

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4116252号
(P4116252)

(45) 発行日 平成20年7月9日(2008.7.9)

(24) 登録日 平成20年4月25日(2008.4.25)

(51) Int.Cl.

C08F 20/30 (2006.01)
C07C 69/54 (2006.01)

F 1

C08F 20/30
C07C 69/54

Z

請求項の数 11 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2000-568810 (P2000-568810)
 (86) (22) 出願日 平成10年9月2日 (1998.9.2)
 (65) 公表番号 特表2002-524583 (P2002-524583A)
 (43) 公表日 平成14年8月6日 (2002.8.6)
 (86) 國際出願番号 PCT/US1998/018127
 (87) 國際公開番号 WO2000/014050
 (87) 國際公開日 平成12年3月16日 (2000.3.16)
 審査請求日 平成17年9月2日 (2005.9.2)

(73) 特許権者 590000422
 スリーエム カンパニー
 アメリカ合衆国、ミネソタ 55144-
 1000, セント ポール, スリーエム
 センター
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敏
 (74) 代理人 100092624
 弁理士 鶴田 準一
 (74) 代理人 100087871
 弁理士 福本 積
 (74) 代理人 100082898
 弁理士 西山 雅也
 (74) 代理人 100081330
 弁理士 樋口 外治

最終頁に続く

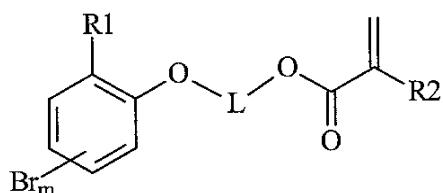
(54) 【発明の名称】臭素化材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式、

【化 1】



10

(式中、mは1～4であり、R2は-Hまたはメチルであり、R1は少なくとも2個の炭素を有する直鎖または分枝鎖のアルキルであり、Lは1～12個の炭素原子を有する直鎖または分枝鎖アルキレンである。)のモノマーを含む、重合性組成物。

【請求項 2】

前記モノマーが25℃の温度で液体として存在する請求項1に記載の重合性組成物。

【請求項 3】

前記モノマーが23℃において測定して20～5000センチポアズの範囲の粘度を有

20

する、請求項 1 に記載の重合性組成物。

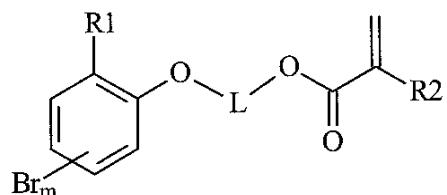
【請求項 4】

前記モノマーが少なくとも 1 . 5 0 の屈折率を有する、請求項 1 に記載の重合性組成物。

【請求項 5】

式、

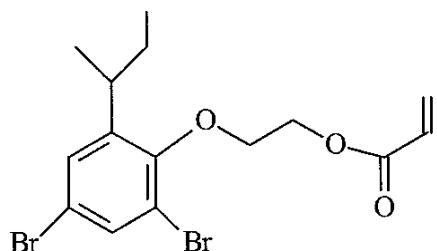
【化 2】



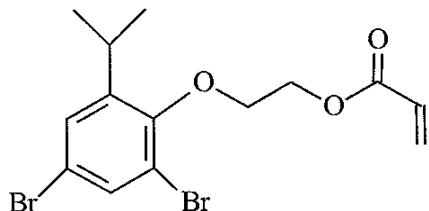
(式中、mは1～4であり、R2は-Hまたはメチルであり、R1は少なくとも2個の炭素を有する直鎖または分枝鎖のアルキルであり、Lは1～12個の炭素原子を有する直鎖または分枝鎖アルキレンである。)のモノマー。

