含有する、熱硬化性組成物を提供すること。【解決手段】分子内に 2 個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマー A を、該モノマー A 1 モルに対して 5 モル%乃至 200 モル%の量のアミノ官能基又はイミノ官能基を有する重合開始剤 B の存在下で重合させることにより得られる、高分岐ポリマー。

WO 2011/004865 A1

明 細 書

発明の名称： 高分岐ポリマー及びそれを含む組成物

技術分野

[0001] 本発明は新規な高分岐ポリマー、該高分岐ポリマーの製造方法、該高分岐ポリマーを含有する熱可塑性樹脂組成物、及び該高分岐ポリマーを熱硬化性化合物の硬化剤として含む熱硬化性組成物に関する。

背景技術

[0002] ハイパーブランチポリマーは、デンドリマーと共にデンドリティック（樹枝状）ポリマーとして分類されている。従来の高分子が一般的に紐状の形状であるのに対し、これらのデンドリティックポリマーは、積極的に枝分かれを導入しているため、特異な構造を有する点、ナノメートルオーダーのサイズである点、多くの官能基を保持する表面を形成することができる点、線状ポリマーに比べて低粘度化できる点、分子間の絡み合いが少なく微粒子的挙動を示す点、非晶性になり溶媒溶解性を制御できる点等において様々な特性を有しており、これらの特性を利用した応用が期待されている。

ハイパーブランチポリマーのデンドリマーに対する利点としては、その合成の簡便さが挙げられ、特に工業的生産においては有利である。一般にデンドリマーが、保護－脱保護を繰り返し合成されるのに対し、ハイパーブランチポリマーは1分子中に2種類の置換基を合計3個又はそれ以上もつ、いわゆるAB_x型モノマーの1段階重合により合成される。

[0003] 高分岐ポリマーの製造のための或る方法として、ラジカル重合性二重結合を2個以上有するモノマーを、相対的に多量のラジカル重合開始剤の存在下重合させる方法が提案されている。例えば、2個のビニル基を有するジビニル化合物及びアゾ系重合開始剤による高分岐ポリマーの合成法等（非特許文献1参照。）、及びメタクリル基を2個有するメタクリレート化合物及びアゾ系重合開始剤による高分岐ポリマーの合成法等（非特許文献2参照。）の、いわゆる開始剤断片組込み型重合による高分岐ポリマーの製造方法が提案

されている。

ただし現在までのところ、かかる高分岐ポリマーの合成法にて得られる高分岐ポリマーにおいて、熱硬化に必要な、加熱による反応性を付与するための分子設計については報告がない。

[0004] 一方、代表的な熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂は、電気特性、機械特性、熱特性などが優れているため、多くの分野で採用されている。通常、エポキシ樹脂組成物は、分子内に2個以上のエポキシ基を有する多官能エポキシ化合物と硬化剤、及び必要に応じて硬化促進剤を配合して用いられている。該樹脂組成物は、硬化剤成分としてイミダゾール化合物、イミダゾリン化合物などを配合することにより、これら化合物の3級塩基性窒素の働きによりエポキシ基のアニオン重合で硬化すると考えられている。また、イミダゾール化合物、イミダゾリン化合物は従来のエポキシ樹脂系硬化剤と比較して、エポキシ樹脂との配合物（エポキシ樹脂組成物）のポットライフが比較的長く、中温短時間で硬化が可能などの優れた特性を有している（特許文献1及び非特許文献3参照。）。

[0005] 非特許文献4には、脂肪族ポリエステルからなるハイパーブランチポリマーとエポキシ化合物を含む熱硬化性組成物が開示されている。ただし、ハイパーブランチポリマー中に含まれる末端官能基がヒドロキシ基であるため、別途アミン系硬化剤を添加する必要性が生じている。また、エポキシ樹脂の硬化剤であるイミダゾリン部位をハイパーブランチポリマーへ積極的に導入した例はこれまで報告されていない。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第3413371号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：Tomohiro Hirano, Naoki Higashida, Hongwai Wang, Makiko S eno, Tsuneyuki Sato, J. Appl. Polym. Sci., 100, 664-670 (2006)

非特許文献2：Tomohiro Hirano, Hiroshi Ihara, Takashi Miyagi, Hongwei

Wang, Makiko Seno, Tsuneyuki Sato, Macromol.Chem.Phys., 206, 860-868 (2005)

非特許文献3：新保正樹、エポキシ樹脂ハンドブック、日刊工業新聞社、215 (1987)

非特許文献4：Mariaenrica Frigione, Emanuela Galo, J. Appl. Polym. Sci., 107, 1744-1758 (2008)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、上記事情に鑑みなされたものであって、熱硬化・架橋反応を助けることができる、或いは、所定の反応に対する活性が高められる高分岐ポリマー、すなわちアミノ官能基又はイミノ官能基を末端に有する高分岐ポリマー、及び該高分岐ポリマーの製造方法を提供することを目的とするものである。

また、本発明の別な目的は、熱硬化性樹脂、特にエポキシ樹脂の硬化剤として有用な、アミノ官能基又はイミノ官能基を有する高分岐ポリマーを含む、熱硬化性組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、従来検討されていなかった高分岐ポリマーの末端にアミノ基又はイミノ基を含み熱架橋反応などの諸反応を助ける或いはそれに関与し得る官能基を導入することにより、例えばエポキシ樹脂の硬化剤としても有用な高分岐ポリマーが得られることを見出し、本発明を完成させた。

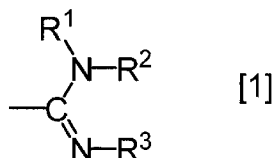
[0010] すなわち本発明は、第1観点として、分子内に2個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマーAを、該モノマーAに対して5モル%乃至200モル%の量のアミノ官能基又はイミノ官能基を有する重合開始剤Bの存在下で重合させることにより得られる、高分岐ポリマーに関する。

第2観点として、前記アミノ官能基又はイミノ官能基を有する重合開始剤Bが、ヘテロ環アミン構造を有する重合開始剤である、第1観点到記載の高

分岐ポリマーに関する。

第3観点として、前記アミノ官能基又はイミノ官能基を有する重合開始剤Bが、式[1]で表される官能基を有する重合開始剤である、第1観点到記載の高分岐ポリマーに関する。

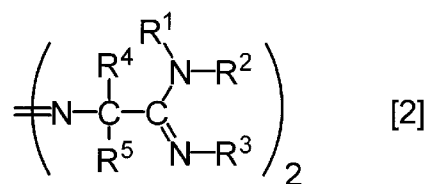
[0011] [化1]



[0012] (式[1]中、R¹、R²及びR³はそれぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1乃至6のアルキル基又は炭素原子数1乃至6のヒドロキシアルキル基を表し、又はR¹、R²及びR³の任意の2つ以上はそれらが結合する窒素原子と一緒にあって、環を形成していてもよい。)

第4観点として、前記アミノ官能基又はイミノ官能基を有する重合開始剤Bが、式[2]で表される重合開始剤である、第3観点到記載の高分岐ポリマーに関する。

[0013] [化2]



[0014] (式[2]中、R¹、R²及びR³は前記式[1]で定義されたものを表し、R⁴及びR⁵はそれぞれ独立して、炭素原子数1乃至6のアルキル基を表す。)

第5観点として、前記モノマーAが、ビニル基又は(メタ)アクリル基の何れか一方又は双方を有する化合物である、第1観点到第4観点的うち何れか一項に記載の高分岐ポリマーに関する。

第6観点として、前記モノマーAが、ジビニル化合物又はジ(メタ)アクリレート化合物である、第5観点到記載の高分岐ポリマーに関する。

第7観点として、前記モノマーAが、ジビニルベンゼンである、第6観点到記載の高分岐ポリマーに関する。

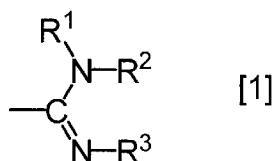
第 8 観点として、ゲル浸透クロマトグラフィーによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量が 1, 0 0 0 乃至 2, 0 0 0, 0 0 0 である、第 1 観点乃至第 7 観点のうち何れか一項に記載の高分岐ポリマーに関する。

第 9 観点として、分子内に 2 個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマー A と、分子内に少なくとも 1 個のラジカル重合性二重結合を有するモノマー C とを、該モノマー A 及び該モノマー C の合計モルに対して、5 モル % 以上 2 0 0 モル % 以下の量のアミノ官能基又はイミノ官能基を有する重合開始剤 B の存在下で重合させることにより得られる、高分岐ポリマーに関する。

第 1 0 観点として、前記アミノ官能基又はイミノ官能基を有する重合開始剤 B が、ヘテロ環アミン構造を有する重合開始剤である、第 9 観点に記載の高分岐ポリマーに関する。

第 1 1 観点として、前記アミノ官能基又はイミノ官能基を有する重合開始剤 B が、式 [1] で表される官能基を有する重合開始剤である、第 1 0 観点に記載の高分岐ポリマーに関する。

[0015] [化3]

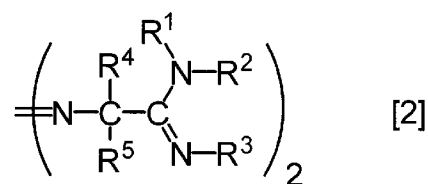


[0016] (式 [1] 中、R¹、R²及びR³はそれぞれ独立して、水素原子、炭素原子数 1 乃至 6 のアルキル基又は炭素原子数 1 乃至 6 のヒドロキシアルキル基を表し、又は R¹、R²及びR³の任意の 2 つ以上はそれらが結合する窒素原子と一緒にあって、環を形成していてもよい。)

第 1 2 観点として、前記アミノ官能基又はイミノ官能基を有する重合開始剤 B が、式 [2] で表される重合開始剤である、第 1 1 観点に記載の高分岐ポリマーに関する。

[0017]

[化4]



[0018] (式 [2] 中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は前記式 [1] で定義されたものを表し、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立して、炭素原子数 1 乃至 6 のアルキル基を表す。)

第 13 観点として、前記モノマー A が、ビニル基又は (メタ) アクリル基の何れか一方又は双方を有する化合物である、第 9 観点乃至第 12 観点のうち何れか一項に記載の高分岐ポリマーに関する。

第 14 観点として、前記モノマー A が、ジビニル化合物又はジ (メタ) アクリレート化合物である、第 13 観点に記載の高分岐ポリマーに関する。

第 15 観点として、前記モノマー A が、ジビニルベンゼンである、第 14 観点に記載の高分岐ポリマーに関する。

第 16 観点として、前記モノマー C が、ビニル基又は (メタ) アクリル基の何れか一方を少なくとも 1 つ有する化合物である、第 9 観点乃至第 15 観点のうち何れか一項に記載の高分岐ポリマーに関する。

第 17 観点として、前記モノマー C が、含窒素ヘテロ環ビニル化合物である、第 16 観点に記載の高分岐ポリマーに関する。

第 18 観点として、ゲル浸透クロマトグラフィーによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量が 1,000 乃至 2,000,000 である、第 9 観点乃至第 17 観点のうち何れか一項に記載の高分岐ポリマーに関する。

第 19 観点として、第 1 観点乃至第 18 観点のうち何れか一項に記載の高分岐ポリマーを含有するワニスに関する。

第 20 観点として、第 1 観点乃至第 18 観点のうち何れか一項に記載の高分岐ポリマーからなる薄膜に関する。

第 21 観点として、第 1 観点乃至第 18 観点のうち何れか一項に記載の高分岐ポリマー、及び熱可塑性樹脂を含有する熱可塑性樹脂組成物に関する。

第22観点として、第21観点到記載の熱可塑性樹脂組成物から作製される樹脂成形品に関する。

第23観点として、第1観点到第18観点のうち何れか一項に記載の高分岐ポリマー、及び熱硬化性化合物を含有する熱硬化性組成物に関する。

第24観点として、前記熱硬化性化合物が、多官能エポキシ化合物である、第23観点到記載の熱硬化性組成物に関する。

第25観点として、第23観点又は第24観点到記載の熱硬化性組成物から得られる薄膜に関する。

第26観点として、第23観点又は第24観点到記載の熱硬化性組成物に、熱処理を施すことで得られる硬化物に関する。

第27観点として、分子内に2個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマーAを、該モノマーAに対して5モル%乃至200モル%の量のアミノ官能基又はイミノ官能基を有する重合開始剤Bの存在下で重合させることを特徴とする、高分岐ポリマーの製造方法に関する。

第28観点として、前記重合開始剤Bに対して100モル%乃至400モル%の酸の存在下で重合させることを特徴とする、第27観点到記載の製造方法に関する。

第29観点として、分子内に2個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマーAと、分子内に少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーCとを、該モノマーA及び該モノマーCの合計モルに対して、5モル%以上200モル%以下の量のアミノ官能基又はイミノ官能基を有する重合開始剤Bの存在下で重合させることを特徴とする、高分岐ポリマーの製造方法に関する。

第30観点として、前記重合開始剤Bに対して100モル%乃至400モル%の酸の存在下で重合させることを特徴とする、第29観点到記載の製造方法に関する。

発明の効果

[0019] 本発明の高分岐ポリマーは、従来の線状高分子が一般的に紐状の形状であ

るのに対し、積極的に枝分かれ構造を導入しているため、線状高分子と比較して分子間の絡み合いが少なく微粒子的挙動を示す。すなわち本発明の高分岐ポリマーは、母材である樹脂との混合・分散性が高く、樹脂中で凝集等を起こさずに混合・分散が可能であり、透明性に優れた樹脂成形品を製造できる。

[0020] また本発明の高分岐ポリマーは、所謂開始剤断片組込み型高分岐ポリマーであって、その末端にアミノ官能基又はイミノ官能基、すなわち架橋反応などの反応を助ける或いはそれに関与する官能基を有する高分岐ポリマーである。このため、熱硬化性樹脂、特にエポキシ樹脂の硬化剤として好適に用いることができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1] 図1は、実施例1で合成した高分岐ポリマー1の ^1H NMRスペクトルを示す図である。

[図2] 図2は、実施例1で合成した高分岐ポリマー1の ^{13}C NMRスペクトルを示す図である。

[図3] 図3は、実施例2で合成した高分岐ポリマー2の ^1H NMRスペクトルを示す図である。

[図4] 図4は、実施例2で合成した高分岐ポリマー2の ^{13}C NMRスペクトルを示す図である。

[図5] 図5は、実施例3で合成した高分岐ポリマー3の ^1H NMRスペクトルを示す図である。

[図6] 図6は、実施例3で合成した高分岐ポリマー3の ^{13}C NMRスペクトルを示す図である。

[図7] 図7は、実施例4で合成した高分岐ポリマー4の ^1H NMRスペクトルを示す図である。

[図8] 図8は、実施例4で合成した高分岐ポリマー4の ^{13}C NMRスペクトルを示す図である。

[図9] 図9は、参考製造例1で合成した高分岐ポリマー5の ^1H NMRスペ

クトルを示す図である。

[図10] 図10は、参考製造例1で合成した高分岐ポリマー5の ^{13}C NMRスペクトルを示す図である。

[図11] 図11は、カーボンナノチューブのカイラルベクトルを示す図である。

発明を実施するための形態

[0022] 前述した高分岐ポリマーの合成法においては、例えば非特許文献1に記載されるように、2個のビニル基を有するジビニルベンゼン化合物に対してアゾ系重合開始剤を1.5～3.3等量モル用いるなど、モノマー濃度に対してラジカル重合開始剤を重合溶媒に高濃度に溶解する必要があった。

しかしながら、アミノ基又はイミノ基などの極性の高い部位を有するアゾ系ラジカル重合開始剤は有機溶媒に対する溶解性が低く、前述の高分岐ポリマーの合成時に用いることは極めて困難であった。

