

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年6月11日(11.06.2015)



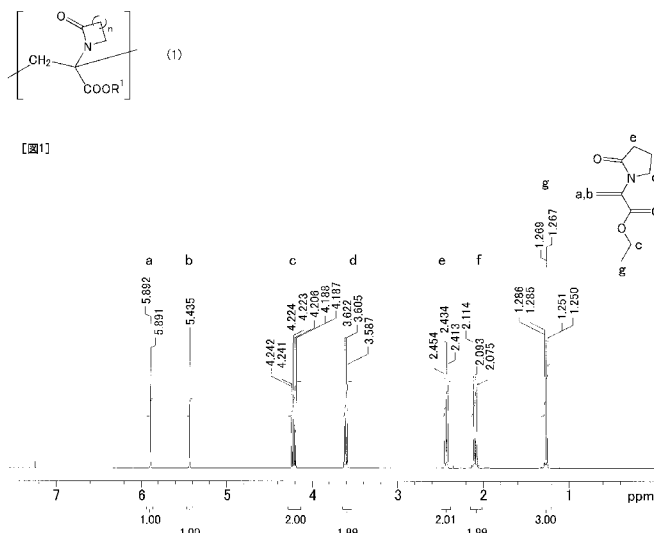
(10) 国際公開番号
WO 2015/083744 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 26/06 (2006.01) C07D 207/27 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/081989
- (22) 国際出願日: 2014年12月3日(03.12.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-252021 2013年12月5日(05.12.2013) JP
特願 2013-252022 2013年12月5日(05.12.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社日本触媒(NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5410043 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 中田 善知(NAKATA Yoshitomo); 〒5648512 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP). 齊藤 周(SAITO Makoto); 〒5648512 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所 (YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) Title: CYCLIC AMIDE GROUP-CONTAINING POLYMER, CYCLIC AMIDE ACRYLATE-CONTAINING COMPOSITION, AND METHOD FOR PRODUCING CYCLIC AMIDE ACRYLATE

(54) 発明の名称: 環状アミド基含有重合体、環状アミドアクリレート含有組成物および環状アミドアクリレートの製造方法



(57) Abstract: Provided are: a cyclic amide group-containing polymer having excellent hue, resistance to heat-induced yellowing, and moisture resistance; a cyclic amide acrylate suitable for use as a starting material for the polymer; and a method for producing same. The cyclic amide group-containing polymer is characterized by having a structural unit represented by general formula (1) below. In general formula (1) below, n represents an integer from 1-4, and R¹ represents a hydrogen atom, a C1-30 organic group, a metal atom or an ammonium salt.

(57) 要約: 色調や、耐熱黄変性、耐湿性に優れた環状アミド基含有重合体、重合体の原料として好適に使用することができる環状アミドアクリレート及びその製造方法を提供することを目的とする。下記一般式(1)で表される構造単位を有することを特徴とする環状アミド基含有重合体。下記一般式(1)において、nは1~4の数を表し、R¹は、水素原子、炭素数1~30の有機基、金属原子又はアンモニウム塩を表す。



WO 2015/083744 A1

WO 2015/083744 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

環状アミド基含有重合体、環状アミドアクリレート含有組成物および環状アミドアクリレートの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は環状アミド基含有重合体、環状アミドアクリレート含有組成物および環状アミドアクリレートの製造方法に関する。さらに詳しくは、色調や耐熱黄変性、耐湿性に優れた新規な環状アミド基含有重合体、重合体の原料等として用いることができる環状アミドアクリレート含有組成物および環状アミドアクリレートの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 代表的な環状アミド基含有重合体であるポリビニルピロリドンやビニルピロリドン共重合体等のビニルピロリドン系重合体は、生体適合性、安全性、親水性等の長所、利点があることから、医薬品、化粧品、繊維改質剤、粘接着剤、塗料、分散剤、染料可溶化剤、インキ、電子部品等の種々の分野で広く用いられている。

[0003] しかしながら、従来のビニルピロリドン系重合体は、上記の長所、利点を有する反面、色調や耐熱黄変性の劣ったものしか得られないという欠点があった。このため、塗料、樹脂改質剤、インク、インク受容層、各種表面処理剤、各種プライマー、各種バインダーなど、優れた色調や耐熱黄変性が要求される用途においては、従来のビニルピロリドン系重合体を用いることに対して抵抗があった。

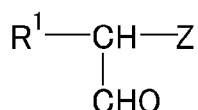
[0004] また、ポリビニルピロリドンは吸湿性が非常に高いため、フィルムやシートにした際や、各種コーティング剤に用いた際など、べたつきが生じ、取扱いにくいなどの欠点があった。

[0005] 特許文献 1 には、重合方法により耐熱黄変性を改良したビニルピロリドン系重合体が記載されている、また、特許文献 2、特許文献 3 には耐湿性を改良

したビニルピロリドン系の樹脂組成物に関して記載されている。

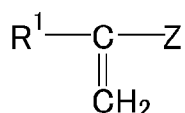
[0006] 一方で、環状アミドアクリレートについて、特許文献4には、反応を、ホルムアルデヒドもしくはパラホルムアルデヒドと（a） $C_1 \sim C_{12}$ -アルカノールとの存在下に又は（b） $C_1 \sim C_{12}$ -アルカノール及び水からの混合物との存在下に、あるいは（c）二級アミン及びプロトン酸の存在下に水を用いて、 $0 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度において行うことを特徴とする、一般式

[0007] [化1]



[0008] （式中Z及び R^1 は後記の意味を有する）で表わされるホルミル化合物から一般式

[0009] [化2]



[0010] （式中Zは基 $COOR^2$ 、 CN 又は COR^3 、 R^1 は反応条件下で不活性な基により置換されていてもよい脂肪族、脂環族、芳香脂肪族、芳香族又は複素環族の基、 R^2 は1～15個の炭素原子を有する脂肪族、脂環族又は芳香脂肪族の基、 R^3 は反応条件下で不活性な基により置換されていてもよい1～15個の炭素原子を有する脂肪族、脂環族又は芳香脂肪族の基を意味し、その際 R^1 と R^2 又は R^1 と R^3 は反応条件下で不活性な基により置換されていてもよい2～10個の炭素原子を有するアルキレン鎖を形成してもよい）で表わされる1, 1-ジ置換されたエチレン化合物の製法が開示されている。特許文献4の実施例21には、ホルムアルデヒドと2-ホルミル-2-（2-ピロリドン-1-イル）-酢酸メチルエステルから、2-（2-ピロリドン-1-イル）-アクリル酸メチルエステルを、理論値の20%の収率で得たことが記載されている。

[0011] 上記特許文献4に記載されている2-（2-ピロリドン-1-イル）-アク

リル酸メチルエステルの製造方法は、原料として特殊な化合物を使用することから、汎用性に乏しいものであった。また、収率が低いものであった。さらに原料として使用するホルムアルデヒド、2-ホルミル-2-(2-ピロリドン-1-イル)-酢酸メチルエステルは、ホルミル基を有するため2-(2-ピロリドン-1-イル)-アクリル酸メチルエステルを重合体原料として使用する場合には重合に悪影響を与えることから、極力残存量を低減することが好ましく、さらに、2-ホルミル-2-(2-ピロリドン-1-イル)-酢酸メチルエステルは生成物との沸点差が少ないこと等に起因して、残存量を十分に低減することはできなかった。

[0012] また、特許文献5には、メチルプロピオレートと2-ピロリドンとを反応させることに得られる1-カルボメトキシビニルピロリドンが開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0013] 特許文献1：特開2003-292537号公報
特許文献2：特開2003-105159号公報
特許文献3：特開2002-173566号公報
特許文献4：特開昭64-19026号公報
特許文献5：米国特許第3022293号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] 本発明が解決しようとする課題は、色調や、耐熱黄変性、耐湿性に優れた環状アミド基含有重合体、該環状アミド基含有重合体の原料として好適に使用することができる環状アミドアクリレート及びその製造方法を提供することである。

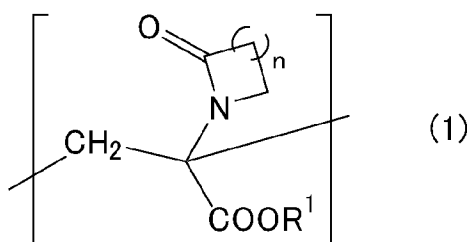
課題を解決するための手段

[0015] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を行った。その結果、特定の

構造を有する環状アミド基含有重合体により、色調、耐熱黄変性及び耐湿性の課題が解決されることを見いだした。また、該環状アミド基含有重合体の原料として好適に使用することができる環状アミドアクリレートの製造方法、及び、それによって得られる、ホルミル基を有する化合物の含有量の少ない環状アミドアクリレート（環状アミドアクリレート含有組成物）を見だし、本発明を完成させるに至った。

[0016] すなわち、第一の本発明の環状アミド基含有重合体は、下記一般式（１）で表される構造単位を有することを特徴とする環状アミド基含有重合体である。

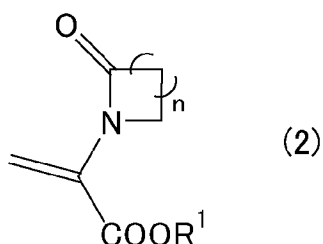
[0017] [化3]



[0018] 上記一般式（１）において、 n は１～４の数を表し、 R^1 は、水素原子、炭素数１～３０の有機基、金属原子又はアンモニウム塩を表す。

[0019] また、第二の本発明は、環状アミドアクリレートを含む組成物であって、上記組成物は、組成物１００質量％に対して、下記一般式（２）で表される環状アミドアクリレートを２０質量％以上、９９．９９９９９質量％以下の割合で含み、下記一般式（３）で表される化合物を０．１ppm以上、５００００ppm以下の割合で含む環状アミドアクリレート含有組成物である。

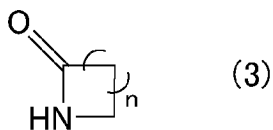
[0020] [化4]



[0021] 上記一般式（２）において、 n は１～４の数を表し、 R^1 は、水素原子、炭素

数 1 ～ 30 の有機基、金属原子又はアンモニウム塩を表す。

[0022] [化5]

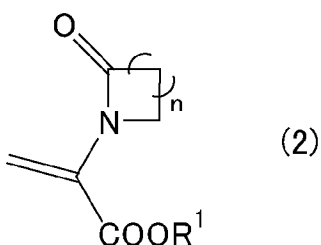


[0023] 上記一般式 (3) において、n は 1 ～ 4 の数を表す。

[0024] また、第三の本発明は、下記一般式 (2) で表される環状アミドアクリレート
トを製造する方法であって、

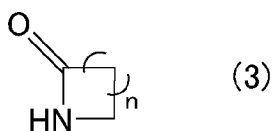
上記製造方法は、ピルビン酸、ピルビン酸塩、ピルビン酸エステルからなる
群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物と、下記一般式 (3) で表される化
合物とを反応させる工程を含む環状アミドアクリレートの製造方法である。

[化6]



上記一般式 (2) において、n は 1 ～ 4 の数を表し、R¹ は、水素原子、炭素
数 1 ～ 30 の有機基、金属原子又はアンモニウム塩を表す。

[化7]



上記一般式 (3) において、n は 1 ～ 4 の数を表す。

発明の効果

[0025] 第一の本発明は色調や耐熱黄変性、耐湿性に優れた環状アミド基含有重合体
であるので、光学材料、フィルム、シート、塗料、繊維改質剤、樹脂改質剤
、インク、インク受容層、各種表面処理剤、各種プライマー、各種バインダ
ー等に好適に使用することができる。また、第二の本発明は、ホルミル基を

有する化合物の含有量の少ない環状アミドアクリレート含有組成物であるので、重合体の原料として好適に使用することができる。第三の本発明は、ホルミル基を有する化合物の含有量の少ない環状アミドアクリレート（環状アミドアクリレート含有組成物）の好適な製造方法である。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]実施例2で得られた環状アミドアクリレートの組成物の ^1H NMRチャートである。

