

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 7 月 3 日 (03.07.2003)

PCT

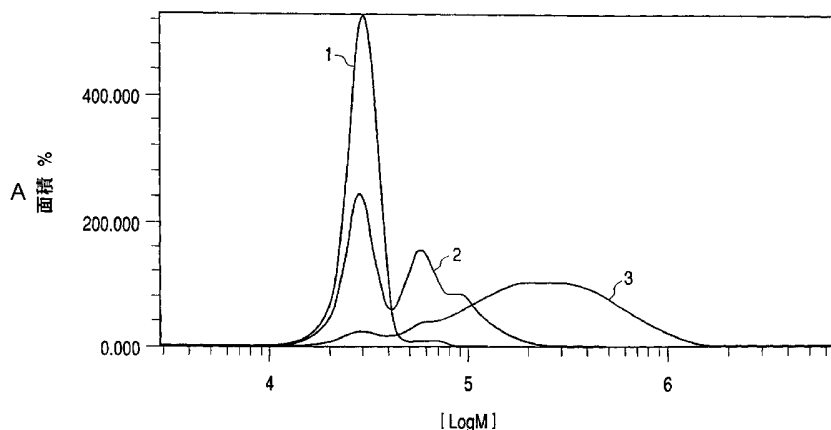
(10) 国際公開番号
WO 03/054061 A1

- (51) 国際特許分類: C08G 85/00, C08L 101/00, C08J 11/28
〒146-8501 東京都 大田区 下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/13381
- (22) 国際出願日: 2002 年 12 月 20 日 (20.12.2002)
- (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 2001-389887
2001 年 12 月 21 日 (21.12.2001) JP
特願 2001-389895
2001 年 12 月 21 日 (21.12.2001) JP
特願 2002-368037
2002 年 12 月 19 日 (19.12.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): キヤノン株式会社 (CANON KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP];
- (72) 発明者: および
- (73) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 前原 広 (MAE-HARA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒146-8501 東京都 大田区 下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 三原 知恵子 (MIHARA, Chieko) [JP/JP]; 〒146-8501 東京都 大田区 下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 菊池 良彦 (KIKUCHI, Yoshihiko) [JP/JP]; 〒146-8501 東京都 大田区 下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 岡部 正夫, 外 (OKABE, Masao et al.); 〒100-0005 東京都 千代田区 丸の内 3 丁目 2 番 3 号 富士ビル 6 0 2 号室 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,

[続葉有]

(54) Title: RECYCLABLE POLYMERS, PROCESSES FOR THEIR PRODUCTION, AND RECYCLING PROCESS

(54) 発明の名称: リサイクル性重合体、その製造方法、ならびにリサイクル処理方法



A...AREA %

(57) Abstract: The invention provides novel resins recyclable with low energy and a technique for recycling the same. A polymer comprising repeating units represented by the general formula (1): $[-P-R-]_n$ (wherein P is an addition polymer bearing as the backbone a continuous hydrocarbon chain not containing any condensate moiety therein, i.e., a polymer or oligomer produced by addition polymerization of at least one monomer having a double bond; R is a connecting moiety made of a condensate, by which plural P's are connected; and n represents the number of repeating units and is an integer of 2 or above), and a process for production thereof; a polymer described above which contains in a state intermingled therein a compound bearing a condensable functional group and a spin trap group, and a process for production thereof; and a process for selective depolymerization of the above polymers in the connecting moiety R, and a process for recycling the polymers through such depolymerization and recondensation.

[続葉有]



LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

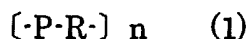
(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

低エネルギーで樹脂を再生できる新しい樹脂やそれを再生する技術を提供する。

下記構造式(1)で表される繰り返し単位を有する重合体及びその製造方法。



(式中、P は内部に縮合系を有しない連続した炭化水素鎖を骨格とする付加重合体であり、二重結合を有する一種類以上のモノマー分子が互いに付加重合することにより生成されたポリマーもしくはオリゴマーである。R は、複数の P を連結する、縮合系からなる連結部を表す。n は、繰り返し単位の数であり、2 以上の整数。)

並びに、前記重合体(A)と、縮合性官能基およびスピントラップ基を備えた化合物(B)とが混在している前記重合体及びその製造方法。

さらに、式中の連結部 R において選択的に解重合する処理方法、並びに該解重合と再縮合に基づく重合体のリサイクル処理方法。

明 細 書

リサイクル性重合体、その製造方法、ならびにリサイクル処理方法

5 技術分野

本発明は、分解、再合成により、繰返し使用可能な新規な高分子材料に関すると同時に、本材料を用いた新規な分解、再重合方法、さらに本材料を使用した新規な物質循環型システムに関する。

10 背景技術

これまでに、石炭化学技術から石油化学技術へと、生活や産業に有用な材料が次々と生み出されてきた。特に、高分子材料はその象徴的とも言える例で、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンやポリ塩化ビニルを始めとしたプラスチック材料、ポリイソプレンやポリブタジエン等のゴム等の有用な樹脂を
15 生み出してきた。また、近年では、耐熱性や耐衝撃性などに優れたポリイミド樹脂や全芳香族液晶ポリマーなど極めて特性の優れた樹脂材料が開発されてきた。

しかしながら、こうした樹脂は殆ど再利用されていない現状である。また、廃棄された後、環境中に長く滞留し、地球環境に対し大いなる負荷物となっ
20 ている。産業または生活からの廃棄物は埋立地の逼迫、焼却によるダイオキシンの発生、大気中の炭酸ガス濃度の増大等、社会問題としても重要性がますます増大している。現在、炭酸ガスの排出権の問題や廃棄物の問題など、地球環境を考慮した材料や製品に対する期待が急速に高まりつつあり、また、地球資源の使用を最小限に留め、持続可能な開発を行うことが必要とされている。

25 近年、この様な課題に対して、高分子材料の再利用に関する技術開発が行なわれている。例えば、使用済みプラスチック部品を洗浄のみで再び使用する、

リユース技術。使用済み樹脂を付加価値の異なる目的のために再加工する方法や、特公平 6-24739 号公報に記載の使用済み樹脂と新樹脂をサンドイッチ状に形成する方法といった、マテリアルリサイクル技術。更に、使用済み樹脂を裁断後、モノマーまで分解するケミカルリサイクル技術、使用済み樹脂を燃料として使用するサーマルリサイクル技術などである。

しかしながら、このような物質循環技術はリユース技術では、同じ部品に限られ、またマテリアルリサイクル技術では、特に材料の劣化に伴う物性の安定性、保証の問題、外観の劣化等の問題があり基本的には相対的に低級な用途に限られる。ケミカルリサイクル技術では、適用材料に制限があり、モノマー(単量体)の収率の問題またモノマーまで分解するために多大なエネルギーを必要とする問題、更にサーマルリサイクル技術では、物質に固有の燃焼熱の問題、炭酸ガス発生抑制に対する問題などがあり、市場の要求に合致する技術はなかった。このような問題に対しては、低エネルギーで樹脂を再生できる新しい樹脂やそれを再生する技術開発が必要である。

一方、樹脂には大きく分けて、縮合重合型高分子と付加重合型高分子がある。ポリアミドに代表されるような縮合重合型高分子は酸や塩基により縮合部位で解重合を起こし易いが、ポリスチレン等の付加重合型高分子の場合は解重合させようとする、不活性ガス雰囲気中で、高温条件下での反応が必要となり、大きなエネルギーを投入しなければならない。

また、分解生成物は T. Sawaguchi et.al., Polym Int.49, 921(2000)に記載されているように、モノマーの他に、2 量体、3 量体、4 量体などの混合物であるため、この中で再び重合可能なモノマーだけを単離する必要があり、再び大きなエネルギーの投入をすることになる。また、モノマーの収率も大きな課題である。ポリプロピレン等の付加重合型の高分子によっては、このような方法では解重合しがたい樹脂もある。

この他に、特開平 8-72058 号公報に記載の、高温・高圧下または超臨界状態

の水や炭酸ガスを用いたプラスチックの分解なども検討されているが、このような方法も大量処理方法や投入エネルギーの観点でやはり最善の方法とはいえない。この様に、更に汎用的な技術開発が望まれている。

5 発明の開示

一方、現在、炭酸ガスの排出権の問題や廃棄物の問題など、地球環境を考慮した材料や製品に対する期待が急速に高まりつつあり、また、地球資源の使用を最小限に留め、持続可能な開発を行うことが必要とされている。

この様な課題は従来の付加型ポリマーがモノマーの付加反応によって合成されてお

10 られており、この様な物質を化学的に再生し、物質循環しようとする

と、モノマーまで分解する以外適切な方法がなかったことによる。

ところで、使用されるポリマーの分子よりも相対的に短い分子を一種の化学的な部品と見立てて、この部品が任意に結合・分解できるような官能基を付与すれば、この部品を用いてポリマーを合成し、成形体の様な製品として使用さ

15 れた後は再び部品の結合部位で切断し元の化学的な部品に戻すことが出来る。

この様にして得られた部品は、再びお互いに結合させることによってポリマーに再生することが可能となる。

より具体的には、基本的に2つの縮合性官能基を有する重合体と、さらにこれら2つの官能基と結合可能な2つの官能基を有する前記重合体の継手とな

20 る分子があればよい。

たとえば、スチレン重合体を例に説明する。2つの官能基を有する重合体として、分子両末端にカルボキシル基を有するスチレン重合体を用意し、一方これら2つの官能基と結合可能な2つの官能基を有する前記重合体の継手となる分子として、ブタンジオールを用意する。これらの化合物は、酸触媒を用い

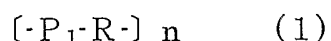
25 て脱水縮合により結合をするため、スチレン重合体がブタンジオールで次々に連結された構造を有する高分子量体となる。それぞれのスチレン重合体部分と

ブタンジオール部分はエステル結合で結合している。

この様なエステル結合は、加水分解反応により切断され、再び元の両末端にカルボキシル基を有するスチレン重合体とブタンジオールに変換され、すなわち可逆的な反応が可能である。この様にして得られた化合物は、再度同様の重縮合反応を行うことによって基本的に何度も高分子量スチレン重合体を合成することが可能である。

すなわち、

[1] 本発明は、下記構造式(1)で表される重合体 (A) に関する。



10 (式中 P_1 は、内部に縮合系を有しない連続した炭化水素鎖を骨格とする、且つ、二重結合を有する一種類以上のモノマー分子が互いに付加重合することにより生成された、付加重合体である。R は、縮合系からなる連結部を表す。n は、繰り返し単位の数で、2以上の整数を表す。)

[2] 又本発明は、前記連結部Rが、 $-CO-O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NH-CO-O-$ 、及び、 $-NH-CO-NH-$ から成る群から選択されるいずれかであることを特徴とする [1] 記載の重合体に関する。

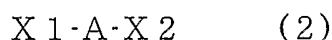
[3] また、本発明は、構造式(1)中の繰り返し単位中の P_1 とRとの間の結合標で表されるRの結合部位は、全ての繰り返し単位において同一であることを特徴とする、[1] 記載の重合体に関する。

20 [4] また、本発明は、構造式(1)中の繰り返し単位中の P_1 とRとの間の結合標で表されるRの結合部位が、隣接する繰り返し単位どおしで互いに異なることを特徴とする、[1] 記載の重合体に関する。

[5] また、本発明は、構造式(1)中の繰り返し単位中の P_1 とRとの間の結合標で表されるRの結合部位は、Rの複数の結合部位から不規則に選ばれ
25 る、[1] 記載の重合体に関する。

[6] また、本発明は、前記連結部Rが下記構造式(2)で表される請求項1、

3、4及び5のいずれか一項記載の重合体に関する。



(式中X₁およびX₂は、構造式(1)中のP₁に連結した原子団を表す。Aは、X₁およびX₂と結合し得る原子団を表す。)