[0023] この課題に対し、本発明者らは、重合溶媒として特定の酸を用いることにより、或いは、一般的な重合溶媒に特定の酸を添加することにより、極性の高いアゾ系ラジカル開始剤を有機溶媒への溶解性を高めることができ、ひいてはアミノ官能基又はイミノ官能基を末端に有する高分岐ポリマーを得ることが可能となった。

[0024] <高分岐ポリマー>

本発明の高分岐ポリマーは、分子内に2個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマーAを、該モノマーAに対して5モル%乃至200モル%の量のアミノ官能基又はイミノ官能基を有する重合開始剤Bの存在下で重合させることにより得られる。

[0025] 本発明において、分子内に2個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマーAは、ビニル基又は(メタ)アクリル基の何れか一方又は双方を有することが好ましく、特にジビニル化合物又はジ(メタ)アクリレート化合物であることが好ましい。なお、本発明では(メタ)アクリレート化合物とは、アクリレート化合物とメタクリレート化合物の両方をいう。例えば(メタ

）アクリル酸は、アクリル酸とメタクリル酸をいう。

[0026] このようなモノマーAとしては、例えば、以下の（A 1）乃至（A 7）に示した有機化合物が例示される。

（A 1）ビニル系炭化水素：

（A 1-1）脂肪族ビニル系炭化水素類；イソプレン、ブタジエン、3-メチルー1, 2-ブタジエン、2, 3-ジメチルー1, 3-ブタジエン、1, 2-ポリブタジエン、ペンタジエン、ヘキサジエン、オクタジエン等

（A 1-2）脂環式ビニル系炭化水素；シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、ノルボルナジエン等

（A 1-3）芳香族ビニル系炭化水素；ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン、トリビニルベンゼン、ジビニルビフェニル、ジビニルナフタレン、ジビニルフルオレン、ジビニルカルバゾール、ジビニルピリジン等

（A 2）ビニルエステル、アリルエステル、ビニルエーテル、アリルエーテル、ビニルケトン：

（A 2-1）ビニルエステル；アジピン酸ジビニル、マレイン酸ジビニル、フタル酸ジビニル、イソフタル酸ジビニル、イタコン酸ジビニル、ビニル（メタ）アクリレート等

（A 2-2）アリルエステル；マレイン酸ジアリル、フタル酸ジアリル、イソフタル酸ジアリル、アジピン酸ジアリル、アリル（メタ）アクリレート等

（A 2-3）ビニルエーテル；ジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル等

（A 2-4）アリルエーテル；ジアリルエーテル、ジアリルオキシエタン、トリアリルオキシエタン、テトラアリルオキシエタン、テトラアリルオキシプロパン、テトラアリルオキシブタン、テトラメタリルオキシエタン等

（A 2-5）ビニルケトン；ジビニルケトン、ジアリルケトン等

（A 3）（メタ）アクリル酸エステル：

エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（

メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、グリセロールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、アルコキシチタントリ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、2-メチルー1, 8-オクタンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 10-デカンジオールジ (メタ) アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ (メタ) アクリレート、ジオキサングリコールジ (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシー1-アクリロイルオキシ-3-メタクリロイルオキシプロパン、2-ヒドロキシー1, 3-ジ (メタ) アクリロイルオキシプロパン、9, 9-ビス [4- (2- (メタ) アクリロイルオキシエトキシ) フェニル] フルオレン、ウンデシレノキシエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ビス [4- (メタ) アクリロイルチオフェニル] スルフィド、ビス [2- (メタ) アクリロイルチオエチル] スルフィド、1, 3-アダマンタンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 3-アダマンタンジメタノールジ (メタ) アクリレート、ビスフェノールA ジエトキシジ (メタ) アクリレート等

(A 4) ポリアルキレングリコール鎖を有するビニル系化合物:

ポリエチレングリコール (分子量300) ジ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコール (分子量500) ジ (メタ) アクリレート等

(A 5) 含窒素ビニル系化合物:

ジアリルアミン、ジアリルイソシアヌレート、ジアリルシアヌレート、メチレンビス (メタ) アクリルアミド、ビスマレイミド等

(A 6) 含ケイ素ビニル系化合物:

ジメチルジビニルシラン、ジビニルメチルフェニルシラン、ジフェニルジビニルシラン、1, 3-ジビニルー1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、1, 3-ジビニルー1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシラザン、ジエトキシジビニルシラン等

(A 7) 含フッ素ビニル系化合物：

1, 4-ジビニルパーフルオロブタン、1, 6-ジビニルパーフルオロヘキサン、1, 8-ジビニルパーフルオロオクタン等

[0027] これらのうち好ましいものは、上記 (A 1-3) 群の芳香族ビニル系炭化水素化合物、(A 2) 群のビニルエステル、アリルエステル、ビニルエーテル、アリルエーテル及びビニルケトン、(A 3) 群の(メタ)アクリル酸エステル、(A 4) 群のポリアルキレングリコール鎖を有するビニル系化合物、並びに(A 5) 群の含窒素ビニル系化合物である。特に好ましいのは、(A 1-3) 群に属するジビニルベンゼン、(A 2) 群に属するフタル酸ジアリル、(A 3) 群に属するエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 3-アダマンタンジメタノールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジエトキシジ(メタ)アクリレート、9, 9-ビス[4-(2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ)フェニル]フルオレン並びに(A 5) 群に属するメチレンビス(メタ)アクリルアミドである。これらの中でもジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート及びビスフェノールAジエトキシジ(メタ)アクリレートが好ましく、より好ましくはジビニルベンゼンである。

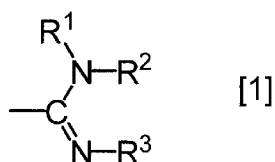
[0028] 本発明における、アミノ官能基又はイミノ官能基を有する重合開始剤Bは、アミノ基、及びアンモニアの水素原子を一価又は二価の炭化水素残基で置換したアミン又はイミン化合物の他、ヘテロ環アミンを含む重合開始剤である。

これらの例としては、シクロヘキシルアミン、ジメチルアミン、トリエチルアミン、フェネチルアミン、ジベンジルアミンなどの第1級乃至第3級脂肪族アミン；アニリン、ジメチルアミノピリジン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミンなどの第1級乃至第3級芳香族アミン；メタンイミン、プロパン-2-イミン、N-メチルエタンイミンなどのイミン；ピロリン、ピロリジン、ピラゾリン、ピラゾリジン、イミダゾリン、イミダゾリジン、ジヒドロピリジン、テトラヒドロピリジン、ピペリジン、ジヒドロピリミジン、

テトラヒドロピリミジン、ヘキサヒドロピリミジン、ジヒドロピラジン、テトラヒドロピラジン、ピペラジン、モルホリン、チオモルホリン、キヌクリジン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタンなどの脂環式ヘテロ環アミン；ピロール、ピラゾール、イミダゾール、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、キノリン、イソキノリン、シンノリン、フタラジン、キナゾリン、キノキサリン、カルバゾールなどの芳香族ヘテロ環アミン等の構造を含む重合開始剤が挙げられる。

[0029] したがって、前記アミノ官能基又はイミノ官能基を有する重合開始剤Bとしては、好ましくはヘテロ環アミン構造を含む重合開始剤や、下記式〔1〕で表される官能基を有する重合開始剤、特にアゾ系重合開始剤を挙げることができる。

[0030] [化5]



[0031] 式〔1〕中、R¹、R²及びR³はそれぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1乃至6のアルキル基又は炭素原子数1乃至6のヒドロキシアルキル基を表し、又はR¹、R²及びR³の任意の2つ以上はそれらが結合する窒素原子と一緒にあって、環を形成していてもよい。

[0032] 上記式〔1〕で表される官能基の例としては、例えば下記式〔A〕乃至〔M〕で表される基を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

[0033]

2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジヒドロクロリド、
2, 2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]テトラヒドレート等。

[0038] 上記アゾ系重合開始剤の中でも、ヘテロ環アミン構造を含む2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]又は2, 2'-アゾビス(1-イミノ-1-ピロリジノ-2-メチルプロパン)ジヒドロクロリドが特に好ましい。

[0039] 前記重合開始剤Bは、前記モノマーAに対して、5モル%乃至200モル%の量で使用され、好ましくは15モル%乃至200モル%、より好ましくは15モル%乃至170モル%、より好ましくは50モル%乃至100モル%の量で使用される。

[0040] 本発明は、前述の分子内に2個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマーAに加えて、分子内に少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーCを用い、該モノマーA及び該モノマーCの合計モルに対して、5モル%以上200モル%以下の量の前述のアミノ官能基又はイミノ官能基を有する重合開始剤Bの存在下で重合させることにより得られる高分岐ポリマーも対象とする。

[0041] 本発明において、分子内に少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーCは、好ましくはビニル基又は(メタ)アクリル基の何れか一方を少なくとも1つ有することが好ましい。

このようなモノマーCとしては、例えば、以下の(C1)乃至(C3)に示した有機化合物が例示される。

(C1) (メタ)アクリル化合物:

(C1-1) (メタ)アクリル酸類; (メタ)アクリル酸、イタコン酸、2-トリフルオロメチルアクリル酸、2-エチルアクリル酸、2-プロピルアクリル酸、2-ブromoメチルアクリル酸、2-アセトアミドアクリル酸、2-エチルアクリロイルクロリド、3, 3-ジメチル(メタ)アクリロイルクロリド。

(C 1-2) (メタ) アクリル酸エステル類; メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、2-エトキシエチル (メタ) アクリレート、2-ブトキシエチル (メタ) アクリレート、2-カルボキシエチル (メタ) アクリレート、モノ-2- (メタ) アクリロイルオキシエチルサクシネート、ビス [2- (メタ) アクリロイルオキシエチル] ホスフェート、2- (メタ) アクリロイルオキシエチルアセトアセテート、2-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、2-ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、[2- (メタ) アクリロイルオキシエチル] トリメチルアンモニウムクロリド、2-イソシアナトエチル (メタ) アクリレート、2- [9H-カルバゾール-9-イル]エチル (メタ) アクリレート、ビニル (メタ) アクリレート、3-ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリレート、アリル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、tert-ブチル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、4-tert-ブチルシクロヘキシル (メタ) アクリレート、イソオクチル (メタ) アクリレート、イソデシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、オクタデシル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、(R)- α - (メタ) アクリロイルオキシ- β , β -ジメチル- γ -ブチロラクトン、2-ナフチル (メタ) アクリレート、エチレングリコールメチルエーテル (メタ) アクリレート、エチレングリコールシクロペンテニルエーテル (メタ) アクリレート、エチレングリコールフェニルエーテル (メタ) アクリレート、エチレングリコール (メタ) アクリレートホスフェート、ジエチレングリコールエチルエーテル (メタ) アクリレート、ジエチレングリコール 2-エチルヘキシルエーテル (メタ) アクリレート、ジプロピレングリコールアリルエーテル (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールメチルエーテルプロポキシレート (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールメチルエーテル (メタ) アクリレート、ポリエチレ

ングリコールフェニルエーテル（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールメチルエーテル（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール 4-ノニルフェニルエーテル（メタ）アクリレート、エチル 2-エチルアクリレート、ベンジル 2-エチルアクリレート、エチル 2-プロピルアクリレート、ベンジル 2-プロピルアクリレート、メチル 2-アセトアミドアクリレート、エチル *cis*-2-シアノアクリレート、ビニルクロトネート、ビニルシンナメート、イソプロピルシンナメート、イソブチルシンナメート、*tert*-ブチルシンナメート、イソアミルシンナメート、エチル 2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、2-エチルヘキシル 2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート。

（C1-3）エポキシ基含有（メタ）アクリル酸エステル類；グリシジル（メタ）アクリレート。

（C1-4）ヒドロキシ基含有（メタ）アクリル酸エステル類；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-（4-ベンゾイル-3-ヒドロキシフェノキシ）エチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル 2-（メタ）アクリロイルオキシエチルフタレート、カプロラク톤 2-（メタ）アクリロイルオキシエチルエステルヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メチル 3-ヒドロキシ-2-メチレンブチレート。

（C1-5）ハロゲン含有（メタ）アクリル酸エステル類；ペンタブロモベンジル（メタ）アクリレート、ペンタブロモフェニル（メタ）アクリレート、メチル 2-ブロモアクリレート、*tert*-ブチル 2-ブロモアクリレート、メチル 2-ブロモメチルアクリレート、エチル 2-ブロモメチ

ルアクリレート。

(C 1-6) ケイ素含有 (メタ) アクリル酸エステル類; エチル 2-トリメチルシリルメチルアクリレート、3-トリメトキシシリルプロピル (メタ) アクリレート、2-トリメチルシリルオキシエチル (メタ) アクリレート、3-[トリス (トリメチルシロキシ) シリル] プロピル (メタ) アクリレート、トリメチルシリル (メタ) アクリレート。

(C 1-7) イオウ含有 (メタ) アクリル酸エステル類; 2-メチルチオエチル (メタ) アクリレート。

(C 1-8) (メタ) アクリルアミド類; (メタ) アクリルアミド、ジアセトン (メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチル (メタ) アクリルアミド、N-ヒドロキシメチル (メタ) アクリルアミド、N-トリス (ヒドロキシメチル) メチル (メタ) アクリルアミド、N-ブトキシメチル (メタ) アクリルアミド、N-イソブチルオキシメチル (メタ) アクリルアミド、N-イソプロピル (メタ) アクリルアミド、N-[3-ジメチルアミノプロピル] (メタ) アクリルアミド、3-((メタ) アクリロイルアミノ) プロピルトリメチルアンモニウムクロリド、N-tert-ブチル (メタ) アクリルアミド、4-(メタ) アクリロイルモルホリン、N-フェニル (メタ) アクリルアミド、2-アクリルアミドグリコール酸、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸。

(C 2) (メタ) アクリロニトリル類:

(メタ) アクリロニトリル、2-クロロアクリロニトリル、1-シアノビニルアセテート。

(C 3) ビニル化合物:

(C 3-1) スチレン類; スチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、2, 5-ジメチルスチレン、2, 4, 6-トリメチルスチレン、3, 4-ジメトキシスチレン、4-ベンジルオキシ-3-メトキシスチレン、4-エトキシスチレン、4-tert-ブチルスチレン、4-tert-ブトキシスチレン、4-アセトキシスチレン、2-

トリフルオロメチルスチレン、3-トリフルオロメチルスチレン、4-トリフルオロメチルスチレン、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)スチレン、4-ビニルアニリン、4-ビニルアニソール、N, N-ジメチルビニルベンジルアミン、4-ビニルビフェニル、2-フルオロスチレン、3-フルオロスチレン、4-フルオロスチレン、2, 6-ジフルオロスチレン、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロスチレン、2-クロロスチレン、3-クロロスチレン、4-クロロスチレン、2, 6-ジクロロスチレン、2-ブロモスチレン、3-ブロモスチレン、4-ブロモスチレン、3-ニトロスチレン、3-ビニル安息香酸、4-ビニル安息香酸、tert-ブチル 4-ビニルフェニルカーボネート、4-スチレンスルホン酸、4-ビニルフェニルボロン酸、 α -メチルスチレン、 α , 2-ジメチルスチレン、1, 3-ジイソプロペニルベンゼン、4-クロロ α -メチルスチレン、2, 4-ジフェニルー4-メチルー1-ペンテン、2-イソプロペニルアニリン、3-イソプロペニルー α , α -ジメチルベンジルイソシアネート、1-フェニルー1-トリメチルシロキシエチレン、 α -ブロモスチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、9-ビニルアントラセン。

(C3-2) 含窒素ヘテロ環ビニル化合物；N-ビニルイミダゾール、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、9-ビニルカルバゾール、1-ビニルー2-ピロリドン、N-ビニルフタルイミド、N-ビニルカプロラクトン。