[図2]実施例2で得られた環状アミドアクリレートの組成物の ^{13}C NMRチャートである。

[図3]実施例3で得られた環状アミドアクリレートの組成物の ^1H NMRチャートである。

[図4]実施例3で得られた環状アミドアクリレートの組成物の ^{13}C NMRチャートである。

[図5]実施例4で得られた環状アミドアクリレートの組成物の ^1H NMRチャートである。

[図6]実施例4で得られた環状アミドアクリレートの組成物の ^{13}C NMRチャートである。

[図7]実施例5で得られた環状アミドアクリレートの組成物の ^1H NMRチャートである。

[図8]実施例5で得られた環状アミドアクリレートの組成物の ^{13}C NMRチャートである。

[図9]実施例6で得られた環状アミド基含有重合体の ^1H NMRチャートである。

[図10]実施例7で得られた環状アミド基含有重合体の ^1H NMRチャートである。

[図11]実施例8で得られた環状アミド基含有重合体の ^1H NMRチャートである。

発明を実施するための形態

[0027] 以下に本発明を詳述する。

なお、以下において記載する本発明の個々の好ましい形態を2つ以上組み合わせたものもまた、本発明の好ましい形態である。

[0028] 《第一の本発明》

＜環状アミド基含有重合体＞

本発明は上記一般式(1)で表される構造単位を有する重合体である。上記重合体は、上記一般式(1)で表される構造単位を複数有するが、それら複数の構造単位における n 、 R^1 は、同一でも異なってもよい。

上記 R^1 における炭素数1～30の有機基としては、特に制限されないが、置換又は無置換の炭素数1～30のアルキル基、置換又は無置換の炭素数1～30のアルコキシアルキル基、置換又は無置換の炭素数6～30のアリール基、置換又は無置換の炭素数1～20の有機アミン塩等が挙げられる。

ここで、上記「置換又は無置換の」とは、上記基が、置換基を有していても有していなくてもよいことを意味する。また、置換基を有している場合には、置換基に含まれる炭素の数についても上記炭素数に入れるものとする。

上記 R^1 として好ましくは水素原子、置換又は無置換の炭素数1～20のアルキル基、置換又は無置換の炭素数1～20のアルコキシアルキル基、置換又は無置換の炭素数6～20のアリール基、金属原子、アンモニウム塩、置換又は無置換の炭素数1～20の有機アミン塩である。

重合体の水溶性が向上する観点から、 R^1 は、水素原子、置換又は無置換の炭素数1～12のアルキル基、置換又は無置換の炭素数1～12のアルコキシアルキル基、置換又は無置換の炭素数6～12のアリール基、金属原子、アンモニウム塩、置換又は無置換の炭素数1～12の有機アミン塩であることがより好ましく、水素原子、置換又は無置換の炭素数1～10のアルキル基、置換又は無置換の炭素数1～10のアルコキシアルキル基、置換又は無置換の炭素数6～10のアリール基、金属原子、アンモニウム塩、置換又は無置換の炭素数1～10の有機アミン塩であることが更に好ましく、水素原子、置換又は無置換の炭素数1～8のアルキル基、置換又は無置換の炭素数1

～8のアルコキシアルキル基、置換又は無置換の炭素数6～8のアリール基、金属原子、アンモニウム塩、置換又は無置換の炭素数1～8の有機アミン塩であることが特に好ましく、水素原子、置換又は無置換の炭素数1～5のアルキル基、置換又は無置換の炭素数1～5のアルコキシアルキル基、置換又は無置換の炭素数6～8のアリール基、金属原子、アンモニウム塩、置換又は無置換の炭素数1～5の有機アミン塩であることが一層好ましい。R¹として最も好ましくは、水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、メトキシエチル基である。

[0029] 上記「無置換のアルキル基」としては、例えば、メチル基、エチル基、n-ブチル基、シクロヘキシル基、エチルヘキシル基等が例示される。

上記「置換のアルキル基」とは、アルキル基の水素原子の1つ又は2つ以上が、アルキル基以外の基で置換された基をいう。該アルキル基以外の基としては、アリール基、水酸基、アルコキシ基、アミノ基、アミド基、スルホン酸（塩）基、カルボン酸（塩）基等が例示される。

[0030] 上記「無置換のアルコキシアルキル基」としては、例えば、メトキシエチル基、エトキシメチル基等が例示される。

上記「置換のアルコキシアルキル基」とは、アルコキシアルキル基の水素原子の1つ又は2つ以上が、アルコキシ基以外の基で置換された基をいう。該アルコキシ基以外の基としては、アリール基、水酸基、アミノ基、アミド基、スルホン酸（塩）基、カルボン酸（塩）基等が例示される。

[0031] 上記「無置換のアリール基」としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基等が例示される。

上記「置換のアリール基」とは、アリール基の水素原子の1つ又は2つ以上が、アリール基以外の基で置換された基をいう。該アリール基以外の基としては、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、アミノ基、アミド基、スルホン酸（塩）基、カルボン酸（塩）基等が例示される。

[0032] 上記金属原子としては、Li、Na、K等のアルカリ金属；Ca、Mg等のアルカリ土類金属；Al、Fe等の遷移金属が例示される。

上記金属原子として好ましくは、Naである。

上記有機アミン塩としては、モノエタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、プロパノールアミン塩等のアルカノールアミン塩；トリメチルアミン塩、トリエチルアミン塩等のアルキルアミン塩等が例示される。

上記有機アミン塩として好ましくは、モノエタノールアミン塩である。

上記一般式（１）におけるnとして、好ましくは2～3である。

[0033] 本発明の環状アミド基含有重合体は、一般式（１）で表される構造単位以外のその他の構造単位を有していてもよい。

上記その他の構造単位としては、特に制限されないが、後述する一般式（２）で表される単量体以外の単量体であって、一般式（２）で表される単量体と共重合可能な任意の単量体由来の構造単位であることが好ましい。一般式（２）で表される単量体と共重合可能な他の単量体としては、具体的には、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル等の、炭素数1～20の（メタ）アクリル酸エステル類；（メタ）アクリルアミド、および、N-モノメチル（メタ）アクリルアミド、N-モノエチル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジメチル（メタ）アクリルアミド等の、炭素数1～20の（メタ）アクリルアミド誘導体；（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等の、塩基性不飽和単量体およびその塩または第4級化物；N-ビニルホルムアミド、N-ビニルオキサゾリドン、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルモルフォリン、N-ビニルアセトアミド等のN-ビニル化合物類；（メタ）アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等の、炭素数1～20のカルボキシル基含有不飽和単量体およびその塩；無水マレイン酸、無水イタコン酸等の、炭素数1～20の不飽和無水物類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の、炭素数1～20のビニルエステル類；ビニルエチレンカーボネート

およびその誘導体；スチレンおよびその誘導体；（メタ）アクリル酸－２－スルホン酸エチルおよびその誘導体；ビニルスルホン酸およびその誘導体；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等の、炭素数１～２０のビニルエーテル類；エチレン、プロピレン、オクテン、ブタジエン等の、炭素数１～２０のオレフィン類；などが挙げられる。

[0034] 本発明の環状アミド基含有重合体が一般式（１）で表される構造単位と、一般式（１）で表される構造単位以外の他の構造単位とを有する共重合体である場合、一般式（１）で表される構造単位の含有量としては、環状アミド基含有重合体における全構造単位１００質量％に対して、好ましくは５質量％以上、９５質量％以下である。より好ましくは２０質量％以上、９０質量％以下である。更に好ましくは５０質量％以上、８０質量％以下である。一般式（１）で表される構造単位の含有量が５質量％以上である場合には、環状アミド基に由来する吸着性や親水性といった機能をより充分に発揮することができるため好ましい。

また、一般式（１）で表される構造単位だけからなるホモポリマーも、本発明の好ましい実施形態である。

[0035] 本発明の環状アミド基含有重合体が一般式（１）で表される構造単位と、一般式（１）で表される構造単位以外の他の構造単位とを有する共重合体である場合、一般式（１）で表される構造単位以外の他の構造単位の含有量としては、環状アミド基含有重合体の全構造単位１００質量％に対して、好ましくは５～９５質量％であり、より好ましくは１０～８０質量％であり、更に好ましくは２０～５０質量％である。

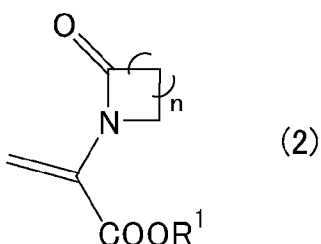
[0036] 本発明の環状アミド基含有重合体の重量平均分子量は特に制限はないが、好ましくは下限が１，０００であり、上限は１０，０００，０００である。更に好ましくは下限５，０００であり、上限は５，０００，０００である。上記重量平均分子量が１，０００以上であれば、本発明の環状アミド基含有重合体が強度や耐熱性により優れるものとなる。また、重量平均分子量が１０，０００，０００以下であれば、本発明の環状アミド基含有重合体の溶剤

への溶解性により優れるものとなり、重合体溶液の粘度をより低く抑えることができることにより取扱いにより優れるものとなる。

環状アミド基含有重合体の重量平均分子量は、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

[0037] 本発明にかかる環状アミド基含有重合体は、例えば、下記一般式（２）で表される単量体を含む単量体成分を、重合して得ることができる。

[0038] [化8]



[0039] 一般式（２）において、 n は１～４の数を表し、 R^1 は水素原子、炭素数１～３０の有機基、金属原子又はアンモニウム塩を表す。

[0040] 上記炭素数１～３０の有機基、金属原子及びアンモニウム塩の具体例及び好ましい例は、一般式（１）における炭素数１～３０の有機基、金属原子及びアンモニウム塩と同様である。また、上記 n としては、好ましくは２～３である。

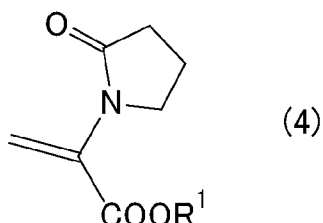
[0041] 上記一般式（２）で表される化合物の具体例としては、２－（２－オキソピロリジン－１－イル）アクリル酸、２－（２－オキソピロリジン－１－イル）アクリル酸メチル、２－（２－オキソピロリジン－１－イル）アクリル酸エチル、２－（２－オキソピロリジン－１－イル）アクリル酸プロピル、２－（２－オキソピロリジン－１－イル）アクリル酸ブチル、２－（２－オキソピロリジン－１－イル）アクリル酸メトキシエチル、２－（２－オキソアゼパン－１－イル）アクリル酸、２－（２－オキソアゼパン－１－イル）アクリル酸メチル、２－（２－オキソアゼパン－１－イル）アクリル酸エチル、２－（２－オキソアゼパン－１－イル）アクリル酸ブチル等が例示される。

上記一般式（２）の単量体は、１種のみで使用してもよく、２種以上を使用

しても良い。

[0042] 上記一般式（２）で表される化合物の好ましい具体例としては、下記一般式（４）で表される環状アミドアクリレートが例示される。

[0043] [化9]



[0044] 上記一般式（４）において、 R^1 は、水素原子、炭素数１～３０の有機基、金属原子又はアンモニウム塩を表す。

上記 R^1 における炭素数１～３０の有機基、金属原子及びアンモニウム塩は、一般式（１）において挙げた具体例及び好ましい例と同様である。

[0045] 上記単量体成分は、少なくとも一般式（２）で表される単量体を含有していれば特に制限されるものではなく、例えば、一般式（２）で表される単量体を単独で用いてもよいし、一般式（２）で表される単量体と共重合可能な任意の一般式（２）で表される単量体以外の他の単量体を併用してもよい。なお、一般式（２）で表される単量体以外の他の単量体を共重合させる場合、単量体成分中の一般式（２）の単量体の含有量は、特に限定されるものではないが、例えば、上記単量体成分中の一般式（２）の単量体の含有量を全単量体成分１００質量％に対して、５質量％以上、９５質量％以下とすることが好ましく、２０質量％以上、９０質量％以下とすることがより好ましく、５０質量％以上、８０質量％以下とすることが更に好ましい。

[0046] 上記一般式（２）で表される単量体以外の他の単量体の具体例及び好ましい例は、上述した通りである。これらを、１種のみを用いてもよいし、２種以上を混合して一般式（２）で表される単量体と共重合させてもよい。上記その他の単量体の含有量は、特に制限されないが、全単量体成分１００質量％に対して、好ましくは５～９５質量％であり、より好ましくは１０～８０質量％であり、更に好ましくは２０～５０質量％である。

[0047] 本発明の環状アミド基含有重合体が、一般式（２）で表される単量体のみを重合させて得られるホモポリマーであることもまた、本発明の好ましい実施形態である。すなわちこの場合、環状アミド基含有重合体の製造に用いられる単量体成分中の上記一般式（２）で表される単量体以外の他の単量体の含有量は０質量％となる。