【請求項 6】

【化 3】



【化 4】



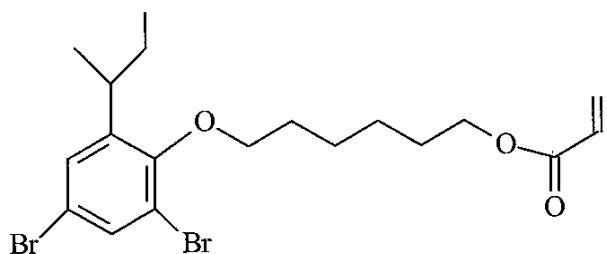
10

20

30

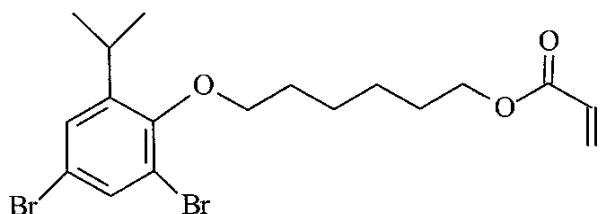
40

【化5】



および

【化6】

から成る群より選択される請求項5に記載のモノマー。

【請求項7】

R1が3～12個の炭素を有するアルキルである請求項5に記載のモノマー。

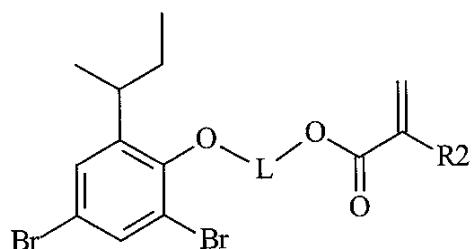
【請求項8】

R1が3または4個の炭素を有するアルキルである請求項5に記載のモノマー。

【請求項9】

【化7】

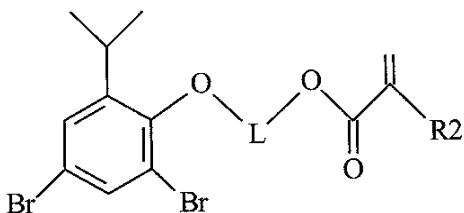
30



40

および

【化 8】



10

(式中、Lは1～12個の炭素を含みR2は水素またはメチル基である。)から成る群より選択される請求項5に記載のモノマー。

【請求項10】

Lが2～6個の炭素を含む請求項5に記載のモノマー。

【請求項11】

2-(4,6-ジブロモ-2-sec-ブチルフェノキシ)エチルアクリレート、6-(4,6-ジブロモ-2-イソブロピルフェノキシ)ヘキシリルアクリレート、2-(4,6-ジブロモ-2-sec-ブチルフェノキシ)2-メチルエチルアクリレート、2-(4,6-ジブロモ-2-sec-ブチルフェノキシ)1-メチルエチルアクリレート、6-(4,6-ジブロモ-2-sec-ブチルフェノキシ)ヘキシリルアクリレート、2-(4,6-ジブロモ-2-イソブロピルフェノキシ)エチルアクリレート、6-(4,6-ジブロモ-2-ドデシルフェノキシ)ヘキシリルアクリレート、2-(4,6-ジブロモ-2-ドデシルフェノキシ)エチルアクリレート、2-(2,6-ジブロモ-4-ノニルフェノキシ)エチルアクリレート、2-(2,6-ジブロモ-4-ドデシルフェノキシ)エチルアクリレート、6-(4,6-ジブロモ-2-sec-ブチルフェノキシ)ヘキシリルメタクリレート、6-(4,6-ジブロモ-2-イソブロピルフェノキシ)ヘキシリルメタクリレート、2-(4,6-ジブロモ-2-sec-ブチルフェノキシ)エチルメタクリレート、2-(4,6-ジブロモ-2-イソブロピルフェノキシ)エチルメタクリレート、2-(4,6-ジブロモ-2-ドデシルフェノキシ)エチルメタクリレート、2-(2,6-ジブロモ-4-ノニルフェノキシ)エチルメタクリレート、2-(2,6-ジブロモ-4-ドデシルフェノキシ)エチルメタクリレート、およびそれらの混合物から成る群より選択されるモノマー。

20

30

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

発明は(アルキル,ブロモ)フェノキシアルキル(メタ)アクリレートモノマー、およびそれから作られるポリマーに関する。

【0002】

背景

反応性化学モノマーは、様々な特性を有して様々な用途で有用なポリマー材料を調製するのに使用できる。一例として光学特性を有するモノマーは、概して単独で、またはその他の反応性材料と組み合わせて、高屈折率を有して光の流れと強度を調節するのに有用な製品を製造するのに使用できる。このような製品、またはこのような製品を調製する方法を絶え間なく改善するために、新しい改善された高屈折率モノマー材料を開発する継続的な必要性がある。

40

【0003】

いくつかの臭素化芳香族(メタ)アクリレートモノマーは、高屈折率モノマーとして有用であることが分かっている。これらのモノマーは望ましい光学品質を示すことができるが、概して比較的高融点を示す傾向があるので、室温に近い温度で(例えば約20～30°Cの範囲)で固体として存在する。このような既知の臭素化モノマーは、顕著に室温を越え

50

る融点を有することが多い。さらにこれらのモノマーの重合（単独でまたはその他のコモノマーとの）からは、ガラス転移温度（ T_g ）が比較的高いポリマーが生じることが多いので、このようなモノマーの適用範囲が制限される。

【0004】

比較的高い屈折率、比較的低い室温粘度と組み合わさった比較的低い融点をはじめとする物理特性を有し、比較的低い T_g を有するポリマー（例えばホモポリマーまたは共重合体）を調製するのに使用できる、光学材料を製造するのに有用なモノマーを同定することが望ましい。

【0005】

発明の要約

10

発明は、（アルキル、プロモ）フェノキシアルキル（メタ）アクリレートモノマーを提供する。（アルキル、プロモ）フェノキシアルキル（メタ）アクリレートという用語は、ここでは（メタ）アクリレートと、少なくとも臭素とアルキル基で置換されたフェノキシ環と、フェノキシ環に（メタ）アクリレートを結合する二価のアルキレン基とを含む化合物を指すために使用される。好ましいモノマーは、比較的高い、すなわち少なくとも1.50の屈折率を示す。好ましいモノマーは、比較的低い、すなわち約60未満、より好ましくは約35°Cまたは30°C未満の融解温度も有し、最も好ましくは通常の室温（例えば25°C）前後で液体として存在する。さらに好ましいモノマーは、比較的低い室温粘度を有し、単独でまたは1つ以上のその他のコモノマーと組み合わせて重合させて、例えは<50°Cなどの比較的低いガラス転移温度（ T_g ）を有するポリマーが調製できる。

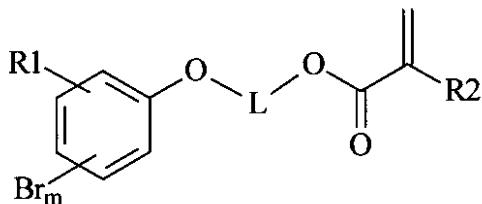
20

【0006】

本発明の一態様は、一般式、

【0007】

【化9】



30

【0008】

（式中、mは1～4であり、R2は水素またはメチルであり、R1は少なくとも2個の炭素原子を有する直鎖または分枝鎖アルキルであり、Lは直鎖または分枝鎖アルキレンである。）を有するような（アルキル、プロモ）フェノキシアルキル（メタ）アクリレートモノマーに関する。

【0009】

本発明の別の態様は、すぐ上で定義されたような（アルキル、プロモ）フェノキシアルキル（メタ）アクリレートモノマーを含有する重合性組成物に関する。重合性組成物は、1つ以上のその他のコモノマーをさらに含むことができる。

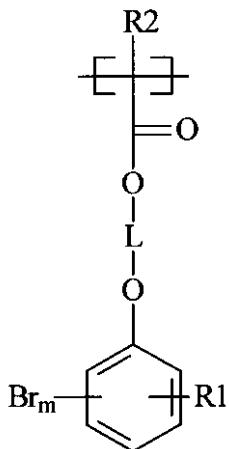
40

【0010】

本発明のさらに別の態様は、式、

【0011】

【化10】



10

【 0 0 1 2 】

(式中、mは1～4でありR2は-Hまたはメチルであり、R1は少なくとも2個の炭素を有する直鎖または分枝鎖アルキルであり、Lは直鎖または分枝鎖アルキレンである。)を有する化学セグメントを含むポリマーまたはポリマー材料に関する。このようなポリマーは、(アルキル、プロモ)フェノキシアルキル(メタ)アクリレートモノマーの重合によって調製できる。

20

【 0 0 1 3 】

ここでの用法では「モノマー」とは、個々の(すなわち分子)スケールのモノマー、さらに組成物が物質の物理的状態(例えば液体、固体など)、および物理特性(例えば融点、粘度、(ポリマー形態の)ガラス転移温度、および屈折率)を有すると言えるような巨視的スケールのこのようなモノマーの組成物を指す。

【 0 0 1 4 】

「屈折率」とは、放射線が波長約583.9nmのナトリウム黄色光である場合に、材料中の放射線速度に対する自由空間内の電磁放射線速度の比率とされる、材料(例えばモノマー)の絶対屈折率を指す。屈折率は既知の方法によって測定でき、概してアッベ屈折計を使用して測定される。

30

【 0 0 1 5 】

「ガラス転移温度」(T_g)とは、熱可塑性ポリマーが脆性のガラス状態から塑性状態に変化する温度範囲である。 T_g は、以下の実施例セクションで述べる方法などの、分析化学技術分野で既知の方法によって測定できる。

