

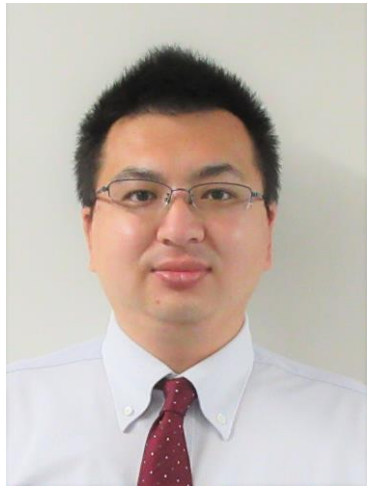
高速分解が可能なアクリル樹脂

信州大学先鋭材料研究所／繊維学部

准教授 高坂 泰弘

2023年12月8日

発表者紹介



高坂 泰弘 (こうさか やすひろ)

2011 東京工業大学 大学院理工学研究科 博士課程修了

2011 大阪大学 大学院基礎工学研究科 助教

2015 信州大学繊維学部 テニユアトラック助教, 研究室を主宰(独立)

2018 信州大学繊維学部 准教授

2022 JSTさきがけ・採択

2023 信州大学 Rising Star教員・認定

高坂研究室 @繊維学部化学・材料学科

- ✓ 研究内容: 機能高分子の合成 (モノマー / 重合 / 機能の開発)
- ✓ 構成員: 19名が在籍
(准教授1名, ポスドク2名, 事務員1名, 博士課程2名, 修士課程10名, 学部3名)
- ✓ 進行中のプロジェクト: JSTさきがけ, A-STEP (可能性検証), NEDOムーンショット型研究開発事業, 科研費 基盤研究B 国際科学技術財団 (1000万円/年, JAMSTECとの共同研究)

産学連携の実績（直近5年間;2019~2023）

共同研究：17社

- 製品化：2件，開発品：2件
- 特許：出願20件，登録2件
- 成果発表：論文3件，学会36件
- 研究会の開催：3件

共同研究部門（2020-2022）

- 企業7社が参画
- 特任助教1名を雇用し，共同研究を推進
（技術移転だけでなく，新テーマを含む技術創出が目的）

受託事業・技術指導：11件

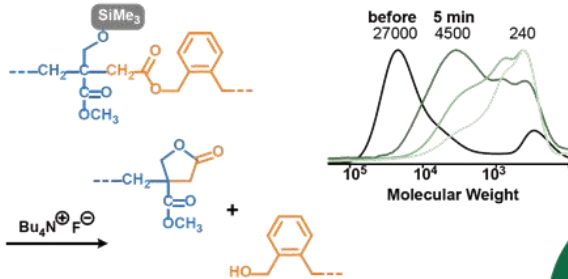
シーズ探索や，知財化を伴わない学術指導が目的

公的研究費の獲得：JST A-STEP（可能性検証，2023～）

研究テーマの紹介 | 易分解性高分子

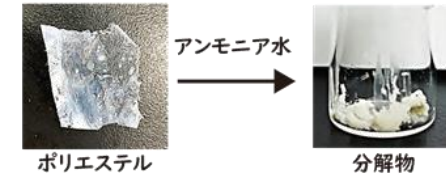
1. 高速&確実な解体技術

簡単に剥がせる接着剤を開発して、
材料の解体とリサイクルをアシストします!



2. 環境分解を目指した新材料

微生物によるプラスチック・繊維の
生分解を促す「分解スイッチ」を
研究しています。



4つの挑戦で
世界を変える

3. リサイクル可能な 新プラスチック



科研費
KAKENHI

「合成が簡単」 = 「安定な物質」 = 「原料物質を再生しにくい」という
定説をくつがえす、新しいプラスチックを開発しました。

何度リサイクルしても、新品がよみがえる夢のリサイクル技術へ!

4. 壊れても大丈夫 自己修復材料

科研費
KAKENHI

本研究は、名古屋工業大学の
林 幹大 准教授との
共同研究成果です。



切断したゴムシート

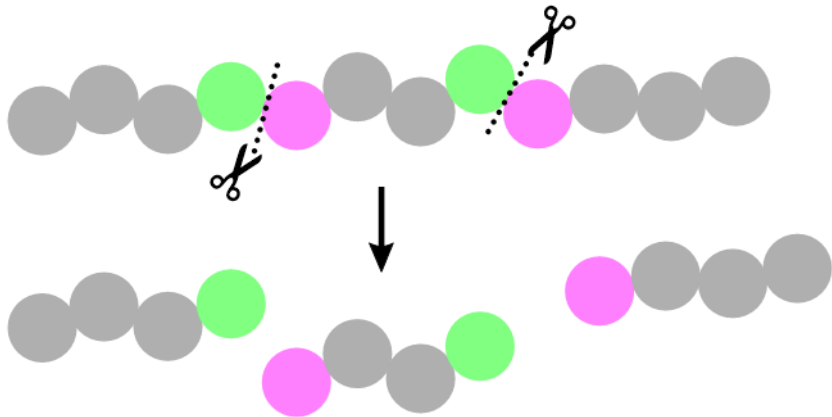
加熱成形



修復したゴムシート

従来のゴムは切断すると、元の形状に戻すことはできませんでした。
また、引っかき傷やヒビが生じた場合も、修復できません。
そこで私たちは、加熱すると傷が修復する新しいゴムを開発しました。

発明の背景 | 主鎖切断が可能なビニルポリマー

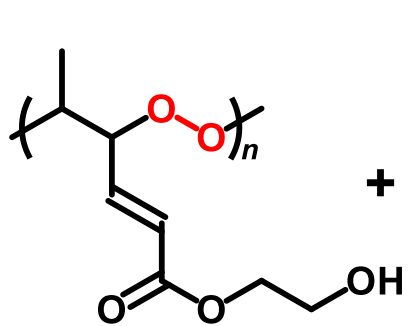


少ない反応回数で，大きな分子量低下

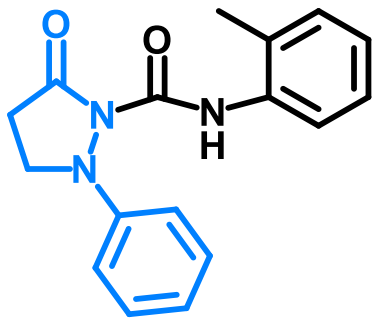
- ✓ 粘度低下，溶解性向上
- ✓ 融点・ガラス転移点の降下（固液相転移）
- ✓ 機械強度の低下

