

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2018-533661

(P2018-533661A)

(43) 公表日 平成30年11月15日(2018.11.15)

(51) Int.Cl.

C08G 71/04 (2006.01)  
C08G 75/045 (2016.01)

F 1

C08G 71/04  
C08G 75/045

テーマコード(参考)

4 J 0 3 0  
4 J 0 3 4

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願2018-524240 (P2018-524240)  
 (86) (22) 出願日 平成28年11月10日 (2016.11.10)  
 (85) 翻訳文提出日 平成30年7月9日 (2018.7.9)  
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2016/077207  
 (87) 國際公開番号 WO2017/081120  
 (87) 國際公開日 平成29年5月18日 (2017.5.18)  
 (31) 優先権主張番号 15194064.0  
 (32) 優先日 平成27年11月11日 (2015.11.11)  
 (33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

(71) 出願人 391008825  
 ヘンケル・アクチエンゲゼルシャフト・ウント・コムパニー・コマンティットゲゼルシャフト・アウフ・アクチエン  
 Henkel AG & Co. KGaA  
 ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ヘンケルシュトラーゼ 67  
 Henkelstrasse 67, D-40589 Duesseldorf, Germany

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】チオールエン重付加反応を使用してポリマーを製造または硬化する方法

## (57) 【要約】

本発明は、アルケニルエーテルポリオールまたはそのようなアルケニルエーテルポリオールに由来するモノマー単位を含むプレポリマー、およびポリチオール化合物からポリマー、特にポリヒドロキシウレタン(PHU)を製造する方法、ならびにアルケニルエーテル基を含有する化合物をポリチオール化合物で架橋する方法に関する。本発明はまた、本発明の方法を使用して得ることができるポリマーおよび架橋ポリマーに関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ポリマー、特にポリヒドロキシウレタンポリマーを製造する方法であって、少なくとも1個のアルケニルエーテル基、特に1-アルケニルエーテル基および少なくとも2個のヒドロキシル基(-OH)を含有する、少なくとも1種のアルケニルエーテルポリオールを、または、モノマー単位として少なくとも1種のそのようなアルケニルエーテルポリオールを含有するプレポリマーを、少なくとも2個のチオール基(-SH)を含む化合物と反応させることを含む方法。

## 【請求項 2】

少なくとも1個のアルケニルエーテル基を含む化合物、好ましくは、少なくとも1個のアルケニルエーテル基、特に1-アルケニルエーテル基、および少なくとも2個のヒドロキシル基(-OH)を含むアルケニルエーテルポリオール、またはモノマー単位として少なくとも1種のそのようなアルケニルエーテルポリオールを含むポリマー、特にポリウレタンまたはポリエステルを架橋する方法において、前記化合物を少なくとも2個のチオール基を含む化合物と反応させることを含む方法。 10

## 【請求項 3】

前記アルケニルエーテルポリオールが、

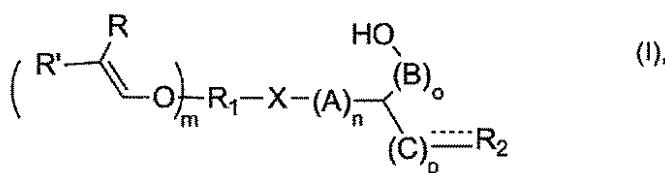
A) 少なくとも1個のアルケニルエーテル基、ならびに-OH、-COOH、-SH、-NH<sub>2</sub>およびその誘導体から選択される少なくとも1個の官能基を含有するアルケニルエーテルを、(i)エポキシドまたは(ii)環状カーボネートもしくはその誘導体と反応させるか;または 20

B) 少なくとも1個のアルケニルエーテル基ならびに(i)エポキシ基および(ii)環状カーボネート基もしくはその誘導体から選択される少なくとも1個の官能基を含むアルケニルエーテルを、アルコール、チオール、カルボン酸もしくはアミン、またはその誘導体と反応させることによって得ることを特徴とする、請求項1または2に記載の方法。

## 【請求項 4】

少なくとも1個のアルケニルエーテル基、ならびに-OH、-COOH、-SH、-NH<sub>2</sub>およびその誘導体から選択される少なくとも1個の官能基を含有するアルケニルエーテルを、(i)エポキシドまたは(ii)環状カーボネートもしくはその誘導体と反応させることにより前記アルケニルエーテルポリオールを得ることができ、前記アルケニルエーテルポリオールが式(I): 30

## 【化1】



## [式中、

R<sub>1</sub>は、少なくとも2価の有機基、特に1~20の炭素原子を有する少なくとも2価、直鎖もしくは分枝、置換もしくは非置換のアルキル、または1~20の炭素原子および少なくとも1個の酸素または窒素原子を有する、直鎖もしくは分枝、置換もしくは非置換のヘテロアルキルであり、

R<sub>2</sub>は、少なくとも1個の-OH基および/または1~1,000の炭素原子を任意に有する有機基、特に1~20の炭素原子を有する、任意に2価もしくは多価の、直鎖もしくは分枝、置換もしくは非置換のアルキル、または1~20の炭素原子および少なくとも1個の酸素もしくは窒素原子を有する直鎖もしくは分枝、置換もしくは非置換のヘテロアルキルであり、