- 5 [7] また、本発明は、前記X₁およびX₂が、それぞれ、-CO-O-、-CONH-、-NH-CO-O-、及び、-NH-CO-NH-から成る群から選択されるいずれかであることを特徴とする [6] 記載の重合体に関する。

[8] また、本発明は、前記X₁とX₂が同一の原子団であることを特徴とする [6] 記載の重合体に関する。

- 10 [9] また、本発明は、前記同一のX₁とX₂が-CONH-であることを特徴とする [7] 記載の重合体に関する。

[10] また、本発明は、前記X₁とX₂が互いに異なる原子団であることを特徴とする [6] 記載の重合体に関する。

- 15 [11] また、本発明は、前記X₁及び／又はX₂の、Aとの結合部位は、それぞれX₁及びX₂の複数の結合部位から不規則に選ばれる、[10] 記載の重合体に関する。

[11'] また、本発明は、前記X₁及び／又はX₂の、Aとの結合部位は、全ての繰り返し単位において同一であることを特徴とする、[10] 記載の重合体に関する。

- 20 [11''] また、本発明は、前記X₁及び／又はX₂の、Aとの結合部位は、隣接する繰り返し単位どおしで互いに異なることを特徴とする、[10] 記載の重合体に関する。

- 25 [12] また、本発明は、前記付加重合体P₁がポリスチレン、ポリブタジエン、ポリアクリロニトリル、ポリエチレン、ポリプロピレンのうちの少なくとも一つであることを特徴とする [1] 記載の重合体に関する。

[13] また、本発明は、前記Aがアルキレン基であることを特徴とする [6]

記載の重合体に関する。

[14] また、本発明は、前記アルキレン基が側鎖にフェニル基を有するものであることを特徴とする[13] 記載の重合体に関する。

[15] また、本発明は、前記アルキレン基が主鎖内にフェニレン基を有することを特徴とする[13] 記載の重合体に関する。

[16] また、本発明は、前記Aがフェニレン基であることを特徴とする[5] 記載の重合体に関する。

ここまでは、連結部R内の結合を選択的に切断することで解重合を行う工程や重合体を成形する工程などを比較的温和な条件で行なうことを前提として
10 いる。

より過酷な条件下では、重合体分子に様々な応力が働き、分子が切断されてしまう場合がある。この様に分子が切断されてしまうと、加水分解反応の後に得られる、本来2つの官能基を有する重合体であるはずの化合物が、分子の片方にのみ反応性の官能基を有する分子になり、このような分子は次の縮合反応工程で分子の成長を阻害する反応停止剤として働くため、充分高分子量のポリマ
15 ーが得られない場合がある。

そこで、このような場合には、縮合性官能基とスピントラップ基を備えた化合物(B)を混入する。こうすることによって、前記重合体(A)が付加重合部位P₁内で切断した場合、重合体(A)と化合物(B)の反応によって、重合体(A)の分子末端に縮合性官能基が付与されることになる（尚、本発明における用語「重
20 合体」には、構造式(1)で表される重合体に他の物質が混在している組成物の形態をとるものにも用いている場合がある）。

すなわち、

[17] 本発明は、[1] 記載の重合体と、
25 縮合性官能基およびスピントラップ基を備えた化合物とが混在していることを特徴とする組成物に関する。

〔18〕また、本発明は、前記重合体は P_1 と R が縮合されていることを特徴とする〔17〕記載の組成物に関する。

〔19〕また、本発明は、前記縮合性官能基とスピントラップ基を備えた化合物が下記構造式(3)で表されることを特徴とする〔17〕記載の組成物に関する。

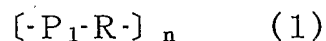


(式中、 X_3 は縮合性官能基、 X_4 はスピントラップ基、 M_1 は $-(CH_2)_{n_2}-$ 、 $-C_6H_4-$ 及び $-(CH_2)_{m_1}-C_6H_4-(CH_2)_{m_2}-$ (n_2 、 m_1 、 m_2 はそれぞれ1から8の整数を表す。ここで $-C_6H_4-$ はフェニレン基を表す。)から成る群から選択される。

〔20〕また、本発明は、前記縮合性官能基とスピントラップ基を備えた化合物がニトロソ化合物であることを特徴とする〔19〕記載の組成物に関する。

〔21〕〔1〕記載の重合体を成形してなることを特徴とする成形物に関する。

〔22〕両末端に官能基を有する付加重合体を、単独で、あるいは、二官能性の化合物を介して縮合重合することを特徴とする下記構造式(1)で表される重合体の製造方法。



(式中、 P_1 は、内部に縮合系を有しない連続した炭化水素鎖を骨格とする、且つ、二重結合を有する一種類以上のモノマー分子が互いに付加重合することにより生成された、付加重合体である。 R は、複数の P_1 を連結する、縮合系からなる連結部を表す。 n は、繰り返し単位の数で、2以上の整数を表す。)

〔23〕また、本発明は、前記構造式(1)で表される重合体に縮合性官能基とスピントラップ基を備えた化合物を添加する工程を更に有することを特徴とする〔22〕記載の重合体の製造方法に関する。

[24] また、本発明は、前記構造式(1)で表される重合体は、[2乃至16及び35及び36のいずれかに記載のものであることを特徴とする[23記載の重合体の製造方法に関する。

[25] また、本発明は、前記縮合性官能基とスピントラップ基を備えた化合物が下記構造式(3)で表されることを特徴とする[23]記載の重合体の製造方法に関する。

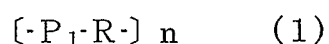


(式中、 X_3 は縮合性官能基、 X_4 はスピントラップ基、 M_1 は $-(CH_2)_{n_2}-$ 、 $-C_6H_4-$ 及び $-(CH_2)_{m_1}-C_6H_4-(CH_2)_{m_2}-$ (n_2, m_1, m_2 はそれぞれ1から8の整数を表す。)から成る群から選択される。

[26] また、本発明は、前記構造式(1)で表される重合体を成形する工程を更に有することを特徴とする[22]記載の重合体の製造方法に関する。

[27] 下記構造式(1)で表される重合体を用意する工程と、

前記重合体の前記連結部R内の結合を選択的に切断することで解重合を行う工程とを有することを特徴とする重合体の処理方法に関する。



(式中 P_1 は、内部に縮合系を有しない連続した炭化水素鎖を骨格とする、且つ、二重結合を有する一種類以上のモノマー分子が互いに付加重合することにより生成された、付加重合体である。Rは、複数の P_1 を連結する、縮合系からなる連結部を表す。 n は、繰り返し単位の数で、2以上の整数を表す。)

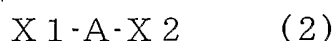
[28] また、本発明は、前記解重合工程によって得られた物質を縮合することにより再び重合体を得る工程を更に有することを特徴とする[27]記載の重合体の処理方法に関する。

[29] また、本発明は、前記再び得られた重合体を成形する工程を更に有することを特徴とする[27]記載の重合体の処理方法に関する。

[30] また、本発明は、前記解重合工程の前に、前記重合体を溶媒に溶

解する工程を更に有することを特徴とする〔27〕記載の重合体の処理方法に関する。

- 〔31〕 また、本発明は、前記連結部Rが下記構造式(2)で表され、X1、X2の少なくとも一方の結合を切断することを特徴とする〔27〕記載の重合体の処理方法に関する。



(式中、X1およびX2は、前記構造式(1)中のP1の末端に連結しうる原子団を表す。)

- 〔32〕 また、本発明は、前記構造式(1)で表される重合体に縮合性官能基とスピントラップ基を備えた化合物を添加して解重合する工程と、

前記解重合工程により得られた物質を縮合することにより再び重合体を得る工程を更に有することを特徴とする〔27〕記載の重合体の処理方法に関する。

- 〔33〕 また、本発明は、前記構造式(1)で表される重合体は、〔2〕乃至〔16〕及び〔11'〕及び〔11''〕のいずれかに記載のものであることを特徴とする〔32〕記載の重合体の処理方法に関する。

〔34〕 また、本発明は、前記縮合性官能基とスピントラップ基を備えた化合物が下記構造式(3)で示される〔32〕記載の重合体の処理方法に関する。



- (式中、X3は縮合性官能基、X4はスピントラップ基、M1は $-(CH_2)_{n_2}-$ 、 $-C_6H_4-$ 及び $-(CH_2)_{m_1}-C_6H_4-(CH_2)_{m_2}-$ (n_2 、 m_1 、 m_2 はそれぞれ1から8の整数を表す。)から成る群から選択される。

図面の簡単な説明

- 図1は、実施例10で得られたポリマーのGPCによる分子量分布(微分曲線)を示す図である。

図2は、実施例10で得られたポリマーのF T・I Rを測定した結果を示す図である。

図3は、実施例10で得られたポリマーの熱分解特性を測定した結果を示す図である。

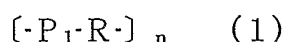
- 5 図4は、実施例35において分解回収されたポリスチレン重合体のG P Cによる分子量分布(微分曲線)を示す図である。

発明の実施の形態

以下、本発明を詳細に述べる。

10 (重合体)

本発明の中心となる化合物は、構造式(1)で表される重合体である。



- 式中、 P_1 は、連続した炭化水素鎖を骨格とする付加重合体であり、二重結合を有する一種類以上のモノマー分子が互いに付加重合することにより生成
15 されたポリマーもしくはオリゴマーである。Rは、複数の P_1 を連結する、縮合系からなる連結部、nは、繰り返し単位の数で、2以上の整数である。Rの部分のみで選択的に解重合を行うために、 P_1 は、ポリエステルなどの縮合系を含んではならない(後述)。連結部Rに関しては、大きく分けて2種の形態があり、これに基づいた重合体の形態について次に示す。

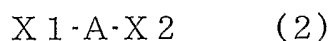
20 (連結形態1)

- 第一の好ましい形態として、前記の付加重合体 P_1 が直接スペーサーを介さずに解離性の結合によって連結されているものが挙げられる。すなわち、エステル結合(-COO-)、アミド結合(-CONH-)、ウレタン結合(-NH-COO-)、尿素結合(-NH-CO-NH-)などの結合によって重合体 P_1 が連結されているもの
25 である。この際、これら結合の主鎖に対する向きが、すべての繰り返し単位において同一であるもの、隣接する繰り返し単位ごとに互いに逆であるものが挙

げられる。例えば、[1]重合体 P_1 の一方の末端にカルボキシル基、もう一方の末端にアミノ基を用意して連結させた場合(結合の主鎖に対する向きは、すべての繰り返し単位において同一)、[2]重合体 P_1 の両末端にカルボキシル基を有するものと両末端にアミノ基を有するものの2種を連結させた場合(結合の主鎖に対する向きは、隣接する繰り返し単位ごとに互いに逆)がこれに相当する。

(連結形態2)

第二の好ましい形態としては、連結部Rとして、構造式(2)で表される低分子化合物を用いるものが挙げられる。



10 式中、 X_1 および X_2 は、付加重合体 P_1 の末端に連結しうる連結基であり、Aは後述するスペーサーである。

前記 X_1 および X_2 は解離性の結合であり、それぞれ、エステル結合(-COO-)、アミド結合(-CONH-)、ウレタン結合(-NH-COO-)、尿素結合(-NH-CO-NH-)のうちいずれか一つであることが望ましい。特に、アミド結合であることが好ましい。形態として、 X_1 と X_2 が同一であるもの、 X_1 と X_2 が互いに異なるものが挙げられる。これらは、原料の入手容易性、および、後述する解重合時の利便性に鑑みて選択されるものである。

