

(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
2025年6月5日(05.06.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/115353 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 212/12 (2006.01) C08L 25/16 (2006.01)
C08K 5/12 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/032857

(22) 国際出願日: 2024年9月13日(13.09.2024)

(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 2023-202975 2023年11月30日(30.11.2023) JP

(71) 出願人: 栗田工業株式会社(KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) [JP/JP]; 〒1640001 東京都中野区中野四丁目1 0 番1 号 (JP).

(72) 発明者: 西田 育子(NISHIDA, Ikuko); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目1 0 番1 号 栗田工業株式会社内 (JP). 八木 稔(YAGI, Minoru); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目1 0 番1 号 栗田工業株式会社内 (JP).

(74) 代理人: 重野 剛, 外(SHIGENO, Tsuyoshi et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目5 番1 0 号日伸ビル9階 (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

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

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: DEPOLYMERIZABLE COPOLYMER AND DEPOLYMERIZABLE COPOLYMER COMPOSITION

(54) 発明の名称: 解重合性共重合ポリマー及び解重合性共重合ポリマー組成物

(57) Abstract: Provided is a depolymerizable copolymer that has a constituent unit derived from alpha-methylstyrene and a constituent unit derived from methyl methacrylate. The molar ratio of constituent units derived from alpha-methylstyrene and constituent units derived from methyl methacrylate is 40-70:30-60, and the weight average molecular weight is 70,000-300,000. The copolymer has a 1/2 method temperature of 230°C or lower as measured by the method defined in JIS K7210-1.

(57) 要約: α-メチルスチレンに由来する構成単位とメタクリル酸メチルに由来する構成単位とを有し、α-メチルスチレンに由来する構成単位とメタクリル酸メチルに由来する構成単位とのモル比が40～70:30～60であり、重量平均分子量が70,000～300,000の共重合ポリマーであって、前記共重合ポリマーが、JIS K7210-1で定められた方法で測定した1/2法温度が230℃以下である解重合性共重合ポリマー。

WO 2025/115353 A1

明 細 書

発明の名称：

解重合性共重合ポリマー及び解重合性共重合ポリマー組成物

技術分野

[0001] 本発明は、熱や光によって重合体（ポリマー）が単量体（モノマー）に分解する解重合性を有する共重合ポリマーと、この解重合性共重合ポリマーを含む組成物に関する。本発明は特に、熱により解重合した際に残渣が残りにくく、熱成形しやすい解重合性を有する共重合ポリマーと、この解重合性共重合ポリマーを含む組成物に関する。

背景技術

[0002] プラスチック（ポリマー）は耐久性や耐熱性に優れる素材としての技術開発が進み、様々な素材が市場で使用されている。一方、これらプラスチック材料は環境では自然分解されない。このため、環境への影響が指摘されている。しかし、現状では、十分なりサイクル技術は確立されていないために、その多くが廃棄されている。特に、金属とプラスチックが複合化された複合材料にあっては、それぞれの材料を分離回収することが難しい。このために、これらは、その多くが埋め立て処分されているのが現状である。

[0003] 近年、SDGsへの関心の高まりに応じて、生分解性ポリマーなどプラスチックを分解する技術や、プラスチックを回収して再利用する様々な取り組みが進められている。

[0004] しかしながら、生分解性ポリマーは、生分解途中の物質の環境における安全性や、分解途中の物質がマイクロプラスチックとなり、これらを環境生物・海洋生物が摂取した場合の影響などが明確になっていない。さらに、生分解性ポリマーは、廃棄物削減に対しては一定の効果があるものの、再利用という課題に関しては、リサイクル品の物性の低さなどの問題もあり、根本的な課題解決には至っていない。さらに、生分解性ポリマーは、廃棄物削減の観点においても、分解までの時間が長く、著しい場合は数カ月以上かかる場

合もあるという問題点がある。

[0005] ペットボトルなどはリサイクルして再利用することが行われている。しかし、従来のメカニカルリサイクルでは、繰り返し使用すると着色するため、一定量のバージンポリマーを添加する必要がある。また、ケミカルリサイクルするためには特殊な化学薬品などを使用してモノマーにまで分解する必要があり、多大な手間とエネルギーを必要とするという問題点がある。さらにリサイクル品の用途も限定されるという問題点もある。

[0006] そこで、熱や光などの簡単な方法でプラスチックをモノマーに分解し、再利用できる素材や方法が求められている。例えば、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレンといったホモポリマーについて、熱や光などの簡単な方法でモノマーに分解する技術が検討されている（例えば、特許文献1、2、非特許文献1）。

しかし、この場合においても、より低温で熱分解できることが望まれている。また、ポリスチレンについては、モノマー回収率が60%と低いため、モノマー回収率を高めることが望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：米国特許第9650313号明細書

特許文献2：特表2006-526582号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1：大谷肇ら、「高分子の熱分解特性」高分子，高分子学会，46-6，394（1997）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、熱や光によって重合体（ポリマー）が単量体（モノマー）に分解する解重合性を有し、再利用することが容易な共重合ポリマーであって、より低い温度で90%以上の回収率でモノマーに分解することができ、熱分

