

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6267643号
(P6267643)

(45) 発行日 平成30年1月24日 (2018. 1. 24)

(24) 登録日 平成30年1月5日 (2018. 1. 5)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 69/593 (2006. 01)

C O 7 C 69/593

C O 7 C 67/03 (2006. 01)

C O 7 C 67/03 C S P

C O 7 B 61/00 (2006. 01)

C O 7 B 61/00 3 O O

請求項の数 14 (全 50 頁)

(21) 出願番号 特願2014-537248 (P2014-537248)
 (86) (22) 出願日 平成24年10月18日 (2012. 10. 18)
 (65) 公表番号 特表2015-517973 (P2015-517973A)
 (43) 公表日 平成27年6月25日 (2015. 6. 25)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2012/060830
 (87) 国際公開番号 W02013/059473
 (87) 国際公開日 平成25年4月25日 (2013. 4. 25)
 審査請求日 平成27年10月7日 (2015. 10. 7)
 (31) 優先権主張番号 61/549, 092
 (32) 優先日 平成23年10月19日 (2011. 10. 19)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 61/549, 104
 (32) 優先日 平成23年10月19日 (2011. 10. 19)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 513099186
 シラス・インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国、オハイオ・45140、
 ラブランド、ワーズ・コーナー・ロード・
 422・スイート・ビー
 (74) 代理人 110001173
 特許業務法人川口国際特許事務所
 (72) 発明者 マロフスキー、バーナード・マイルス
 アメリカ合衆国、コネチカット・0600
 2、ブルームフィールド、ダンカスター・
 ロード・12
 (72) 発明者 マロフスキー、アダム・グレッグ
 アメリカ合衆国、オハイオ・45140、
 ラブランド、ミルストーン・コート・12
 020

最終頁に続く

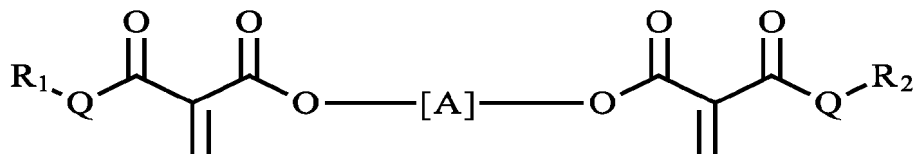
(54) 【発明の名称】 多官能性モノマー、多官能性モノマーを製造する方法、これらから形成された重合性組成物および製品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式：

【化 1】



(式中、

R¹ および R² の各々は、独立して C₁ - C₁₅ アルキル、C₂ - C₁₅ アルケニル、ハロ - (C₁ - C₁₅ アルキル)、C₃ - C₆ シクロアルキル、ハロ - (C₃ - C₆ シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - (C₁ - C₁₅ アルキル)、アリール、アリール - (C₁ - C₁₅ アルキル)、ヘテロアリールもしくはヘテロアリール - (C₁ - C₁₅ アルキル) またはアルコキシ - (C₁ - C₁₅ アルキル) であり、これらの各々は、場合により C₁ - C₁₅ アルキル、ハロ - (C₁ - C₁₅ アルキル)、C₃ - C₆ シクロアルキル、ハロ - (C₃ - C₆ シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - (C₁ - C₁₅ アルキル)、アリール、アリール - (C₁ - C₁₅ アルキル)、ヘテロアリール、C₁ - C₁₅ アルコキシ、C₁ - C₁₅ アルキルチオ、ヒドロキシル、ニトロ、アジド、シアノ、アシルオキシ、カルボキシまたはエステルで置換されてよい；

10

20

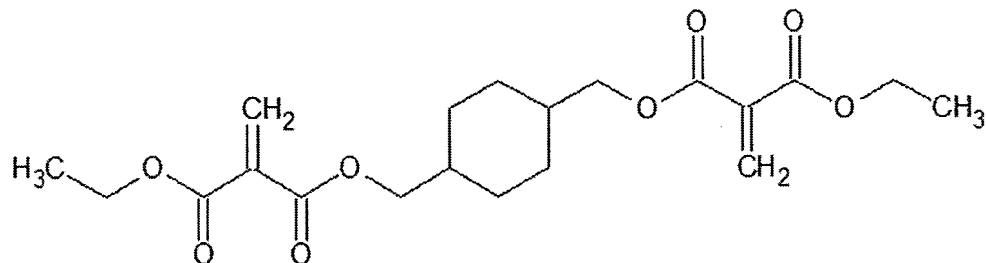
〔 A 〕は、ポリブタジエニル連結基、ポリエチレングリコール連結基、ポリエーテル連結基、ポリウレタン連結基、エポキシ連結基、ポリアクリル酸連結基またはポリカーボネート連結基、シクロヘキサジメタノール、ポリテトラヒドロフランまたはトリメチロールプロパンに由来する連結基を表す；

Q の各々は、 $-O-$ もしくは直接結合を表す。) を有する多官能性モノマー。

【請求項 2】

式：

【化 2】



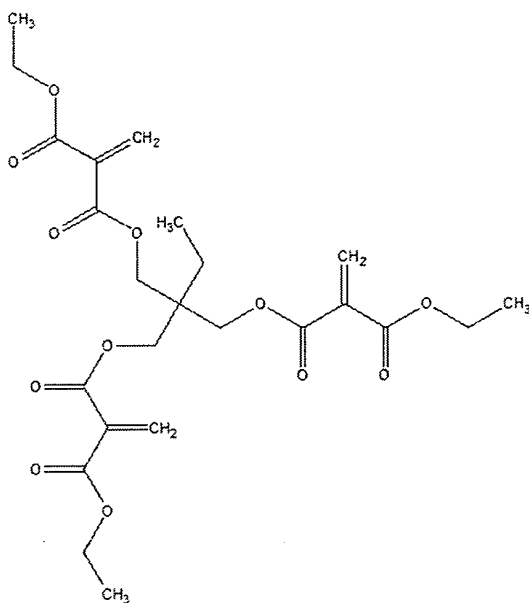
10

を有する多官能性モノマー。

【請求項 3】

式：

【化 3】



20

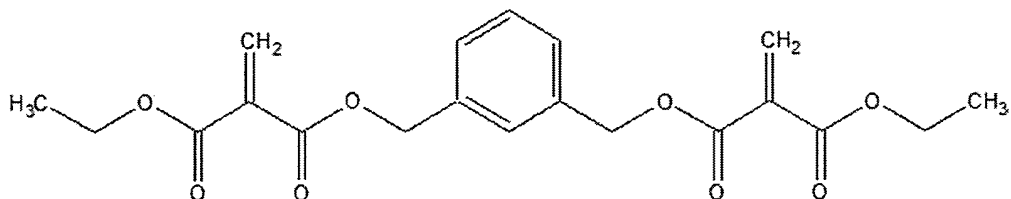
30

を有する多官能性モノマー。

【請求項 4】

式：

【化 4】



40

を有する多官能性モノマー。

【請求項 5】

多官能性メチレンマロネートモノマーを製造する方法であって：

(a) 触媒の存在下で、少なくとも 1 つのメチレンマロネートモノマーを、ジオール、

50

ポリオールもしくは少なくとも2つのヒドロキシル基を有するポリマー樹脂と反応させ、反応複合体を形成する工程；および

(b) 反応複合体から多官能性メチレンマロネートモノマーを回収する工程；および

(c) 工程(a)において形成された反応複合体に適切な安定剤を加える工程を含む、方法。

【請求項6】

工程(a)において少なくとも1つのメチレンマロネートモノマーが過剰量で提供され、工程(b)において多官能性メチレンマロネートモノマーを回収する工程が、多官能性メチレンマロネートモノマーを過剰分から分離する工程を含む、請求項5に記載の方法。

【請求項7】

多官能性 - ケトエステルモノマーを製造する方法であって：

(a) 触媒の存在下において、少なくとも1つのメチレン - ケトエステルモノマーを、ジオール、ポリオールもしくは少なくとも2つのヒドロキシル基を有するポリマー樹脂と反応させ、反応複合体を形成する工程；

(b) 反応複合体から多官能性メチレン - ケトエステルモノマーを回収する工程；および

(c) 工程(a)において形成された反応複合体に適切な安定剤を加える工程を含む方法。

【請求項8】

工程(a)において少なくとも1つのメチレン - ケトエステルモノマーが過剰量で提供され、工程(b)において多官能性メチレン - ケトエステルモノマーを回収する工程が、多官能性メチレン - ケトエステルモノマーを過剰分から分離する工程を含む、請求項7に記載の方法。

【請求項9】

工程(a)における反応条件が：

a) 大気圧での室温；

b) 高温および大気圧；

c) 室温および真空下；

d) 高温および真空下；

e) (a) から (d) の組み合わせ

から選択される群の少なくとも1つを含む、請求項5から8のいずれか一項に記載の方法。

【請求項10】

安定剤が、トリフルオロメタンスルホン酸、マレイン酸、メタンスルホン酸、ジフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、リン酸、ジクロロ酢酸、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、ブチル化ヒドロキシトルエンまたはブチル化ヒドロキシアニソールである、請求項5に記載の方法。

【請求項11】

工程(c)において、安定剤が、反応複合体に、反応複合体の約0.1 ppmから約100 ppmの濃度で加えられる、請求項5に記載の方法。

【請求項12】

工程(a)が、約40 から85 の間の昇温した温度で行われる、請求項5に記載の方法。

【請求項13】

工程(a)が、形成されるアルコールを除去する工程をさらに含む、請求項5に記載の方法。

【請求項14】

式：

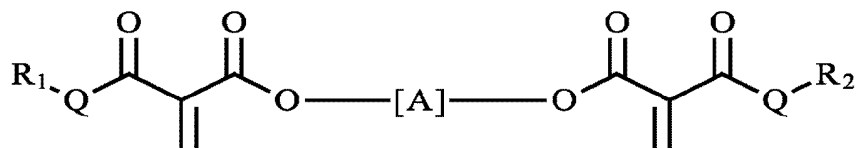
10

20

30

40

【化 5】



(式中、

R^1 および R^2 の各々は、独立して $C_1 - C_{15}$ アルキル、 $C_2 - C_{15}$ アルケニル、ハロ - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、 $C_3 - C_6$ シクロアルキル、ハロ - ($C_3 - C_6$ シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、アリール、アリール - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、ヘテロアリールもしくはヘテロアリール - ($C_1 - C_{15}$ アルキル) またはアルコキシ - ($C_1 - C_{15}$ アルキル) であり、これらの各々は、場合により $C_1 - C_{15}$ アルキル、ハロ - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、 $C_3 - C_6$ シクロアルキル、ハロ - ($C_3 - C_6$ シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、アリール、アリール - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、ヘテロアリール、 $C_1 - C_{15}$ アルコキシ、 $C_1 - C_{15}$ アルキルチオ、ヒドロキシル、ニトロ、アジド、シアノ、アシルオキシ、カルボキシまたはエステルで置換されてよい；

[A] は、ポリブタジエニル連結基、ポリエチレングリコール連結基、ポリエーテル連結基、ポリウレタン連結基、エポキシ連結基、ポリアクリル酸連結基またはポリカーボネート連結基に由来する連結基を表す；

Q の各々は、-O- もしくは直接結合を表す。) を有する多官能性モノマー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願に関する相互参照

本出願は、2011年10月19日に出願された仮特許出願第61/549,104号；2011年10月19日に出願された同第61/549,092号；および2011年10月19日に出願された同第61/549,152号に対する優先権を主張するものであり、前記特許の内容は全体として参照により本明細書に組み込まれる。

【0002】

参照による組み込み

本明細書で言及もしくは参照した全文献、および本明細書で言及した文献内で言及もしくは参照した全文献は、任意の製造業者の取扱説明書、説明書、製品仕様書および本明細書もしくは本明細書に参照により組み込まれた任意の文献で言及した任意の製品についての製品概要とともに、これにより参照により組み込まれ、本発明の実施において使用することができる。

【0003】

本発明は、多官能性モノマー、当該モノマーを製造もしくは合成する方法、ならびに、例えばモノマーをベースとする製品（例、インク、接着剤、コーティング、シーラントもしくは反応成形品）およびポリマーをベースとする製品（例、繊維、フィルム、シート、医用ポリマー、複合ポリマーおよび界面活性剤）を含む、市販製品および組成物としての当該モノマーの使用および用途に関する。

【0004】

特定の実施形態は、多官能メチレンマロネートおよびメチレン - ケトエステルモノマーに向けられるが、本明細書に開示した原理は、位置に電子吸引基を有する他の二置換ビニル化合物にも関連する。

【背景技術】

【0005】

メチレンマロネートモノマー、メチレン - ケトエステルモノマーおよびこれらの関連するモノマーおよびポリマーをベースとする製品は、工業的（家庭用を含む。）および医

10

20

30

40

50

学的用途の両方において有用であろう。実際に、多数の他のモノマーとは相違して、これらのモノマーおよびこれらの製品は、持続的経路によって製造できる、ならびに環境的に害がなく、生物学的に害がないように設計できるので、従って製品の多くは一般に「環境に優しい」と見なすことができる。

【0006】

メチレンマロネートモノマーおよびメチレン - ケトエステルモノマーは、インク、接着剤、コーティング、シーラント、成形品、繊維、フィルム、シート、医用ポリマー、複合体、界面活性剤などを含む広範囲の新規な化学製品を形成するための新規な原料の大規模プラットフォームの基礎を形成できる可能性を有する。様々な方法による単官能メチレンマロネートの製造は長年にわたって公知であったが、これらの初期の方法には、商業的利用のために見込みのあるモノマーを入手する際のこれらの使用を妨害する重大な欠陥がある。これらの旧来の方法における当該の欠陥には、特に、合成中のモノマーの望ましくない重合（例えば、ポリマーまたはオリゴマーまたは代替複合体の形成）、望ましくない副生成物（例、高速重合を妨害するケタールもしくは他の潜在的酸形成種）の形成、ならびに該生成物の分解、不十分および/または低い収率、ならびに非効率および/または不良な官能性モノマー生成物（例、不良な接着特性もしくはこの他の機能的特性）が含まれる。先行技術の方法によって形成されたモノマー生成物の総合的に不良な収率、量および化学的性能は、上記の商業的および工業的製品の製造におけるこれらの実用を侵害する。上記の問題を解決するための実行可能な解決策は未だ提案も、容認も、および/または認識もされておらず、現時点において工業界に解決策は存在していない。

【0007】

当分野においては、高度に活性化された二置換ビニルモノマー、特にシアノアクリレート官能化するために概して多数の試みが実施されてきた。シアノアクリレート系接着剤は室温で重合を通して迅速に硬化する一成分無溶剤型接着剤である。これらの接着剤は、高速で強力であることが多い剪断強度の結果として様々な業界を横断する広範囲の用途において使用される。残念なことに、シアノアクリル系アニオン性硬化機構は簡便ではあるが、不良な衝撃および環境抵抗性は熱硬化系が許容する広範囲の用途からこれらの可能性を大きく制限してきた。例えば、熱硬化系は、架橋結合の利点を提供し、多官能性樹脂によって導入される特定の物理的もしくは化学的特性を可能にする。シアノアクリレートに対する多官能系を製造するための試みが企てられてきたが、これらは不良な収率、不良な安定性および高コストに起因して商業的成功は全く得られていない。先行技術におけるモノマー系は、ブロック化剤法、二次硬化法または類似の方法の組み込みのいずれかを経験する。シアノアクリレートに変換させた多官能性シアノアセテートは、現在単官能性シアノアクリレートモノマーが製造されている方法と同一方法でモノマーへ単純に分解することはできない。

【0008】

これとは逆に、硬化はより緩徐であるが、架橋結合エポキシ樹脂、ポリウレタン、ポリエステル、シリコン、ポリイミド、ポリウレアなどは素晴らしい特性を提供するが、重合するためにはエネルギーを大量に消費する加熱および/または混合ならびに相当に長い硬化時間を必要とする。多官能性アクリル系は、高速で、しかし触媒充填量が高い場合のみ、および/または外部エネルギー供給源もしくはプライマーの使用によって重合する。

【0009】

多官能系を送達することを目指す先行技術の試みは、商業的成功を得ておらず、極限強度のためには長い硬化時間を必要とし、アシル官能基の使用に起因して不良な安定性を提示する。先行技術はさらにまた、官能化樹脂が送達できる広範囲の特性を送達できず、当分野において記載されたような2より大きい官能基を送達することもできない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

従って、多官能一置換、二置換メチレンマロネートおよびメチレン - ケトエステルを

10

20

30

40

50

反応性モノマーとして製造できるだけでなく、オリゴマーおよびポリマー骨格に沿って反応性基として組み込むことができれば極めて有用であろう。さらに当該のモノマー、オリゴマーおよびポリマーを使用するだけでなく、さらにこれらを他の目的、例えば他の官能性基、例えば色素、触媒、キレート剤、医薬品、抗真菌剤などを作成するために、または架橋系ではなく代わりに固有のコポリマー系、例えばポリエステルの所定の部分からポリオレフィンを作成する目的でこれらから他のモノマーを重合するためにメチレンマロネート上で化学反応を実施するために官能化することはいっそうより有用であろう。

【0011】

さらにまた有用であるのは、所定の基礎のメチレンマロネートモノマーもしくはメチレン - ケトエステルモノマーをより容易に製造する第1の方法を使用し、この後に第2方法を使用してこれらをより複雑で製造するのが困難である、および/またはより高分子量のメチレンマロネートモノマーもしくはメチレン - ケトエステルモノマーに変換させる能力であろう。

10

【0012】

そこで、多官能性モノマー、つまり2つ以上のメチレン二重結合を有するモノマーは、これらを選択的に官能化または架橋結合できるので重要であろう。多官能性メチレンマロネートモノマーへの重要な経路は、未だ提案も、容認も、および/または認識もされておらず、現時点において工業界に解決策は存在していない。

【0013】

さらに、商業および工業用途において実行可能に使用できるメチレンマロネートモノマーおよびメチレン - ケトエステルモノマーなどを合成するための方法に対する必要が存在する。

20

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明の目的および利点については以下に記載の説明から明白になるであろう。本発明の更なる利点は、明細書および特許請求の範囲に詳細に記載した方法およびシステムならびに添付の図面により実現および達成されるであろう。

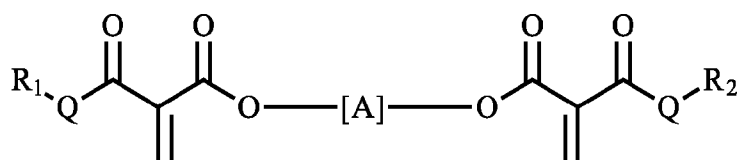
【0015】

1つの態様では、本発明は、式：

【0016】

30

【化1】



(式中、

R^1 および R^2 の各例は、独立して $C_1 - C_{15}$ アルキル、 $C_2 - C_{15}$ アルケニル、ハロ - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、 $C_3 - C_6$ シクロアルキル、ハロ - ($C_3 - C_6$ シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、アリール、アリール - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、ヘテロアリールもしくはヘテロアリール - ($C_1 - C_{15}$ アルキル) またはアルコキシ - ($C_1 - C_{15}$ アルキル) であり、これらの各々は、場合により $C_1 - C_{15}$ アルキル、ハロ - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、 $C_3 - C_6$ シクロアルキル、ハロ - ($C_3 - C_6$ シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、アリール、アリール - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、ヘテロアリール、 $C_1 - C_{15}$ アルコキシ、 $C_1 - C_{15}$ アルキルチオ、ヒドロキシル、ニトロ、アジド、シアノ、アシルオキシ、カルボキシまたはエステルで置換されてよい；

40

- [A] - は、- ($CR^A R^B$)_n -、- ($CR^A R^B$)_n - O (C=O) - (CH_2)₁₋₁₅ - (C=O) O - ($CR^A R^B$)_n -、- (CH_2)_n - [CY] - (CH_2)_n -