(C3-3) ビニルエステル類；ビニルアセテート、ビニルトリフルオロアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルピバレート、ビニルデカノエート、ビニルネオデカノエート、ビニルステアレート、ビニルベンゾエート。

(C3-4) ビニルエーテル類；4-ビニルオキシメチルシクロヘキシルメチルベンゾエート、エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、4-ビニルオキシブチルベンゾエート、イソブチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、tert-ペンチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテ

ル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ビニルオキシトリメチルシラン、1,4-ブタンジオールビニルエーテル、1,4-シクロヘキサンジメタノールビニルエーテル、エチレングリコールビニルエーテル、エチレングリコールブチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、エチル 1-プロペニルエーテル。

(C3-5) その他ビニル化合物；塩化ビニリデン、cis-1,3-ジクロロ-1-プロペン、2-メチル-2-ビニルオキシラン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘキサン、4-ビニル-1-シクロヘキサノン、5-ビニル-2-ノルボルネン、ビニルフェロセン、ビニルトリメチルシラン、ビニルトリメトキシシラン、N-ビニルホルムアミド、N-メチル-N-ビニルアセトアミド、臭化ビニル、エチルビニルスルフィド、メチルビニルスルホン、ビニルスルホン酸、ビニルホスホン酸、trans-4,4'-ジフルオロカルコン。

[0042] これら化合物のうち、好ましいものとしては、上記(C1)群、(C2)群、(C3-1)群及び(C3-2)群に記載の化合物であり、特に好ましいものとしては(C1-2)群の(メタ)アクリル酸エステル類、(C1-4)群のヒドロキシ(メタ)アクリル酸エステル類、(C3-1)群のスチレン類及び(C3-2)群の含窒素ヘテロ環ビニル化合物であり、より好ましいものとしてはメチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、スチレン、2-ビニルナフタレン、N-ビニルイミダゾール、2-ビニルピリジン、1-ビニル-2-ピロリドンである。

[0043] 本発明の高分岐ポリマーにおいて、ゲル浸透クロマトグラフィーによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量（以下M_wと略記）は、好ましくは1,000乃至2,000,000、さらに好ましくは2,000乃至1,000,000である。

[0044] <高分岐ポリマーの製造方法>

本発明の高分岐ポリマーは、前述のモノマーA、又はモノマーAとモノマ

ーCに対して所定量の重合開始剤Bの存在下で重合させて得られ、該重合方法としては公知の方法、例えば溶液重合、分散重合、沈殿重合、及び塊状重合等が挙げられ、中でも溶液重合又は沈殿重合が好ましい。特に分子量制御の点から、有機溶媒中での溶液重合によって反応を実施することが好ましい。

[0045] このとき用いられる有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、テトラリン等の芳香族炭化水素系溶媒；*n*－ヘキサン、*n*－ヘプタン、ミネラルスピリット、シクロヘキサン等の脂肪族又は脂環式炭化水素系溶媒；塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル、メチレンジクロリド、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、オルトジクロロベンゼン等のハロゲン系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、メトキシブチルアセテート、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル系又はエステルエーテル系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1，4－ジオキサン等のエーテル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジ－*n*－ブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、*n*－プロパノール、イソプロパノール、*n*－ブタノール、イソブタノール、*tert*－ブタノール、2－エチルヘキシルアルコール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル等のアルコール系溶媒；*N*，*N*’－ジメチルホルムアミド、*N*，*N*’－ジメチルアセトアミド、*N*－メチル－2－ピロリドン等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒；酢酸、プロピオン酸等の脂肪族カルボン酸系溶媒、並びにこれらの2種以上の混合溶媒が挙げられる。

[0046] これらのうち好ましいものは、芳香族炭化水素系溶媒、ハロゲン系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、アルコール系溶媒、アミド系溶媒、脂肪族カルボン酸系溶媒等であり、特に好ましいものはベンゼン

、トルエン、キシレン、オルトジクロロベンゼン、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、テトラヒドロフラン、ジオキサン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*tert*-ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、*N*、*N*'-ジメチルホルムアミド、*N*、*N*'-ジメチルアセトアミド、*N*-メチル-2-ピロリドン及び酢酸であり、最も好ましいものは、*n*-プロパノール、*n*-ブタノール、エチレングリコール、*N*、*N*'-ジメチルホルムアミド、*N*、*N*'-ジメチルアセトアミド、*N*-メチル-2-ピロリドン及び酢酸である。

[0047] 上記重合反応を有機溶媒の存在下で行う場合、重合反応物全体における有機溶媒の含量は前記モノマーAの1質量部に対し、好ましくは5乃至120質量部、さらに好ましくは10乃至110質量部、最も好ましくは30乃至100質量部である。

[0048] 重合反応は常圧、加圧密閉下、又は減圧下で行われ、装置及び操作の簡便さから常圧下で行うのが好ましい。また、 N_2 等の不活性ガス雰囲気下で行うのが好ましい。

重合温度は、反応混合物の沸点以下であれば任意であるが、重合効率と分子量調節の点から、好ましくは50℃以上200℃以下、さらに好ましくは80℃以上150℃以下、より好ましくは80℃以上120℃以下である。

より好ましくは、重合反応の温度は前述の重合開始剤Bの10時間半減期温度より20℃以上高い温度で実施され、より具体的には、前記モノマーA（所望によりさらに前記モノマーC）、前記重合開始剤B及び有機溶媒を含む溶液を、該重合開始剤Bの10時間半減期温度より20℃以上高い温度に保たれた該有機溶媒中へ滴下することにより、重合反応を行うことが好ましい。また、さらに好ましくは反応圧力下での前記有機溶媒の還流温度で重合反応を実施することが好ましい。

反応時間は、反応温度や、モノマーA（及びモノマーC）及び重合開始剤

Bの種類及び割合、有機溶媒種等によって変動するものであるため一概には規定できないが、好ましくは30分以上720分以下、さらに好ましくは40分以上540分以下である。

[0049] より好ましくは、特定の酸の存在下で、有機溶媒中での溶液重合を実施することが好ましい。なお、前述したように酢酸を有機溶媒として使用して溶液重合を行うことは好ましいが、臭気等の観点から重合溶媒として用いることは実用上困難といえることから、実際には、特定の酸を前記重合開始剤Bに対して100モル%乃至400モル%の量で存在させて、重合を行うことが望ましい。

[0050] ここで使用できる酸としては以下のものを挙げることができる。

- ・無機酸：塩酸、硫酸、リン酸、臭化水素酸等。
- ・芳香族カルボン酸：安息香酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、ベンゼンペンタカルボン酸、メリット酸、アニス酸、トルイル酸、プロピル安息香酸、プロポキシ安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、*n*-オクチル安息香酸、*n*-オクチルオキシ安息香酸、ヘキシル安息香酸、ヘキシルオキシ安息香酸、ヘプチル安息香酸、ヘプチルオキシ安息香酸、エチル安息香酸、エトキシ安息香酸、*n*-ブチル安息香酸、*sec*-ブチル安息香酸、*tert*-ブチル安息香酸、ブトキシ安息香酸、ブromo安息香酸、ベンジルオキシ安息香酸、アミル安息香酸、アミルオキシ安息香酸、アミノ安息香酸、アセチル安息香酸、アセトキシ安息香酸、ナフタレンカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、アントラセンカルボン酸、アントラセンジカルボン酸、アントラキノンカルボン酸、アントラキノンジカルボン酸、ピレンカルボン酸、ピレンジカルボン酸、*p*-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等。
- ・脂肪族カルボン酸：酢酸、トリフルオロ酢酸、吉草酸、ウンデカン酸、トリデカン酸、トリコサン酸、ステアリン酸、プロピオン酸、ペンタデカン酸、ペンタコサン酸、パルミチン酸、ノナン酸、ノナデカン酸、ノナコサン酸、オクタン酸、オクタコサン酸、ヘプタコサン酸、ヘンエイコサン酸、ミリ

スチン酸、メリシン酸、リグリノセリン酸、ラウリン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、ヘプタデカン酸、デカン酸、セロチン酸、酪酸、ベヘン酸、アラキジン酸、オレイン酸、リノレン酸、リノール酸、エルカ酸、エライジン酸、アラキドン酸等。

・アミノ酸：Ｌ－バリン、Ｌ－トリプトファン、Ｌ－セリン、Ｌ－プロリン、Ｌ－フェニルアラニン、Ｌ－オルニチン、Ｌ－ロイシン、Ｌ－イソロイシン、Ｌ－ヒスチジン、Ｌ－グルタミン、Ｌ－システイン、Ｌ－アスパラギン、Ｌ－アラニン、Ｌ－チロシン、Ｌ－トレオニン、Ｌ－リシン、Ｌ－アルギニン、Ｌ－グリシン及びこれらアミノ酸の窒素原子がアセチル保護、ブトキシカルボニル保護、カルボベンゾキシ保護されたもの等、又はこれらのＤ体、ラセミ体等。

[0051] 上記酸の中でも、芳香族カルボン酸群が好ましく、最も好ましくは安息香酸である。

[0052] 酸存在下で重合させた場合、重合反応終了後に塩基で中和させることが好ましく、このとき用いられる塩基としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属水酸化物などが挙げられる。

[0053] 重合反応の終了後、得られた高分岐ポリマーを任意の方法で回収し、必要に応じて洗浄等の後処理を行う。反応溶液から高分子を回収する方法としては、再沈殿等の方法が挙げられる。

[0054] 得られた高分岐ポリマーの１次粒子の平均粒子径は、好ましくは１ｎｍ以上１００ｎｍ以下、さらに好ましくは５ｎｍ以上５０ｎｍ以下である。

[0055] <ワニス及び薄膜の製造方法>

本発明の高分岐ポリマーからなる薄膜を形成する具体的な方法としては、まず、高分岐ポリマーを溶媒に溶解又は分散してワニスの形態（膜形成材料）とし、該ワニスを基板上にキャストコート法、スピンコート法、ブレードコート法、ディップコート法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法、インクジェット法、印刷法（凸版、凹版、平版、スクリーン印刷等）等

によって塗布し、その後、ホットプレート又はオーブン等で乾燥して成膜する。

これらの塗布方法の中でもスピンコート法が好ましい。スピンコート法を用いる場合には、単時間で塗布することができるために、揮発性の高い溶液であっても利用でき、また、均一性の高い塗布を行うことができるという利点がある。

[0056] 上記ワニスの形態において使用する溶媒としては、高分岐ポリマーを溶解するものであればよく、例えばアセトン、テトラヒドロフラン（THF）、トルエン、N，N'-ジメチルホルムアミド（DMF）、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸エチル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ブチルセロソルブ、 γ -ブチロラクトン等が挙げられる。これら溶媒は単独で使用してもよく、2種類以上の溶媒を混合してもよい。

また上記溶媒に溶解又は分散させる濃度は任意であるが、高分岐ポリマーと溶媒の総質量（合計質量）に対して、高分岐ポリマーの濃度は0.001乃至90質量%であり、好ましくは0.002乃至80質量%であり、より好ましくは0.005乃至70質量%である。

形成された高分岐ポリマーからなる薄膜の厚さは特に限定されないが、通常0.01 μm 乃至50 μm 、好ましくは0.02 μm 乃至20 μm である。

[0057] <樹脂組成物及びそれより作製される樹脂成形品>

本発明はまた、前記高分岐ポリマー、並びに熱可塑性樹脂を含有する熱可塑性樹脂組成物に関する。

[0058] 前記熱可塑性樹脂としては特に限定されないが、例えばPE（ポリエチレン）、PP（ポリプロピレン）、EVA（エチレン-酢酸ビニル共重合体）、EEA（エチレン-アクリル酸エチル共重合体）などのポリオレフィン系樹脂；PS（ポリスチレン）、HIPS（ハイインパクトポリスチレン）、

AS（アクリロニトリルスチレン共重合体）、ABS（アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体）、MS（メタクリル酸メチルスチレン共重合体）などのポリスチレン系樹脂；ポリカーボネート樹脂；塩化ビニル樹脂；ポリアミド樹脂；ポリイミド樹脂；PMMA（ポリメチルメタクリレート）などの（メタ）アクリル樹脂；PET（ポリエチレンテレフタレート）、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、PLA（ポリ乳酸）、ポリ-3-ヒドロキシ酪酸、ポリカプロラクトン、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンサクシネート／アジペートなどのポリエステル樹脂；ポリフェニレンエーテル樹脂；変性ポリフェニレンエーテル樹脂；ポリアセタール樹脂；ポリスルホン樹脂；ポリフェニレンサルファイド樹脂；ポリビニルアルコール樹脂；ポリグルコール酸；変性でんぷん；酢酸セルロース、三酢酸セルロース；キチン、キトサン；リグニン等が挙げられる。

中でもポリメチルメタクリレート樹脂又はポリ乳酸樹脂であることが好ましい。

[0059] 上記熱可塑性樹脂組成物において、熱可塑性樹脂に対する高分岐ポリマーの配合量は、好ましくは0.01質量%乃至20質量%であり、特に0.1質量%乃至20質量%であることが好ましい。

[0060] 上記熱可塑性樹脂組成物には、熱可塑性樹脂と共に一般に添加される添加剤、例えば、帯電防止剤、滑剤、熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、蛍光剤、加工助剤、架橋剤、分散剤、発泡剤、難燃剤、消泡剤、補強剤、顔料などを併用してもよい。

[0061] 本発明の上記熱可塑性樹脂組成物は、射出成形、押出成形、プレス成形、ブロー成形等の任意の成形方法でフィルムやシート、或いは成形品等の樹脂成形品を得ることができる。

[0062] <熱硬化性組成物及びそれより得られる薄膜及び熱硬化物>

本発明はまた、前記高分岐ポリマー及び熱硬化性化合物を含有する熱硬化性組成物に関する。

[0063] 上記熱硬化性化合物として特に限定されないが、例えばフェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、エポキシ化合物等が挙げられ、中でも好ましいものとしては多官能エポキシ化合物が挙げられる。

本発明の熱硬化性組成物は、前記高分岐ポリマー中のアミノ官能基又はイミノ官能基が多官能エポキシ化合物中のエポキシ部位に求核攻撃することにより、アルコキシドが発生し、アニオン重合が起き、熱硬化して薄膜及び熱硬化物を与える。

なお、本発明における熱硬化性化合物の意味するところは、狭義の単量体化合物（モノマー）だけでなく、二量体、三量体、オリゴマーや反応性高分子をも包含するものである。

好ましくは、前記本発明の熱硬化性組成物は、前記高分岐ポリマー、多官能エポキシ化合物に加え、溶媒及びその他の任意の成分を含むことができる。

該熱硬化性組成物の総質量における前記高分岐ポリマーの含量は、好ましくは1乃至90質量%、さらに好ましくは10乃至50質量%である。

[0064] 前記多官能エポキシ化合物としては、分子内にエポキシ基を2個以上含有するものであれば良く、特に制限されるものではないが、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ダイマー酸グリシジルエステル型エポキシ樹脂、ポリアルキレンエーテル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環含有エポキシ樹脂、ジグリシジルエポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ハロゲン化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、等が好適に使用され、1種以上が混合して用いられる。

なお、この一部に反応性希釈剤として用いる分子中に1個のエポキシ基を

含む化合物が含まれても良い。

本発明の熱硬化性組成物における多官能エポキシ化合物の含量は、前記高分岐ポリマーの1質量部に対し、好ましくは0.1乃至100質量部、さらに好ましくは1乃至10質量部である。

[0065] 前記溶媒としては、前記高分岐ポリマー、多官能エポキシ化合物及びその他成分等を溶解することができる限り特に制限はなく、熱硬化性組成物に安全に使用可能なものの中から適宜選択することができ、例えば、ケトン、環状ケトン、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、及びその他の溶媒等が挙げられる。