Xは、O、S、C(=O)O、OC(=O)O、C(=O)OC(=O)O、NR<sub>x</sub>、NR<sub>x</sub>C(=O) 50

)  $O$ 、 $NR_x$ 、 $C(=O)NR_x$  または  $OC(=O)NR_x$  であり、

各  $R$  および  $R'$  は、 $H$ 、 $C_{1-2}$  アルキルおよび  $C_{2-2}$  アルケニルから独立して選択され、特に  $R$  および  $R'$  の 1 つは  $H$  であって他方は  $C_{1-4}$  アルキルであるか、または、 $R$  と  $R'$  は共に  $H$  であり、

各  $A$ 、 $B$  および  $C$  は  $CR''R'''$  から独立して選択され、

$R''$  および  $R'''$  は  $H$ 、官能基および有機基、特に  $H$  および  $C_{1-2}$  アルキルから独立して選択されるか、または、 $R''$  および  $R'''$  は一緒に、またはそれらが結合している炭素原子とともに有機基になるか、または、隣接する炭素原子と結合している  $R''$  および  $R'''$  の 2 つは一緒に、隣接する炭素原子間の二重結合を形成するために結合を形成し、

【化 2】

10

は単結合または二重結合であり、それが二重結合である場合、 $R_2$  に結合している炭素原子は置換基  $R''$  または  $R'''$  の 1 つのみを有し、

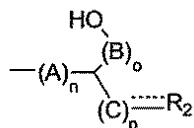
$m$  は 1 ~ 10 の整数、好ましくは 1 であり、

$n$ 、 $p$  および  $o$  はそれぞれ 0 または 1 ~ 10 の整数であり、ここで、 $n + p + o = 1$  以上、特に 1 または 2 であり、また、

$R_x$  は  $H$ 、有機基または

【化 3】

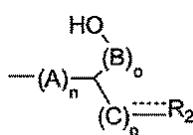
20



であり、また、 $R_x$  が

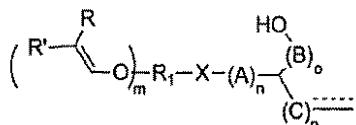
【化 4】

30



でない場合、 $R_2$  は、 $-OH$  および

【化 5】



から選択される少なくとも 1 個の置換基を含む】

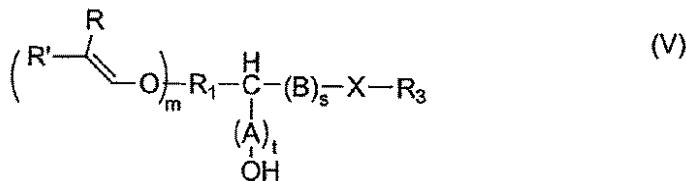
のアルケニルエーテルポリオールであることを特徴とする、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

40

少なくとも 1 個のアルケニルエーテル基、ならびに (i) エポキシ基および (ii) 環状カーボネート基またはその誘導体から選択される少なくとも 1 個の官能基を含有するアルケニルエーテルを、アルコール、チオール、カルボン酸もしくはアミンまたはその誘導体と反応させることによって前記アルケニルエーテルポリオールを得ることができ、前記アルケニルエーテルポリオールが式 (V) :

## 【化6】

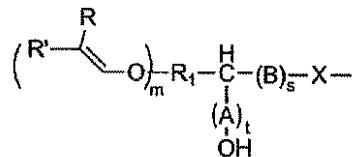


[式中、

$\text{R}_1$  は少なくとも二価の有機基、特に1~20の炭素原子を有する少なくとも二価の直鎖もしくは分枝、置換もしくは非置換のアルキル、または1~20の炭素原子および少なくとも1個の酸素または窒素原子を有する直鎖もしくは分枝、置換もしくは非置換のヘテロアルキルであり、

$\text{R}_3$  は、任意に1~1,000の炭素原子を有する有機基、特に1~20の炭素原子を有する任意に二価もしくは多価の、直鎖もしくは分枝、置換もしくは非置換のアルキル、1~20の炭素原子および少なくとも1個の酸素もしくは窒素原子を有する直鎖もしくは分枝、置換もしくは非置換のヘテロアルキル、または式-O-[CH<sub>a</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>b</sub>-R<sub>b</sub> [式中、 $\text{R}_a$  はHまたはC<sub>1~4</sub>アルキル基であり、 $\text{R}_b$  はHまたは

## 【化7】



であり、 $b$  は1~100である]の(ポリ)アルキレングリコールであり；

$\text{X}$  は、O、S、OC(=O)、OC(=O)O、OC(=O)OC(=O)、NR<sub>z</sub>、NR<sub>z</sub>C(=O)O、NR<sub>z</sub>C(=O)NR<sub>z</sub> またはOC(=O)NR<sub>z</sub> であり、

各 $\text{R}$  および $\text{R}'$  は、H、C<sub>1~20</sub>アルキルおよびC<sub>2~20</sub>アルケニルから独立して選択され、特に $\text{R}$  および $\text{R}'$  の1つはHであって他方はC<sub>1~4</sub>アルキルであるか、または $\text{R}$  と $\text{R}'$  は共にHであり、

各 $\text{A}$  および $\text{B}$  はCR''R'''から独立して選択され、

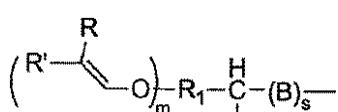
$\text{R}''$  および $\text{R}'''$  は、H、官能基および有機基、特にHおよびC<sub>1~20</sub>アルキルから独立して選択されるか、または、 $\text{R}''$  および $\text{R}'''$  は一緒に、またはそれらが結合している炭素原子と共に有機基となるか、または、隣接する炭素原子に結合している $\text{R}''$  および $\text{R}'''$  の2つは、隣接する炭素原子間の二重結合を形成するために結合を一緒に形成し、

