

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02003/095523

発行日 平成17年9月15日(2005.9.15)

(43) 国際公開日 平成15年11月20日(2003.11.20)

(51) Int. Cl.⁷

C08G 83/00

F I

C08G 83/00

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)

出願番号	特願2004-503532 (P2004-503532)	(71) 出願人	503360115
(21) 国際出願番号	PCT/JP2003/005725		独立行政法人科学技術振興機構
(22) 国際出願日	平成15年5月7日(2003.5.7)		埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(31) 優先権主張番号	特願2002-132600 (P2002-132600)	(74) 代理人	100087631
(32) 優先日	平成14年5月8日(2002.5.8)		弁理士 滝田 清暉
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	中野 環
(81) 指定国	EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), CA, JP, US		奈良県奈良市右京5-9-24-503

(54) 【発明の名称】 熱分解性ポリマー

(57) 【要約】

ジベンゾフルベン骨格を有するモノマーを、酸素雰囲気下で重合させてなることを特徴とする熱分解性ポリマー。

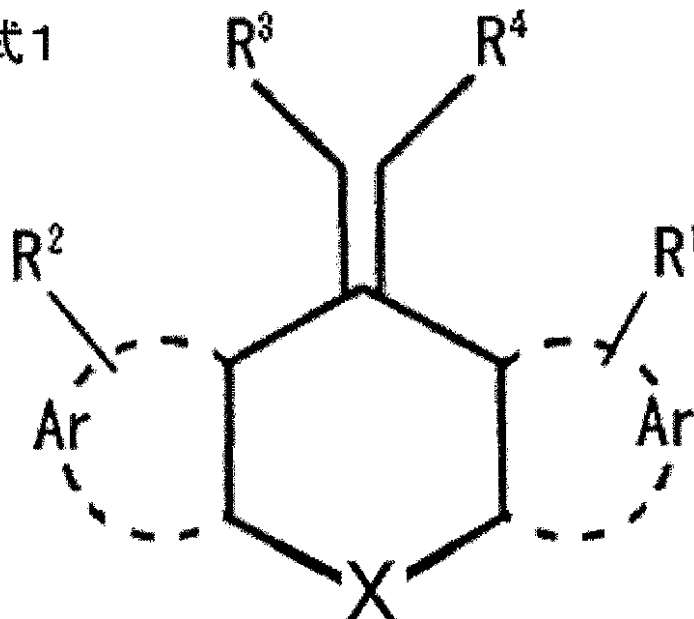
本発明のポリマーは、加熱によって容易に分子量が低下するので、高分子ラジカル重合開始剤として使用することが可能である上、廃棄が容易である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記構造式1で表されるモノマーを、酸素雰囲気下で重合させてなることを特徴とする熱分解性ポリマー；

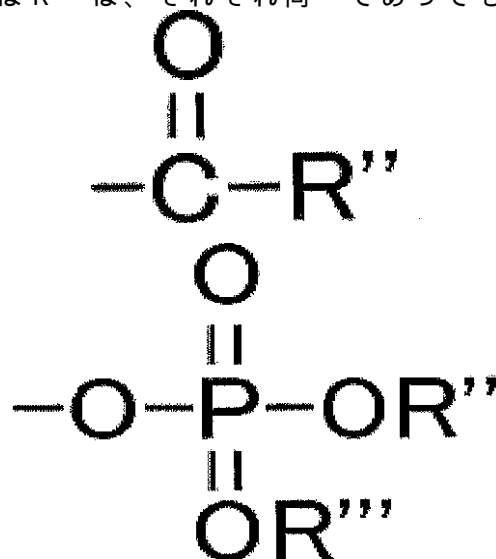
構造式1



10

20

但し、Arは芳香環、 R^1 、 R^2 は、水素、アルキル基、 $-OR$ 、芳香族基、 $-NRR'$ 、 $-SR$ 、ハロゲン及び下記の基から選択される基（但し、 R 及び R' はH又は有機基である）である。また、 R^1 及び R^2 は、それぞれ置換基として2～4個導入されても良い。この場合の各 R^1 又は R^2 は、それぞれ同一であっても異なっても良い。



30

40

R'' 及び R''' はH又は有機基であり、 R'' と R''' は同一でも異なっても良い。

R^3 及び R^4 は、水素、アルキル基、芳香族基、 $-CN$ 、又はエステル基、 X は、 $-(CH_2)_n$ 、芳香族基、ビニル基、ヘテロ原子を含有する有機基などの有機基、又はヘテロ原子であり、 n は0、1又は2である。