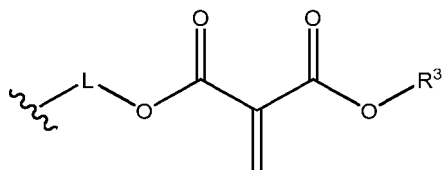
50

)_n、ポリブタジエニル連結基、ポリエチレングリコール連結基、ポリエーテル連結基、ポリウレタン連結基、エポキシ連結基、ポリアクリル酸連結基またはポリカーボネート連結基を表す；

R^AもしくはR^Bの各例は、独立してH、C₁-C₁₅アルキル、C₂-C₁₅アルケニル、式：

【0017】

【化2】

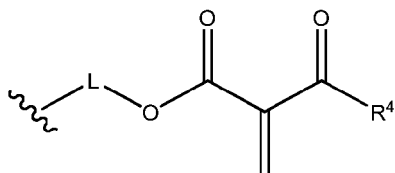


10

または

【0018】

【化3】



20

(式中、

- L - は、アルキレン、アルケニレン、ハロアルキレン、シクロアルキレン、シクロアルキレン、ヘテロシクリレン、ヘテロシクリルアルキレン、アリール - アルキレン、ヘテロアリーレンもしくはヘテロアリール - (アルキレン) またはアルコキシ - (アルキレン) からなる群から選択される連結基であり、これらの各々は、場合により分枝状であってよく、これらの各々は、場合によりアルキル、ハロアルキル、シクロアルキル、ハロシクロアルキル、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - (アルキル)、アリール、アリール - (アルキル)、ヘテロアリール、C₁-C₁₅アルコキシ、C₁-C₁₅アルキルチオ、ヒドロキシル、ニトロ、アジド、シアノ、アシルオキシ、カルボキシ、エステルで置換されてよく、これらの各々は、場合により分枝状であってよい；

30

R³ は、独立して上記の R² に規定した群から選択される；および

R⁴ は、アルキル、アルケニル、ハロアルキル、シクロアルキル、ハロシクロアルキル、ヘテロシクリル、ヘテロシクリルアルキル)、アリール - (アルキル)、ヘテロアリールもしくはヘテロアリール - (アルキル) またはアルコキシ - (アルキル) であり、これらの各々は、場合により分枝状であってよく、これらの各々は、場合によりアルキル、ハロアルキル)、シクロアルキル、ハロシクロアルキル、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - (アルキル)、アリール、アリール - (アルキル)、ヘテロアリール、C₁-C₁₅アルコキシ、C₁-C₁₅アルキルチオ、ヒドロキシル、ニトロ、アジド、シアノ、アシルオキシ、カルボキシ、エステルで置換されてよく、これらの各々は、場合により分枝状であってよい。) によって表される成分である；

40

- [CY] - は、アルキル、アルケニル、ハロアルキル、シクロアルキル、ハロシクロアルキル、ヘテロシクリル、ヘテロシクリルアルキル)、アリール - (アルキル)、ヘテロアリールもしくはヘテロアリール - (アルキル) またはアルコキシ - (アルキル) 基を表す、

nの各例は、独立して1から25の整数である；および

Qの各例は、- O - もしくは直接結合を表す。) を有する多官能性モノマーを提供する。

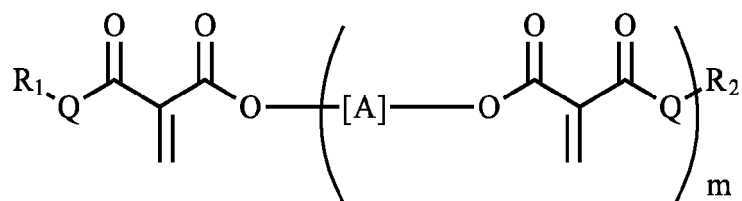
【0019】

また別の態様では、本発明は、式：

50

【 0 0 2 0 】

【 化 4 】



10

(式中、

R^1 および R^2 の各例は、独立して $C_1 - C_{15}$ アルキル、 $C_2 - C_{15}$ アルケニル、ハロ - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、 $C_3 - C_6$ シクロアルキル、ハロ - ($C_3 - C_6$ シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、アリール、アリール - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、ヘテロアリールもしくはヘテロアリール - ($C_1 - C_{15}$ アルキル) またはアルコキシ - ($C_1 - C_{15}$ アルキル) であり、これらの各々は、場合により $C_1 - C_{15}$ アルキル、ハロ - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、 $C_3 - C_6$ シクロアルキル、ハロ - ($C_3 - C_6$ シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、アリール、アリール - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、ヘテロアリール、 $C_1 - C_{15}$ アルコキシ、 $C_1 - C_{15}$ アルキルチオ、ヒドロキシル、ニトロ、アジド、シアノ、アシルオキシ、カルボキシまたはエステルで置換されてよい；

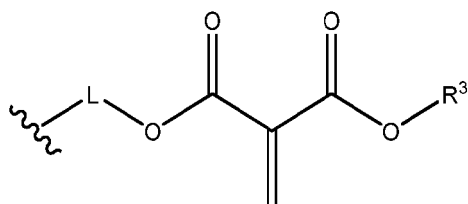
20

- [A] - は、- ($CR^A R^B$)_n -、- ($CR^A R^B$)_n - O (C=O) - (CH_2)₁₋₁₅ - (C=O) O - ($CR^A R^B$)_n -、- (CH_2)_n - [CY] - (CH_2)_n、ポリブタジエニル連結基、ポリエチレングリコール連結基、ポリエーテル連結基、ポリウレタン連結基、エポキシ連結基、ポリアクリル酸連結基またはポリカーボネート連結基を表す；

R^A もしくは R^B の各例は、独立して H、 $C_1 - C_{15}$ アルキル、 $C_2 - C_{15}$ アルケニル、式：

【 0 0 2 1 】

【 化 5 】

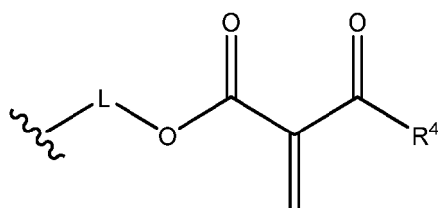


30

または

【 0 0 2 2 】

【 化 6 】



40

(式中、

- L - は、アルキレン、アルケニレン、ハロアルキレン、シクロアルキレン、シクロアルキレン、ヘテロシクリレン、ヘテロシクリルアルキレン、アリール - アルキレン、ヘテ

50

ロアリーレンもしくはヘテロアリール - (アルキレン) またはアルコキシ - (アルキレン) からなる群から選択される連結基であり、これらの各々は、場合により分枝状であってよく、これらの各々は、場合によりアルキル、ハロアルキル、シクロアルキル、ハロシクロアルキル、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - (アルキル)、アリール、アリール - (アルキル)、ヘテロアリール、 $C_1 - C_{15}$ アルコキシ、 $C_1 - C_{15}$ アルキルチオ、ヒドロキシル、ニトロ、アジド、シアノ、アシルオキシ、カルボキシ、エステルで置換されてよく、これらの各々は、場合により分枝状であってよい；

R^3 は、独立して上記の R^2 に規定した群から選択される；および

R^4 は、アルキル、アルケニル、ハロアルキル、シクロアルキル、ハロシクロアルキル、ヘテロシクリル、ヘテロシクリルアルキル)、アリール - (アルキル)、ヘテロアリールもしくはヘテロアリール - (アルキル) またはアルコキシ - (アルキル) であり、これらの各々は、場合により分枝状であってよく、これらの各々は、場合によりアルキル、ハロアルキル)、シクロアルキル、ハロシクロアルキル、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - (アルキル)、アリール、アリール - (アルキル)、ヘテロアリール、 $C_1 - C_{15}$ アルコキシ、 $C_1 - C_{15}$ アルキルチオ、ヒドロキシル、ニトロ、アジド、シアノ、アシルオキシ、カルボキシ、エステルで置換されてよく、これらの各々は、場合により分枝状であってよい。) によって表される成分である；

- [CY] - は、アルキル、アルケニル、ハロアルキル、シクロアルキル、ハロシクロアルキル、ヘテロシクリル、ヘテロシクリルアルキル)、アリール - (アルキル)、ヘテロアリールもしくはヘテロアリール - (アルキル) またはアルコキシ - (アルキル) 基を表す、

n は、1 から 25 の整数である；

m は、1 から 25 の整数である；

Q の各例は、- O - もしくは直接結合を表す。) を有する多官能性モノマーを提供する。

【0023】

さらにまた別の態様では、本発明は、多官能性メチレンマロネートモノマーを製造するための方法を提供する。本方法は：

(a) 十分量の少なくとも1つの第1メチレンマロネートモノマーと十分量のジオール、ポリオールもしくは少なくとも2つのヒドロキシル基を有するポリマー樹脂とを反応複合体を形成するために触媒の存在下において適切な反応条件下で十分な時間をかけて反応させる工程；および

(b) 該反応複合体から多官能性メチレンマロネートモノマーを回収する工程を含んでいる。

【0024】

所定の実施形態では、反応させる工程(a)は、室温および大気圧下で実施される。他の実施形態では、反応させる工程(a)は、高温および大気圧下で実施される。さらに他の実施形態では、反応させる工程(a)は、室温および真空下で実施される。なおさらに他の実施形態では、反応させる工程(a)は、高温および真空下で実施される。

【0025】

さらにまた別の態様では、本発明は、多官能性 - ケトエステルモノマーを製造する方法であって：

(a) 十分量の少なくとも1つの第1メチレン - ケトエステルモノマーと十分量のジオール、ポリオールもしくは少なくとも2つのヒドロキシル基を有するポリマー樹脂とを反応複合体を形成するために触媒の存在下において適切な反応条件下で十分な時間をかけて反応させる工程；

(b) 該反応複合体から多官能性メチレン - ケトエステルモノマーを回収する工程を含む方法を提供する。

【0026】

さらにまた別の態様では、本発明は、多官能性メチレンマロネートモノマーを製造する

10

20

30

40

50

方法であって：

(a) マロン酸エステルもしくはマロン酸クロリドを、ジオール、ポリオールもしくは少なくとも2つのヒドロキシル基を含むポリマー樹脂と反応させ、多官能性マロン酸エステルを形成する工程；

(b) 工程(a)において形成された多官能性マロン酸エステルを、場合により酸性もしくは塩基性触媒の存在下で、場合により酸性もしくは非酸性溶媒の存在下で、および場合により酸性スカベンジャーの存在下で、ホルムアルデヒド源と反応させ、反応複合体を形成する工程；ならびに

(c) 該反応複合体から多官能性メチレンマロネートモノマーを回収する工程を含む方法を提供する。

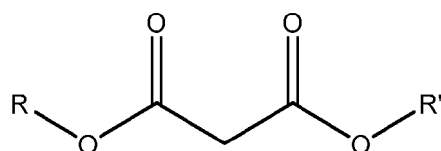
10

【0027】

マロン酸エステルを利用する所定の実施形態では、該マロン酸エステルは、式：

【0028】

【化7】



20

(式中、RおよびR'は、独立してC₁-C₁₅アルキル、C₂-C₁₅アルケニル、ハロ-(C₁-C₁₅アルキル)、C₃-C₆シクロアルキル、ハロ-(C₃-C₆シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル-(C₁-C₁₅アルキル)、アリール、アリール-(C₁-C₁₅アルキル)、ヘテロアリールもしくはヘテロアリール-(C₁-C₁₅アルキル)またはアルコキシ-(C₁-C₁₅アルキル)であり、これらの各々は、場合によりC₁-C₁₅アルキル、ハロ-(C₁-C₁₅アルキル)、C₃-C₆シクロアルキル、ハロ-(C₃-C₆シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル-(C₁-C₁₅アルキル)、アリール、アリール-(C₁-C₁₅アルキル)、ヘテロアリール、C₁-C₁₅アルコキシ、C₁-C₁₅アルキルチオ、ヒドロキシル、ニトロ、アジド、シアノ、アシルオキシ、カルボキシまたはエステルで置換されてよい。)を有する。

30

【0029】

所定の実施形態では、本明細書に開示した方法によって形成された多官能性メチレンマロネートおよび多官能性メチレン-ケトエステルモノマーは、約90秒間未満、約60秒間未満、約30秒間未満または約15秒間未満でガラスを基板へ接着することができる。

【0030】

他の実施形態では、本明細書に開示した方法によって形成された多官能性メチレンマロネートおよび多官能性メチレン-ケトエステルモノマーは、約90秒間未満、約60秒間未満、約45秒間未満、または約30秒間未満でポリカーボネートを基板へ接着することができる。

40

【0031】

典型的な実施形態では、本明細書に開示した方法によって形成された多官能性メチレンマロネートおよび多官能性メチレン-ケトエステルモノマーは、アニオン重合に適合する。

【0032】

さらに他の実施形態では、前記組成物は25%および大気圧下で10日間超、15日間超、20日間超、25日間超または30日間超にわたり安定性のままである。さらになお他の実施形態では、前記組成物は82%および大気圧下で約2時間超、約3時間超または約4時間超にわたり安定性のままである。

50

【 0 0 3 3 】

所定の実施形態では、本発明のモノマーおよびポリマーは、接着剤、コーティング組成物およびシーラントを含むがこれらに限定されない製品において有用である。多官能性メチレンマロネートモノマーもしくはメチレン - ケトエステルモノマーから得られる他の典型的な製品には、遮熱コーティング、織物繊維、水処理ポリマー、インク担体、塗料担体、包装フィルム、成形品、医用ポリマー、ポリマーフィルム、ポリマー繊維およびポリマーシートが含まれる。

【 0 0 3 4 】

所定の実施形態では、製品は、酸性安定剤、フリーラジカル安定剤、金属イオン封鎖剤、硬化促進剤、レオロジー改質剤、可塑化剤、チキソトロップ剤、天然ゴム、合成ゴム、充填剤、強化剤、可塑剤またはこれらの任意の組み合わせを含むように調製される。

10

【 0 0 3 5 】

所定の実施形態では、製品は、少なくとも 1 年間にわたり安定性である。

【 0 0 3 6 】

本発明の主題が関与する分野の通常の技術を有する当業者であれば本明細書に記載した本発明を製造および使用する方法をより容易に理解できるように、以下ではこれらの好ましい実施形態について図面を参照しながら詳細に記載する。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 7 】

【図 1】ジエチルメチレンマロネート (DEMM) および 1, 6 - ヘキサンジオール (HD) のエステル交換によって形成された多官能性モノマー反応生成物の証拠を明示している NMR スペクトルを示す図である。

20

【図 2】ジエチルメチレンマロネート (DEMM) および 1, 6 - ヘキサンジオール (HD) のエステル交換によって形成された多官能性モノマー反応生成物の証拠を明示している NMR スペクトルを示す図である。

【図 3】DEMM およびシクロヘキサンジメタノール (CHDM) のエステル交換によって形成された多官能性モノマー反応生成物の証拠を明示している NMR スペクトルを示す図である。

【図 4】DEMM およびシクロヘキサンジメタノール (CHDM) のエステル交換によって形成された多官能性モノマー反応生成物の証拠を明示している NMR スペクトルを示す図である。

30

【図 5】DEMM およびシクロヘキサンジメタノール (CHDM) のエステル交換によって形成された多官能性モノマー反応生成物の証拠を明示している NMR スペクトルを示す図である。

【図 6】DEMM およびポリ - テトラヒドロフロン (poly - THF) のエステル交換によって形成された多官能性モノマー反応生成物の証拠を明示している NMR スペクトルを示す図である。

【図 7】DEMM およびポリ - テトラヒドロフロン (poly - THF) のエステル交換によって形成された多官能性モノマー反応生成物の証拠を明示している NMR スペクトルを示す図である。

40

【図 8】DEMM および 1, 8 - オクタンジオールのエステル交換によって形成された多官能性モノマー反応生成物の証拠を明示している NMR スペクトルを示す図である。

【図 9】DEMM および 1, 8 - オクタンジオールのエステル交換によって形成された多官能性モノマー反応生成物の証拠を明示している NMR スペクトルを示す図である。

【図 10】DEMM および 1, 10 - デカンジオールのエステル交換によって形成された多官能性モノマー反応生成物の証拠を明示している NMR スペクトルを示す図である。

【図 11】DEMM および 1, 10 - デカンジオールのエステル交換によって形成された多官能性モノマー反応生成物の証拠を明示している NMR スペクトルを示す図である。

【図 12】DEMM およびトリメチロールプロパンのエステル交換によって形成された多官能性モノマー反応生成物の証拠を明示している NMR スペクトルを示す図である。

50

【図13】DEMMおよびトリメチロールプロパンのエステル交換によって形成された多官能性モノマー反応生成物の証拠を明示しているNMRスペクトルを示す図である。

【図14】DEMMおよび1,6-ヘキサジオールのエステル交換によって形成された多官能性モノマー反応生成物の証拠を明示している質量分析法データを示す図である。

【図15】DEMMおよび1,6-ヘキサジオールのエステル交換によって形成された多官能性モノマー反応生成物の証拠を明示している質量分析法データを示す図である。

【図16】DEMMおよび1,3-ベンゼンジメタノールのエステル交換によって形成された多官能性モノマー反応生成物の証拠を明示しているNMRスペクトルを示す図である。

【図17】DEMMおよび1,3-ベンゼンジメタノールのエステル交換によって形成された多官能性モノマー反応生成物の証拠を明示しているNMRスペクトルを示す図である。

10

【発明を実施するための形態】

【0038】

総説

本発明は、新規な多官能性メチレンマロネートモノマーおよび多官能性 - ケトエステルモノマー、これらの合成方法ならびに調製された製品およびポリマーを提供する。

【0039】

用語の定義

他に特に規定しない限り、本明細書で使用する全ての技術用語および科学用語は、本発明が属する分野の当業者であれば一般に理解している意味を有する。以下の参考文献は、本発明で使用する用語の多くについての一般的定義を当業者に提供する：Singlet on et al., Dictionary of Microbiology and Molecular Biology (2nd ed., 1994); The Cambridge Dictionary of Science and Technology (Walker ed., 1988); The Glossary of Genetics, 5th Ed., R. Rieger et al. (eds.), Springer Verlag (1991); および Hale & Marham, The Harper Collins Dictionary of Biology (1991)。本明細書で使用する以下の用語は、他に特に規定しない限り、下記に説明する意味を有する。

20

30

【0040】

本明細書で使用する用語「メチレンマロネート」は、コア式： $-O-C(O)-C(=CH_2)-C(O)-O-$ を有する化合物を意味する。

【0041】

本明細書で使用する用語「マロン酸エステル」は、コア式： $-O-C(O)-CH_2-C(O)-O-$ を有する化合物を意味する。

【0042】

本明細書で使用する用語「単官能性」は、コア式を1つしか有していないマロン酸エステルもしくはメチレンマロネートを意味する。

40

【0043】

本明細書で使用する用語「二官能性」は、2つのコア式を有しているマロン酸エステルもしくはメチレンマロネートを意味する。

【0044】

本明細書で使用する用語「多官能性」は、2つ以上のコア式を有しているマロン酸エステルもしくはメチレンマロネートを意味する。そこで用語「二官能性」は、用語「多官能性」の中に含まれる。

【0045】

本明細書で使用する用語「反応複合体」は、各スキームについての初期反応工程後に生じる物質を意味する。所定の実施形態では、「反応複合体」は、生成物を単離する前の反

50

応物質を意味する。当該の反応複合体は、制限なく、多官能性メチレンマロネートモノマー、オリゴマー複合体、非可逆性複合不純物、出発物質または潜在的酸形成不純物を含む可能性がある。

【0046】

本明細書で使用する用語「反応容器」は、この中で反応物、溶媒、触媒または他の物質を反応のために混合できる任意の容器を意味する。当該の反応容器は、当業者には公知の任意の材料、例えば金属、セラミックまたはガラスから製造することができる。