解体性接着剤

E. Sato *et al.*
ACS Appl. Polym. Mater. **2019**, *1*, 2140

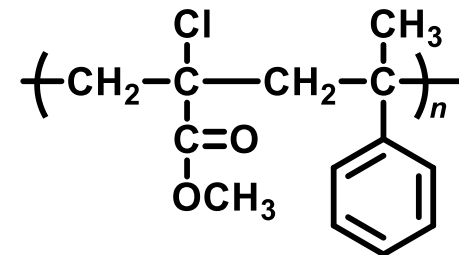


高分子過酸化物



潜在性還元剤

EUV向けレジスト材料

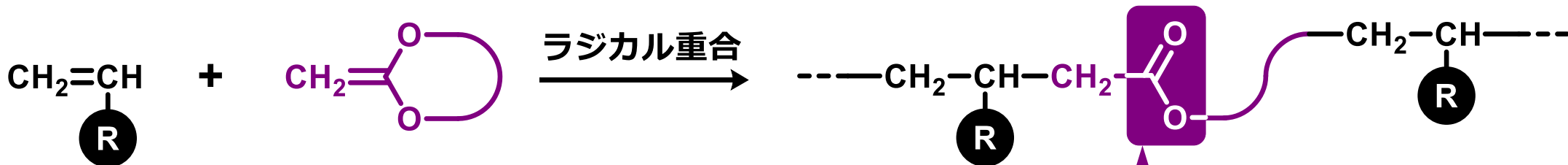


Yuji Hosaka *et al.*
J. Photopolym. Sci. Technol.,
2013, *26*, 745-750

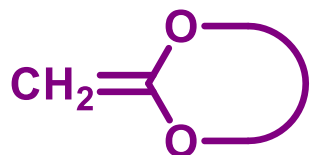
従来技術 |

ラジカル開環重合

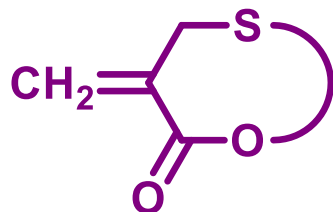
ビニルポリマーへエステル結合を導入



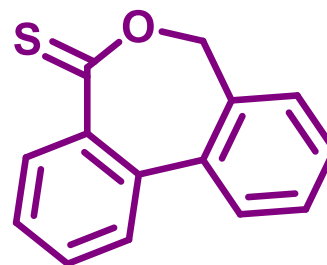
エステル結合導入剤



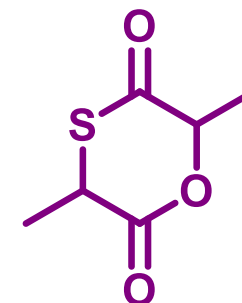
環状ケテン
アセタール



アリル位硫黄化
環状アクリレート



環状
チオノエステル

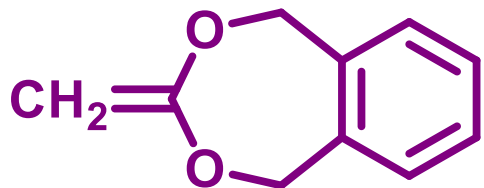
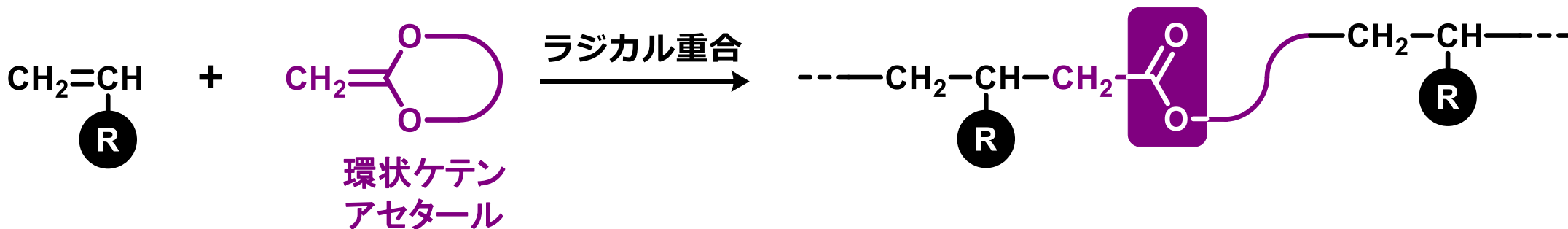


環状
チオラクトン

従来技術とその問題点 |

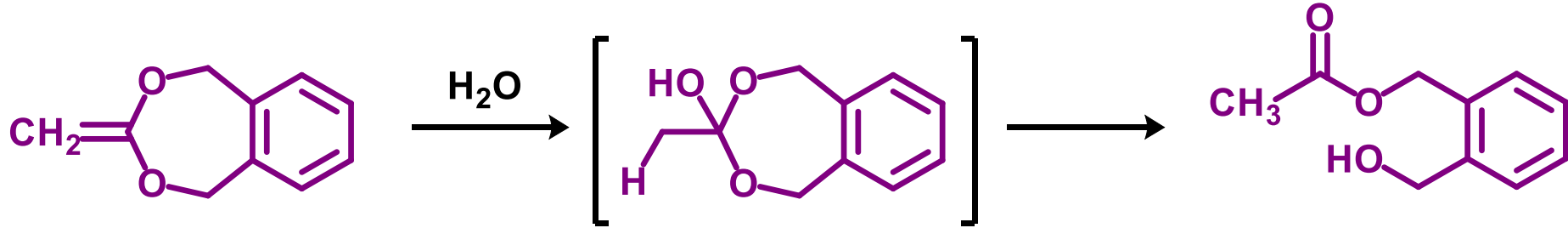
ラジカル開環重合

ビニルポリマーへエステル結合を導入



- ◎ 合成が容易 (2段階, アセタール交換&脱ハロゲン化)
- ◎ 開環率100%
- ◎ メタクリレート, アクリレートと共重合可
- × 吸湿分解しやすい (グローブボックス内で取扱)

新技術の特徴と従来技術との比較



新技術 | 疎水性モノマーを予め混合して分解を抑制

(実験)

- ✓ 環状ケテンアセタールに疎水性モノマー3部を混合
- ✓ 大気雰囲気下で70日間冷蔵保存し, CKAの分解率を評価

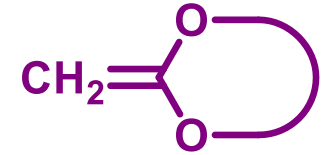
疎水性モノマー	なし	メタクリル酸 メチル	アクリル酸 イソブチル	スチレン
分解率	21% (1日後)	0.6% (70日後)	0% (70日後)	0% (70日後)

