



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 698 16 247 T2 2004.06.03

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 922 709 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 698 16 247.1

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/JP98/02357

(96) Europäisches Aktenzeichen: 98 921 862.3

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 98/054194

(86) PCT-Anmeldetag: 28.05.1998

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 03.12.1998

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 16.06.1999

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 09.07.2003

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 03.06.2004

(51) Int Cl.⁷: C07F 9/6574

C07F 9/09

(30) Unionspriorität:

14214697 30.05.1997 JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:

CH, DE, FR, GB, IT, LI, NL

(73) Patentinhaber:

NOF Corp., Tokio/Tokyo, JP

(72) Erfinder:

KITANO, Shigeru, Shinagawa-ku, JP; OHTA, Toshihiko, Chita-gun, Aichi 470-2362, JP; SUZUKI, Hiroshi, Oita-shi, Oita 870-0164, JP; HAYASHI, Akio, Adachi-ku, JP; MURATA, Yoshishige, Setagaya-ku, JP; MATSUYAMA, Kazuo, Gamagoori-shi, Aichi 443-0103, JP; NAKAMOTO, Kenichiro, Kamakura-shi, JP

(74) Vertreter:

Patent- und Rechtsanwälte Kraus & Weisert,
80539 München

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON (METH)ACRYLATDERIVATEN

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**Technisches Gebiet**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines (Meth)acrylatderivats, das eine (Meth)acrylatgruppe und entweder eine Dioxaphosphorangruppe oder eine Dioxaphosphorinangruppe hat.

Stand der Technik

[0002] Es ist bekannt, dass Phospholipide eine Komponente von Biomembranen sind. Phosphatidylcholin, das eines der Phospholipiden ist, ist ein Glycerinester einer langkettigen Alkylcarbonsäure mit einer Phosphorylcholingruppe in ihrem polaren Teil.

[0003] In neuerer Zeit wurde bestimmte Anstrengungen unternommen, um eine phospholipidähnliche Verbindung mit einer Phosphorylcholingruppe zu synthetisieren. So ist bereits zum Beispiel ein Verfahren zur Herstellung des angestrebten Phosphorylcholinderivats bekannt, bei dem 2-Chlor-2-oxo-1,3,2-dioxaphosphoran (das manchmal nachstehend auch als „COP“ bezeichnet ist) mit einer Verbindung, die eine Hydroxylgruppe hat, in Gegenwart eines tertiären Amins wie von Triethylamin, das als Chlorwasserstoffänger wirkt, umgesetzt wird, um ein 2-Oxo-1,3,2-dioxaphosphoranderivat herzustellen; und bei dem dann das resultierende Derivat mit Trimethylamin zur Umsetzung gebracht wird (Bull. Soc. Chim. Fr., S. 667–671, 1974, C.R. Acad. Sc. Paris, Bd. 283, Serie C, S. 229–231, 1976, Zh. Org. Khim. 16(1), S. 31–33, 1980, C.R. Acad. Sc. Paris, Bd. 275, Serie C, S. 1125–1127 (1972)).

[0004] Die JP 58 154591 A betrifft die Herstellung von unter anderem 2-(Methacryloyloxy)ethyl-2'-(trimethylammonium)ethylphosphat durch Umsetzung von Hydroxyethylmethacrylat mit 2-Chlor-2-oxo-1,3,2-dioxaphosphoran in Gegenwart eines tertiären Amins bei –50 bis etwa 0°C und Umsetzung der resultierenden Verbindung mit einem tertiären Amin bei Raumtemperatur bis etwa 60°C.

[0005] Die JP 60 184093 A betrifft die Herstellung von Pseudo-Phospholipid-Monomeren durch Oxidation von 2-Chlor-1,3,2-dioxaphosphoran und anschließende Zugabe des Oxidationsprodukts zu einer Lösung von Hydroxyethylmethacrylat und Et₃N in Et₂O, um die Pseudo-Phospholipid-Monomere zu erhalten.

[0006] Die US-PS 4 614 830 betrifft ein Verfahren zur Veresterung von 3,4-Dihydroxyphenyl-N-alkylaminoalkylketonen mit Arylcabsonsäurechloriden, umfassend die Veresterung in Gegenwart einer katalytischen Menge eines 4-Di-niedrig-alkylaminopyridins oder 4-(1-Pyrrolidinyl)pyridins und eines Säureakzeptors, umfassend ein tertiäres Amin oder ein sterisch gehindertes sekundäres Amin.

[0007] Die WO 97 10193 A betrifft Ethinyl-substituierte aromatische Verbindungen, Polymere der Ethinyl-substituierten aromatischen Verbindungen und Verfahren zu ihrer Herstellung sowie die Verwendung der Ethinyl-substituierten aromatischen Verbindungen und Polymere davon. Die Herstellung beinhaltet die Verwendung von Säureakzeptoren wie von Aminen und von Arylethinylierungskatalysatoren mit Einschluss von Kupfer und/oder Palladium, einer Phosphinquelle, vorzugsweise Triarylphosphinen.

[0008] Es ist auch ein 2-((Meth)acryloyloxy)alkyl-2-(trimethylammonium)ethylphosphat (nachstehend manchmal auch als „(M)APC“ bezeichnet) bekannt, das die Phosphorylcholingruppe und eine als polymerisierbare Gruppe eingeführte (Meth)acryloylgruppe aufweist. Verfahren zur Herstellung von diesem „(M)APC“ und 2-(2-Oxo-1,3,2-dioxyaphosphoryl)alkyl(meth)acrylat, einem Zwischenprodukt von diesem „(M)APC“ (manchmal nachstehend auch als „OP(M)A“ bezeichnet), sind gleichfalls schon vorgeschlagen worden.

[0009] So ist z. B. bereits bekannt, dass das Zwischenprodukt „OPMA“ in der Weise hergestellt werden kann, dass 2-Hydroxyethylmethacrylat mit „COP“ in Gegenwart eines tertiären Amins umgesetzt wird, und dass das Nebenprodukt, nämlich das Hydrochlorid des tertiären Amins, entfernt wird. Es ist auch bekannt, dass „MAPC“ dadurch hergestellt werden kann, dass das erhaltene „OPMA“ mit einem tertiären Amin wie Trimethylamin umgesetzt wird (JP-B-2-49316 und WO95/14702-Beschreibung). Jedoch ist es im Fall dieser Herstellungsverfahren schwierig, das Nebenprodukt genügend zu entfernen, das auf das tertiäre Amin zurückzuführen ist, welches als Chlorwasserstoffabfangmittel eingesetzt worden ist. Dazu kommt noch, dass die Reaktionsflüssigkeit und das angestrebte „(M)APC“ dazu neigen, eine hellgelbe oder dunkelbraune Farbe anzunehmen. Weiterhin ist die Reaktionsgeschwindigkeit nicht genügend schnell.

[0010] Dann wurde auch schon vorgeschlagen, die Reaktion unter vermindertem Druck und in Abwesenheit eines tertiären Amins durchzuführen (JP-A-8-239394). Jedoch wird bei diesem Verfahren Chlorwasserstoff als Ergebnis der Reaktion bei vermindertem Druck erzeugt. Es benötigt eine lange Zeit, um das Gas zu entfernen. Weiterhin führt die Reaktion zu einem niedrigen Reaktionsverhältnis.