X_1 と X_2 が互いに異なる場合においては、繰り返し単位内における X_1 と X_2 の配置が、すべての繰り返し単位において同一であるもの、隣接する繰り返し単位ごとに互いに逆であるものが挙げられる。例えば、重合体 P_1 の両末端にカルボキシル基を有するものをエタノールアミンと縮合する場合において、[1] P_1 の一方の端がアミド、もう一方がエステルである場合、[2] P_1 の両端ともアミドまたはエステルである場合がこれに相当する。これらは、合成時の反応効率、および、後述する解重合時の利便性に鑑みて選択されるものである。

また、 X_1 と X_2 が同一である場合、それら同一の X_1 と X_2 は解離性(可逆

反応性)の結合である。この際、これら結合の主鎖に対する向きが、すべての繰返し単位において同一であるもの、隣接する繰返し単位ごとに互いに逆であるものが挙げられる。これらは、原料の入手容易性、および、後述する解重合時の利便性に鑑みて選択されるものである。例えば、重合体 P_1 の両末端に

5 カルボキシル基を有するものをエタノールアミンと縮合する場合において、
[1] P_1 の一方の端がアミド、もう一方がエステルである場合、[2] P の両端ともアミドまたはエステルである場合がこれに相当する。これらは、合成時の反応効率、および、後述する解重合時の利便性に鑑みて選択されるものである。

(各構成成分の組成)

10 付加重合体 P_1 は、具体的には、ポリスチレン、ポリブタジエン、ポリアクリロニトリル、ポリエチレン、ポリプロピレンなどで構成される重合体が挙げられる。また、これらの共重合体であってもよいが、エステル、アミドなどの縮合系が含まれてはならない。重合体の重合度は、全体の分子量と解離性結合の含量から設定されるものであり、すなわち、必要とされる機械的強度等の物

15 性と解重合の容易さを考慮して設定されるものである。従って、望ましい範囲は一義的に決まるものではないが、合成過程に鑑みた実用的な範囲として2以上が望ましく、特に2~2000 が好ましい。

連結形態2におけるスペーサーAは、重合体 P_1 の物性を損なわないものが好ましい。Aは炭素数1~14のアルキレン基のような脂肪族化合物、芳香族

20 化合物のいずれでもかまわないが、すなわち、耐水性、重合反応性の観点から、少なくとも一つ芳香族を含む化合物が、より好適である。特に、ポリスチレンなどの芳香環を有するブロックに対しては、側鎖にフェニル基を有するアルキレン基(例: $\cdot\text{CHPh}\cdot\text{CH}_2\cdot$)、主鎖内にフェニレン基を有するアルキレン基(例: $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Ph}\cdot\text{CH}_2\cdot$)、または、フェニレン基($\cdot\text{Ph}\cdot$)が好適である。

25 一方、スペーサーAを有する連結部位としては、例えば、少なくとも一つ芳香族を含む化合物としては、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、

p-キシレンジアミン、m-キシレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフォ
ン、2-(4-アミノフェニル)エチルアミン、2,2'-ジチオジアニリンなどがあ
5 げられる。

また、それ以外としても、3,3'-ジアミノジピロピルアミン、2,2' ジア
ミノジエチルエーテルなどの脂肪族化合物も挙げられる。

(製造方法)

本発明の重合体は、両末端に官能基を有する化合物を単独で、あるいは、二
10 官能性化合物をもちいて縮合することによって合成される。すなわち、連結形
態1の場合は、付加重合体Pの両末端を、アミノ基、カルボキシル基などに官
能化したものを用意し、これを熔融状態または溶液において、必要であれば触
媒、活性中間体を用いて、縮合することによって得ることができる。連結形態
2の場合も、同様に両末端に官能基を有する化合物P₁と連結用の二官能性化
15 合物(構造式(2)の部位を与える原料)を同様な手法で縮合することによって得
ることができる。最終的な全体の分子量は、重量平均分子量で10⁴~10⁶が好ま
しい。

(成形体)

本発明の重合体は、構成成分である付加重合体そのものによる高分子を用い
20 た場合と同等な樹脂成形体を与える。すなわち、上記したような熱可塑性高分
子P₁を用いた場合には、従来公知の圧縮成形、押出成形、射出成形を行うこ
とができ、なおかつ、下記に述べる新規なりサイクル性を有する樹脂成形体を
提供することができる。成形体は、リサイクルに支障のない範囲で、可塑剤、
色材、フィラー、安定剤、難燃剤などを含んでよい。

25 (解重合およびリサイクル)

本発明の重合体は、連結部R内の解離性結合を選択的に切断することによっ

て解重合され、再縮合可能なパーツを与える。該解重合は、解離性の結合を切断するものであるため、比較的少ないエネルギー投入で行うことができる。解重合に用いる反応は特に限定するものではないが、容易なものとして加水分解が挙げられる。例えば、使用後の成形体そのもの、あるいは、フレーク化したものを適当な溶媒中で、酸またはアルカリを触媒として比較的温和な条件で作用させ、当該結合を加水分解することにより解重合を行う。解重合によって、劣化部位や添加物の除去が行い易くなり、より精製された状態で再生原料を回収することができる。

連結形態 2 の場合、切断の方法は、連結部 R 内の X 1、X 2 の双方を切断する方法、および、いずれか一方のみを切断する方法が挙げられる。後者においては、X 1、X 2 が互いに異なる連結基である場合が好ましい。一方のみを切断する方法は、X 1 と X 2 の配置がすべての繰り返し単位において同一である場合に、解重合後に繰り返し単位を単一生成物として生成するために、精製や再縮合における取扱いが容易になるといった長所を有している。

解重合によって得られた生成物は、そのまま、あるいは必要であれば反応性の修飾を行った後、再縮合によって初期の重合体(2)を再生することができ、さらに該重合体を用いて成形体を再生することができる。必要に応じて、例えば異なる用途に適合させるために、縮合度(構造式(1)中の n)を変更したり、連結形態を変更させて物性を制御したりすることも可能である。

20 (スピントラップ化合物の添加)

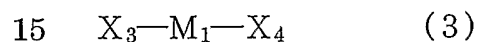
前述の通り、付加重合部位 P₁ 内で切断するような過酷な条件のもとでも本発明の目的を達成するには、スピントラップ機能を有する化合物(B)を添加するとよい。この場合、重合体(A)と化合物(B)の反応によって、重合体(A)の分子末端に縮合性官能基が付与されることになる。

スピントラップ機能を有する化合物(B)を樹脂に添加する方法については例えば、特開平 9-176372号公報には、熔融流れの安定化、変色の防止の目的で、

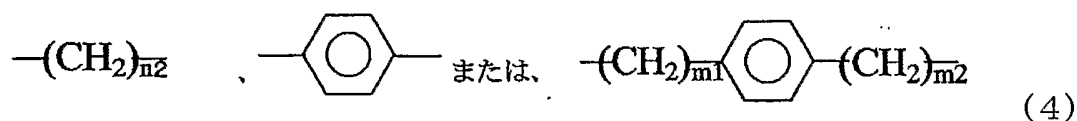
イソオキサゾリジン化合物を添加する方法が述べられている。また、特開平 7-324028号公報には美容用または皮膚科学用組成物の光線保護、抗老化、および/または抗ざ瘡（ざ瘡：acne）処理の目的で、スピントラップ化合物を添加する事が述べられている。これらは、マトリックス材料の酸化劣化を防止する目的、すなわちスピントラップ化合物によって、酸素または酸化によって生じた過酸化ラジカルを捕捉し、材料の劣化を防止するものであり、ポリマー分子の修復を目的としたものではなく、またそのような効果もない。

一方、本発明の機構は次の通りである。重合体が外部応力によって切断されると、切断位置にフリーラジカルが生じる。ここに、縮合性官能基とスピントラップ基を備えた化合物(B)が共存すると、前記フリーラジカルはスピントラップ基によって捕捉され、結果的に化合物(B)の縮合性官能基が切断された重合体の分子末端に付加される。

このような縮合性官能基とスピントラップ基を備えた化合物(B)は構造式(3)であらわすことができる。

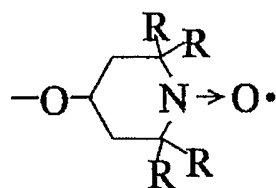


ここで、 X_3 は縮合性官能基、 X_4 はスピントラップ基をあらわし、 M_1 は構造式(4)の構造を示している。



また、ここで、 n_2 、 m_1 、 m_2 はそれぞれ 1 から 8 の整数を表している。また、芳香環への結合位置は図中のパラ位以外にもオルソ位、メタ位であってもかまわない。

縮合性官能基 X_3 は、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、など一般の縮合反応可能な官能基をあらわしている。一方、スピントラップ基 X_4 は、ニトロソ化合物が好適である。ニトロソ化合物としてはたとえば、構造式(5)の様な化合物を使用することが出来る。



(5)

その他にも、パラニトロソデュレン誘導体なども使用することが出来る。

この様な反応による分子修復は例えば次のような工程で有用である。まず、先に述べた分子両末端に縮合性官能基を有する付加重合体を用いて、ポリマー

5 の重合、解重合を繰返す系において、特に解重合の工程で攪拌などにより分子が切断される場合がある。この工程で、縮合性官能基とスピントラップ基を備えた化合物を混入しておけば切断による生成ラジカルは、スピントラップ基により捕捉される。また、この工程ではポリマー溶液中に酸素が溶解していると、分子の切断時に反応性の高い酸素が優先的に分子切断ラジカルと反応し好ま

10 しくない過酸化ラジカルを生成してしまうため、窒素ガスの様な不活性ガスで溶液をバブリングし、溶液中から酸素を十分除去しておくことが必要である。また、反応自身も不活性ガス雰囲気中で行なう必要がある。

次に重合反応の後に得られる高分子量重合体を形成加工するプロセスに於いて、あらかじめ重合体中に縮合性官能基とスピントラップ基を備えた化合物

15 を混入しておけばよい。成型加工機中では、熱と剪断応力など大きな応力が樹脂にかかり、分子鎖の切断が生じるが、固相中であっても分子鎖切断ラジカルはスピントラップ基によって捕捉される。

縮合性官能基とスピントラップ基を備えた化合物の混入濃度は、前者の様な溶液反応の場合は原料樹脂に対して、0.01%から5%、好ましくは0.1%から

20 3%が好適である。また、後者のように固相中であれば、溶液中の反応よりも分子の移動が束縛されるため、0.1%から5%程度が好適である。

この様に、2つの官能基を有する重合体と、これら2つの官能基と結合可能な2つの官能基を有する前記重合体の継手となる分子をもちいて、重合、解重

合反応を行なう技術にたいして、縮合性官能基とスピントラップ基を備えた化合物を添加することによって、前記技術の収率、純度、得られる樹脂の物性など、繰返し再現性、反応の信頼性を向上することができる。この技術を用いれば、樹脂の再生処理回数を大きく向上することが可能となる。すなわち、成形品や包装材料として使用された樹脂は、回収され、さらに解重合を行うことによって、次の樹脂の原料として取り扱うことができる。また、再度重合反応を行うことによって、使用目的のレベルを下げることなく、再生樹脂として使用できる。このような技術は、従来技術的に適用が制限されていたリサイクル技術を大きく塗り替えるものである。

10 しかしながら、本技術は、従来の技術である成形品のリユース技術、サンドイッチ成形などのマテリアルリサイクル技術、樹脂を原料のモノマーまで分解するケミカルリサイクル技術、燃焼時の熱を利用するサーマルリサイクル技術など、様々な技術と組合せて実施することも可能で、物質循環のモデルを制限するものでもない。

15

実施例

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。但し、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

(実施例 1 スペーサーを有するエステル結合ポリマーの合成 1)