[0048] 上記環状アミド基含有重合体の製造に用いられる単量体成分は、後述する第二の本発明の環状アミドアクリレート含有組成物を含むことがより好ましい。すなわち、第一の本発明の環状アミド基含有重合体は、第二の本発明の環状アミドアクリレート含有組成物を用いて製造されることがより好ましい。

[0049] 本発明にかかる環状アミド基含有重合体を得るための重合反応の方法は、特に制限されるものではなく、例えば、塊状重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合、沈殿重合等の従来公知の方法によって行うことができる。ピロリドン基を有する単量体として、従来のＮ－ビニル－２－ピロリドン（NVP）を使用する場合には、乳化重合により重合することは困難であるが、ピロリドン基を有する単量体として一般式（２）で表される単量体を使用することにより、乳化重合も可能となる。

[0050] 前記重合反応に用いる溶媒としては、特に限定されるものではなく、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶剤；などが挙げられる。これらの溶剤は、単独で用いても２種以上を併用してもよい。

また、好ましい重合溶媒として水が挙げられるが、水に溶解する溶媒、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、ジエチレングリコール等のアルコール類等から選ばれる単独あるいは２種以上を水と混合して用いることもできる。特に、イソプロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール等の溶媒を水と混合して使用すると、共沸作用により水の沸点、すなわち重合温度が低くなるので、副反応を抑制する点から好ましい。

前記重合反応を行う際には、例えば反応温度等の反応条件は、特に制限されるものではない。例えば、反応温度は、20～150℃が好ましい。

[0051] 重合開始剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、クメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、*t*-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートなどの有機過酸化物；過酸化水素；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩；2, 2'-アゾビス（イソブチロニトリル）、1, 1'-アゾビス（シクロヘキサンカルボニトリル）、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）などのアゾ化合物；などが挙げられる。これらの重合開始剤は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。重合開始剤の使用量は、重合性単量体の組合せや反応条件などに応じて適宜設定すればよく、特に限定されるものではない。

前記開始剤の使用量については、特に限定されないが、重合性単量体成分に対して0.01～10質量%が好ましく、0.1～5質量%がさらに好ましく、0.5～3質量%がさらに好ましい。

[0052] 前記重合反応を行う際には、重合反応の促進等の目的で、従来公知の遷移金属塩を使用することもできる。遷移金属塩としては、具体的には、銅、鉄、コバルト、ニッケル等のカルボン酸塩や塩化物等が挙げられ、これらは、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。遷移金属塩を用いる場合、その使用量については特に限定されないが、重合性単量体成分に対して質量比で0.1～20000ppbが好ましく、1～5000ppbがさらに好ましい。前記重合反応を行う際には、前記重合開始剤および必要に応じて前記pH調節剤、前記遷移金属塩の他に、必要に応じて、任意の連鎖移動剤、緩衝剤等を用いることもできる。

[0053] 本発明にかかる環状アミド基含有重合体は、不純物としてホルムアルデヒド等のホルミル基含有化合物の含有量が重合体100質量%に対して、0.1質量%以下であることが好ましく、0.01質量%以下であることがさらに

好ましい。また、不純物として、一般式（３）で表される化合物の含有量が重合体１００質量％に対して０．００１ｐｐｍ以上、５００００ｐｐｍ以下であることが好ましく、０．０１ｐｐｍ以上、５０００ｐｐｍ以下であることがさらに好ましい。

本発明にかかる環状アミド基含有重合体は、例えば後述する環状アミドアクリレート含有組成物を原料とすることにより、残存単量体を低く抑えることが可能となる。すなわち、本発明にかかる環状アミド基含有重合体１００質量％に対し、上記一般式（２）で表される単量体を０．０１～１００００ｐｐｍ含む重合体組成物も、本発明の一つである。

[0054] 本発明にかかる環状アミド基含有重合体は、以上述べたように、優れた色調と耐熱黄変性、耐湿性を有しているので、光学材料、フィルム、シート、塗料、繊維改質剤、樹脂改質剤、インク、インク受容層、各種表面処理剤、各種プライマー、各種バインダー等などの種々の用途で用いることができる。

[0055] 《第二の本発明》

＜環状アミドアクリレート含有組成物＞

本発明の環状アミドアクリレートの組成物（以下、「本発明の組成物」とも言う。）は、上記一般式（２）で表される環状アミドアクリレートを必須成分として含む。

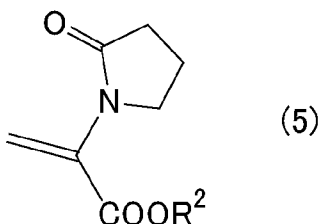
上記一般式（２）において、 n は１～４の数を表す。一般式（２）で表される環状アミドアクリレートを高収率で得られる傾向にあることから、 n は２～３の数であることが好ましい。

上記 R^1 における炭素数１～３０の有機基、金属原子及びアンモニウム塩の具体例及び好ましい例は、一般式（１）において挙げた具体例及び好ましい例と同様である。

[0056] 上記一般式（２）で表される環状アミドアクリレートの好ましい具体例としては、下記一般式（５）で表される環状アミドアクリレートが例示される。

[0057]

[化10]



[0058] 上記一般式（５）において、 R^2 は、水素原子、炭素数２～３０の有機基、金属原子又はアンモニウム塩を表す。

上記金属原子又はアンモニウム塩の具体例及び好ましい例は、一般式（１）の R^2 における金属原子又はアンモニウム塩の具体例及び好ましい例と同様である。炭素数２～３０の有機基の具体例及び好ましい例は、メチル基を除き、一般式（１）の R^2 における有機基の具体例及び好ましい例と同様である。

[0059] 上記 R^2 として好ましくは、水素原子、エチル基、メトキシエチル基、又は、 n -ブチル基である。 R^2 が水素原子の場合、上記一般式（５）で表される環状アミドアクリレートを重ねて得られる重合体の無機粒子の分散性が向上するため好ましい。 R^2 がエチル基、メトキシエチル基、又は、 n -ブチル基の場合、上記一般式（５）で表される環状アミドアクリレートを重ねて得られる重合体を洗剤原料に使用した場合に、よごれ成分の分散性が向上する。加えて、 R^2 がエチル基の場合、加水分解した場合でも生成するアルコールは比較的安全性の高いエタノールであるため好ましい。

[0060] 本発明の組成物における、上記一般式（２）で表される環状アミドアクリレートの含有量は、本発明の組成物１００質量％に対し、２０質量％以上、９９．９９９９質量％以下であり、好ましくは５０質量％以上、９９．９９９８質量％以下であり、より好ましくは、９０質量％以上、９９．９９９５質量％以下であり、特に好ましくは、９５質量％以上、９９．９９９５質量％以下である。

[0061] 本発明の組成物は、上記一般式（３）で表される化合物を必須成分として含む。

上記一般式（３）において、 n は１～４の数を表す。 n は２～４の数である

ことが好ましい。より好ましくは2～3の数である。

上記一般式(3)で表される化合物の具体例としては、 β -プロピオラクタム、 γ -ブチロラクタム(2-ピロリドン)、 δ -バレロラクタム、 ϵ -カプロラクタム、が例示される。

本発明の組成物における、上記一般式(3)で表される化合物の含有量は、本発明の組成物100質量%に対し、0.1ppm以上、5質量%以下であり、好ましくは0.2ppm以上、3質量%以下であり、より好ましくは、0.3ppm以上、2質量%以下であり、特に好ましくは、0.5ppm以上、1質量%以下である。

[0062] 本発明の組成物は、ホルミル基を有する化合物の含有量が少ないことが好ましい。ホルミル基を有する化合物の含有量が多いと、本発明の組成物を重合体の原料として使用したときに、重合率が低下したり、重合体の分子量のバラつきが大きくなったりする傾向がある。本発明の組成物のホルミル基を有する化合物の含有量は、上記一般式(2)で表される化合物100モル%に対して、0～10モル%であることが好ましく、0～5モル%であることがより好ましく、0～1モル%であることがより好ましい。

[0063] 上記ホルミル基を有する化合物は、ホルミル基を有する限り特に制限されないが、例えば、ホルムアルデヒド、2-ホルミル-2-(2-ピロリドン-1-イル)-酢酸メチルエステルが挙げられる。

[0064] 本発明の組成物は、溶剤を含んでいてもよい。溶剤としては、水が好ましい。本発明の組成物における、溶剤の含有量は、本発明の組成物100質量%に対し、0質量%以上、80質量%以下であることが好ましく、0質量%以上、50質量%以下であることがより好ましい。

[0065] 本発明の組成物は、重合禁止剤を含んでいてもよく、重合禁止剤の含有量は、本発明の組成物に対し、0～5000ppmであることが好ましく、0～1000ppmであることがより好ましく、0～300ppmであることがさらに好ましい。

なお、本発明において、重合禁止剤とは、反応液や原料中でラジカル連鎖反

応の開始点となるラジカルの生成を抑制する、あるいは生成したラジカルの連鎖反応を停止させる機能を有する化合物であり、好ましく使用できる重合禁止剤としては、ヒドロキノン、p-メトキシフェノール（メトキノン）、2, 2, 6, 6, -テトラメチルピペリジン1-オキシル（TEMPO）、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6, -テトラメチルピペリジン1-オキシル（4H-TEMPO）が例示される。なお、重合禁止剤は、後述する反応工程で添加したものであっても、反応工程後に上記一般式（2）で表される環状アミドアクリレートの安定化を目的に添加されたものなど、いずれでも構わない。

[0066] 本発明の組成物は更に顔料、染料、香料、酸化防止剤、ラジカル発生剤、光増感剤、紫外線吸収剤、無機粒子、有機粒子、ガラス繊維、炭素繊維、消泡剤、粘度調整剤等の各種添加剤を含んでいても構わない。特に光ラジカル発生剤を含んだ組成物は、UV硬化性組成物として、インクジェットインクや各種コーティングに好適に用いることができる。

[0067] <本発明の組成物の用途>

本発明の組成物は、重合体の原料として好ましく使用することができる。

本発明の組成物は、ホルミル基を有する化合物の含有量を低く設定することが可能であることから、重合体原料として使用した場合、良好な重合性を示すことが可能となる。また、重合体組成物に含まれるホルミル基を有する化合物やそれに起因する不純物の含有量を低くすることが可能となる。

本発明の組成物は、単独で重合体の原料としても良いが、他の単量体と共重合して重合体を製造しても良い。

上記他の単量体の具体例及び好ましい例は、上述のその他の単量体と同様のものが挙げられる。

[0068] 上記環状アミドアクリレート含有組成物を用いて重合体を製造する場合には、第一の本発明の環状アミド基含有重合体の製造方法と同様の方法により製造することが好ましい。

[0069] <<第三の本発明>>

＜環状アミドアクリレートの製造方法＞

本発明はまた、上記一般式（２）で表される環状アミドアクリレートを製造する方法であって、上記製造方法は、ピルビン酸、ピルビン酸塩、ピルビン酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物と、上記一般式（３）で表される化合物とを反応させる工程（以下、「反応工程」とも言う）を含む環状アミドアクリレートの製造方法でもある。これまで、ピルビン酸、ピルビン酸塩、ピルビン酸エステルと２級アミド化合物とは、反応しにくいことが知られていたが、上記一般式（３）で表される化合物のように２級アミド化合物を環状構造とすることにより、ピルビン酸、ピルビン酸塩、ピルビン酸エステルと特異的に反応することを見出した。

上記ピルビン酸、ピルビン酸塩、ピルビン酸エステルとは、一般式 $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{COOR}^3$ で表すことができる。ここで R^3 は、上記一般式（２）における R^1 と同様である。

[0070] 上記反応工程における、ピルビン酸、ピルビン酸塩、ピルビン酸エステルの合計の使用量と、上記一般式（３）で表される化合物の使用量の比はモル比で、 $0.01 : 1 \sim 100 : 1$ であることが好ましく、 $0.05 : 1 \sim 20 : 1$ であることがより好ましく、 $0.2 : 1 \sim 5 : 1$ であることがさらに好ましい。上記範囲であれば、反応収率が向上する傾向にある。

[0071] 上記反応工程は、無触媒で行っても良いが、触媒の存在下で行うことが好ましい。触媒としては、酸触媒が好ましく、例えば、*p*-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、*p*-オクチルベンゼンスルホン酸等の有機スルホン酸；有機スルホン酸基を有するイオン交換樹脂；硫酸、塩酸等の無機酸；リンタンングステン酸、ホスホタンングステン酸等のヘテロポリ酸；等が例示される。この中でも、上記一般式（２）で表される環状アミドアクリレートの収率が高く、副反応も抑えられる傾向にあることから、有機スルホン酸がより好ましく、*p*-トルエンスルホン酸が特に好ましい。触媒を使用する場合、一種のみを単独で使用しても良いし、二種以上を併用しても良い。