解温度よりも低い温度で熱成形が可能な解重合性共重合ポリマーと解重合性共重合ポリマー組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は、特定のモノマーを所定の割合で用い、かつ所定の重量平均分子量を有する共重合ポリマー、及びその組成物であって、所定の溶融特性を有する共重合ポリマー及び共重合ポリマー組成物が、上記課題を解決し得ることを見出した。

即ち、本発明は以下を要旨とする。

[0011] [1] α -メチルスチレンに由来する構成単位とメタクリル酸メチルに由来する構成単位とを有し、 α -メチルスチレンに由来する構成単位とメタクリル酸メチルに由来する構成単位とのモル比が40～70：30～60であり、重量平均分子量が70,000～300,000の共重合ポリマーであって、前記共重合ポリマーが、JIS K7210-1で定められた方法で測定した1/2法温度が230℃以下である解重合性共重合ポリマー。

[0012] [2] α -メチルスチレンに由来する構成単位とメタクリル酸メチルに由来する構成単位とを有し、 α -メチルスチレンに由来する構成単位とメタクリル酸メチルに由来する構成単位とのモル比が40～70：30～60であり、重量平均分子量が70,000～300,000の共重合ポリマーと可塑剤とを含む共重合ポリマー組成物であって、

前記可塑剤の含有量が前記共重合ポリマーに対して10重量%以下であり、

前記共重合ポリマー組成物が、JIS K7210-1で定められた方法で測定した1/2法温度が230℃以下である解重合性共重合ポリマー組成物。

[0013] [3] 前記可塑剤が、トリメリット酸トリス-2-エチルヘキシルである[2]に記載の解重合性共重合ポリマー組成物。

[0014] [4] [1]に記載の解重合性共重合ポリマー或いは[2]又は[3]に記載の解重合性共重合ポリマー組成物を用いた樹脂成形体。

[0015] [5] [1] に記載の解重合性共重合ポリマー或いは [2] 又は [3] に記載の解重合性共重合ポリマー組成物を用いたフィルム。

発明の効果

[0016] 本発明の解重合性共重合ポリマー及び解重合性共重合ポリマー組成物は、解重合性の高いホモポリマーであるポリ α -メチルスチレン及びポリメタクリル酸メチルを構成するモノマー同士を2成分以上で共重合させた共重合ポリマーよりなる、あるいはこの共重合ポリマーを含み、加熱による簡易な方法で解重合させて高収率でモノマーを回収できる。

このため、本発明の解重合性共重合ポリマー及び本発明の解重合性共重合ポリマー組成物は、容易にリサイクルすることができる。

また、本発明の解重合性共重合ポリマー及び解重合性共重合ポリマー組成物は、加熱分解後の残渣が少ないため、金属などの異種材料とこの解重合性共重合ポリマー又は解重合性共重合ポリマー組成物とを組み合わせる複合材料としても、加熱するだけでポリマーを分解してモノマーを回収できる。このため、素材の分別回収が可能となる。

更に、本発明の解重合性共重合ポリマー及び解重合性共重合ポリマー組成物は、熱分解温度以下において流動性を示すため、熱成形する際に、ポリマーの分解を引き起こすことなく成形することが可能であり、良好な樹脂成形体を得ることができる。また、フィルム化した場合にも、良好なフィルムを得ることができる。

発明を実施するための形態

[0017] 以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

[0018] 本発明の解重合性共重合ポリマーは、 α -メチルスチレンに由来する構成単位（以下、「 α -メチルスチレン単位」と称す場合がある。）とメタクリル酸メチルに由来する構成単位（以下、「メタクリル酸メチル単位」と称す場合がある。）とを有し、 α -メチルスチレン単位とメタクリル酸メチル単位とのモル比が、 α -メチルスチレン単位：メタクリル酸メチル単位＝40～70：30～60であり、重量平均分子量が70,000～300,000

0の共重合ポリマー（以下、このモノマーモル比と重量平均分子量を満たす共重合ポリマーを「本発明の共重合ポリマー」と称す場合がある。）であって、前記共重合ポリマーが、JIS K7210-1で定められた方法で測定した1/2法温度（以下、単に「1/2法温度」と称す場合がある。）が230℃以下である解重合性共重合ポリマーである。

[0019] 本発明の解重合性共重合ポリマー組成物は、上記本発明の共重合ポリマー、即ち、 α -メチルスチレン単位とメタクリル酸メチル単位とを有し、 α -メチルスチレン単位とメタクリル酸メチル単位とのモル比が、 α -メチルスチレン単位：メタクリル酸メチル単位＝40～70：30～60であり、重量平均分子量が70,000～300,000の共重合ポリマーと、可塑剤を含む共重合ポリマー組成物であって、前記可塑剤の含有量が本発明の共重合ポリマーに対して10重量%以下であり、1/2法温度が230℃以下である解重合性共重合ポリマー組成物である。

[0020] 本発明における1/2法温度は、JIS K7210-1に従って測定された、フローテストに投入した樹脂の1/2（半分）が流出する温度であり、具体的には、後掲の実施例の項に記載の方法で測定することができる。