[0011] Es ist auch schon vorgeschlagen worden, „(M)APC“ in der Weise herzustellen, dass 2-Hydroxyethylmethacrylat mit „COP“ unter Verwendung eines speziellen Acetonitrils in Gegenwart von Triethylamin umgesetzt wird und dass dann der Ring durch Umsetzung mit Trimethylamin geöffnet wird und gegebenenfalls das Produkt aus trockenem Acetonitril umkristallisiert wird (JP-A-9-505578). Jedoch tritt auch bei diesem Verfahren eine Verfärbung der Reaktionsflüssigkeit und des Produkts auf. Es ist daher zur Herstellung von beispielsweise

Kontaktlinsen durch Polymerisation des erhaltenen „(M)APC“ erforderlich, eine Stufe der Entfernung der färbenden Substanz aus „(M)APC“, beispielsweise durch Absorption an Aktivkohle, durch Umkristallisation oder Säulenchromatographie, durchzuführen. Daher kann die Produktionsstufe nicht vereinfacht werden.

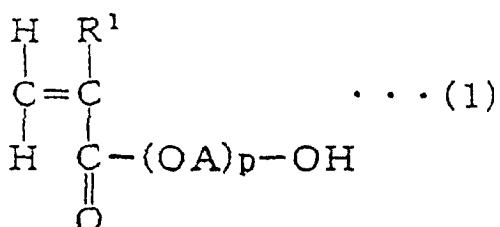
Offenbarung der Erfindung

[0012] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung eines (Meth)acrylatderivats mit schneller Reaktionsgeschwindigkeit und hoher Ausbeute des Produkts mit hoher Reinheit zur Verfügung zu stellen.

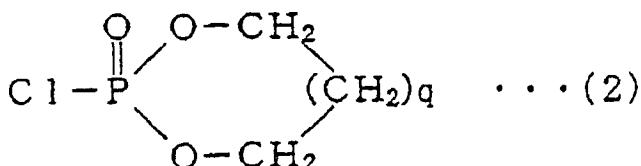
[0013] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung eines (Meth)acrylatderivats zur Verfügung zu stellen, bei dem die Verfärbung der Reaktionsflüssigkeit und des Produkts verringert wird und die Reinigungsstufen vereinfacht werden können.

[0014] Die benannten Erfinder haben ausgedehnte Untersuchungen durchgeführt, um die obigen Probleme zu lösen, und sie haben gefunden, dass es möglich ist, die Bildung von Nebenprodukten mit Einschluss von färbenden Substanzen zu unterdrücken und das angestrebte Produkt mit schneller Reaktionsgeschwindigkeit zu erhalten, indem ein sekundäres Amin mit einer spezifischen Basizität und Konfiguration anstelle von tertiären Aminen eingesetzt wird, die zuvor als Abfangmittel für Chlorwasserstoff eingesetzt wurden. Hierdurch wurde die vorliegende Erfindung vervollständigt.

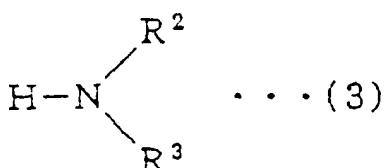
[0015] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung eines (Meth)acrylat-derivats, umfassend die Stufe der Umsetzung einer Verbindung der Formel (1):



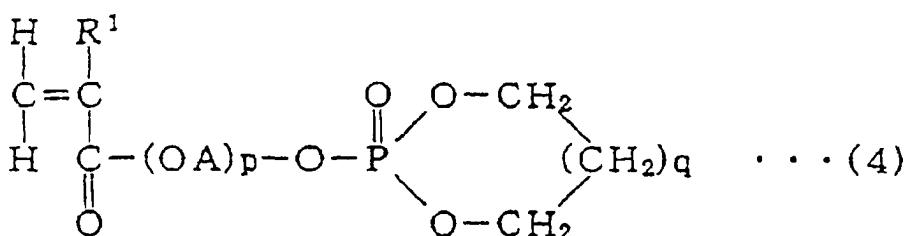
(worin R¹ für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe steht, und A für eine geradkettige oder verzweigte Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen steht, und p eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet), mit einem Chlordioxaphosphoratherivat, das aus einem Chlordioxanphosphoratherivat oder einem Chlordioxaphosphoratherivat besteht und durch die Formel (2) dargestellt wird:



(worin q den Wert 0 oder 1 hat) in Gegenwart eines sekundären Amins der Formel (3):



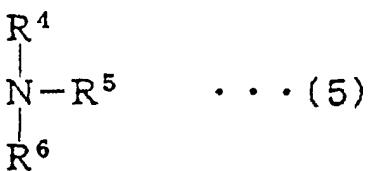
(worin R² und R³ gleiche oder verschiedene Gruppen bedeuten und jeweils eine Isoalkyl-, sec-Alkyl-, tert-Alkyl- oder Cycloalkylgruppe mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine Aryl- oder Arylalkylgruppe mit 6 bis 9 Kohlenstoffatomen bedeuten, oder alternativ R² und R³ miteinander unter Bildung eines Rings verbunden sein können) zur Bildung eines (Meth)acrylatderivats der Formel (4):



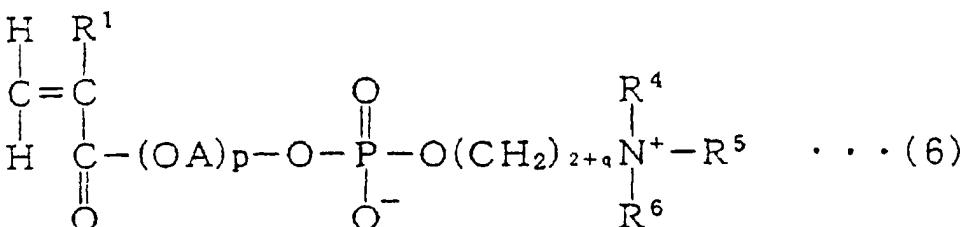
(worin R^1 , A, p und q die gleichen Bedeutungen wie R^1 , A, p und q im Zusammenhang mit den Formeln (1) und

(2) haben) (dieses Verfahren wird nachstehend auch als erstes Herstellungsverfahren gemäß der vorliegenden Erfindung bezeichnet).

[0016] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird auch ein Verfahren zur Herstellung eines (Meth)acrylatderivats bereitgestellt, umfassend die Stufen der Umsetzung einer Verbindung der Formel (1) mit einem Chlordioxaphosphorderivat der Formel (2) (nachstehend auch manchmal als „durch die Formel (2) angegebenes Derivat“ bezeichnet) in Gegenwart eines sekundären Amins der Formel (3) zur Herstellung eines (Meth)acrylatderivats der Formel (4) und Umsetzung des so erhaltenen (Meth)acrylatderivats mit einem tertiären Amin der Formel (5):



(worin R^4 , R^5 und R^6 gleiche oder verschiedene Gruppen bedeuten und jeweils eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten, die miteinander unter Bildung eines Rings verbunden sein können) zur Herstellung eines (Meth)acrylatderivats der Formel (6):



(worin R^1 , A , p und q die gleichen Bedeutungen wie R^1 , A , p und q im Zusammenhang mit der Formel (1) haben und R^4 , R^5 und R^6 die gleichen Bedeutungen wie R^4 , R^5 und R^6 im Zusammenhang mit der Formel (5) haben) (dieses Verfahren wird nachstehend als zweites Herstellungsverfahren gemäß der vorliegenden Erfindung bezeichnet).

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0017] **Fig.** 1 ist ein Graph, der das Ergebnis der im Beispiel 1-1 gemessenen ^{31}P -NMR-Werte zeigt.

[0018] **Fig.** 2 ist ein Graph, der das Ergebnis der im Vergleichsbeispiel 1 gemessenen ^{31}P -NMR-Werte zeigt.

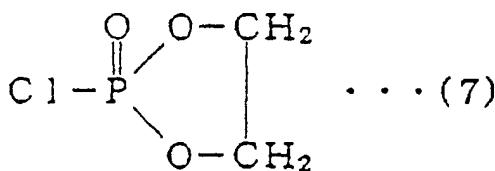
[0019] **Fig.** 3 ist ein Graph, der das Ergebnis der im Vergleichsbeispiel 1-2 gemessenen ^{31}P -NMR-Werte zeigt.