【請求項2】

前記ポリマーの熱分解温度が20～200である、請求項1に記載された熱分解性ポリマー。

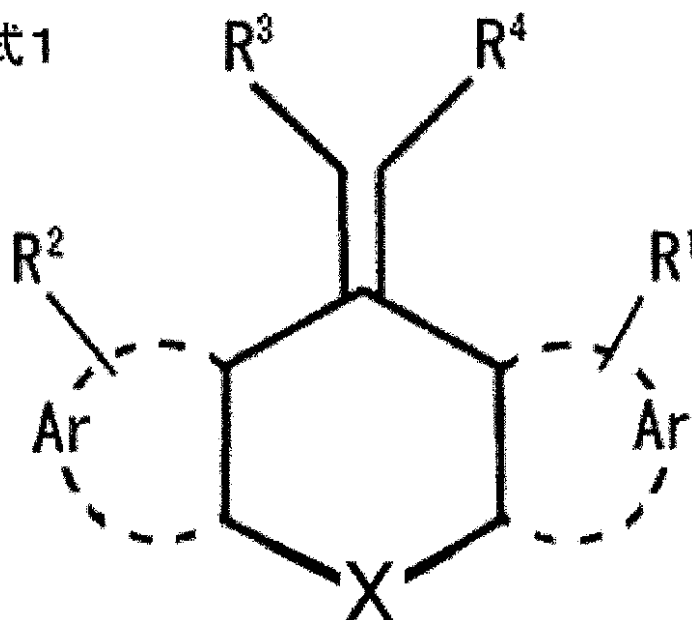
【請求項3】

下記構造式1で表されるモノマーを重合させる熱分解性ポリマーの製造方法であって、前記重合を酸素の存在下で行わせることを特徴とする熱分解性ポリマーの製造方法。

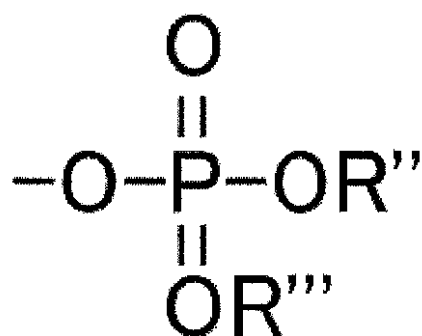
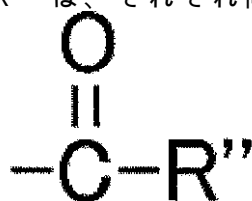
50

構造式 1 .

構造式 1



但し、Ar は芳香環、 R^1 、 R^2 は、水素、アルキル基、 $-OR$ 、芳香族基、 $-NRR'$ 、 $-SR$ 、ハロゲン及び下記の基から選択される基（但し、 R 及び R' は H 又は有機基である）である。また、 R^1 及び R^2 は、それぞれ置換基として 2 ~ 4 個導入されても良い。この場合の各 R^1 又は R^2 は、それぞれ同一であっても異なっても良い。



R'' 及び R''' は H 又は有機基であり、 R'' と R''' は同一でも異なっても良い。

R^3 及び R^4 は、水素、アルキル基、芳香族基、 $-CN$ 、又はエステル基、 X は、 $-(CH_2)_n$ 、芳香族基、ビニル基、ヘテロ原子を含有する有機基などの有機基、又はヘテロ原子であり、 n は 0、1 又は 2 である。

【請求項 4】

前記重合を空気雰囲気下で行う、請求項 3 に記載された熱分解性ポリマーの製造方法。

【請求項 5】

前記重合時に 200 ~ 800 nm の光を照射する、請求項 3 に記載された熱分解性ポリマーの製造方法。

【請求項 6】

構造式 1 における R^4 が、H、 CH_3 又は CN である、請求項 3 に記載された熱分解性ポ

リマーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は加熱により容易に分子量が低下する熱分解性ポリマーに関し、特に、ポリマー主鎖中に酸素原子を取り込みながら重合を進行させることにより得られる、高分子ラジカル重合開始剤のようなラジカル発生剤、または、再剥離性接着剤のようなリサイクルの為に好適な熱分解性ポリマー及びその製造方法に関する。