[0021] [共重合ポリマー]

まず、本発明の共重合ポリマーについて説明する。

[0022] 本発明の共重合ポリマーを構成する α -メチルスチレン単位とメタクリル酸メチル単位のモル比は、 α -メチルスチレン単位：メタクリル酸メチル単位＝40～70：30～60である。

α -メチルスチレン単位とメタクリル酸メチル単位のモル比が上記範囲内であれば、共重合ポリマーの合成が容易であり、優れた流動性を示す共重合ポリマーを容易に製造することができる。

これらの観点から、本発明の共重合ポリマーの α -メチルスチレン単位とメタクリル酸メチル単位のモル比は、 α -メチルスチレン単位：メタクリル酸メチル単位＝45～65：35～55であることが好ましく、55～65：35～45であることがより好ましい。

[0023] 本発明の共重合ポリマーは、 α -メチルスチレン単位及びメタクリル酸メチル単位以外の他のモノマーに由来する構成単位（以下、「他のモノマー単位」と称す場合がある。）を含有していてもよい。ただし、本発明の共重合ポリマーが他のモノマー単位を含有すると、解重合性が劣る傾向がある。このため、本発明の共重合ポリマーに含まれる他のモノマー単位の割合は、本発明の共重合ポリマーを構成する全モノマー単位100モル%中に10モル%以下、特に5モル%以下で、0モル%（他のモノマー単位を含まないこと）が最も好ましい。

[0024] 本発明の共重合ポリマーが含有し得る他のモノマー単位としては、テトラフルオロエチレン等のフッ素系モノマー、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2エチルヘキシル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等のメタクリル酸メチル以外の（メタ）アクリル酸系モノマー、スチレン等の1種又は2種以上に由来する構成単位が挙げられる。

[0025] 共重合ポリマーを構成するモノマー単位のモル比は、NMR分析により求めることができる。

[0026] 本発明の共重合ポリマーの重量平均分子量（Mw）は、70,000～300,000の範囲内である。

Mwが上記下限未満では、ポリマーとしての成形性、特にフィルム成形性や成形した樹脂強度等に劣る傾向がある。Mwが上記上限を超えると解重合性が劣る傾向がある。

このような観点から、本発明の共重合ポリマーのMwは80,000～270,000であることが好ましく、80,000～250,000であることがより好ましい。

[0027] 共重合ポリマーの重量平均分子量（Mw）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC法）によるポリスチレン換算の値である。

[0028] 本発明の共重合ポリマーの製造方法に特に制限はないが、例えば、少なくとも α -メチルスチレンとメタクリル酸メチルを含有するモノマー混合物をラジカル重合反応により共重合させればよい。具体的には、原料となるモノ

マー混合物をラジカル重合開始剤、架橋剤などを混合した溶媒とともに不活性ガス雰囲気下に密封し、所定時間攪拌を継続して共重合させた後、貧溶媒中で析出させて回収することにより、本発明の共重合ポリマーを得ることができる。

[0029] [解重合性共重合ポリマーの1／2法温度]

本発明の解重合性共重合ポリマーは、前述の本発明の共重合ポリマーよりなり、1／2法温度が230℃以下であることを特徴とする。

1／2法温度が230℃以下であれば、良好な流動性を示す温度で共重合ポリマーが分解することなく、成形性、特にフィルム成形性に優れる。

熱成形時にポリマーが分解することを防ぐ観点から、本発明の解重合性共重合ポリマーの1／2法温度は210℃以下であることが好ましく、200℃以下であることがより好ましい。一方、成形した素材の熱安定性の観点から、本発明の解重合性共重合ポリマーの1／2法温度は100℃以上であることが好ましく、150℃以上であることがより好ましい。

[0030] このような1／2法温度を有する共重合ポリマーは、例えば前述の本発明の共重合ポリマーの製造方法において、モノマーに対する重合開始剤の割合を変化させることにより製造することができる。

[0031] [解重合性共重合ポリマー組成物]

本発明の解重合性共重合ポリマー組成物は、前述の本発明の共重合ポリマーと該共重合ポリマーに対して10重量%以下の可塑剤とを含み、1／2法温度が230℃以下であることを特徴とする。

即ち、1／2法温度が230℃を超える解重合性共重合ポリマーであっても、可塑剤を添加することで、1／2法温度を230℃以下に下げることができる。

本発明の解重合性共重合ポリマー組成物は、1／2法温度が高い共重合ポリマーに可塑剤を添加することで、1／2法温度を230℃以下に調整したものである。

[0032] 本発明の解重合性共重合ポリマー組成物の1／2法温度は、本発明の解重

合性共重合ポリマーの1／2法温度と同様の理由から、230℃以下であって、好ましくは210℃以下、より好ましくは200℃以下で、好ましくは100℃以上、より好ましくは150℃以上である。

[0033] 共重合ポリマーに添加する可塑剤としては、トリメリット酸エステル系可塑剤、ピロメリット酸エステル系可塑剤等が挙げられる。共重合ポリマーに添加する可塑剤としては、高温条件下における長期耐久性の観点から、トリメリット酸トリスー2ーエチルヘキシルを用いることが好ましい。