[0020] **Fig.** 4 ist ein Graph, der das Ergebnis der im Vergleichsbeispiel 1-3 gemessenen ^{31}P -NMR-Werte zeigt.

Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung

[0021] Bei dem ersten und zweiten Herstellungsverfahren gemäß der vorliegenden Erfindung können die Beispiele für Verbindungen, die durch die Formel (1) angegeben werden und die als Ausgangsmaterial eingesetzt werden, z. B. 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxy-2-methylpropylmethacrylat, Diethylenglycolmono(meth)acrylat, Triethylenglycolmono(meth)acrylat, Tetraethylenglycolmono(meth)acrylat, Pentaethylenglycolmono(meth)acrylat, Hexaethylenglycolmono(meth)acrylat, Dipropylenglycolmono(meth)acrylat, Tripropylenglycolmono(meth)acrylat, Tetrapropylenglycolmono(meth)acrylat, Pentapropylenglycolmono(meth)acrylat, Hexapropylenglycolmono(meth)acrylat, Isobutylenglycolmono(meth)acrylat, Tetramethylenglycolmono(meth)acrylat, Decylmethylenglycolmono(meth)acrylat, Polyisobutylenglycolmono(meth)acrylat und Polytetramethylenglycolmono(meth)acrylat einschließen.

[0022] Bei dem durch die Formel (2) angegebenen Derivat, das mit der durch die Formel (1) angegebenen Verbindung bei dem ersten und zweiten Herstellungsverfahren gemäß der vorliegenden Erfindung umgesetzt wird, hat q den Wert 0 oder 1. Insbesondere ist, wenn $\text{q} = 0$, das Derivat 2-Chlor-2-oxo-1,3,2-dioxaphosphoran (COP), das durch die Formel (7) angegeben wird:



[0023] Alle durch die Formel (2) angegebenen Derivate, bei denen q den Wert 0 oder 1 hat, können nach dem Verfahren von R. S. Edmundson, beschrieben in „Chemistry and Industry“ (20. Okt. 1962, S. 1828), hergestellt werden.

[0024] Bei dem ersten und zweiten Herstellungsverfahren gemäß der vorliegenden Erfindung wird die durch die Formel (1) angegebene Verbindung mit dem durch die Formel (2) angegebenen Derivat in Gegenwart eines sekundären Amins, das durch die Formel (3) angegeben wird, umgesetzt. Das durch die Formel (3) angegebene sekundäre Amin wirkt als Chlorwasserstoffabfangmittel.

[0025] Beispiele für das durch die Formel (3) angegebene sekundäre Amin können z. B. Diisopropylamin, Di-isobutylamin, Di-sec-butylamin, Di-tert-butylamin, Diisoheptylamin, Di-sec-heptylamin, Di-tert-heptylamin, Di-sohexylamin, Di-sec-hexylamin, Di-tert-hexylamin, Diisoocetylamin, Di-sec-octylamin, Di-tert-octylamin, Dicyclohexylamin, N-tert-Butylisopropylamin, N-tert-Butylisobutylamin, Diphenylamin, Dibenzylamin und Dineopentylamin einschließen. Besonders bevorzugt sind Diisopropylamin, Di-sec-butylamin, Di-tert-butylamin und Diisoocetylamin. Diese sekundären Amine können entweder einzeln oder als Gemische zum Einsatz kommen.

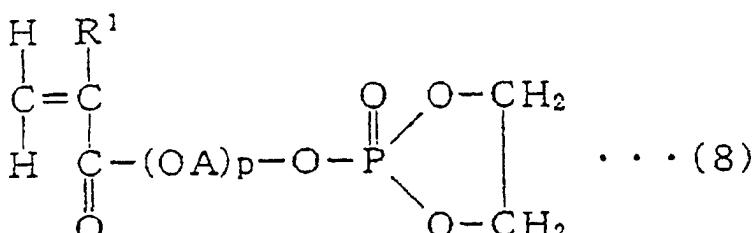
[0026] Bei dem ersten und dem zweiten Herstellungsverfahren gemäß der vorliegenden Erfindung kann die Reaktion der durch die Formel (1) angegebenen Verbindung mit dem durch die Formel (2) angegebenen Derivat in Gegenwart eines durch die Formel (3) angegebenen sekundären Amins durchgeführt werden und zwar z. B. gemäß den folgenden Verfahrensweisen: (A) Auflösung der durch die Formel (1) angegebenen Verbindung und des durch die Formel (3) angegebenen sekundären Amins in einem Lösungsmittel zur Herstellung einer Lösung, tropfenweise erfolgende Zugabe der Lösung zu einer gemischten Lösung des Derivats, das durch die Formel (2) angegeben wird, und des Lösungsmittels und anschließendes Rühren des Gemisches, um die Reaktion zu fördern, und (B) Vermischen des durch die Formel (2) angegebenen Derivats mit einem Lösungsmittel zur Herstellung einer gemischten Lösung und tropfenweise erfolgende Zugabe der gemischten Lösung zu einer Lösung, die dadurch hergestellt worden ist, dass die durch die Verbindung (1) angegebene Verbindung und das durch die Formel (3) angegebene sekundäre Amin in dem Lösungsmittel aufgelöst worden sind.

[0027] Bei der Reaktion liegt ein zu bevorzugendes Molverhältnis der Einführung der Komponenten, d. h. das Molverhältnis der durch die Formel (1) angegebenen Verbindung : dem durch die Formel (2) angegebenen Derivat : dem durch die Formel (3) angegebenen sekundären Amin, in einem Bereich von 1:0,75–2:0,75–2 und insbesondere bei 1:0,8–1,2:1,0–1,5.

[0028] Beispiele für das Lösungsmittel für die Reaktion können vorzugsweise Tetrahydrofuran (nachstehend als „THF“ abgekürzt), Diethylether, Acetonitril (nachstehend als „MeCN“ abgekürzt), Ethylacetat (nachstehend als „AcEt“ abgekürzt), Chloroform (CHCl_3) und Methylenchlorid einschließen. Die Menge des Lösungsmittels ist keinen besonderen Beschränkungen unterworfen. Jedoch liegt eine zu bevorzugende Menge üblicherweise in einem Bereich von 50 bis 300 Vol.-%/Gewicht bezüglich des durch die Formel (2) angegebenen Derivats.

[0029] Bei der Reaktion wird die Temperatur des Lösungsmittels während der tropfenweise erfolgenden Zugabe vorzugsweise auf einen Wert im Bereich von –50 bis 20°C und insbesondere –20 bis 5°C kontrolliert. Nach Fertigstellung der tropfenweise erfolgenden Zugabe ist es zweckmäßig, die Reaktion unter Rühren bei etwa Raumtemperatur fortzuführen. Vorzugsweise beträgt die Reaktionszeit 1 bis 12 Stunden und insbesondere 2 bis 5 Stunden.

[0030] Die Reaktion ergibt das (Meth)acrylatderivat, das durch die Formel (4) angegeben wird. Insbesondere, wenn durch die Formel (7) (q = 0) angegebenes „COP“ als Derivat, das durch die Formel (2) angegeben wird, verwendet wird, ist das Produkt ein (Meth)acrylatderivat, das durch die Formel (8) angegeben wird:



(Darin haben A und p die gleichen Bedeutungen wie A und p im Zusammenhang mit der Formel (1)).

[0031] Das (Meth)acrylatderivat, das durch die Formel (4) (mit Einschluss der Formel (8)) angegeben wird, kann 2-(2-Oxo-1,3,2-Dioxaphosphorin-2-yloxy)ethyl(meth)acrylat, 2-(2-Oxo-1,3,2-dioxaphosphorin-2-ylo-

xy)diethoxyethyl(meth)acrylat, 2-(2-Oxo-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yloxy)ethyl(meth)acrylat oder 2-(2-Oxo-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yloxy)ethoxyethyl(meth)acrylat sein.