大気雰囲気下で取扱・長期保存 → グローブボックス不要・光硬化の適用可

出願特許の概要 | 特願2023-148845

請求項1

疎水性モノマーとの混合による
環状ケテンアセタールの分解抑制法



環状ケテン
アセタール

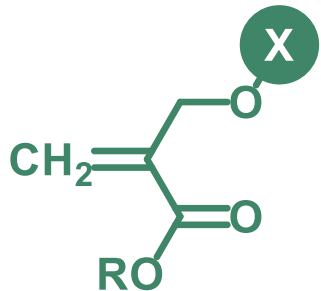
請求項2

上記方法により保存性を向上した
重合用組成物

請求項3

上記の重合用組成物から得られるポリマー

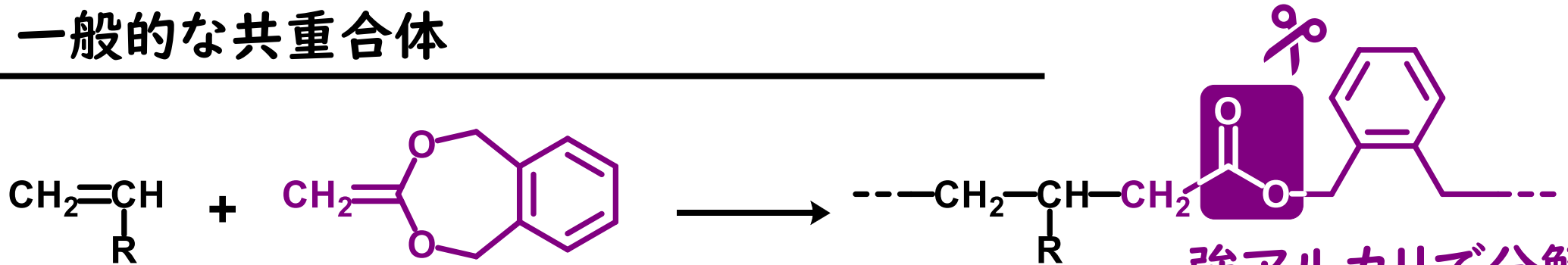
請求項4



左記のモノマーを含む、請求項3に記載のポリマー

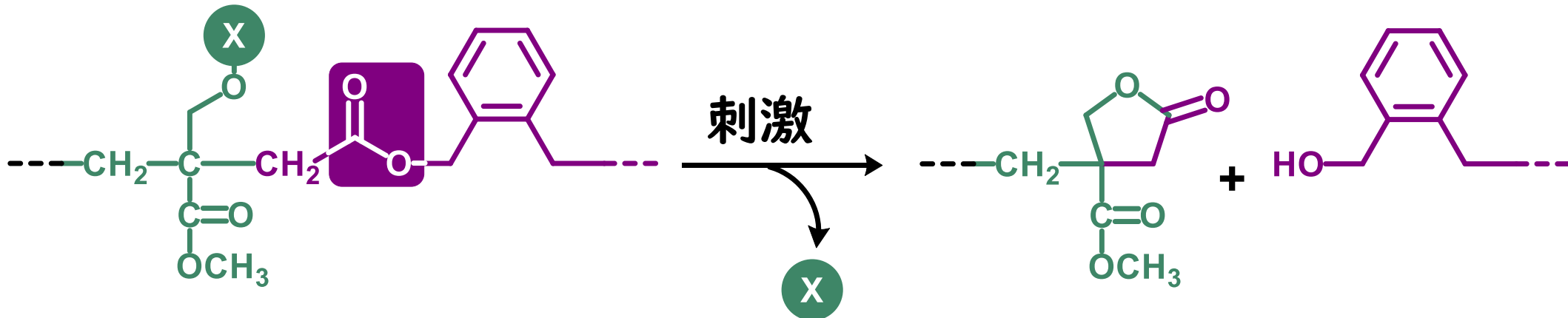
請求項4の真意 | 易分解性ビニルポリマー |

一般的な共重合体



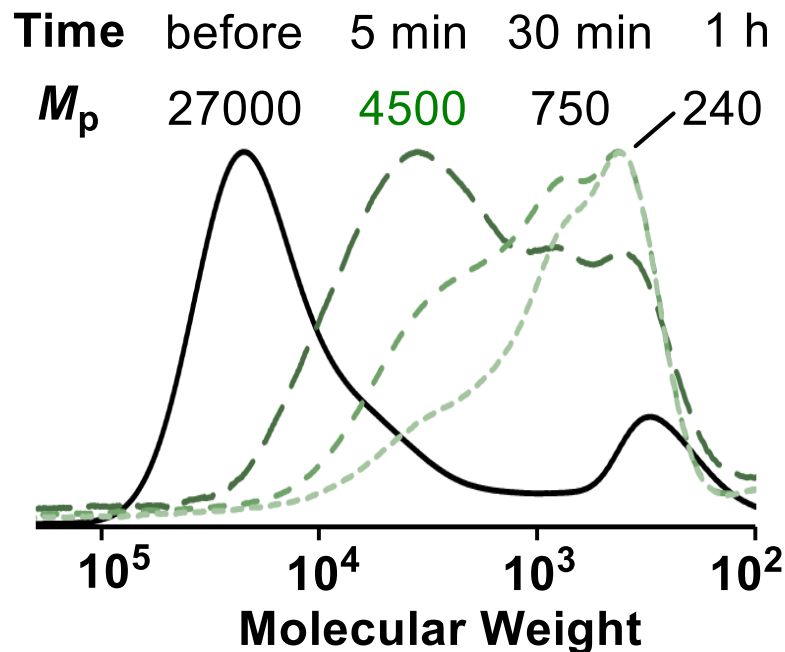
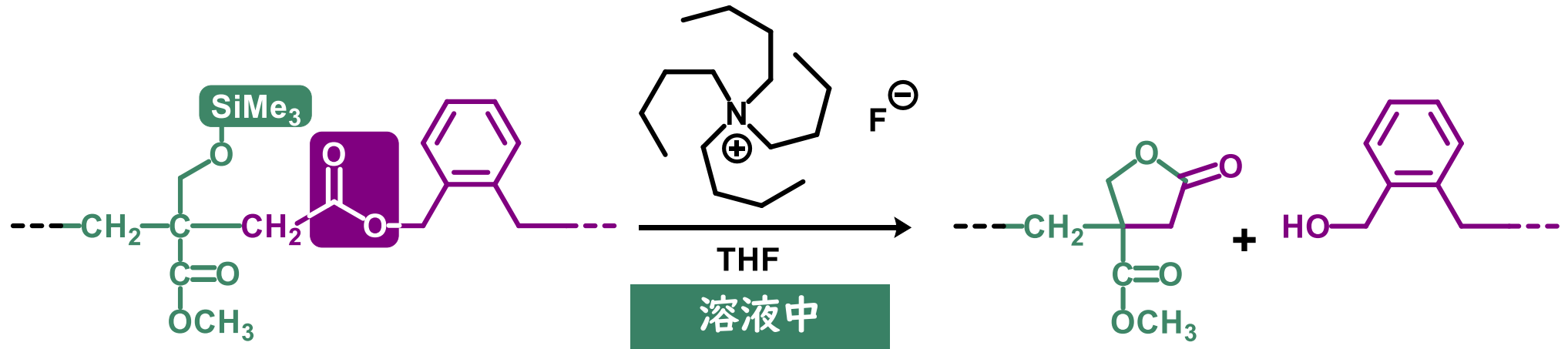
強アルカリで分解
▶▶ 他の部位も分解