20 1,4-ブタンジオール 2 g と両末端ジカルボン酸ポリスチレン(サイエンティック ポリマー プロダクト社製、Mw.2.5 万 ; Mw.は重量平均分子量を表す) 5 g をフラスコに入れ 窒素雰囲気下で 180℃に加熱した。ここへ、オルトチタン酸テトライソプロピル 35mg をトルエン 100 μ L に加え希釈したものを入れ攪拌した。180~200℃に保ちながら、生成した水、ジオールを蒸留で除いた。

25 最終的に 6.67kPa になるように、減圧下で反応を行った後、反応物を熱いままフラスコより取り出し、白色ワックス状のポリマーを得た(化合物No.A-1)。

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下、GPCと表す)により、以下の条件で分子量測定した。

測定装置:東ソー製、HLC 8120 GPC

カラム :東ソー製、TSKgel SuperHZM-M+HZM-N

5 溶離液 :THF、40℃

標準 :ポリスチレン(ポリマーラボラトリーズ製)換算

得られた重合体の重量平均分子量は 40 万であり、繰返し単位の数 n は約 16 であると推定された。

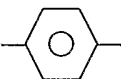
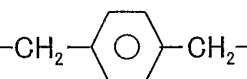
(実施例 2～5:スパーサーを有するエステル結合ポリマーの合成 2～5)

10 実施例 1 と同様の条件において、両末端ジカルボン酸ポリスチレン(PS)のポリマー部分(P)を分子量の異なるポリスチレンやポリプロピレン(PP)、ポリエチレン(PE)に代え、また、1,4-ブタンジオールを他のジオール化合物に代え、同様に合成を行った。

実施例 1～5 を具体的に下記表 1 に示す。

15 簡便に表すために、合成例において、実施例 1 の 1,4-ブタンジオールと両末端ジカルボン酸のポリスチレン(Mw.2.5 万 ; Mw.は重量平均分子量を表す)から繰返し単位の数 n が 16 のエステル結合ポリマーを合成した場合を表 1 の A・1 のように示し、以下実施例 2～5 についても同様に示した。

表 1

実施例 No.	化合物 No.	P(Mw.)	R			n
			X1	A	X2	
実施例 1	A-1	PS(2.5 万)	COO	1,4-C ₆ H ₈	OCO	16
実施例 2	A-2	PS(1.5 万)	COO		OCO	4
実施例 3	A-3	PP(5000)	COO	1,8-C ₈ H ₁₆	OCO	70
実施例 4	A-4	PE(5 万)	COO	2,5-C ₆ H ₁₂	OCO	9
実施例 5	A-5	PS(10 万)	COO		OCO	3

(実施例 6 スペーサーを有するアミド結合ポリマーの合成 1)

- 両末端ジカルボン酸ポリスチレン(Mw.1.5 万) 5 g をエタノール 100ml に懸濁した物に、ヘキサン-1,6-ジアミン 0.2g をエタノール 10ml に溶解した物を加え、室温で攪拌すると、発熱し白色沈殿が生成した。反応終了後、吸引濾過で結晶を取り出し、エタノールで 2 回洗浄し、ナイロン塩を得た。このナイロン塩 3 g をフラスコに入れ、内部を窒素置換した後、ゆっくり減圧しながら溶融するまで、加熱した。内容物は徐々に粘稠になり、淡黄色不透明のポリマーが得られた。(化合物 No. B-1)。

GPC 測定により、得られた重合体の重量平均分子量は 46.5 万であり、繰り返し単位の数 n は約 31 であると推定された。

(実施例 7～9: スペーサーを有するアミド結合ポリマーの合成 2～4)

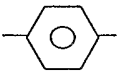
- 実施例 6 と同様の条件において、両末端ジカルボン酸ポリスチレン(P S)のポリマー部分(P)を分子量の異なるポリスチレンやポリプロピレン(P P)に代え、また、ヘキサン-1,6-ジアミンを他のジオール化合物に代え、同様に合成を行った。

実施例 6～9 を具体的に下記表 2 に示す。

簡便に表すために、合成例において、実施例 6 のヘキサン-1,6-ジアミンと両末端ジカルボン酸のポリスチレン(Mw.1.5 万；Mw.は重量平均分子量を表す)から繰り返し単位の数 n が 31 のアミド結合ポリマーを合成した場合を表

5 2 の B-1 のように示し、以下実施例 7～9 についても同様に示した。

表 2

実施例 No.	化合物 No.	P(Mw.)	R			n
			X1	A	X2	
実施例 6	B-1	PS(1.5 万)	CONH	1,6-C ₆ H ₁₂	NHCO	31
実施例 7	B-2	PS(10 万)	CONH	1,3-C ₆ H ₆	NHCO	7
実施例 8	B-3	PS(5 万)	CONH	2,5-C ₅ H ₁₀	NHCO	24
実施例 9	B-4	PP(2000)	CONH		NHCO	10

(実施例 10 スペーサーを有するアミド結合ポリマーの合成 5)

窒素導入管とかき混ぜ機がついたフラスコ中に、Mw2.5 万の P S ジカルボ
 10 ン酸 5.0g(0.2mmol)、4,4'-ジアミノフェニルエーテル 40.05mg(0.2mmol)、
 亜リン酸トリフェニル 248mg(0.8mmol)、塩化リチウム 30mg を取り、N-
 メチルピロリドン(NMP)2 ml 及びピリジン 0.2ml に溶解し、窒素雰囲気下
 100℃で 1 時間かき混ぜた。重合溶液をメタノール 200ml に注ぎ、析出したポ
 リマーを濾別した。ポリマー中に残存する溶媒や縮合剤を除くために、得られ
 15 たポリマーをメタノール 100ml 中で、1 時間還流後、濾別し、減圧下に乾燥
 し、白色繊維状ポリマーを得た(化合物 No. B-5)。

G P Cにより、以下の条件で分子量測定した。

測定装置:東ソー製、H L C 8120 G P C

カラム :東ソー製、T S Kgel SuperH Z M・M+H Z M・N

溶離液 : THF、40℃

標準 : ポリスチレン(ポリマーラボラトリーズ製)換算

得られた重合体の重量平均分子量は 37 万であり、繰返し単位の数 n は約 11
であると推定された。GPC による分子量分布(微分曲線)を図 1 に示す。1 が
5 原料 PS に関する曲線であり、2 が重合途中の曲線、3 が得られる重合体に関
する曲線である。

さらに、得られたポリマーの FT-IR を測定した結果を図 2 に示す。パーキン
エルマー製 1720 X 装置を用い、KBr 錠剤法により、測定した。

アミド I 由来の吸収ピーク a が $1687, 1653\text{cm}^{-1}$ に、アミド II 由来のピーク
10 a が 1560cm^{-1} 、芳香族エーテル由来ピーク b が $1262, 1217\text{cm}^{-1}$ にそれぞれ
あることから、アミド結合により、ポリマーは重合されたことを確認した。

熱分解特性(熱天秤; TG)を、MAC SCIENCE 製 TG-DTA 2000
S(温度範囲 $\sim 500^\circ\text{C}$ 、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ in N_2gas)を用いて測定した。図 3
にその結果を示す。同図中、A が本実施例にて得られたポリマーの曲線、B が
15 該 PS 市販品の曲線である。

図 3 に示すように、熱分解特性は、アミド結合のない PS (和光純薬製、PS)
と比較して、熱分解開始温度も同じで同等の耐熱性を示した。

(実施例 11 スーパーを有するアミド結合ポリマーの合成 6)

窒素導入管とかき混ぜ機がついたフラスコ中に、Mw 5 万の PS ジカルボン
20 酸 $10.0\text{g}(0.4\text{mmol})$ 、4,4'-ジアミノフェニルメタン $80.25\text{mg}(0.4\text{mmol})$ 、
亜リン酸トリフェニル $490\text{mg}(0.8\text{mmol})$ 、塩化カルシウム 60mg を取り、NMP
4 ml 及びピリジン 0.4ml に溶解し、窒素雰囲気下 100°C 2 時間攪拌した。
重合溶液をメタノール 400ml に注ぎ、析出したポリマーを濾別した。得られ
たポリマーをメタノール 200ml 中で、1 時間還流後、濾別し、減圧下に乾燥
25 し、白色繊維状ポリマーを得た(化合物 No. B-6)。GPC 測定により、得られ
た重合体の重量平均分子量は 52 万であった。

(実施例 12 スペーサーを有するアミド結合ポリマーの合成 7)

窒素導入管と攪拌機がついたフラスコ中に、Mw 4000 のポリエチレンジカルボン酸 12.5g(0.25mmol)、p-フェニレンジアミン 54.1mg(0.5mmol)、亜リン酸トリフェニル 310mg(1 mmol)、塩化リチウム 100mg、塩化カルシウム 300mg を取り、NMP 5 ml 及びピリジン 1 ml に溶解し、窒素雰囲気下 100℃
5 で6時間攪拌した。重合溶液をメタノール 300ml に注ぎ、析出したポリマーを濾別した。得られたポリマーをメタノール 150ml 中で、1時間還流後、濾別し、減圧下に乾燥し、白色繊維状ポリマーを得た(化合物No.B-7)。GPC測定により、得られた重合体の重量平均分子量は 12 万であった。

10 (実施例 13 スペーサーを有するアミド結合ポリマーの合成 8)

窒素導入管と攪拌機がついたフラスコ中に、Mw 5000 のポリプロピレンジカルボン酸 10.0g、p-キシレンジアミン 80mg、亜リン酸トリフェニル 500mg を取り、NMP 4 ml 及びピリジン 1 ml に溶解し、窒素雰囲気下 100℃で5時間攪拌した。重合溶液をメタノール 400ml に注ぎ、析出したポリマーを濾
15 別した。得られたポリマーをメタノール 200ml 中で、1時間還流後、濾別し、減圧下に乾燥し、白色繊維状ポリマーを得た(化合物No.B-8)。GPC測定により、得られた重合体の重量平均分子量は 9 万であった。

(実施例 14 スペーサーを有するアミド結合ポリマーの合成 9)

窒素導入管と攪拌機がついたフラスコ中に、 α -アミノ- ω -カルボキシ末端ポリエチレン(Mw.4000)10.0g、亜リン酸トリフェニル 500mg(0.8mmol)、塩化リチウム 60mg を取り、ピリジン 5 ml に溶解し、窒素雰囲気下 100℃で5時間攪拌した。重合溶液をメタノール 400ml に注ぎ、析出したポリマーを濾
20 別した。得られたポリマーをメタノール 200ml 中で、1時間還流後、濾別し、減圧下に乾燥し、白色繊維状ポリマーを得た(化合物No.B-9)。GPC測定により、得られた重合体の重量平均分子量は 2 万であった。
25

(実施例 15 スペーサーのないエステル結合ポリマーの合成 1)

- α -ヒドロキシ- ω -カルボキシ末端ポリスチレン(ポリマーサイエンス社製、Mw.5万)3gをフラスコに入れ、窒素雰囲気下で180℃に加熱した。ここへ、ジブチル錫オキサイド 35mg を入れ攪拌した。180～200℃に保ちながら、生成した水、ジオールを蒸留で除いた。減圧下で反応を行った後、反応物を熱いままフラスコより取り出し、白色ポリマーを得た(化合物No.C-1)。

GPC測定により、得られた重合体の重量平均分子量は70万であり、繰り返し単位の数 n は約14であると推定された。

(実施例16～17)

(スペーサーのないエステル結合ポリマーの合成2～3)

- 10 実施例15と同様の条件において、 α -ヒドロキシ- ω -カルボキシ末端ポリスチレンを分子量の異なるポリスチレンやポリエチレンに代えて、実施例16、17のエステル結合ポリマーを合成した。

(実施例18～19)

(スペーサーのないアミド結合ポリマーの合成1～2)