前記ケトンとしては、例えば、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、2-ブタノン、2-ペンタノン、3-メチル-2-ブタノン、2-ヘキサノン等が挙げられる。

前記環状ケトンとしては、例えば、シクロヘキサノン、シクロペンタノン等が挙げられる。

前記プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテートとしては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*tert*-ブチルエーテルアセテート等が挙げられる。

前記その他の溶媒としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、 γ -ブチロラクトン等を挙げることができる。

。

これらの溶媒は、単独で又は２種以上を混合して使用することもできる。

[0066] 上記熱硬化性組成物には、本発明の効果を損なわない限り、必要に応じて一般的に添加される添加剤、例えば、重合禁止剤、重合開始剤、レベリング剤、界面活性剤、密着性付与剤、可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、貯蔵安定剤、帯電防止剤、無機充填剤、顔料、染料等を適宜配合してよい。

[0067] 本発明の上記熱硬化性組成物は、基材上にコーティングして熱硬化させることにより、硬化膜や積層体などの成形品を成すことができる。

前記基材としては、例えば、プラスチック（ポリカーボネート、ポリメタクリレート、ポリスチレン、ポリエステル、ポリオレフィン、エポキシ、メラミン、トリアセチルセルロース、ＡＢＳ、ＡＳ、ノルボルネン系樹脂等）、金属、木材、紙、ガラス、スレート等を挙げることができる。これら基材の形状は板状、フィルム状又は３次元成形体でもよい。

本発明の熱硬化性組成物のコーティング方法は、先に＜ワニス及び薄膜の製造方法＞で述べた各種コート方法などを用いることができる。なお事前に孔径が $0.2\mu\text{m}$ 程度のフィルタなどを用いて熱硬化性組成物を濾過した後、コーティングに供することが好ましい。

コーティング後、好ましくは続いてホットプレート又はオーブン等で予備乾燥した後、ポストバークを行うことにより、具体的にはホットプレート、オーブンなどを用いて加熱することにより重合を完結させることができる。

なお、コーティングによる膜の厚さは、乾燥、硬化後において、通常 $0.01\mu\text{m}$ 乃至 $100\mu\text{m}$ である。

[0068] なお、本発明の高分岐ポリマーは、カーボンナノチューブ（以降、CNTとも称する。）の分散剤として好適に使用でき、該高分岐ポリマーとカーボンナノチューブを含有する組成物（CNT組成物）とすることができる。

CNTは通常、アーク放電法、化学気相成長法（以下、CVD法という。）、レーザー・アブレーション法等によって作製され、ここで使用されるCNTは何れの方法によって得られたものであってもよい。また、CNTには

1枚の炭素膜（グラフェン・シート）が円筒状に巻かれた単層CNT（以下、SWCNTと記載。）と、2枚のグラフェン・シートが同心円状に巻かれた二層CNT（以下、DWCNTと記載。）と、複数のグラフェン・シートが同心円状に巻かれた多層CNT（以下、MWCNTと記載。）とがあるが、前記CNT組成物においては、SWCNT、DWCNT、MWCNTをそれぞれ単体で、又は複数を組み合わせて使用できる。

[0069] 上記の方法でSWCNT、DWCNT、MWCNTを作製する際には、同時にフラーレンやグラファイト、非晶性炭素が副生産物として生成され、またニッケル、鉄、コバルト、イットリウムなどの触媒金属も残存するので、これらの不純物の除去、精製を必要とする場合がある。不純物の除去には、硝酸、硫酸などによる酸処理とともに、超音波処理が有効である。しかし、硝酸、硫酸などによる酸処理ではCNTを構成する π 共役系が破壊され、CNT本来の特性が損なわれてしまう可能性があるため、適切な条件下で精製して使用することが望ましい。

[0070] CNTはグラフェン・シートの巻き方（螺旋度、カイラリティー）により電気特性が金属的なものから半導体的なものまで変化する。

CNTのカイラリティーは図11に示されるカイラルベクトル（ $R = n a_1 + m a_2$ 、ただし m 、 n は整数）により規定され、 $n = m$ 及び $n - m = 3p$ （ただし p は整数）の場合には金属的性質、それ以外の場合（ $n \neq m$ 、 $n - m \neq 3p$ ）には半導体性質をそれぞれ示すことが知られている。このため、特にSWCNTを使用する場合は、ある種のカイラリティーを選択的に分散した組成物とすることが重要である。

本発明の高分岐ポリマーを、CNTの分散剤として使用することで、ある特定のカイラリティーを有するCNTを、選択的に分散させた組成物が得られる可能性がある。

[0071] 本発明の高分岐ポリマーをCNT分散剤として用いたCNT組成物は、さらに上記分散剤（高分岐ポリマー）の溶解能を有する有機溶媒を含んでいてもよい。

このような有機溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン（THF）、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン（DME）などのエーテル系化合物、塩化メチレン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素、N，N'－ジメチルホルムアミド（DMF）、N，N'－ジメチルアセトアミド（DMAc）、N－メチル－2－ピロリドン（NMP）などのアミド系化合物、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系化合物、メタノール、エタノール、イソプロパノール、プロパノールなどのアルコール類、n－ヘプタン、n－ヘキサン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類等が挙げられ、これら有機溶媒は、一種単独で又は二種以上混合して用いることができる。

特に、CNTの孤立溶解の割合を向上させ得るという点から、NMP、メタノール、イソプロパノールが好ましく、さらに組成物の成膜性をも向上し得るための添加剤として、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどのセロソルブ類の溶媒を、少量含むことが望ましい。

[0072] 本発明の高分岐ポリマーをCNT分散剤として用いたCNT組成物の調製法は任意であり、分散剤（高分岐ポリマー）が液状の場合には、当該分散剤とCNTとを適宜混合し、分散剤が固体の場合には、これを溶融させた後、CNTと混合して調製することができる。

また、有機溶媒を用いる場合には、分散剤、CNT、有機溶媒を任意の順序で混合して組成物を調製すればよい。

この際、分散剤、CNT及び有機溶媒からなる混合物を分散処理することが好ましく、この処理により、CNTの孤立分散の割合をより向上させることができる。分散処理としては、機械的処理としてのボールミル、ビーズミル、ジェットミルなどを用いた湿式処理や、バス型やプローブ型のソニケータを用いる超音波処理が挙げられるが、処理効率を考慮すると、超音波処理が好適である。

分散処理の時間は任意であるが、5分間から10時間程度が好ましく、1

0分間から5時間程度がより好ましい。

[0073] 本発明の高分岐ポリマーをCNT分散剤として用いたCNT組成物における、分散剤とCNTとの混合比率は、質量比で1,000:1乃至1:100程度とすることができる。

また、有機溶媒を使用した組成物中における分散剤の濃度は、CNTを有機溶媒に分散させ得る濃度であれば特に限定されるものではないが、本発明においては、組成物中に0.001乃至30質量%程度とすることが好ましく、0.005乃至20質量%程度とすることがより好ましい。

また、この組成物中におけるCNTの濃度は、少なくともCNTの一部が孤立分散する限りにおいて任意であるが、本発明においては、組成物中に0.0001乃至20質量%程度とすることが好ましく、0.001乃至10質量%程度とすることがより好ましい。

以上のようにして調製されたCNT組成物中では、分散剤がCNTの表面に付着して複合体を形成しているものと推測される。

[0074] 本発明の高分岐ポリマーをCNT分散剤として用いたCNT組成物では、前記有機溶媒に可溶な汎用合成樹脂と混合することで、汎用合成樹脂と複合化させたものでも良い。汎用合成樹脂の例としては、PE（ポリエチレン）、PP（ポリプロピレン）、EVA（エチレン-酢酸ビニル共重合体）、EEA（エチレン-アクリル酸エチル共重合体）などのポリオレフィン系樹脂；PS（ポリスチレン）、HIPS（ハイインパクトポリスチレン）、AS（アクリロニトリルスチレン共重合体）、ABS（アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体）、MS（メタクリル酸メチルスチレン共重合体）などのポリスチレン系樹脂；ポリカーボネート樹脂；塩化ビニル樹脂；ポリアミド樹脂；ポリイミド樹脂；PMMA（ポリメチルメタクリレート）などの（メタ）アクリル樹脂；PET（ポリエチレンテレフタレート）、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、PLA（ポリ乳酸）、ポリ-3-ヒドロキシ酪酸、ポリカプロラクトン、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンサクシネート／アジペ

ートなどのポリエステル樹脂；ポリフェニレンエーテル樹脂；変性ポリフェニレンエーテル樹脂；ポリアセタール樹脂；ポリスルホン樹脂；ポリフェニレンサルファイド樹脂；ポリビニルアルコール樹脂；ポリグルコール酸；変性でんぷん；酢酸セルロース、三酢酸セルロース；キチン、キトサン；リグニン等の熱可塑性樹脂、並びに、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂が挙げられる。

[0075] 本発明の高分岐ポリマーをCNT分散剤として用いたCNT組成物（溶液）は、PET、ガラス、ITOなどの適当な基板上にキャスト法、スピンコート法、バーコート法、ロールコート法、ディップコート法などの適宜な方法により、塗布して成膜することが可能である。

得られた薄膜は、CNTの金属的性質を活かした帯電防止膜、透明電極等の導電性材料、あるいは半導体的性質を活かした光電変換素子及び電界発光素子等に好適に用いることができる。

実施例

[0076] 以下、実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

なお、実施例において、試料の調製及び物性の分析に用いた装置及び条件は、以下の通りである。

（１）GPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）

装置：昭和電工（株）製 GPC-101

カラム：昭和電工（株）製 LF-804×3

カラム温度：60℃

溶媒：20mM LiBr 添加NMP

流量：0.6mL/分

検出器：UV（280nm）

（２）¹H NMRスペクトル及び¹³C NMRスペクトル

装置：日本電子データム（株）製 JNM-ECA700

溶媒：CDCl₃

内部標準：テトラメチルシラン

(3) 動的光散乱光度計 (粒径測定)

装置：大塚電子 (株) 製 FDL S-3000

(4) スピンコーター

装置：ミカサ (株) 製 MS-A100

(5) ホットプレート (プリベーク、ポストベーク)

装置：アズワン (株) 製 MH-180CS、MH-3CS

(6) 高精度微細形状測定機 (膜厚測定)

装置：(株) 小坂研究所製 ET-4000A

(7) プローブ型超音波照射装置 (分散処理)

装置：Hielscher Ultrasonics社製 UIP1000

(8) 超音波洗浄器 (分散処理)

装置：東京硝子器械 (株) 製 FU-6H

(9) 抵抗率計 (表面抵抗測定)

装置：三菱化学 (株) 製 ロレスターGP

プローブ：三菱化学 (株) 製 直列4探針プローブ ASP (探針間距離
: 5mm)

(10) ヘイズメーター (全光透過率測定)

装置：日本電色工業 (株) 製 NDH5000

(11) 小型高速冷却遠心機 (遠心分離)

装置：(株) トミー精工製 SRX-201

(12) 紫外・可視・近赤外分光光度計 (吸光度測定)

装置：(株) 島津製作所製 UV-3600

測定波長：400~1650nm

[0077] また、略記号は以下の意味を表す。

DVB：ジビニルベンゼン (新日鐵化学 (株) 製 DVB-960)

B-1：2, 2'-アゾビス [2- (2-イミダゾリン-2-イル) プロパ

ン] (和光純薬工業 (株) 製 VA-061)

B-2: 2, 2'-アゾビス (1-イミノ-1-ピロリジノ-2-メチルプロパン) ジハイドロクロリド (和光純薬工業 (株) 製 VA-067)

MAIB: 2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル (大塚化学 (株) 製 MAIB)

EPL: エポキシ化ブタンテトラカルボン酸テトラキス (3-シクロヘキセニルメチル) 修飾 ϵ -カプロラクトン (ダイセル化学工業 (株) 製 エポリードGT401)

JER: エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン (株) 製 JER (登録商標) 828) CNT-1: 未精製MWCNT (CNT社製 "C Tube 100" 外径10~30nm)

CNT-2: 細径MWCNT (Cheap Tubes社製 "MWNTs > 95wt% / < 8nm" 外径<8nm)

CNT-3: 未精製SWCNT (Carbon Nanotechnologies社製 HiPco)

PVP: ポリビニルピロリドン (東京化成工業 (株) 製 K15)

DMF: N, N'-ジメチルホルムアミド

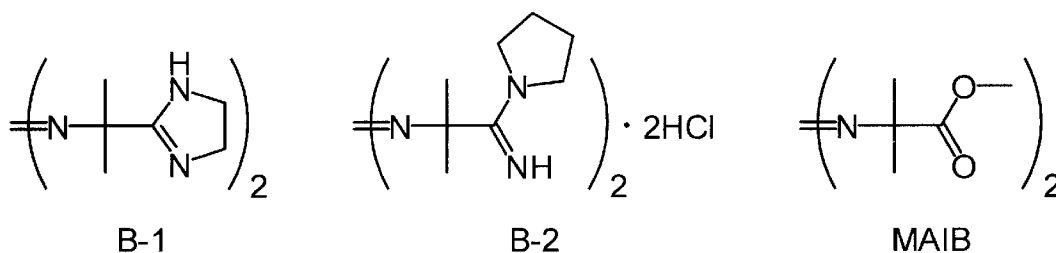
EG: エチレングリコール

PGME: プロピレングリコールモノメチルエーテル

NMP: N-メチル-2-ピロリドン

THF: テトラヒドロフラン

[0078] [化8]



[0079] [実施例1]

<DV B及びB-1を用いた高分岐ポリマー1の合成>

200 mL 反応フラスコに、酢酸 44 g を仕込み、攪拌しながら 5 分間窒素を流し込み、内温が 100°C になるまで加熱した。

別の 100 mL 反応フラスコに、DVB 2.6 g (20 mmol)、B-1 3.8 g (15 mmol、DVB に対して 75 モル%) 及び酢酸 44 g を仕込み、攪拌しながら 5 分間窒素を流し込み窒素置換を行い、氷浴にて 0°C まで冷却を行った。

前述の 200 mL 反応フラスコ中の 100°C に加熱してある酢酸中に、DVB、B-1 及び酢酸が仕込まれた前記 100 mL 反応フラスコから、滴下ポンプを用いて、内容物を 45 分間かけて滴下した。滴下終了後、30 分間熟成させた。

次に、この反応液を THF 294 g に添加して、ポリマーをスラリー状態で沈殿させた。このスラリーを減圧濾過し、得られた固体を水 19 g に再溶解させた。このポリマー水溶液に 6N NaOH 水溶液 13.3 mL をゆっくり滴下し中和することで、ポリマーをスラリー状態で再沈殿させた。このスラリーを減圧濾過し、得られた固体をクロロホルム 18 g に再溶解させた。このポリマー溶液をヘキサン 294 g に添加して、ポリマーをスラリー状態で再沈殿させた。このスラリーを減圧濾過し、真空乾燥して、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー 1）2.1 g を得た。

得られた目的物の ^1H NMR 及び ^{13}C NMR スペクトルの測定結果を図 1 及び図 2 に示す。

また、目的物の GPC によるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w は 34,000、分散度： M_w （重量平均分子量）/ M_n （数平均分子量）は 3.9 であった。

[0080] [実施例 2]

<DVB 及び B-1 を用いた高分岐ポリマー 2 の合成>

200 mL 反応フラスコに、DMF 44 g を仕込み、攪拌しながら 5 分間窒素を流し込み、内温が 100°C になるまで加熱した。

別の 100 mL 反応フラスコに、DVB 2.6 g (20 mmol)、B

ー 1 3. 8 g (15 mmol、DVBに対して75モル%)、安息香酸6.1 g (50 mmol) 及びDMF 44 gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込み窒素置換を行い、氷浴にて0℃まで冷却を行った。