背景技術

中野、第48回高分子討論会予稿集、48, (7), 1279 (1999)にあるように、ジベンゾフルベンが重合しポリマーが得られることは知られていた。しかしながら、この場合には嫌気性雰囲気下で重合がなされるので、本発明の場合のように主鎖に酸素原子を取り込みながら重合が進行するということはなく、従って、得られたポリマーは加熱によって容易に分解するということがなかった。一方、廃棄容易性やリサイクル容易性の観点から、或は高分子ラジカル重合開始剤という観点から、加熱によって容易に分子量が低下したり、接着力が低下する熱分解性ポリマーが近年注目されている。

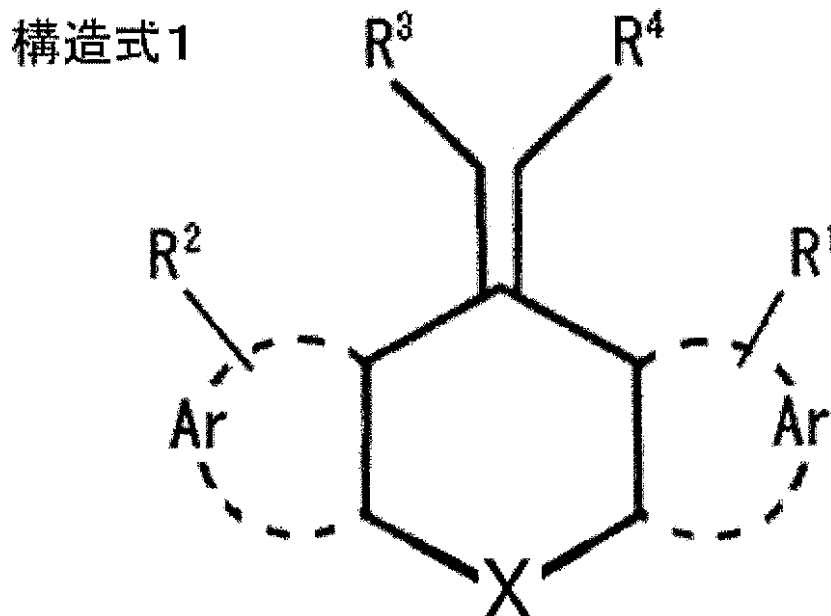
本発明者は、偶然、ジベンゾフルベンの重合を酸素の存在下で行ったところ、得られたポリマーが熱分解性ポリマーとなることを見出し、本発明に到達した。

従って本発明の目的は、加熱によって容易に分子量が低下する熱分解性ポリマーを提供することにある。

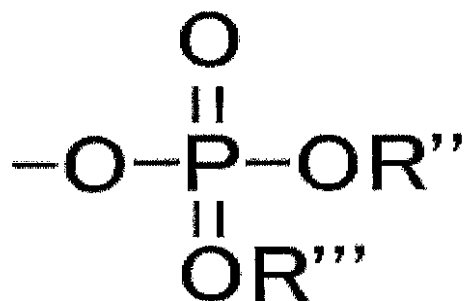
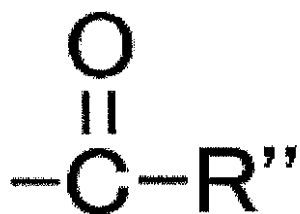
発明の開示

本発明の上記の目的は、構造式1で表されるモノマーを、酸素雰囲気下で重合させてなることを特徴とする熱分解性ポリマーによって達成された。

構造式1



但し、Arは芳香環、R¹、R²は、水素、アルキル基、-OR、芳香族基、-NRR、-SR、ハロゲン及び下記の基から選択される基（但し、R及びR'はH又は有機基である）である。また、R¹及びR²は、それぞれ置換基として2~4個導入されても良い。この場合の各R¹又はR²は、それぞれ同一であっても異なっても良い。