【0047】

本明細書で使用する用語、「多官能性メチレンマロネートモノマーを単離する工程」におけるような「回収する工程」または「入手する工程」または「単離する工程」は、本明細書に記載した、または当業者であれば理解される方法による反応複合体からのモノマーの除去または収集を意味する。本明細書で使用する「回収する工程」または「単離する工程」は、必ずしも反応生成物が実質的に純粋な形態で得られていることを意味していない。

10

【0048】

本明細書で使用する用語「潜在的酸形成不純物」は、回収されたメチレンマロネートモノマーとともに存在する場合は時間の経過に伴って酸に変換する任意の不純物を意味する。これらの不純物から形成される酸は、多官能性メチレンマロネートモノマーの過剰安定化を生じさせ、これによってモノマーの全体的品質および反応性を低下させる傾向がある。

20

【0049】

本明細書で使用する用語「ケタール」は、ケタール官能基を有する分子、つまり、2つの-O-R基（式中、Oは酸素であり、Rは任意のアルキル基を表す。）に結合した炭素を含有する分子を意味する。

【0050】

本明細書で使用する用語「実質的非存在」は、「酸性溶媒の実質的非存在」におけるように、全反応混合物に比較して特定成分を1重量%未満しか含んでいない反応混合物を意味する。所定の実施形態では、「実質的非存在」は、全反応混合物に比較して0.7重量%未満、0.5重量%未満、0.4重量%未満、0.3重量%未満、0.2重量%未満または0.1重量%未満の特定成分を意味する。所定の多の実施形態では、「実質的非存在」は、全反応混合物に比較して1.0容積%未満、0.7容積%未満、0.5容積%未満、0.4容積%未満、0.3容積%未満、0.2容積%未満または0.1容積%未満の特定成分を意味する。

30

【0051】

例えば本発明の「安定化」分子もしくは同一物を含む組成物の状況における本明細書で使用する用語「安定化（された）」は、本発明の分子（もしくはこれらの組成物）が安定化されていない類似の組成物と比較して時間の経過に伴って実質的に重合しない、実質的に硬化しない、ゲルを形成しない、増粘しない、もしくはさもなければ時間の経過に伴って粘度が増加しない、および/または時間の経過に伴って実質的に硬化速度の最小の損失しか示さない（つまり、硬化速度が維持される）傾向を意味する。

40

【0052】

本明細書で使用する用語「保存期間」は、例えば改良された「保存期間」を有する本発明の分子の状況におけるように、所定の期間、例えば1カ月間、6カ月間または1年間以上さえにわたって安定化される本発明の分子を意味する。

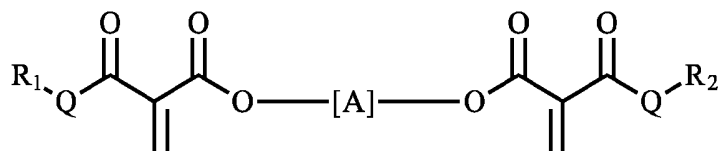
【0053】

多官能性モノマー

1つの態様では、本発明は、式：

【0054】

【化 8】



(式中、

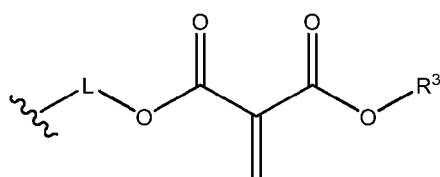
R^1 および R^2 の各例は、独立して $C_1 - C_{15}$ アルキル、 $C_2 - C_{15}$ アルケニル、ハロ - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、 $C_3 - C_6$ シクロアルキル、ハロ - ($C_3 - C_6$ シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、アリール、アリール - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、ヘテロアリールもしくはヘテロアリール - ($C_1 - C_{15}$ アルキル) またはアルコキシ - ($C_1 - C_{15}$ アルキル) であり、これらの各々は、場合により $C_1 - C_{15}$ アルキル、ハロ - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、 $C_3 - C_6$ シクロアルキル、ハロ - ($C_3 - C_6$ シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、アリール、アリール - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、ヘテロアリール、 $C_1 - C_{15}$ アルコキシ、 $C_1 - C_{15}$ アルキルチオ、ヒドロキシル、ニトロ、アジド、シアノ、アシルオキシ、カルボキシまたはエステルで置換されてよい；

- [A] - は、- ($CR^A R^B$)_n -、- ($CR^A R^B$)_n - O (C=O) - (CH_2)₁₋₁₅ - (C=O) O - ($CR^A R^B$)_n -、- (CH_2)_n - [CY] - (CH_2)_n、ポリブタジエニル連結基、ポリエチレングリコール連結基、ポリエーテル連結基、ポリウレタン連結基、エポキシ連結基、ポリアクリル酸連結基またはポリカーボネート連結基を表す；

R^A もしくは R^B の各例は、独立して H、 $C_1 - C_{15}$ アルキル、 $C_2 - C_{15}$ アルケニル、式：

【0055】

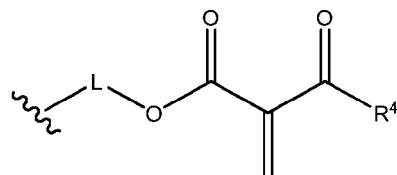
【化 9】



または

【0056】

【化 10】



(式中、

- L - は、アルキレン、アルケニレン、ハロアルキレン、シクロアルキレン、シクロアルキレン、ヘテロシクリレン、ヘテロシクリルアルキレン、アリール - アルキレン、ヘテロアリーレンもしくはヘテロアリール - (アルキレン) またはアルコキシ - (アルキレン) からなる群から選択される連結基であり、これらの各々は、場合により分枝状であってよく、これらの各々は、場合によりアルキル、ハロアルキル、シクロアルキル、ハロシクロアルキル、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - (アルキル)、アリール、アリール - (アルキル)、ヘテロアリール、 $C_1 - C_{15}$ アルコキシ、 $C_1 - C_{15}$ アルキルチオ、ヒドロキシル、ニトロ、アジド、シアノ、アシルオキシ、カルボキシ、エステルで置換され

てよく、これらの各々は、場合により分枝状であってよい；

R^3 は、独立して上記の R^2 に規定した群から選択される；および

R^4 は、アルキル、アルケニル、ハロアルキル、シクロアルキル、ハロシクロアルキル、ヘテロシクリル、ヘテロシクリルアルキル)、アリール - (アルキル)、ヘテロアリールもしくはヘテロアリール - (アルキル) またはアルコキシ - (アルキル) であり、これらの各々は、場合により分枝状であってよく、これらの各々は、場合によりアルキル、ハロアルキル)、シクロアルキル、ハロシクロアルキル、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - (アルキル)、アリール、アリール - (アルキル)、ヘテロアリール、 $C_1 - C_{15}$ アルコキシ、 $C_1 - C_{15}$ アルキルチオ、ヒドロキシル、ニトロ、アジド、シアノ、アシルオキシ、カルボキシ、エステルで置換されてよく、これらの各々は、場合により分枝状であってよい。) によって表される成分である；

10

- [CY] - は、アルキル、アルケニル、ハロアルキル、シクロアルキル、ハロシクロアルキル、ヘテロシクリル、ヘテロシクリルアルキル)、アリール - (アルキル)、ヘテロアリールもしくはヘテロアリール - (アルキル) またはアルコキシ - (アルキル) 基を表す、

n の各例は、独立して 1 から 25 の整数である；および

Q の各例は、- O - もしくは直接結合を表す。) を有する多官能性モノマーを提供する。

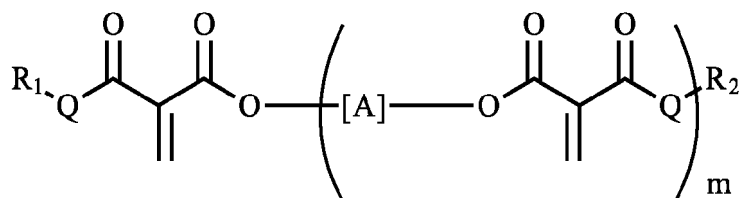
【0057】

また別の態様では、本発明は、式：

20

【0058】

【化11】



(式中、

30

R^1 および R^2 の各例は、独立して $C_1 - C_{15}$ アルキル、 $C_2 - C_{15}$ アルケニル、ハロ - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、 $C_3 - C_6$ シクロアルキル、ハロ - ($C_3 - C_6$ シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、アリール、アリール - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、ヘテロアリールもしくはヘテロアリール - ($C_1 - C_{15}$ アルキル) またはアルコキシ - ($C_1 - C_{15}$ アルキル) であり、これらの各々は、場合により $C_1 - C_{15}$ アルキル、ハロ - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、 $C_3 - C_6$ シクロアルキル、ハロ - ($C_3 - C_6$ シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、アリール、アリール - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、ヘテロアリール、 $C_1 - C_{15}$ アルコキシ、 $C_1 - C_{15}$ アルキルチオ、ヒドロキシル、ニトロ、アジド、シアノ、アシルオキシ、カルボキシまたはエステルで置換されてよい；

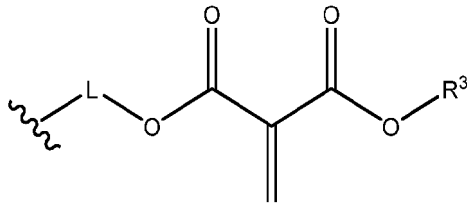
40

- [A] - は、- ($CR^A R^B$)_n -、- ($CR^A R^B$)_n - O (C=O) - (CH_2)₁₋₁₅ - (C=O) O - ($CR^A R^B$)_n -、- (CH_2)_n - [CY] - (CH_2)_n、ポリブタジエニル連結基、ポリエチレングリコール連結基、ポリエーテル連結基、ポリウレタン連結基、エポキシ連結基、ポリアクリル酸連結基またはポリカーボネート連結基を表す；

R^A もしくは R^B の各例は、独立して H、 $C_1 - C_{15}$ アルキル、 $C_2 - C_{15}$ アルケニル、式：

【0059】

【化 1 2】

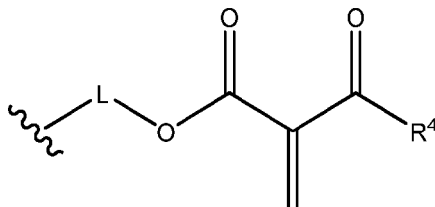


または

【 0 0 6 0 】

10

【化 1 3】



(式中、

- L - は、アルキレン、アルケニレン、ハロアルキレン、シクロアルキレン、シクロアルキレン、ヘテロシクリレン、ヘテロシクリルアルキレン、アリール - アルキレン、ヘテロアリーレンもしくはヘテロアリール - (アルキレン) またはアルコキシ - (アルキレン) からなる群から選択される連結基であり、これらの各々は、場合により分枝状であってよく、これらの各々は、場合によりアルキル、ハロアルキル、シクロアルキル、ハロシクロアルキル、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - (アルキル)、アリール、アリール - (アルキル)、ヘテロアリール、 $C_1 - C_{15}$ アルコキシ、 $C_1 - C_{15}$ アルキルチオ、ヒドロキシル、ニトロ、アジド、シアノ、アシルオキシ、カルボキシ、エステルで置換されてよく、これらの各々は、場合により分枝状であってよい；

20

R^3 は、独立して上記の R^2 に規定した群から選択される；および

R^4 は、アルキル、アルケニル、ハロアルキル、シクロアルキル、ハロシクロアルキル、ヘテロシクリル、ヘテロシクリルアルキル)、アリール - (アルキル)、ヘテロアリールもしくはヘテロアリール - (アルキル) またはアルコキシ - (アルキル) であり、これらの各々は、場合により分枝状であってよく、これらの各々は、場合によりアルキル、ハロアルキル)、シクロアルキル、ハロシクロアルキル、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - (アルキル)、アリール、アリール - (アルキル)、ヘテロアリール、 $C_1 - C_{15}$ アルコキシ、 $C_1 - C_{15}$ アルキルチオ、ヒドロキシル、ニトロ、アジド、シアノ、アシルオキシ、カルボキシ、エステルで置換されてよく、これらの各々は、場合により分枝状であってよい。) によって表される成分である；

30

- [CY] - は、アルキル、アルケニル、ハロアルキル、シクロアルキル、ハロシクロアルキル、ヘテロシクリル、ヘテロシクリルアルキル)、アリール - (アルキル)、ヘテロアリールもしくはヘテロアリール - (アルキル) またはアルコキシ - (アルキル) 基を表す、

40

n は、1 から 25 の整数である；

m は、1 から 25 の整数である；

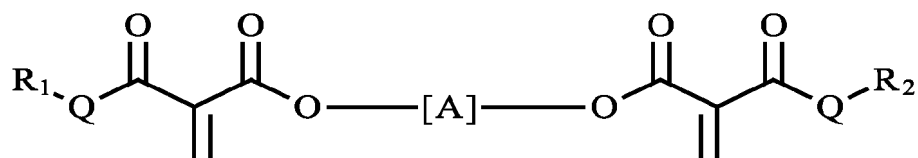
Q の各例は、- O - もしくは直接結合を表す。) を有する多官能性モノマーを提供する。

【 0 0 6 1 】

所定の実施形態では、本発明は、式：

【 0 0 6 2 】

【化 1 4】



(式中、

R^1 および R^2 の各例は、独立して $C_1 - C_{15}$ アルキル、 $C_2 - C_{15}$ アルケニル、
 ハロ - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、 $C_3 - C_6$ シクロアルキル、ハロ - ($C_3 - C_6$ シク
 ロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、アリー
 ル、アリール - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、ヘテロアリールもしくはヘテロアリール - (C
 $_1 - C_{15}$ アルキル) またはアルコキシ - ($C_1 - C_{15}$ アルキル) であり、これらの各々
 は、場合により $C_1 - C_{15}$ アルキル、ハロ - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、 $C_3 - C_6$ シ
 クロアルキル、ハロ - ($C_3 - C_6$ シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル
 - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、アリール、アリール - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、ヘテロ
 アリール、 $C_1 - C_{15}$ アルコキシ、 $C_1 - C_{15}$ アルキルチオ、ヒドロキシル、ニトロ
 、アジド、シアノ、アシルオキシ、カルボキシまたはエステルで置換されてよい；

[A] は、 $-(CH_2)_n-$ 、 $-(CH_2)_n-O-(C=O)-(CH_2)_{1-15}-$
 $(C=O)-O-(CH_2)_n-$ 、 $-(CH_2)_n-[CY]-(CH_2)_n$ 、ポリブタジ
 エニル連結基、ポリエチレングリコール連結基、ポリエーテル連結基、ポリウレタン連結
 基、エポキシ連結基、ポリアクリル酸連結基またはポリカーボネート連結基を表す；

[CY] は、アルキル、アルケニル、ハロアルキル、シクロアルキル、ハロシクロアル
 キル、ヘテロシクリル、ヘテロシクリルアルキル)、アリール - (アルキル)、ヘテロア
 リーリルもしくはヘテロアリール - (アルキル) またはアルコキシ - (アルキル) 基を表す

n の各例は、独立して 1 から 25 の整数である；および

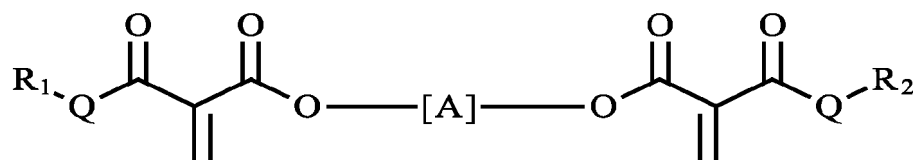
Q の各例は、 $-O-$ もしくは直接結合を表す。) を有する多官能性モノマーを提供する

【0063】

他の実施形態では、本発明は、式：

【0064】

【化 1 5】



(式中、

R^1 および R^2 の各例は、独立して $C_1 - C_{15}$ アルキル、 $C_2 - C_{15}$ アルケニル、
 ハロ - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、 $C_3 - C_6$ シクロアルキル、ハロ - ($C_3 - C_6$ シク
 ロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、アリー
 ル、アリール - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、ヘテロアリールもしくはヘテロアリール - (C
 $_1 - C_{15}$ アルキル) またはアルコキシ - ($C_1 - C_{15}$ アルキル) であり、これらの各々
 は、場合により $C_1 - C_{15}$ アルキル、ハロ - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、 $C_3 - C_6$ シ
 クロアルキル、ハロ - ($C_3 - C_6$ シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル
 - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、アリール、アリール - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、ヘテロ
 アリール、 $C_1 - C_{15}$ アルコキシ、 $C_1 - C_{15}$ アルキルチオ、ヒドロキシル、ニトロ
 、アジド、シアノ、アシルオキシ、カルボキシまたはエステルで置換されてよい；

[A] は、 $C_1 - C_{12}$ アルキルジオール、シクロヘキサンジメタノールの任意の異性体、ポリブチル THF またはトリメチロールプロパンに由来する連結基を表す；

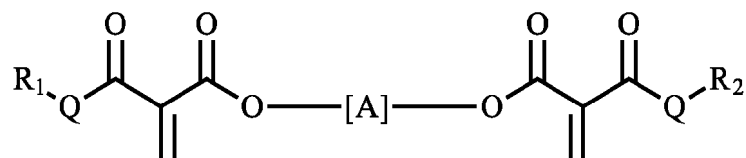
Q の各例は、 $-O-$ もしくは直接結合を表す。) を有する多官能性モノマーを提供する。

【 0 0 6 5 】

さらに他の実施形態では、本発明は、式：

【 0 0 6 6 】

【 化 1 6 】



10

(式中、

R^1 および R^2 の各例は、独立して $C_1 - C_6$ アルキルもしくはアリールである；

- [A] - は、 $C_1 - C_{15}$ アルキルもしくは $C_3 - C_6$ シクロアルキルを表す；および

Q の各例は、 $-O-$ もしくは直接結合を表す。) を有する多官能性モノマーを提供する。

20

【 0 0 6 7 】

合成方法

本発明は、多官能性メチレンマロネート (M M M) モノマーを合成するための 2 つの経路を提供する。特定の実施形態では、本方法、特に、(a) は、代替生成物の形成を有意に減らす、もしくは取り除く、(b) は、M M M モノマーの望ましくない消費を有意に減らす、もしくは取り除く、および (c) は、反応ならびにこの後の回収および貯蔵段階における M M M モノマーの分解を減らす、もしくは取り除く。さらに、多官能性メチレン - ケトエステル (M B K) モノマーを合成するための経路を開示する。M M M および M B K は、集散的に「多官能性モノマー」と呼ばれる。

【 0 0 6 8 】

概して、多官能性モノマーを合成するために本明細書に開示した化学反応は、複数の高反応性二重結合をこの後の反応のために 1 つの分子に提供するという問題を解決する。詳細には、例えば架橋結合もしくは側鎖重合をもたらす重合のための、場合によりさらに特異的骨格官能基を組み込む 2 つ以上のメチレンマロネートもしくは - ケトエステル官能基を組み込む工程は：

- 1 . 耐溶性もしくは適合性を改良できる；
- 2 . 耐熱性を改良もしくは低下させられる；
- 3 . 特定の性能特性、例えば靱性、耐衝撃性、所定の耐薬品性、光学特性、特性の組み合わせなどを組み込める；
- 4 . 安価な骨格原料を組み込める；
- 5 . 硬化速度および特性構築を増加および / または加速させられる；および
- 6 . 接着を増加もしくは減少させられる。

40

【 0 0 6 9 】

そこで、形成できる製品は、接着剤、コーティング、シーラント、インクおよび結合剤から光学ポリマー、工学ポリマー、複合体、反応射出成形ポリマーおよび水膨潤性ポリマーまで広範囲に及んでいる。さらに、製造される特定の製品には、組立物品、剛性および柔軟性積層板、印刷物および印刷面、複合品、水および溶剤吸収性プラスチックおよびデバイス、織物、フィルム、シート品、構造材料などが含まれる。