【 0 0 1 6 】

「(メタ)アクリレート」とは、アクリレートおよびメタクリレート化合物の双方を指す。

【 0 0 1 7 】**詳細な説明**

40

発明のモノマーは、(アルキル、プロモ)フェノキシアルキル(メタ)アクリレートモノマーを含み、アルキル基は少なくとも2個の炭素原子を含む(ここでは単数および複数形の双方で「モノマー」または「臭素化モノマー」とも称する)。(アルキル、プロモ)フェノキシアルキル(メタ)アクリレートモノマーは、(メタ)アクリレートと、臭素およびアルキル基を含む置換基で置換されたフェノキシ環と、2つを結合する二価のアルキレン基とを含むことができる。

【 0 0 1 8 】

アルキル基は直鎖または分枝鎖できることことができ、好ましくは2～約12個の炭素原子、より好ましくは約3～約12個の炭素原子を有することができる。アルキル基の大きさ、位置、および構造は、モノマーの屈折率と粘度、およびモノマーからできたポリマーの屈

50

折率と T_g をはじめとする、モノマーおよびそれから調製されるポリマーの特性に影響を与えると考えられる。例えば比較的より大きい、またはより分枝したアルキル基は、より少ない炭素原子またはより少ない分枝を有すること以外は同様のモノマーに比べて、比較的より低いガラス転移温度を有するポリマーに重合できるモノマーを提供できる。さらに比較的より大きいアルキル基からは、比較的より小さいアルキル基を有する同様のモノマーに比べて、比較的より低い屈折率を有するモノマーまたはポリマーが生じる。

【0019】

アルキレン基は、概してあらゆる二価の有機炭化水素基であることができる。アルキレン基は直鎖または分枝鎖であることができ、好ましいアルキレン基は、約1～約12個の炭素原子、より好ましくは約2～約6個の炭素を含有することができる。アルキレン基の大きさおよび化学構造は、モノマーの屈折率と粘度、およびモノマーから調製されるポリマーの屈折率と T_g をはじめとする、モノマーおよびそれから調製されるポリマーの物理特性に影響することができる。比較的より大きいアルキレン基からは、比較的より小さいアルキレン基を有すること以外は同様のモノマーに比べて、比較的より低い屈折率を有するモノマーまたはポリマーが得られる。比較的大きいまたはより分枝したアルキレン基は、比較的より小さいまたはより少ない分枝アルキレン基を有すること以外は同様のモノマーから調製されるポリマーに比べて、重合すると比較的より低い T_g を有するモノマーを提供できる。

【0020】

臭素置換は、モノマーの屈折率に影響することができる。概して臭素は、モノマー屈折率を増大させるものと理解される。臭素はモノマーの芳香族部分をあらゆる利用可能な量または位置で置換でき、好ましくは比較的高い、好ましくは少なくとも約1.50の屈折率を有するモノマーを提供する量で存在する。これは例えば、少なくとも2個の臭素を芳香族環に直接結合させて達成できる。

【0021】

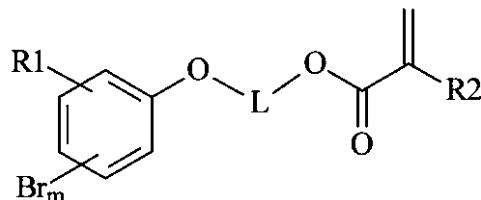
臭素の位置は、（例えば下で述べるような）臭素化モノマーを調製するために使用される材料および方法の関数であることが多い。また芳香族環上でのアルキル基の位置は、芳香族環に直接結合する臭素の位置に少なくともある程度影響できる。アルキル基がエステル置換基（パラ-）に対して4位で結合する場合、2個の臭素は好ましくは2および6位に位置し、アルキル基が2位（オルト-）である場合、臭素は好ましくは4および6位にある。

【0022】

有用な（アルキル、プロモ）フェノキシアルキル（メタ）アクリレートモノマーの例としては、式1の構造、

【0023】

【化11】



(1)

【0024】

(式中、

R_2 は水素（-H）またはメチル（-CH₃）であることができ、

m は約1～4で好ましくは約2であり、

L は好ましくは1～約12個の炭素原子、より好ましくは約2～約6個の炭素原子を含有

10

20

30

40

50

する直鎖または分枝鎖アルキレン基であることができ、

R₁は少なくとも2個の炭素原子を有し、好ましくは少なくとも3～約12個までの炭素原子を有する直鎖または分枝鎖アルキルであることができる。)を有するものが挙げられる。R₁はフェノキシ酸素に対して、オルト、メタ、またはパラ位であることができる。

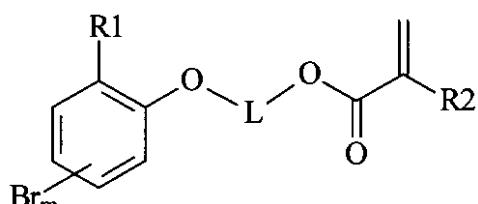
【0025】

モノマーは好ましくは、屈折率、融点、および粘度について所望の特性を示す。モノマーは好ましくは、少なくとも約1.50の屈折率を示す。モノマーの融点は約60°C未満、好ましくは約35°Cまたは30°C未満であり、最も好ましくはモノマーは通常の室温前後で液体として存在する。モノマーは室温前後で、モノマーまたはその重合性組成物を例えば汲み上げ、循環、押出し、塗布、形成、硬化、または別な取り扱い方法で加工できる室温粘度を有することができる。以下の範囲外の粘度も有用であることができるが、モノマーの好ましい粘度は、23°Cにおける測定で約20～5000cps(cps)、より好ましくは約50～1000cpsの範囲であることができる。また好ましいモノマーは重合または共重合して、例えば約50°C未満の比較的低いTgを有するポリマー材料を提供できる。特に好ましいモノマーは、比較的高い(例えば約1.50を越える)屈折率を有し、比較的低いTg(例えば約50°C未満)を有するポリマーを生成できる。

【0026】

有用な発明のモノマーの例としては、式2、

【化12】



(2)

10

20

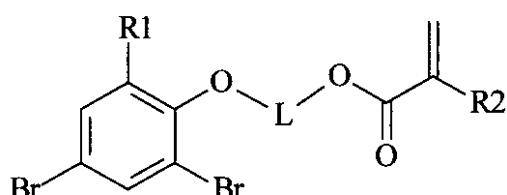
【0027】

(式2中では、R₂、m、L、およびR₁は上で定義したとおり。)で示されるように、R₁がフェノキシ酸素に対してオルトに位置するモノマーが挙げられる。特に好ましい実施例では、臭素原子は式3で示されるように、フェノキシ環上の4および6位に、そしてフェノキシ酸素原子に対してオルトおよびパラ位に位置する。