10

R'' 及び R''' は H、又は有機基であり、R'' と R''' は同一でも異なっても良い。

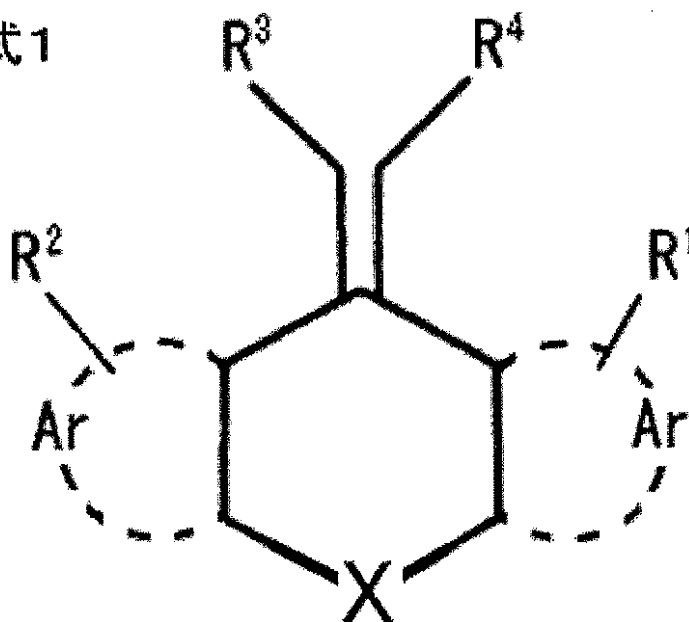
R³ 及び R⁴ は、水素、アルキル基、芳香族基、-CN、又はエステル基、X は、-(CH₂)_n、芳香族基、ビニル基、ヘテロ原子を含有する有機基などの有機基、又はヘテロ原子であり、n は 0、1 又は 2 である。 20

発明を実施するための最良の形態

本発明の熱分解性ポリマーの原料モノマーは、下記構造式 1 で表される。

構造式 1

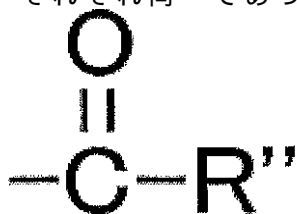
構造式 1



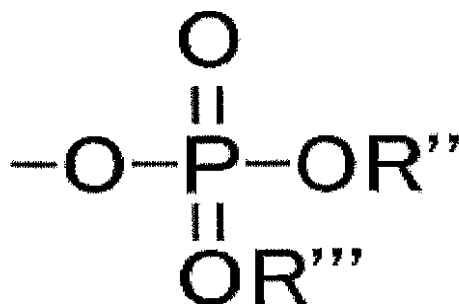
30

40

但し、Ar は芳香環、R¹、R² は、水素、アルキル基、-OR、芳香族基、-NRR、-SR、ハロゲン及び下記の基から選択される基（但し、R 及び R' は H 又は有機基である）である。また、R¹ 及び R² は、それぞれ置換基として 2 ~ 4 個導入されても良い。この場合の各 R¹ 又は R² は、それぞれ同一であっても異なっても良い。



50



R' ' 及び R' ' ' は H、又は有機基であり、R' ' と R' ' ' は同一でも異なっても良い。

10

R³ 及び R⁴ は、水素、アルキル基、芳香族基、-CN、又はエステル基、X は、-(CH₂)_n、芳香族基、ビニル基、ヘテロ原子を含有する有機基などの有機基、又はヘテロ原子であり、n は 0、1 又は 2 である。

尚、ヘテロ原子を含む有機基の例としては -NR-、-C(O)- 等を挙げることが出来る。

前記構造式 1 における、好ましい R¹、R²、R³ 及び R⁴ の組み合わせは、下記のようなものである。

- 1) R¹ : H、R² : H、R³ : H、R⁴ : H、CH₃、または CN
- 2) R¹ 及び R² : アルキル基、R³ 及び R⁴ : H、CH₃、または CN
- 3) R¹ 及び R² : 直鎖アルキル基、R³ 及び R⁴ : H、CH₃、または CN
- 4) R¹ 及び R² : NO₂、R³ 及び R⁴ : H、CH₃、または CN
- 5) R¹ 及び R² : NH₂、R³ 及び R⁴ : H、CH₃、または CN

20

本発明においては、上記モノマーを用い、酸素又は酸素含有雰囲気下、好ましくは空気雰囲気下で、モノマーを固相で反応させるか、溶媒中に酸素を溶解した条件下でモノマーを反応させることが好ましい。また、反応時に光照射をする事が好ましい。このとき照射する光は、200 nm から 800 nm の波長の光であることが好ましく、特に 200 nm から 400 nm の波長の光が好ましい。