上記反応工程における触媒の使用量は、ピルビン酸、ピルビン酸塩、ピルビン酸エステル、上記一般式（３）で表される化合物の合計の使用量に対し、０．０１モル％以上、５０モル％以下であることが好ましく、０．０５モル％以上、２０モル％以下であることがより好ましく、０．１モル％以上、１０モル％以下であることがさらに好ましい。

[0072] 上記反応工程は、無溶媒で行っても良いが、溶媒の存在下で行うことが好ましい。使用可能な溶媒としては、水と共沸することが好ましく、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族炭化水素類；ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類を挙げることができる。溶媒を使用する場合、一種のみを単独で使用しても良いし、二種以上を併用しても良い。溶媒を使用する場合、その使用量に特に制限はないが、ピルビン酸、ピルビン酸塩、ピルビン酸エステル、上記一般式（３）で表される化合物の合計の使用量に対し、通常は０．００５～２０倍質量の範囲であり、好ましくは０．０１～１０倍質量の範囲である。

なお、溶媒を使用する場合、その一部または全部を、以前の反応で使用した溶媒とすることができる。その場合、以前の反応で使用した溶媒は、そのまま、あるいは精製後に、再使用される。

[0073] 上記反応工程における反応温度は、８０℃以上、１６０℃以下であることが好ましく、９０℃以上、１５０℃以下であることがより好ましく、１００℃以上、１４０℃以下であることがさらに好ましい。

反応時間としては、通常は０．１～５０時間であり、好ましくは０．５～４０時間であり、より好ましくは１～３０時間である。

[0074] 上記反応工程は、特に制限されないが、ラジカル重合防止の観点から、分子状酸素の存在下で反応を行うことが好ましい。

なお、上記反応工程は、加圧下、常圧下、減圧下のいずれで行っても良い。

[0075] 上記反応工程は、重合禁止剤の存在下で行っても良い。好ましい重合禁止剤としては、上記のものが例示される。上記反応工程における、重合禁止剤の

使用量は、ピルビン酸、ピルビン酸塩、ピルビン酸エステル、上記一般式（３）で表される化合物の合計の使用量に対して、質量比で、０ppm以上、１００００ppm以下であることが好ましく、５ppm以上、１００００ppm以下であることがより好ましく、１０ppm以上、９０００ppm以下であることがさらに好ましく、２０ppm以上、８０００ppm以下であることが特に好ましい。

[0076] 本発明の製造方法は、精製工程を含むことが好ましい。精製工程としては、蒸留工程および／または晶析工程を含むことが好ましい。上記蒸留工程は、加圧下、常圧下、減圧下のいずれで行っても良いが、減圧下、又は常圧下で行なうことが好ましい。例えば蒸留工程は、液温を６０～１６０℃で行うことが好ましい。

[0077] 本発明の製造方法は、上記反応工程を必須として含めばよく、任意の他の工程を含むことができる。

例えば、上記一般式（２）で表される環状アミドアクリレートが酸である場合に、アルカリ物質で中和する中和工程、上記一般式（２）で表される環状アミドアクリレートがエステルである場合に、アルカリ物質で加水分解する加水分解、反応溶媒を使用した場合に濃縮または反応溶媒の除去を行なう工程、水および／または有機溶剤で希釈する工程、反応に使用した触媒等を除去する工程、上記した不純物を取り除く為の精製工程、触媒を失活させる工程、重合禁止剤や着色防止剤等を添加する工程等である。

<実施例>

[0078] 以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限されるものではない。なお、特に断らない限り、以下において「部」は「質量部」を表すものとする。

[0079] <化合物の定量>

本発明の組成物は、下記条件にて、ガスクロマトグラフィー（以下、「GC」）もしくは液体クロマトグラフィー（以下、「LC」）により事前に作成した検量線を使用して定量した。

[0080] (GC条件)

測定装置：SHIMADZU社製 GC-2014 (商品名)

キャピラリーカラム：InertCap Pure-Wax (商品名) 長さ
30m×内径0.25mm、膜厚0.25μm

(LC条件)

測定装置：Waters社製 2695

カラム：資生堂社製 (CapCELL Pak C18 MGII Size 4
.6mm I.D. ×150mm)

溶離液：10mMリン酸ナトリウム水溶液／アセトニトリル=90／10 (v
ol%)

流速：1.0ml/min

温度：40℃

検出器：UV (210nm)

試料調整：試料1%溶液を、10μl注入。

[0081] (¹H NMRおよび¹³C NMR測定条件)

試料を重クロロホルムに溶解させ、¹H NMRおよび¹³C NMRにより評価し
た。

¹H NMRの測定条件：

測定装置：Varian製「Unity Plus」400MHz

¹H NMR (シングルパルス)、パルス角45°、パルス繰り返し時間3秒、
積算回数16回。

Pulse Sequence: s2pul

Ambient temperature

Acq. time 4.000 sec

Width 8000.0 Hz

OBSERVE H1, 399.6053723 MHz

DATA PROCESSING

FT size 65536

Total time 1 min, 52 sec

[0082] ^{13}C NMR測定条件：

測定装置：Varian製「Unity Plus」400MHz

^{13}C NMR（シングルパルス）、パルス角 45° 、パルス繰り返し時間0.939秒、積算回数128回。

Pulse Sequence: s2pul

Ambient temperature

Acq. time 1.061 sec

Width 30165.9 Hz

OBSERVE C13, 100.4808268 MHz

DECOUPLE H1, 399.6073706 MHz

Power 39 dB

continuously on

WALTZ-16 modulated

DATA PROCESSING

Line broadening 1.0 Hz

FT size 65536

Total time 558 hr, 34 min, 6 sec

[0083] <重量平均分子量・分散度の測定>

重量平均分子量（Mw）と重量平均分子量（Mn）は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により以下の条件で求めた。また、分散度は、重量平均分子量／数平均分子量であり、重量平均分子量と数平均分子量から算出した。

システム：東ソー社製GPCシステム HLC-8220

展開溶媒：クロロホルム（和光純薬工業製、特級）、流量：0.6ml／分

標準試料：TSK標準ポリスチレン（東ソー社製、PS-オリゴマーキット）

測定側カラム構成：ガードカラム（東ソー社製、TSK guard colu

mn SuperHZ-L)、分離カラム(東ソー社製、TSK gel SuperHZM-M) 2本直列接続

リファレンス側カラム構成: リファレンスカラム(東ソー社製、TSK gel SuperH-RC)

[0084] (塗膜外観・耐熱黄変性の評価方法)

ポリマーをクロロホルムに溶解し、10%の溶液とし、ガラス板上にアプリケーションを用いて塗付、室温で製膜した後、80℃の熱風乾燥機で20分間乾燥し、塗膜外観を目視観察した。引き続き、200℃の熱風乾燥機で20分間、熱処理し、塗膜の外観変化を目視観察した。

[0085] (耐湿性の評価方法)

ポリマーの粉体1gを直径5cmのアルミカップに広げ、23℃、50%RHの状態では24hr静置し、ポリマー粉体の状態を目視、指触で確認した。

[0086] <実施例1>

温度計、冷却管、攪拌器、ディーンスタークを付けた2L四つ口フラスコにピルビン酸メチル307g、2-ピロリドン171g、トルエン1040g、重合禁止剤としてメトキノン300mg、4H-TEMPO600mg、触媒としてp-トルエンスルホン酸一水和物3.8gを加え、攪拌しながらバス温132℃、内温が114℃になるまで加熱し、還流状態で水を留去しながら20時間反応させた。反応後、トルエンをエバポレーターで留去し、続いて、蒸留精製を行い、2-(2-オキソピロリジン-1-イル)アクリル酸メチル(PyAM)(本発明の組成物1)を203g得た。得られた組成物1をGCにて分析したところ、2-(2-オキソピロリジン-1-イル)アクリル酸メチル濃度が99.5質量%であり、2-ピロリドンが3000ppm含まれていた。なお、ホルミル基を有する化合物は検出されなかった(0ppmであった)。

[0087] <実施例2>

温度計、冷却管、攪拌器、ディーンスタークを付けた500mL四つ口フラスコにピルビン酸エチル87g、2-ピロリドン43g、トルエン260g

、重合禁止剤としてメトキノン75mg、4H-TEMPO150mg、触媒としてp-トルエンスルホン酸一水和物946mgを加え、攪拌しながらバス温132℃、内温が114℃になるまで加熱し、還流状態で水を留去しながら15時間反応させた。反応後、トルエンをエバポレーターで留去し、続いて、蒸留精製を行い、2-(2-オキソピロリジン-1-イル)アクリル酸エチル(本発明の組成物2)を43g得た。得られた組成物2をGCにて分析したところ、2-(2-オキソピロリジン-1-イル)アクリル酸エチル濃度が99.2wt%であり、2-ピロリドンが4800ppm含まれていた。得られた2-(2-オキソピロリジン-1-イル)アクリル酸エチルの¹H NMR、¹³C NMRをそれぞれ図1、2に示す。なお、ホルミル基を有する化合物は検出されなかった(0ppmであった)。

[0088] <実施例3>

温度計、冷却管、攪拌器、ディーンスタークを付けた四つ口フラスコにピルビン酸8.8g、2-ピロリドン4.8g、トルエン52g、重合禁止剤としてメトキノン10mg、4H-TEMPO10mgを攪拌しながらバス温132℃、内温が114℃になるまで加熱し、還流状態で水を留去しながら6時間反応させた。反応後、トルエンをエバポレーターで留去した。続いて、イソプロピルアルコールを用いて再結晶を行い、2-(2-オキソピロリジン-1-イル)アクリル酸(本発明の組成物3)を3.1g得た。得られた組成物3をLCにて分析したところ、2-(2-オキソピロリジン-1-イル)アクリル酸濃度が99.7wt%であり、2-ピロリドンが90ppm含まれていた。得られた2-(2-オキソピロリジン-1-イル)アクリル酸の¹H NMR、¹³C NMRをそれぞれ図3、4に示す。なお、ホルミル基を有する化合物は検出されなかった(0ppmであった)。

[0089] <実施例4>

温度計、冷却管、攪拌器、ディーンスタークを付けた500mL四つ口フラスコにピルビン酸88.3g、n-ブタノール89.0g、ベンゼン240g、触媒としてp-トルエンスルホン酸一水和物3.9gを加え、攪拌しな

がらバス温 95℃、内温 78℃になるまで加熱し、還流状態で水を留去しながら 6 時間反応させた。反応後、水で洗浄した後、トルエンをエバポレーターで留去し、続いて、蒸留精製を行い、ピルビン酸 n-ブチルを 120.2 g 取得した。

次に、温度計、冷却管、攪拌器、ディーンスタークを付けた 300 mL 四つ口フラスコに、上記で合成したピルビン酸 n-ブチル 35.5 g、2-ピロリドン 12.8 g、トルエン 120 g、重合禁止剤としてメトキノン 50 mg、4 H-T E M P O 50 mg、触媒として p-トルエンスルホン酸一水和物 0.6 g を加え、攪拌しながらバス温 132℃、内温が 114℃になるまで加熱し、還流状態で水を留去しながら 13 時間反応させた。反応後、トルエンをエバポレーターで留去し、続いて、カラムクロマトグラフィーにより精製を行い、2-(2-オキソピロリジン-1-イル)アクリル酸 n-ブチル (PyAB) (本発明の組成物 4) を 13.3 g 得た。得られた組成物 4 を GC にて分析したところ、2-(2-オキソピロリジン-1-イル)アクリル酸 n-ブチル濃度が 99.2 質量%であり、2-ピロリドンが 1800 ppm 含まれていた。得られた 2-(2-オキソピロリジン-1-イル)アクリル酸 n-ブチルの ^1H NMR、 ^{13}C NMR をそれぞれ図 5、6 に示す。なお、ホルミル基を有する化合物は検出されなかった (0 ppm であった)。

[0090] <実施例 5>

温度計、冷却管、攪拌器、ディーンスタークを付けた 500 mL 四つ口フラスコにピルビン酸 26.6 g、メトキシエタノール 30.4 g、ベンゼン 80 g、触媒として p-トルエンスルホン酸一水和物 1.1 g を加え、攪拌しながらバス温 95℃、内温 78℃になるまで加熱し、還流状態で水を留去しながら 4 時間反応させた。反応後、水で洗浄した後、トルエンをエバポレーターで留去し、続いて、蒸留精製を行い、ピルビン酸メトキシエチルを 36.4 g 取得した。