30

【0028】

【化13】



(3)

40

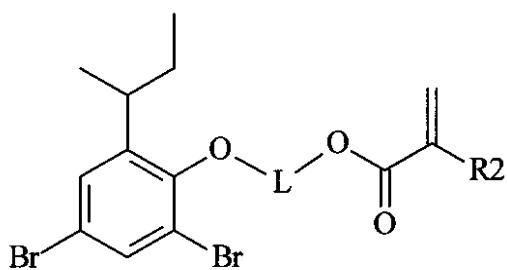
【0029】

式3の特に好ましいモノマーとしては、4,6-ジブロモ-2-アルキルフェノキシアルキレン(メタ)アクリレートが挙げられ、式中、R₁アルキルは式4および5に示すモノマータイプをはじめとする3～4個の炭素を有し、式中R₂およびLは定義したとおりである。

【0030】

50

【化14】

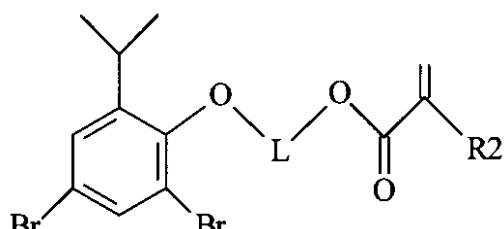


(4)

10

【0031】

【化15】



(5)

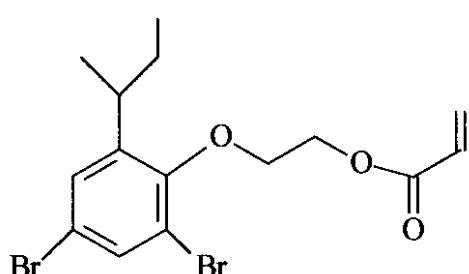
20

【0032】

R2が水素でLがエチレンであれば、これらは2-(4,6-ジブロモ-2-sec-ブチルフェノキシ)エチルアクリレート、

【0033】

【化16】



(4.1)

30

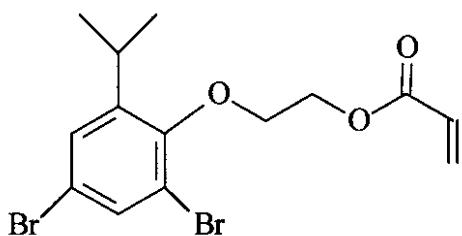
【0034】

および2-(4,6-ジブロモ-2-イソプロピルフェノキシ)エチルアクリレートになる。

【0035】

【化17】

40



(5. 1)

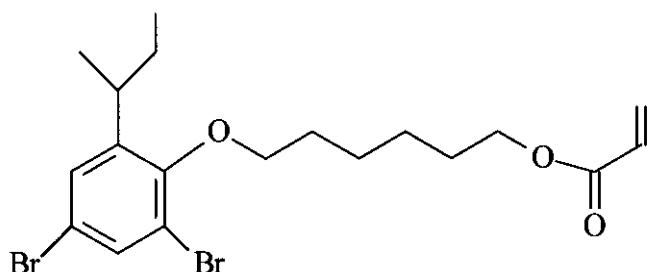
10

【0036】

R₂が水素であり、Lがヘキシレンであれば、これらは6-(4,6-ジブロモ-2-s
e c - ブチルフェノキシ)ヘキシリアルアクリレート、

【0037】

【化18】



(4. 2)

20

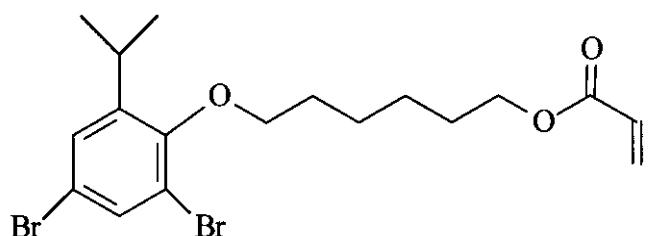
【0038】

および6-(4,6-ジブロモ-2-イソプロピルフェノキシ)ヘキシリアルアクリレートに
なる。

【0039】

【化19】

30



(5. 2)

40

【0040】

発明の(アルキル、ブロモ)フェノキシアルキル(メタ)アクリレートモノマーは、概して置換(例えば臭素化)フェノキシ化合物および(メタ)アクリレートモノマーを調製するのに有用な方法によって調製できる。このような方法は、有機化学技術分野において周知である。

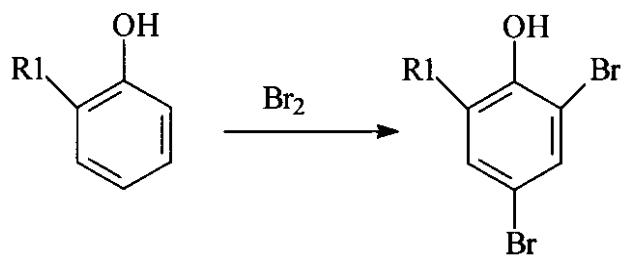
【0041】

発明のモノマーを調製する方法の一例として、以下のステップが使用できる。最初に、アルキル置換フェノール(アルキルフェノール)が臭素化されて、所望の臭素化モノマーの調製に所望されるように臭素化アルキルフェノールを生成できる。

50

【0042】

【化20】



10

【0043】

アルキルフェノールは、ニューヨーク州スケネクタディの Schenectady International Inc. Chemical Division から市販される。アルキルフェノールは有機化学技術分野で既知であり、例えば Kirk-Othmer 著 Encyclopedia of Chemical Technology、第4巻、543ページ（第4版1992年）で述べられる方法によって臭素化できる。

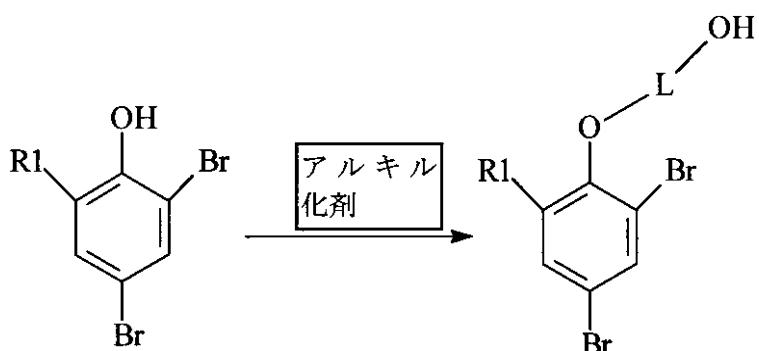
【0044】

臭素化アルキルフェノールは、既知の方法によってアルキル化して、（アルキル、プロモ）フェノキシアルカノール化合物が生成できる。

20

【0045】

【化21】



30

【0046】

アルキル化方法は化学技術分野で既知であり、概してアルキル化剤がフェノールアルコールと反応してアルキル化を引き起こせる適切な条件下で、臭素化アルキルフェノールに、例えばアルキレンカーボネート（例えばエチレンカーボネート）、クロロアルカノール（例えばクロロエタノール）またはアルキレンオキシド（例えばエチレンオキシド）のいずれかのアルキル化剤を導入して達成される。例えば米国特許番号第2,448,767号、および Kirk-Othmer 著 Encyclopedia of Chemical Technology 第6巻、146ページ（第4版1992年）を参照されたい。