上記の重合反応時における酸素濃度や光強度、若しくは反応時間等を制御することによってポリマーの重合度を調整したり、熱分解温度を制御することが出来る。このようにして得られるポリマーの熱分解温度は、20 から 200 であることが好ましい。

30

実施例

以下、本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

<ジベンゾフルベン(DBF)の合成>

9-ヒドロキシメチルフルオレン 10 g と KOH 1 g をメタノール 90 ml に溶解し、60 で 1 時間反応させた後、メタノールを揮発させた。得られた固体をヘキサンと水を用いて抽出分離した後ヘキサン相が中性になるまで水で洗浄し、フィルターで濾過した。次いでヘキサン相のみを分離し、ヘキサンを揮発させた。得られた固体をヘキサン-ジエチルエーテルの混合溶媒(4/6 v/v)から再結晶させた。このようにして得られたジベンゾフルベンの融点は 50 - 52 であった。

40

実施例 1 (ポリマーの合成：固相)

先に合成したジベンゾフルベンのヘキサン溶液をエバポレーターで濃縮し、0.976 g のジベンゾフルベンを得た。この固体を乾燥して空气中に 24 時間放置したところ、クロロホルムに不溶のポリマーを 69 mg、クロロホルムに可溶でヘキサンに不溶のポリマーを 326 mg 得た。クロロホルムに可溶のポリマーの TOF-MASS スペクトル、ラマンスペクトル(第 1 図)、赤外吸収スペクトル図(第 2 図)及び NMR スペクトルを測定したところ、このポリマーは酸素原子を含んでいることが明らかになった。NMR スペクトルには 3.5 ppm 付近および 4 ppm 付近に -O-O-基に隣接するメチレン基水素に基づく吸収が観測された(図 3)。元素分析の結果、DBF 1 単位に対し、酸素原子が 1.7 個含まれていることがわかった。また、クロロホルム不溶のポリマーの組成は、D

50

B F 1 単位に対して酸素原子が 1 . 4 個となった。

クロロホルム可溶ポリマーの数平均分子量を、ポリスチレン標準試料で作成した検量線を使用して G P C で求めたところ 4 6 4 0 となり、G P C - M A L L S を用いて決定した数平均分子量は 1 6 , 0 0 0、分子量分布は 2 . 1 7 であった。この固体状態のポリマーを 1 0 0 で 1 時間加熱し数平均分子量を測定したところ、2 9 0 0 (G P C : ポリスチレン換算) となった。又、1 7 5 で 1 時間加熱した場合には、数平均分子量が 3 0 0 に減少した。

一方、クロロホルム不溶のポリマーを 1 7 5 で同様に処理すると数平均分子量が 3 0 0 の可溶ポリマーが一部生成した。尚、クロロホルム不溶ポリマーのラマンスペクトル図及び赤外吸収スペクトル図は第 4 図及び第 5 図に示した通りであり、- O - O - 基の存在が確認された。また、比較のためのフルオレンのラマンスペクトルは第 6 図に示した通りである。

実施例 2 (ポリマー合成 : 液相) .

先に合成したジベンゾフルベン (0 . 5 2 5 g) のヘキサン溶液 1 3 . 3 g (濃度は 4 重量 %) に 3 0 秒間空気を吹き込んだところ、白色沈殿が生成した。この溶液を引き続き空気中で 9 6 時間放置したところ、クロロホルムに可溶でヘキサンに不溶のポリマーを 1 8 9 m g 得た。得られたポリマーの N M R スペクトルは実施例 1 で得られたポリマーと同じパターンを持ち、3 . 5 p p m 付近および 4 p p m 付近に - O - O - 基に隣接するメチレン基の水素に基づく吸収が観測された (第 7 図) 。 G P C - M A L L S の測定から、このポリマーの数平均分子量は 1 7 , 0 0 0 で分子量分布は 1 . 5 1 であることがわかった。この、固体状態のポリマーを 1 0 0 で 1 時間加熱した後数平均分子量を測定すると、2 8 0 0 (G P C : ポリスチレン換算) に減少した。また、1 7 5 で 1 時間加熱した場合には、数平均分子量は 3 0 0 に減少した。クロロホルム不溶のポリマーを 1 7 5 で同様に処理すると、数平均分子量が 3 0 0 の可溶ポリマーが部分的に生成した。

実施例 3 .