$m$  は1~10の整数、好ましくは1であり、

$s$  および $t$  はそれぞれ0または1~10の整数であり、ここで、 $s+t=1$ 以上、特に1または2であり、また、

$\text{R}_z$  はH、有機基または

## 【化8】



であり、また、 $\text{R}_z$  が

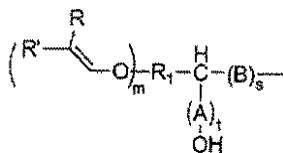
10

20

30

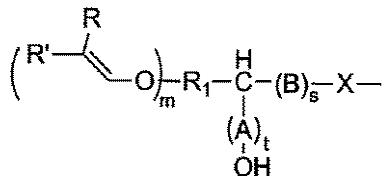
40

## 【化9】



でない場合、 $\text{R}'_3$  は -OH および

## 【化10】



10

から選択される少なくとも 1 個の置換基を含む]

のアルケニルエーテルポリオールであることを特徴とする、請求項 3 に記載の方法。

## 【請求項 6】

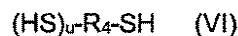
少なくとも 2 個のチオール基を含む前記化合物がジメルカプト化合物、好ましくは任意に置換されたジメルカプトアルカンであることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法。

20

## 【請求項 7】

少なくとも 2 個のチオール基を含む化合物が式 (VII) :

## 【化11】



[式中、

$\text{R}_4$  は、少なくとも二価の有機基、特に 1 ~ 20 の炭素原子を有する少なくとも二価の直鎖もしくは分枝、置換もしくは非置換のアルキル、または 1 ~ 20 の炭素原子および少なくとも 1 個の酸素もしくは窒素原子を有する直鎖もしくは分枝、置換もしくは非置換のヘテロアルキルであり；

30

$u$  は 1 ~ 10、好ましくは 1 ~ 5 の整数である]

の化合物であることを特徴とする、請求項 6 に記載の方法。

## 【請求項 8】

チオール基に対するアルケニルエーテル基のモル比が 0.1 ~ 1.0、好ましくは 0.8 ~ 2.0 の範囲にあることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の方法を使用して得ることができるヒドロキシル基含有ポリマーまたは架橋化合物。

## 【請求項 10】

ポリマーが、少なくとも 1,000 g/mol、好ましくは少なくとも 2,000 g/mol、さらに好ましくは少なくとも 4,000 g/mol の数平均分子量  $M_n$  を有することを特徴とする、請求項 9 に記載のヒドロキシル基含有ポリマー、特にポリヒドロキシウレタン。

40

## 【請求項 11】

請求項 9 または 10 に記載のヒドロキシル基含有ポリマーを含む、組成物、特に接着剤、シーラントまたはコーティング剤組成物。

## 【請求項 12】

接着剤、シーラントまたはコーティング剤組成物の成分としての、請求項 9 または 10 に記載のヒドロキシル基含有ポリマーの使用。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

50

## 【0001】

本発明は、アルケニルエーテルポリオール、またはそのようなアルケニルエーテルポリオールに由来するモノマー単位を含むプレポリマー、およびポリチオール化合物から、ポリマー、特にポリヒドロキシウレタン(PHU)を製造する方法、ならびにアルケニルエーテル基含有化合物をポリチオール化合物で架橋する方法に関する。本発明はまた、本発明の方法を使用して得ることができるポリマーおよび架橋ポリマーに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

フォトポリマーは関心を高める主題であるが、それは、種々様々の重要な技術分野、例えばステレオリソグラフィー、ナノインプリントリソグラフィー、3D印刷および省エネルギーLEDでそれを使用することができ、対応して適応させたフォトポリマーシステムを反応させるのに適切であって、利用可能でもあるからである。光重合は一般に多量のエネルギーを必要とせず、接着剤およびコーティングの分野において環境上有害な溶媒系製品配合物および工程の代替としてますます使用されている。したがって、既存の製造および硬化方法を光重合に基づく代替法で置き換えることに、一般的関心がある。

10

## 【0003】

ポリヒドロキシウレタン、すなわち1分子当たりの複数の遊離ヒドロキシ基を有するポリウレタンは、目下のところ環状カーボネートのアミノリシスによって主に製造されている。この合成経路はイソシアネートおよびホスゲンを用いないで済ますことができる環境に優しいが、熱可塑性ポリマー系（すなわち、架橋せず大部分が非分枝、直鎖のポリマー鎖）が望まれる場合、比較的低分子量のポリウレタンのみをさらに得ることができる。

20

## 【0004】

したがって、高分子ポリマーを得ることができるが、それでも、イソシアネートおよびホスゲンの使用をなしで済ますことができる限り環境に優しい、ポリヒドロキシウレタン(PHU)を製造する(先行技術と比較して)改善された方法に対する必要性がある。

20

## 【0005】

PHUおよび他のヒドロキシル基含有ポリマーもまた、代替としてアルケニルエーテルポリオールを使用する、チオールエンクリック重付加によって得ることができることが見出された。アルケニルエーテル官能化ポリオールは、多数のUV開始型陽イオン性重縮合および重付加反応のため的一般に優れた前駆体であり、官能基化の構造および程度に応じて、結果として得られるポリマー系中の架橋密度の良好な制御が可能である。アルケニルエーテルポリオールは、OH基の反応、例えば重付加工程または重縮合反応によって得られるオリゴマーおよびポリマーの合成用の出発材料として非常に一般的に使用することができる。このようにして得ることができるポリマーは、例えばポリエステル、ポリエーテル、ポリウレタンおよびポリ尿素を含む。アルケニルエーテル官能基は、追加の官能基化、架橋および重合反応、例えばポリオールおよびその反応生成物の陽イオン性重合またはラジカル共重合を可能にする。