次に、温度計、冷却管、攪拌器、ディーンスタークを付けた 300 mL 四つ

口フラスコにピルビン酸メトキシエチル 29.3 g、2-ピロリドン 17.1 g、トルエン 120 g、重合禁止剤としてメトキノン 50 mg、4 H-T EMPO 50 mg、触媒として p-トルエンスルホン酸一水和物 0.6 g を加え、攪拌しながらバス温 132℃、内温が 114℃ になるまで加熱し、還流状態で水を留去しながら 18 時間反応させた。反応後、トルエンをエバポレーターで留去し、続いて、カラムクロマトグラフィーにより精製を行い、2-（2-オキソピロリジン-1-イル）アクリル酸メトキシエチル（PyAME）（本発明の組成物 5）を 20.8 g 得た。得られた組成物 5 を GC にて分析したところ、2-（2-オキソピロリジン-1-イル）アクリル酸メトキシエチル濃度が 99.6 質量%であり、2-ピロリドンが 1000 ppm 含まれていた。得られた 2-（2-オキソピロリジン-1-イル）アクリル酸メトキシエチルの ^1H NMR、 ^{13}C NMR をそれぞれ図 7、8 に示す。なお、ホルミル基を有する化合物は検出されなかった（0 ppm であった）。

[0091] 実施例 1～5 における結果から、本発明の組成物は、一般式（2）で表される環状アミドアクリレートの高純度を高く設定することが可能であり、重合を阻害するおそれのあるホルミル基を有する化合物の含有量を低く押さえることが可能であることが明らかとなった。

[0092] （実施例 6）

攪拌装置、温度センサー、冷却管および窒素導入管を備えた反応装置に、実施例 1 で得られた PyAM 10 質量部と、イオン交換水 5 質量部とを仕込み、これに窒素を通じつつ、75℃ まで昇温させた。重合開始剤として 0.02 質量部の VA057（和光純薬社製）を 3 時間毎に 3 回添加して 9 時間にわたり重合を行なった。得られたポリマー溶液をアセトンにより再沈し、減圧で乾燥することで、白色のポリマー（ポリマー（1））を得た。ポリマー（1）の重量平均分子量（標準ポリスチレン換算）は 18,000 であった。ポリマー（1）の ^1H NMR を図 9 に示す。

ポリマー（1）について、上記の方法で、塗膜外観、耐熱黄変性、耐湿性を

評価した。評価結果を表 1 にまとめた。

[0093] (実施例 7)

攪拌装置、温度センサー、冷却管および窒素導入管を備えた反応装置に、実施例 1 で得られた P y A M 6 質量部と、スチレン 4 質量部、1, 4 - ジオキサン 10 質量部とを仕込み、これに窒素を通じつつ、100℃まで昇温させた後、重合開始剤として 0. 02 質量部のルペロックス 575 (アルケマ吉富社製) を 3 時間毎に 3 回加え、9 時間にわたり重合を行なった。得られたポリマー溶液をヘキサンにより再沈し、減圧で乾燥することで、白色のポリマー (ポリマー (2)) を得た。ポリマー (2) の重量平均分子量 (標準ポリスチレン換算) は 88, 000 であった。ポリマー (2) の ¹H NMR を図 10 に示す。ポリマー (2) について、上記の方法で、塗膜外観、耐熱黄変性、耐湿性を評価した。評価結果を表 1 にまとめた。

[0094] (実施例 8)

攪拌装置、温度センサー、冷却管および窒素導入管を備えた反応装置に、実施例 5 で得られた P y A M E 10 質量部と、イオン交換水 10 質量部とを仕込み、これに窒素を通じつつ、75℃まで昇温させた。重合開始剤として 0. 05 質量部の V A O 57 (和光純薬社製) を 3 時間毎に 3 回添加して 9 時間にわたり重合を行なった。溶媒の水をエバポレーターを用いて留去したのち、アセトンに希釈してジイソプロピルエーテルにより再沈した。得られたポリマーを 100℃で乾燥することで、白色のポリマー (ポリマー (3)) を得た。ポリマー (3) の重量平均分子量 (標準ポリスチレン換算) は 10, 700 であった。ポリマー (3) の ¹H NMR を図 11 に示す。ポリマー (3) について、上記の方法で、塗膜外観、耐熱黄変性、耐湿性を評価した。評価結果を表 1 にまとめた。

[0095] (比較例 1)

N - ビニルピロリドンのホモポリマー (市販品、P V P K - 30) について、上記の方法で、塗膜外観、耐熱黄変性、耐湿性を評価した。評価結果を表 1 にまとめた。

[0096] (比較例2)

PyAMを、N-ビニルピロリドン(NVP)に変更した以外は、実施例7と同様にして、白色のポリマー(比較ポリマー(2))を得た。比較ポリマー(2)の重量平均分子量(標準ポリスチレン換算)は27,000であった。比較ポリマー(2)について、上記の方法で、塗膜外観、耐熱黄変性、耐湿性を評価した。評価結果を表1にまとめた。

[0097] [表1]

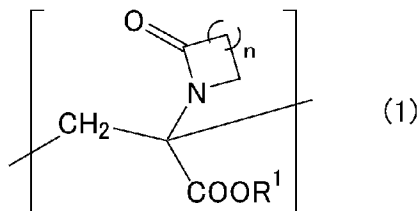
	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2
	PyAM ホモポリマー	PyAM-ST 共重合体	PyAME ホモポリマー	NVP ホモポリマー	NVP-ST 共重合体
塗膜外観	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	やや濁り
耐熱黄変性	変化なし	変化なし	変化なし	黄変	やや黄変
耐湿性	変化なし	変化なし	変化なし	やや ブロッキング	変化なし

[0098] このように本発明の環状アミド基含有重合体は、従来の代表的な環状アミド基含有重合体である、N-ビニルピロリドン系ポリマーと比較して、塗膜の外観、耐熱黄変性、耐湿性に優れたものであることが明らかである。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表される構造単位を有することを特徴とする環状アミド基含有重合体。

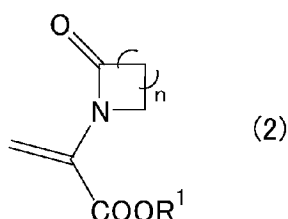
[化1]



上記一般式（１）において、 n は１～４の数を表し、 R^1 は、水素原子、炭素数１～３０の有機基、金属原子又はアンモニウム塩を表す。

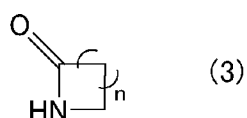
[請求項2] 環状アミドアクリレートを含む組成物であって、
該組成物は、組成物１００質量％に対して、下記一般式（２）で表される環状アミドアクリレートを２０質量％以上、９９．９９９９９質量％以下の割合で含み、下記一般式（３）で表される化合物を０．１ppm以上、５００００ppm以下の割合で含むことを特徴とする環状アミドアクリレート含有組成物。

[化2]



上記一般式（２）において、 n は１～４の数を表し、 R^1 は、水素原子、炭素数１～３０の有機基、金属原子又はアンモニウム塩を表す。

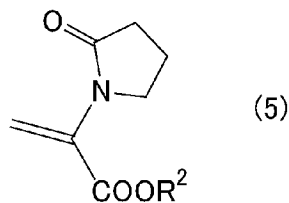
[化3]



上記一般式（３）において、 n は１～４の数を表す。

[請求項3] 下記一般式（５）で表されることを特徴とする環状アミドアクリレート。

[化4]

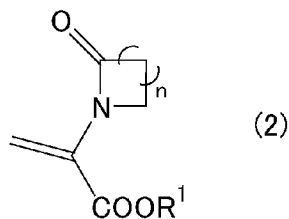


上記一般式（５）において、 R^2 は、水素原子、炭素数２～３０の有機基、金属原子又はアンモニウム塩を表す。

[請求項4] 下記一般式（２）で表される環状アミドアクリレートを製造する方法であって、

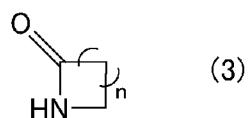
該製造方法は、ピルビン酸、ピルビン酸塩、ピルビン酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物と、下記一般式（３）で表される化合物とを反応させる工程を含むことを特徴とする環状アミドアクリレートの製造方法。

[化5]



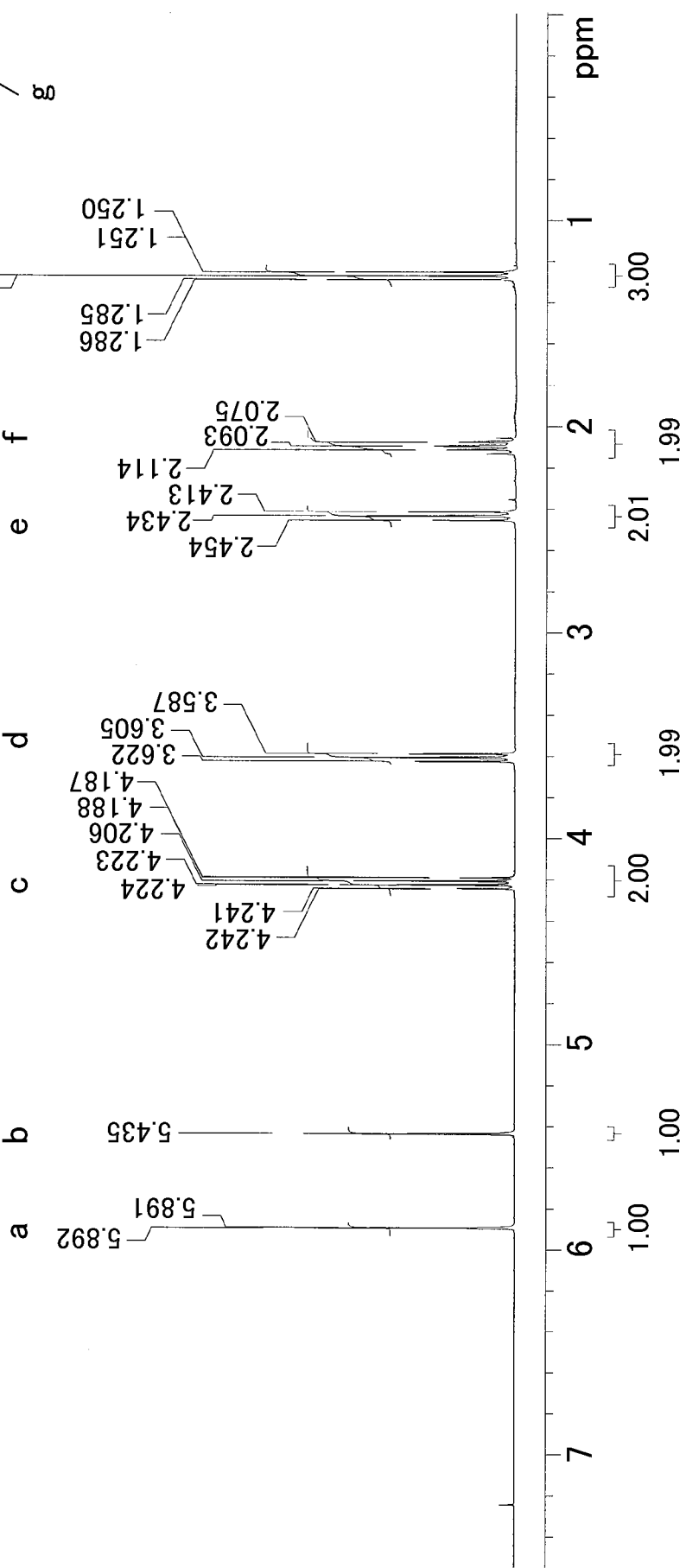
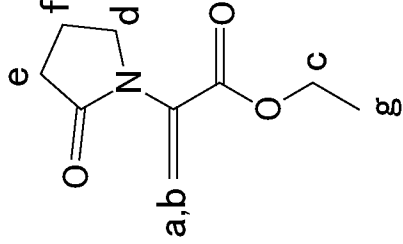
上記一般式（２）において、 n は１～４の数を表し、 R^1 は、水素原子、炭素数１～３０の有機基、金属原子又はアンモニウム塩を表す。

[化6]