前述の200 mL反応フラスコ中の100℃に加熱してあるDMF中に、DVB、B-1、安息香酸及びDMFが仕込まれた前記100 mL反応フラスコから、滴下ポンプを用いて、内容物を45分間かけて滴下した。滴下終了後、30分間熟成させた。

次に、この反応液をジイソプロピルエーテル260 gに添加して、ポリマーをスラリー状態で沈殿させた。このスラリーを減圧濾過し、得られた固体を水/メタノール(質量比1:9) 44 gに再溶解させた。このポリマー溶液に6N NaOH水溶液13.3 mLをゆっくり滴下し中和することで、ポリマーをスラリー状態で再沈殿させた。このスラリーを減圧濾過し、得られた固体をクロロホルム44 gに再溶解させた。このポリマー溶液をヘキサン260 gに添加して、ポリマーをスラリー状態で再沈殿させた。このスラリーを減圧濾過し、真空乾燥して、白色粉末の目的物(高分岐ポリマー2) 3.6 gを得た。

得られた目的物の ^1H NMR及び ^{13}C NMRスペクトルの測定結果を図3及び図4に示す。

また、目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは33,000、分散度:Mw/Mnは15.8であった。

[0081] [実施例3]

<DVB及びB-1を用いた高分岐ポリマー3の合成>

500 mL反応フラスコに、1-プロパノール120 gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込み、1-プロパノールが還流するまで(標準沸点97℃)加熱した。

別の200 mL反応フラスコに、DVB 2.6 g (20 mmol)、B-1 3.1 g (12 mmol、DVBに対して62モル%)、及び1-プロパノール120 gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込み窒素置換

を行った。

前述の500mL反応フラスコ中の還流してある1-プロパノール中に、DVB、B-1及び1-プロパノールが仕込まれた前記200mL反応フラスコから、滴下ポンプを用いて、内容物を90分間かけて滴下した。滴下終了後、1時間熟成させた。

次に、ロータリーエバポレーターを用いてこの反応液から1-プロパノールを留去し、得られた残渣をクロロホルム26gに溶解させた。このポリマー溶液をヘキサン260gに添加して、ポリマーをスラリー状態で沈殿させた。このスラリーを減圧濾過し、得られた固体をクロロホルム26gに再溶解させた。このポリマー溶液をヘキサン260gに添加して、ポリマーをスラリー状態で再沈殿させた。このスラリーを減圧濾過し、真空乾燥して、淡黄色粉末の目的物（高分岐ポリマー3）2.5gを得た。

得られた目的物の ^1H NMR及び ^{13}C NMRスペクトルの測定結果を図5及び図6に示す。

また、目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w は47,000、分散度： M_w/M_n は13.9であった。

[0082] [実施例4]

<DVB及びB-2を用いた高分岐ポリマー4の合成>

200mL反応フラスコに、EG/DMF（質量比1：1）42gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込み、内温が100℃になるまで加熱した。

別の100mL反応フラスコに、DVB 2.6g（20mmol）、B-2 3.5g（10mmol、DVBに対して50モル%）及びEG/DMF（質量比1：1）42gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込み窒素置換を行い、氷浴にて0℃まで冷却を行った。

前述の200mL反応フラスコ中の100℃に加熱してあるEG/DMF中に、DVB、B-2及びEG/DMFが仕込まれた前記100mL反応フラスコから、滴下ポンプを用いて、内容物を45分間かけて滴下した。滴下

終了後、30分間熟成させた。

次に、この反応液をTHF 294 gに添加して、ポリマーをスラリー状態で沈殿させた。このスラリーを減圧濾過し、得られた固体を水42 gに再溶解させた。このポリマー水溶液に6N NaOH水溶液3.3 mLをゆっくり滴下し中和することで、ポリマーをスラリー状態で再沈殿させた。このスラリーを減圧濾過し、得られた固体をクロロホルム42 gに再溶解させた。このポリマー溶液をヘキサン260 gに添加して、ポリマーをスラリー状態で再沈殿させた。このスラリーを減圧濾過し、真空乾燥して、褐色粉末の目的物（高分岐ポリマー4）3.1 gを得た。

得られた目的物の ^1H NMR及び ^{13}C NMRスペクトルの測定結果を図7及び図8に示す。

[0083] [参考製造例1]

<DVB及びMAIBを用いた高分岐ポリマー5の合成>

500 mL反応フラスコに、トルエン74 gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込み、トルエンが還流するまで加熱した（標準沸点 111°C）。

別の200 mL反応フラスコに、DVB 3.9 g（30 mmol）、MAIB 5.5 g（24 mmol、DVBに対して80モル%）及びトルエン74 gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込み窒素置換を行った。

前述の500 mL反応フラスコ中の還流状態にいるトルエン中に、DVB、MAIB及びトルエンが仕込まれた前記200 mL反応フラスコから、滴下ポンプを用いて、内容物を1.5時間かけて滴下した。滴下終了後、6時間熟成させた。

次に、ロータリーエバポレーターを用いてこの反応液からトルエン121 gを留去し、0°Cに冷却したメタノール391 gに添加して、ポリマーをスラリー状態で沈殿させた。このスラリーを減圧濾過し、真空乾燥して、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー5）6.1 gを得た。

得られた目的物の ^1H NMR及び ^{13}C NMRスペクトルの測定結果を図

9 及び図 10 に示す。

また、目的物の GPC によるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w は 37,000、分散度： M_w/M_n は 2.6 であった。

[0084] 実施例 1 乃至実施例 4 で合成した高分岐ポリマー 1 乃至 4 の、 ^{13}C NMR スペクトルより算出したモノマー A と重合開始剤 B の断片の組成比（モル比）、及び動的光散乱光度計による平均粒径を表 1 に示す。

[0085] [表 1]

	開始剤 B	モノマー A と開始剤 B 断片の組成比 (A/B 断片)	重量平均分子量 (M_w)	分散度 (M_w/M_n)	平均粒径 [nm]
高分岐ポリマー 1	B-1	1.0/0.8	34,000	3.9	55.4
高分岐ポリマー 2	B-1	1.0/1.1	33,000	15.8	27.0
高分岐ポリマー 3	B-1	1.0/0.8	47,000	13.9	18.4
高分岐ポリマー 4	B-2	1.0/0.6	—	—	41.5

[0086] [実施例 5]

＜高分岐ポリマー 2 を用いたエポキシ化合物の熱硬化（1）＞

多官能エポキシ化合物 EPL 0.10 g に、実施例 2 において合成した高分岐ポリマー 2 0.10 g を添加し、さらに PGME 0.90 g を加えて溶解し、熱硬化性組成物を調製した。得られた熱硬化性組成物を、シリコンウエハー上にスピンコーティング（slope 5 秒間、1,500 rpm 30 秒間、slope 5 秒間）し、80℃にて 20 分間プリベークして溶媒を蒸発させて成膜した。この薄膜を、さらに 230℃にて 20 分間ポストベークし熱硬化を行った。

得られた熱硬化膜の膜厚、及び熱硬化膜を当該熱硬化性組成物が可溶であるメタノールに 1 分間、5 分間、10 分間浸漬させた後の各熱硬化膜の膜厚を、高精度微細形状測定機により測定した。結果を表 2 に示す。

[0087] [実施例 6]

＜高分岐ポリマー 2 を用いたエポキシ化合物の熱硬化（2）＞

実施例 5 において、高分岐ポリマー 2 の添加量を 0.50 g に、PGME

仕込み量を 4.50 g にそれぞれ変更した以外は、同様の操作、測定を行った。結果を表 2 に合わせて示す。

[0088] [実施例 7]

＜高分岐ポリマー 2 を用いたエポキシ化合物の熱硬化（3）＞

実施例 5 において、ポストベーク温度を 160℃ に変更した以外は、同様の操作、測定を行った。結果を表 2 に合わせて示す。

[0089] [実施例 8]

＜高分岐ポリマー 4 を用いたエポキシ化合物の熱硬化＞

実施例 5 において、硬化剤を実施例 4 において合成した高分岐ポリマー 4 に変更した以外は、同様の操作、測定を行った。結果を表 2 に合わせて示す。

[0090] [比較例 1]

＜高分岐ポリマー 5 を用いたエポキシ化合物の熱硬化＞

実施例 5 において、硬化剤を参考製造例 1 において合成した高分岐ポリマー 5 に、また溶媒をシクロヘキサノンにそれぞれ変更した以外は、同様の操作を行った。

得られた熱硬化膜の膜厚、及び熱硬化膜を当該熱硬化性組成物が可溶なトルエンに 1 分間、5 分間、10 分間浸漬させた後の各熱硬化膜の膜厚を、高精度微細形状測定機により測定した。結果を表 2 に合わせて示す。

[0091] [比較例 2]

＜エポキシ化合物単独での熱硬化＞

実施例 5 において、高分岐ポリマー 2 を未添加とし、PGME 仕込み量を 4.50 g に変更した以外は同様の操作を行った。本比較例はポストベークによる熱硬化が進行せず硬化膜は得られなかった。

[0092]

[表2]

	EPL [g]	硬化剤		溶媒 [g]	ポスト ベーク 温度 [℃]	膜厚[nm]			
		種類	[g]			浸漬前	浸漬 1 分後	浸漬 5 分後	浸漬 10 分後
実施例5	0.10	高分岐ポリマー2	0.10	0.90	230	1,103	1,117	1,110	1,112
実施例6	0.10	高分岐ポリマー2	0.50	4.50	230	563	576	581	582
実施例7	0.10	高分岐ポリマー2	0.10	0.90	160	1,231	692	685	686
実施例8	0.10	高分岐ポリマー4	0.10	0.90	230	802	753	736	733
比較例1	0.10	高分岐ポリマー5	0.10	0.90	230	1,438	0	0	0
比較例2	0.10	なし	—	4.50	230	硬化せず			

[0093] 上記実施例5乃至8に示すように、本発明の高分岐ポリマーを添加することで、単独では熱硬化しない（比較例2）多官能エポキシ化合物を熱硬化させることができた。すなわち、本発明の高分岐ポリマーが多官能エポキシ化合物の硬化剤としての役割を果たすとする結果が得られた。

一方、末端にアミノ官能基又はイミノ官能基を含まない高分岐ポリマーを加えた比較例1では、多官能エポキシ化合物を熱硬化することはできなかった。

[0094] [参考例1]

<高分岐ポリマー2を用いたCNT-1の分散(1)>

分散剤として実施例2において合成した高分岐ポリマー2 0.50 gをNMP 49.25 gに溶解させ、この溶液へMWCNTとしてCNT-1 0.25 gを添加した。この混合物に、プローブ型超音波照射装置を用いて室温（およそ25℃）で30分間超音波処理を行い、沈降物がなくMWCNTが均一に分散した黒色のMWCNT含有分散液を得た。

上記MWCNT含有分散液1.0 gに、ブチルセロソルブ0.25 gを添加し、薄膜作製の組成物を調製した。得られた組成物50 μLを、スリット幅25.4 μmのアプリケータを用いてガラス基板上に均一に展開し、100℃で2分間乾燥することで透明で均一なMWCNT/高分岐ポリマー2

薄膜複合体を作製した。得られた薄膜複合体の薄膜均一性、表面抵抗及び全光透過率を評価した。なお、薄膜の均一性については、目視により、以下の基準に従って評価した。各評価結果を表 3 に示す。

<薄膜均一性>

○：凝集物のような塊や膜ムラ（濃淡）が全く確認できない。

△：MWCNT の凝集物や膜ムラ（濃淡）が見られる。

×：MWCNT の凝集物や膜ムラ（濃淡）が薄膜の殆どの部分で見られ、膜としての評価ができない。

[0095] また、別途、上記MWCNT 含有分散液を室温（およそ 25℃）で 1 ヶ月静置後、分散液中の沈降物の存在を目視にて確認し、以下の基準に従って、本分散液の分散安定性を評価した。評価結果を表 3 に合わせて示す。

<分散安定性>

○：沈降物が確認できない。

△：沈降物が見られる。

×：分散状態を保てず、MWCNT の大部分が沈降物として現れる。

[0096] [参考例 2]

<高分岐ポリマー 2 を用いた CNT-1 の分散（2）>

参考例 1 において、高分岐ポリマー 2 の添加量を 0.25 g に、NMP の量を 49.50 g にそれぞれ変更した以外は、同様の操作、評価を行った。評価結果を表 3 に合わせて示す。

[0097] [参考例 3]

<高分岐ポリマー 4 を用いた CNT-1 の分散（1）>

参考例 1 において、分散剤を実施例 4 において合成した高分岐ポリマー 4 に変更した以外は、同様の操作、評価を行った。評価結果を表 3 に合わせて示す。

[0098] [参考例 4]

<高分岐ポリマー 4 を用いた CNT-1 の分散（2）>

参考例 1 において、分散剤及びその添加量を、実施例 4 において合成した

高分岐ポリマー 4 0.25 g に、NMP の量を 49.50 g にそれぞれ変更した以外は、同様の操作、評価を行った。評価結果を表 3 に合わせて示す。

[0099] [参考比較例 1]

＜高分岐ポリマー 5 を用いた CNT-1 の分散 (1) ＞

参考例 1 において、分散剤を参考製造例 1 において合成した高分岐ポリマー 5 に変更した以外は、同様の操作、評価を行った。評価結果を表 3 に合わせて示す。

[0100] [参考比較例 2]

＜高分岐ポリマー 5 を用いた CNT-1 の分散 (2) ＞

参考例 1 において、分散剤及びその添加量を、参考製造例 1 において合成した高分岐ポリマー 5 0.25 g に、NMP の量を 49.50 g にそれぞれ変更した以外は、同様の操作、評価を行った。評価結果を表 3 に合わせて示す。

[0101] [参考比較例 3]

＜PVP を用いた CNT-1 の分散 (1) ＞

参考例 1 において、分散剤を PVP に変更した以外は、同様の操作、評価を行った。評価結果を表 3 に合わせて示す。

[0102] [参考比較例 4]

＜PVP を用いた CNT-1 の分散 (2) ＞

参考例 1 において、分散剤及びその添加量を、PVP 0.25 g に、NMP の量を 49.50 g にそれぞれ変更した以外は、同様の操作、評価を行った。評価結果を表 3 に合わせて示す。

[0103]

[表3]

	分散剤	CNT/分散剤 混合比(質量)	分散 安定性	薄膜 均一性	表面抵抗値 [Ω/sq]	全光透過率 [%]
参考例1	高分岐ポリマー2	1/2	○	○	9.2×10^3	60.4
参考例2	高分岐ポリマー2	1/1	○	○	6.1×10^3	62.7
参考例3	高分岐ポリマー4	1/2	○	○	9.3×10^3	65.1
参考例4	高分岐ポリマー4	1/1	○	○	6.8×10^3	65.2
参考比較例1	高分岐ポリマー5	1/2	×	×	—	—
参考比較例2	高分岐ポリマー5	1/1	×	×	—	—
参考比較例3	PVP	1/2	○	△	3.0×10^4	60.9
参考比較例4	PVP	1/1	○	△	7.8×10^3	62.1

[0104] [参考例5]

<高分岐ポリマー2を用いたCNT-2の分散(1)>

参考例1において、MWCNTをCNT-2に変更した以外は、同様の操作、評価を行った。評価結果を表4に示す。

[0105] [参考例6]

<高分岐ポリマー2を用いたCNT-2の分散(2)>

参考例1において、MWCNTをCNT-2に、高分岐ポリマー2の添加量を0.25gに、NMPの量を49.50gにそれぞれ変更した以外は、同様の操作、評価を行った。評価結果を表4に合わせて示す。

[0106] [参考例7]

<高分岐ポリマー4を用いたCNT-2の分散>

参考例1において、MWCNTをCNT-2に、分散剤を実施例4において合成した高分岐ポリマー4にそれぞれ変更した以外は、同様の操作、評価を行った。評価結果を表4に合わせて示す。