30

## 【発明の概要】

## 【課題を解決するための手段】

40

## 【0006】

したがって、本発明の第1の主題は、ポリマー、特にポリヒドロキシウレタンポリマーを製造する方法であって、少なくとも1個のアルケニルエーテル基、特に1-アルケニルエーテル基および少なくとも2個のヒドロキシル基(-OH)を含有する少なくとも1種のアルケニルエーテルポリオール、またはモノマー単位として少なくとも1種のそのようなアルケニルエーテルポリオールを含有するプレポリマーを、少なくとも2個のチオール基(-SH)を含む化合物と反応させることを含む方法である。

## 【0007】

さらに、本発明は、少なくとも1個のアルケニルエーテル基を含む化合物、好ましくは、少なくとも1個のアルケニルエーテル基、特に1-アルケニルエーテル基、および少な

50

くとも 2 個のヒドロキシル基(OH)を含むアルケニルエーテルポリオール、またはモノマー単位として少なくとも 1 種のそのようなアルケニルエーテルポリオールを含むポリマー、特にポリウレタンまたはポリエステルを架橋する方法において、前記化合物を少なくとも 2 個のチオール基を含む化合物と反応させることを含む方法を対象とする。

## 【0008】

本発明はさらに、本発明の方法によって得ることができるポリマー、特にポリヒドロキシウレタン(PUH)または架橋ポリマーを対象とする。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0009】

「アルケニルエーテルポリオール」とは、本明細書において使用される場合、炭素原子に結合した式-O-アルケニルの少なくとも 1 個の基、および少なくとも 2 個のヒドロキシル基(OH)を含む化合物を示す。アルケニルエーテルポリオールは、アルケニルエーテル基とヒドロキシ基の両方が結合している(すなわち、ヒドロキシ基はアルケニル基に結合していない)、ウレタン基含有有機基を任意に含むことが好ましい。さらに、アルケニルエーテル基は 1-アルケニルエーテル基(すなわち、酸素原子に隣接してC-C 二重結合がある)であることが好ましい。ビニルエーテル基(すなわち式-O-CH=CH<sub>2</sub> の基)は、特に非常に好ましい。

## 【0010】

用語「ウレタン基」とは、本明細書において使用される場合、式-O-C(O)-NH-または-NH-C(O)-O-の基を示す。

## 【0011】

用語「アルキル」とは、本明細書において使用される場合、直鎖または分枝、非置換または置換の飽和炭化水素基、特に式C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>の基を示す。アルキル基の例としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソ-プロピル、n-ブチル、2-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシルなどを含むがこれらに限定されない。「ヘテロアルキル」とは、本明細書において使用される場合、少なくとも 1 個の炭素原子が、特に酸素、窒素または硫黄などのヘテロ原子と置き換えられたアルキル基を示す。例としては、エーテルおよびポリエーテル、例えばジエチルエーテルまたはポリエチレンオキシドを含むがこれらに限定されない。

## 【0012】

用語「アルケニル」とは、本明細書において使用される場合、少なくとも 1 個のC-C 二重結合を含む、直鎖または分枝、非置換または置換の炭化水素基を示す。

## 【0013】

「置換された」とは、特にアルキルおよびヘテロアルキル基に関連して本明細書において使用される場合、1 個または複数の炭素原子および/または水素原子が他の原子または基と置き換えられた化合物を指す。適切な置換基としては、-OH、-NH<sub>2</sub>、-NO<sub>2</sub>、-CN、-OCN、-SCN、-NCO、-NCS、-SH、-SO<sub>3</sub>H、-SO<sub>2</sub>H、-COOH、-CHOなどを含むがこれらに限定されない。

## 【0014】

用語「有機基」とは、本明細書において使用される場合、炭素原子を含む任意の有機基を指す。有機基は特に炭化水素に由来することがあり、任意の炭素および水素原子を他の原子または基に置き換えることが可能である。本発明の意味内の有機基は、種々の実施形態において、1~1,000 の炭素原子を含む。

## 【0015】

「エポキシド」とは、本明細書において使用される場合、エポキシ基を含む化合物を示す。

## 【0016】

「環状カーボネート」とは、本明細書において使用される場合、環成分として基-O-C(=O)-O-を含む環状化合物を示す。

## 【0017】

10

20

30

40

50

用語「アルコール」とは、少なくとも1個のヒドロキシリ基(-OH)を含む有機化合物を示す。

【0018】

用語「アミン」とは、少なくとも1個の第一級または第二級アミノ基(NH<sub>2</sub>、-NHR)を含む有機化合物を示す。

【0019】

用語「チオール」または「メルカプタン」とは、少なくとも1個のチオール基(-SH)を含む有機化合物を示す。

【0020】

用語「カルボン酸」とは、少なくとも1個のカルボキシリ基(C(=O)OH)を含む化合物を示す。

【0021】

用語「誘導体」とは、本明細書において使用される場合、1つまたは複数の化学反応によって基準化合物に対して改質された化合物を示す。官能基-OH、-COOH、-SHおよび-NH<sub>2</sub>またはアルコール、カルボン酸、チオールおよびアミンの化合物群に関連して、用語「誘導体」には、特に対応するイオン性基/化合物およびその塩、すなわちアルコラート、カルボキシレート、チオラートおよび第四級窒素原子を含む化合物が含まれる。環状カーボネートに関連して、用語「誘導体」はまた、カーボネートのより具体的に記載されたチオ誘導体、すなわち、基O-C(=O)-O-の1、2または3個すべての酸素原子を硫黄原子に置き換えた化合物を含むことができる。