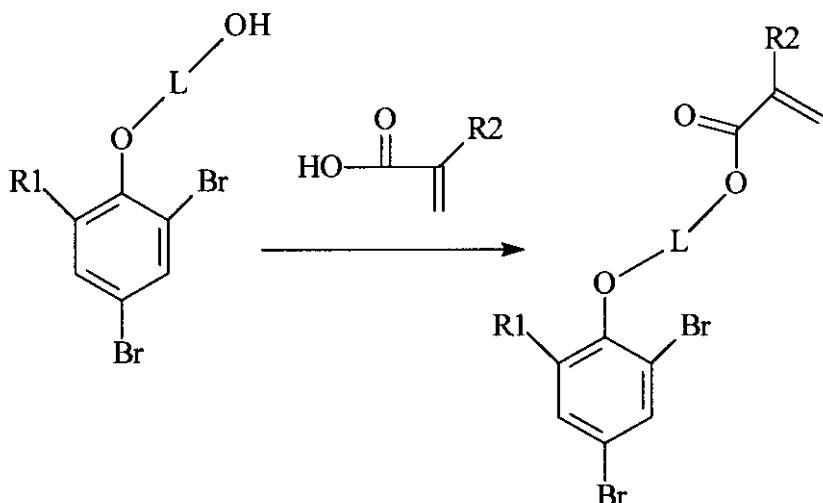
40

【0047】

有機化学技術分野で既知の方法を使用して、得られる（アルキル、プロモ）フェノキシアルカノール化合物をエステル化して、臭素化（メタ）アクリレートモノマーを得ることができる。

【0048】

【化22】

**【0049】**

エステル化反応は化学技術分野で周知であり、例えば Kirk-Othmer著 Encyclopedia of Chemical Technology 第1巻、291ページ（第4版1992年）で述べられている。

【0050】

臭素化モノマーの調製において好ましいステップは、精製ステップであることができる。精製は、クロマトグラフィーおよび蒸留法をはじめとする、有機化学技術分野で既知のあらゆる方法によって達成される。例えば高温で熱分解するかもしれないいくつかの臭素化モノマーでは、超高真空連続蒸留法を使用して、モノマーを精製することが好ましいかもしれない。これらの方法は、約1～1000μ水銀柱(Hg)の圧力範囲、および約100～200°Cの温度範囲で達成できる。

【0051】

発明の臭素化モノマーは、単独で、またはその他の不飽和重合性コモノマーなどのその他の材料と組み合わせて、重合または共重合して有用なポリマーまたは共重合体を生成できる重合性組成物に含めることができる。ここでの用法では「重合性」という用語は、（例えば不飽和部分を通じて）重合または共重合して、オリゴマー、ポリマー、プレポリマー、またはポリマー材料などのより高分子量の材料を生成できるモノマー、オリゴマーなどの化合物、および化学組成物を指す。「ポリマー」および「ポリマー材料」という用語は交互に使用され、二量体、三量体オリゴマー、共重合体、ホモポリマーなどが生成される、例えば1つ以上の重合性モノマー、オリゴマー、ポリマー、またはプレポリマーなどの1つ以上の重合性材料の反応から調製される材料を指す。

【0052】

ここで述べる臭素化モノマーなどの、アクリルモノマーと反応する有用なコモノマーについては、有機化学技術分野で既知であり、例えばビニル、（メタ）アクリレート、N-ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、アリル、アクリルアミド、アクリロニトリルなど、多数の既知で有用な重合性部分のいずれかを含むことができる。コモノマーは不飽和部分に関して、単官能性または多官能性でも良く、多官能性の場合、不飽和部分は必ずしも化学構造が同じでなくても良い。

【0053】

重合性組成物中で有用な特定のタイプのコモノマーとしては、ブチル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリレート官能性コモノマーのクラスと、メチルスチレンなどのビニルコモノマーとが挙げられる。任意の重合性組成物に含まれる特定のコモノマー、それらの分子量または分子量（群）、そしてそれが含まれる量は、重合性組成物の所望の性質および特性、そしてそれから調製されるポリマーまたはポリマー材料の所望の特性（例えば重合性組成物またはポリマー材料の屈折率、ガラス転移温度、融点、粘度など）など

10

20

30

40

50

の様々な要因に従って選択できる。

【0054】

ポリマー材料の当業者には理解されるように、重合性組成物は、このような重合性組成物中で有用であることができるその他の成分を含有できる。例えば重合性組成物は、架橋剤、1つ以上の界面活性剤、顔料、充填剤、重合阻害剤、または重合性組成物または光学製品中で有用であることができるその他の成分を含有するかもしれない。このような成分は、それぞれの目的のために効果的であることが知られている量で、組成物中に含まれることができる。

【0055】

架橋剤は、重合性組成物を架橋して得られるポリマーのガラス転移温度を増大させるのに有用であることができる。組成物のガラス転移温度は、示差走査熱量測定(DSC)、被変調DSC(MDSC)、または動的機械的分析(DMA)などの技術分野で既知の方法によって測定できる。10

【0056】

加工性を改善し、重合する材料に滑りおよび引っ掻き抵抗性を与える、あるいは重合する材料の光学特性に影響を及ぼすために、ポリマービーズ、無機充填剤、および/または顔料が重合性組成物に添加できる。有用なポリマービーズの例としては、ポリスチレン、ポリアクリレート、スチレンおよびアクリレートの共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、またはそれらの組み合わせからできたものが挙げられる。無機充填剤および顔料の例としては、中実または中空ガラスビーズ、シリカ、ジルコニア、酸化アルミニウム三水和物、および二酸化チタンが挙げられる。20

【0057】

重合性組成物は、好ましくは重合性組成物が、室温または室温付近で例えばポンピングされ、循環され、押出され、コーティングされ、成形され、硬化されまたは別な取り扱い方法によって加工できる室温粘度を有することができる。以下の範囲外の粘度も有用であることができるが、重合性組成物の好ましい粘度は、23°Cでの測定で約20~5000センチポアズ(cps)の範囲、より好ましくは約50~1000cpsの範囲である。