(新技術) 穏和な条件で高速分解する樹脂



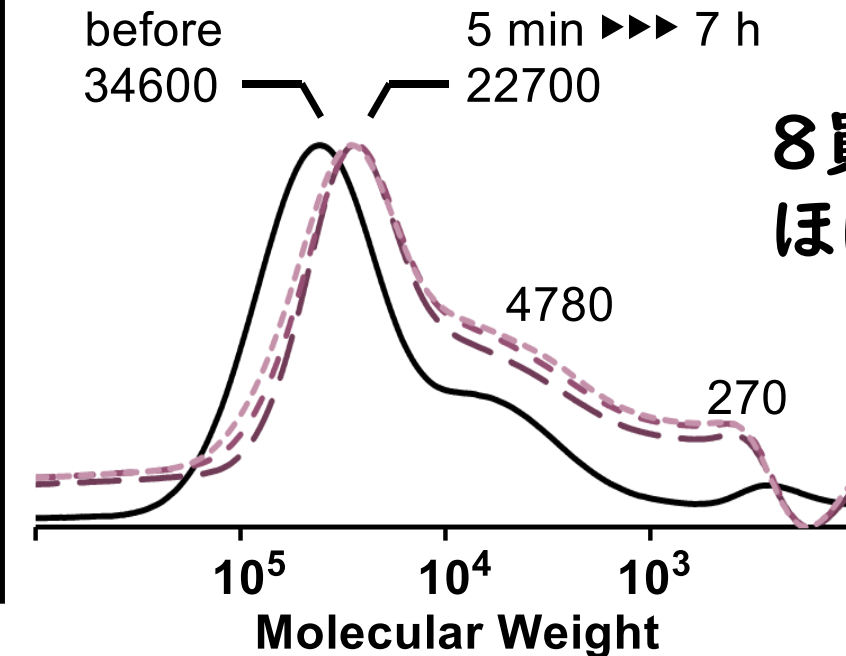
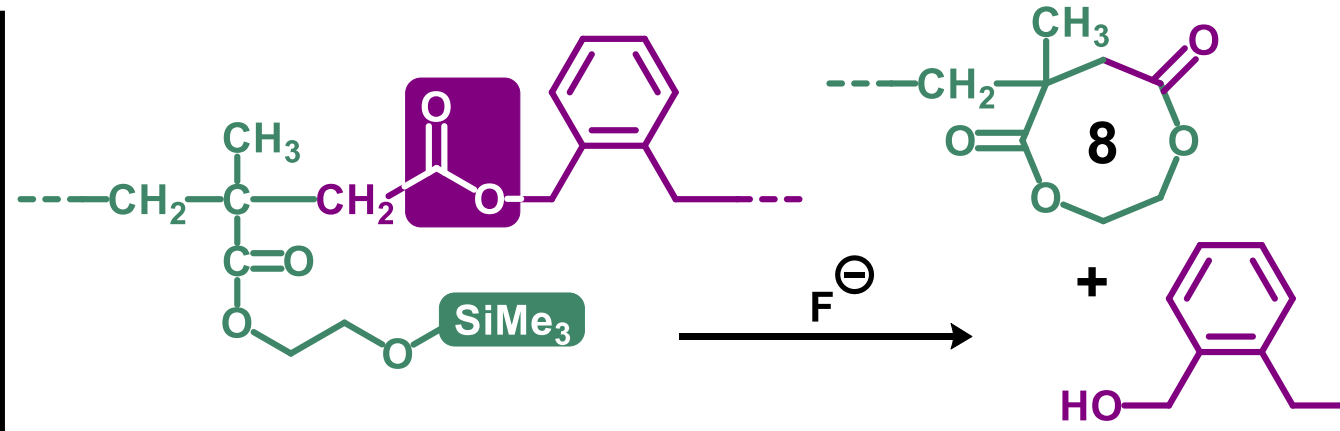
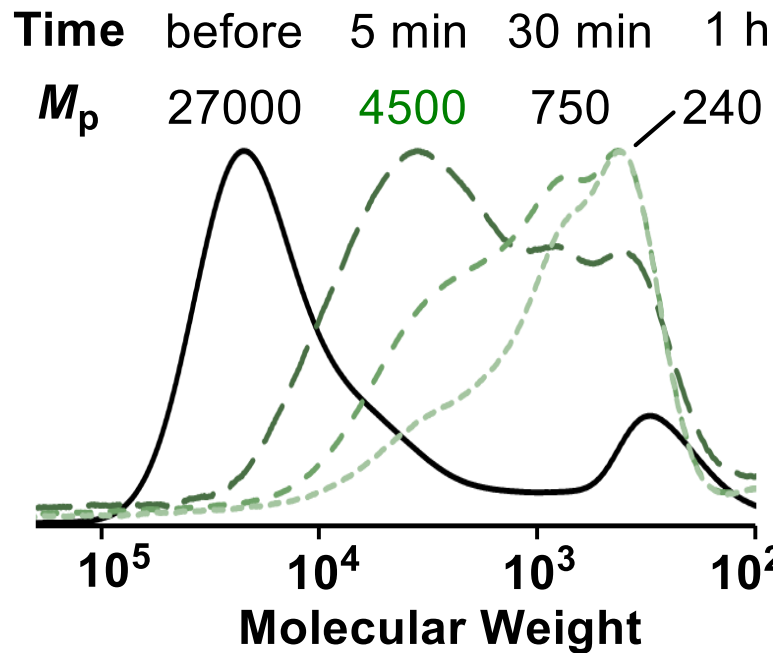
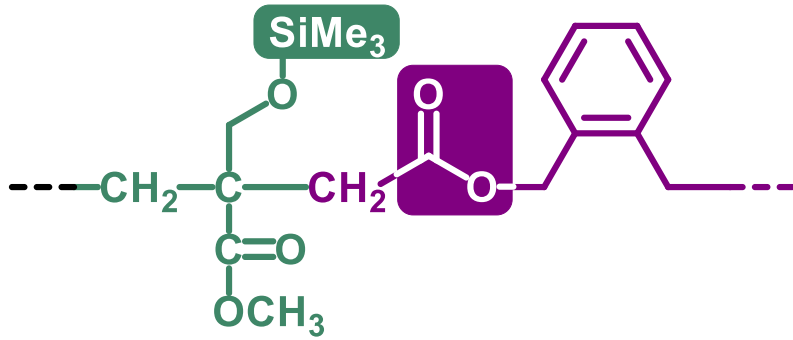
側基分解を起点に主鎖切断 ▶▶ 穏和な条件で, 選択的に分解

モデル反応 | 溶液中の主鎖分解



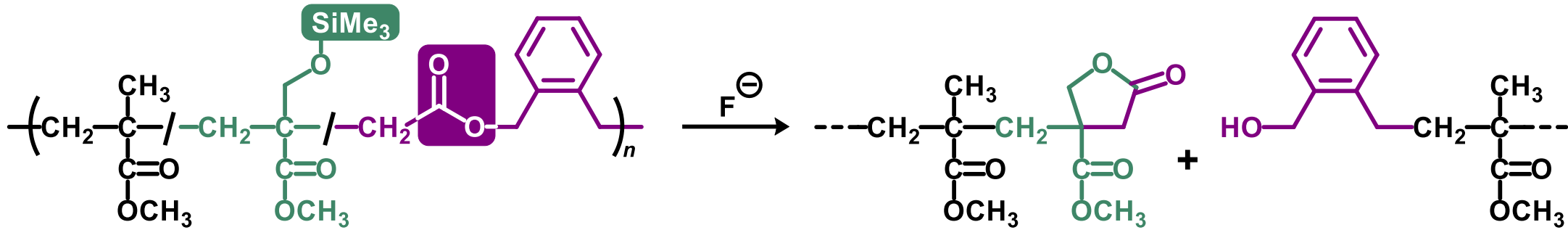
- ✓ エステル結合あたり1.5部の
フッ素アニオンで高速主鎖切断
- ✓ 溶液中では、
5分で分子量が83%減少

モデル反応 | 5員環形成の重要性



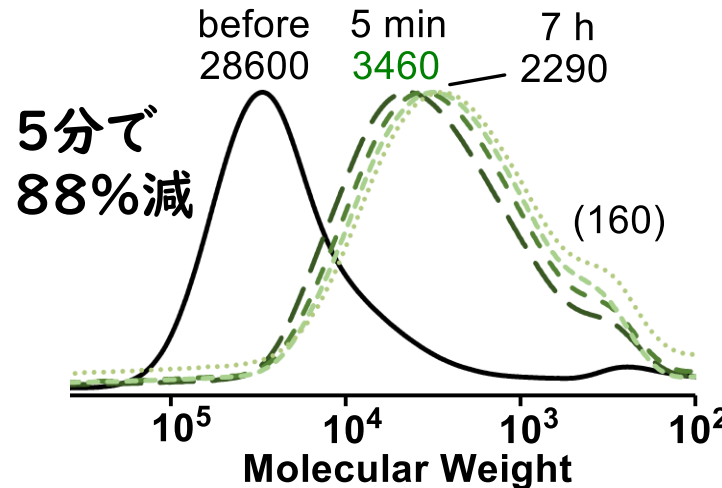
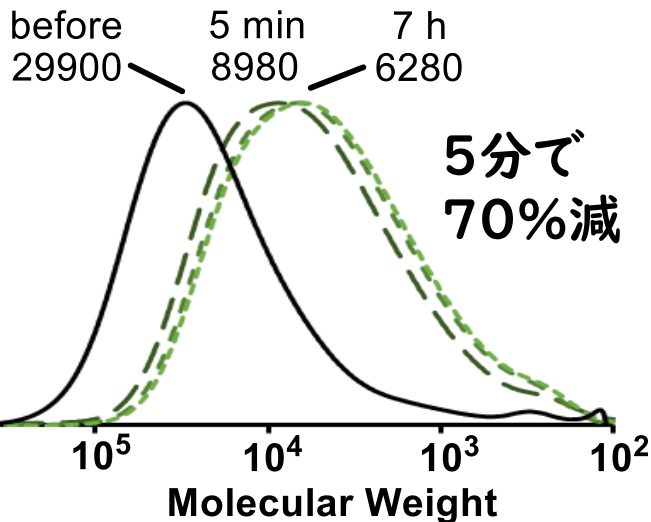
8員環形成では
ほぼ分解しない