[0034] 本発明の解重合性共重合ポリマー組成物において、トリメリット酸トリスー2ーエチルヘキシル等の可塑剤は、本発明の共重合ポリマーに対して10重量%以下の割合で配合される。可塑剤の配合量が10重量%を超えると、1／2法温度は下がるが、得られる解重合性共重合ポリマー組成物の成形性、特にフィルム成形性が損なわれる。

可塑剤の配合量は、これを添加する共重合ポリマーの1／2法温度によっても異なるが、共重合ポリマーに対して5～10重量%程度とすることが好ましい。

[0035] 本発明の解重合性共重合ポリマー組成物には、必要に応じて、可塑剤以外の任意の適切な添加剤を配合してもよい。

この添加剤としては、例えば、架橋剤、粘着付与剤、顔料、染料、充填剤、老化防止剤、導電材、帯電防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、剥離調整剤、軟化剤、界面活性剤、難燃剤、酸化防止剤等が挙げられる。

これらの可塑剤以外の添加剤の配合量は、その合計量として本発明の共重合ポリマーに対して10重量%以下、例えば5～10重量%とすることが好ましい。

[0036] [樹脂成形体・フィルム]

本発明の解重合性共重合ポリマー及び解重合性共重合ポリマー組成物は、これを常法に従って、各種の樹脂成形体やフィルムに成形することができる。

特に本発明の解重合性共重合ポリマー及び解重合性共重合ポリマー組成物

は、熱成形した場合にも、分解することなく安定して成形することができ、フィルム化も容易である。

また、本発明の解重合性共重合ポリマー及び解重合性共重合ポリマー組成物は、従来はリサイクルが困難であった金属などの異種材料との複合成形体としても加熱により容易にモノマーを回収することができる。このため、本発明の解重合性共重合ポリマー及び解重合性共重合ポリマー組成物は、リサイクル性に優れており、その産業上の利用性は極めて大きい。

実施例

[0037] 以下に、実施例を挙げて本発明の効果をより具体的に示す。

[0038] [1 / 2 法温度の測定方法]

実施例及び比較例における共重合ポリマー又は共重合ポリマー組成物の 1 / 2 法温度は、以下の表 1 に示す装置と条件で測定した。

[0039] [表1]

測定分析装置：島津製作所製フローテスト「CFT-500EX」

測定分析方法：測定条件は以下の通り。

測定法	昇温法
規格	JIS K7210-1
押出圧力	1.961MPa (20 kgf/cm ²)
ダイ形状	穴径 1.0mm、穴長 1.0mm
開始温度	150℃
昇温速度	5.0℃/min
予熱時間	300sec
試料量	約 1.5g

[0040] [初期弾性率の測定]

実施例 4、比較例 1、2 における初期弾性率の測定方法は以下の通りである。

実施例 4、比較例 1、2 で得られた解重合性共重合ポリマー組成物から、試験片打抜機により試験片を作成し、以下の装置及び条件で引張試験を行った。

測定は3回行い、測定値のバラツキも調べた。

装置：ミネビア製「LTS-1kNB-s50」

引張速度：5mm/min.

チャック間距離：30mm

[0041] [合成例1～6]

4つ口フラスコにイオン交換水、炭酸ナトリウム、花王（株）製「KSソープ（固形分90%）」を投入し、攪拌しながら溶解させた。溶解後、モノマー混合物（ α -メチルスチレン（AMS）、メタクリル酸メチル（MMA））を加えて150rpmで攪拌しながら系内をアルゴンガスで置換した。

フラスコ内の温度が3～4℃になったことを確認したら、亜ニチオン酸ナトリウム、エチレンジアミン四酢酸鉄ナトリウム三水和物、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム四水和物、ナトリウムホルムアルデヒドスホキシレート、及びクメンハイドロパーオキサイド（純分80%）を順次添加して、3～4℃にフラスコ内の温度を保持しながら63時間攪拌を行った。

63時間の攪拌後、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールを添加し、反応を停止させた。

上記反応液をメタノールに滴下し、析出した白色固体をろ過により回収した。

得られた白色固体を簡易乾燥後、テトラヒドロフラン（THF）に溶解し、この溶液をメタノールに滴下し、析出した固体をろ過により回収した。得られた白色固体を50℃で48時間減圧乾燥し最終生成物とした。

上記の合成手順において、表2に示す合成条件を採用し、それぞれAMS/MMA共重合ポリマーA～Fを合成した。

[0042]

[表2]