[0032] Bei der Reaktion zur Herstellung des (Meth)acrylatderivats, das durch die Formel (4) angegeben wird, wird gleichzeitig ein Hydrochlorid des sekundären Amins erzeugt. Dieses Nebenprodukt kommt jedoch zur Ausfällung und kann daher leicht z. B. durch Filtrieren entfernt werden.

[0033] Bei dem zweiten Herstellungsverfahren gemäß der vorliegenden Erfindung wird das erhaltene (Meth)acrylatderivat, das durch die Formel (4) angegeben wird, weiter mit dem tertiären Amin, das durch die Formel (5) angegeben wird, zur Umsetzung gebracht, wodurch das durch die Formel (6) angegebene (Meth)acrylatderivat erhalten wird.

[0034] Beispiele für das tertiäre Amin, das durch die Formel (5) angegeben wird, können z. B. Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, Ethylenimin und Pyrrolidin einschließen.

[0035] Die Umsetzung des durch die Formel (4) angegebenen (Meth)acrylatderivats mit dem durch die Formel (5) angegebenen tertiären Amin kann dadurch durchgeführt werden, dass die Komponenten in einem Lösungsmittel miteinander vermischt werden und dass dann das Gemisch bei einer Temperatur von etwa 0 bis 80°C mehrere Stunden lang bis mehrere zehn Stunden lang gerührt oder geschüttelt wird.

[0036] Bei dieser Reaktion ist das zu bevorzugende Molverhältnis der Einführung des (Meth)acrylatderivats, das durch die Formel (4) angegeben wird, und des tertiären Amins, das durch die Formel (5) angegeben wird, 0,5 bis 5 Mol durch die Formel (5) angegebenes tertiäres Amin, bezogen auf 1 Mol des durch die Formel (4) angegebenen (Meth)acrylatderivats.

[0037] Beispiele für das Lösungsmittel für diese Reaktion können „MeCN“, „THF, Aceton, „AcEt“ und CHCl₃ einschließen. Es wird bevorzugt, das gleiche Lösungsmittel wie das Lösungsmittel zu verwenden, das bei der Umsetzung der Verbindung, die durch die Formel (1) angegeben wird, mit dem Derivat, das durch die Formel (2) angegeben wird, eingesetzt worden ist. Die Verwendung von „MeCN“, „THF“ oder „AcEt“ bewirkt eine Ausfällung und Kristallisation des angestrebten Produkts beim Fortschreiten der Reaktion, da das angestrebte (Meth)acrylatderivat, das durch die Formel (6) angegeben wird, in solchen Lösungsmitteln nicht löslich ist. Wenn alternativ ein Lösungsmittel verwendet wird, in dem sich das angestrebte Produkt auflöst, dann kann das angestrebte Produkt durch Zugabe der Reaktionsflüssigkeit zu einer großen Menge eines Lösungsmittels, in dem sich das angestrebte Produkt nicht auflöst, wie Aceton, nach der Umsetzung ausgefällt und gereinigt werden.

[0038] Beispiele für das durch die Formel (6) angegebene (Meth)acrylatderivat können 2-((Meth)acryloyloxy)ethyl-2-trimethylammonium)ethylphosphat, 2-((Meth)acryloyldiethoxy)ethyl-2-(trimethylammonium)ethylphosphorylcholin, 2-((Meth)acryloyloxy)ethyl-2-(trimethylammonium)propylphosphat und 2-((Meth)acryloyloxy)ethyl-2-(trimethylammonium)propylphosphat einschließen.

[0039] Bei dem ersten Herstellungsverfahren gemäß der vorliegenden Erfindung wird die Reaktion unter Verwendung des speziellen sekundären Amins anstelle des tertiären Amins durchgeführt, so dass ein durch die Formel (4) angegebenes (Meth)acrylatderivat, enthaltend eine kleine Menge von färbenden Substanzen, rasch mit einer kleinen Menge von Nebenprodukten und mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit und hoher Ausbeute erhalten werden kann. Bei dem zweiten Herstellungsverfahren gemäß der vorliegenden Erfindung, bei dem das durch die Formel (4) angegebene (Meth)acrylatderivat als Zwischenprodukt eingesetzt wird, kann die Reinigungsstufe vereinfacht werden und das durch die Formel (6) angegebene (Meth)acrylatderivat kann in Form von weißen Kristallen mit hoher Ausbeute und hoher Reinheit erhalten werden.

Beispiele der Erfindung

[0040] Die vorliegende Erfindung wird mehr im Detail unter Bezugnahme auf die Beispiele und Vergleichsbeispiele näher erläutert. Die vorliegende Erfindung soll jedoch nicht darauf eingeschränkt sein.

Beispiel 1-1

[0041] Ein 3-Liter-Reaktionsgefäß, ausgerüstet mit einem Temperaturfühler, einem Eintropfgefäß, einem Rührer und einem thermostatischen Mantel, wurde mit 142,5 g (1 Mol) „COP“ und 1500 ml „THF“ als Lösungsmittel beschickt. Das Gemisch wurde auf 2°C abgekühlt. Dann wurde das Eintropfgefäß mit 130,1 g (1 Mol) 2-Hydroxyethylmethacrylat (nachstehend als „HEMA“ abgekürzt), 101,2 g (1 Mol) Diisopropylamin und 500 ml „THF“ beschickt. Das Gemisch in dem Eintropfgefäß wurde tropfenweise zu dem Reaktionsgefäß im Verlauf von 3 Stunden gegeben. Nach Beendigung der tropfenweise erfolgenden Zugabe wurde die Reaktion bei 5°C 1 Stunde lang und dann 2 Stunden lang bei 20°C durchgeführt. Nach Beendigung der Reaktion wurde ausgefälltes Nebenprodukt, d. h. das Hydrochlorid von Diisopropylamin, abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert, wodurch 2-(2-Oxo-1,3,2-dioxaphosphoran-2-yloxy)ethylmethacrylat (nachstehend als „OPMA-1“ abgekürzt) erhalten wurde. Die Ausbeute betrug 95%. Die Reinheit betrug 98,5. Die Messung des Umwandlungsverhältnisses und der Reinheit von „OPMA-1“ erfolgte in der Weise, dass von der Reaktionsflüssigkeit Proben

abgenommen wurden und dass die ^{31}P -NMR-Werte bestimmt wurden. Die Ergebnisse sind in **Fig. 1** und in Tabelle 1 zusammengestellt.

[0042] Die Bestimmung der ^{31}P -NMR-Werte erfolgte unter Verwendung des Geräts „JEOL JNM-EX270“ (hergestellt von JEOL Ltd.) bei 270 MHz. Die Reinheit wurde aus dem Verhältnis der Integralfläche von „OPMA-1“ (18,5 bis 19,5 ppm), bezogen auf die Gesamtfläche der erfassten Peaks, berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

[0043] Die Bewertung der Verfärbung von „OPMA-1“ erfolgte entsprechend der JIS-Norm K0071 (1993) „Testverfahren für Farbe und Schwefelsäureverfärbung von chemischen Produkten“. Während der Reaktion wurde die Reaktionsflüssigkeit von „OPMA-1“ abgenommen und zur Entfernung des Hydrochlorids des Amins filtriert, um eine Flüssigkeitsprobe herzustellen. Die Probe wurde in ein Kolorimeterröhrchen (Durchmesser 10 mm) eingegeben und hinsichtlich der Hazen-Einheitsfarbzahl durch visuellen Vergleich mit einer Standard-Hazen-Vergleichslösung bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Vergleichsbeispiele 1-1 bis 1-3

[0044] „OPMA-1“ wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 1-1 mit der Ausnahme hergestellt, dass 73,1 g (1 Mol) Diethylamin (sekundäres Amin, Vergleichsbeispiel 1-1), 129,3 g (1 Mol) Dibutylamin (sekundäres Amin, Vergleichsbeispiel 1-2) oder 101,2 g (1 Mol) Triethylamin (tertiäres Amin, Vergleichsbeispiel 1-3) anstelle von 101,2 g (1 Mol) Diisopropylamin verwendet wurden. Auch in diesem Fall wurden Messungen und Bewertungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Ergebnisse der ^{31}P -NMR-Analyse sind in **Fig. 2** (Vergleichsbeispiel 1-1), **Fig. 3** (Vergleichsbeispiel 1-2) bzw. **Fig. 4** (Vergleichsbeispiel 1-3) dargestellt.