【 0 0 7 0 】

さらに、組み込まれたメチレン二重結合との反応は、例えば M i c h a e l 付加反応に

50

よる：

- 1．色素を組み込むための反応；
- 2．薬剤を組み込むための反応；
- 3．抗真菌薬もしくは類似物を組み込むための反応；
- 4．触媒または他の官能基、例えば酸性基を組み込むための反応；および
- 5．キレート剤もしくは凝集剤を組み込むための反応などの追加の化学的官能基を組み込む工程を促進できる。

【0071】

そこで、想定される製品は、上記のように広範囲におよび、不均一系もしくはポリマー結合触媒、薬剤および抗真菌薬などが添加されている。さらに、前付染め繊維繊維、合成物、プラスチックおよび反応性調製物ならびに堆肥にすることができてリサイクル可能な水膨潤性ポリマーが可能になる。

10

【0072】

初期官能基および／または反応後に残留している官能基が二置換ビニル官能基と容易には反応しない任意の縮合反応を利用できる。従って、酸触媒系および中性もしくは酸性官能基が好ましい。特に、メチレンマロネートエステルおよび酸ならびにメチレン - ケトエステルモノマーは、直接エステル化もしくはエステル交換によってヒドロキシル官能性化学薬品と結合することができる。

【0073】

不均一系触媒は、生成物中に残っていれば容認できないほど重合を阻害できるであろう典型的には酸性の触媒からの分離を促進するので好ましい。現在までに試みられた数種の触媒系の内では、酵素触媒が該多官能性モノマーの重合性組成物を製造および単離するために最良の結果を示している。

20

【0074】

エステル交換合成経路は、一般に、過剰の単官能性メチレンマロネート（もしくは単官能性 - ケトエステル）では溶媒を必要とせずに実施される。

【0075】

単官能性メチレンマロネートのための合成方法は、2010年10月20日に出願された米国特許出願第61/405,029号明細書；2010年10月20日に出願された同第61/405,033号明細書；2010年10月20日に出願された同第61/405,049号明細書；2010年10月20日に出願された同第61/405,056号明細書；2010年10月20日に出願された同第61/405,078号明細書；2011年8月13日に出願された同第61/523,311号明細書；および2011年8月15日に出願された同第61/523,705号明細書に対する優先権を主張している2011年10月19日に出願されたPCT国際特許出願の中に見いだすことができ、前記特許の各々の全内容は、これにより全体として本明細書に組み込まれる。

30

【0076】

本明細書に開示した方法は、より単純なメチレンマロネートモノマーもしくはメチレン - ケトエステルモノマーをより複雑で製造するのが困難であるおよび／またはより高分子量の単官能性メチレンマロネートモノマーもしくはメチレン - ケトエステルモノマーへ変換させるために利用できることが想定されている。

40

【0077】

官能化のための第2方法は、追加の官能基、例えばヒドロキシル基を誘導体化のために導入するための後に記載する方法および化学量論を使用することによって例示する。例えば、ジオールは、メチレンマロネートもしくはメチレン - ケトエステルと過剰に反応させるとヒドロキシル基末端分子を生成することができる。特に、本出願者らは、過剰のブタンジオールをジエチルメチレンマロネートと反応させて当該の分子を生成した。ポリマーもしくは樹脂もしくは高分子は、次に骨格内にメチレンマロネートを含有する高分子量分子、オリゴマーもしくはポリマーを生成するために、例えば、新規ジオールと酸クロリド、ラクトン、エポキシ、二酸もしくは無水物または類似の分子とを反応させる工程によ

50

って作成することができる。さらにいっそう、非マロネート官能性酸クロリド中には、特定量の組み込まれた二置換ビニルモノマーを制御するためにラクトン、エポキシ樹脂、二酸もしくは無水物または類似の分子を加えることができる。

【0078】

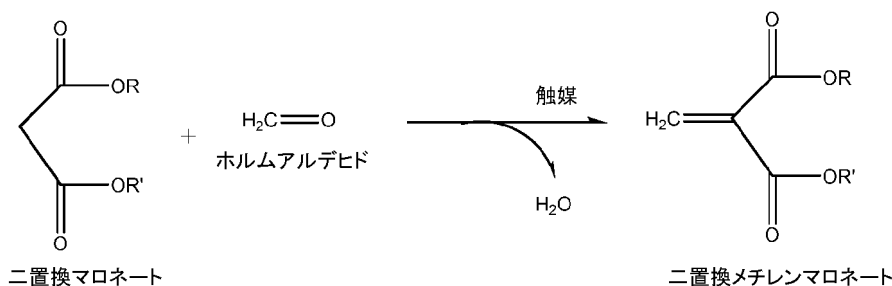
直接 Knoevenagel 合成

単官能性メチレンマロネートモノマーを合成するためのホルムアルデヒドとの Knoevenagel 反応については、以前に記載されている。典型的な Knoevenagel 反応は、下記の図式 1 に記載したように、1 モルのマロン酸エステル（例、一置換もしくは二置換マロネート）および 1 モルのホルムアルデヒドを結合して触媒（化学反応）作用によって塩基性触媒および酸性溶媒の存在下でメチレンマロネートモノマーを形成する。

10

【0079】

【化 17】



20

図式1. メチレンマロネートを合成するためのホルムアルデヒドとのKnoevenagel反応。

【0080】

スキーム 1：改良 Knoevenagel 反応

所定の典型的な実施形態は、MMMモノマーを形成するための改良 Knoevenagel 合成の使用を企図している。以下に例示するように、マロン酸エステルもしくはマロン酸クロリドは、多官能性マロン酸エステルを形成するために、連結基（ジオール、ポリオール、2 つ以上のヒドロキシル基を含む脂肪族アルコールまたは 2 つ以上のヒドロキシル基を含むポリマー樹脂、ポリブタジエニル連結基、もしくはポリエチレングリコール連結基）と反応させられる。

30

【0081】

多官能性マロン酸エステルは、次にホルムアルデヒド源とこれから MMMモノマーを単離できる反応複合体を形成するために、場合により酸性もしくは塩基性触媒の存在下で、および場合により酸性もしくは非酸性溶媒の存在下で反応させられる。

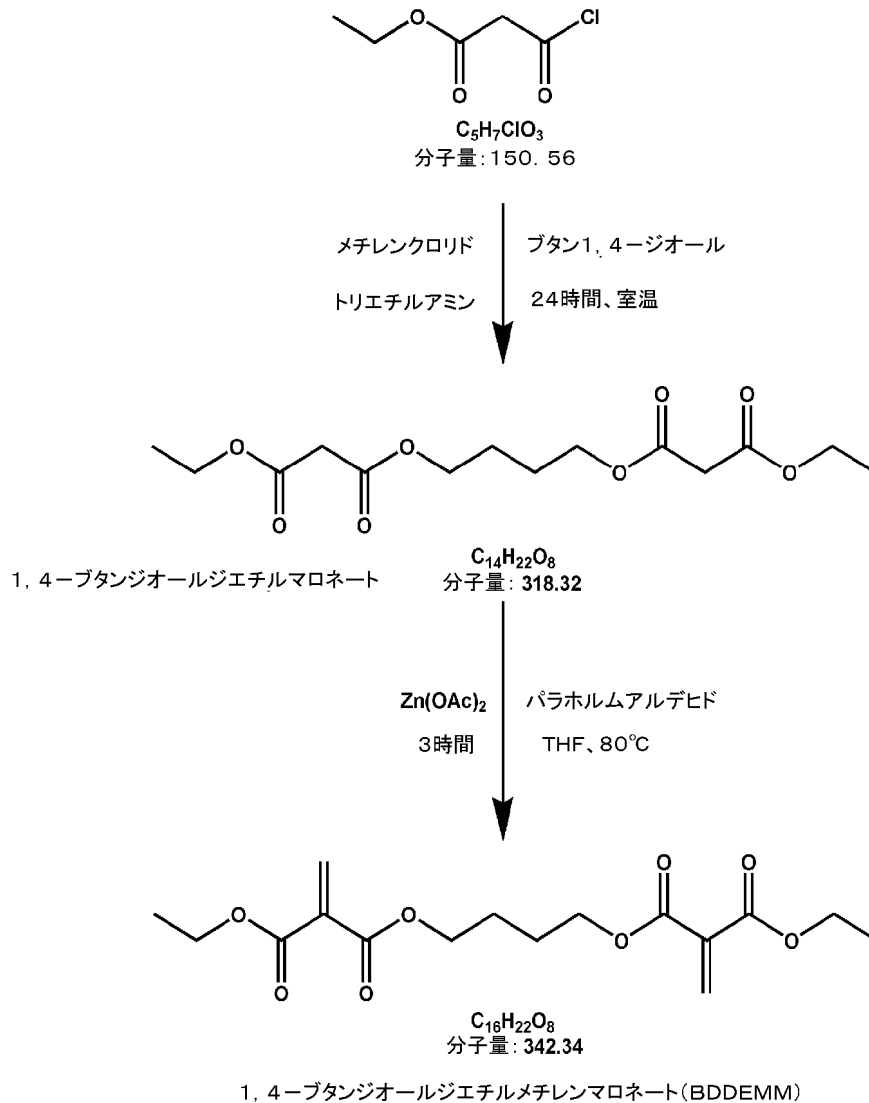
【0082】

本発明の所定の実施形態では、反応させる工程は、約 60 から約 130 で実施される。使用するホルムアルデヒド源に依存して、反応工程は、約 20 から約 50、または約 30 から約 40 で実施できる。さらに他の例、特に、限定しないが該ホルムアルデヒド源が気体である例では、反応工程は、該反応混合物が当該温度では液体であることを前提に、約 0 から約 25 で実施することができる。

40

【0083】

【化 18】



10

20

30

スキーム1: 改良Knoevenagel反応によるMMMの形成

【0084】

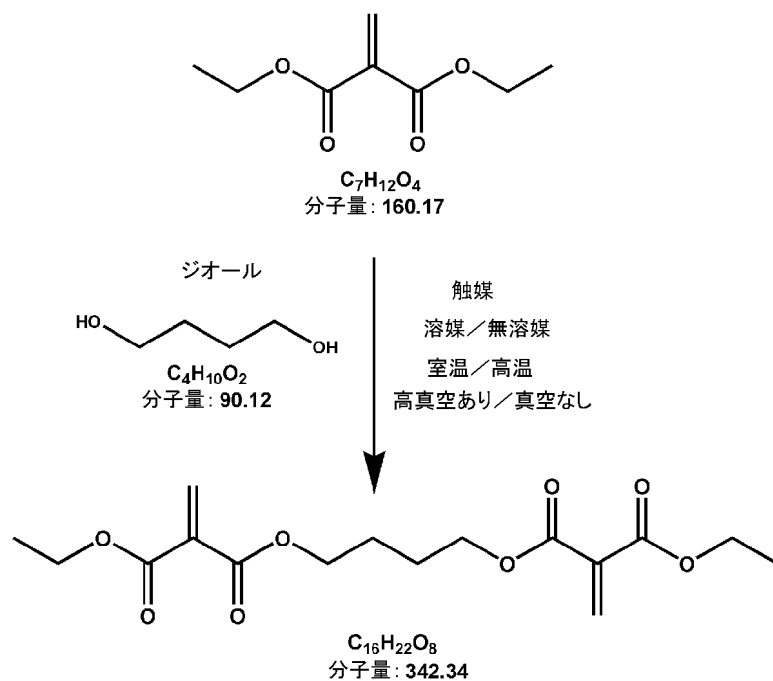
スキーム2: エステル交換

この他の典型的実施形態は、多官能性モノマーを形成するための単官能性メチレンマロネートモノマーおよび単官能性メチレン - ケトエステルモノマーのエステル交換を企図している。以下に例示するように、単官能性メチレンマロネートモノマーは、多官能性メチレンマロネートモノマーを形成するために、ジオール、ポリオールまたは2つ以上のヒドロキシル基を有するポリマー樹脂と反応させられる。類似の反応スキームは、多官能性メチレン - ケトエステルモノマーを形成するために単官能性メチレン - ケトエステル

40

【0085】

【化 1 9】



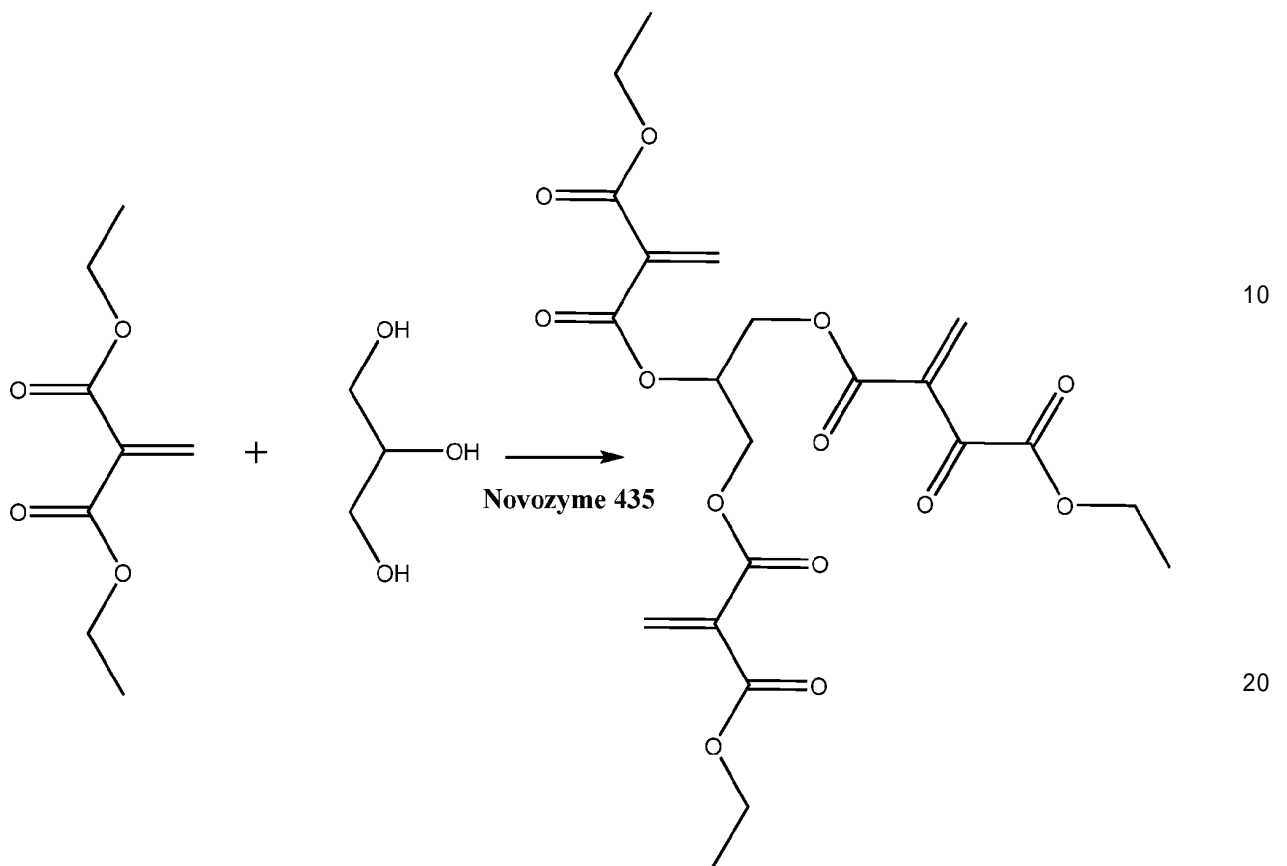
10

20

スキーム2A: ジオールとのエステル交換によるMMMの形成

【 0 0 8 6 】

【化 2 0】



スキーム2B: ポリオールとのエステル交換によるMMMの形成

【 0 0 8 7 】

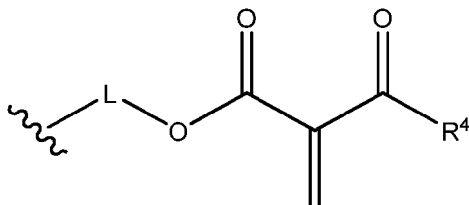
上述のエステル交換反応のためには、オリゴマーおよびポリマーアルコール、ならびにポリブタジエニル末端基もしくは連結基、ポリエチレングリコール末端基もしくは連結基、ポリエーテル末端基もしくは連結基、ポリウレタン末端基もしくは連結基、エポキシ末端基もしくは連結基、ポリアクリル酸末端基もしくは連結基またはポリカーボネート末端基もしくは連結基を生じさせるであろうアルコールを含む反応性 - OH 基を有する任意の物質を利用できることは想定されている。当該のアルコールは、ポリマー、オリゴマーまたは樹脂性である低分子（直鎖状もしくは分枝状）であってよい。末端基（単官能性モノマーにおけるような）の例では、アルコールは 1 つの - OH 基しか必要としない。連結基（直鎖状もしくは分枝状多官能性モノマーにおけるような）の例では、アルコールは少なくとも 2 つの - OH 基を必要とする。

【 0 0 8 8 】

多官能性モノマーは、メチレン - ケトエステル基、例えば以下に規定する基：

【 0 0 8 9 】

【化 2 1】



(式中、LおよびR₄は、本明細書に規定した通りである。)とのエステル交換によってエンドキャップできることもまた想定されている。

10

【0090】

さらにまた別の態様では、本発明は、多官能性メチレンマロネートモノマーを製造する方法を提供する。本方法は：

(a) 十分量の少なくとも1つの第1メチレンマロネートモノマーと十分量のジオール、ポリオールもしくは少なくとも2つのヒドロキシル基を有するポリマー樹脂とを反応複合体を形成するために触媒の存在下において適切な反応条件下で十分な時間をかけて反応させる工程；および

(b) 該反応複合体から多官能性メチレンマロネートモノマーを回収する工程を含んでいる。

20

【0091】

所定の実施形態では、反応させる工程(a)は、室温および大気圧下で実施される。他の実施形態では、反応させる工程(a)は、高温および大気圧下で実施される。さらに他の実施形態では、反応させる工程(a)は、室温および真空下で実施される。なおさらに他の実施形態では、反応させる工程(a)は、高温および真空下で実施される。

【0092】

さらにまた別の態様では、本発明は、多官能性 - ケトエステルモノマーを製造する方法であって：

(a) 十分量の少なくとも1つの第1メチレン - ケトエステルモノマーと十分量のジオール、ポリオールもしくは少なくとも2つのヒドロキシル基を有するポリマー樹脂とを反応複合体を形成するために触媒の存在下において適切な反応条件下で十分な時間をかけて反応させる工程；

30

(b) 該反応複合体から多官能性メチレン - ケトエステルモノマーを回収する工程を含む方法を提供する。

【0093】

さらにまた別の態様では、本発明は、多官能性メチレンマロネートモノマーを製造する方法であって：

(a) マロン酸エステルもしくはマロン酸クロリドを、ジオール、ポリオールもしくは少なくとも2つのヒドロキシル基を含むポリマー樹脂と反応させ、多官能性マロン酸エステルを形成する工程；

40

(b) 工程(a)において形成された多官能性マロン酸エステルを、場合により酸性もしくは塩基性触媒の存在下で、場合により酸性もしくは非酸性溶媒の存在下で、および場合により酸性スカベンジャーの存在下で、ホルムアルデヒド源と反応させ、反応複合体を形成する工程；ならびに

(c) 該反応複合体から多官能性メチレンマロネートモノマーを回収する工程を含む方法を提供する。

【0094】

反応物質

典型的な実施形態では、本明細書に開示した多官能性モノマーを製造するための Knoevenagel 反応には、少なくとも3つの塩基性反応物質：マロン酸エステルもしくは