【0022】

「少なくとも」とは、数値に関連して本明細書において使用される場合、ちょうどこの数値またはそれ以上を指す。「少なくとも1つの」とは、したがって、例えば1またはそれ以上、すなわち2、3、4、5、6、7、8、9または10以上を意味する。化合物の種類に関連して、この用語は、分子の絶対数を指すのではなく、むしろ特定の総称に分類される物質の種類の数を指す。したがって、「少なくとも1種のエポキシド」は、エポキシドの少なくとも1つの種類を意味するが、また、例えば複数の異なるエポキシドが含まれていてもよい。

【0023】

用語「硬化性」とは、本明細書において使用される場合、化学反応によって材料の状態および/または構造における変化を示し、この変化は、通常、しかし常にではないが、時間、温度、湿気、照射、硬化触媒または促進剤の存在および量などの少なくとも1つの変数によって引き起こされる。この用語は、材料の完全硬化と部分的硬化の両方に関係する。

【0024】

したがって、「放射線硬化性」または「放射線架橋可能な」とは、放射線に曝露された場合、化学的に反応し新しい結合(分子内または分子間)を形成する化合物を示す。

【0025】

「放射線」とは、本明細書において使用される場合、電磁放射、特にUV光および可視光、ならびに電子放射線を指す。硬化は、好ましくは光、例えばUV光または可視光への曝露によって起こる。

【0026】

用語「二価」とは、基に関連して本明細書において使用される場合、追加の部分への接続を生ずる少なくとも2つの接続点を有する基を示す。本発明の意味内では、二価アルキル基は、したがって式-アルキル-の基を意味する。この種の二価アルキル基は、本明細書においてアルキレニル基とも称される。したがって、「多価」とは、基が1を超える接続点を有することを意味する。例えば、この種の基は、三、四、五または六価であってよい。したがって「少なくとも二価」とは、二価またはそれを超える多価を意味する。

【0027】

用語「ポリ」とは、この接頭辞に続く(官能)基または構造単位の繰り返し単位を指す。

10

20

30

40

50

したがって、ポリオールは少なくとも 2 個のヒドロキシ基を有する化合物を示し、ポリアルキレングリコールは、アルキレングリコールモノマー単位のポリマーを示す。

【 0 0 2 8 】

「ポリイソシアネート」とは、本明細書において使用される場合、1 を超えるイソシアネート基(- N C O )を含む有機化合物を指す。

【 0 0 2 9 】

特記しない限り、本明細書において示された分子量は、数平均分子量( $M_n$ )を指す。数平均分子量は、末端基分析に基づいて(DIN 53240 によるOH値:EN ISO 11909 によるSpiegelbergerに従って滴定で測定されるNCO含量)、またはDIN 55672-1:2007-08 に従い、THFを溶離液として用いるゲル浸透クロマトグラフィーにより求めることができる。他に示す場合を除き、列挙した分子量はすべて、末端基分析を用いて決定したものである。

【 0 0 3 0 】

アルケニルエーテルは、アルケニルエーテル基(複数可)に加えて、- O H 、 - C O O H 、 - S H 、 - N H <sub>2</sub> およびその誘導体を含む、エポキシまたはシクロカーボネート基に対して反応性である少なくとも 1 個の他の官能基を含む脂肪族化合物であってもよい。この官能基は、エポキシド環の環炭素またはシクロカーボネートのカルボニル炭素原子を求核的に攻撃し、開環し、ヒドロキシル基が形成される。反応性求核基に応じて、O - C - 、 N - C 、 S - C またはO - / N - / S - C (=O) O 結合が、この場合、形成される。

【 0 0 3 1 】

アルケニルエーテルポリオールは、例えば 2 つの候補、経路 A ) および B ) によって製造することができる。

【 0 0 3 2 】

経路 A ) において、アルケニルエーテルは、少なくとも 1 個のアルケニルエーテル基、および- O H 、 - C O O H 、 - S H 、 - N H <sub>2</sub> およびその誘導体から選択される少なくとも 1 個の官能基を含み、( i ) エポキシドまたは( ii ) 環状カーボネートもしくはその誘導体と反応させられる。

【 0 0 3 3 】

経路 B ) において、アルケニルエーテルは、少なくとも 1 個のアルケニルエーテル基、ならびに( i ) エポキシ基および( ii ) 環状カーボネート基またはその誘導体から選択される少なくとも 1 個の官能基を含み、アルコール、チオール、カルボン酸もしくはアミンまたはその誘導体と反応させられる。上述のアルコール、チオール、カルボン酸およびアミンは、単官能性または多官能性であってもよい。

【 0 0 3 4 】

経路に関係なく、アルケニルエーテルポリオールは、ヒドロキシ、チオール、カルボキシルまたはアミノ基を、エポキシドまたは環状カーボネート基と開環反応させることにより形成される。