- 15 また、 α -ヒドロキシ- ω -カルボキシ末端ポリスチレンを α -アミノ- ω -カルボキシ末端ポリスチレン・ポリプロピレンに代えて、実施例18、19のアミド結合ポリマーを合成した。

実施例15～19を具体的に下記表3に示す。

- 20 簡便に表すために、合成例において、 α -ヒドロキシ- ω -カルボキシ末端ポリスチレン(Mw.5万; Mw.は重量平均分子量を表す)から繰り返し単位の数 n 14のポリマーを合成した場合は表3のC-1のように示し、以下実施例11～14についても同様に示した。なお、原料として α -アミノ- ω -カルボキシ末端ポリスチレンを用いた場合には、RをCONHと示す。

表 3

実施例 No.	化合物 No.	P	R	n
実施例 15	C-1	PS(5 万)	COO	14
実施例 16	C-2	PS(5000)	COO	8
実施例 17	C-3	PE(2 万)	COO	27
実施例 18	D-1	PP(4000)	CONH	4
実施例 19	D-2	PS(1 万)	CONH	21

(実施例 20)

(スペーサーのないアミド結合ポリマーの合成 3)

- 5 α -アミノ- ω -カルボキシ末端ポリスチレン(Mw.5 万) 3 g をフラスコに入れ、窒素雰囲気下で 180℃に加熱した。ここへ、ジブチル錫オキサイド 35mg を入れ攪拌した。180~200℃に保ちながら、生成した水、ジオールを蒸留で除いた。減圧下で反応を行った後、反応物を熱いままフラスコより取り出し、白色ポリマーを得た(化合物No.D-3)。

- 10 GPC測定により、得られた重合体の重量平均分子量は 50 万であった。

(実施例 21 スペーサーを有するウレタン結合ポリマーの合成 1)

- 蒸留したクロロベンゼンと o-ジクロロベンゼンを 80 / 20(容量比)に混合した物を反応溶媒として用いた。攪拌機、温度計、窒素導入管、乾燥管の付いた還流冷却器を取り付けた四つ口フラスコに、1,4-ブタンジオール 3 g と溶媒
 15 120ml を入れた。十分に窒素置換してから、窒素導入管を外し、乾燥管をつけた滴下漏斗につけかえ、これに両末端イソシアネートポリスチレン 5 g、溶媒 60ml を入れた。攪拌しながら加熱し、攪拌が始まったら滴下漏斗内容物の半量を一度に加えて激しく攪拌する。残りの半量は 3 時間にわたって滴下し、さらに 1 時間還流した。次に、室温まで冷却し析出したポリマーを濾取した。ポ

リマーを熱ジメチルホルムアミドに溶かし、これにメタノール 50ml を加え、一夜冷蔵庫に放置後、再沈したポリマーを濾取、真空乾燥した。(化合物 No. E-1)

得られた重合体の重量平均分子量は 30 万であり、重合度は約 30 であると
5 推定された。

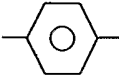
(実施例 22～25 スペースを有するウレタン結合ポリマーの合成 2～5)

実施例 21 と同様の条件において、両末端イソシアネートポリスチレン(P S)のポリマー部分(P)を分子量の異なるポリスチレンやポリプロピレン(P P)、ポリエチレン(P E)に代え、また、1,4-ブタンジオールを他のジオール化合物に
10 代え、同様に合成を行った。

実施例 21～25 を具体的に下記表 4 に示す。

簡便に表すために、合成例において、実施例 21 の 1,4-ブタンジオールと両末端イソシアネートのポリスチレン(Mw.1 万 ; Mw.は重量平均分子量を表す)から繰り返し単位の数 n30 のウレタン結合ポリマーを合成した場合を表 4 の
15 E-1 のように示し、以下実施例 22～25 についても同様に示した。

表 4

実施例 No.	化合物 No.	P	R			n
			X1	A	X2	
実施例 21	E-1	PS(1 万)	OCONH	1,4-C ₄ H ₈	NHOCO	30
実施例 22	E-2	PS(5000)	OCONH	1,12-C ₁₂ H ₂₄	NHOCO	22
実施例 23	E-3	PS(5 万)	OCONH	C ₂ H ₄	NHOCO	
実施例 24	E-4	PE(1 万)	OCONH		NHOCO	6
実施例 25	E-5	PS(2.5 万)	OCONH	1,8-C ₉ H ₁₈	NHOCO	12

(実施例 26 スペーサーを有する尿素結合ポリマーの合成 1)

蒸留したクロロベンゼンと *o*-ジクロロベンゼンを 80 / 20(容量比)に混合した物を反応溶媒として用いた。攪拌機、温度計、窒素導入管、乾燥管の付いた還流冷却器を取り付けた四つ口フラスコに、ヘキサン-1,6-ジアミン 3g と溶媒 120ml を入れた。十分に窒素置換してから、窒素導入管を外し、乾燥管をつけた滴下漏斗につけかえ、これに両末端イソシアネートポリスチレン(Mw.5000) 5g、溶媒 60ml を入れた。攪拌しながら、滴下漏斗内容物の半量を一度に加えて激しくかき混ぜる。残りの半量は 3 時間にわたって滴下し、さらに 1 時間攪拌した。次に、冷却し析出したポリマーを濾取した。ポリマーを熱ジメチルホルムアミドに溶かし、これにメタノール 50ml を加え、一夜冷蔵庫に放置後、再沈したポリマーを濾取、真空乾燥した。(化合物 No.F-1)

GPC 測定により、得られた重合体の重量平均分子量は 10 万であり、繰り返し単位の数 n は約 20 であると推定された。

実施例 26 を具体的に下記表 5 に示す。

簡便に表すために、合成例において、実施例 26 のヘキサン-1,6-ジアミンと両末端イソシアネートのポリスチレン(Mw.5000 ; Mw.は重量平均分子量を表す)から繰り返し単位の数 n が 20 の尿素結合ポリマーを合成した場合を表 5 の F-1 のように示した。

表 5

実施例 No.	化合物 No.	P	R			n
			X1	A	X2	
実施例 26	F-1	PS(5000)	NHCONH	1,6-C ₆ H ₁₂	NHCONH	20

(実施例 27~33、成形)

上記実施例で合成された重合体の粉体を用い、下記表 6 に示す方法によって成形した。それぞれ、良好な成形体を得た。

表 6

実施例 No.	重合体	方法	条件	形状
実施例 27	B-4	圧縮	200°C、3MPa	角板(20cm × 20cm × 3mm)
実施例 28	D-4	圧縮	200°C、3MPa	角板(20cm × 20cm × 3mm)
実施例 29	C-1	押出	220°C、100rpm、単軸	丸棒(5mm φ)
実施例 30	A-1	射出	220°C(先端)、 射出圧 90MPa	カップ型 (5cm φ × 7cm、1mm 厚)
実施例 31	B-5	圧縮	200°C、3MPa	角板(20cm × 20cm × 3mm)
実施例 32	B-9	押出	210°C、100rpm、単軸	丸棒(5mm φ)
実施例 33	B-6	射出	220°C(先端)、 射出圧 80MPa	カップ型 (5cm φ × 7cm、1mm 厚)

(実施例 34、リサイクル)

実施例 30 で作製された成形体を破碎し、その 10g をトルエン 400ml に溶解した。1 mol/L(1 N)水酸化ナトリウム水溶液 400ml を添加し、100°C で 24h 攪拌した。GPC により、分子量が原料ポリスチレン重合体の値に減少したことを確認した。溶媒を留去した後、10%酢酸水溶液で洗浄を行い、さらにエタノールで洗浄を行って、乾燥させた。回収物は、赤外吸収スペクトルにより、ポリスチレン誘導体であることが確認された。この粉末を用いて、実施例 1 と同様に合成を行い、同様の結果を得た。

(実施例 35、リサイクル)

実施例 31 で作製された成形体を破碎し、その 10g をキシレン 300ml に溶解した。94%硫酸 100ml を添加し、110°C で 27 時間攪拌した。図 4 に分子量分布微分曲線を示す。同図中、4 は成形ポリマーの曲線、5 は処理開始後 7 時間経過後の資料の曲線、そして 6 はリサイクル品の曲線である。図 4 に示すように、GPC により、分子量が原料ポリスチレン重合体の値に減少したことを

確認した。溶媒を留去した後、1 mol/L(1 N)炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄を行い、さらにエタノールで洗浄を行って、乾燥させた。回収物は、赤外吸収スペクトルにより、ポリスチレン誘導体であることが確認された。この粉末を用いて、実施例 10 と同様に合成を行い、同様の結果を得た。

5 次に、

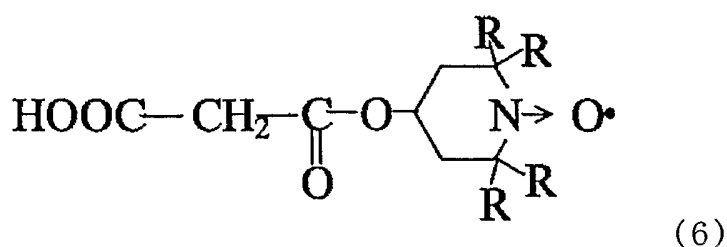
(実施例 36)

(ポリマーの合成 1)

2つの縮合性官能基を有する重合体として、分子両末端にカルボキシル基を有する、分子量 25000 のスチレン重合体を用意する。さらにこれら2つのカルボキシル基と結合可能な2つの官能基を有する前記重合体の継手となる分子として、ブタンジオールを用意する。これらの化合物をフラスコ中で 180℃まで昇温し、攪拌しつつ触媒としてチタンイソプロポキシド、0.5 質量%を添加する。反応フラスコ中は窒素ガスで置換し、徐々に 6.67kPa まで減圧して、脱水縮合反応で発生する水を除去する。反応は、3時間行ない、ポリマーを回収する。

(ポリマーの分解 1)

合成されたポリマーを 10 質量%の濃度で、N,N'-ジメチルホルムアミド(DMF)に溶解し、1 mol/L(1 N)塩酸を添加し、攪拌しつつ 40℃で5時間加水分解を行なう。この時、縮合性官能基とスピントラップ基を備えた化合物として構造式(6)であらわされる次の化合物をポリマーに対して 0.1%添加する。



得られた分子両末端にカルボキシル基を有する、分子量 25000 のスチレン重合体は、トルエンへの溶解、メタノールへの沈殿を繰返し回収する。一方、

分解で生成したブタンジオールは蒸留により回収する。

(ポリマーの再合成 1)

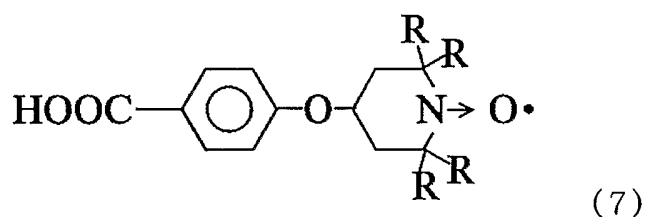
得られた分子両末端にカルボキシル基を有する、分子量 25000 のスチレン
重合体とブタンジオールを原料として、(ポリマーの合成 1)と同様の方法でポ
5 リマーを合成する。

(ポリマーの合成 1)と(ポリマーの再合成 1)でそれぞれ得られたポリマーは、
GPCで分子量分布を計測し、同等であることを確認した。

(実施例 37)

(ポリマーの成形加工 1)

10 実施例 36 の(ポリマーの合成 1)で合成されたポリマーを原料に、縮合性官能
基とスピントラップ基を備えた化合物として構造式(7)であらわされる化合物
を 1 % 添加したものを成形加工用の原料とする。



この原料を用いて、180℃で押し出し成形加工を行ない、プリンターの筐体
15 を成形する。

(ポリマーの分解 2)