合成例		1	2	3	4	5	6
AMS/MMA共重合ポリマー		A	B	C	D	E	F
合成条件	イオン交換水	g	2151	978	2151	2151	196
	炭酸ナトリウム	g	2.2	1.0	2.2	2.2	0.2
	KSゾーブ (固形分90%)	g	2.7	14	29	29	2.7
	AMS	g	72.3	398	79.5	55.9	72.3
		mol	0.6	6.7	3.4	0.7	0.6
	MMA	g	24.9	84.2	27.4	47.4	24.9
		mol	0.25	2.7	0.84	0.27	0.25
	亜ニチオン酸ナトリウム	g	0.06	0.64	2.9	0.64	0.29
	エチレンジアミン四酢酸鉄ナトリウム三水合物	g	0.01	0.11	0.50	0.11	0.05
	エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム四水和物	g	0.03	0.28	1.3	0.28	0.13
		g	0.04	0.42	1.9	0.42	0.19
ナトリウムホルムアルデヒドスホキシレート		g	0.20	2.2	2.2	2.2	0.98
クメンハイドロパーオキシド (80%)		g					
2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール		g	0.5	5.5	5.5	5.5	2.5

[0043] [実施例 1]

合成例 1 で得られた AMS/MMA 共重合ポリマー A のモノマー比を NMR により分析したところ、AMS : MMA = 60 : 40 (モル比) であった。この AMS/MMA 共重合ポリマー A の分子量を GPC 分析したところ、重量平均分子量 (M_w) : 約 126,000 であった。

得られた AMS/MMA 共重合ポリマーを画像観察可能な熱重量示差熱分析装置 (TG-DTA) で分析 (N_2 環境、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$) したところ、分解開始温度は約 200°C 、分解終了温度は約 350°C 、分解率は 100% で残渣は認められなかった。

合成例 2 ~ 6 で得られた AMS/MMA 共重合ポリマー B ~ F の熱重量示差熱分析においても同様の結果が得られた。

一般的なポリマーは継続的な加熱により、ポリマー分子の末端から徐々に分解していくために変色が起こり最終的には黒色の残渣が残るが、AMS/MMA 共重合ポリマーはそのような分解に伴う変色がなく、モノマーに完全に分解していく様子が確認され、解重合性が高いことが確認された。

AMS/MMA 共重合ポリマー A の 1/2 法温度を測定したところ、 221°C であった。

AMS/MMA 共重合ポリマー A をテトラヒドロフラン (THF) に溶解し、ガラスシャーレに流し、ゆっくりと乾燥させた後、外観を観察したところ、フィルムを形成していることを確認した。

[0044] [実施例 2]

合成例 1 で得られた AMS/MMA 共重合ポリマー A をテトラヒドロフラン (THF) に溶解し、可塑剤としてトリメリット酸トリス-2-エチルヘキシルを AMS/MMA 共重合ポリマー A に対して 5 重量% となるように添加して、AMS/MMA 共重合ポリマー A 組成物とした。

この AMS/MMA 共重合ポリマー A 組成物をガラスシャーレに流し、ゆっくりと乾燥させた後、外観を観察したところ、フィルムを形成していることを確認した。

トリメリット酸トリスー２－エチルヘキシル添加後のAMS／MMA共重合ポリマーA組成物の1／2法温度を測定したところ、198℃であった。

[0045] [実施例3]

合成例1で得られたAMS／MMA共重合ポリマーAをテトラヒドロフラン（THF）に溶解し、可塑剤としてトリメリット酸トリスー２－エチルヘキシルをAMS／MMA共重合ポリマーAに対して10重量%となるように添加して、AMS／MMA共重合ポリマーA組成物とした。

このAMS／MMA共重合ポリマーA組成物をガラスシャーレに流し、ゆっくりと乾燥させた後、外観を観察したところ、フィルムを形成していることを確認した。

トリメリット酸トリスー２－エチルヘキシル添加後のAMS／MMA共重合ポリマーA組成物の1／2法温度を測定したところ、182℃であった。

[0046] [比較例1]

合成例2で得られたAMS／MMA共重合ポリマーBのモノマー比をNMRにより分析したところ、AMS：MMA＝60：40（モル比）であった。このAMS／MMA共重合ポリマーBの分子量をGPC分析したところ、重量平均分子量（M_w）：約263,000であった。

AMS／MMA共重合ポリマーBの1／2法温度を測定したところ、245℃であった。AMS／MMA共重合ポリマーBの245℃での流動性を評価したところ、樹脂の分解が認められた。

[0047] AMS／MMA共重合ポリマーBをテトラヒドロフラン（THF）に溶解し、ガラスシャーレに流し、ゆっくりと乾燥させた後、外観を観察したところ、フィルムを形成していることを確認した。

AMS／MMA共重合ポリマーBの初期弾性率を測定したところ、3回の測定で初期弾性率は、1700～2000MPaと安定した値を示した。

[0048] [実施例4]

合成例2で得られたAMS／MMA共重合ポリマーBをテトラヒドロフラン（THF）に溶解し、可塑剤としてトリメリット酸トリスー２－エチルヘ

キシルをAMS/MMA共重合ポリマーBに対して10重量%となるように添加してAMS/MMA共重合ポリマーB組成物とした。

このAMS/MMA共重合ポリマーB組成物をガラスシャーレに流し、ゆっくりと乾燥させた後、外観を観察したところ、フィルムを形成していることを確認した。

トリメリット酸トリスー2-エチルヘキシル添加後のAMS/MMA共重合ポリマーB組成物の1/2法温度を測定したところ、195℃であった。このAMS/MMA共重合ポリマーB組成物の195℃での流動性を評価したところ、樹脂の分解は認められなかった。