50

はマロン酸クロリド、連結基ドナー（-OH官能基を含む。）およびホルムアルデヒド源が含まれる。

【0095】

マロン酸エステルもしくはクロリドは、自然から、他の方法によって合成された他の化合物に由来する任意の市販供給源を含む任意の供給源から引き出す、または得ることができる。所定の実施形態では、マロン酸エステルは、「環境に優しい」供給源から得られる。例えば、マロン酸エステルもしくはクロリドは、生物学的供給源から、例えばこれにより微生物が発酵の直接代謝副産物であるマロン酸エステルを生成する、またはこれによりこの後に所望のマロン酸エステルへ微生物が安い費用で変換させることのできる発酵の代謝副産物を生成する発酵生産系によって引き出すことができる。これらの発酵生産系は、
10
当分野において周知であり、自然由来、または所望のマロン酸エステル生成物、例えば組み換えもしくは改変大腸菌（*Escherichia coli*）を生成するために特別設計されている改変微生物由来のいずれかまたは両方の微生物を利用できる。

【0096】

単官能性、二官能性および多官能性マロン酸および/またはマロン酸クロリドを製造および/または入手するための方法、材料および手順に関するまた別の参考文献は、米国特許第7,663,000号明細書（*Quinoneimines of malonic acid diamides*）；同第7,553,989号明細書（*Malonic acid monoesters and process for producing the same*）；同第7,208,621号明細書（*Malonic acid monomethyl derivatives and production process thereof*）；同第7,109,369号明細書（*Malonic acid monomethyl derivatives and production process thereof*）；同第6,794,365号明細書（*Malonic acid derivatives, processes for their preparation their use and pharmaceutical compositions containing them*）；同第6,673,957号明細書（*Method for producing alkoxymalonic acid dinitriles*）；同第6,613,934号明細書（*Enantiomerically enriched malonic acid monoesters substituted by a tertiary hydrocarbon radical, and their preparation*）；同第6,559,264号明細書（*Malonic acid ester/triazole mixed blocked HDI trimer/formaldehyde stabilization*）；同第6,395,931号明細書（*Malonic acid and esters thereof*）；同第6,395,737号明細書（*Malonic acid derivatives, processes for their preparation, for their use and pharmaceutical compositions containing them*）；同第6,284,915号明細書（*Process for preparing 2-amino malonic acid derivatives and 2-amino-1,3-propanediol derivatives, and intermediates for preparing the same*）；同第6,238,896号明細書（*Process for producing malonic acid derivatives*）；同第5,886,219号明細書（*Process for preparing malonic acid and alkylmalonic acids*）；同第5,817,870号明細書（*Process for the production of malonic acid or a salt thereof*）；同第5,817,742号明細書（*Polymer-conjugated malonic acid derivatives and their us*
20
30
40
50

e as medicaments and diagnostic agents); 同第5,693,621号明細書(Malonic acid derivatives having antiadhesive properties); 同第5,426,203号明細書(Platinum complexes of malonic acid derivatives and process for the preparation thereof); 同第5,334,747号明細書(Method of preparing substituted malonic ester anilides and malonic acid mono-anilides); 同第5,292,937号明細書(Use of malonic acid derivative compounds for retarding plant growth); 同第5,210,222号明細書(Process for the production of malonic acid anhydride); 同第5,162,545号明細書(Malonic acid dyes and polycondensation products thereof); 同第5,039,720号明細書(Aqueous electrophoretic enamel coating materials, which can be deposited at the cathode crosslinked with methane tricarboxylic acid amides of malonic acid derivatives); 同第5,021,486号明細書(Hindered amine-substituted malonic acid derivatives of s-triazine); 同第4,914,226号明細書(Malonic acid derivatives and methods for their synthesis); 同第4,835,153号明細書(Malonic acid derivatives); 同第4,736,056号明細書(Process for the production of malonic acid derivative compounds); 同第4,698,333号明細書(Use of substituted malonic acid derivatives as agents for combating pests); 同第4,578,503号明細書(Alkylated or alkenylated malonic acid or its derivatives having a fluorine); 同第4,556,649号明細書(Substituted malonic acid diamide insecticides, compositions and use); 同第4,539,423号明細書(Process for preparing diesters of malonic acid); 同第4,517,105号明細書(Metalworking lubricant composition containing a novel substituted malonic acid diester); 同第4,504,658号明細書(Epimerization of malonic acid esters); 同第4,444,928号明細書(Polymeric malonic acid derivatives); 同第4,443,624号明細書(Method of preparing malonic acid dialkyl esters); 同第4,399,300号明細書(Method of preparing malonic acid dialkyl esters); 同第4,329,479号明細書(Process for producing 1,3-dithiol-2-ylidene malonic acid dialkyl esters); 同第4,256,908号明細書(Process for preparing diesters of malonic acid); 同第4,237,297号明細書(Piperidine containing malonic acid derivatives); 同第4,198,334号明細書(Substituted malonic acid derivatives and their use as stabilizers); 同第4,154,914号明細書(Pr

process for producing acrylic rubber by copolymerizing acrylic ester and malonic acid derivative having active methylene group); 同第4, 105, 688号明細書(Process for the production of malonic acid dinitrile and purification thereof); 同第4, 102, 809号明細書(Malonic acid composition for thermoparticulating coating); 同第4, 079, 058号明細書(Process of performing cyclization reactions using benzyl or pyridylamino malonic acid derivatives); 同第4, 046, 943号明細書(Malonic acid derivative composition for forming thermoparticulating coating); 同第4, 036, 985号明細書(Mono substituted malonic acid diamides and process of preparing them); 同第3, 995, 489号明細書(Malonic acid derivative composition for forming thermoparticulating coating); 同第3, 936, 486号明細書(Process for the production of malonic acid dinitrile)の中に見いだすことができ、上記文献の各々は参照により全体として本明細書に組み込まれる。

【0097】

本発明の方法は、任意の適切なホルムアルデヒド源もまた企図している。例えば、ホルムアルデヒドは、他の化学種(例、パラホルムアルデヒド)から合成、抽出できる、または自然由来もしくは一部の他の適切な供給源から入手できる。所定の実施形態では、ホルムアルデヒドは、気体の形態で導入する。所定の実施形態では、ホルムアルデヒドは、パラホルムアルデヒドから入手する。ホルムアルデヒドおよびパラホルムアルデヒドの商業的供給源は容易に入手することができ、例えばトリオキサンおよびホルマリン(例、含水ホルムアルデヒド)を含むことができる。他の典型的な実施形態では、ホルムアルデヒドは、他の反応もしくは工程において遊離させ、本明細書に開示した工程のために利用可能にすることができる。

【0098】

本発明の多官能性メチレンマロネートを製造するためのエステル交換反応は、少なくとも2つの塩基性反応物質: 単官能性メチレンマロネートモノマーもしくは単官能性メチレン - ケトエステルモノマーおよび連結基ドナー(-OH官能基を含む。)を含んでいる。

【0099】

本発明の方法は、任意の適切な単官能性メチレンマロネートモノマー源を企図している。単官能性メチレンマロネートモノマーを製造および/または入手するための方法、材料および手順に関するまた別の参考文献は、米国特許文献: 米国特許第2, 313, 501号明細書; 同第2, 330, 033号明細書; 同第3, 221, 745号明細書; 同第3, 523, 097号明細書; 同第3, 557, 185号明細書; 同第3, 758, 550号明細書; 同第3, 975, 422号明細書; 同第4, 049, 698号明細書; 同第4, 056, 543号明細書; 同第4, 160, 864号明細書; 同第4, 931, 584号明細書; 同第5, 142, 098号明細書; 同第5, 550, 172号明細書; 同第6, 106, 807号明細書; 同第6, 211, 273号明細書; 同第6, 245, 933号明細書; 同第6, 420, 468号明細書; 同第6, 440, 461号明細書; 同第6, 512, 023号明細書; 同第6, 610, 078号明細書; 同第6, 699, 928号明細書; 同第6, 750, 298号明細書; および特許出願公開第2004/0076601号明細書; WO/2012/054616A2; WO2012/054633A2の中に見いだすことができる。

【 0 1 0 0 】

特定の実施形態では、単官能性メチレンマロネートモノマーは、2010年10月20日に出願された米国仮特許出願第61/405,029号、2010年10月20日に出願された同第61/405,033号、2010年10月20日に出願された同第61/405,049、2010年10月20日に出願された同第61/405,056号、2010年10月20日に出願された同第61/405,078号、2011年8月13日に出願された同第61/523,311号および2011年8月15日に出願された同第61/523,705号に対する優先権を主張している2011年10月19日に出願されたPCT国際特許出願の方法に従って製造することができ、上記特許の全内容の各々は参照により全体として本明細書に組み込まれる。

10

【 0 1 0 1 】

本発明の方法は、末端基もしくは連結基ドナーの任意の適切な供給源もまた企図している。当該のドナーには、オリゴマーおよびポリマーアルコール、ならびにポリブタジエニル末端基もしくは連結基、ポリエチレングリコール末端基もしくは連結基、ポリエーテル末端基もしくは連結基、ポリウレタン末端基もしくは連結基、エポキシ末端基もしくは連結基、ポリアクリル酸末端基もしくは連結基またはポリカーボネート末端基もしくは連結基を生じさせるであろうアルコールを含む反応性-OH基を有する任意の物質が含まれる。当該のアルコールは、ポリマー、オリゴマーまたは樹脂性である低分子（直鎖状もしくは分枝状）であってよい。末端基の（単官能性モノマーにおけるような）例では、アルコールは-OH基を1つしか必要としない。連結基の（直鎖状もしくは分枝状多官能性モノマーにおけるような）例では、アルコールは少なくとも2つの-OH基を必要とする。

20

【 0 1 0 2 】

所定の実施形態では、連結基の供給源は、2つ以上のヒドロキシル基を含む直鎖状もしくは分枝状アルコール、2つ以上のヒドロキシル基を含む：



（式中、

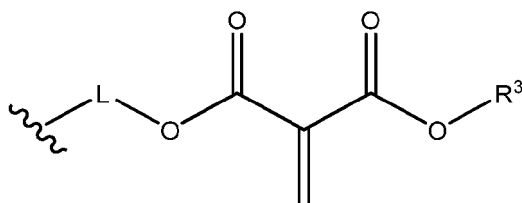
- [A] - は、 $-(CR^A R^B)_n-$ 、 $-(CR^A R^B)_n - O(C=O) - (CH_2)_{1-15} - (C=O)O - (CR^A R^B)_n -$ 、 $-(CH_2)_n - [CY] - (CH_2)_n$ 、ポリブタジエニル連結基、ポリエチレングリコール連結基、ポリエーテル連結基、ポリウレタン連結基、エポキシ連結基、ポリアクリル酸連結基またはポリカーボネート連結基を表す；

30

R^A もしくは R^B の各例は、独立してH、 $C_1 - C_{15}$ アルキル、 $C_2 - C_{15}$ アルケニル、式：

【 0 1 0 3 】

【 化 2 2 】

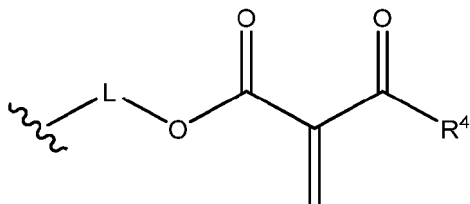


40

または

【 0 1 0 4 】

【化 2 3】



(式中、

Lは、アルキレン、アルケニレン、ハロアルキレン、シクロアルキレン、シクロアルキレン、ヘテロシクリレン、ヘテロシクリルアルキレン、アリール - アルキレン、ヘテロアリーレンもしくはヘテロアリール - (アルキレン) またはアルコキシ - (アルキレン) からなる群から選択される連結基であり、これらの各々は、場合により分枝状であってよく、これらの各々は、場合によりアルキル、ハロアルキル、シクロアルキル、ハロシクロアルキル、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - (アルキル)、アリール、アリール - (アルキル)、ヘテロアリール、 $C_1 - C_{15}$ アルコキシ、 $C_1 - C_{15}$ アルキルチオ、ヒドロキシル、ニトロ、アジド、シアノ、アシルオキシ、カルボキシ、エステルで置換されてよく、これらの各々は、場合により分枝状であってよい；

R^3 は、独立して $C_1 - C_{15}$ アルキル、 $C_2 - C_{15}$ アルケニル、ハロ - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、 $C_3 - C_6$ シクロアルキル、ハロ - ($C_3 - C_6$ シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、アリール、アリール - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、ヘテロアリールもしくはヘテロアリール - ($C_1 - C_{15}$ アルキル) またはアルコキシ - ($C_1 - C_{15}$ アルキル) から選択され、これらの各々は、場合により $C_1 - C_{15}$ アルキル、ハロ - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、 $C_3 - C_6$ シクロアルキル、ハロ - ($C_3 - C_6$ シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、アリール、アリール - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、ヘテロアリール、 $C_1 - C_{15}$ アルコキシ、 $C_1 - C_{15}$ アルキルチオ、ヒドロキシル、ニトロ、アジド、シアノ、アシルオキシ、カルボキシまたはエステルで置換されてよい；および

R^4 は、アルキル、アルケニル、ハロアルキル、シクロアルキル、ハロシクロアルキル、ヘテロシクリル、ヘテロシクリルアルキル)、アリール - (アルキル)、ヘテロアリールもしくはヘテロアリール - (アルキル) またはアルコキシ - (アルキル) であり、これらの各々は、場合により分枝状であってよく、これらの各々は、場合によりアルキル、ハロアルキル)、シクロアルキル、ハロシクロアルキル、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - (アルキル)、アリール、アリール - (アルキル)、ヘテロアリール、 $C_1 - C_{15}$ アルコキシ、 $C_1 - C_{15}$ アルキルチオ、ヒドロキシル、ニトロ、アジド、シアノ、アシルオキシ、カルボキシ、エステルで置換されてよく、これらの各々は、場合により分枝状であってよい。) によって表される成分である；

[CY] は、アルキル、アルケニル、ハロアルキル、シクロアルキル、ハロシクロアルキル、ヘテロシクリル、ヘテロシクリルアルキル)、アリール - (アルキル)、ヘテロアリールもしくはヘテロアリール - (アルキル) またはアルコキシ - (アルキル) 基を表す、

n の各例は、独立して 1 から 25 の整数である；および

Q の各例は、- O - もしくは直接結合を表す。) によって表されるポリマー樹脂であってよい。

【0105】

限定ではなく、例示する目的でのみにおいて示すが、所定の実施形態では、連結基源はジオール、例えばエチレンジオール、1, 3 - プロピレンジオール、1, 2 プロピレンジオール、1 - 4 - ブタンジオール、1, 2 - ブタンジオール、1, 3 - ブタンジオール、2, 3 - ブタンジオールまたは 1, 5 - ペンタンジオールである。他の実施形態では、連結基は、トリオール、例えば 1, 2, 3 - プロパントリオール、1, 2, 3 - ブタントリオ

ールまたは 1, 2, 4 - ブタントリオールである。以下では特定の実験による実施例を提供する。

【0106】

触媒

所定の実施形態は、任意の適切な酸性もしくは塩基性触媒の使用を企図している。所定の好ましい態様では、驚くべきことに、反応を実施するために触媒は全く必要とされない。

【0107】

所定の実施形態では、単官能性メチレンマロネートモノマーを製造するためにホルムアルデヒドとの Knoevenagel 反応のために典型的に使用される触媒が企図されている。当該の触媒には、例えば、塩基性触媒塩、例えば酢酸カリウムおよび中性共触媒の酢酸銅が含まれる。

10

【0108】

所定の他の実施形態は、単官能性モノマーを合成するためのホルムアルデヒドとの Knoevenagel 反応の状況において従前は使用されなかった触媒を企図している。当該の触媒には、酸性、塩基性、中性または両性の様々な触媒が含まれる。

【0109】

酸性触媒は、例えば、塩化リチウム、三フッ化ホウ素エーテレート、硫酸第二鉄、オキシ塩化ジルコニウム、塩化第二銅、四塩化チタン、塩化亜鉛、酸化アルミニウムまたは酸化亜鉛を含むことができる。従って、本発明の酸性触媒には、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、三フッ化ホウ素、過塩素酸亜鉛、硫酸化酸化ジルコニウム、硫酸化酸化チタン、塩化リチウム、三フッ化ホウ素エーテレート、硫酸第二鉄、オキシ塩化ジルコニウム、塩化第二銅、四塩化チタンおよび塩化亜鉛を含むことができるが、これらに限定されない。所定の実施形態では、酸性触媒には、パラトルエンスルホン酸 (PTSA)、ドデシルベンゼンスルホン酸 (DBSA)、Amberlyst 15、BF₃、過塩素酸亜鉛、硫酸化酸化ジルコニウムまたは硫酸化酸化チタンを含むことができるがこれらに限定されない。

20

【0110】

中性触媒は、シリカおよびこの他の不溶性界面活性剤をさらに含むことができる。

【0111】

所定の他の実施形態では、本明細書に開示した方法は、塩基性触媒を利用する。本発明の塩基性触媒には、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、酢酸亜鉛、酢酸亜鉛二水和物、酢酸アルミニウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム、酸化マグネシウム、酢酸銅、酢酸リチウム、酸化アルミニウムおよび酸化亜鉛を含むことができるがこれらに限定されない。

30

【0112】

さらにまた別の実施形態では、両性触媒には、酸化アルミニウム、酢酸アルミニウム、酢酸亜鉛、酢酸マグネシウムおよび酸化亜鉛を含むことができるがこれらに限定されない。

【0113】

さらに他の実施形態、特別にはエステル交換スキームでは、酵素触媒を利用する。当該の酵素触媒には、Novozym 435 が含まれるがこれには限定されない。

40

【0114】

さらに他の実施形態では、本発明の方法は、ポリマー触媒を利用する。当該のポリマー触媒には、Dowex 2、Dowex 4、Dowex 5 および Nafion が含まれるがこれらに限定されない。

【0115】

さらに他の実施形態では、本発明者らは、驚くべきことに予想外にも、本発明の合成反応を実施するために触媒が必要とされないことを見いだした。特別には、本実施形態では、本反応は反応の開始時に熱を加える前に全反応物質を反応容器に加えることで実施できる。この反応は、驚くべきことに高速および連続モードで実施することができ、予想外に

50

も有害な副作用、望ましくない重合複合体の形成およびモノマー生成物の分解を回避する、または実質的に最小限に抑える。

【0116】

回収

本明細書に開示した実施形態は、反応複合体からの多官能性モノマー生成物を回収または単離するための任意の適切な方法を企図している。本発明の所定の実施形態では、回収方法は、酵素触媒をろ過する工程および蒸留技術の使用を含んでいる。所定の他の実施形態では、回収もしくは単離法は、凝縮蒸気相法の1ラウンド以上の高速蒸留、例えばフラッシュ蒸留もしくは過熱蒸留を含んでいる。さらに他の実施形態では、回収もしくは単離法は、多官能性モノマー生成物の液体クロマトグラフィ単離を含んでいる。さらに他の実施形態では、回収法は、蒸気相からの気化した多官能性メチレンマロネート生成物の直接的なガスクロマトグラフィ分離を含んでいる。

10

【0117】

当業者であれば、単純蒸留法が周知であることを理解できるであろう。単純蒸留法は、液体混合物、例えば本発明の反応混合物の成分を分離するために広範に使用される方法であり、成分の気化の容易さにおける差に左右される。典型的には、液体混合物の最も揮発性の成分は極めて低い温度で気化するが、他方では極めて低揮発性の成分は高温で気化する。気化した成分は、冷却管もしくはコンデンサを通過して成分が液体状態に凝縮して、収集器もしくは同等の容器内に沈着することになる。蒸留分を最高揮発性から最小揮発性成分におよび連続収集フラクションに分離することによって、成分を分離することができる。この工程は、任意の所定フラクションについて成分をさらに分離するために繰り返すことができる。

20

【0118】

本明細書に開示した所定の代表的な実施形態では、反応は、多官能性モノマー生成物から分離しなければならない過剰な単官能性モノマー反応物質を含んでいる。しかし典型的には、所望の多官能性モノマー生成物は、出発反応物質より低揮発性である。そこで、分離技術としての蒸留の使用は、最初にモノマー反応物質を駆逐させ、次に生成物を後に残すので、さらなる分離技術を必要とすることが想定されている。