Tabelle 1

| | | Beispiel | Vergleichsbeispiele | | |
|--|------------------------------------|-----------------|---------------------|-------------|--------------|
| | | 1-1 | 1-1 | 1-2 | 1-3 |
| Ausgangsmaterialien | Menge von HEMA (g) | 130,1 | 130,1 | 130,1 | 130,1 |
| | Menge von COP (g) | 142,5 | 142,5 | 142,5 | 142,5 |
| | Art des Amins | Diisopropylamin | Diethylamin | Dibutylamin | Triethylamin |
| | Menge des Amins (g) | 101,2 | 73,1 | 129,3 | 101,2 |
| Lösungsmittel | THF (Liter) | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Bedingungen | HEMA/COP/Amin (molares Verhältnis) | 1/1/1 | 1/1/1 | 1/1/1 | 1/1/1 |
| | Reaktionstemperatur (°C) | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Umwandlungsverhältnis in OPMA (%) | Reaktionszeit 2 Stunden | 99,0 | 22,5 | 31,2 | 94,5 |
| | 4 Stunden | - | 38,1 | 47,7 | 95,2 |
| | 6 Stunden | - | 49,8 | 58,9 | 95,6 |
| | 8 Stunden | - | 59,7 | 65,5 | 95,8 |
| Reinheit von OPMA nach Entfernung des Lösungsmittels | 98,5% | 59,0% | 65,2% | 95,0% | |
| Farbzahl (Hazen) der reagierten Flüssigkeit | 35 | 40 | 35 | 80 | |

[0045] Aus den Ergebnissen der Tabelle 1 wird ersichtlich, dass Produkte mit höherer Reinheit bei schnellerer Reaktionsgeschwindigkeit sowie mit höherer Ausbeute im Beispiel 1-1, bei dem sekundäres Amin verwendet wurde, im Vergleich zu den Vergleichsbeispielen erhalten wurden, in denen tertiäre Amine eingesetzt wurden. Es wurde auch gefunden, dass im Beispiel 1-1 eine niedrige Verfärbung des Produkts erzielt worden war.

Beispiel 2-1

[0046] 224 g (0,95 Mol) im Beispiel 1 synthetisiertes „OPMA-1“ wurden in ein Druckgefäß, ausgestattet mit einem luftdichten Stöpsel, überführt und mit 1200 ml „MeCN“ und 118 g (2 Mol) Trimethylamin vermischt. Der luftdichte Stöpsel wurde geschlossen und das Reaktionsgemisch wurde 12 Stunden lang bei 60°C gerührt.

Überschüssiges Trimethylamin wurde abdestilliert. Das Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden lang bei 5°C belassen. Die gebildeten Kristalle wurde durch Filtration in einem trockenen Kasten aufgenommen und unter verminderter Druck getrocknet, wodurch 259 g Endprodukt 2-(Methacryloyloxy)ethyl-2-(trimethylammonium)ethylphosphat (nachstehend als „MAPC-1“ abgekürzt) in Form von weißen Kristallen erhalten wurde. Die Ausbeute betrug 95%.

[0047] Das erhaltene „MAPC-1“ wurde mit destilliertem Wasser vermischt, um eine 15 gewichtsprozentige wässrige Lösung herzustellen. Bei dieser Lösung wurde die Hazen-Einheitsfarbzahl in der gleichen Weise wie im Beispiel 1-1 bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Vergleichsbeispiele 2-1 bis 2-3

[0048] Unter Verwendung von in den Vergleichsbeispielen 1-1 bis 1-3 synthetisiertem „OPMA-1“ wurde das Endprodukt „MAPC-1“ synthetisiert und in der gleichen Weise wie im Beispiel 2-1 bewertet. Die Ausbeuten, das Ausbeuteverhältnis und die resultierenden Hazen-Einheitsfarbzahlen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Im Vergleichsbeispiel 2-1 konnten keine weißen Kristallen von „MAPC-1“ erhalten werden.

Tabelle 2

| | Beispiele | Vergleichsbeispiele | | |
|--|-----------|---------------------|-----|-----|
| | 2-1 | 2-1 | 2-2 | 2-3 |
| Bildung von Kristallen | Ja | Nein | Ja | Ja |
| Ausbeute (g) | 259 | - | 124 | 232 |
| Ausbeuteverhältnis (%) | 95 | - | 46 | 85 |
| Farbzahl (Hazen) der 15 gewichtsprozentigen wässrigen Lösung | 60 | - | 70 | 150 |

[0049] Aus den Ergebnissen in Tabelle 2 wird ersichtlich, dass das angestrebte „MAPC-1“ mit höherer Ausbeute und mit geringerer Verfärbung im Beispiel 2-1, bei dem im Beispiel 1-1 erhaltenes „OPMA-1“ eingesetzt wurde, als im Falle aller anderer Vergleichsbeispiele erhalten wurde.

Vergleichsreferenzbeispiel 1

[0050] Zu 50 ml der im Vergleichsbeispiel 2-3 hergestellten 15 gewichtsprozentigen wässrigen Lösung von „MAPC-1“ wurden 0,5 g Aktivkohleteilchen gegeben. Das Gemisch wurde bei Raumtemperatur 120 Minuten lang gerührt. Nach Beendigung des Rührens wurde das Gemisch stehen gelassen und dann durch ein Filter Nr. 5C filtriert, um die Aktivkohle zu entfernen. Auf diese Weise wurde eine Lösung von entfärbtem „MAPC-1“ erhalten. Die Hazen-Farbzahl dieser Lösung wurde gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Vergleichsreferenzbeispiel 2

[0051] Zu 50 ml einer im Vergleichsbeispiel 2-3 hergestellten 15 gewichtsprozentigen wässrigen Lösung von „MAPC-1“ wurde 1 g aktivierter Ton (Warenbezeichnung „KYO WADOO® 700“, hergestellt von Kyowa Chemical Industry Co. Ltd.) gegeben. Das Gemisch wurde bei Raumtemperatur 120 Minuten lang gerührt. Nach Beendigung des Rührens wurde das Gemisch stehen gelassen und dann durch ein Filter Nr. 5C filtriert, um den aktivierten Ton zu entfernen. Auf diese Weise wurde eine Lösung von entfärbtem „MAPC-1“ erhalten. Die Hazen-Farbzahl dieser Lösung wurde gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

| | Beispiel | Vergleichs- beispiel | Vergleichsreferenz- beispiele | |
|--|----------|-------------------------|----------------------------------|-----|
| | 2-1 | 2-3 | 1 | 2 |
| Farbzahl (Hazen) der 15 gewichtsprozentigen wässrigen Lösung | 60 | 150 | 70 | 100 |

DE 698 16 247 T2 2004.06.03

[0052] Aus den Ergebnissen der Tabelle 3 wird ersichtlich, dass die Bewertungen bei den Vergleichsreferenzbeispielen 1 und 2, bei denen im Vergleichsbeispiel 2-3 synthetisiertes „MAPC-1“ entfärbt wurde, hinsichtlich der Farbbewertung im Beispiel 2-1 unterlegen waren.