モデル反応 | 変性PMMAの主鎖切断



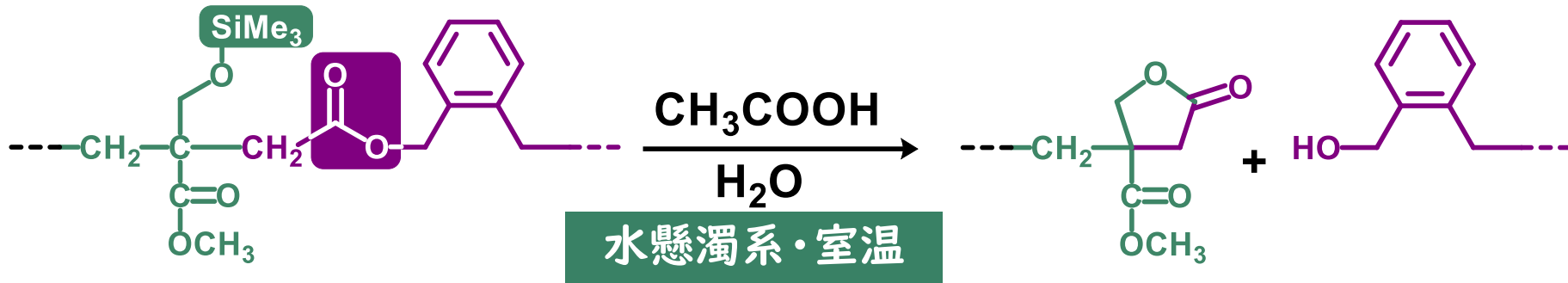
MMA	TMS	Ester
78%	12%	10%

MMA	TMS	Ester
49%	27%	24%

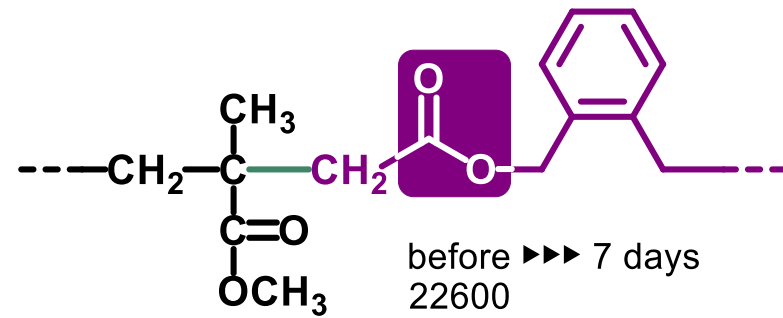
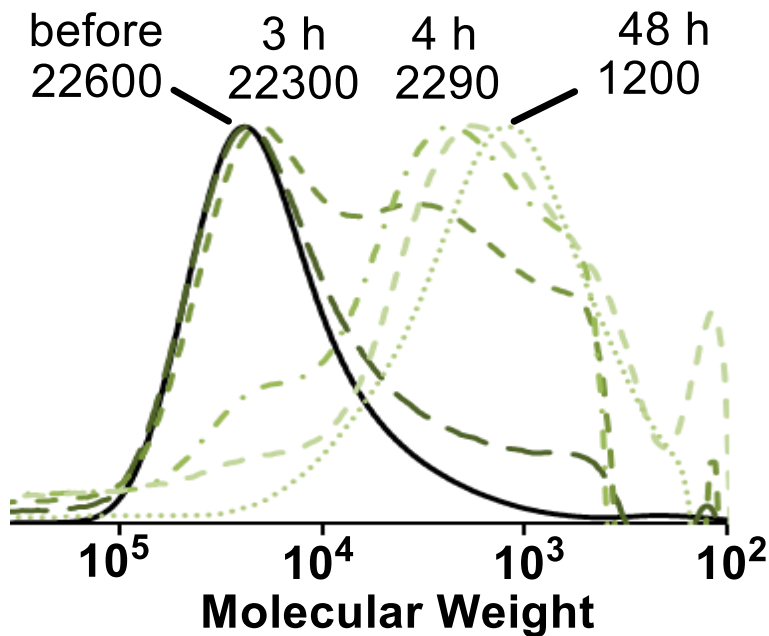


- ✓ 3元共重合体でも高速分解を達成
- ✓ 分解点の導入は10%程度で十分

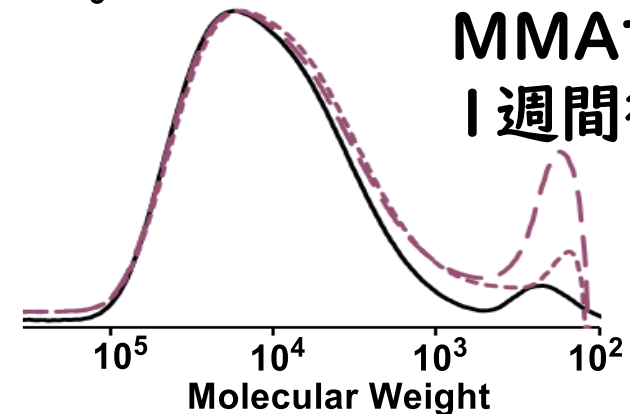
水系での主鎖切断 | 易分解性ビニルポリマー |



反応初期

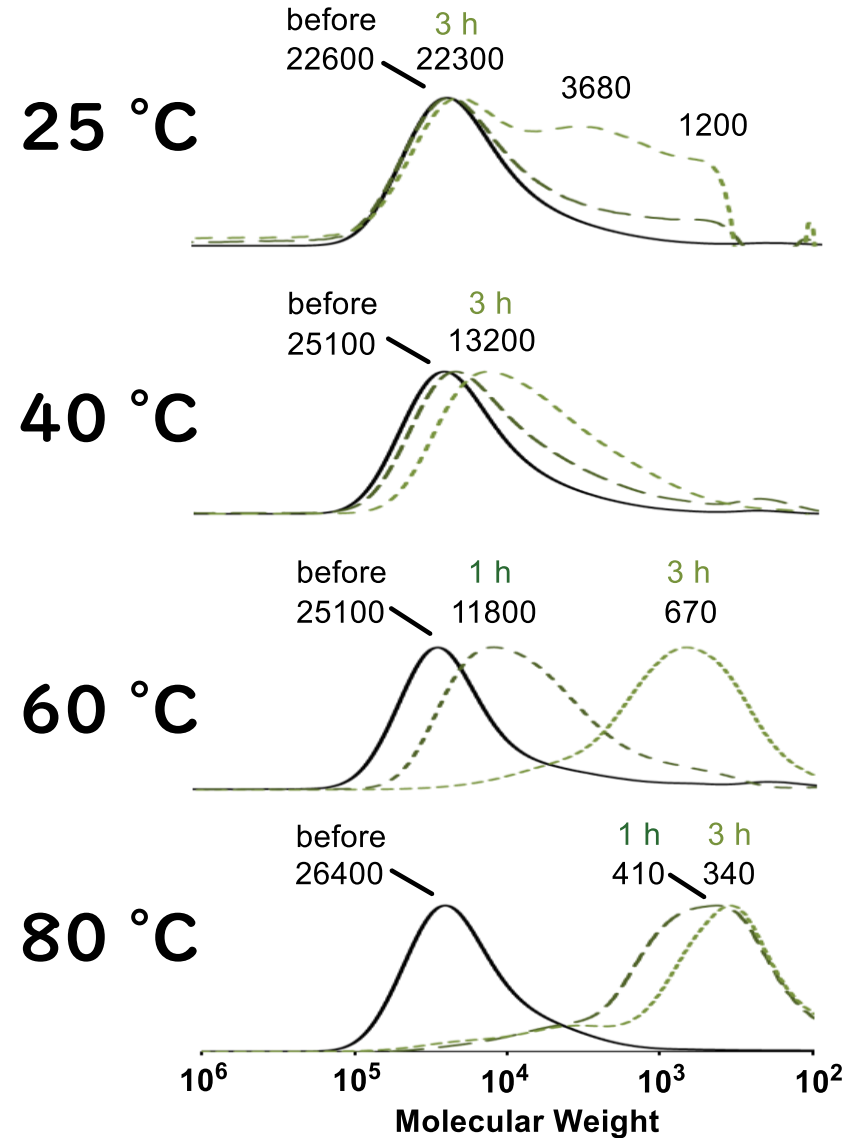
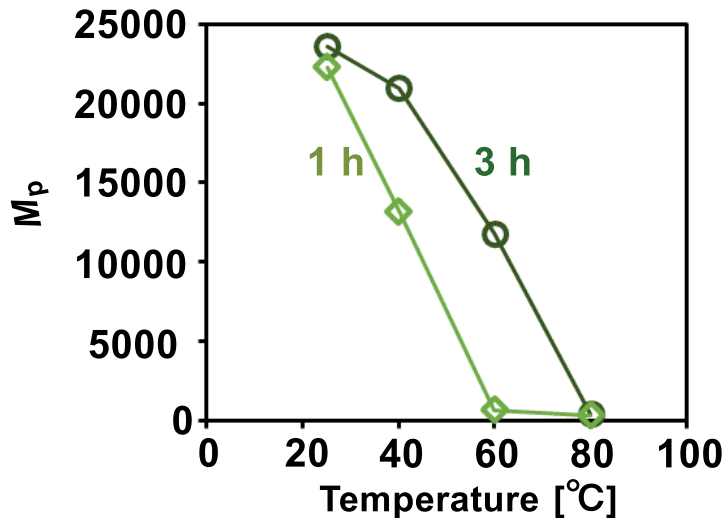
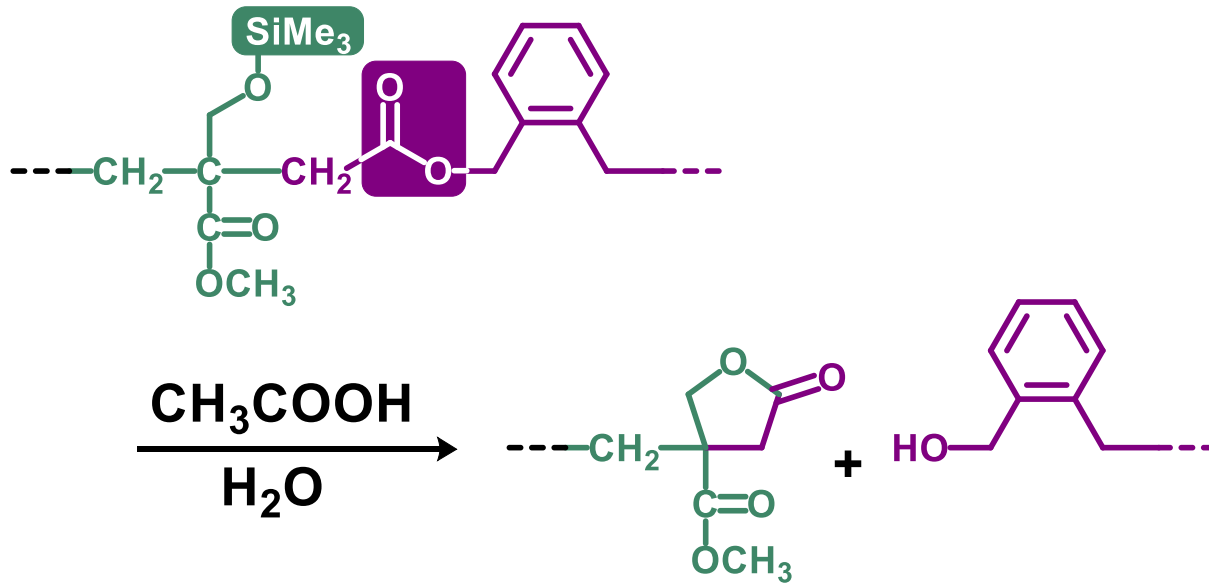