成形されたポリマーを実施例 1 の(ポリマーの分解 1)と同様の方法で加水分解
を行なう。このとき、本実施例ではすでに縮合性官能基とスピントラップ基
を備えた化合物として構造式(7)の化合物が添加されているので、新たに添加
20 する必要は必ずしもない。

(ポリマーの再合成 2)

回収された、原料を用いて、実施例 36 の(ポリマーの再合成 1)と同様の方法
でポリマーの重合を行なう。こうして得られたポリマーと本実施例の成型加工

前のポリマーのGPCを比較し、同等の分子量分布を有していることを確認する。

(実施例 38)

(ポリマーの合成 2)

- 5 2つの縮合性官能基を有する重合体として、分子両末端にカルボキシル基を有する、分子量 25000 のスチレン重合体と同様に分子量末端にヒドロキシ基を有するスチレン重合体を用意する。これらの化合物をフラスコ中で 180℃まで昇温し、攪拌しつつ触媒としてチタンイソプロポキシド、0.5 質量%を添加する。反応フラスコ中は窒素ガスで置換し、徐々に 6.67kPa まで減圧して、
- 10 脱水縮合反応で発生する水を除去する。反応は、5時間行ない、ポリマーを回収する。

(ポリマーの分解 3)

- (ポリマーの合成 2)で合成されたポリマーを 10 質量%の濃度で、N,N'-ジメチルホルムアミド(DMF)に溶解し、1 mol/L(1 N)塩酸を添加し、攪拌し
- 15 つつ 40℃で5時間加水分解を行なう。この時、縮合性官能基とスピントラップ基を備えた化合物として実施例 36 に記載の構造式(6)であらわされる化合物をポリマーに対して 0.1%添加する。

- 得られた分子両末端にカルボキシル基を有する、分子量 25000 のスチレン重合体と分子両末端にヒドロキシ基を有する、分子量 25000 のスチレン重合
- 20 体は、トルエンへの溶解、メタノールへの沈殿を繰返し回収する。

(ポリマーの再合成 3)

- (ポリマーの分解 3)で得られた分子両末端にカルボキシル基を有する、分子量 25000 のスチレン重合体と分子両末端にヒドロキシ基を有する、分子量 25000 のスチレン重合体を(ポリマーの合成 2)の方法で脱水縮合し再び高分子
- 25 量のポリマーを合成する。

得られたポリマーの分子量、分子量分布とも、(ポリマーの合成 2)でえられた

ポリマーと同等であった。

(実施例 39)

(リサイクル方法)

- 実施例 36 で得られたポリマーを、実施例 36 の(ポリマーの成形加工 1)の方法
5 法で成型加工し、プリンターの筐体を製造する。製品は、消費者での使用終了
の後回収し、一部を実施例 36 の(ポリマーの分解 1)の方法で分解し、新たなポリ
マー合成用の原料を得る。この原料を用いて、実施例 36 の(ポリマーの再合
成 1)の方法であらたなポリマーを合成する。また、同じく回収した残りの部分
10 ンドイッチ成形を行ない、新たにプリンター用の筐体を形成する。

これらのステップは、同一事業者が全てを行なっても構わないし、また、複
数の事業者で分担をすることもできる。

(参考例 1)

(ポリマーの分解 4)

- 15 実施例 36 で得られたポリマーを、構造式(6)の化合物を添加しない他は実施
例 36 の(ポリマーの分解 1)と同様の方法で加水分解処理する。そして、両末端
カルボキシル基含有スチレン重合体とブタンジオールを回収する。

(ポリマーの再合成 4)

- 回収された両末端カルボキシル基含有スチレン重合体とブタンジオールを
20 原料に、実施例 36 の(ポリマーの再合成 1)と同様の方法でポリマーの合成を行
なう。

実施例 36 の(ポリマーの合成 1)で得られたポリマーとこの(ポリマーの再合
成 4)で得られたポリマーを GPC 計測し、分子量分布を比較する。その結果、
(ポリマーの再合成 4)でえられるポリマーは相対的に低分子量である。

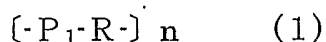
25

産業上の利用可能性

本発明により、合成、分解の可逆反応が可能な新規な高分子材料を得ることが出来る。また、本発明の分解、再合成技術を使うことによって、投入エネルギーの小さい、新規な物質循環方法が可能となる。さらに、本発明は、従来のリユース技術、マテリアルリサイクル技術、ケミカルリサイクル技術、サーマルリサイクル技術等と任意に組み合わせることによって、従来に比較して原材料を飛躍的に効率よく使用することが可能となり、持続可能な社会の構築において貢献するものである。

請 求 の 範 囲

1. 記構造式(1)で表される重合体。



5 (式中 P_1 は、内部に縮合系を有しない連続した炭化水素鎖を骨格とする、且つ、二重結合を有する一種類以上のモノマー分子が互いに付加重合することにより生成された、付加重合体である。Rは、縮合系からなる連結部を表す。nは、繰り返し単位の数で、2以上の整数を表す。)

10 2. 記連結部Rが、 $-CO-O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NH-CO-O-$ 、及び、 $-NH-CO-NH-$ から成る群から選択されるいずれかであることを特徴とする請求項1記載の重合体。

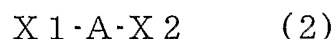
15 3. 構造式(1)中の繰り返し単位中の P_1 とRとの間の結合標で表されるRの結合部位は、全ての繰り返し単位において同一であることを特徴とする、請求項1記載の重合体。

20 4. 構造式(1)中の繰り返し単位中の P_1 とRとの間の結合標で表されるRの結合部位は、隣接する繰り返し単位どおしで互いに異なることを特徴とする、請求項1記載の重合体。

25 5. 構造式(1)中の繰り返し単位中の P_1 とRとの間の結合標で表されるRの結合部位は、Rの複数の結合部位から不規則に選ばれる、請求項1記載の重合体。

6. 前記連結部Rが下記構造式(2)で表される請求項1、3、4及び5の

いずれか一項記載の重合体。



(式中X1およびX2は、構造式(1)中のP₁に連結した原子団を表す。Aは、X1およびX2と結合し得る原子団を表す。)

5

7. 前記X1およびX2が、それぞれ、-CO-O-、-CONH-、-NH-CO-O-、及び、-NH-CO-NH-から成る群から選択されるいずれかであることを特徴とする請求項6記載の重合体。

10 8. 前記X1とX2が同一の原子団であることを特徴とする請求項6記載の重合体。

9. 前記同一のX1とX2が-CONH-であることを特徴とする請求項7記載の重合体。

15

10. 前記X1とX2が互いに異なる原子団であることを特徴とする請求項6記載の重合体。

20 11. 前記X1及び／又はX2の、Aとの結合部位は、それぞれX1及びX2の複数の結合部位から不規則に選ばれる、請求項10記載の重合体。

12. 前記付加重合体P₁がポリスチレン、ポリブタジエン、ポリアクリロニトリル、ポリエチレン、ポリプロピレンのうちの少なくとも一つであることを特徴とする請求項1記載の重合体。

25

13. 前記Aがアルキレン基であることを特徴とする請求項6記載の重合

体。

14. 前記アルキレン基が側鎖にフェニル基を有するものであることを特徴とする請求項13記載の重合体。

5

15. 前記アルキレン基が主鎖内にフェニレン基を有することを特徴とする請求項13記載の重合体。

16. 前記Aがフェニレン基であることを特徴とする請求項5記載の重合体。

10

17. 請求項1記載の重合体と、縮合性官能基およびスピントラップ基を備えた化合物とが混在していることを特徴とする組成物。

18. 前記重合体はP₁とRが縮合されていることを特徴とする請求項17記載の組成物。

15

19. 前記縮合性官能基とスピントラップ基を備えた化合物が下記構造式(3)で表されることを特徴とする請求項17記載の組成物。

20
$$X_3-M_1-X_4 \quad (3)$$

(式中、X₃は縮合性官能基、X₄はスピントラップ基、M₁は—(CH₂)_{n₂}—、—C₆H₄—及び—(CH₂)_{m₁}—C₆H₄—(CH₂)_{m₂}—(n₂、m₁、m₂はそれぞれ1から8の整数を表す。)から成る群から選択される。

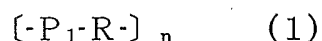
20. 前記縮合性官能基とスピントラップ基を備えた化合物がニトロソ化合物であることを特徴とする請求項19記載の組成物。

25

2 1. 請求項 1 記載の重合体を成形してなることを特徴とする成形物。

2 2. 両末端に官能基を有する付加重合体を、単独で、あるいは、二官能性の化合物を介して縮合重合することを特徴とする下記構造式(1)で表される

5 重合体の製造方法。



(式中、 P_1 は、内部に縮合系を有しない連続した炭化水素鎖を骨格とする、
且つ、二重結合を有する一種類以上のモノマー分子が互いに付加重合すること
により生成された、付加重合体である。Rは、複数の P_1 を連結する、縮合系
10 からなる連結部を表す。 n は、繰り返し単位の数で、2以上の整数を表す。)

2 3. 前記構造式(1)で表される重合体に縮合性官能基とスピントラップ
基を備えた化合物を添加する工程を更に有することを特徴とする請求項 2 2
記載の重合体の製造方法。

15

2 4. 前記構造式(1)で表される重合体は、請求項 2 乃至 1 6 に記載の
ものであることを特徴とする請求項 2 3 記載の重合体の製造方法。

2 5. 前記縮合性官能基とスピントラップ基を備えた化合物が下記構造式
20 (3)で表されることを特徴とする請求項 2 3 記載の重合体の製造方法。



(式中、 X_3 は縮合性官能基、 X_4 はスピントラップ基、 M_1 は $-(CH_2)_{n_2}-$ 、
 $-C_6H_4-$ 及び $-(CH_2)_{m_1}-C_6H_4-(CH_2)_{m_2}-$ (n_2 、 m_1 、 m_2
はそれぞれ 1 から 8 の整数を表す。) から成る群から選択される。

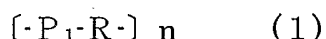
25

2 6. 前記構造式(1)で表される重合体を成形する工程を更に有すること

を特徴とする請求項 2 記載の重合体の製造方法。

27. 下記構造式(1)で表される重合体を用意する工程と、

前記重合体の前記連結部 R 内の結合を選択的に切断することで解重合を行
5 う工程とを有することを特徴とする重合体の処理方法。



(式中 P_1 は、内部に縮合系を有しない連続した炭化水素鎖を骨格とする、且つ、
二重結合を有する一種類以上のモノマー分子が互いに付加重合することによ
り生成された、付加重合体である。R は、複数の P_1 を連結する、縮合系から
10 なる連結部を表す。n は、繰り返し単位の数で、2 以上の整数を表す。)

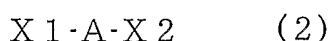
28. 前記解重合工程によって得られた物質を縮合することにより再び重
合体を得る工程を更に有することを特徴とする請求項 27 記載の重合体の処
理方法。

15

29. 前記再び得られた重合体を成形する工程を更に有することを特徴と
する請求項 27 記載の重合体の処理方法。

30. 前記解重合工程の前に、前記重合体を溶媒に溶解する工程を更に有
20 することを特徴とする請求項 27 記載の重合体の処理方法。

31. 前記連結部 R が下記構造式(2)で表され、X1、X2 の少なくとも
一方の結合を切断することを特徴とする請求項 27 記載の重合体の処理方法。



25 (式中、X1 および X2 は、前記構造式(1)中の P_1 の末端に連結しうる原子団
を表す。)

32. 前記構造式(1)で表される重合体に縮合性官能基とスピントラップ基を備えた化合物を添加して解重合する工程と、前記解重合工程により得られた物質を縮合することにより再び重合体を得る工程を更に有することを特徴とする請求項27記載の重合体の処理方法。