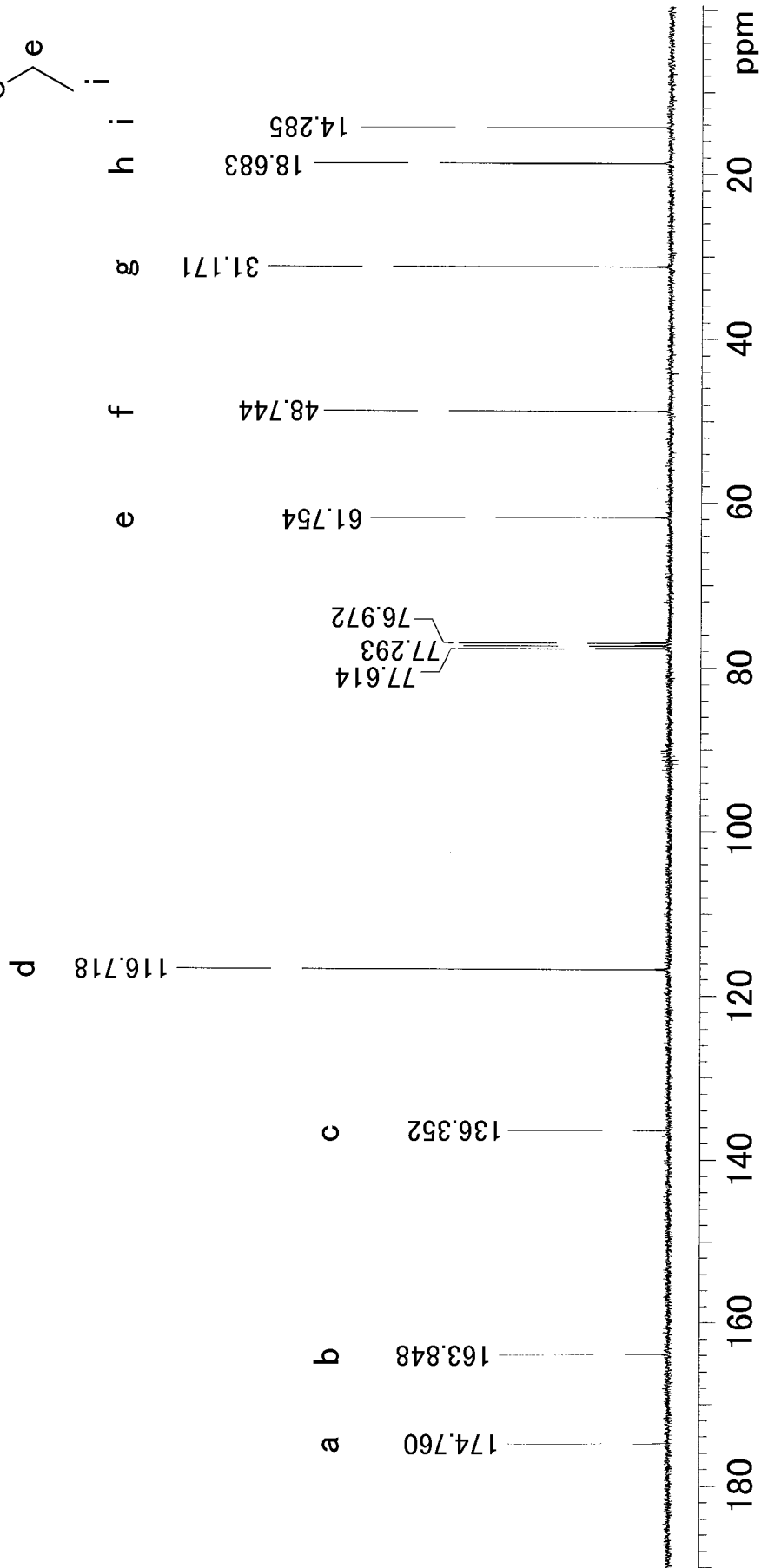
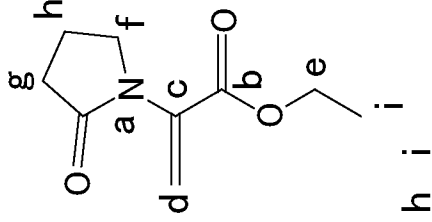


上記一般式（３）において、 n は１～４の数を表す。

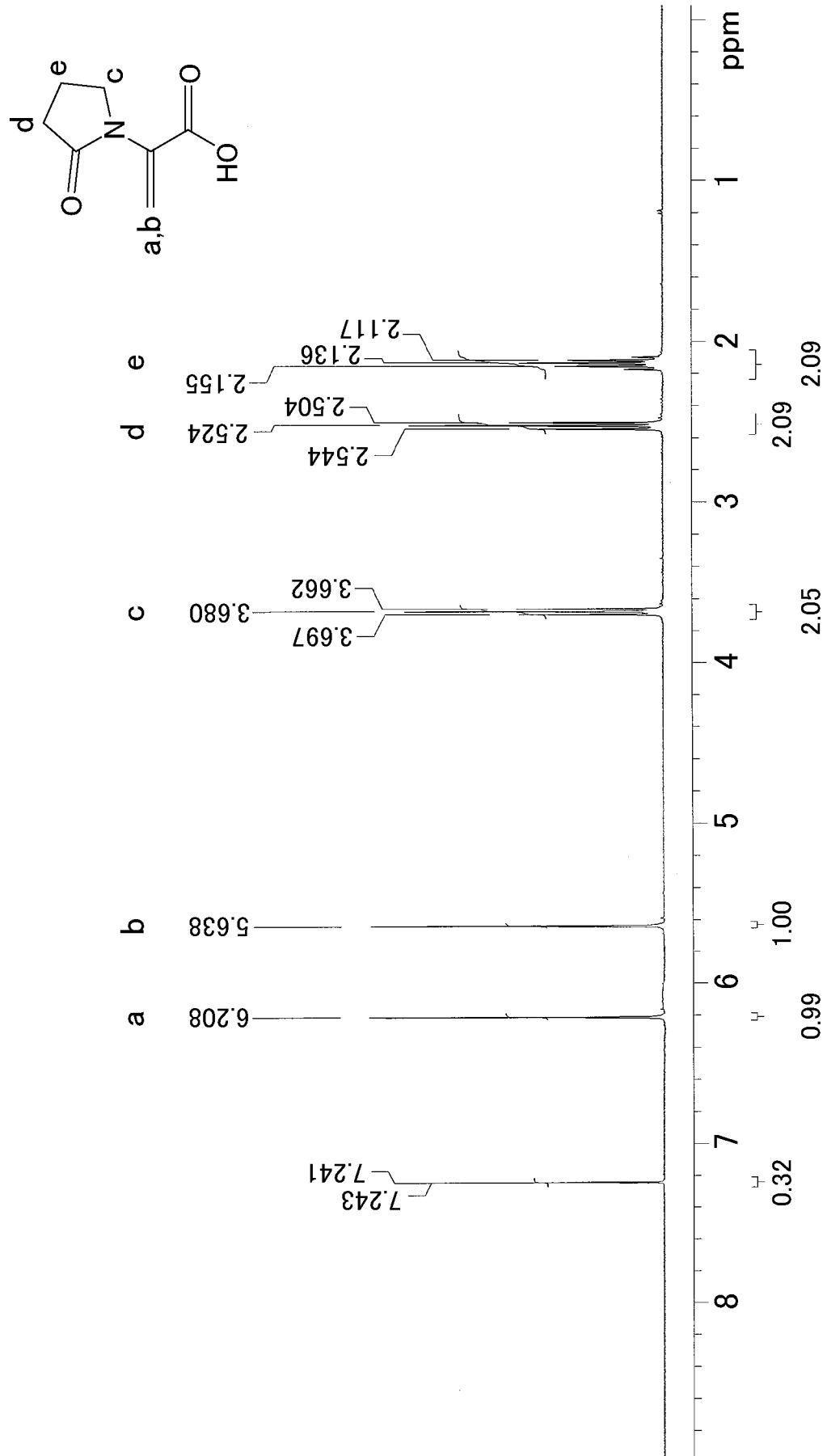
[図1]

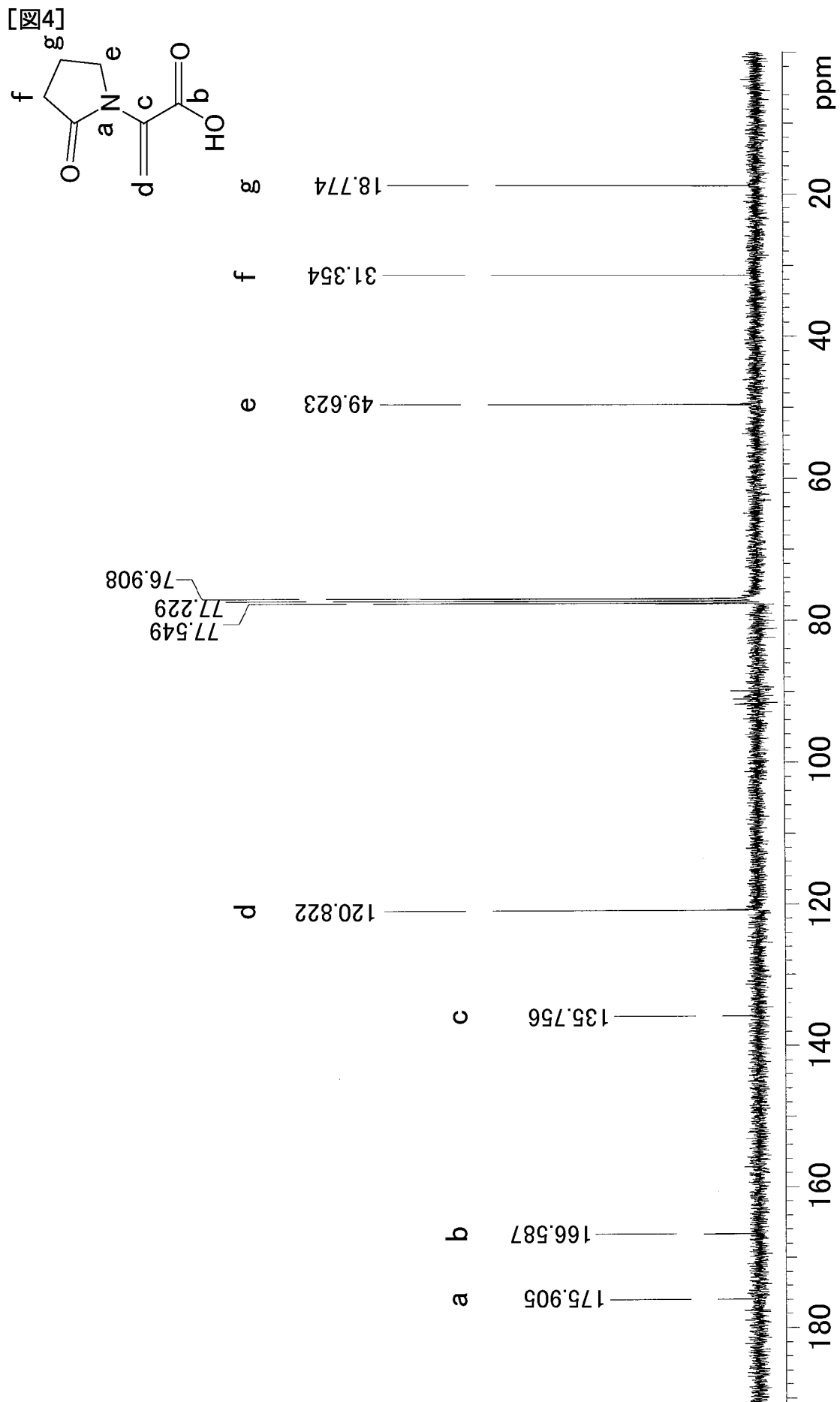


[2]