[0107] [参考比較例5]

<高分岐ポリマー5を用いたCNT-2の分散>

参考例1において、MWCNTをCNT-2に、分散剤を参考製造例1において合成した高分岐ポリマー5にそれぞれ変更した以外は、同様の操作、

評価を行った。評価結果を表 4 に合わせて示す。

[0108] [参考比較例 6]

＜PVP を用いた CNT-2 の分散＞

参考例 1 において、MWCNT を CNT-2 に、分散剤を PVP にそれぞれ変更した以外は、同様の操作、評価を行った。評価結果を表 4 に合わせて示す。

[0109] [表 4]

	分散剤	CNT/分散剤 混合比(質量)	分散 安定性	薄膜 均一性	表面抵抗値 [Ω/sq]	全光透過率 [%]
参考例 5	高分岐ポリマー 2	1/2	○	○	8.3×10^4	70.6
参考例 6	高分岐ポリマー 2	1/1	○～△	△	2.2×10^4	65.8
参考例 7	高分岐ポリマー 4	1/2	○	○	6.7×10^4	70.8
参考比較例 5	高分岐ポリマー 5	1/2	×	×	—	—
参考比較例 6	PVP	1/2	×	×	—	—

[0110] 表 3 に示すとおり、CNT/分散剤混合比が同一である、参考例 1、3 及び参考比較例 3、並びに参考例 2、4 及び参考比較例 4 をそれぞれ比較すると、本発明の高分岐ポリマーを分散剤としてを用いて作製した CNT-1 薄膜複合体（参考例 1～4）は、CNT の分散剤として公知である PVP を用いた場合（参考比較例 3、4）よりも表面抵抗値が低く、全光透過率も同等以上であった。また、薄膜の均一性も良好であり、本発明の高分岐ポリマーを用いた分散剤が高導電性で均一な薄膜複合体を得る上で、有利であることが明らかとなった。なお、高分岐ポリマー 5 を分散剤として用いた参考比較例 1 及び参考比較例 2 は分散状態を保てず、該ポリマーには分散性能がないとする結果が得られた。

更に、より外径が細い MWCNT（CNT-2）の分散では、表 4 に示したとおり、本発明の高分岐ポリマーを分散剤として用いた場合（参考例 5～7）にのみ、MWCNT が均一に分散した MWCNT 含有分散液が得られ、薄膜複合体の調製が可能であった。CNT-2 のようなより外径の細い MWCNT を用いることで、薄膜複合体の透明性の向上が期待できるため、本発

明の高分岐ポリマーを用いた分散剤は透明性の点でも有利であることが明らかとなった。

[0111] [参考例 8]

＜高分岐ポリマー 2 を用いた CNT-3 の分散＞

分散剤として実施例 2 において合成した高分岐ポリマー 2 1 mg を NMP 5 mL に溶解させ、この溶液へ SWCNT として CNT-3 0.5 mg を添加した。この混合物に、超音波洗浄器を用いて室温で 1 時間超音波処理を行い、室温（およそ 25℃）で 10,000 G、1 時間の遠心分離により、上澄み液として黒色透明な SWCNT 含有溶液を回収した。

得られた黒色透明な SWCNT 含有溶液の紫外可視近赤外吸収スペクトルを測定したところ、半導体性 S_{11} バンド（1,400～1,000 nm）、 S_{22} バンド（1,000～600 nm）、及び金属性バンド（600～450 nm）の吸収が明確に観察され、SWCNT が孤立分散状態にまで分散されていることが確認された。

[0112] [参考比較例 7]

＜PVP を用いた CNT-3 の分散＞

参考例 8 において、高分岐ポリマー 2 を PVP に変更した以外は同様の操作を行ったが、SWCNT を分散させることはできなかった。

[0113] [参考比較例 8]

＜CNT-3 単独での分散＞

参考例 8 において、高分岐ポリマー 2 の添加を無くした以外は同様の操作を行ったが、SWCNT を分散させることはできなかった。

[0114] [参考例 9]

＜高分岐ポリマー 2 及び JER を用いた CNT-1 薄膜複合体の熱硬化＞

分散剤として実施例 2 において合成した高分岐ポリマー 2 0.50 g を NMP 49.25 g に溶解させ、この溶液へ MWCNT として CNT-1 0.25 g を添加した。この混合物に、プローブ型超音波照射装置を用いて室温（およそ 25℃）で 30 分間超音波処理を行い、沈降物がなく MWCN

Tが均一に分散した黒色のMWCNT含有分散液を得た。

上記MWCNT含有分散液1.0gに、あらかじめ調製した多官能エポキシ化合物JERの1.5質量%NMP溶液1.0g、及びブチルセロソルブ0.5gを添加し、薄膜作製の組成物を調製した。得られた組成物50μLを、スリット幅25.4μmのアプリケータを用いてガラス基板上に均一に展開し、100℃で10分間プリベークし乾燥することで、透明で均一なMWCNT／高分岐ポリマー2／エポキシ化合物薄膜複合体を作製した。この薄膜複合体を、さらに160℃にて30分間ポストベークし熱硬化を行った。

得られた薄膜複合体の、熱硬化前後の表面抵抗、全光透過率及び鉛筆硬度をそれぞれ評価した。なお、鉛筆硬度については、JIS K5400に記載の手かき法に準じて測定した。結果を表5に示す。

[0115] [参考例10]

＜高分岐ポリマー2及びEPLを用いたCNT-1薄膜複合体の熱硬化＞

参考例9において、多官能エポキシ化合物をEPLに、ポストベーク温度を230℃に変更した以外は、同様の操作、評価を行った。評価結果を表5に合わせて示す。

[0116] [表5]

	エポキシ化合物	ポストベーク温度 [℃]		表面抵抗値 [Ω/sq]	全光透過率 [%]	鉛筆硬度
参考例9	JER	160	硬化前	5.3×10^5	77.6	HB
			硬化後	1.3×10^5	75.8	3H
参考例10	EPL	230	硬化前	1.4×10^6	78.5	HB
			硬化後	1.5×10^5	78.0	3H

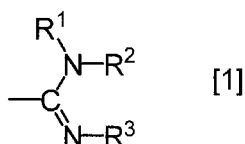
[0117] 参考例9、10で得られた薄膜は均一であり、多官能エポキシ化合物を添加し薄膜を作製した場合でもMWCNTの分散性は維持された。更にポストベークにより熱硬化することで、表面抵抗値の低下と鉛筆硬度の大幅な向上が確認された。このことから、分散剤として用いた本発明の高分岐ポリマー

は、エポキシ化合物の硬化促進剤としても作用することが明らかであり、薄膜として硬度の求められる用途に好適に用いることが可能であるとする結果が得られた。

請求の範囲

- [請求項1] 分子内に2個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマーAを、該モノマーAに対して5モル%乃至200モル%の量のアミノ官能基又はイミノ官能基を有する重合開始剤Bの存在下で重合させることにより得られる、高分岐ポリマー。
- [請求項2] 前記アミノ官能基又はイミノ官能基を有する重合開始剤Bが、ヘテロ環アミン構造を有する重合開始剤である、請求項1に記載の高分岐ポリマー。
- [請求項3] 前記アミノ官能基又はイミノ官能基を有する重合開始剤Bが、式[1]で表される官能基を有する重合開始剤である、請求項1に記載の高分岐ポリマー。

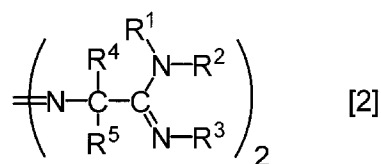
[化1]



(式[1]中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1乃至6のアルキル基又は炭素原子数1乃至6のヒドロキシアルキル基を表し、又は R^1 、 R^2 及び R^3 の任意の2つ以上はそれらが結合する窒素原子と一緒にあって、環を形成していてもよい。)

- [請求項4] 前記アミノ官能基又はイミノ官能基を有する重合開始剤Bが、式[2]で表される重合開始剤である、請求項3に記載の高分岐ポリマー。

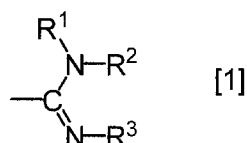
[化2]



(式[2]中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は前記式[1]で定義されたものを表し、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立して、炭素原子数1乃至6のアルキル基を表す。)

- [請求項5] 前記モノマーAが、ビニル基又は（メタ）アクリル基の何れか一方又は双方を有する化合物である、請求項1乃至請求項4のうち何れか一項に記載の高分岐ポリマー。
- [請求項6] 前記モノマーAが、ジビニル化合物又はジ（メタ）アクリレート化合物である、請求項5に記載の高分岐ポリマー。
- [請求項7] 前記モノマーAが、ジビニルベンゼンである、請求項6に記載の高分岐ポリマー。
- [請求項8] ゲル浸透クロマトグラフィーによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量が1,000乃至2,000,000である、請求項1乃至請求項7のうち何れか一項に記載の高分岐ポリマー。
- [請求項9] 分子内に2個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマーAと、分子内に少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーCとを、該モノマーA及び該モノマーCの合計モルに対して、5モル%以上200モル%以下の量のアミノ官能基又はイミノ官能基を有する重合開始剤Bの存在下で重合させることにより得られる、高分岐ポリマー。
- [請求項10] 前記アミノ官能基又はイミノ官能基を有する重合開始剤Bが、ヘテロ環アミン構造を有する重合開始剤である、請求項9に記載の高分岐ポリマー。
- [請求項11] 前記アミノ官能基又はイミノ官能基を有する重合開始剤Bが、式〔1〕で表される官能基を有する重合開始剤である、請求項9に記載の高分岐ポリマー。

[化3]

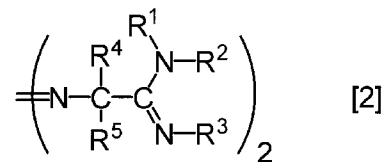


（式〔1〕中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1乃至6のアルキル基又は炭素原子数1乃至6のヒドロキシ

アルキル基を表し、又は R^1 、 R^2 及び R^3 の任意の2つ以上はそれらが結合する窒素原子と一緒にあって、環を形成していてもよい。）

[請求項12] 前記アミノ官能基又はイミノ官能基を有する重合開始剤Bが、式〔2〕で表される重合開始剤である、請求項11に記載の高分岐ポリマー。

[化4]



（式〔2〕中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は前記式〔1〕で定義されたものを表し、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立して、炭素原子数1乃至6のアルキル基を表す。）

[請求項13] 前記モノマーAが、ビニル基又は（メタ）アクリル基の何れか一方又は双方を有する化合物である、請求項9乃至請求項12のうち何れか一項に記載の高分岐ポリマー。

[請求項14] 前記モノマーAが、ジビニル化合物又はジ（メタ）アクリレート化合物である、請求項13に記載の高分岐ポリマー。

[請求項15] 前記モノマーAが、ジビニルベンゼンである、請求項14に記載の高分岐ポリマー。

[請求項16] 前記モノマーCが、ビニル基又は（メタ）アクリル基の何れか一方を少なくとも1つ有する化合物である、請求項9乃至請求項15のうち何れか一項に記載の高分岐ポリマー。

[請求項17] 前記モノマーCが、含窒素ヘテロ環ビニル化合物である、請求項16に記載の高分岐ポリマー。

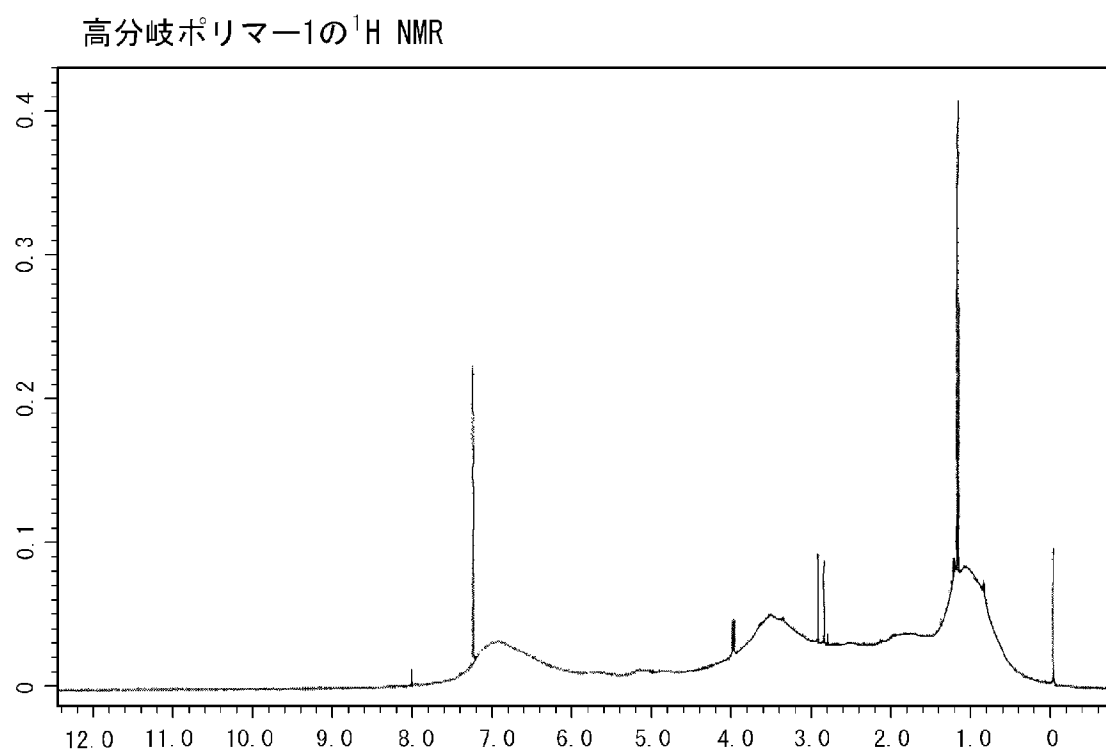
[請求項18] ゲル浸透クロマトグラフィーによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量が1,000乃至2,000,000である、請求項9乃至請求項17のうち何れか一項に記載の高分岐ポリマー。