【0058】

組成物の重合は、フリーラジカル重合開始剤存在下での加熱、適切な光重合開始剤存在下での紫外または可視光などによる電磁線の照射、および電子線などの既知の通常の手段によって達成できる。利便性と製造速度の理由から、好ましい重合方法は、光重合開始剤存在下での紫外または可視光による照射である。30

【0059】

臭素化モノマーから調製されたポリマー材料(すなわちホモポリマーまたは共重合体)は、例えば約50°C未満の比較的低いTgを示すことができる。

【0060】

反応構成成分が、使用グラム数、または公称100重量%である反応混合物総重量を基準にした重量百分率(重量%)で表される、以下の制限を意図しない実施例を参照することによって、発明はより完全に理解されるであろう。ポンドヤード法の寸法は公称であり、メートル法単位への換算は近似である。40

【0061】

実施例1 2-(4,6-ジブロモ-2-sec-ブチルフェノキシ)エチルアクリレートの合成

A. 4,6-ジブロモ-2-sec-ブチルフェノール(DBsBP)の調製(臭素化)
攪拌機、冷却管、窒素キャップ、添加漏斗、および温度プローブを装着した12リットル丸底フラスコ中で、1500gの2-sec-ブチルフェノールを4500gの脱イオン水と混合した。混合物をメカニカルミキサーで攪拌して、窒素で約10分間バージした。添加漏斗を通じて、3319gの臭素を混合物に滴下して添加した。氷浴を使用して温度を約30°C以下に保持した。臭素の添加に続いて、反応混合物を室温で1時間攪拌した。反応の完了はガスクロマトグラフィーによって、開始材料の2-sec-ブチルフェノー

ル、およびモノ臭素化化学種の消失をモニターして判定した。

【0062】

反応完了後、3960 g の酢酸エチルを添加した。混合物を15分間攪拌して相分離させた。底(水)層を除去して2686 g の13重量%ヒドロ亜硫酸ナトリウム水溶液を添加した。混合物を十分に攪拌し、次に相分離させた。底(水)層を除去して、2760 g の15重量%炭酸ナトリウム水溶液を添加した。混合物を十分に攪拌し、次に相分離させた。底(水)層を除去し、回転蒸発器を使用して溶剤を上層から抜取った。この手順によって、およそ2647 g のDBsBPが提供された。

【0063】

B. 2 - (4, 6 -ジブロモ - 2 - sec - ブチルフェノキシ) エタノールの調製(アルキル化) 10

500 ml の丸底フラスコに、電磁攪拌機、冷却管、および温度プローブを装着した。40 g の4, 6 -ジブロモ - 2 - sec - ブチルフェノキシ、12.5 g エチレンカーボネート、および13.1 g のトリエチルアミンをフラスコに添加した。混合物を加熱して還流(約120°C)させ、その温度に約24時間保った。この時点でガスクロマトグラフ分析は0.9%だけの残留開始材料を示したので、反応物を室温に冷却した。170 g のt - ブチルメチルエーテルを添加し、次に150 g のDI水中の20.1 g の37%HClを添加した。混合物を十分に振盪して相分離させ、下方の水相を除去した。次に混合物を150 g の水と15 g の炭酸ナトリウムの溶液で洗浄し、下方の水相を除去した。回転蒸発器を使用して溶剤を除去し、約40 g の暗色中間生成物を得た。163°Cのポット、115°Cのオーバーヘッド冷却管、および0.2 mmHg の減圧を使用して、この生成物をバッチ蒸留して黄色の所望の生成物2 - (4, 6 -ジブロモ - 2 - sec - ブチルフェノキシ) エタノールを得た。 20

【0064】

C. 2 - (4, 6 -ジブロモ - 2 - sec - ブチルフェノキシ) エチルアクリレートの調製(エステル化)

500 ml の丸底フラスコに攪拌機、ディーンスタークトラップ、冷却管、および温度プローブを装着した。25 g の2 - (4, 6 -ジブロモ - 2 - sec - ブチルフェノキシ) エタノール、125 g のトルエン、0.58 g のp - トルエンスルホン酸、5.5 g のアクリル酸、およびそれぞれ~200 ppm のメチルヒドロキノンおよびヒドロキノンをフラスコ中で共に混合した。混合物を加熱して還流させ、エステル化の間に生成した水を共沸して追い出した。5時間後、ガスクロマトグラフィー分析から反応が実質的に完了(>98%)したことが示された。反応混合物を冷却して3回洗浄した。最初にHCl水溶液、次にNaCO₃水溶液、そして最後にNaCl水溶液で洗浄して、次に減圧中でトルエンを抜き取った。1 μHg 減圧および130°Cの条件下で、ロールフィルム蒸発器(イリノイ州ジョリエットのUIC Inc. から入手できる)上の連続蒸留によって製品を精製し、NMRで純度>98%の製品を得た。 30

【0065】

実施例2 6 - (4, 6 -ジブロモ - 2 - イソプロピルフェノキシ) ヘキシリルアクリレートの調製 40

A. 4, 6 -ジブロモ - 2 - イソプロピルフェノール(DBiPP)の調製(臭素化)
DBsBPの調製を述べた手順に従って、2 - sec - ブチルフェノールの代わりに1400 g の2 - イソプロピルフェノール、4630 g の水、3417 g の臭素、4075 g の酢酸エチル、2765 g の13% (w/w) ヒドロ亜硫酸ナトリウム水溶液、および2842 g の15% (w/w) 炭酸ナトリウム水溶液を使用して、2556 g のDBiPPを生成した。

【0066】

B. 6 - (4, 6 -ジブロモ - 2 - イソプロピルフェノキシ) ヘキサノールの調製(アルキル化)

冷却槽内に12リットルの四つ口丸底フラスコ、攪拌機、冷却管、温度プローブ、および 50

添加漏斗を準備した。800gの4,6-ジプロモ-2-イソプロピルフェノール(DB i P P)を4902gの脱イオン水および408gのヨウ化ナトリウムと共にフラスコに添加した。25°C未満の温度を保ちながら、添加漏斗を使用して435gの50%水酸化ナトリウム溶液を添加した。次に冷却槽をはずして反応混合物を加熱し、還流(100°C)させた。清潔な添加漏斗を使用して、744gの6-クロロヘキサノールを1時間30分間かけて添加した。反応物をさらに2時間混合した時点でのガスクロマトグラフィー(GC)分析は、0.3%の開始DB i P Pが未反応のままであることを示した。溶液を冷却して、室温(22~25°C)に一晩放置した。