【 0 0 3 5 】

すべての実施形態において、反応生成物(すなわち得られたアルケニルエーテルポリオール)が少なくとも 2 個のヒドロキシル基を持つように、反応相手は選択される。

【 0 0 3 6 】

例えば、アルケニルエーテルポリオールは、少なくとも 1 個のアルケニルエーテル基、ならびに、- O H 、 - C O O H 、 - S H 、 - N H <sub>2</sub> およびその誘導体から選択される少なくとも 1 個の官能基を含有するアルケニルエーテルと、( i ) エポキシドまたは( ii ) 環状カーボネートまたはその誘導体とを反応させることにより製造され、このようにして製造されたアルケニルエーテルポリオールは、式( I ) :

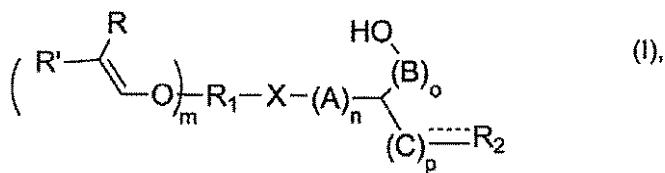
10

20

30

40

## 【化1】



のアルケニルエーテルポリオールである。式(I)の化合物において、

R<sub>1</sub>は、1~1,000の炭素原子を任意に有する少なくとも二価の有機基、特に1~50、好ましくは1~20の炭素原子を有する少なくとも二価の直鎖もしくは分枝、置換もしくは非置換のアルキル、または、1~50、好ましくは1~20の炭素原子および少なくとも1個の酸素または窒素原子を有する、少なくとも二価の直鎖もしくは分枝、置換もしくは非置換のヘテロアルキルであり、R<sub>2</sub>は、少なくとも1個の-OH基および/または1~1,000の炭素原子を任意に含む有機基、特に1~50、好ましくは1~20の炭素原子を有する(任意に二価または多価の)直鎖もしくは分枝、置換もしくは非置換のアルキル、または、1~50、好ましくは1~20の炭素原子および少なくとも1個の酸素または窒素原子を有する、(任意に二価または多価の)直鎖もしくは分枝、置換もしくは非置換のヘテロアルキルである。しかし、R<sub>2</sub>は、ポリアルキレングリコール基などの高分子基であってもよい。この種の(ポリ)アルキレングリコール基は、式-O-[CH<sub>a</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>b</sub>-R<sub>b</sub>、[例えば、式中、R<sub>a</sub>はHまたはC<sub>1~4</sub>アルキル基であり、R<sub>b</sub>は-Hまたは有機基であり、bは1~100である]を有してもよい。

10

20

30

40

## 【0037】

式(I)の化合物において、Xは、O、S、C(=O)O、OC(=O)O、C(=O)OC(=O)O、NR<sub>x</sub>、NR<sub>x</sub>C(=O)O、NR<sub>x</sub>C(=O)NR<sub>x</sub>またはOC(=O)NR<sub>x</sub>である。好ましい実施形態において、Xは、O、OC(=O)O、NR<sub>x</sub>またはNR<sub>x</sub>C(=O)Oである。

## 【0038】

各RおよびR'は、H、C<sub>1~20</sub>アルキルおよびC<sub>2~20</sub>アルケニルから独立して選択され、特にRおよびR'の1つはHであって他方はC<sub>1~4</sub>アルキルであるか、またはRとR'の両方がHである。特に好ましくは、RはHであり、R'はHまたは-CH<sub>3</sub>である。

## 【0039】

各A、BおよびCは、式CR''R'''の炭素含有基から独立して選択され、R''およびR'''は、H、例えば-OH、-NH<sub>2</sub>、-NO<sub>2</sub>、-CN、-OCN、-SCN、-NCO、-NCS、-SH、-SO<sub>3</sub>Hまたは-SO<sub>2</sub>Hなどの官能基および有機基から独立して選択される。特に、R''およびR'''は独立してHまたはC<sub>1~20</sub>アルキルである。しかし、R''およびR'''は一緒に、またはこれらが結合している炭素原子を伴って、環状基を含む有機基または官能基を形成してもよい。この種の基の例は、=CH<sub>2</sub>、=CH-アルキルまたは=C(アルキル)<sub>2</sub>、=O、=S、-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>a-[式中、a=3~5である]、または1個または複数のメチレン基が、N、OまたはSなどのヘテロ原子と置き換えられたその誘導体である。しかし、隣接する炭素原子に結合したR''およびR'''の2つも一緒に結合を形成してもよい。その結果、2個の隣接する炭素原子間で二重結合(すなわち-C(R'')=C(R'')-)を形成する。

## 【0040】

## 【化2】

は単結合または二重結合を表す。これが二重結合を表す場合、R<sub>2</sub>に結合した炭素原子は、置換基R''またはR'''の1個のみを有する。

## 【0041】

50

式(I)の化合物において、mは、1～10の整数、好ましくは1または2、特に好ましくは1であり、すなわち、化合物は、好ましくはわずか1つのみまたは2個のアルケニルエーテル基を有する。

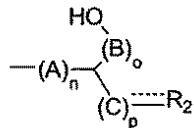
【0042】

n、pおよびoはそれぞれ0、または1～10の整数である。この場合、それらはn+p+o=1以上、特に1または2であるという条件を満たす。nまたはoが1であって他方が0であるのが特に好ましい。代替として、nまたはoが2であって他方が0であるのが特に好ましい。pが0であり、nとoの1つが1または2であって他方が0であるのも好ましい。nおよびoが1であり、pが0である実施形態も好ましい。