先に合成したジベンゾフルベン (0 . 5 0 5 g) のヘキサン溶液 1 3 . 0 g (濃度は 4 重量 %) に 3 0 秒間空気を吹き込んだところ、白色沈殿が生成した。この溶液に 3 6 5 n m の紫外線を 2 m w / c m ² で 2 4 時間照射したところ、クロロホルムに可溶でヘキサンに不溶のポリマーを 4 2 3 m g 得た。このポリマーの N M R スペクトルは実施例 1 で得られたポリマーと同じパターンを持ち、3 . 5 p p m 付近および 4 p p m 付近に - O - O - 基に隣接するメチレン基水素に基づく吸収が観測された (図 3) 。 G P C - M A L L S の測定により、このポリマーの数平均分子量は 2 0 , 0 0 0 で分子量分布は 1 . 4 5 であることがわかった。この固体状態のポリマーを 1 0 0 で 1 時間加熱して数平均分子量を測定すると、2 0 0 0 (G P C : ポリスチレン換算) であった。また、1 7 5 で 1 時間加熱した場合には、数平均分子量は 3 0 0 に減少した。

一方、クロロホルム不溶のポリマーを 1 7 5 で同様に処理すると、数平均分子量が 3 0 0 の可溶ポリマーが部分的に生成した。

比較例 1 .

先に得られたジベンゾフルベン 0 . 5 m モルを 3 0 分間真空乾燥した後、蒸留、脱気した T H F 3 m l に溶解し、0 . 0 2 5 m モルの重合開始剤 n - B u L i を用い、- 7 8 で 2 4 時間反応させた。メタノール 2 m l を加えて反応を停止させた後、ヘキサン不溶分を遠心分離により取り出した。クロロホルムに可溶のポリマーの T O F - M A S S スペクトル、及び N M R スペクトルを測定したところ、このポリマーは酸素原子を含んでいないことが明らかになった (図 4) 。元素分析の結果、D B F の 1 単位に対し、酸素原子の含有量が 0 . 0 0 1 個以下であることがわかった。また、クロロホルムに不溶のポリマーの組成は、D B F の 1 単位に対し、酸素原子の含有量が 0 . 0 0 1 個以下であった。

クロロホルム可溶ポリマーの数平均分子量を、ポリスチレン標準試料を用いて作成した検量線を使用して G P C で求めたところ、8 0 0 となり、G P C - M A L L S を用いて決定した数平均分子量は 2 0 0 0、分子量分布は 1 . 2 であった。この固体状態のポリマーを 1 0 0 で 1 時間加熱し、数平均分子量を測定したところ変化は見られなかった。1 7 5

10

20

30

40

50

で1時間加熱しても分子量に変化は見られなかった。

同様に、クロロホルム不溶のポリマーを、175 で同様に処理しても可溶分は生成しなかった。

産業上の利用可能性

本発明のポリマーは加熱によって容易に分子量が低下するので高分子ラジカル重合開始剤として使用することが可能である上、廃棄が容易である。特に、接着剤として使用した場合には、加熱によって接着力が低下し、再剥離が容易となるので、被接着物をリサイクルし易くなるという効果も生じる。

【図面の簡単な説明】

(第1図)

実施例1で得られたポリマーのうち、クロロホルム可溶部のラマンスペクトル図である。

(第2図)

実施例1で得られたポリマーのうち、クロロホルム可溶部の赤外吸収スペクトル図である。

(第3図)

実施例1で得られたポリマーのうち、クロロホルム可溶部のNMRスペクトル図である。

(第4図)

実施例1で得られたポリマーのうち、クロロホルム不溶部のラマンスペクトル図である。

(第5図)

実施例1で得られたポリマーのうち、クロロホルム不溶部の赤外吸収スペクトル図である。

(第6図)

比較のためのフルオレンのラマンスペクトル図である。

(第7図)

実施例2で得られたポリマーのうち、クロロホルム可溶部のNMRスペクトル図である。

(第8図)

実施例3で得られたポリマーのうち、クロロホルム可溶部のNMRスペクトル図である。

(第9図)