Beispiel 3-1

[0053] Die Reaktion wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 1-1 mit der Ausnahme durchgeführt, dass 174,2 g (1 Mol) Diethylenglycolmonomethacrylat (nachstehend als „DEGMA“ abgekürzt) anstelle von 130,1 g (1 Mol) „HEMA“ eingesetzt wurden, um 2-(2-Oxo-1,3,2-dioxaphosphoran-2-yloxy)diethoxyethylmethacrylat zu erhalten. Bei diesem Produkt wurden Messungen in der gleichen Weise wie im Beispiel 1-1 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Beispiel 3-2

[0054] Die Reaktion wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 1-1 mit der Ausnahme durchgeführt, dass 218,2 g (1 Mol) Triethylenglycolmonomethacrylat (nachstehend als „TEGMA“ abgekürzt) anstelle von 130,1 g (1 Mol) „HEMA“ eingesetzt wurden, um 2-(2-Oxo-1,3,2-dioxaphosphoran-2-yloxy)diethoxyethylmethacrylat zu erhalten. Bei diesem Produkt wurden Messungen in der gleichen Weise wie im Beispiel 1-1 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Vergleichsbeispiel 3-1

[0055] Die Reaktion wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 1-1 mit der Ausnahme durchgeführt, dass 174,2 g (1 Mol) „DEGMA“ anstelle von 130,1 g (1 Mol) „HEMA“ verwendet wurden und dass 101,2 g (1 Mol) Triethylenamin anstelle von 101,2 g (1 Mol) Diisopropylamin eingesetzt wurden. Bei dem Produkt wurden Messungen in der gleichen Weise wie im Beispiel 1-1 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Vergleichsbeispiel 3-2

[0056] Die Reaktion wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 1-1 mit der Ausnahme durchgeführt, dass 218,2 g (1 Mol) „TEGMA“ anstelle von 130,1 g (1 Mol) „HEMA“ verwendet wurden und dass 101,2 g (1 Mol) Triethylenamin anstelle von 101,2 g (1 Mol) Diisopropylamin eingesetzt wurden. Bei dem Produkt wurden Messungen in der gleichen Weise wie im Beispiel 1-1 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4

| | Art der polymerisierbaren Verbindungen | Beispiel | | Vergleichsbeispiele | |
|--|---|-----------------|-----------------|---------------------|--------------|
| | | 3-1 | 3-2 | 3-1 | 3-2 |
| Ausgangsmaterialien | Menge (g) | 174,2 | 218,2 | 174,2 | 218,2 |
| | Menge von COP (g) | 142,5 | 142,5 | 142,5 | 142,5 |
| | Art des Amins | Diisopropylamin | Diisopropylamin | Triethylamin | Triethylamin |
| | Menge des Amins (g) | 101,2 | 101,2 | 101,2 | 101,2 |
| Lösungsmittel | THF (Liter) | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Bedingungen | Polymerisierbare Verbindung/COP/Amin (molares Verhältnis) | 1/1/1 | 1/1/1 | 1/1/1 | 1/1/1 |
| | Reaktionstemperatur (°C) | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Umwandlungsverhältnis zu der angestrebten Verbindung (%) | Reaktionszeit 2 Stunden | 97,7 | 96,5 | 88,6 | 86,4 |
| | 4 Stunden | - | - | 89,1 | 87,7 |
| | 6 Stunden | - | - | 90,4 | 88,1 |
| | 8 Stunden | - | - | 90,6 | 88,1 |
| Reinheit des Produkts nach Entfernung des Lösungsmittels | | 97,0% | 96,1% | 89,9% | 88,0% |
| Farbzahl (Hazen) der Reaktionsflüssigkeit | | 50 | 50 | 70 | 100 |

[0057] Aus den Ergebnissen der Tabelle 4 ergibt sich, dass Produkte mit höherer Reinheit und mit höherer Ausbeute und schnellerer Reaktionsgeschwindigkeit in den Beispielen 3-1 und 3-2, bei denen das sekundäre Amin verwendet worden war, im Vergleich zu den Vergleichsbeispielen, bei denen das tertiäre Amin verwendet worden war, erhalten wurden. Es wurde auch gefunden, dass in den Beispielen 3-1 und 3-2 ein niedrigeres Ausmaß der Verfärbung erfolgt war.

Beispiel 4-1

[0058] Ein 50-Liter-Reaktionsgefäß, ausgestattet mit einem Rührer und einem Thermometer, wurde mit 2,14 kg (15 Mol) „COP“ und 25 Liter „THF“ als Lösungsmittel beschickt. Das Gemisch wurde auf 5°C abgekühlt. Danach wurde eine gemischte Lösung von 1,95 kg (15 Mol) „HEMA“, 1,53 kg (15 Mol) Diisopropylamin und 5 Liter „THF“ tropfenweise im Verlauf von 5 Stunden zu dem Reaktionsgemisch gegeben. Drei Stunden nach Beendigung der tropfenweise erfolgten Zugabe wurde die Temperatur im Inneren des Reaktionsgefäßes gleich wie diejenige der Außenseite. Das Hydrochlorid von Diisopropylamin kam zur Ausfällung, das dann abfiltriert wurde. Das Lösungsmittel in dem Filtrat wurde abdestilliert, wodurch 3,40 kg Zwischenprodukt „OPMA-1“ erhalten wurden. Die Ausbeute betrug 96%. Die Reinheit betrug 99%. Die Messung des Umwandlungsverhältnisses und der Reinheit von „OPMA-1“ erfolgten dadurch, dass von der Reaktionsflüssigkeit Proben genommen wurden und dass die ³¹P-NMR-Werte bestimmt wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Vergleichsbeispiel 4-1

[0059] Die Reaktion wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 4-1 mit der Ausnahme durchgeführt, dass 1,53 kg (15 Mol) Triethylamin anstelle von 1,53 kg (15 Mol) Diisopropylamin verwendet wurden. Bei dem Reaktionsverfahren wurde 9 Stunden nach Beendigung der tropfenweise erfolgten Zugabe die Temperatur im In-

neren des Reaktionsgefäßes gleich wie die Temperatur der Außenseite. Dann wurde das ausgefällte Hydrochlorid von Triethylamin abfiltriert. Das Lösungsmittel in dem Filtrat wurde abdestilliert, wodurch 3,22 kg Zwischenprodukt „OPMA-1“ erhalten wurden. Die Ausbeute betrug 91%. Die Reinheit betrug 95%. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Beispiel 4-2

[0060] 3,40 kg „OPMA-1“, synthetisiert im Beispiel 2-1, wurden in ein 50-Liter-Reaktionsgefäß überführt und dort mit 18 Liter „MeCN“ vermischt und weiterhin mit 0,89 kg (15 Mol) Trimethylamin vermischt. Das Gemisch wurde 40 Stunden lang zur Umsetzung bei üblicher Temperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde überschüssiges Trimethylamin unter verminderter Druck entfernt. Die Flüssigkeit wurde 24 Stunden lang bei 5°C belassen. Gebildete Kristalle wurden durch Filtration abgetrennt und bei verminderter Druck und üblicher Temperatur getrocknet, wodurch 3,23 kg Endprodukt „MAPC-1“ in Form von weißen Kristallen erhalten wurden. Die Ausbeute betrug 76%. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Vergleichsbeispiel 4-2

[0061] Unter Verwendung von im Vergleichsbeispiel 4-1 synthetisierten 3,22 kg „OPMA-1“ wurde die Reaktion in der gleichen Weise wie im Beispiel 4-2 durchgeführt. Es wurden 2,78 kg weiße Kristalle des Endprodukts „MAPC-1“ erhalten. Die Ausbeute betrug 69%. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