【0119】

当業者であれば、所望の多官能性モノマー生成物を単離および/または回収するために必要に応じて任意の分離技術を使用できる。さらに、分離および回収技術は、当業者であれば公知であるように、適切な場合に組み合わせて使用できる。

30

【0120】

組成物

本明細書に開示した多官能性モノマーは、任意の数の組成物および生成物に組み込むことができる。所定の典型的な調製組成物は、接着剤、シーラント、コーティング組成物、インク、塗料などとして利用できる。さらに、本明細書で企図された重合性組成物は、ポリマーをベースとする生成物、例えばコーティング(例、遮熱コーティング)、塗料、織物繊維、水処理ポリマー、インク担体、塗料担体、包装フィルム、成形品、医用ポリマー、ポリマーフィルム、ポリマー繊維、ポリマーシートなどを形成するために利用できる。本明細書で企図された重合性組成物が組成物のためのマトリックス材料(木材、繊維、炭素、ポリマー)として利用できる、および充填材料としてさえ利用できることは想定されている。

40

【0121】

本明細書で開示した実施形態は、重合性組成物の保存期間を延長させるためのおよび該材料の硬化開始を抑制するための材料を1つ以上含むように調整してもよい。所定の実施形態では、組成物は、該組成物が少なくとも1カ月間、または少なくとも2カ月間、または少なくとも3カ月間、または少なくとも4カ月間、または少なくとも5カ月間、または少なくとも5から10カ月間、または少なくとも10から20カ月間または少なくとも20から30カ月間にわたって安定性であるように調製される。好ましくは、本発明の多官

50

能性モノマーを含む接着剤組成物、または他の市販の組成物もしくは生成物は、少なくとも1年間にわたり安定性がある。

【0122】

当該調製材料には、酸性安定剤、揮発性酸性安定剤、酸性気体、フリーラジカル安定剤、金属イオン封鎖剤、硬化促進剤およびレオロジー改質剤が含まれる。

【0123】

本発明は、例えば、トリフルオロメタンスルホン酸、マレイン酸、メタンスルホン酸、ジフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、リン酸、ジクロロ酢酸、クロロジフルオロまたは同様の酸を含む当分野において公知である任意の適切な酸性安定剤を企図している。酸性安定剤は、保存期間を例えば1年間以上まで延長させるためにモノマーまたは重合性組成物に加えることのできる任意の物質を含むことができる。当該の酸性安定剤は、例えば、約-1.5から約5の間、または約-1.5から約3の間、または約-1.5から約1の間、または約-2から約2の間、または約2から約5の間、または約3から約5の間の範囲内にある pK_a を有してよい。

10

【0124】

揮発性酸性安定剤には、保存期間を延長させ、保管後の該組成物の上方にある蒸気相を安定化させるためにモノマーもしくは重合性組成物に加えることのできる任意の物質、例えば酸性気体が含まれる。当該の揮発性酸性安定剤は、例えば、約200未満、約170未満または約130未満の沸点を有してよい。

【0125】

20

酸性気体には、保存期間を延長させ、保管後の該組成物の上方にある蒸気相を安定化させるためにモノマーもしくは重合性組成物に加えることのできる任意の気体物質が含まれる。当該の酸性気体は、 SO_2 または BF_3 を含むことができるがこれらに限定されない。

【0126】

これらの酸性安定化物質の各々については、当該の酸性安定剤は、約0.1ppmから約100ppm、約0.1ppmから約25ppmまたは約0.1ppmから約15ppmの濃度で存在してよい。

【0127】

フリーラジカル安定剤は、放置後の該物質のフリーラジカル重合を安定化または阻害できる任意の物質を含むことができる。1つの実施形態では、フリーラジカル安定剤は、フェノール系フリーラジカル安定剤、例えばHQ（ヒドロキノン）、MEHQ（メチル・ヒドロキノン）、BHT（ブチル化ヒドロキシトルエン）およびBHA（ブチル化ヒドロキシアニソール）である。所定の実施形態では、フリーラジカル安定剤は、0.1ppmから10,000ppm、0.1ppmから3,000ppmまたは0.1ppmから1,500ppmの濃度で存在する。所定の他の実施形態では、特にフリーラジカルもしくは紫外線硬化剤が本発明の材料上で利用される場合は、該フリーラジカル安定剤は、0.1ppmから1,000ppm、0.1ppmから300ppmまたは0.1ppmから150ppmの濃度で存在する。

30

【0128】

40

金属イオン封鎖剤には、酸性塩を含有する物質、例えば紙もしくは木材の結合を強化できる任意の物質が含まれる。当該金属イオン封鎖剤には、クラウンエーテル、シリルクラウン、カリックスアレーンおよびポリエチレングリコールが含まれるがこれらに限定されない。金属イオン封鎖剤は、該物質の硬化速度を制御するために表面に塗布される酸性塩である表面硬化促進剤の有用性をさらに強化する。

【0129】

硬化促進剤には、本発明の多官能性モノマーの硬化速度を加速できる任意の物質が含まれる。硬化促進剤には、本発明の多官能性モノマーの硬化貫通容積（*cure through volume*）を加速できる任意の物質もまた含まれる。当該の硬化促進剤には、酢酸ナトリウムもしくはカリウム；ナトリウム、カリウム、リチウム、銅およびコバル

50

トのアクリル酸塩、マレイン酸塩もしくは他の酸性塩；例えばテトラブチルアンモニウムフルオリド、クロリドもしくはヒドロキシド；または化学的塩基性物質、例えばアミンおよびアミド、またはポリマー結合酸の塩、またはベンゾエート塩、2，4 - ペンタンジオネート塩、ソルベート塩、もしくはプロピオネート塩が含まれるがこれらに限定されない。当該の硬化促進剤は、本発明の組成物に直接的に加えられる、または本発明の組成物を添加する前に結合対象の物質へ適用できる。

【0130】

レオロジー改質剤には、本発明の組成物の粘度ならびに所定の用途において有用性をより高めるためのチキソトロピー特性を改質できる任意の物質が含まれる。レオロジー改質剤には、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、メチルセル

10

【0131】

所定の他の実施形態では、本組成物は強靱化剤を含むことができる。当該の強靱化剤には、アクリルゴム；ポリエステルウレタン；エチレン - ビニルアセテート；フッ素化ゴム；イソプレン - アクリロニトリルポリマー；クロロスルホン化ポリエチレン；ポリビニルアセテートのホモポリマー；ならびにエチレン、メチルアクリレートの組み合わせおよびカルボン酸硬化部位を有するモノマーの反応生成物であって、形成されるとこの後には加工助剤および酸化防止剤を実質的に含んでいない反応生成物；およびこれらの組み合わせが含まれる。所定の実施形態では、強靱化剤には、エラストマー性、つまり実際にはゴム状である例えばアクリルゴム；ポリエステルウレタン；エチレン - ビニルアセテート；フッ素化ゴム；イソプレン - アクリロニトリルポリマー；クロロスルホン化ポリエチレン；およびポリビニルアセテートのホモポリマーである強靱化添加物としての所定の有機ポリマーを使用することによるゴム強靱化シアノアクリレート組成物に向けられた米国特許第4，440，910号明細書（O'Connor）に開示されている強靱化剤が含まれる。所定の実施形態では、強靱化剤は、DuPont社によってVAMACの名称、例えばVAMAC N123およびVAMAC B-124の下で製造されたメチルアクリレートおよびエチレンのコポリマーであるエラストマーポリマーである。VAMAC N123およびVAMAC B-124は、DuPont社によってエチレン/アクリルエラストマーのマスターバッチであると報告されている。他の実施形態では、強靱化剤は、VAMAC B-124、N123、VAMAC G、VAMAC VMX1012もしくはVCD6200と呼ばれるDuPont社製の物質であってよい。他の例では、強靱化剤は、（a）エチレン、メチルアクリレートとカルボン酸硬化部位を有するモノマーとの組み合わせの反応生成物、（b）エチレンおよびメチルアクリレートのジポリマーならびに（a）および（b）との組み合わせを有するゴム強靱化成分であって、該反応生成物および/またはジポリマーが形成されると次に実質的に加工助剤、例えば剥離剤であるオクタデシルアミン（Akzo Nobel社から商標名ARMEEN 18Dの下で市販で入手可能であるとDuPont社によって報告された。）、複合有機リン酸エステル（R.T. Vanderbilt社から商標名VANFRE VAMの下で市販で入手可能であるとDuPont社によって報告された。）、ステアリン酸および/またはポリエチレングリコールエーテルワックス、ならびに酸化防止剤、例えば置換ジフェニルアミン（Uniroyal Chemical社から商標名NAUGARD 445の下で市販で入手可能であるとDuPont社によって報告された。）を実質的に含んでいないゴム強靱化成分であってよい。当該のゴム強靱化剤の商業的实施例には、VAMAC VMX1012およびVCD6200ゴムが含まれ、これらもまた使用できる。

20

30

40

【0132】

本明細書で企図された重合性組成物は、さらに場合により他の添加物、例えば可塑化剤、チキソトロップ剤、天然もしくは合成ゴム、充填剤および強化剤などを含むことができる。当該の添加物は、当業者には周知である。

【0133】

50

本発明の重合性組成物は、場合により多官能性モノマーから形成されたポリマーに柔軟性を付与する少なくとも1つの可塑化剤が含まれる。可塑化剤は、好ましくは水分をほとんどまたは全く含有しておらず、該モノマーの安定性または重合に有意な影響を与えることはない。当該の可塑化剤は、接着剤もしくはポリマー生成物の柔軟性が所望である任意の用途において使用すべき重合性組成物において有用である。

【0134】

適切な可塑剤の例には、制限なく、アセチルトリブチルシトレート、ジメチルセバケート、トリエチルホスフェート、トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート、トリ(p-クレシル)ホスフェート、グリセリルトリアセテート、グリセリルトリブチレート、ジエチルセバケート、ジオクチルアジペート、イソプロピルミリステート、ブチルステアレート、ラウリン酸、トリオクチルトリメリテート、ジオクチルグルタレートおよびこれらの混合物が含まれる。好ましい可塑剤は、トリブチルシトレートおよびアセチルトリブチルシトレートである。実施形態では、適切な可塑剤には、ポリマー可塑剤、例えばポリエチレングリコール(PEG)エステルおよびキャップドPEGエステルもしくはエーテル、ポリエステルグルタレートおよびポリエステルアジペートが含まれる。

【0135】

約60重量%未満、または約50重量%未満、または約30重量%未満、または約10重量%未満、または約5重量%未満、または約1重量%未満の量での可塑化剤の添加は、当該の可塑化剤を有していない重合材料に比較した重合材料の被膜強度(例、靱性)の増加を提供する。

【0136】

本明細書に開示した重合性組成物には、さらにまた場合により少なくとも1つのチキソトロープ剤、つまり噴霧器、ローラもしくはトロエルの力による変形中に高流動性を示すが、静置されると流動性を消失する特性もまた含むことができる。適切なチキソトロープ剤は当業者には周知であり、シリカゲル、例えばシリルイソシアネートを用いて処理されたシリカゲルが含まれるがこれには限定されない。適切なチキソトロープ剤の例は、例えば、米国特許第4,720,513号明細書もしくは同第4,510,273号明細書に開示されており、前記特許の開示はこれにより参照して全体として組み込まれる。

【0137】

本明細書に開示した重合性組成物は、さらにまた場合により、本発明の工業用組成物にとって特に好ましい耐衝撃性を付与するために少なくとも1つの天然ゴムもしくは合成ゴムを含むことができる。適切なゴムは、当業者には公知である。当該のゴムには、ジエン、スチレン、アクリロニトリルおよびこれらの混合物が含まれるがこれらに限定されない。適切なゴムの例は、例えば、米国特許第4,313,865号明細書および同第4,560,723号明細書に開示されており、前記特許の開示はこれにより参照して全体として組み込まれる。

【0138】

本明細書に開示した重合性組成物は、さらに場合により、耐衝撃性を付与する、および/または構造強度を付与する、または形状もしくは形態を提供するために天然もしくは合成ゴム以外の1つ以上の強化剤(例、繊維強化剤)も含むことができる。当該の物質の例は、当分野において周知である。適切な繊維強化剤の例には、PGAマイクロフィブリル、コラーゲンマイクロフィブリル、セルロースマイクロフィブリルおよびオレフィンマイクロフィブリルが含まれる。本組成物は、着色剤、例えば色素、顔料および顔料色素もさらに含有してよい。適切な着色剤の例には、6-ヒドロキシ-5-[(4-スルホフェニル)アキソ]-2-ナフタレン-スルホン酸(FD+C Yellow No. 6); 9-(o-カルボキシフェノイル)-6-ヒドロキシ-2,4,5,7-テトラヨード-3H-キサンテン-3-オンモノハイドレート(FD+C Red No. 3); および2-(1,3-ジヒドロ-3-オキソ-5-スルホ-2H-インドール-2-イリデン)-2,3-ジヒドロ-3-オキソ-1H-インドール-5-スルホン酸(FD+C Blue No. 2)が含まれるが、このとき適切な着色剤は該モノマーを不安定にさせてはならな

い。

【0139】

本明細書に開示した重合性組成物は、さらにまた場合により少なくとも1つの増粘剤を含むことができる。適切な増粘剤には、例えば、ポリシアノアクリレート、ポリ乳酸、ポリ-1,4-ジオキサ-2-オン、ポリオキサレート、ポリグリコール酸、乳酸-グリコール酸コポリマー、ポリカプロラクトン、乳酸-カプロラクトンコポリマー、ポリ-3-ヒドロキシ酪酸、ポリオルトエステル、ポリアルキルアクリレート、アルキルアクリレートおよびビニルアセテートのコポリマー、ポリアルキルメタクリレートならびにアルキルメタクリレートおよびブタジエンのコポリマーが含まれる。アルキルメタクリレートおよびアクリレートの例は、ポリ(2-エチルヘキシルメタクリレート)およびポリ(2-エチルヘキシルアクリレート)、さらにポリ(ブチルメタクリレート)およびポリ(ブチルアクリレート)、さらに様々なアクリレートおよびメタクリレートモノマーのコポリマー、例えばポリ(ブチルメタクリレート-co-メチルアクリレート)である。

10

【0140】

本明細書に開示した重合性組成物から形成された接着剤の凝集強さを改良するために、二官能性モノマー架橋剤を本発明のモノマー組成物に加えることができる。当該の架橋剤は公知である。これにより参照により全体として本明細書に組み込まれるOverhultsへの米国特許第3,940,362号明細書は、当該架橋剤を開示している。

【0141】

本明細書に開示した組成物中で使用するために企図された他の組成物および添加物には、追加の安定剤、硬化促進剤、可塑剤、充填剤、乳白剤、阻害剤、チクソ性付与剤、色素、蛍光マーカー、熱劣化減少剤、接着促進剤、耐熱性付与剤およびこれらの組み合わせなどが含まれ、これらの一部は米国特許第5,624,669号明細書；同第5,582,834号明細書；同第5,575,997号明細書；同第5,514,371号明細書；同第5,514,372号明細書；同第5,312,864号明細書および同第5,259,835号明細書によって例示されており、前記特許の全部はこれにより参照により全体として本明細書に組み込まれる。

20

【0142】

該材料がモノマーをベースとする組成物(例、インク、接着剤、コーティング、シーラントもしくは反応成形品)またはポリマーをベースとする組成物(例、繊維、フィルム、シート、医用ポリマー、複合ポリマーおよび界面活性剤)であるかどうかに依存して、当業者であれば、これにより過度の実験を行わずに、上記のタイプの添加物成分の適切な量、レベルおよび組み合わせを有する当該の組成物および/または生成物を製造するための知識および技術を有するであろう。

30

【実施例】

【0143】

本明細書に記載した構造、材料、組成物および方法は、本発明の代表的な実施例であることが意図されており、本発明の範囲は本実施例の範囲によって限定されないことを理解されたい。当業者であれば、本発明が本明細書に開示した構造、材料、組成物および方法における変更を加えて実施することができ、および当該の変更が本発明の範囲内に含まれると見なされることを認識するであろう。

40

【0144】

以下の実施例は、本開示に記載した方法の様々な典型的実施形態を例示している。

【0145】

分析方法

本発明のモノマーの構造は、1つ以上の以下の手順を使用して確認した。

【0146】

NMR

所定の例では、ルーチンの一次元NMR分光法を400MHz Varian(登録商標)分光計または400MHz Bruker(登録商標)分光計のいずれかで実施した

50

。サンプルは重水素化溶媒中に溶解させた。ppmスケール上で化学シフトを記録し、 ^1H スペクトルに対する適切な溶媒シグナル、例えば $\text{DMSO}-d_6$ についての 2.49 ppm 、 CD_3CN についての 1.93 ppm 、 CD_3OD についての 3.30 ppm 、 CD_2Cl_2 についての 5.32 ppm および CDCl_3 についての 7.26 ppm と関連付けた。

【0147】

他の所定の例では、ルーチンのNMR分光法を 300 MHz Bruker NMR分光計で実施した。サンプルを重水素化クロロホルム中に溶解させ、 7.26 ppm での溶媒ピークと関連付けた。必要に応じて、絶対量測定のために内部標準のヘキサメチルジシロキサン(HMDS)を加えた。所定のサンプルのためには ^1H NMRを使用し、構造の妥当性を確認するためには、必要に応じて ^{13}C NMR、DEPT- ^{13}C および二次元HSQC(異核単一格子相関)分光法を使用した。 HMDS は、 ^1H スペクトルでは 0.06 ppm で現れ、 ^{13}C スペクトルでは 1.94 で現れる。

【0148】

GC/MS

所定の実施形態では、Hewlett Packard社製5890ガスクロマトグラフを装備したHewlett Packard社製5970質量分光計を用いて電子衝撃質量スペクトル(EI-MS)を入手した。イオン源は 270°C で維持した。

【0149】

所定の他の実施形態のためには、2つのタイプの質量分光法技術を用いて多官能性モノマーの構造特性解析を入手した。使用した最初の技術は、イオントラップ(IT)およびフーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴(FT-ICR)質量分析装置の両方と結合したエレクトロスプレーイオン化(ESI)法である。ESIは、イオンが液相から直接的に生成されるソフトイオン化技術である。この分析では、アセトニトリル中のDEMM多官能性モノマーの希釈溶液にギ酸を加え、そこで正電荷もしくはプロトン化分子イオンを産生した。これらのイオンは、FT-ICR質量分析装置内で直接的に測定する。FT-ICRセル内の質量測定は、測定される励起イオンのイオンサイクロトロン運動の頻度であるので、極めて正確である。頻度は、極めて正確に測定することができ、質量/電荷比に正比例している。イオントラップ質量分析装置は、本明細書ではMS $_n$ 分析のために使用する。イオントラップでは、構造情報を入手できるように分子イオンをフラグメント化するために衝突誘導性解離を使用する。これらのフラグメントイオンは、FT-ICRセル内で極めて正確に測定できる。

【0150】

エレクトロスプレーイオン化質量分光法(ESI/MS)

エレクトロスプレーイオン化質量スペクトルは、線形イオントラップ質量分析装置およびフーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴(FT-ICR)質量分析装置からなるハイブリッド器具であるThermo LTQ-FTを使用して入手した。MS/MSスペクトルは、25の正規化衝突エネルギーでヘリウムとの衝突によってイオントラップ内で入手した。正確な質量測定値は、FT-ICRスキャンから入手した。

【0151】

略語および頭字語

当業者である有機化学者が使用する略語の包括的リストは、The ACS Style Guide(third edition)またはthe Guidelines for Authors for the Journal of Organic Chemistryに記載されている。前記リスト内に含有された略語および当業者である有機化学者によって利用される全ての略語は、これにより参照により組み込まれる。本発明のためには、化学元素はthe Periodic Table of the Elements, CAS version, Handbook of Chemistry and Physics, 67th Ed., 1986-87に従って特定される。