AMS/MMA共重合ポリマーB組成物の初期弾性率を測定したところ、3回の測定で、初期弾性率は1900～2000MPaと比較例1と同等の安定した値を示した。

[0049] [比較例2]

合成例2で得られたAMS/MMA共重合ポリマーBをテトラヒドロフラン（THF）に溶解し、可塑剤としてトリメリット酸トリスー2-エチルヘキシルをAMS/MMA共重合ポリマーBに対して20重量%となるように添加してAMS/MMA共重合ポリマーB組成物とした。

このAMS/MMA共重合ポリマーB組成物をガラスシャーレに流し、ゆっくりと乾燥させた後、外観を観察したところ、フィルムを形成していることを確認した。

トリメリット酸トリスー2-エチルヘキシル添加後のAMS/MMA共重合ポリマーB組成物の1/2法温度を測定したところ、185℃であった。このAMS/MMA共重合ポリマーB組成物の185℃での流動性を評価したところ、樹脂の分解は認められなかった。

AMS/MMA共重合ポリマーB組成物の初期弾性率を測定したところ、初期弾性率は、3回の測定で、1500～2000MPaとバラツキが大きく、均一な樹脂組成物が形成できていないことがわかった。

[0050] [比較例3]

合成例3で得られたAMS/MMA共重合ポリマーCのモノマー比をNMRにより分析したところ、AMS:MMA=65:35（モル比）であった。このAMS/MMA共重合ポリマーCの分子量をGPC分析したところ、重量平均分子量（M_w）：約28,000であった。

AMS/MMA共重合ポリマーCの1/2法温度を測定したところ、187℃であった。

AMS/MMA共重合ポリマーCをテトラヒドロフラン（THF）に溶解し、ガラスシャーレに流し、ゆっくりと乾燥させた後、外観を観察したところ、ひび割れがあり、フィルムを形成できないことを確認した。

[0051] [比較例4]

合成例4で得られたAMS/MMA共重合ポリマーDのモノマー比をNMRにより分析したところ、AMS:MMA=60:40（モル比）であった。このAMS/MMA共重合ポリマーDの分子量をGPC分析したところ、重量平均分子量（M_w）：約34,000であった。

AMS/MMA共重合ポリマーDの1/2法温度を測定したところ、190℃であった。

AMS/MMA共重合ポリマーDをテトラヒドロフラン（THF）に溶解し、ガラスシャーレに流し、ゆっくりと乾燥させた後、外観を観察したところ、ひび割れがあり、フィルムを形成できないことを確認した。

[0052] [比較例5]

合成例5で得られたAMS/MMA共重合ポリマーEのモノマー比をNMRにより分析したところ、AMS:MMA=50:50（モル比）であった。このAMS/MMA共重合ポリマーEの分子量をGPC分析したところ、重量平均分子量（M_w）：約26,000であった。

AMS/MMA共重合ポリマーEの1/2法温度を測定したところ、230℃であった。

AMS/MMA共重合ポリマーEをテトラヒドロフラン（THF）に溶解し、ガラスシャーレに流し、ゆっくりと乾燥させた後、外観を観察したとこ

ろ、ひび割れがあり、フィルムを形成できないことを確認した。

[0053] [比較例 6]

合成例 4 で得られた AMS/MMA 共重合ポリマー D をテトラヒドロフラン (THF) に溶解し、可塑剤としてトリメリット酸トリスー 2-エチルヘキシルを AMS/MMA 共重合ポリマー D に対して 10 重量%となるように添加して AMS/MMA 共重合ポリマー D 組成物とした。

この AMS/MMA 共重合ポリマー D 組成物をガラスシャーレに流し、ゆっくりと乾燥させた後、外観を観察したところ、ひび割れが生じ、フィルムを形成できなかった。

トリメリット酸トリスー 2-エチルヘキシル添加後の AMS/MMA 共重合ポリマー D 組成物の 1/2 法温度を測定したところ、154℃であった。

[0054] [比較例 7]

合成例 4 で得られた AMS/MMA 共重合ポリマー D をテトラヒドロフラン (THF) に溶解し、可塑剤としてトリメリット酸トリスー 2-エチルヘキシルを AMS/MMA 共重合ポリマー D に対して 20 重量%となるように添加して AMS/MMA 共重合ポリマー D 組成物とした。

この AMS/MMA 共重合ポリマー D 組成物をガラスシャーレに流し、ゆっくりと乾燥させた後、外観を観察したところ、ひび割れが生じ、フィルムを形成できなかった。

[0055] [比較例 8]

合成例 6 で得られた AMS/MMA 共重合ポリマー F のモノマー比を NMR により分析したところ、AMS:MMA=60:40 (モル比)であった。この AMS/MMA 共重合ポリマー F の分子量を GPC 分析したところ、重量平均分子量 (Mw): 約 51,000 であった。