[請求項19] 請求項1乃至請求項18のうち何れか一項に記載の高分岐ポリマーを

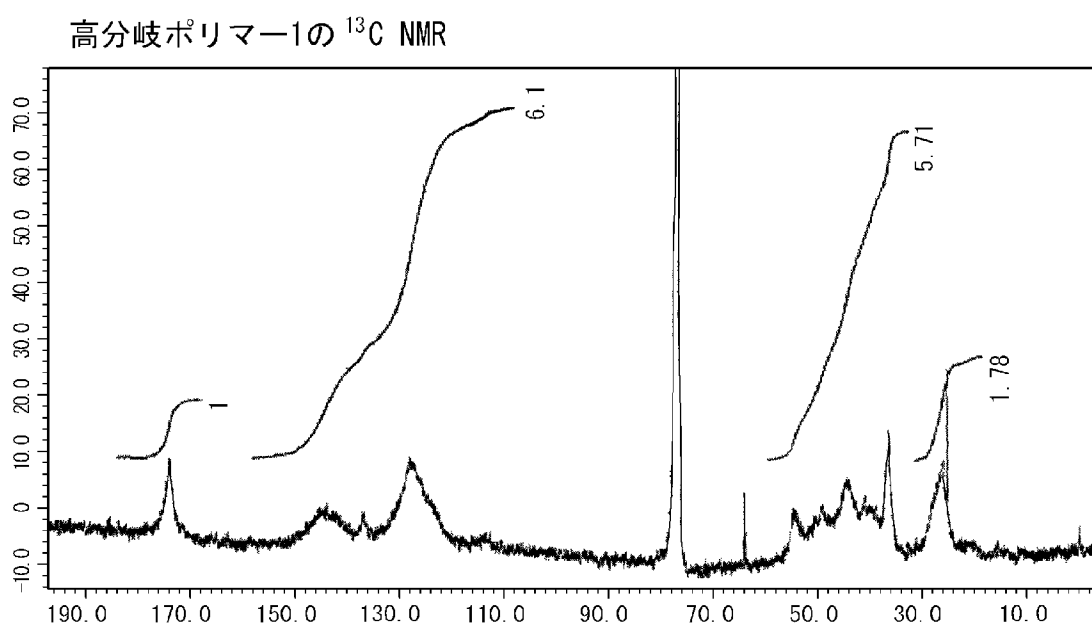
含有するワニス。

- [請求項20] 請求項 1 乃至請求項 1 8 のうち何れか一項に記載の高分岐ポリマーからなる薄膜。
- [請求項21] 請求項 1 乃至請求項 1 8 のうち何れか一項に記載の高分岐ポリマー、及び熱可塑性樹脂を含有する熱可塑性樹脂組成物。
- [請求項22] 請求項 2 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物から作製される樹脂成形品。
- [請求項23] 請求項 1 乃至請求項 1 8 のうち何れか一項に記載の高分岐ポリマー、及び熱硬化性化合物を含有する熱硬化性組成物。
- [請求項24] 前記熱硬化性化合物が、多官能エポキシ化合物である、請求項 2 3 に記載の熱硬化性組成物。
- [請求項25] 請求項 2 3 又は請求項 2 4 に記載の熱硬化性組成物から得られる薄膜。
- [請求項26] 請求項 2 3 又は請求項 2 4 に記載の熱硬化性組成物に、熱処理を施すことで得られる硬化物。
- [請求項27] 分子内に 2 個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマー A を、該モノマー A に対して 5 モル%乃至 2 0 0 モル%の量のアミノ官能基又はイミノ官能基を有する重合開始剤 B の存在下で重合させることを特徴とする、高分岐ポリマーの製造方法。
- [請求項28] 前記重合開始剤 B に対して 1 0 0 モル%乃至 4 0 0 モル%の酸の存在下で重合させることを特徴とする、請求項 2 7 に記載の製造方法。
- [請求項29] 分子内に 2 個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマー A と、分子内に少なくとも 1 個のラジカル重合性二重結合を有するモノマー C とを、該モノマー A 及び該モノマー C の合計モルに対して、5 モル%以上 2 0 0 モル%以下の量のアミノ官能基又はイミノ官能基を有する重合開始剤 B の存在下で重合させることを特徴とする、高分岐ポリマーの製造方法。
- [請求項30] 前記重合開始剤 B に対して 1 0 0 モル%乃至 4 0 0 モル%の酸の存在下で重合させることを特徴とする、請求項 2 9 に記載の製造方法。

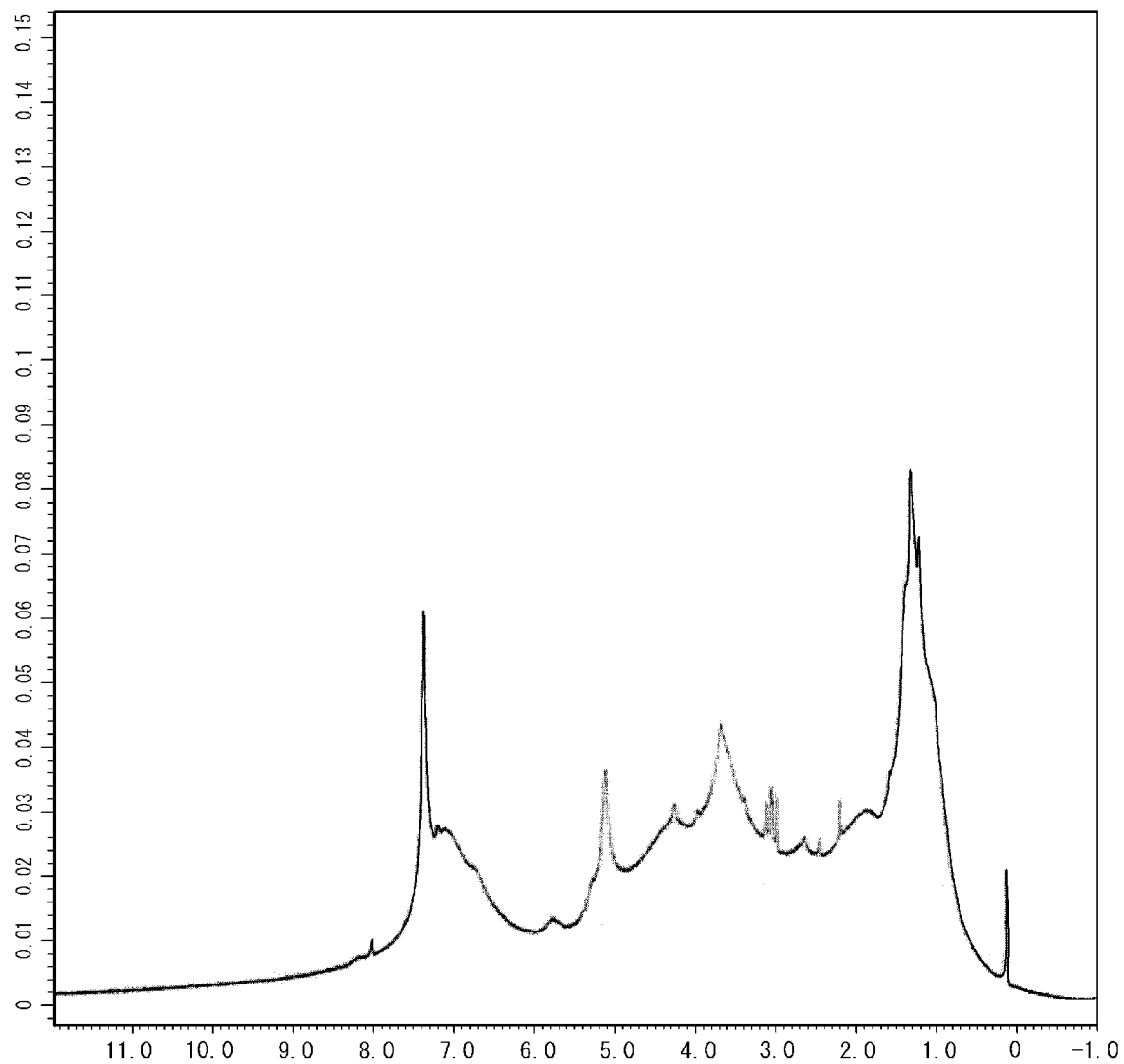
[図1]



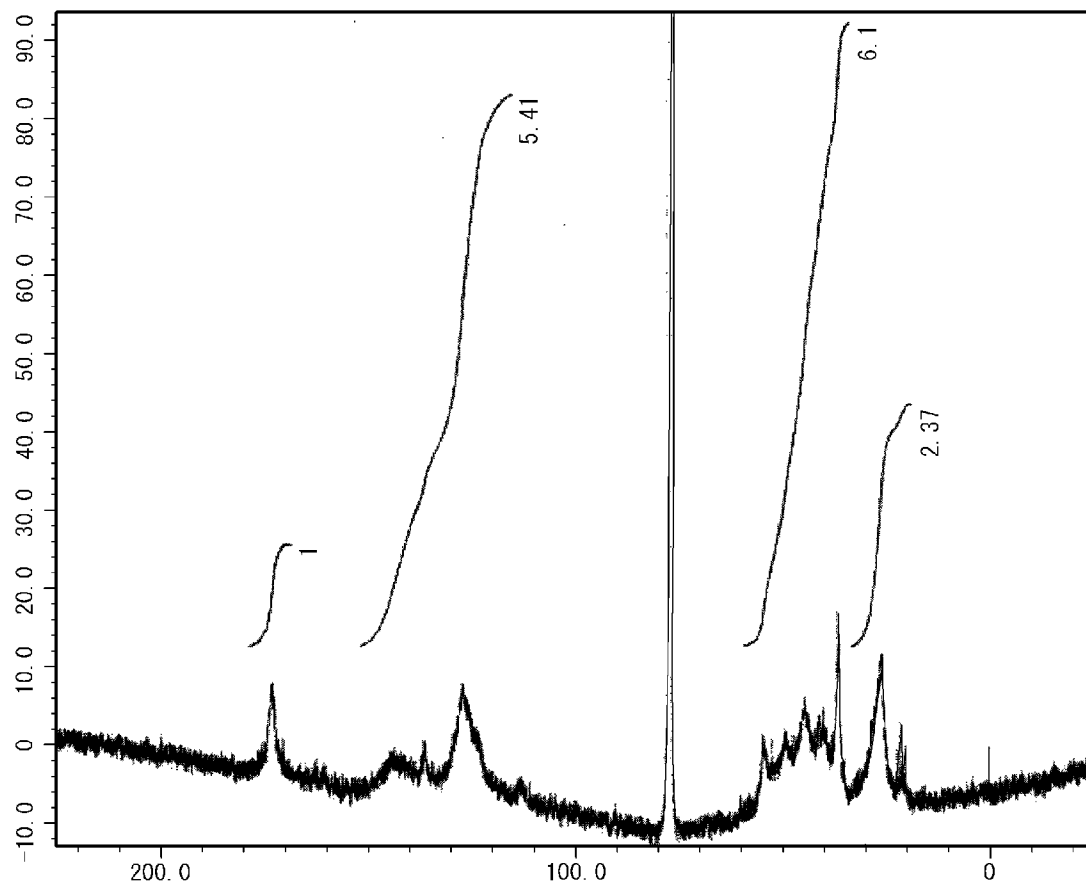
[図2]



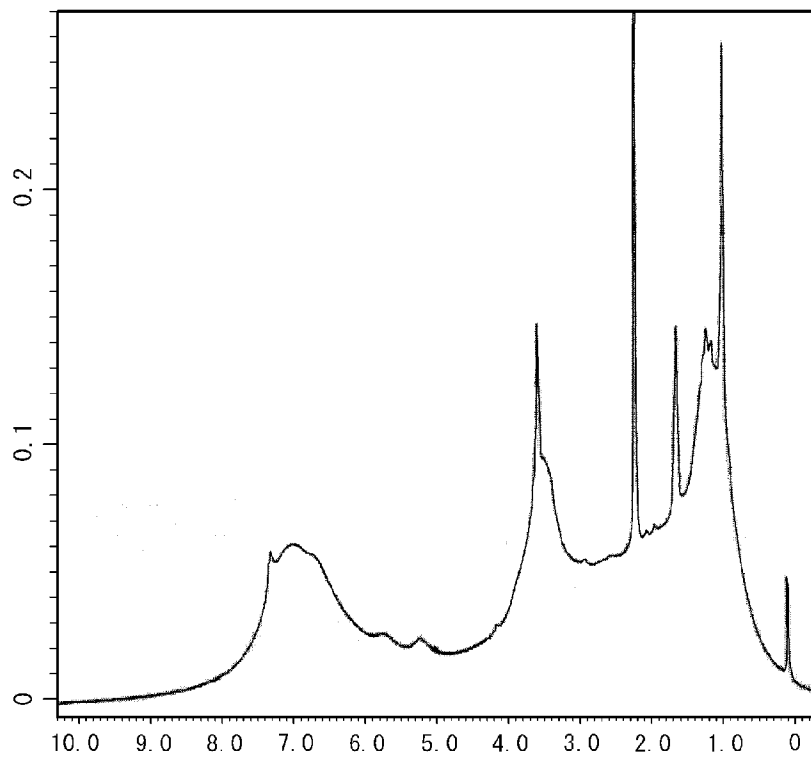
[図3]

高分岐ポリマー2の ^1H NMR

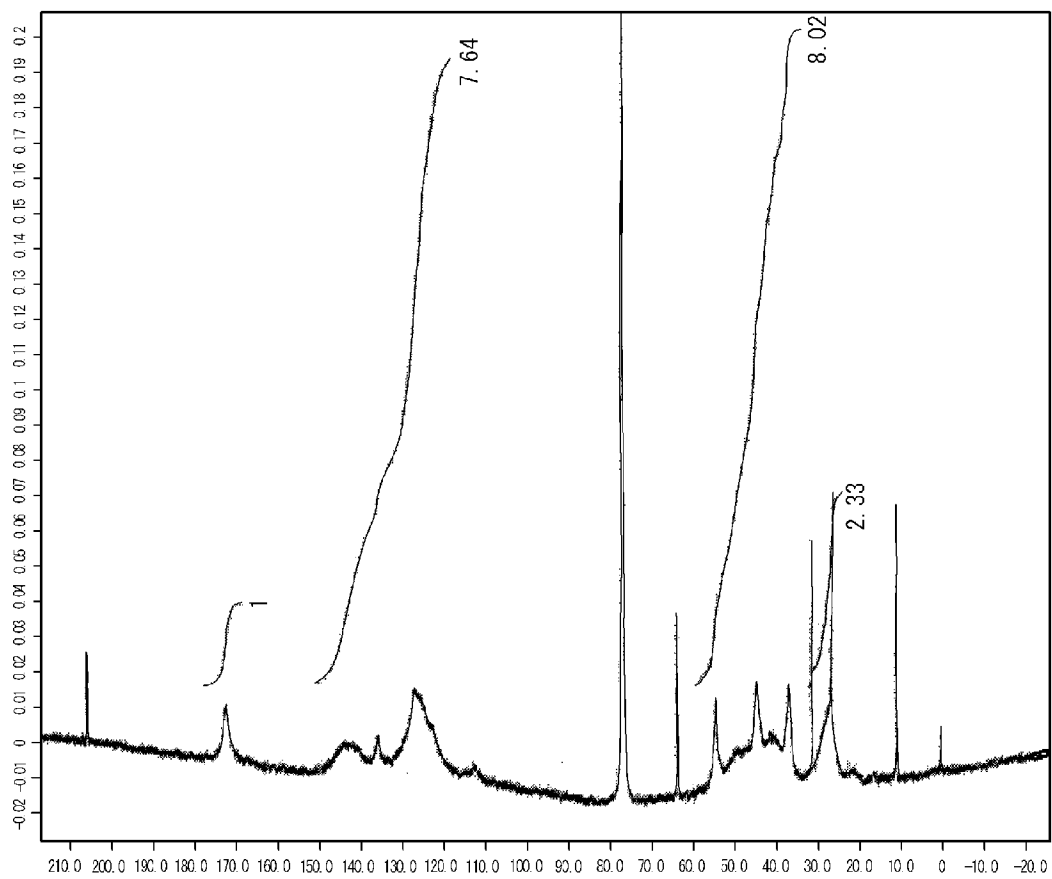
[図4]