【0152】

より詳細には、以下の略語が本開示を通して使用される場合、以下の略語は下記の意味を有する：

a t m	大気	
b r s b r o a d s i n g l e t	(幅広の一重線)	
C	摂氏温度	
d d o u b l e t	(二重線)	
d d d o u b l e t o f d o u b l e t s	(二重線の二重線)	
M M	メチレンマロネート	
H Q	ヒドロキノン	
G C - M S	ガスクロマトグラフ質量分光法	10
g	グラム	
h	時間	
¹ H N M R	プロトン核磁気共鳴	
J	結合定数 (N M R 分光法)	
L	リットル	
M	モル L - 1 (モルの)	
m m u l t i p l e t	(多重線)	
M H z	メガヘルツ	
m i n	分間	
m L	ミリリットル	20
m M	マイクロモル	
m o l	モル	
M S	質量スペクトル、質量分光法	
m / z	質量対電荷比	
N	当量 L - 1 (正規)	
N M R	核磁気共鳴	
p H	水素イオン濃度の負の対数	
q q u a r t e t	(四重線)	
r t	室温	
s s i n g l e t	(一重線)	30
t t r i p l e t	(三重線)	

【 0 1 5 3 】

一般的方法。エステル交換反応

エステル交換工程によって多官能性モノマー（例、メチレンマロネートおよびメチレン - ケトエステル）を提供する研究を実施した。多官能性モノマーは、物理的特性を強化するために架橋結合する、およびより広範な適用性のために該分子を官能化する機会を提供する。

【 0 1 5 4 】

一般的実験手順を以下に略述する：

1) 例えば機能性換気フード内で作業することなどの合理的な安全上に関する注意に従い、安全性データシート勧告を精査して従い、液体窒素を用いて作業する場合は適切に注意を払い、個人保護装置を使用し、高温ガラス器具を取り扱う場合は細心の注意を払う。

【 0 1 5 5 】

2) 他に特に規定されない限り、試験条件および測定条件は以下の通りである：

- a . 手順 1 :
 - i . 約 5 5
 - i i . 約 5 0 トルの真空
- b . 手順 2 :
 - i . 約 7 0
 - i i . 約 1 0 0 トルの真空

【 0 1 5 6 】

3) 手順:

- a. 適切なサイズの丸底フラスコを洗浄して乾燥させる。
- b. 触媒 (例、Novazym 435) を 20 重量% の容積の出発物質 (例、ジエチルメチレンマロネート DEMM) ; 適切な量の出発物質 (例、DEM) および適切な量の OH 含有連結基 (例、ジオール、ポリオール、ポリマー樹脂など) を含むフラスコに加える。ジオールについては、出発物質は、適正な化学量論的量 + 所望の過剰を保証するためにジオールの 5 倍モル比で加える。
- c. 適切な攪拌機構、真空設定および収集装置を提供する。
- d. 反応容器を真空下および緩徐に攪拌しながら加熱する。真空を利用して副生成物として生成されたアルコールを取り出す。
- e. 反応の進行を監視するために適切な時間間隔 (例、4 時間、6 時間、8 時間) で反応サンプルを収集する。適切な安定剤を用いて反応複合体を安定化させる (サンプルを最初に H - NMR および TLC を用いて分析して生成物の形成を証明した。) 。
- f. 反応複合体は、触媒をろ過しながら非反応性ボトル (例、HDPE) へ移す。
- g. 適切な分離技術を使用して反応生成物 (例、多官能性モノマー) を過剰な出発物質 (例、DEM) から単離して除去する。

10

【 0 1 5 7 】

4) 結果および分析:

他に特に規定されない限り、以下で考察する反応におけるジエチルメチレンマロネート (DEM) 出発物質は、不純物として少量のジエチルマロネート (DEM) を含有していた。DEM および DEMM はどちらもエステル交換反応に関与できる。マロネート CH_2 は、 ^1H NMR において 3.3 ppm で、および ^{13}C NMR スペクトルでは 41 ppm で出現する。該マロネートのためのカルボニルは、166 ppm で出現する。これらのピークは、これらの混合物の全スペクトル内で見いだすことができる。

20

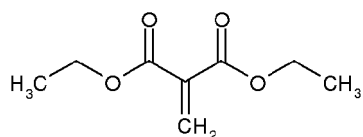
【 0 1 5 8 】

DEM :

【 0 1 5 9 】

【 化 2 4 】

30



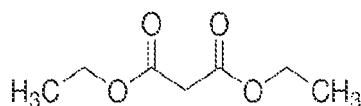
【 0 1 6 0 】

DEM :

【 0 1 6 1 】

【 化 2 5 】

40



【 0 1 6 2 】

NMR 分析のために、サンプルは、300 MHz での ^1H NMR 分光法 (Bruker 社) にかかる前に重水素化クロロホルム中で希釈した。より高濃度のサンプルもまた重水素化クロロホルム中の 0.01 M $\text{Cr}(\text{acac})_3$ の溶液中で調製し、定量的 ^{13}C NMR 分光法によって 75 MHz で分析した。

【 0 1 6 3 】

[実施例 1]

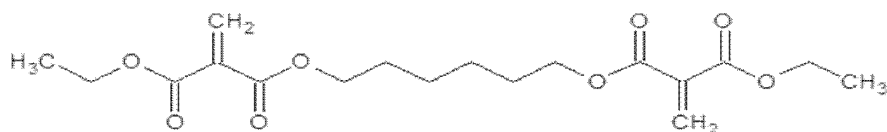
50

D E M Mおよび1, 6 - ヘキサンジオール (H D) のエステル交換による反応

本明細書に開示した反応スキームは、D E M Mおよび1, 6 - ヘキサンジオールを用いて実施した。以下のモノマーを入手した。

【0164】

【化26】



10

【0165】

NMR: ^1H NMRスペクトルは、図1に示した。ピーク同定を注記した。遊離1, 6 - ヘキサンジオールは、3.6 ppmでピークを示す。NMRスペクトルは、該ヘキサンジオールの本質的に完全な消費を示している。2.5 ppmでの幅広い特徴は、反応中の二重結合の一部の消失に起因する。 ^{13}C NMRスペクトル(下方)およびDEPT-135スペクトル(上方)は、図2に示した。遊離1, 6 - ヘキサンジオールは、63 ppmでピークを有するであろう。該エステルは、65 ppmで明白に示されている。NMRスペクトルは提案された構造を支持するが、拡張構造(つまり、より高次のオリゴマー)を除外することはできない。

【0166】

20

ESI/MS: 1%ギ酸を含むアセトニトリル中のD E M M - 1, 6 - ヘキサンジオール多官能性(モノマー)の1:20000希釈液をエレクトロスプレー源中に直接注入した。プロトン化イオンの質量およびD E M M - 1, 6 - ヘキサンジオール多官能性合成生成物についてのこれらの対応する相対強度は、図14および15に示した。図14および15は、同一サンプルであるが、走査した質量範囲が相違する。存在する主要イオンおよびこれらのイオンの元素式は表1に列挙した。

【0167】

【表 1】

正確な質量測定値(m/z)	誤差(ppm)	元素式
173.08088	0.256	$[\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4 + \text{H}]^+$
195.06284	0.306	$[\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4 + \text{Na}]^+$
359.17014	0.267	$[\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_8 + \text{H}]^+$
371.17015	0.285	$[\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_8 + \text{H}]^+$
393.15209	0.230	$[\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_8 + \text{Na}]^+$
417.21203	0.290	$[\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_9 + \text{H}]^+$
439.19395	0.195	$[\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_9 + \text{Na}]^+$
545.25934	0.160	$[\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{O}_{12} + \text{H}]^+$
557.25940	0.264	$[\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{O}_{12} + \text{H}]^+$
569.25942	0.293	$[\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_{12} + \text{H}]^+$
591.24139	0.307	$[\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_{12} + \text{Na}]^+$
615.30129	0.280	$[\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_{13} + \text{H}]^+$
755.34862	0.208	$[\text{C}_{37}\text{H}_{54}\text{O}_{16} + \text{H}]^+$
767.34870	0.309	$[\text{C}_{38}\text{H}_{54}\text{O}_{16} + \text{H}]^+$
813.39055	0.237	$[\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{O}_{17} + \text{H}]^+$

表 1 . D E M M - 1 , 6 - ヘキサンジオール多官能基の E S I / M S 分析において検出されたイオンおよび対応する元素式および質量測定誤差

【 0 1 6 8 】

検出されるイオンは、酸由来の水素または周囲の溶媒もしくは環境由来のナトリウムの添加から形成されたイオンである。m / z 1 7 3 でのイオンは、D E M M が D E M M - 1 , 6 - ヘキサンジオール生成物の合成中に過剰に使用されたために存在することが予想されるプロトン化未反応 D E M M を表す。D E M M のナトリウム付加物は、m / z 1 9 5 で存在するイオンである。m / z 3 7 1 でのイオンは存在する最も富裕なイオンであり、以下に示した構造を備える D E M M - 1 , 6 - ヘキサンジオール生成物のプロトン化分子イオンに相当する。この分子についてのナトリウム付加物は、m / z 3 9 3 でもまた存在す

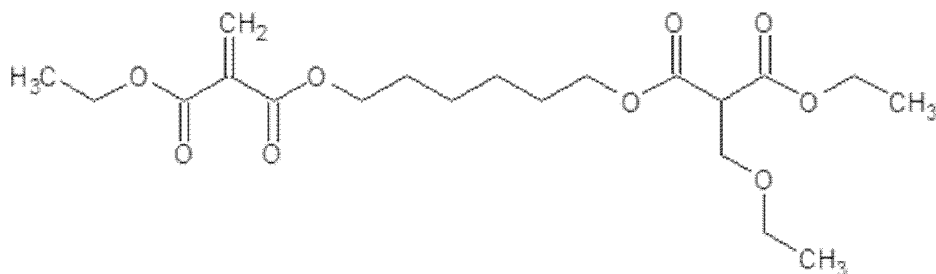
る。 m/z 359 で小さなイオンとして存在するのは、メチレン基を備えていない多官能性である。

【0169】

m/z 417 で存在するまた別の小さな種は、以下に示すようなメチレン二重結合の全域にわたる1つのエタノールの添加の結果である。この分子のナトリウム付加物は m/z 439 でもまた検出される。

【0170】

【化27】



10

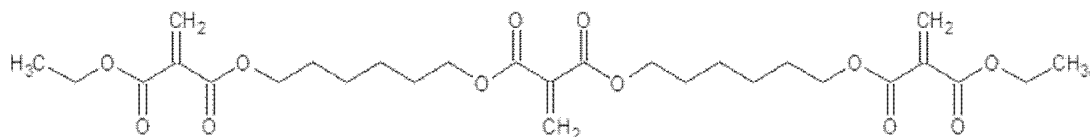
【0171】

m/z 569 での分子イオンは、以下に提示する高次の DEMM - 1, 6 - ヘキサンジオール多官能生成物を表し、図14における第2に富裕なイオンである。この高次の多官能基のナトリウム付加物は m/z 591 でも存在する。 m/z 545 および m/z 557 に存在する他のイオンは、各々2つおよび1つのメチレン基が欠けて存在する多官能基の存在に帰することができる。

20

【0172】

【化28】



【0173】

いっそうより高次の多官能性についてのプロトン化分子イオンは、 m/z 767 で見いだされる。 m/z 755 での小さなイオンは、このより高次の構造内の1つのメチレン基の欠如に帰することができる。

30

【0174】

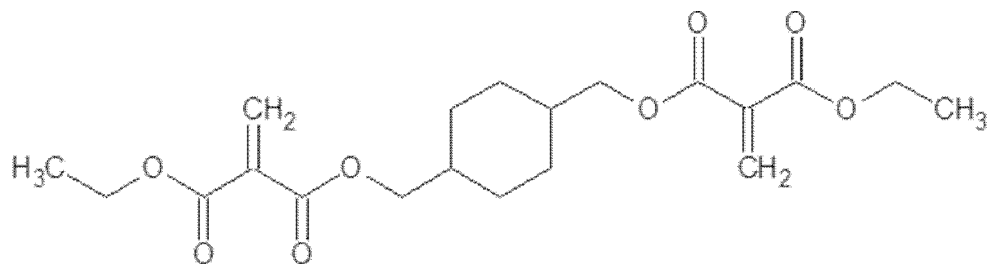
[実施例2]

DEMMおよびシクロヘキサンジメタノール(CHDM)のエステル交換による反応

DEMMおよびシクロヘキサンジメタノールを用いて本明細書に開示した反応スキームを実施した。以下のモノマーを入手した。

【0175】

【化29】



40

【0176】

NMR：使用したシクロヘキサンジメタノールは、シスおよびトランスの混合物であり

50

、これは出発物質のNMRスペクトルが2セットのピークを示すことを意味している。図3は、反応生成物の ^1H NMRスペクトルである。未反応出発物質は、3.3から3.4 ppmでマロネート不純物に極めて近いことを明らかにするであろう。しかし、アルコールの大部分が反応したことは明白である。 ^{13}C およびDEPT-135スペクトルを図4に示し、比較のために、反応生成物のオーバーレイおよびシクロヘキサジメタノール出発物質のAldrichライブラリースペクトルを図5に示した。出発物質のシフトは、上記に示した生成物と一致している。さらに、NMRは、より高次のオリゴマーの存在を容易に除外することはできないであろう。

【0177】

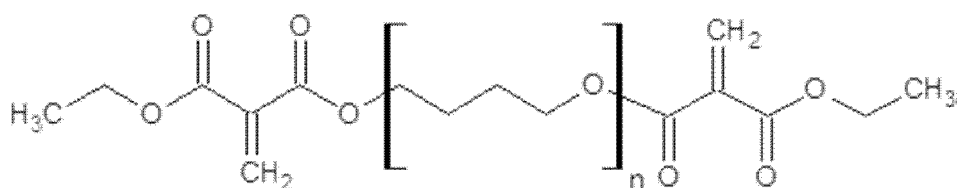
[実施例3]

DEMMおよびポリ-テトラヒドロフラン (poly-THF) のエステル交換による反応

DEMMおよびポリ-テトラヒドロフランを用いて本明細書に開示した反応スキームを実施した。以下のモノマーを入手した。

【0178】

【化30】



【0179】

NMR：使用したpoly(THF)出発物質は平均分子量250を有するが、これは $n = 3$ の平均繰返し単位に相当する。 ^1H NMRスペクトルは図6に示した。未反応アルコール基は3.6 ppmで出現するであろうが、3.6 ppmはさらにまたエーテルピークが出現する場所でもあるので、この未反応アルコールの構造をこのスペクトルから識別することを困難にする。

【0180】

^{13}C NMRスペクトルおよびDEPT-135スペクトルは図7に示した。65 ppmでのピークは、エステルに起因する。未反応アルコールは、エチルエステルピークに極めて近い62 ppmで出現するであろう。しかし、定量的 ^{13}C NMR実験は該エチルの14 ppmピークに対して62 ppmピークの追加領域をほとんど示していないが、これは存在する未反応アルコールが極めて少ないことを示し、上記に示した構造を支持している。

【0181】

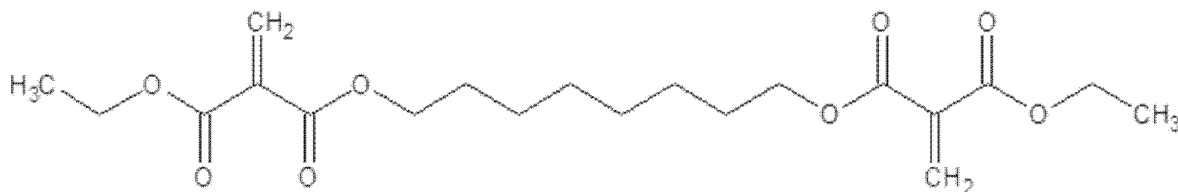
[実施例4]

DEMMおよび1,8-オクタジオールのエステル交換による反応

DEMMおよび1,8-オクタジオールを用いて本明細書に開示した反応スキームを実施した。以下のモノマーを入手した。

【0182】

【化31】



【0183】

^1H NMRスペクトル (図8) および ^{13}C NMRおよびDEPT-135スペク

10

20

30

40

50

トル（図 9）は、ジオールおよび D E M M の完全エステル交換の証拠を示している。二重結合（ ^1H における 6.4 ppm でのピークおよび ^{13}C スペクトルにおける 134 および 135 ppm でのピーク）もまた無傷である。

【0184】

〔実施例 5〕

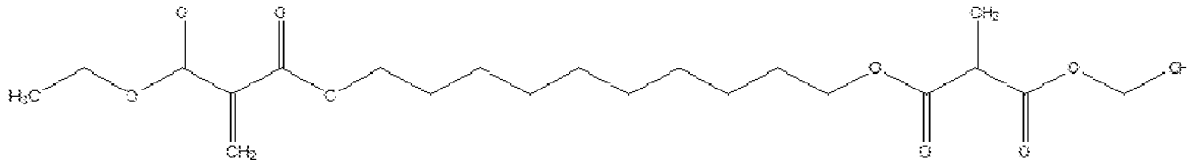
D E M M および 1, 10 - デカンジオールのエステル交換による反応

D E M M および 1, 8 - オクタンジオールを用いて本明細書に開示した反応スキームを実施した。以下のモノマーを入手した。

【0185】

【化 3 2】

10



【0186】

^1H NMR スペクトル（図 10）および ^{13}C NMR および D E P T - 135 スペクトル（図 11）は、ジオールと D E M M との完全エステル交換の証拠を示している。二重結合（ ^1H における 6.4 ppm でのピークおよび ^{13}C スペクトルにおける 134 および 135 ppm でのピーク）もまた無傷である。

20

【0187】

〔実施例 6〕

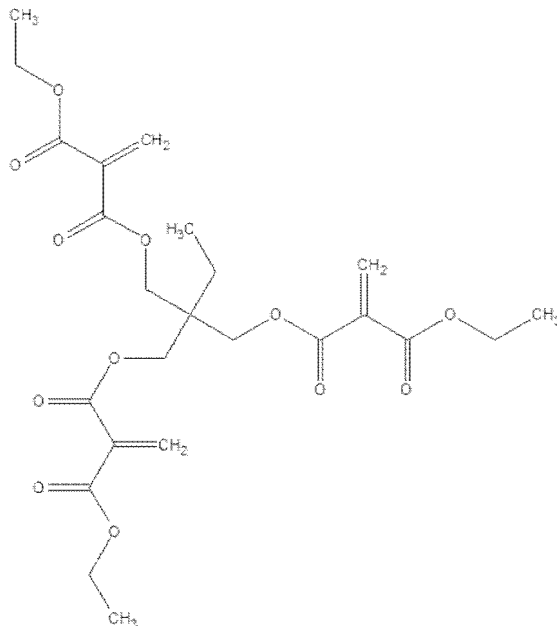
D E M M および トリメチロールプロパンのエステル交換による反応

D E M M および トリメチロールプロパンを用いて本明細書に開示した反応スキームを実施した。以下のモノマーを入手した。

【0188】

【化 3 3】

30



40

【0189】

^1H NMR スペクトルは、図 12 に示した。このスペクトルはより複雑である。6.4 ppm では一部の無傷二重結合が残っているが、2.4 から 2.8 ppm 範囲内のピークは、二重結合の重合に起因する可能性が高い。 ^{13}C NMR スペクトルおよび D E P T - 135 NMR スペクトルは、図 13 に示した。133.5 ppm でのピーク（ CH_2

50

）および 135 ppm（4 成分からなる。）でのピークはジェミナル二重結合を支持している。68 ppmでのピークはエステル化 TMP であり、66 ppmでのピークは未反応 TMP アルコールに起因する。その他の存在するピークは、副反応（アルコールによる Michael 付加反応）に起因する可能性が高い。