before \gggg 7 days
22600



MMAでは
1週間後も安定

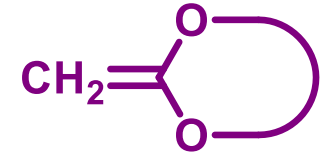
水系での主鎖切断 | 加熱による加速効果 |



出願特許の概要 | 特願2023-148845

請求項1

疎水性モノマーとの混合による
環状ケテンアセタールの分解抑制法



環状ケテン
アセタール

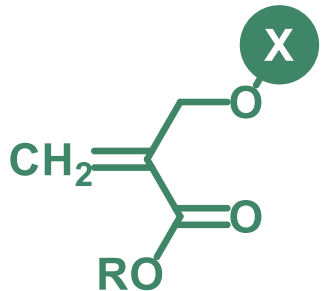
請求項2

上記方法により保存性を向上した
重合用組成物

請求項3

上記の重合用組成物から得られるポリマー

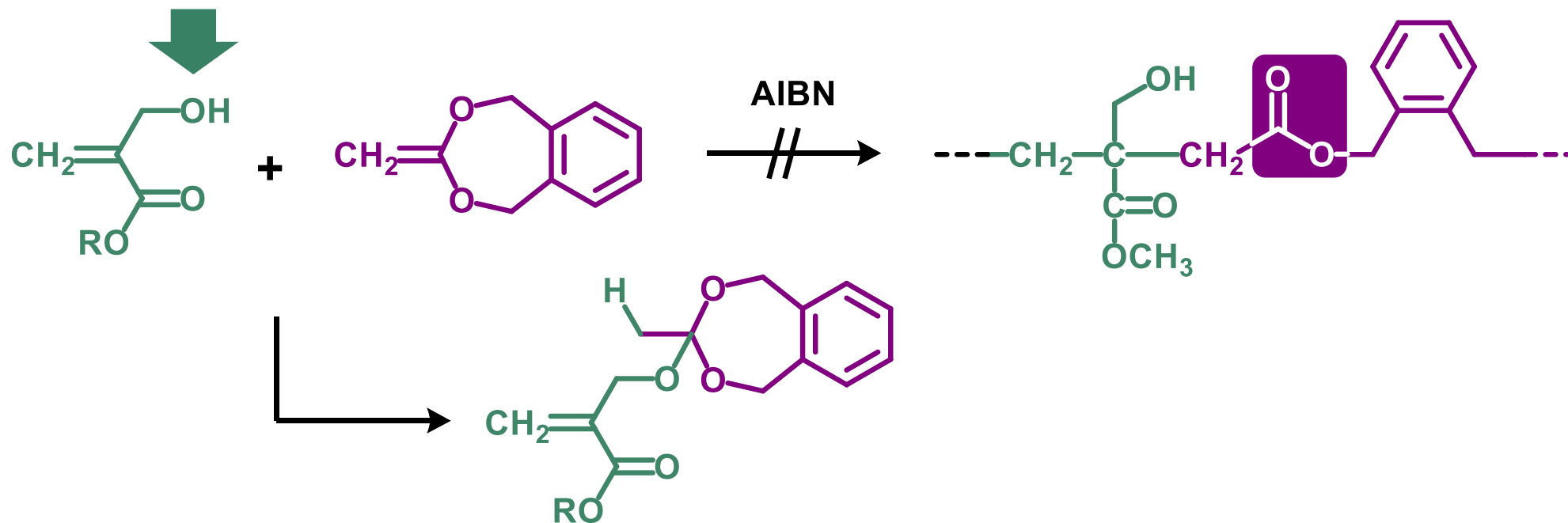
請求項4