高分岐ポリマー2の ^{13}C NMR

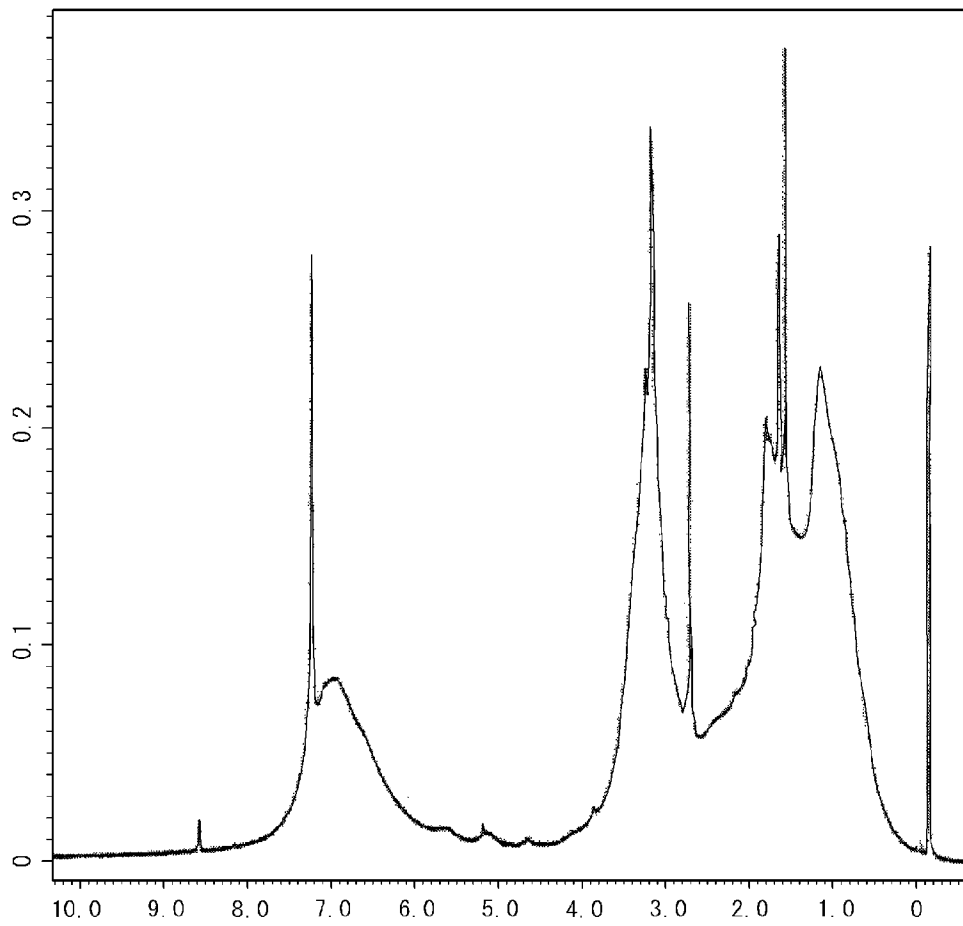
[図5]

高分岐ポリマー3の ^1H NMR

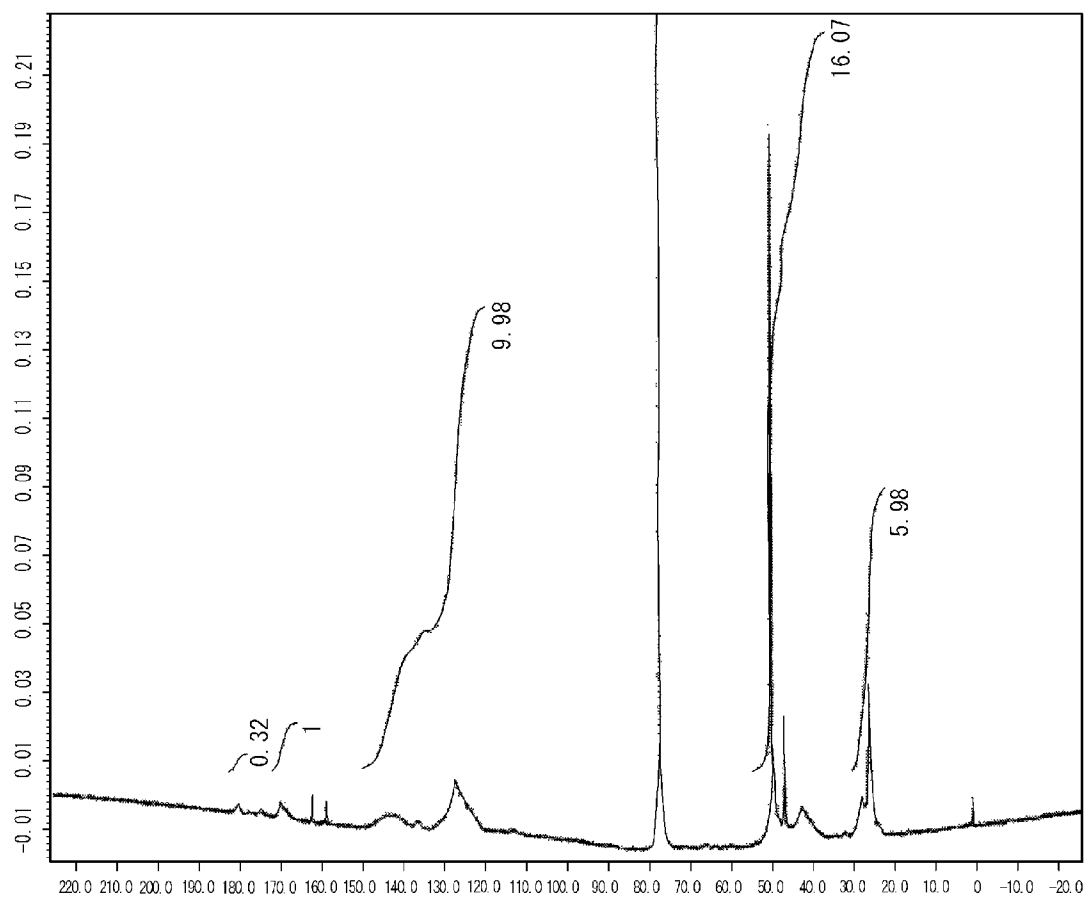
[図6]

高分岐ポリマー3の ^{13}C NMR

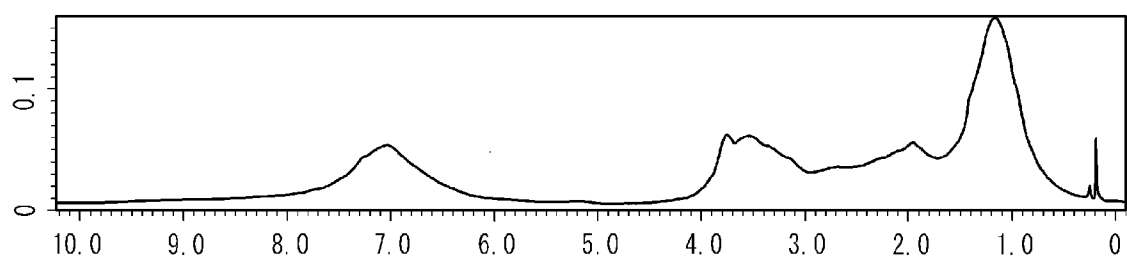
[図7]

高分岐ポリマー4の ^1H NMR

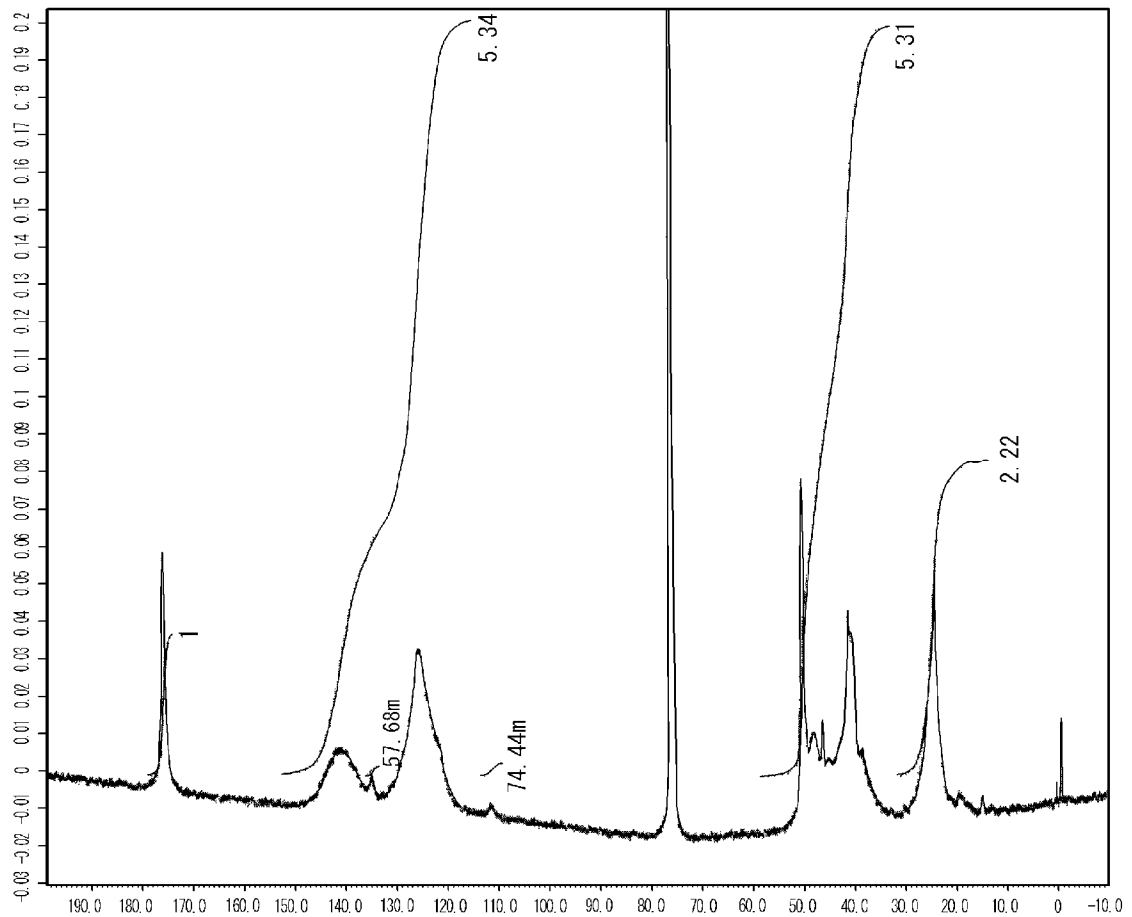
[図8]

高分岐ポリマー4の ^{13}C NMR

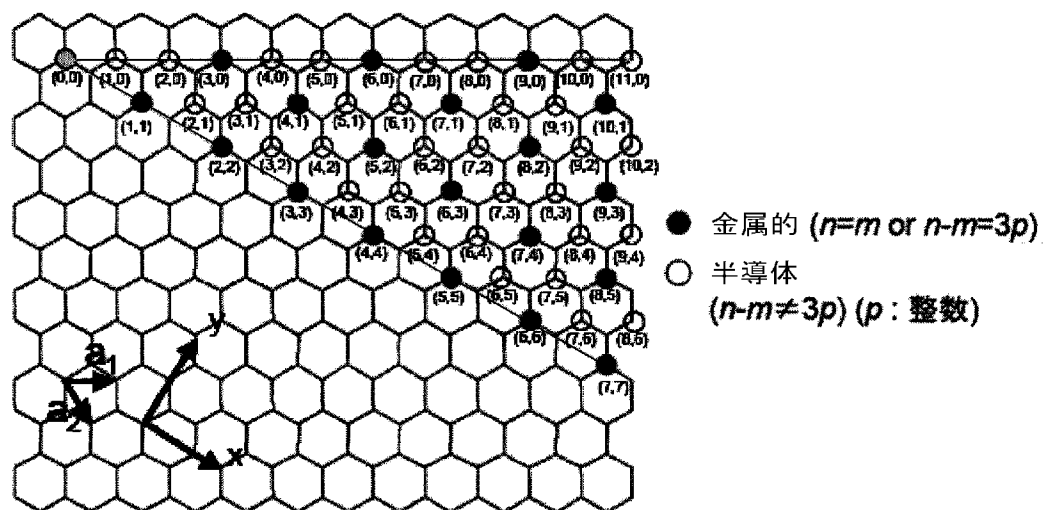
[図9]

高分岐ポリマー5の ^1H NMR

[図10]

高分岐ポリマー5の ^{13}C NMR

[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/061623

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F4/04(2006.01)i, C08F12/36(2006.01)i, C08F20/20(2006.01)i, C08L101/00(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)

C08F4/04, C08F2/00, C08F12/36, C08F212/36, C08F20/20, C08L101/00, C08G59/00, C08L63/00

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 07-258305 A (Roehm GmbH), 09 October 1995 (09.10.1995), claims 1, 3; paragraphs [0041], [0067], [0073]; examples 1, 2 & US 5840804 A & EP 670333 A2 & DE 4406624 A & AT 189234 T & CA 2143564 A & ES 2142961 T & CA 2143564 A1	1-18, 27-30
X	JP 2004-210836 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 29 July 2004 (29.07.2004), claims 1 to 3; paragraphs [0015], [0023]; example 1 (Family: none)	1-18, 27, 29

☒ 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
01 October, 2010 (01.10.10)Date of mailing of the international search report
12 October, 2010 (12.10.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/061623

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-007688 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 17 January 2008 (17.01.2008), claims 1, 3; paragraphs [0023], [0027], [0043] (Family: none)	1-18, 21-27, 29
A	JP 2008-038110 A (The University of Tokushima), 21 February 2008 (21.02.2008), claims 1 to 3; paragraphs [0009], [0035] to [0038] (Family: none)	1-30
P, A	JP 2010-024330 A (The University of Tokushima, Nissan Chemical Industries, Ltd.), 04 February 2010 (04.02.2010), claims (Family: none)	1-30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/061623

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

In the documents 1 - 3, a polymer made by use of said A - C is described. Furthermore, it is also described in the documents 1 - 3 that a thermoplastic resin or a thermosetting resin is compounded in said polymer. Therefore, the invention in claim 1 cannot be considered to be novel in the light of the inventions described in the documents 1 - 3 and does not have a special technical feature. Consequently, the following two inventions (invention groups) are involved in claims.

(continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/061623

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

Meanwhile, the invention in claim 1 having no special technical feature is classified into invention 1.

(Invention 1) claims 1 - 18, 21 - 30:

Polymer made by use of A - C, composition by compounding a thermoplastic resin or a thermosetting resin in said polymer

(Invention 2) claims 19, 20:

Varnish containing said polymer, thin film

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F4/04(2006.01)i, C08F12/36(2006.01)i, C08F20/20(2006.01)i, C08L101/00(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. C08F4/04, C08F2/00, C08F12/36, C08F212/36, C08F20/20, C08L101/00, C08G59/00, C08L63/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)

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	JP 07-258305 A (レーム ゲゼルシャフト ミット ベシユレンク テル ハフツング) 1995. 10. 09, 【請求項 1】、【請求項 3】、【0 0 4 1】、【0 0 6 7】、【0 0 7 3】、例 1, 例 2 & US 5840804 A & EP 670333 A2 & DE 4406624 A & AT 189234 T & CA 2143564 A & ES 2142961 T & CA 2143564 A1	1-18, 27-30
X	JP 2004-210836 A (三菱製紙株式会社) 2004. 07. 29, 【請求項 1】 ～【請求項 3】、【0 0 1 5】、【0 0 2 3】、実施例 1 (ファミリーな し)	1-18, 27, 29

☒ 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

0 1 . 1 0 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 2 . 1 0 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

川上 智昭

4 J

3 7 6 6

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2008-007688 A (東洋インキ製造株式会社) 2008.01.17, 【請求項1】、【請求項3】、【0023】、【0027】、【0043】 (ファミリーなし)	1-18, 21-27, 29
A	JP 2008-038110 A (国立大学法人徳島大学) 2008.02.21, 【請求項1】～【請求項3】、【0009】、【0035】～【0038】 (ファミリーなし)	1-30
P A	JP 2010-024330 A (国立大学法人徳島大学、日産化学工業株式会社) 2010.02.04, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-30

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

文献1～3には、該A～Cを用いてなるポリマーが記載されており、該ポリマーに熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂を配合することも記載されている。したがって、請求項1に係る発明は、文献1～3に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有していない。よって、請求の範囲には、以下に示す2つの発明（群）が含まれる。

なお、特別な技術的特徴を有しない請求項1に係る発明は、発明1に区分する。

（発明1）請求項1-18, 21-30：A～Cを用いてなるポリマー、該ポリマーに熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂を配合してなる組成物

（発明2）請求項19, 20：該ポリマーを含むワニス、薄膜

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。