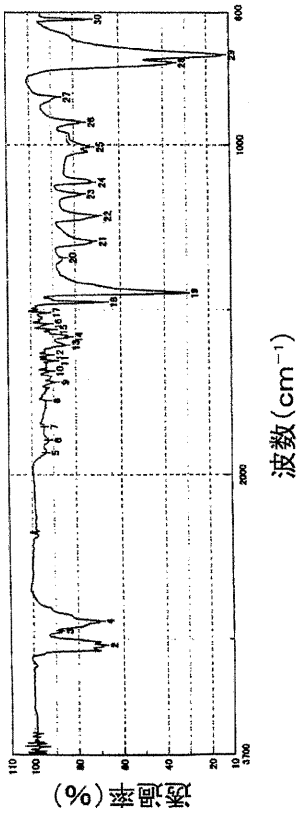
比較例1で得られたポリマーのNMRスペクトル図である。

10

20

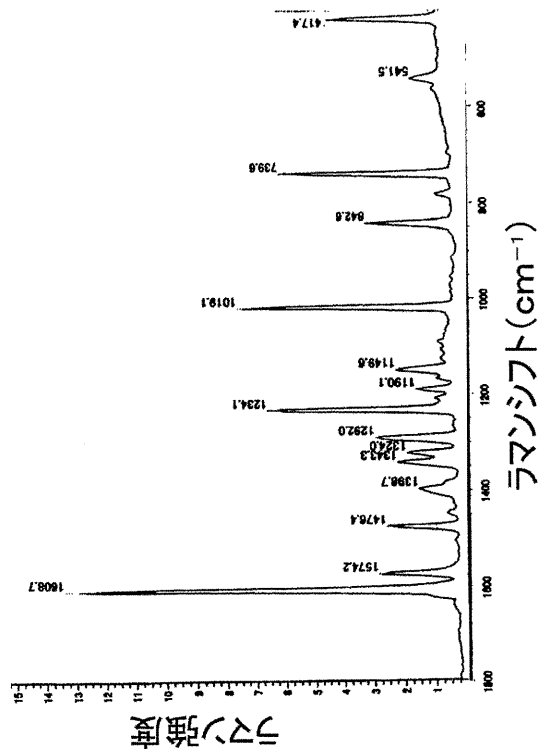
【 図 5 】

第 5 図



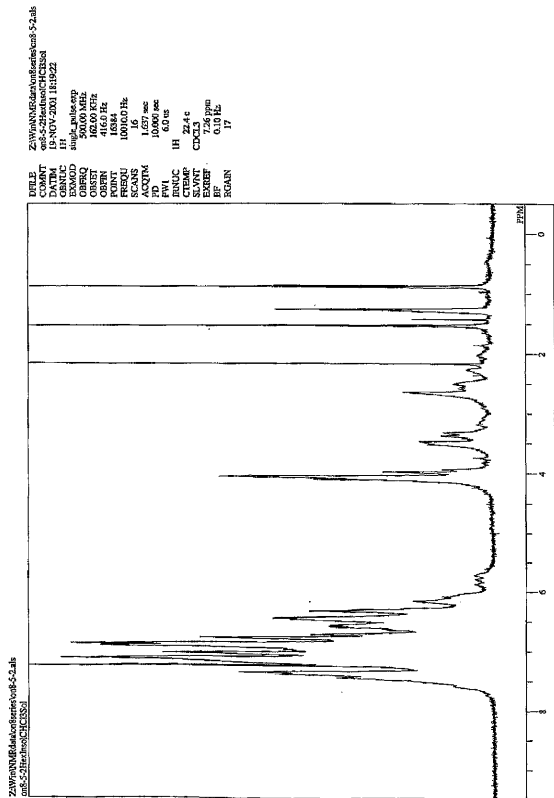
【 図 6 】

第 6 図



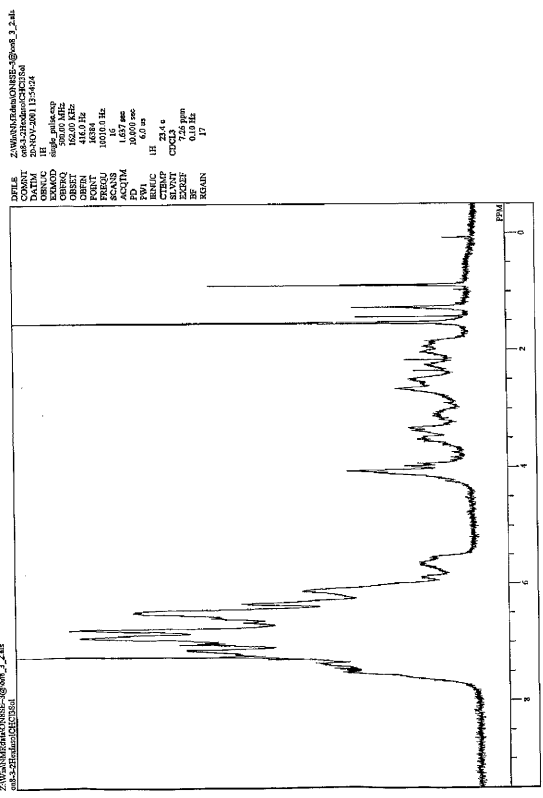
【 図 7 】

第 7 図

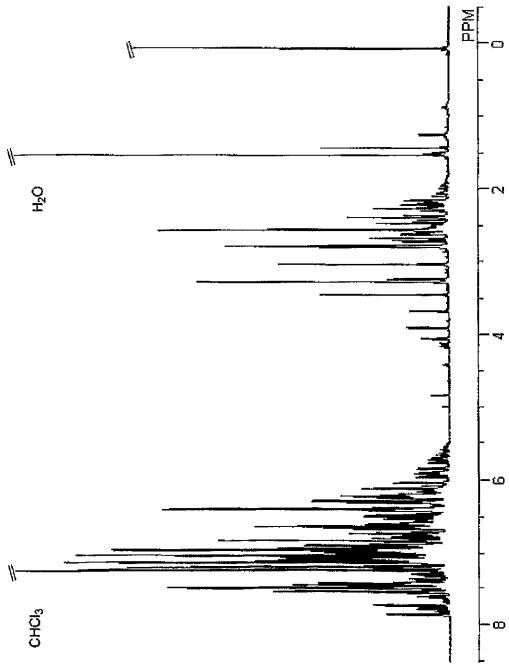


【 図 8 】

第 8 図



【 9 】
第 9 图



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		PCT/JP03/05725
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ C08G67/00		
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 C08G67/00		
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)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	Macromolecules, Vol.36, No.5, issued March 11 2003, Tamaki NAKANO et al., "Solid-State Polymerization of dibenzofulvene Leading to a Copolymer with Oxygen", pages 1433 to 1435	1-6
A	Journal of the American Chemical Society, Vol.123, No.37, Tamaki NAKANO et al., "Dibenzofulvene, a 1, 1-Diphenylethylene Analogue, Gives a π -Stacked Polymer by Anionic, Free-Radical, and Cationic Catalysts", pages 9182 to 9183	1-6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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		"I" 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 31 July, 2003 (31.07.03)		Date of mailing of the international search report 12 August, 2003 (12.08.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/05725

Claim 1 includes extremely many compounds, but only a few of the claimed compounds are disclosed within the meaning of PCT Article 5 and adequately supported within the meaning of PCT Article 6.