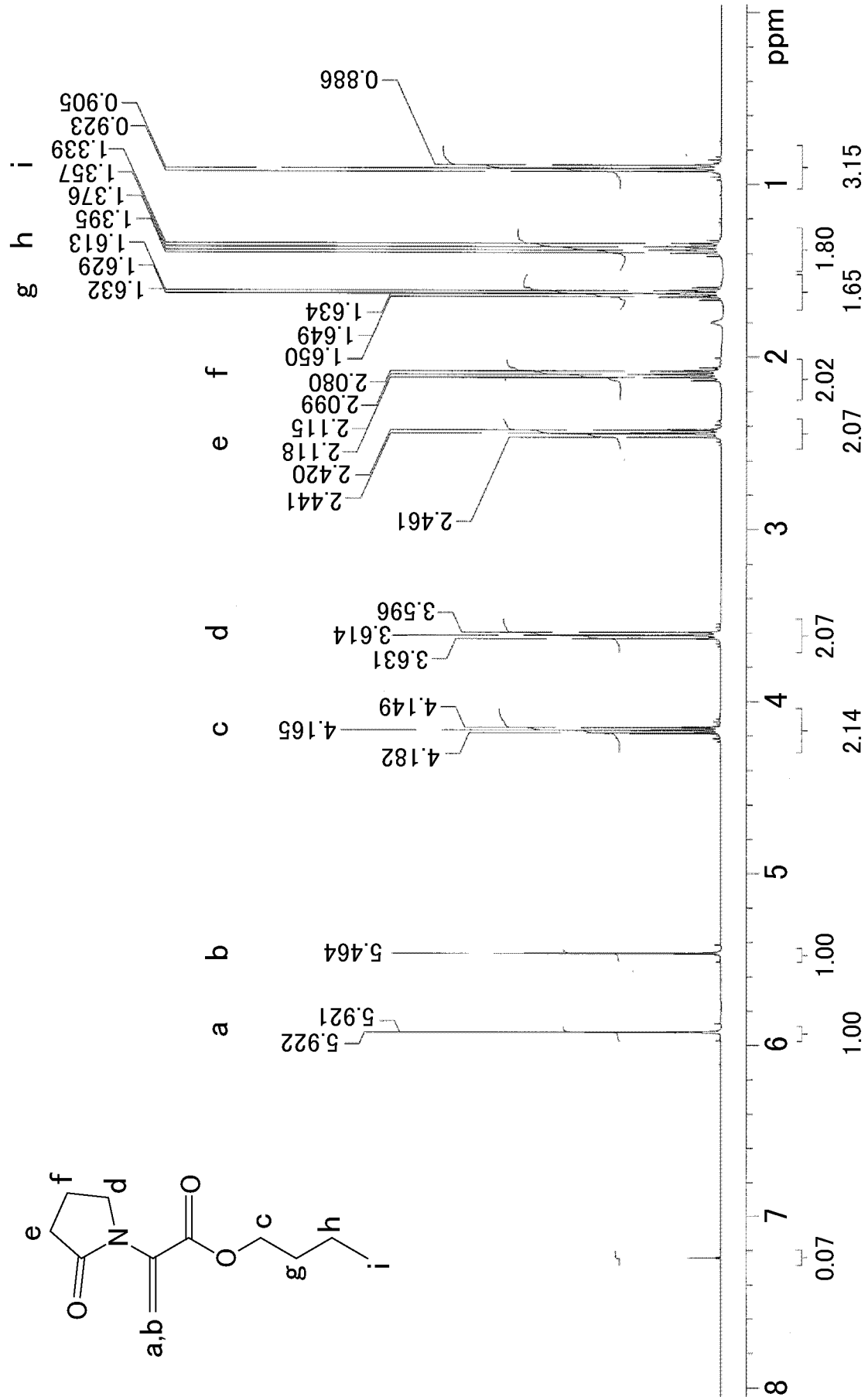


[図3]



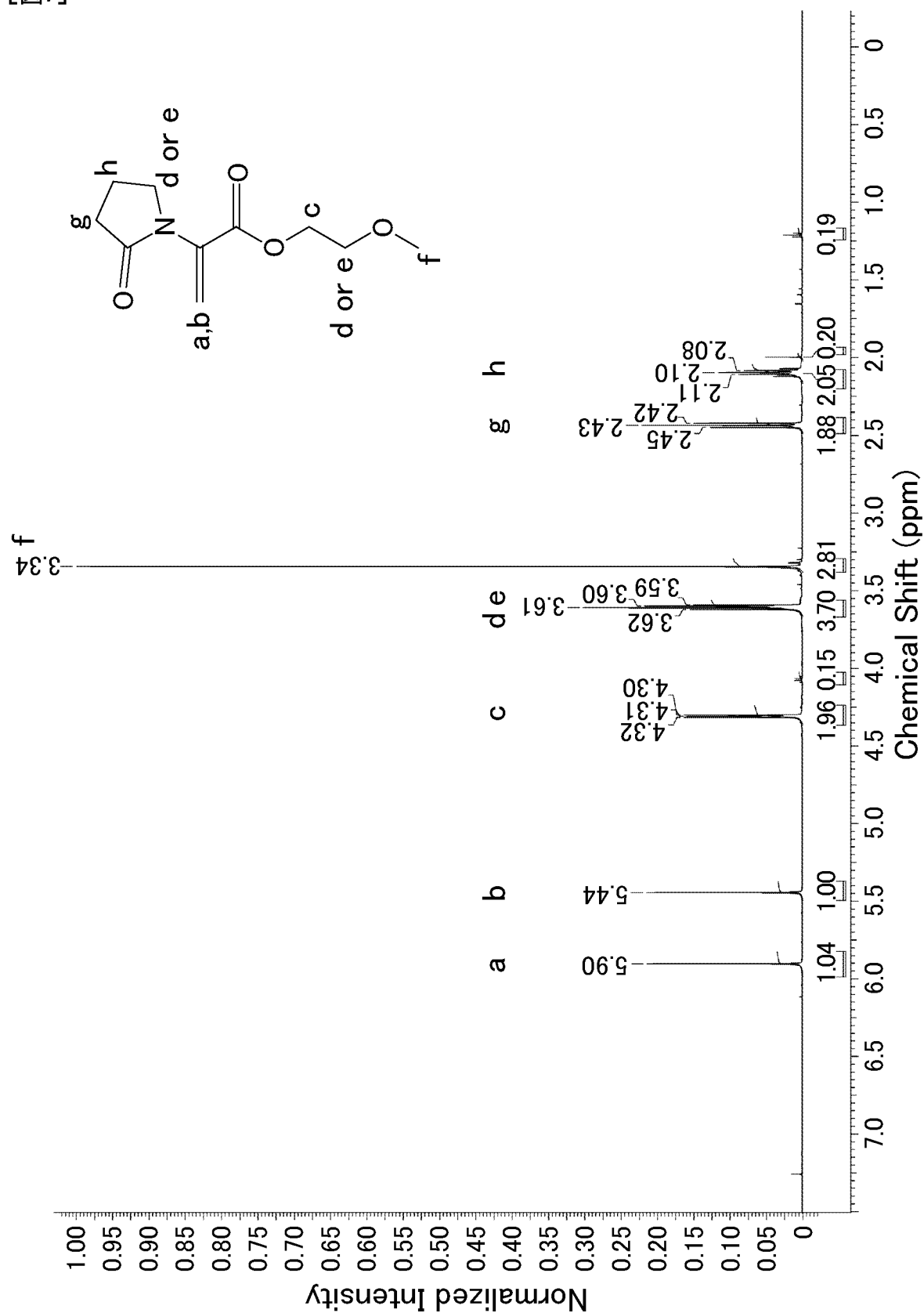


[5]

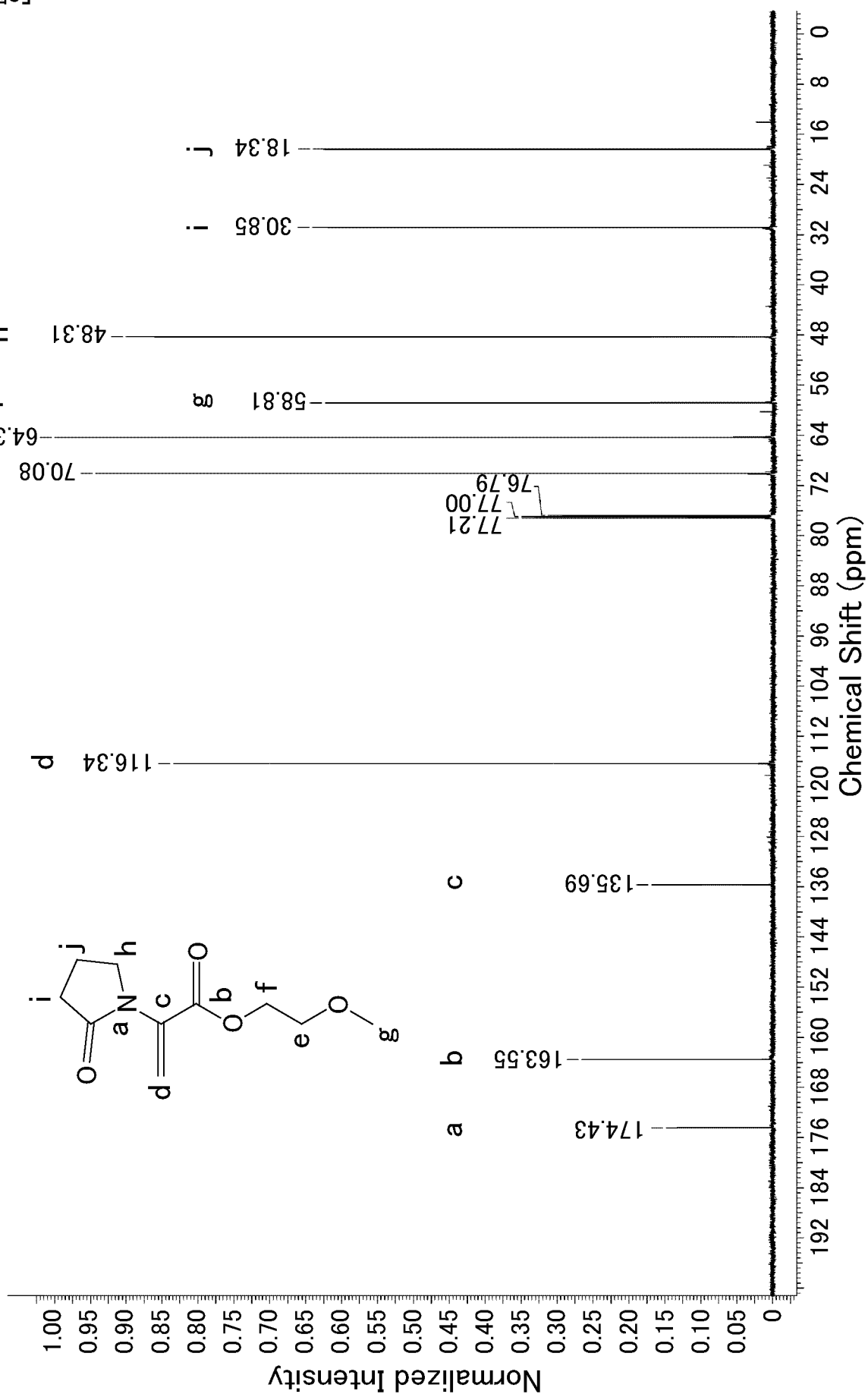


[illegible]