【0067】

4196gの酢酸エチルを反応フラスコに添加して、10分間混合した(t-ブチルメチルエーテルまたはその他の適切な有機溶剤を使用しても良い)。混合物を相分離させた。底の水層を減圧によって除去したところ、pHは11であった。980gの脱イオン水中の27gの37%HCl溶液を使用して、2回目の洗浄ステップを繰り返した。除去した水相は、pHが1であった。980gの3%(w/w)炭酸ナトリウム水溶液を使用して、3回目の洗浄ステップを繰り返した。再度水相を除去したところ、pHは11であった。塩化ナトリウム(982g)の4.7%(w/w)水溶液で、最後の洗浄を行った。減圧によって水相を再度除去した。有機相を濾過し、水流吸引器を使用して回転蒸発器上で濃縮した。電磁搅拌機で濃縮物を搅拌しながら、真空ポンプを使用して残留溶剤を除去した。1250gの黄色液体を得た。ロールフィルム蒸発器を使用して、黄色液体を連續蒸留によって精製した。130°Cの油浴および5~20μHg減圧条件下で、最初に6-クロロヘキサノールおよび6-ヨードヘキサノールを除去した。次に130°Cの油浴および1μHg減圧条件下で、残留物をロールフィルム蒸発器上で連続的に蒸留した。832gのウォーターホワイトのアルキル化生成物(6-(4,6-ジプロモ-2-イソプロピルフェノキシ)ヘキサノール)が回収された。ここでは任意に、ロールフィルム蒸発器の代わりにワイプフィルム蒸発器が使用できることに留意されたい。

【0068】

C. 6-(4,6-ジプロモ-2-イソプロピルフェノキシ)ヘキシリアルアクリレートの調製(エステル化)

5リットル四つ口丸底フラスコに、搅拌機、ディーンスタークトラップ、冷却管、および温度プローブを装着した。600gの6-(4,6-ジプロモ-2-イソプロピルフェノキシ)ヘキサノール、2805gのトルエン、それぞれ~200ppmのメチルヒドロキノンおよびヒドロキノン、15.2gのp-トルエンスルホン酸、および131gのアクリル酸をフラスコに装填した。この混合物を搅拌しながら加熱して還流させ、水を共沸した。6時間の環流後に30mlの水を除去して、ガスクロマトグラフィー(GC)分析によれば、99.2%の6-(4,6-ジプロモ-2-isoo-プロピルフェノキシ)ヘキサノールが6-(4,6-ジプロモ-2-isoo-プロピルフェノキシ)ヘキシリアルアクリレートに転換された。次に溶液を冷却して一晩混合させた。

【0069】

828gの0.27%HCl溶液を反応フラスコに添加し、5分間混合した。混合物を相分離させて、水性の底相(pH=1)を減圧により除去した。903gの8.9%(w/w)炭酸ナトリウム水溶液を添加して、洗浄を繰り返した。相分離後、水相を除去した。867gの5.1%(w/w)塩化ナトリウム水溶液を使用して、3回目の洗浄を行った。水相を減圧によって再度除去した。有機相を濾過し、水流吸引器を使用して回転蒸発器上で濃縮した。真空ポンプを使用して、電磁搅拌機で濃縮物を搅拌しながら残留溶剤を除去した。650gの濁った淡黄色液体が得られた。次に175°Cの油浴および1μHg減圧の条件下で、ロールフィルム蒸発器内で連續蒸留によって黄色液体を精製して、ウォーターホワイトの製品を得た。NMR分析からは、蒸留前に純度98.8%、そして蒸留生成物中に純度>99%の6-(4,6-ジプロモ-2-isoo-プロピルフェノキシ)ヘキシリアルアクリレートが示された。

【0070】

10

20

30

40

50

実施例 3 2 - (4 , 6 - ジブロモ - 2 - sec - ブチルフェノキシ) 2 - メチルエチルアクリレートおよび 2 - (4 , 6 - ジブロモ - 2 - sec - ブチルフェノキシ) 1 - メチルエチルアクリレート混合物の調製

A . 4 , 6 - ジブロモ - 2 - sec - ブチルフェノール (DBsBP) の調製 (臭素化)
4 , 6 - ジブロモ - 2 - sec - ブチルフェノール (DBsBP) は実施例 1 に述べた手順に従って調製された。

【0071】

B . 2 - (4 , 6 - ジブロモ - 2 - sec - ブチルフェノキシ) 2 - メチルエタノールおよび 2 - (4 , 6 - ジブロモ - 2 - sec - ブチルフェノキシ) 1 - メチルエタノール混合物の調製 (アルキル化)

500 ml の丸底フラスコに、電磁攪拌機、冷却管、および温度プローブを装着した。60 g の 4 , 6 - ジブロモ - 2 - sec - ブチルフェノール (DBsBP) 、21.9 g のプロピレンカーボネート、および 19.7 g のトリエチルアミンをフラスコに装填した。混合物を加熱して (120°C) 還流させ、その温度に約 24 時間保った。混合物を室温に冷却し、フラスコに 170 g の t - ブチルメチルエーテルを装填した。170 g の 4 . 3 % HCl 水溶液を反応フラスコに添加して混合した。混合物を相分離させて水相を除去した。次に 165 g の 9 . 1 % 炭酸ナトリウム水溶液をフラスコに添加し、混合して相分離させた。水相を再度除去した。次に回転蒸発器を使用してエーテル溶剤を除去した。68 g の暗色アルキル化生成物が回収された。¹³C NMR 分析からは、回収された生成物が主に 2 - (4 , 6 - ジブロモ - 2 - sec - ブチルフェノキシ) 2 - メチルエタノールと 2 - (4 , 6 - ジブロモ - 2 - sec - ブチルフェノキシ) 1 - メチルエタノールの混合物であることが示された。

【0072】

C . 2 - (4 , 6 - ジブロモ - 2 - sec - ブチルフェノキシ) 2 - メチルエチルアクリレートおよび 2 - (4 , 6 - ジブロモ - 2 - sec - ブチルフェノキシ) 1 - メチルエチルアクリレート混合物の調製 (エステル化)