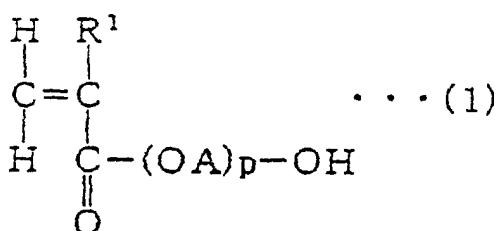
Tabelle 5

| | Beispiele | Vergleichsbeispiele |
|--|-----------|---------------------|
| | 4-1 | 4-1 |
| | 4-2 | 4-2 |
| Eintropfzeit | 5 Stunden | 5 Stunden |
| Zeit zur Vervollständigung der OPMA-Reaktion | 3 Stunden | 9 Stunden |
| Reinheit von OPMA (%) | 99 | 95 |
| Ausbeute von OPMA (%) | 96 | 91 |
| Ausbeute von MAPC (%) | 76 | 69 |

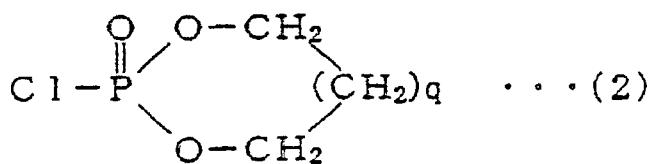
[0062] Aus den Ergebnissen der Tabelle 5 wird ersichtlich, dass im Fall der Beispiele 4-1 und 4-2 eine schnelle Reaktionsgeschwindigkeit und eine höhere Ausbeute des Produkts als im Fall der Vergleichsbeispiele 4-1 und 4-2 erhalten werden konnten.

Patentansprüche

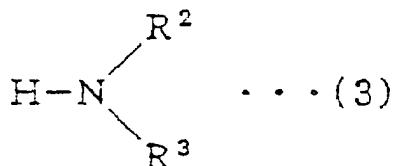
1. Verfahren zur Herstellung eines (Meth)acrylatderivats, umfassend die Stufe der Umsetzung einer Verbindung der Formel (1):



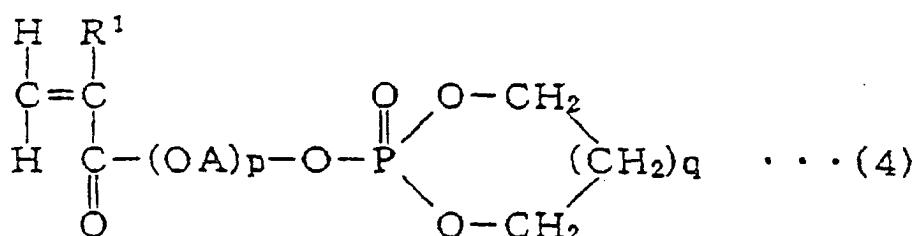
(worin R¹ für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe steht, und A für eine geradkettige oder verzweigte Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen steht, und p eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet), mit einem Chlordioxaphosphorderivat der Formel (2):



(worin q den Wert 0 oder 1 hat) in Gegenwart eines sekundären Amins der Formel (3):

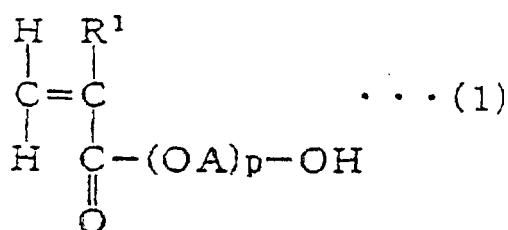


(worin R^2 und R^3 gleiche oder verschiedene Gruppen bedeuten und jeweils eine Isoalkyl-, Sec-Alkyl-, Tert-Alkyl- oder Cycloalkylgruppe mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine Aryl- oder Arylalkylgruppe mit 6 bis 9 Kohlenstoffatomen bedeuten, oder alternativ R^2 und R^3 miteinander unter Bildung eines Rings verbunden sein können) zur Bildung eines (Meth)acrylatderivats der Formel (4):

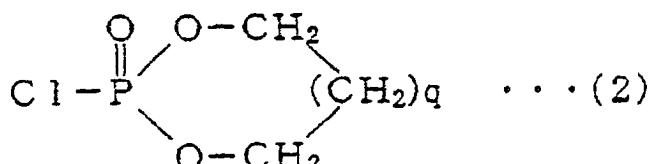


(worin R^1 , A, p und q die gleichen Bedeutungen wie R^1 , A, p und q im Zusammenhang mit den Formeln (1) und (2) haben).

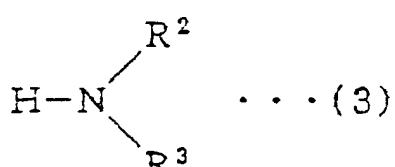
2. Verfahren zur Herstellung eines (Meth)acrylatderivats, umfassend die Stufen der Umsetzung einer Verbindung der Formel (1):



(worin R^1 für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe steht, und A für eine geradkettige oder verzweigte Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen steht, und p eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet), mit einem Chlordioxaphosphoridin der Formel (2):

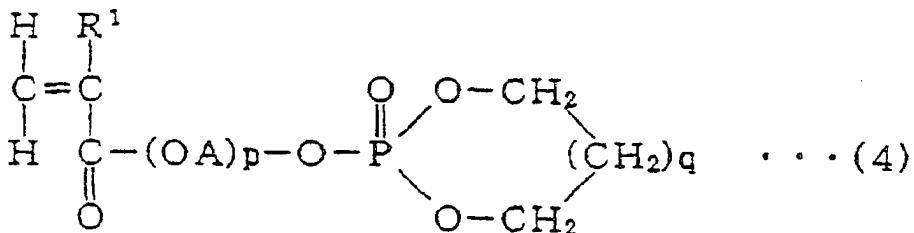


(worin q den Wert 0 oder 1 hat) in Gegenwart eines sekundären Amins der Formel (3):

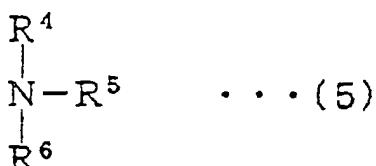


(worin R^2 und R^3 gleiche oder verschiedene Gruppen bedeuten und jeweils eine Isoalkyl-, Sec-Alkyl-, Tert-Alkyl- oder Cycloalkylgruppe mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine Aryl- oder Arylalkylgruppe mit 6 bis 9 Kohlenstoffatomen bedeuten, oder alternativ R^2 und R^3 miteinander unter Bildung eines Rings verbunden sein können)

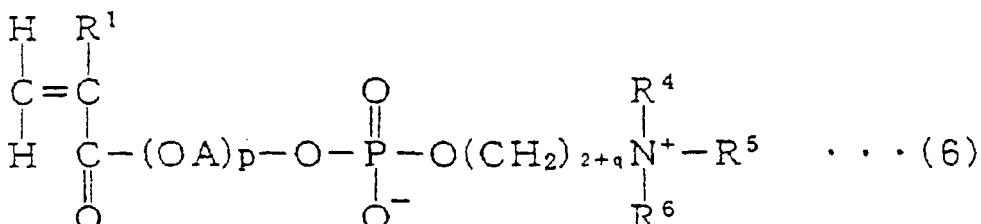
nen) zur Bildung eines (Meth)acrylatderivats der Formel (4):



(worin R^1 , A , p und q die gleichen Bedeutungen wie R^1 , A , p und q im Zusammenhang mit den Formeln (1) und (2) haben), und die darauf erfolgende Umsetzung des erhaltenen (Meth)acrylatderivats mit einem tertiären Amin der Formel (5):



(worin R^4 , R^5 und R^6 gleiche oder verschiedene Gruppen bedeuten und jeweils eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten, die miteinander unter Bildung eines Rings verbunden sein können) zur Herstellung eines (Meth)acrylatderivats der Formel (6):



(worin R^1 , A , p und q die gleichen Bedeutungen wie R^1 , A , p und q im Zusammenhang mit der Formel (1) haben und R^4 , R^5 und R^6 die gleichen Bedeutungen wie R^4 , R^5 und R^6 im Zusammenhang mit der Formel (5) haben).