【0190】

〔実施例 7〕

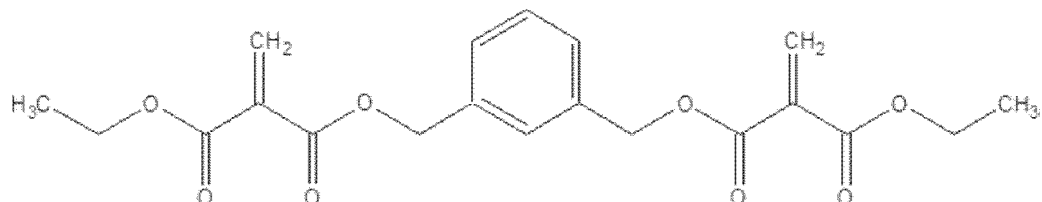
DEMM および 1,3-ベンゼンジメタノールのエステル交換による反応

適切な反応物質を用いて本明細書に開示した反応スキームを実施して以下のモノマーを得た。

【0191】

10

【化 34】



【0192】

¹H NMR スペクトルは、図 16 および 17 に示した。5.0 から 5.3 ppm 領域内のピークは、エステル交換と一致している。6.5 ppm では、一部の二重結合が無傷で残っている。しかし 2.4 から 2.9 ppm の間のピークは二重結合の重合によって誘発された可能性が高い。4 時間の反応（図 16）は、8 時間の反応（図 17）より多い無傷の二重結合を示している。

20

【0193】

〔実施例 8〕

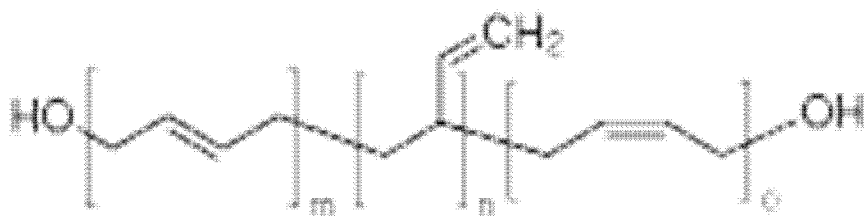
DEMM およびヒドロキシル基末端ポリ（ブタジエン）のエステル交換による反応：

出発物質としてのヒドロキシル基末端ポリ（ブタジエン）を用いて本明細書に開示した反応スキームを実施できる：

【0194】

30

【化 35】



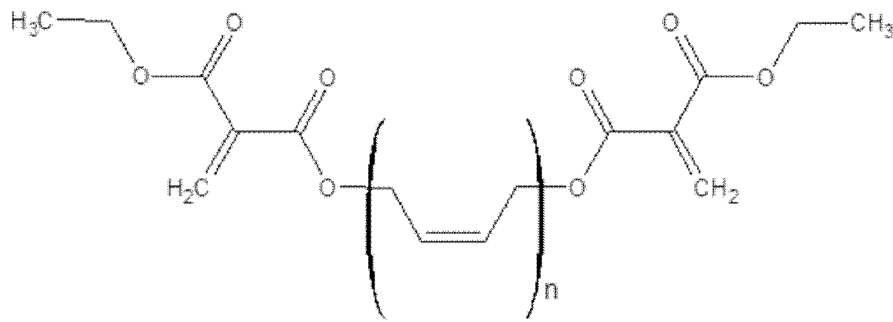
【0195】

DEMM とヒドロキシル基末端ポリ（ブタジエン）とのエステル交換によって形成された 1 つの典型的な生成物は：

40

【0196】

【化 3 6】



10

として表すことができる。

【 0 1 9 7 】

[実施例 9]

追加の実施例：

本明細書に開示した反応スキームは、さらにまた以下の出発物質である線状もしくは環状構造内に 1 つ以上のエステル基を含有する、ポリブチルスクシネート、ポリエチレンアジペート、ポリカプロラクトン（環状カプロラクトンから製造された。）を含むがこれらに限定されないポリエステルもしくはオリゴマー／ポリマーを使用して実施することができ

20

る。当該の例では、メチレンマロネート官能基を含有する最終生成物中での不安定性の原因となるエステル交換触媒を妨害するであろう官能基は、回避すべきである。

【 0 1 9 8 】

結果として生じるメチレンマロネート官能基は、末端にあってよい、または全分子構造内にあってよい。当該の物質は、例えばエステル交換を可能にする十分なエステル官能基を含有するスチレン、アクリロニトリル、エーテルおよびケトンを備えるコポリマーであ

【 0 1 9 9 】

同等物

当業者であれば、ルーチンの実験以上のものを使用せずに本明細書に記載した本発明の特定の実施形態の多数の同等物を認識できる、または確認できるであろう。当該の同等物は、本発明によって含まれると意図されている。

30

【図 1】

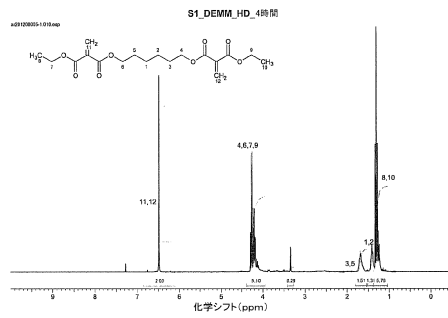


Figure 1

【図 2】

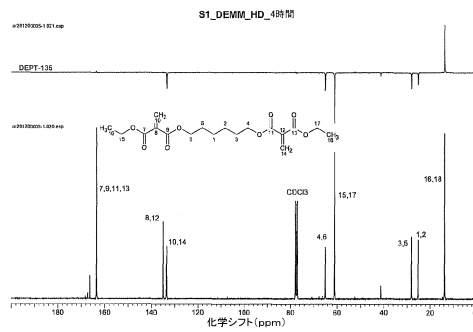


Figure 2

【図 5】

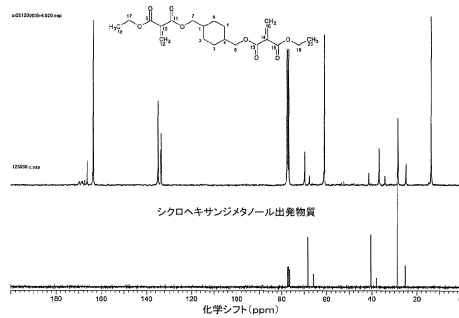


Figure 5

【図 3】

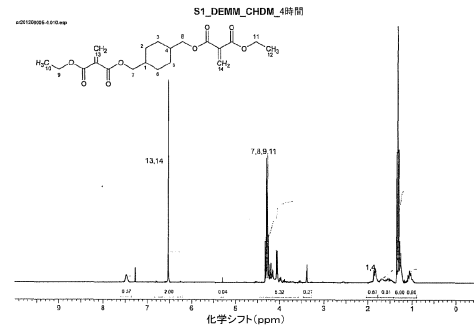


Figure 3

【図 4】

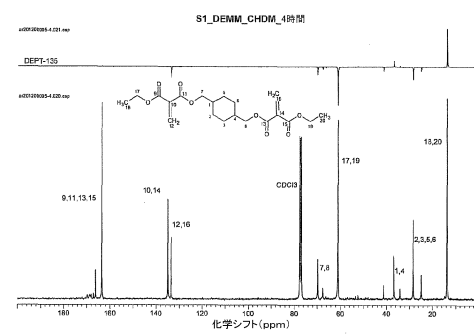


Figure 4

【図 6】

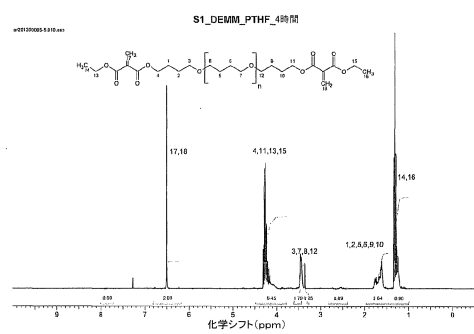


Figure 6

【図 7】

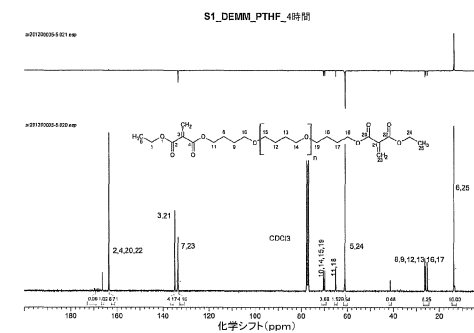
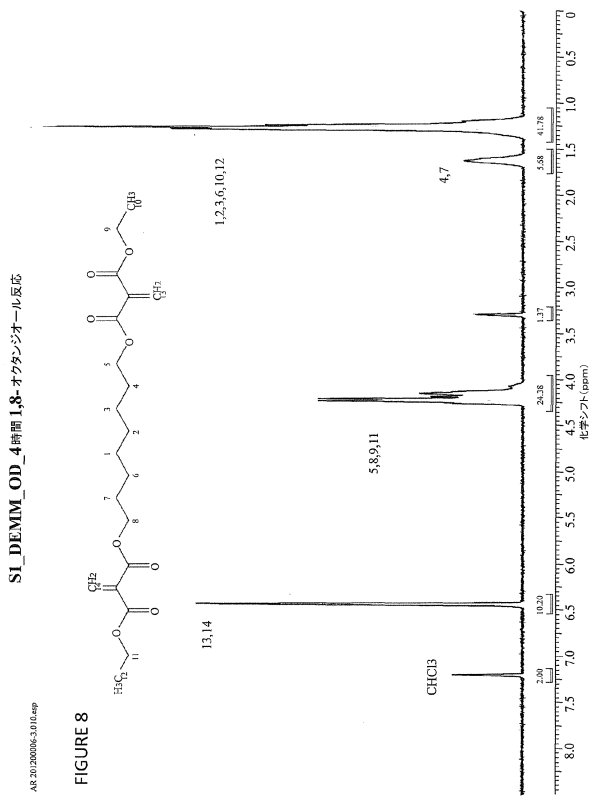
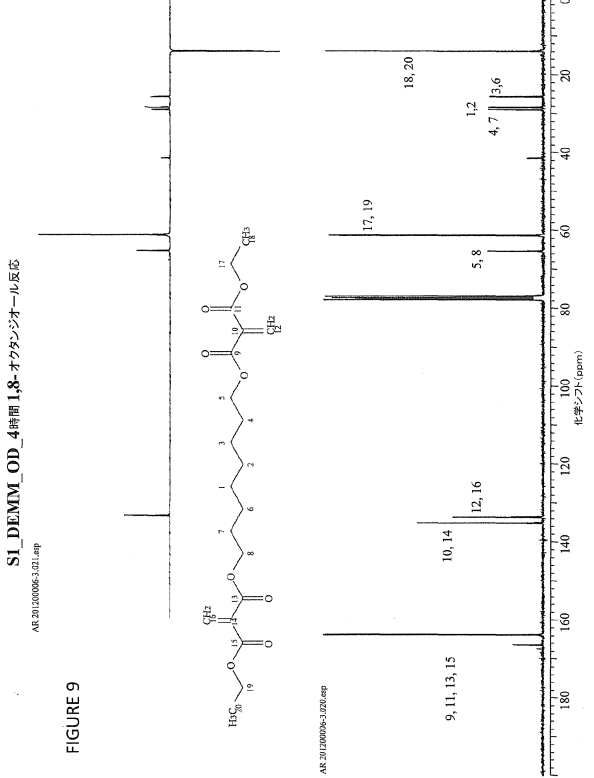


Figure 7

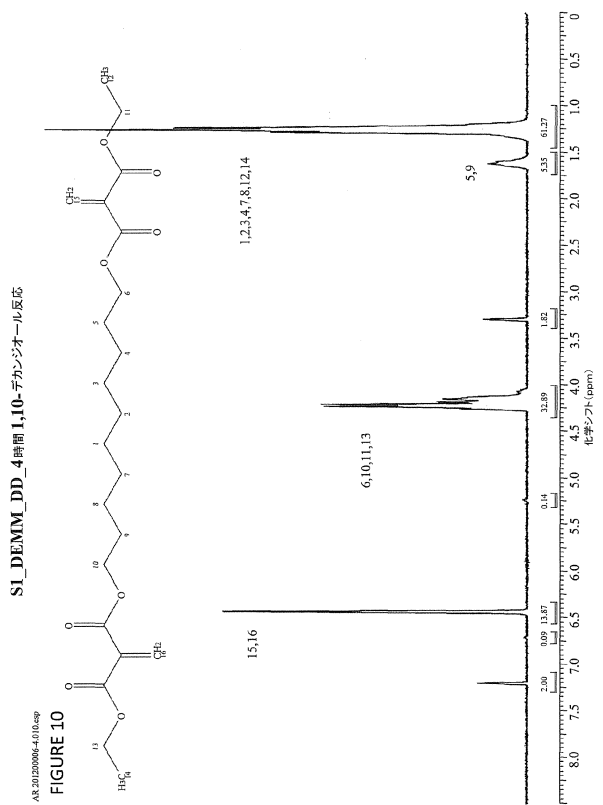
【 図 8 】



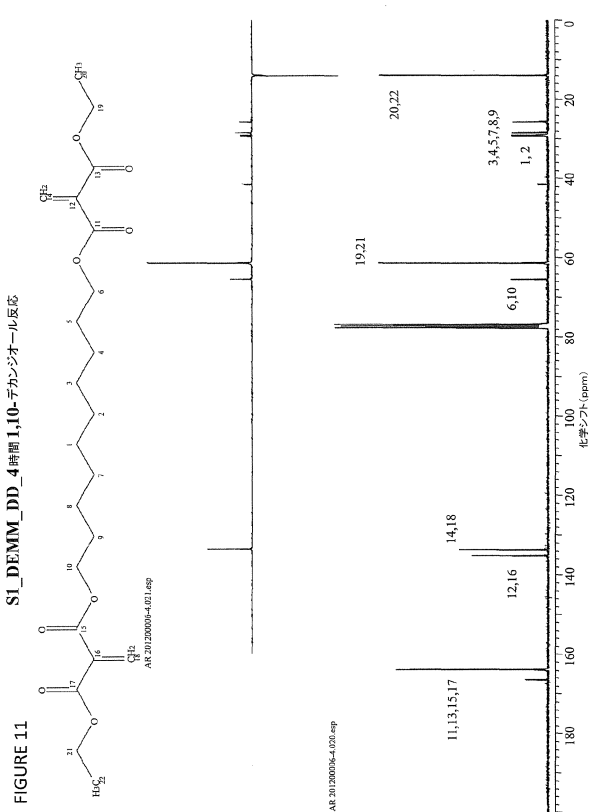
【 図 9 】



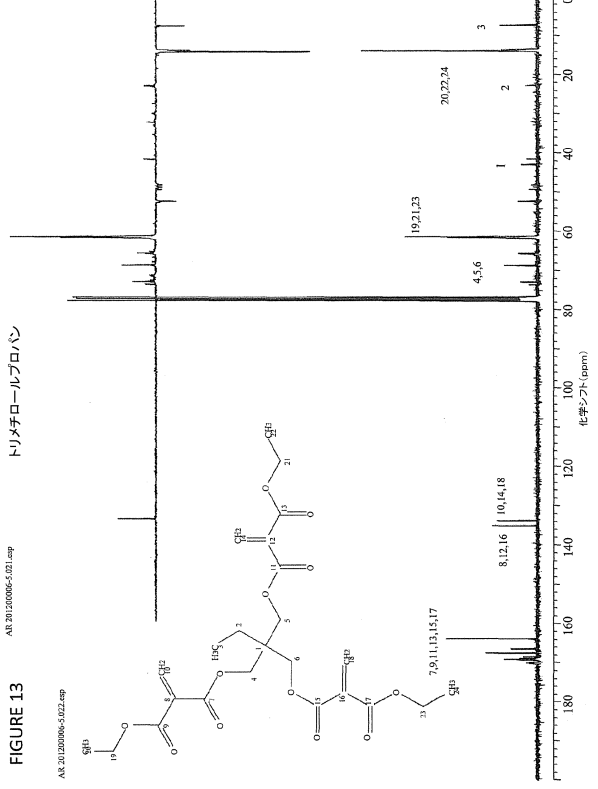
【 図 1 0 】



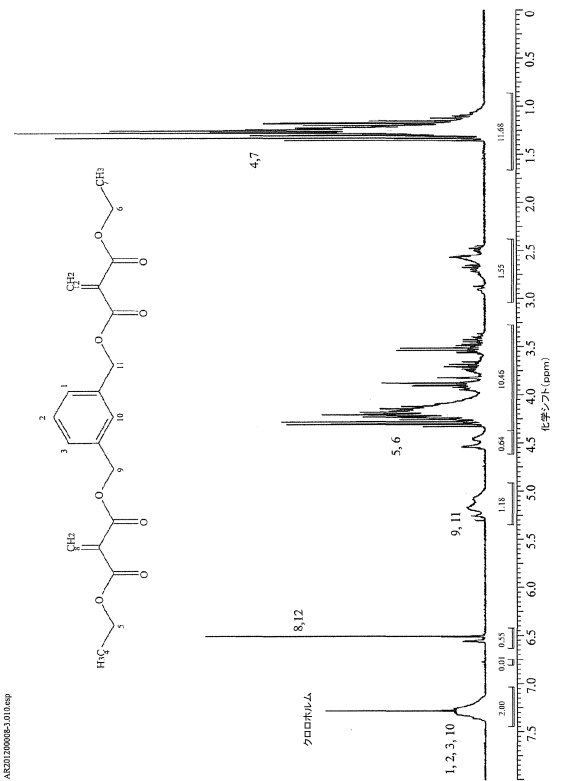
【 図 1 1 】



【 図 1 3 】



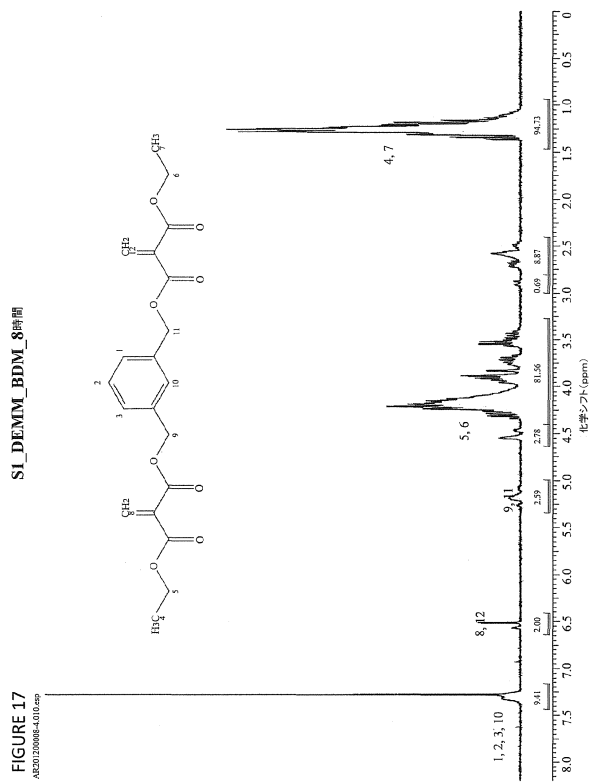
【 図 1 6 】



S1 DEMM BDM 4時間



【図 17】



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 61/549,152

(32)優先日 平成23年10月19日(2011.10.19)

(33)優先権主張国 米国(US)

(72)発明者 デイ, タンモイ

アメリカ合衆国、コネチカット・06279、ウィリントン、シザー・ロード・80、ウッドヘイ
ブン・パーク・アパートメント、アパートメント・ナンバー・64

(72)発明者 ハインズ, ラリー

アメリカ合衆国、コネチカット・06109、ウェザーズフィールド、ピレッジ・ウェイ・14、
アパートメント・1002

(72)発明者 エリソン, マシュー・マクブレイヤー

アメリカ合衆国、オハイオ・45040、メイソン、メドールック・レイン・4310

審査官 土橋 敬介

(56)参考文献 特開2000-199936(JP, A)

米国特許出願公開第2010/0286438(US, A1)

米国特許第02230033(US, A)

特開2003-201397(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 69/593

C07C 67/03

C07B 61/00

CAplus/REGISTRY(STN)