AMS/MMA 共重合ポリマー F の 1/2 法温度を測定したところ、208℃であった。

AMS/MMA 共重合ポリマー F をテトラヒドロフラン (THF) に溶解し、ガラスシャーレに流し、ゆっくりと乾燥させた後、外観を観察したとこ

ろ、ひび割れがあり、フィルムを形成できないことを確認した。

[0056] [比較例 9]

解重合性が低いポリマーの一例として、ポリカーボネートの T G - D T A 分析 (N₂ 環境、昇温速度 10℃/分) を行った結果、分解開始温度は約 400℃であり徐々に黒色に変化し、分解終了温度は約 550℃で、分解は約 70%まで進むが約 30%は分解されずに残渣として残ることが観察された。

[0057] [比較例 10]

解重合性があることが既知のポリマーの一例として、ポリメタクリル酸メチルの T G - D T A 分析 (N₂ 環境、昇温速度 10℃/分) を行った結果、分解開始温度は約 300℃であり、分解終了温度は約 400℃であり、残渣は残らなかったことが観察された。

[0058] 実施例 1～4 及び比較例 1～10 の結果を下記表 3 にまとめて示す。

なお、表 3 には、各 AMS/MMA 共重合ポリマーの重量平均分子量 (M_w) の測定時に求めた数平均分子量 (M_n) と分散度 (M_w/M_n) も併記した。

[0059]

[表3]

	AMS/MMA 共重合ポリマー の種類	モル比		Mw	Mn	Mw/Mn	TG-DTA				可塑剤 添加量 (重量%)	1/2法温度 (°C)	1/2法温度 での分解 の有無	フィルム化 の可否
		AMS	MMA				分解開始 温度 (°C)	分解終了 温度 (°C)	分解率 (%)	残渣				
実施例 1	A	60	40	126000	54000	2.3	200	350	100	なし	0	221	なし	可
実施例 2														
実施例 3														
比較例 1	B	60	40	263000	116000	2.3	200	350	100	なし	0	245	あり	可
実施例 4														
比較例 2														
比較例 3	C	65	35	28000	9000	3.1	200	350	100	なし	0	187	なし	不可
比較例 4	D	60	40	34000	15000	2.3	200	350	100	なし	0	190	なし	不可
比較例 5	E	50	50	26000	16000	1.6	200	350	100	なし	0	230	あり	不可
比較例 6	D	60	40	34000	15000	2.3	200	350	100	なし	10	154	なし	不可
比較例 7											20	—	—	不可
比較例 8	F	60	40	51000	13000	3.9	200	350	100	なし	0	208	なし	不可
比較例 9	ポリカーボネート						400	550	70	あり	—	—	—	—
比較例 10	ポリメタクリル酸メチル						300	400	100	なし	—	—	—	—

[0060] [結果・考察]

比較例 9 と実施例 1 ～ 4 及び比較例 1 ～ 8 を比較すると、実施例 1 ～ 4 及び比較例 1 ～ 8 は、TG-DTA 分析において、分解開始温度 200℃、分解終了温度 350℃と比較例 9 と比較して低温で分解し、残渣なく解重合性を有することが確認できた。

比較例 10 と実施例 1 ～ 4 及び比較例 1 ～ 8 を比較すると、実施例 1 ～ 4 及び比較例 1 ～ 8 は、TG-DTA 分析において、分解開始温度 200℃、分解終了温度 350℃と比較例 10 と比較して低温で分解し、残渣なく解重合性を有することが確認できた。

[0061] 実施例 1 と比較例 1、4、8 を比較すると重量平均分子量 (Mw) 70,000 以上でフィルムを形成できることが分かる。しかしながら比較例 1 では、1/2 法温度が 245℃であり、良好な流動性を示す温度 (= 1/2 法温度) では、樹脂が分解し、熱成形が難しいことが分かる。

[0062] 実施例 1、2、3、比較例 1、2、実施例 4 を比較すると、可塑剤を添加することにより 1/2 法温度を低減できることを確認できた。しかし可塑剤を共重合ポリマーに対して 20 重量%添加すると形成したフィルムが安定した性能を示さない。このことから、最適な可塑剤添加量は共重合ポリマーに対して 10 重量%以下であることが分かる。

[0063] 比較例 3、4、5 を比較すると、 α -メチルスチレン (AMS) のモル比が高いほど、1/2 法温度が低く、より低い温度で良好な流動性を示す共重合ポリマーが得られることが分かる。AMS:MMA=50:50 では、1/2 法温度が 230℃と高く、良好な流動性を示す温度 (= 1/2 法温度) では、樹脂が分解し、熱成形が難しいことが分かる。また、AMS は反応性が低いため、AMS 比率を高めるには、仕込み AMS 量を上げる必要があり、AMS:MMA=65:35 では、合成時に反応しない AMS が多くなる。反応時の未反応 AMS が少なく、良好な流動性を示す AMS 比率の上限は、AMS:MMA 比として 60:40 であることが分かる。