5

33. 前記構造式(1)で表される重合体は、請求項2乃至16に記載のものであることを特徴とする請求項32記載の重合体の処理方法。

34. 前記縮合性官能基とスピントラップ基を備えた化合物が下記構造式
10 (3)で示される請求項32記載の重合体の処理方法。



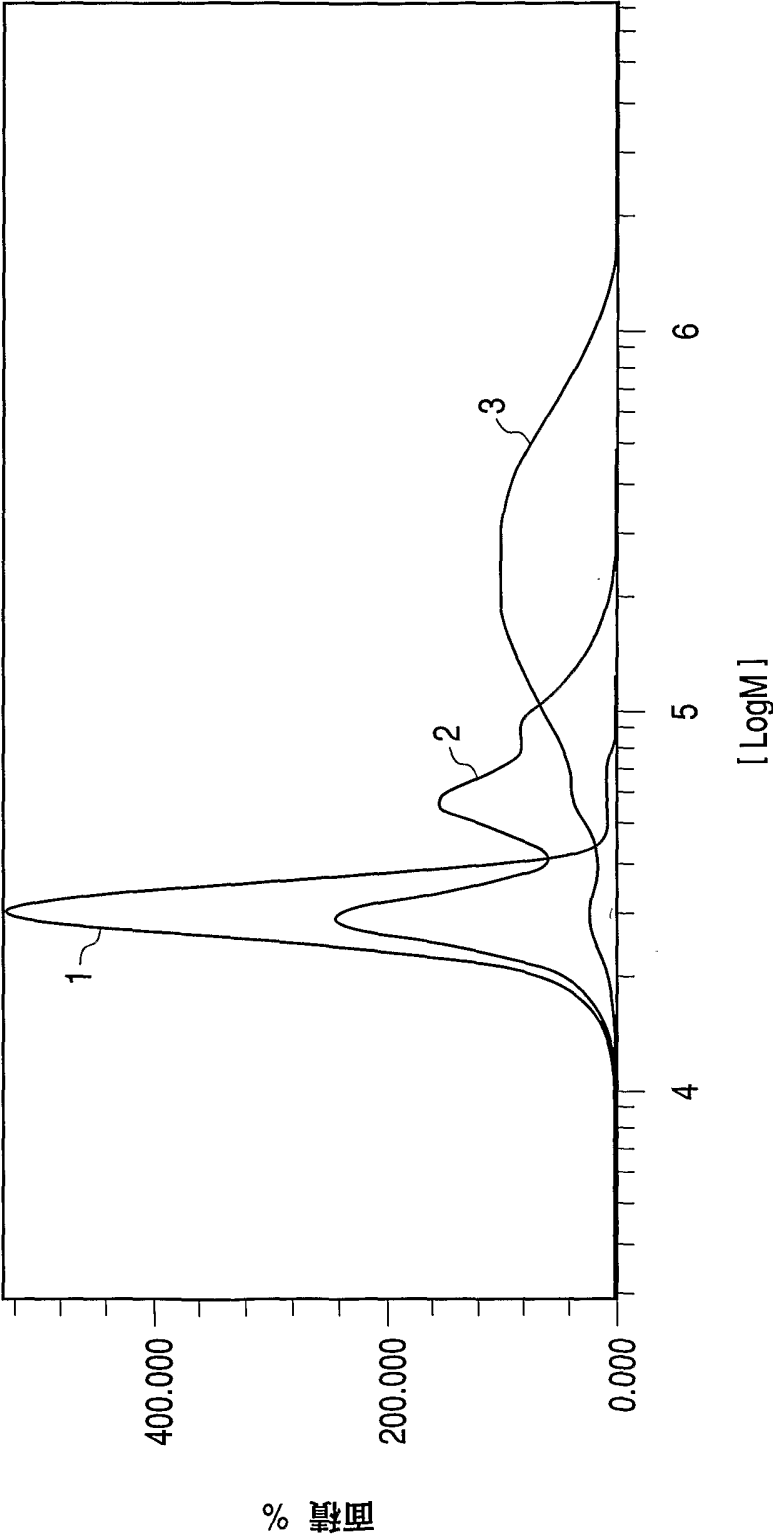
(式中、 X_3 は縮合性官能基、 X_4 はスピントラップ基、 M_1 は $-(CH_2)_{n_2}-$ 、 $-C_6H_4-$ 及び $-(CH_2)_{m_1}-C_6H_4-(CH_2)_{m_2}-$ (n_2 、 m_1 、 m_2 はそれぞれ1から8の整数を表す。)から成る群から選択される。