左記のモノマーを含む、請求項3に記載のポリマー

出願特許の課題 | 特願2023-148845

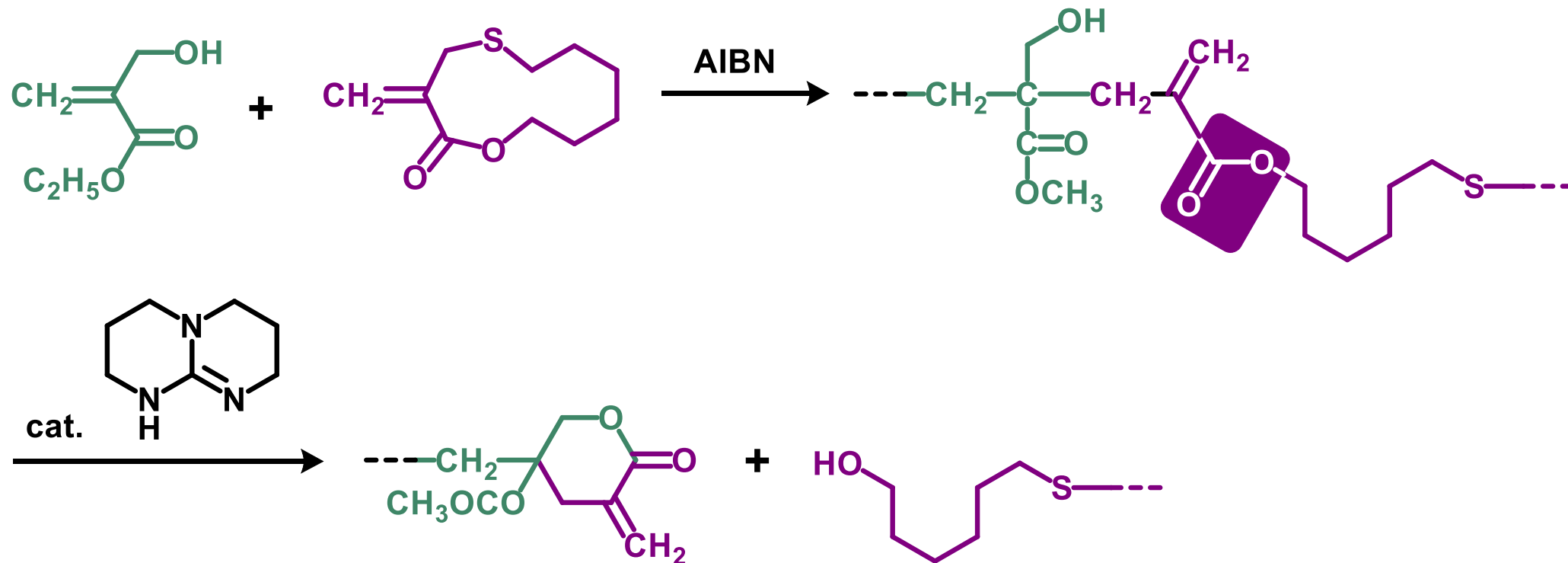
アルコールは使用不可
(保護が必要)



アルコール耐性のある環状モノマーを使おう!

別の出願特許

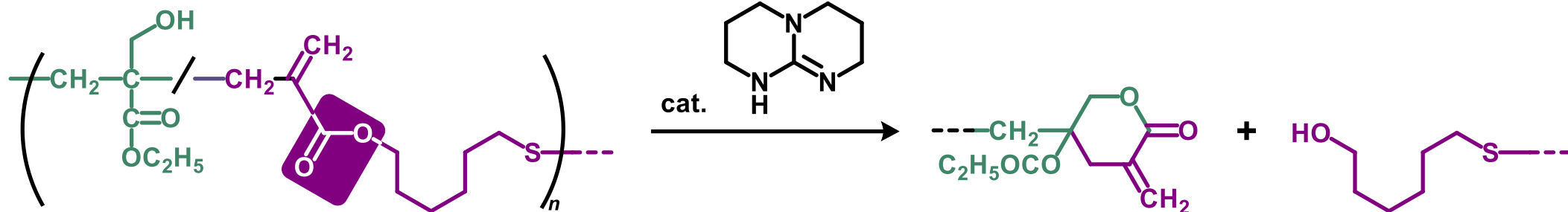
特願2023-075639



アルコール耐性のある環状アクリレートの使用
▶▶ エステル交換触媒による高速分解

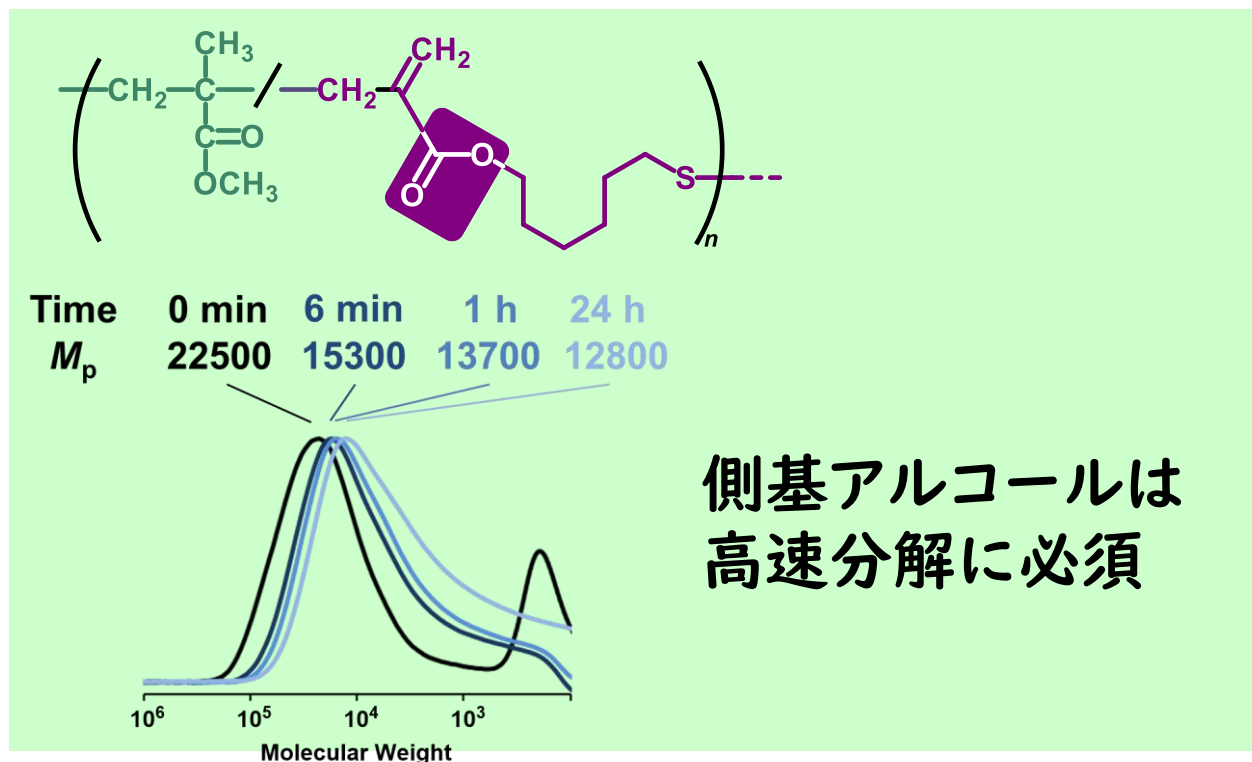
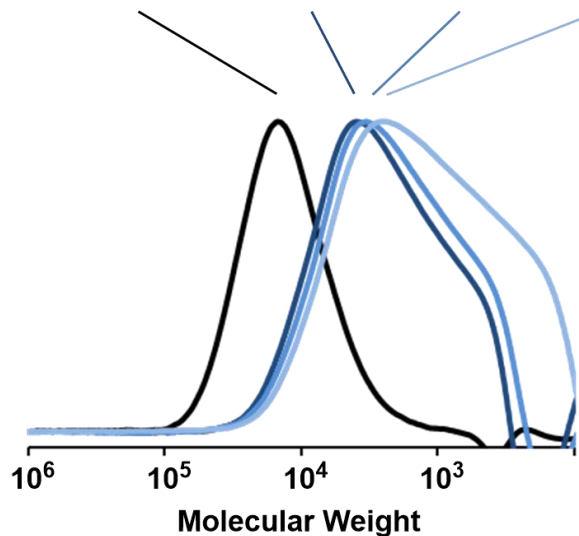
別の出願特許