【0043】

R<sub>x</sub>はH、有機基または

【化3】

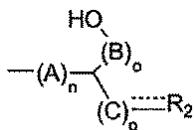


である。

【0044】

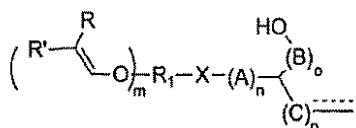
アルケニルエーテルポリオールが少なくとも2個のヒドロキシル基を含むためには、式(I)の化合物はまた、それにより、R<sub>x</sub>が

【化4】



でない場合、R<sub>2</sub>が-OHおよび

【化5】

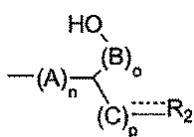


から選択される少なくとも1個の置換基を含むという条件を満たす。

【0045】

したがって、式(I)の化合物の第2のヒドロキシル基は、有機基R<sub>2</sub>中の置換基として含まれているか、または、Xは、式

【化6】



の別の基を含んでいるかのいずれかである。

【0046】

様々な実施形態において、式(I)のアルケニルエーテルポリオールは少なくとも1個のウレタン基を含む。本明細書において記載された方法によるポリチオールを用いる反応によって、次に、ポリヒドロキシウレタン(PHU)を得ることができる。

【0047】

アルケニルエーテルポリオールを得るための本発明の製造方法の様々な実施形態におい

10

20

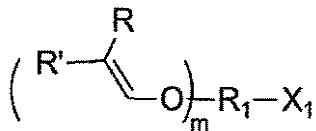
30

40

50

て、アルケニルエーテルは、少なくとも1個のアルケニルエーテル基、ならびに-OH、-COOH、-SH、-NH<sub>2</sub>およびその誘導体から選択される少なくとも1個の官能基を含み、式(II)のアルケニルエーテルである。

【化7】



(II).

10

【0048】

この種のアルケニルエーテルは、例えば、エポキシドまたは環状カーボネートと反応させることにより、式(I)のアルケニルエーテルポリオールを合成するために使用することができる。

【0049】

式(II)の化合物において、R<sub>1</sub>、R、R'およびmは式(I)に関して上記に定義された通りである。特に、式(I)の化合物について上記のR<sub>1</sub>、R、R'およびmの好みの実施形態を、同様に式(II)の化合物に引き移してもよい。

【0050】

式(II)の化合物において、

20

X<sub>1</sub>は、-OH、-COOHおよび-SHおよび-NHR<sub>y</sub>およびその誘導体から選択される官能基であり、

R<sub>y</sub>はHまたは有機基(好ましくはH)である。

【0051】

官能基-OH、-COOH、-SH、-NHR<sub>y</sub>の誘導体は、好ましくは用語の定義に関連して既に上に記載したイオン性の変異形であり、この変異形は、プロトンの除去または結合によって生じ、この場合特にアルコラート、チオラートおよびカルボキシレート、とりわけ好ましくはアルコラートである。

【0052】

特に好ましくは、X<sub>1</sub>は-OHまたは-O-または-NH<sub>2</sub>である。

30

【0053】

アルケニルエーテルポリオールを製造する、記載された方法の一実施形態は、式(II)のアルケニルエーテルにおいて、mは1であり、X<sub>1</sub>は-OHまたは-NH<sub>2</sub>、好ましくは-OHであり、R<sub>1</sub>は、二価の、直鎖または分枝C<sub>1-10</sub>アルキル基(アルキレニル基)、特にエチレニル、プロピレニル、ブチレニル、ペンチレニルまたはヘキシレニルであり、RおよびR'の1つはHであって他方はHまたは-CH<sub>3</sub>であることをさらに特徴とする。

【0054】

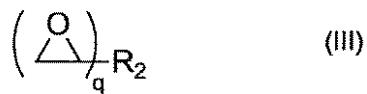
アルケニルエーテルポリオールを製造する、記載された方法の一部として使用されてもよいアルケニルエーテル、特に式(II)のものは、例えば様々な任意に置換されたアルカノール(モノアルコールおよびポリオール)のアセチレンとの反応生成物であってもよい。特定の例は、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル(HBVE)および3-アミノブロピルビニルエーテル(APVE)を含むがこれらに限定されない。

40

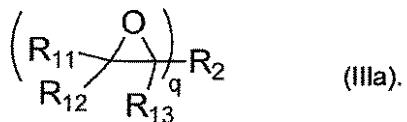
【0055】

アルケニルエーテルポリオールを製造する、記載された方法の別の実施形態は、アルケニルエーテルと反応するエポキシドが式(III)または(IIIa)：

## 【化8】



(III)



(IIIa).

のエポキシドであることを特徴とする。

10

## 【0056】

式(IICI)および(IICIA)の化合物において、R<sub>2</sub>は式(I)について上に定義された通りである。

## 【0057】

R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>およびR<sub>13</sub>は、互いに独立して、H、または少なくとも1個の-OH基を任意に有する有機基、特に1～20の炭素原子を有する直鎖もしくは分枝、置換もしくは非置換のアルキル、または1～20の炭素原子および少なくとも1個の酸素または窒素原子を有する直鎖もしくは分枝、置換もしくは非置換のヘテロアルキルである。