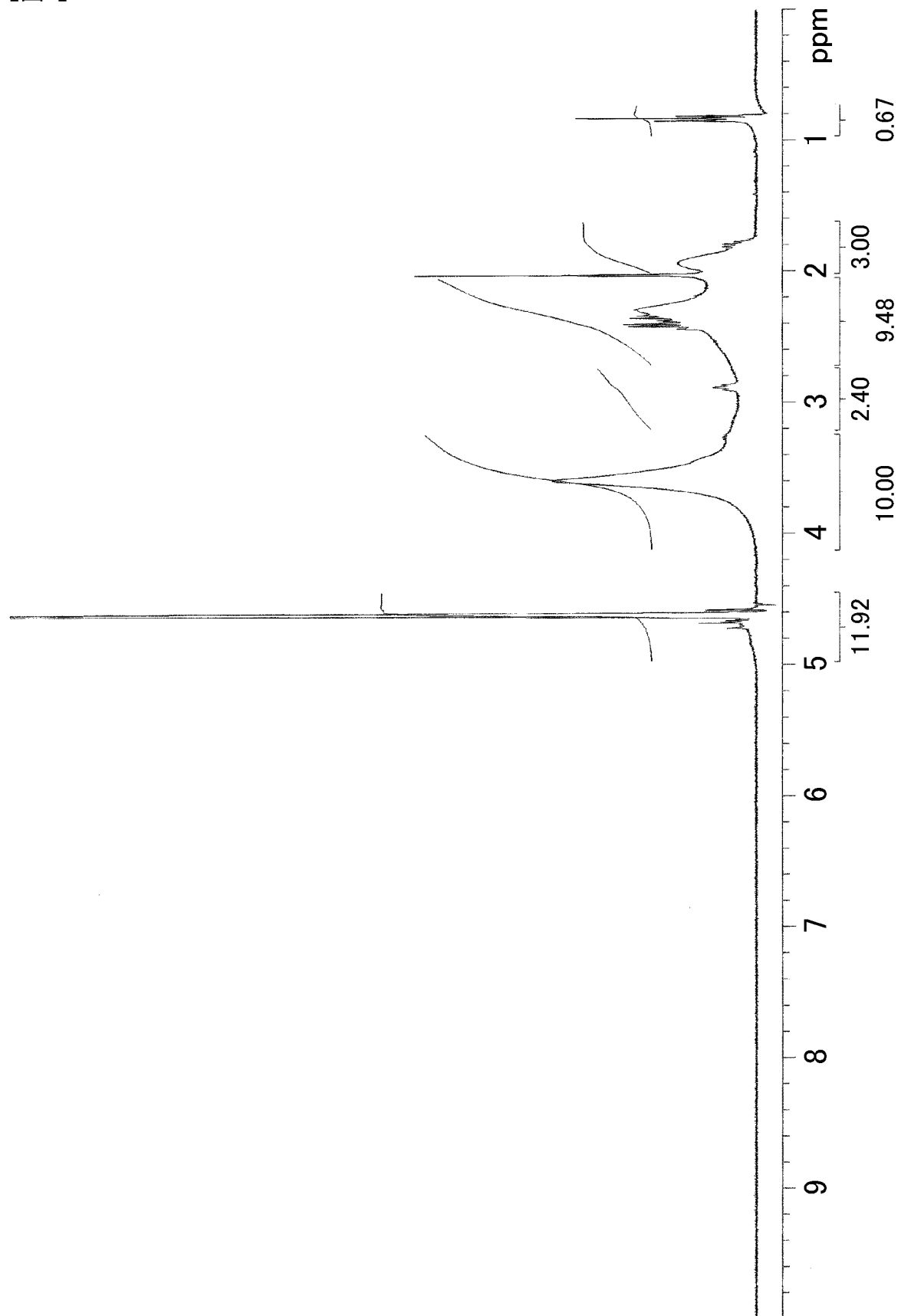
[図7]



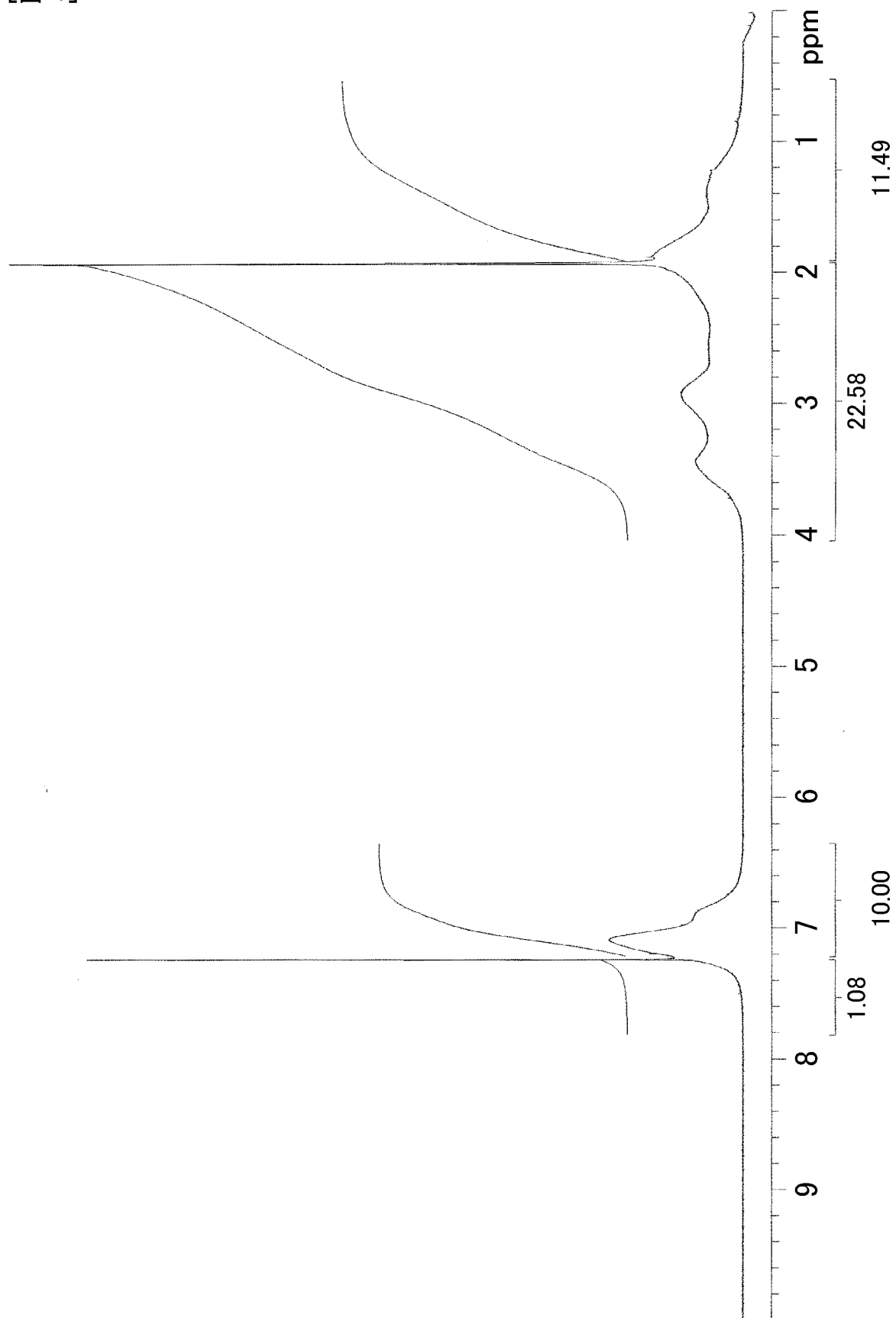
[8]



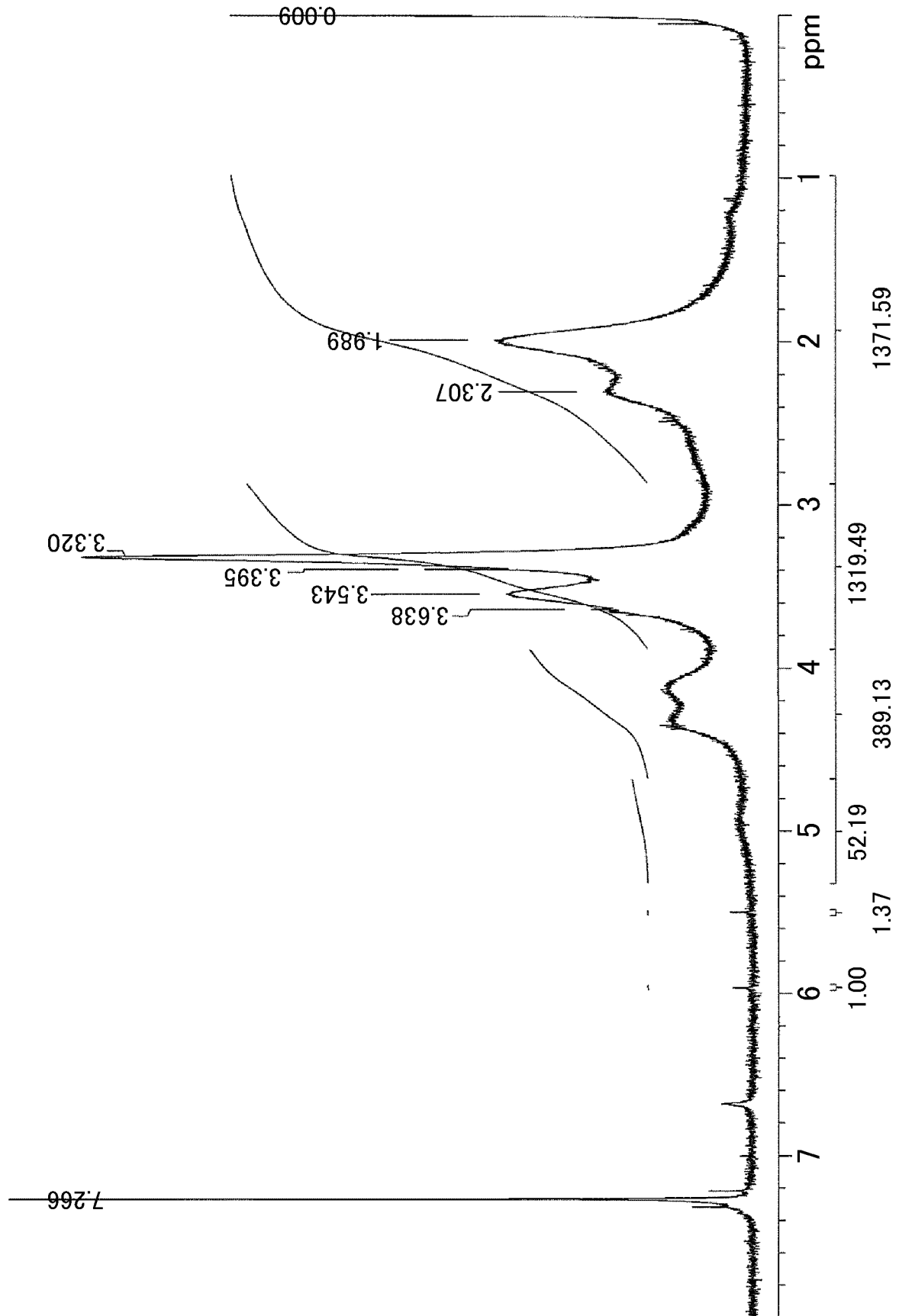
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/081989

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F26/06(2006.01)i, C07D207/27(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F26/00-26/12, C07D201/00-213/90

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 64-019026 A (BASF AG.), 23 January 1989 (23.01.1989), claims; page 2, lower left column, line 20 to page 5, upper right column, line 15; example 21 & US 4997955 A & EP 295553 A1	1, 3 2, 4
X A	US 3022293 A (Lee A. Miller), 20 February 1962 (20.02.1962), claims 1 to 13; column 1, line 9 to column 5, line 30; examples 2 to 4, 6, 7 (Family: none)	2, 3 1, 4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 March 2015 (05.03.15)

Date of mailing of the international search report
17 March 2015 (17.03.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/081989

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2004-509947 A (Eastman Chemical Co.), 02 April 2004 (02.04.2004), claims; paragraphs [0017] to [0073] & US 2002/0042508 A1 & US 2004/0106593 A1 & US 2004/0106788 A1 & US 2005/0171082 A1 & EP 1322609 A2 & WO 2002/026705 A2	2, 3 1, 4
A	JP 60-500446 A (Biotec S.A.), 04 April 1985 (04.04.1985), claims; page 2, upper left column, line 10 to page 3, lower left column, line 19 & US 4673690 A & EP 113330 A1 & EP 161249 A1 & WO 1984/002523 A1	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08F26/06(2006.01)i, C07D207/27(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08F26/00-26/12, C07D201/00-213/90

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2015年
日本国実用新案登録公報	1996-2015年
日本国登録実用新案公報	1994-2015年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 64-019026 A（ビーエーエスエフ・アクチエンゲゼルシャフト） 1989.01.23, 特許請求の範囲, 第2頁左下欄第20行-第5頁右上 欄第15行、実施例21 & US 4997955 A & EP 295553 A1	1, 3 2, 4
X A	US 3022293 A (Lee A. Miller) 1962.02.20, Claim 1-13, 第1欄第9行-第5欄第30行, Example 2-4, 6, 7（フ ァミリーなし）	2, 3 1, 4
X	JP 2004-509947 A（イーストマン ケミカル カンパニー）	2, 3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

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

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

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

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

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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.03.2015

国際調査報告の発送日

17.03.2015

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

大木 みのり

4 J

4871

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	2004.04.02, 特許請求の範囲, 【0017】－【0073】 & US 2002/0042508 A1 & US 2004/0106593 A1 & US 2004/0106788 A1 & US 2005/0171082 A1 & EP 1322609 A2 WO 2002/026705 A2	1, 4
A	JP 60-500446 A (バイオテック ソシエテ アノニム) 1985.04.04, 請求の範囲, 第2頁左上欄第10行－第3頁左下欄第19行 & US 4673690 A & EP 113330 A1 & EP 161249 A1 & WO 1984/002523 A1	1-4