3. Verfahren zur Herstellung des (Meth)acrylatderivats nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Einführungs-Molverhältnis der Verbindung der Formel (1) : des durch die Formel (2) angegebenen Chlordioxaphosphorderivats : dem durch die Formel (3) angegebenen sekundären Amin 1:0,75–2:0,75–2 beträgt.

4. Verfahren zur Herstellung des (Meth)acrylatderivats nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung der durch die Formel (1) angegebenen Verbindung mit dem durch die Formel (2) angegebenen Chlordioxaphosphorderivat in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt wird und dass die Temperatur des genannten Lösungsmittels im Bereich von –50 bis 20°C kontrolliert wird.

5. Verfahren zur Herstellung des (Meth)acrylatderivats nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass 0,5 bis 5 Mol durch die Formel (5) angegebenes tertiäres Amin pro 1 Mol durch die Formel (4) angegebenes (Meth)acrylatderivat nach Umsetzung des durch die Formel (4) angegebenen (Meth)acrylatderivats mit dem durch die Formel (5) angegebenen tertiären Amin eingeführt werden.

6. Verfahren zur Herstellung des (Meth)acrylatderivats nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung des durch die Formel (4) angegebenen (Meth)acrylatderivats mit dem durch die Formel (5) angegebenen tertiären Amin in Gegenwart eines Lösungsmittels bei 0 bis 80°C unter Schütteln durchgeführt wird.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1

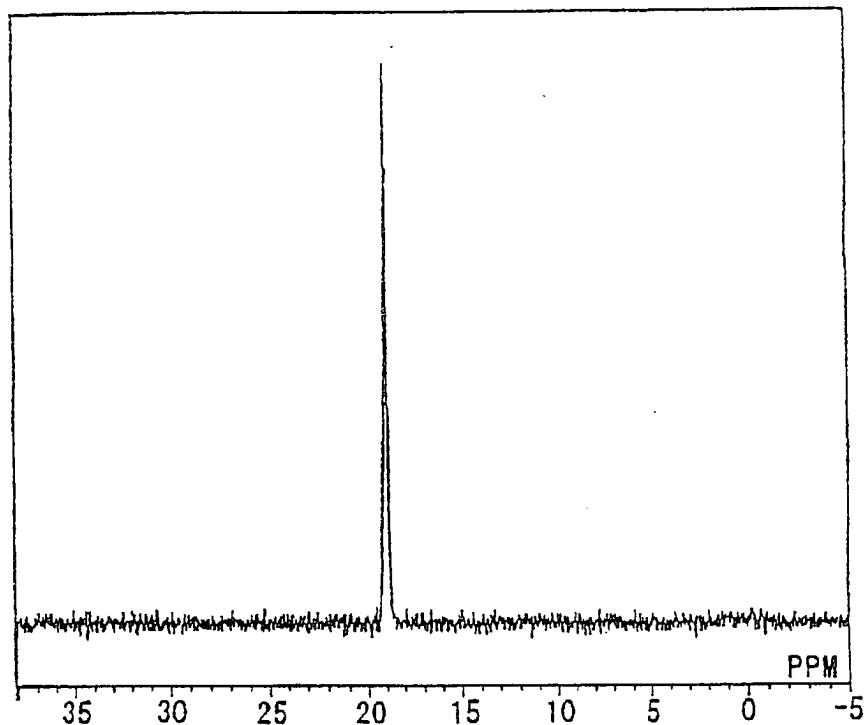


Fig. 2

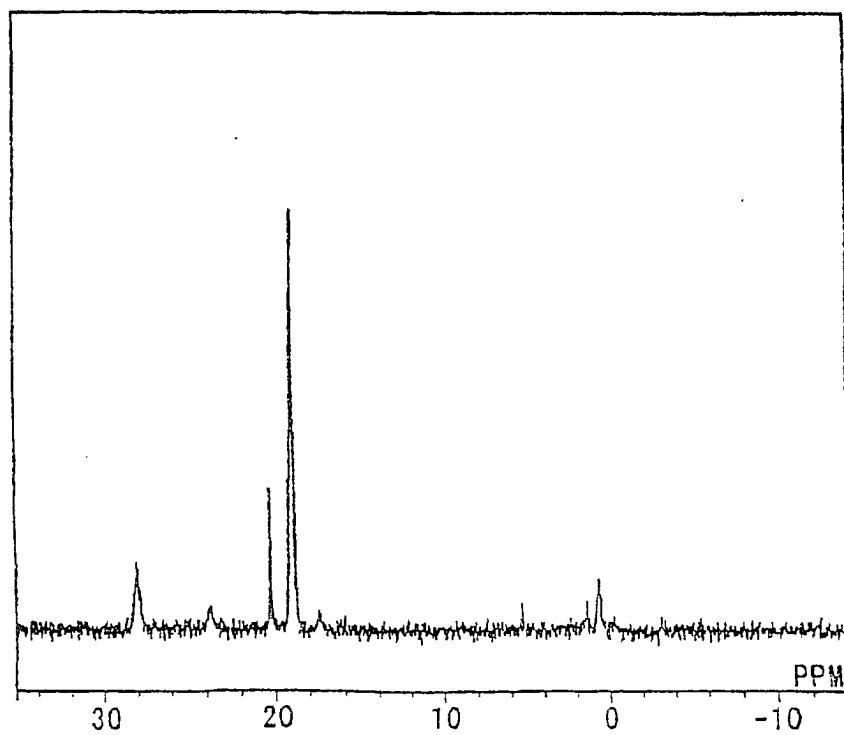


Fig. 3

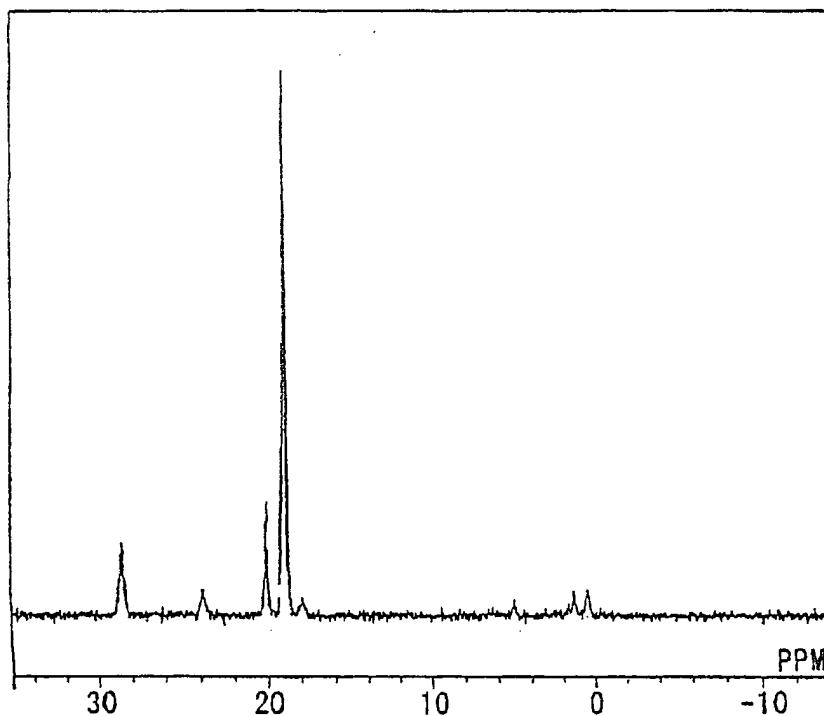


Fig. 4