15

35. 前記X1及び/又はX2の、Aとの結合部位は、全ての繰り返し単位において同一であることを特徴とする、請求項10記載の重合体。

36. 前記X1及び/又はX2の、Aとの結合部位は、隣接する繰り返し
20 単位どおして互いに異なることを特徴とする、請求項10記載の重合体。

FIG. 1



2 / 4

FIG. 2

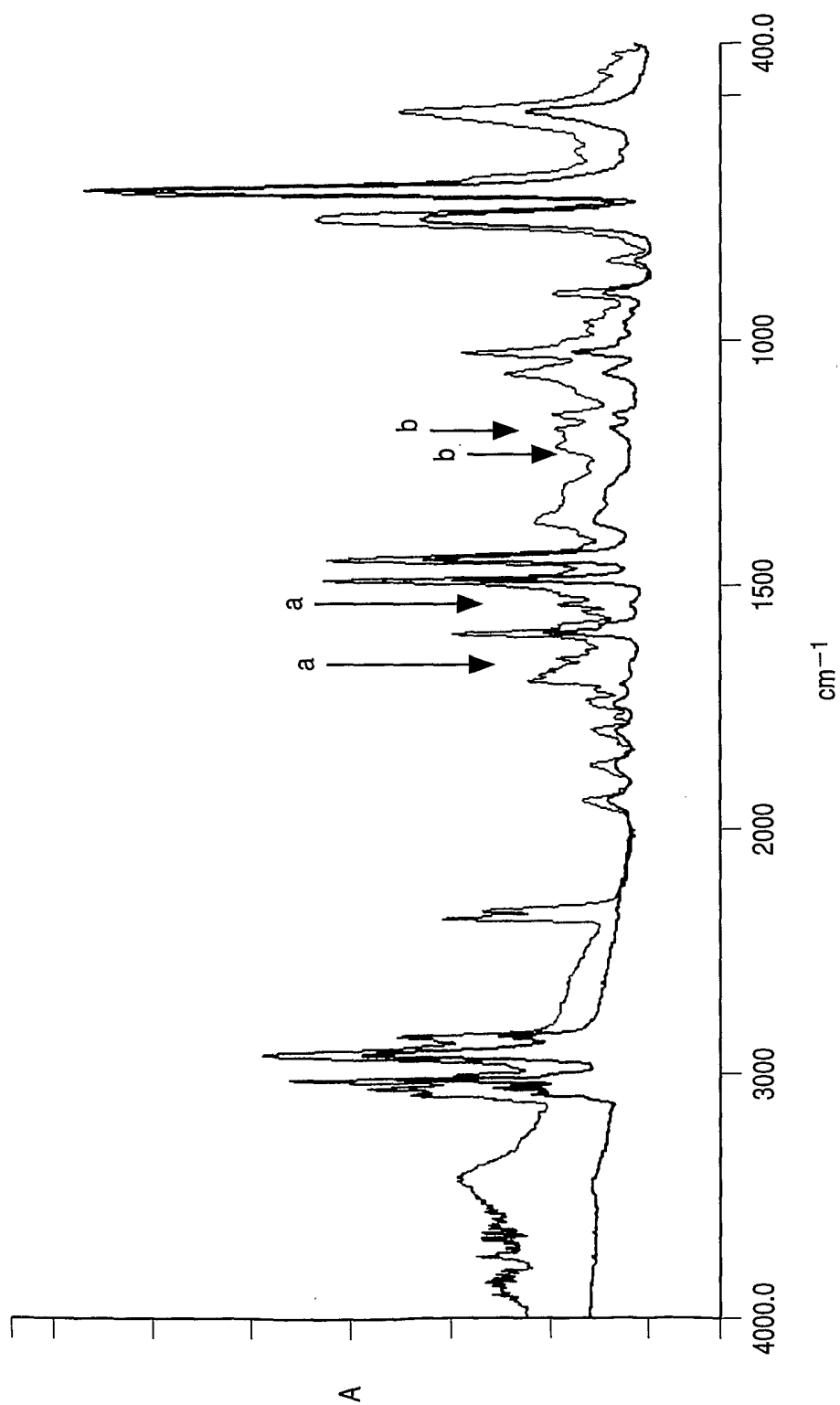


FIG. 3

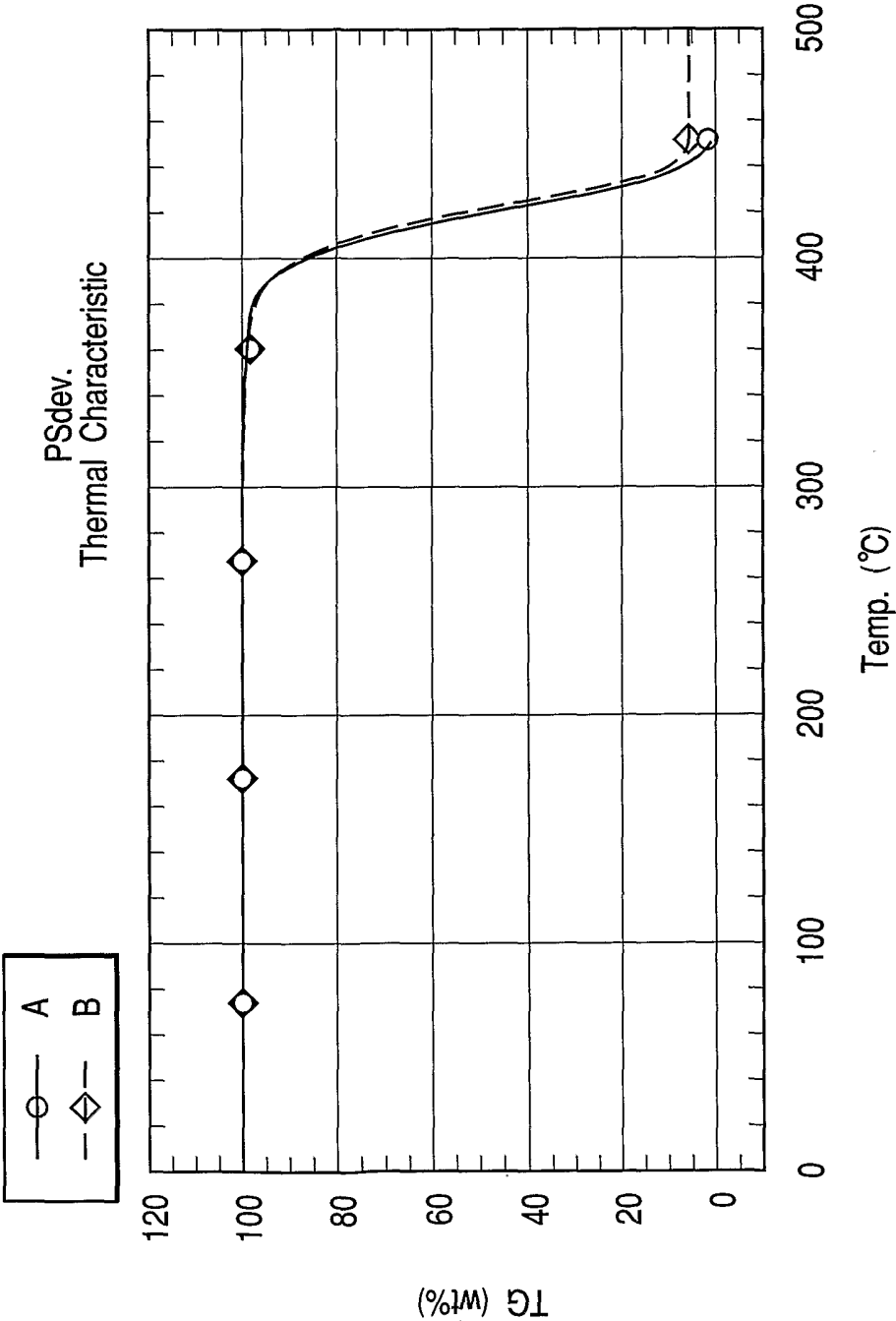
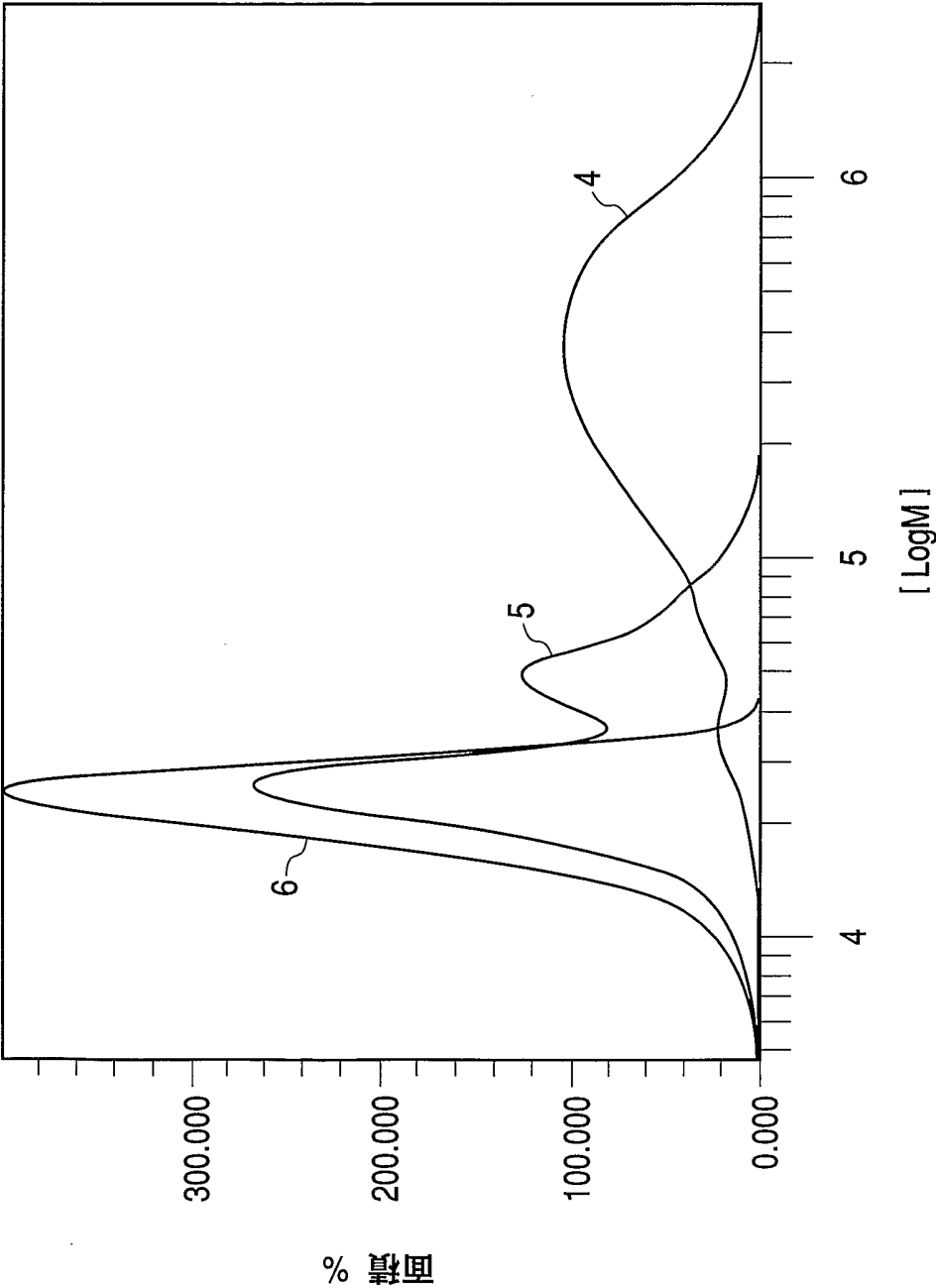


FIG. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13381

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08G85/00, C08L101/00, C08J11/28

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)

Int.Cl.⁷ C08G85/00, C08L101/00, C08J11/28

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

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

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

CAS, ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 5-140382 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.),	1-12, 21, 22, 26, 35, 36
Y	08 June, 1993 (08.06.93),	17-20, 23, 24
A	Claims; page 3, Par. Nos. [0014] to [0017] (Family: none)	13-16, 25, 27-34
X	JP 6-65440 A (Kuraray Co., Ltd.),	1-12, 21, 22, 26, 35, 36
Y	08 March, 1994 (08.03.94),	17-20, 23, 24
A	Claims; page 2, Par. No. [0007]; page 3, Par. Nos. [0016] to [0017] (Family: none)	13-16, 25, 27-34

☒ 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 document 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
19 March, 2003 (19.03.03)

Date of mailing of the international search report
01 April, 2003 (01.04.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13381

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	US 5643998 A (Kabushiki Kaisha Toyota Chuo Kenkyusho), 01 July, 1997 (01.07.97), Claims; column 3, lines 11 to 17; column 3, 2nd line from the bottom to column 4, line 8 & JP 7-247364 A Page 3, Par. No. [0020]; page 4, Par. No. [0027] & DE 19508709 A1	1-8,10-12, 21,22,26-31, 35,36 17-20,23,24 9,13-16,25, 32-34
X Y A	WO 00/12566 A1 (PPG INDUSTRIES OHIO, INC.), 09 March, 2000 (09.03.00), Claims; page 7, line 25 to page 14, line 6; page 24, line 16 to page 25, line 21 & JP 2002-523569 A Page 21, Par. No. [0021] to page 29, Par. No. [0045]; page 40, Par. No. [0081] to page 41, Par. No. [0085]; & AU 9957927 A & BR 9913485 A & EP 1112290 A1 & US 6306965 B1 & KR 2001074871 A & MX 2001001967 A1	1-8,10-16, 22,35,36 17-20,23,24 9,21,25-34
X Y A	JP 2001-181338 A (Asahi Kasei Corp.), 03 July, 2001 (03.07.01), Claims; Pages 3 to 4, Par. No. [0016] (Family: none)	1-16,22,35, 36 17-20,23,24 21,25-34
Y	US 6133414 A (Ciba Specialty Chemicals Corp.), 17 October, 2000 (17.10.00), Claims; column 17, line 1 to column 20, line 45 & JP 2000-512676 A Page 26, 7th line from the bottom to page 33, 5th line from the bottom & WO 97/49737 A1 & EP 909280 A1 & DE 59702245 G & KR 2000022077 A & ES 2151280 T3	17-20,23,24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13381

Box I 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 II 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:

Although the matter common to the polymers and moldings set forth in claims 1-16, 21, 35, 36, the compositions set forth in claims 17-20, the processes for production of polymers as set forth in claims 22-26, and the processes for treatment of polymers as set forth in claims 27-34 is polymeric chemical structure represented by the general formula (1), the polymeric chemical structure is publicly known as disclosed in documents 1-5. Thus, the common matter is not considered as a technical feature that defines a contribution which each of the claimed inventions makes over the prior art. Further, the polymers and moldings of claims 1-16, the constitution of claims 17-20 of
(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 an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

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.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13381

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

interminglement of a compound bearing a spin trap group, the constitution of claims 22-26 of polycondensation of an addition polymer having functional groups at the ends, and the constitution of claims 27-34 of selective cleavage of linkages contained in R are not recognized by a person skilled in the art at the time of filing of this application as being closely related. Thus, these groups of inventions have in common no special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2 and are therefore not considered as relating to a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G85/00 C08L101/00 C08J11/28

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G85/00 C08L101/00 C08J11/28

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	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003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)

CAS ONLINE

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 請求の範囲の番号
X	JP 5-140382 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1993.06.08, 特許請求の範囲, 第3頁【0014】-【0017】 (ファミリーなし)	1-12, 21, 22, 26, 35, 36
Y		17-20, 23, 24
A		13-16, 25, 27-34
X	JP 6-65440 A (株式会社クラレ) 1994.03.08, 特許請求の範囲, 第2頁【0007】, 第3頁【0016】-【0017】 (ファミリーなし)	1-12, 21, 22, 26, 35, 36
Y		17-20, 23, 24
A		13-16, 25, 27-34

☒ 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

19.03.03

国際調査報告の発送日

01.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

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)

天野 宏樹

4 J

9272

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

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 請求の範囲の番号
X Y A	US 5643998 A (Kabushiki Kaisha Toyota Chuo Kenkyusho) 1997. 07. 01, 特許請求の範囲, 第3欄第11-17行, 第3欄下から2行-第4欄第8行&JP 7-247364 A, 第3頁【0020】, 第4頁【0027】&DE 19508709 A1	1-8, 10-12, 21, 22, 26-31, 35, 36 17-20, 23, 24 9, 13-16, 25, 32-34
X Y A	WO 00/12566 A1 (PPG INDUSTRIES OHIO, INC.) 2000. 03. 09, 特許請求の範囲, 第7頁第25行-第14頁第6行, 第24頁第16行-第25頁第21行&JP 2002-523569 A, 第21頁【0021】-第29頁【0045】, 第40頁【0081】-第41頁【0085】&AU 9957927 A&BR 9913485 A&EP 1112290 A1&US 6306965 B1&KR 2001074871 A&MX 2001001967 A1	1-8, 10-16, 22, 35, 36 17-20, 23, 24 9, 21, 25-34
X Y A	JP 2001-181338 A (旭化成株式会社) 2001. 07. 03, 特許請求の範囲, 第3-4頁【0016】 (ファミリーなし)	1-16, 22, 35, 36 17-20, 23, 24 21, 25-34
Y	US 6133414 A (Ciba Specialty Chemicals Corporation) 2000. 10. 17, 特許請求の範囲, 第17欄第1行-第20欄第45行&JP 2000-512676 A, 第26頁下から7行-第33頁下から5行&WO 97/49737 A1&EP 909280 A1&DE 59702245 G&KR 2000022077 A&ES 2151280 T3	17-20, 23, 24

第I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 (PCT 17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. ☐ 請求の範囲 _____ 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. ☐ 請求の範囲 _____ 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. ☐ 請求の範囲 _____ 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II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の国際調査機関は認めた。

請求項1-16, 21, 35, 36の重合体及び成形体、請求項17-20の組成物、請求項22-26の重合体の製造方法、請求項27-34の重合体の処理方法の共通事項は、構造式(1)で表される重合体の化学構造であるが、文献1-5に記載されているとおり前記構成は公知であるから、この点を各発明が先行技術に対して貢献する技術的特徴と認めることはできない。また、請求項1-16の重合体及び成形体と、請求項17-20のスピントラップ基を備えた化合物が混在する構成と、請求項22-26の両末端官能性付加重合体を縮合重合する構成と、請求項27-34のR内の結合を選択的に切断する構成とは、本出願時に密接な関連性があるものとして当業者に認識されていた事項ではない。よって、上記各発明群は、PCT規則13.2の特別な技術的特徴を共有する関係にないで、単一の一般的発明概念を形成するように連関している一群の発明とは言えない。

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の範囲について作成した。
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の範囲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ので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲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ので、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の範囲について作成した。

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なかった。