5リットル四つ口丸底フラスコに、攪拌機、ディーンスタークトラップ、冷却管、および温度プローブを装着した。実施例 3B からの 25 g の中間アルキル化生成物、125 g のトルエン、5.9 g のアクリル酸、0.58 g の p - トルエンスルホン酸、およびそれぞれ約 200 ppm のメチルヒドロキノンとヒドロキノンをフラスコに装填した。混合物を加熱して還流させ、エステル化の間に生じた水を共沸させて追い出した。3 時間還流した後のガスクロマトグラフィー分析からは、わずかな転化しか示されなかった。次に回転蒸発器を使用してトルエンを抜き取り、フラスコに等量のキシレンを添加した。次にこの混合物を加熱して還流 (約 140°C) させ、水を共沸させて追い出した。1 時間後、ガスクロマトグラフィーは 33 % のアルコールの転化を示した。アクリル酸 (2 g) をフラスコに添加し、還流をさらに 2 時間継続した。この時点で転化は > 90 % であった。次に反応混合物を冷却して、上のセクション 1C で述べたようにして洗浄し、回転蒸発器を使用してキシレンを抜き取った。塩化メチレンを使用して、蒸発フラスコ内に残った粗生成物をフラッシュクロマトグラフィーカラムに通し、所望の生成物を分離した。回転蒸発器を使用して、溶剤を再度除去した。真空ポンプを使用して、電磁攪拌機で濃縮物を攪拌しながら残留溶剤を除去した。生成物の¹³C NMR 分析からは、2 - (4 , 6 - ジブロモ - 2 - sec - ブチルフェノキシ) 2 - メチルエチルアクリレート (約 77 %) と 2 - (4 , 6 - ジブロモ - 2 - sec - ブチルフェノキシ) 1 - メチルエチルアクリレート (約 11 %) の混合物が示された。

【0073】

実施例 4 ~ 16

実施例 1 ~ 3 について述べたのと同様の臭素化、アルキル化、およびエステル化ステップを使用して、様々な (アルキル、ブロモ) フェノキシアルキル (メタ) アクリレートモノマーを調製した。適切な開始材料、化学量論的量、および実施例 1 ~ 3 で述べた方法を使用して、有機化学の当業者は、表 1 に概要を述べた実施例 4 ~ 16 の物質を調製できた。

10

20

30

40

50

【0074】

【表1】

表1

合成モノマー

実施例	名称	
1	2-(4, 6-ジブロモ-2-sec-ブチルフェノキシ)エチルアクリレート	10
2	6-(4, 6-ジブロモ-2-イソプロピルフェノキシ)ヘキシルアクリレート	
3	2-(4, 6-ジブロモ-2-sec-ブチルフェノキシ)2-メチルエチルアクリレートおよび	
	2-(4, 6-ジブロモ-2-sec-ブチルフェノキシ)1-メチルエチルアクリレート	
4	6-(4, 6-ジブロモ-2-sec-ブチルフェノキシ)ヘキシルアクリレート	
5	2-(4, 6-ジブロモ-2-イソプロピルフェノキシ)エチルアクリレート	
6	6-(4, 6-ジブロモ-2-ドデシルフェノキシ)ヘキシルアクリレート	
7	2-(4, 6-ジブロモ-2-ドデシルフェノキシ)エチルアクリレート	
8	2-(2, 6-ジブロモ-4-ノニルフェノキシ)エチルアクリレート	
9	2-(2, 6-ジブロモ-4-ドデシルフェノキシ)エチルアクリレート	
10	6-(4, 6-ジブロモ-2-sec-ブチルフェノキシ)ヘキシルメタクリレート	
11	6-(4, 6-ジブロモ-2-イソプロピルフェノキシ)ヘキシルメタクリレート	
12	2-(4, 6-ジブロモ-2-sec-ブチルフェノキシ)エチルメタクリレート	
13	2-(4, 6-ジブロモ-2-イソプロピルフェノキシ)エチルメタクリレート	
14	2-(4, 6-ジブロモ-2-ドデシルフェノキシ)エチルメタクリレート	
15	2-(2, 6-ジブロモ-4-ノニルフェノキシ)エチルメタクリレート	
16	2-(2, 6-ジブロモ-4-ドデシルフェノキシ)エチルメタクリレート	

【0075】

実験方法

ホモ重合 - 4オンス(118.3ml)ガラス瓶内で、2gのモノマー、10gの酢酸エチル溶剤、および0.006gのVazo 64またはVazo 88開始剤(Dupontから入手できる)を混ぜ合わせて、上述のモノマーのいくつかのホモポリマーを調製した。瓶を分速1リットルの窒素で1分間パージした。瓶を密閉し、次に55°C(Vazo 88開始剤を使用する場合は65°C)の回転水浴中に24時間入れて、実質的に重合を完了させた。溶剤を105°Cで蒸発させてホモポリマーを回収し、Tg分析した。

【0076】

ガラス転移(Tg)-コネチカット州ノーウォークのPerkin Elmerによって製造された示差走査熱分析(DCS-7)を使用して、ガラス転移温度(Tg)を測定した。10mgのポリマーサンプルを20°C/分の速度で加熱し、40°C/分の速度で冷却し、次に20°C/分で再加熱した。Tgは2回目の加熱サイクルについて計算した。

【0077】

粘度 - ニュージャージー州08854ピスカタウェイOne Possumtown Rd.のRheometrics, Scientificから市販される装置であるRheometrics Stress Rheometer(DSR)上の40mm平行板固定具を使用して、25°Cで定常剪断粘度測定を行った。モノマーのサンプルを2枚の板の間に挟み、0.45~0.5mmのギャップが得られるまで圧搾した。過剰な材料を取り除き、次にサンプルに所定の剪断速度を適用した。それぞれの剪断速度について、トルクが定常状態である時に粘度測定を実施した。分析からは、粘度が剪断速度と無関係であることが示された。粘度を表2にセンチポアズ(cps)で示した。

【0078】

30

10

20

40

50

屈折率 - 樹脂組成物および硬化したフィルムの屈折率は、日本国東京の Erma Inc. が製造し、Fisher Scientific が販売するアッベ屈折計を使用して測定した。

【0079】

【表2】

表2

モノマーおよびホモポリマーの特性

実施例	モノマー屈折率	モノマー粘度 (cps)	ホモポリマーのTg (°C)
1	1.5455	120	33
2	1.5340	90	-10
3	1.5432		
4	1.5265	90	-20
5	1.5490	120	
6	1.5135	80	
7	1.5210	80	
8	1.5355	約1000	
9	1.5280	約1000	
10	1.5300	約100	
11	1.5335	約100	7
12	1.5460	120	39
13	1.5470	120	
14	1.5120	固体	
15	1.5330	約1000	
16	1.5280	約1000	

10

20

30

フロントページの続き

(72)発明者 オルソン , デビット ビー .

アメリカ合衆国 , ミネソタ 55047 , マリン オン セント クロワ , ラシーン アベニュー
ノース 14490

審査官 久保田 英樹

(56)参考文献 特開平02-133445 (JP, A)

特開昭63-238103 (JP, A)

特開昭62-106050 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C08F 20/00-70

WPI

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)