Therefore, this search does not cover compounds of the structural formula (1) wherein X is not $(\text{CH}_2)_n$. As to claims 2 to 6, similarly, this search does not cover compounds of the structural formula (1) wherein X is not $(\text{CH}_2)_n$.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JPO3/05725
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08G 67/00		
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. Cl ⁷ C08G 67/00		
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 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		
国際調査でを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) CA (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 請求の範囲の番号
P X	Macromolecules, Vol. 36, No. 5, issued March 11 2003, Tamaki Nakan o, et al, "Solid-State Polymerization of dibenzofulvene Leadin g to a Copolymer with Oxygen", 1433-1435 page	1-6
A	Journal of the American Chemical Society, Vol. 123, No. 37, Tamak i Nakano, et al, "Dibenzofulvene, a 1,1-Diphenylethylene Analo gue, Gives a π -Stacked Polymer by Anionic, Free-Radical, an d Cationic Catalysts", 9182-9183 page	1-6
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 31.07.03	国際調査報告の発送日 12.08.03	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JIP) 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) 中川 淳子	4 J 2940
		電話番号 03-3581-1101 内線 3455

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO3/05725

クレーム1は、非常に多数の化合物を包含している。しかしながら、PCT第5条の意味において開示されているのは、クレームされた化合物のごくわずかな部分にすぎず、PCT第6条の意味で十分に裏付けられていない。

よって、調査は、構造式1におけるXが(CH₂)_nのもの以外については行っていない。また、クレーム2～6についても、構造式1におけるXが(CH₂)_nのもの以外については行っていない。

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。