[0064] 比較例 7 では、可塑剤を共重合ポリマーに対して 20 重量%添加しても、

フィルム形成が難しいことから、分子量の低い共重合ポリマーに可塑剤を添加してもフィルム形成が難しいことが分かる。

[0065] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

本出願は、2023年11月30日付で出願された日本特許出願特願2023-202975に基づいており、その全体が引用により援用される。

請求の範囲

- [請求項1] α -メチルスチレンに由来する構成単位とメタクリル酸メチルに由来する構成単位とを有し、 α -メチルスチレンに由来する構成単位とメタクリル酸メチルに由来する構成単位とのモル比が40～70：30～60であり、重量平均分子量が70,000～300,000の共重合ポリマーであって、前記共重合ポリマーが、JIS K7210-1で定められた方法で測定した1/2法温度が230℃以下である解重合性共重合ポリマー。
- [請求項2] α -メチルスチレンに由来する構成単位とメタクリル酸メチルに由来する構成単位とを有し、 α -メチルスチレンに由来する構成単位とメタクリル酸メチルに由来する構成単位とのモル比が40～70：30～60であり、重量平均分子量が70,000～300,000の共重合ポリマーと可塑剤とを含む共重合ポリマー組成物であって、
前記可塑剤の含有量が前記共重合ポリマーに対して10重量%以下であり、
前記共重合ポリマー組成物が、JIS K7210-1で定められた方法で測定した1/2法温度が230℃以下である解重合性共重合ポリマー組成物。
- [請求項3] 前記可塑剤が、トリメリット酸トリス-2-エチルヘキシルである請求項2に記載の解重合性共重合ポリマー組成物。
- [請求項4] 請求項1に記載の解重合性共重合ポリマー或いは請求項2又は3に記載の解重合性共重合ポリマー組成物を用いた樹脂成形体。
- [請求項5] 請求項1に記載の解重合性共重合ポリマー或いは請求項2又は3に記載の解重合性共重合ポリマー組成物を用いたフィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/032857

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08F 212/12</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/12</i> (2006.01)i; <i>C08L 25/16</i> (2006.01)i FI: C08F212/12; C08L25/16; C08K5/12 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) C08F212/12; C08K5/12; C08L25/16 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 63-77908 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC.) 08 April 1988 (1988-04-08) claims, specification, p. 1, lower left column, line 18 to upper right column, line 1, specification, p. 3, upper right column, line 18 to lower left column, line 2, examples	1-5
Y		2-5
Y	JP 2004-027313 A (NEC TOKIN CORP.) 29 January 2004 (2004-01-29) paragraphs [0022]-[0032]	2-5
A		1
Y	JP 64-068402 A (TOHOKU METAL IND LTD.) 14 March 1989 (1989-03-14) claims, examples	2-5
A		1
A	JP 2014-38180 A (KONICA MINOLTA, INC.) 27 February 2014 (2014-02-27) claims, examples	1-5
☒ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 03 December 2024		Date of mailing of the international search report 10 December 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/032857

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-293021 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 17 December 2009 (2009-12-17) claims, examples	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/032857

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	63-77908	A	08 April 1988	(Family: none)	
JP	2004-027313	A	29 January 2004	(Family: none)	
JP	64-068402	A	14 March 1989	(Family: none)	
JP	2014-38180	A	27 February 2014	(Family: none)	
JP	2009-293021	A	17 December 2009	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C08F 212/12(2006.01)i; C08K 5/12(2006.01)i; C08L 25/16(2006.01)i

FI: C08F212/12; C08L25/16; C08K5/12

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））

C08F212/12; C08K5/12; C08L25/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報1922-1996年

日本国公開実用新案公報1971-2024年

日本国実用新案登録公報1996-2024年

日本国登録実用新案公報1994-2024年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 63-77908 A（三井東圧化学株式会社）08.04.1988（1988-04-08） 特許請求の範囲，明細書第1ページ左下欄第18行－同ページ右上欄第1行，明細書 第3ページ右上欄18行－同ページ左下欄第2行，実施例	1-5
Y		2-5
Y	JP 2004-027313 A（NECトーキン株式会社）29.01.2004（2004-01-29） 段落[0022]-[0032]	2-5
A		1
Y	JP 64-068402 A（東北金属工業株式会社）14.03.1989（1989-03-14） 特許請求の範囲，実施例	2-5
A		1
A	JP 2014-38180 A（コニカミノルタ株式会社）27.02.2014（2014-02-27） 特許請求の範囲，実施例	1-5
A	JP 2009-293021 A（三洋化成工業株式会社）17.12.2009（2009-12-17） 特許請求の範囲，実施例	1-5

☐ 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、一般的技术水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

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

“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

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

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

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

“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日03.12.2024

国際調査報告の発送日10.12.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)

〒100-8915

日本国

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

大塚 龍平 4J 2567

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/032857

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	63-77908	A	08.04.1988	(ファミリーなし)	
JP	2004-027313	A	29.01.2004	(ファミリーなし)	
JP	64-068402	A	14.03.1989	(ファミリーなし)	
JP	2014-38180	A	27.02.2014	(ファミリーなし)	
JP	2009-293021	A	17.12.2009	(ファミリーなし)	