特願2023-075639

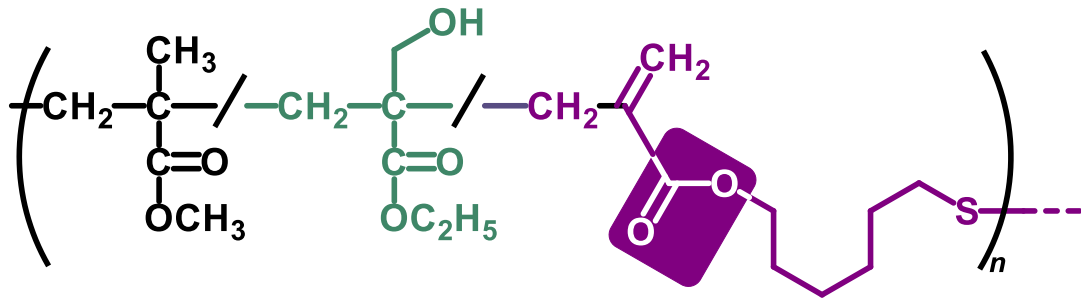


THF溶液中, 室温で高速分解

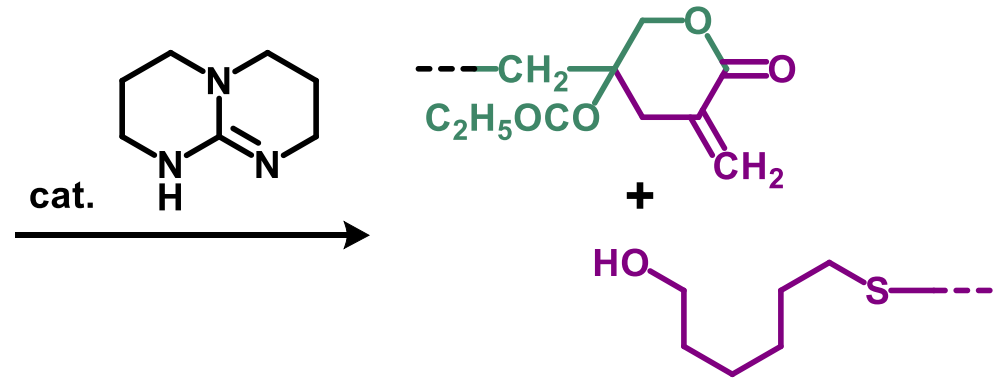
Time	0 min	6 min	1 h	24 h
M_p	15400	4000	3300	2500



3元共重合体の分解 |

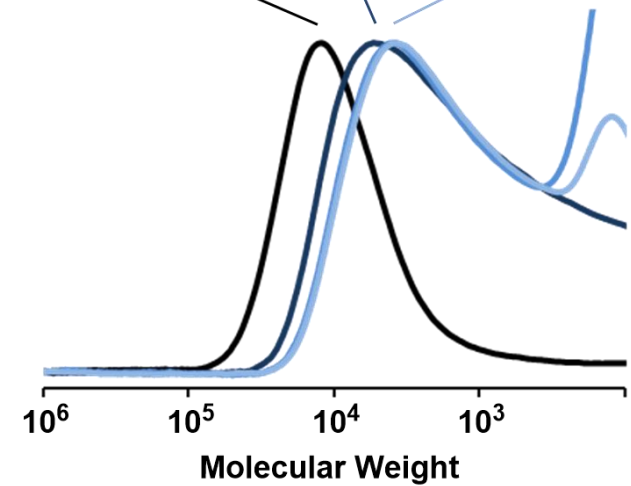


70% 22% 10%



Time 0 min 6 min 24 h

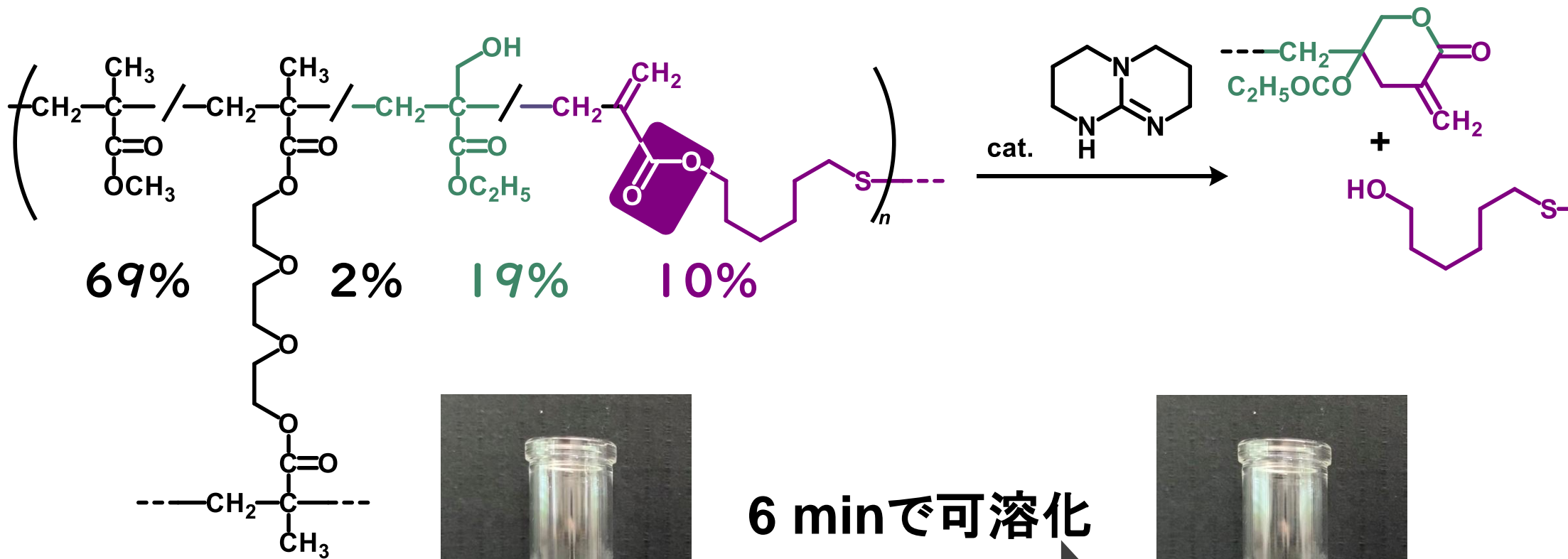
M_p 13500 5500 3400



分解点を挿入した変性PMMA

▶▶ エステル交換触媒による高速分解

架橋樹脂の分解



6 minで可溶化



想定される用途 |

解体性接着剤 (特許1, 2)

UV硬化性 + 穏和な条件での分解性

レジスト材料 (特許1, 2)

UV硬化性 + 高速主鎖切断

剥離性塗料 (特許2)

乳化重合耐性 + 架橋: 分解性アクリル微粒子

実用化に向けた課題 |

特許1・2共通

- ✓ 用途に応じたモノマー組成での検討
- ✓ 用途に応じた条件での主鎖切断
- ✓ 樹脂の長期安定性の確認
- ✓ (変性PMMAなど) 分解点導入による基礎物性変化
- ✓ フィルムや接着界面での分解 (特に水系分解)

特許2

- ✓ 環状アクリレートモノマーのスケールアップ合成

企業への期待 |

① 具体的な用途・目的を設定した共同研究

- ✓ 応用検討は, 具体的な重合組成・分解条件などを明確にした上で実施した方が効率がよい.
- ✓ 出願に記載のない関連データを含め,
易分解性ビニルポリマーに関する共同研究を募集

② スケールアップ可能なモノマー合成／新モノマー開発

- ✓ (特に特許2で) エステル源となるモノマーの合成が鍵
- ✓ エステル源となるモノマーのスケールアップ合成
or
エステル源となる新モノマーの共同開発

本件に関する知的財産 |

特許1

発明の名称:

環状ケテンアセタールの分解抑制方法、重合用組成物およびポリマー

出願番号: 特願2023-148845

出願人: 国立大学法人 信州大学

発明者: 外山果歩(指導学生), 高坂泰弘

特許2

発明の名称: ポリマー

出願番号: 特願2023-075639

出願人: 国立大学法人 信州大学

発明者: 永沼亘貴(指導学生), 高坂泰弘

お問い合わせ先 |

信州大学

研究推進部 産学官地域連携課

su-event@shinshu-u.ac.jp

0263-37-2087

株式会社 信州TLO

info@shinshu-tlo.co.jp

0268-25-5181