## 【0058】

qは1～10の整数、好ましくは1または2である。

20

## 【0059】

したがって、アルケニルエーテルポリオールを製造する方法において使用することができるエポキシ化合物は、好ましくは少なくとも1個のエポキシ基を有し、炭素原子数1～1000、好ましくは1～50または1～20を有する、直鎖または分枝、置換または非置換のアルカンである。前記エポキシ化合物は、任意に、1個または複数のヒドロキシ基をさらに有してもよく、その結果として、上記のように、エポキシドに対して反応性であるアルケニルエーテルのエポキシドとの反応から得られるアルケニルエーテルポリオールのヒドロキシル官能基化の程度は高い。その結果、後の重合反応において、望ましいポリマーの架橋密度を検査し制御することができる。

## 【0060】

エポキシドに対して反応性であるアルケニルエーテル化合物(-OH、-COOH、-SH、-NH<sub>2</sub>およびその誘導体から選択される少なくとも1個の官能基を有するアルケニルエーテル)の反応において、エポキシドの開環によってアルコールが形成される。結合形成の過程で、第1のアルコール、または、この文脈において、化学的にエポキシドと関連する化合物(アミン、チオール、カルボン酸など)の反応から、アルコール基が、それにより「再生」される。

30

## 【0061】

様々な実施形態において、エポキシ化合物は1を超えるエポキシ基を有することができる。それにより、この種のエポキシ化合物を、エポキシドに対して反応性である1を超えるアルケニルエーテル化合物、例えばアミノアルケニルエーテルまたはヒドロキシアルケニルエーテルと反応させることができるようになる。

40

## 【0062】

特に好ましい実施形態において、エポキシドは式(IICI)〔式中、qは1または2であり、qが2である場合、R<sub>2</sub>は-CH<sub>2</sub>-O-C<sub>1-10</sub>-アルキレニル-O-CH<sub>2</sub>-であり、また、qが1である場合、R<sub>2</sub>は-CH<sub>2</sub>-O-C<sub>1-10</sub>-アルキルである〕のエポキシドである。

## 【0063】

アルケニルエーテルポリオールを製造する方法において使用することができるエポキシ化合物の例は、特にグリシジルエーテル、例えば、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル(BDDGE)、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロ

50

パントリグリシジルエーテル、ビスフェノール-A-ジグリシジルエーテル(BADGE)、ノボラック系エポキシドおよびエポキシ化ポリブタジエンまたは脂肪酸エステルであるが、これらに限定されない。

【0064】

様々な実施形態において、式(I)のアルケニルエーテルポリオールは、式(II)のアルケニルエーテルを式(III)または(IIIa)のエポキシドと反応させることにより得ることができる。

【0065】

エポキシドの代わりに、エポキシドに対して反応性である化合物(アルケニルエーテル化合物)と反応させる化合物はまた、環状カーボネートまたはその誘導体であってもよい。環状カーボネート化合物は、反応相手として働く化合物に対してエポキシドに対するとの類似の反応性を受けやすく、エポキシドと環状カーボネート化合物の両方が、開環およびアルコール官能基の「再生」によって、エポキシドの場合には、エポキシド環のメチレンに、環状カーボネートの場合にはカルボニル炭素原子に求核的に付加し、その結果、反応性求核基に応じてO-C-、N-C、S-CまたはO-/N-/S-C(=O)O結合が形成される。

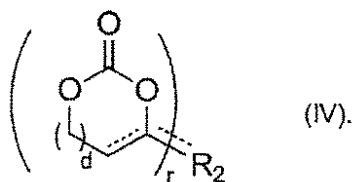
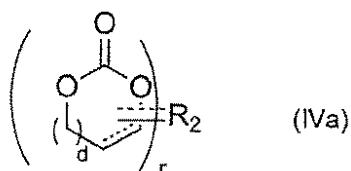
10

【0066】

好ましい実施形態において、アルケニルエーテルポリオールを製造する、記載された方法において、アルケニルエーテル、特に式(II)のアルケニルエーテルと反応することができる環状カーボネートは、式(IV)または(IVa)：

20

【化9】



30

のシクロカーボネートである。

【0067】

式(IV)および(IVa)の化合物において、R<sub>2</sub>は式(I)、(III)および(IIIa)について定義された通りである。特に、R<sub>2</sub>はC<sub>1-10</sub>ヒドロキシアルキルである。他の実施形態において、R<sub>2</sub>は=CH<sub>2</sub>であってもよい。

40

【0068】

【化10】

-----

は、単結合または二重結合、好ましくは単結合を表す。環が二重結合を含む場合、R<sub>2</sub>がエキソ二重結合によってではなく単結合によって結合することは自明であり、その逆も正しい。

【0069】

dは、0、1、2、3、4または5、好ましくは0または1、特に好ましくは0であり、rは1~10の整数、好ましくは1または2、特により好ましくは1である。

50

## 【0070】

dが1、すなわち環状カーボネートが1,3-ジオキサン-2-オンである場合、R<sub>2</sub>は、4または5の位置であってよいが、好ましくは5の位置である。

## 【0071】

環状カーボネートの例は、4または5の位置にR<sub>2</sub>によって置換された1,3-ジオキソラン-2-オン、4,5-デヒドロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、4-メチレン-1,3-ジオキソラン-2-オンおよび1,3-ジオキサン-2-オンを含むがこれらに限定されない。

## 【0072】

アルケニルエーテルポリオールを製造する、記載された方法の様々な実施形態において、式(I V)および(I V a)のカーボネート誘導体である環状カーボネートが使用される。誘導体の例には、例えば、有機基、特に最大20の炭素原子を有する、直鎖もしくは分枝、置換もしくは非置換のアルキルもしくはアルケニル基、特に=CH<sub>2</sub>および-CH=CH<sub>2</sub>、または最大20の炭素原子および少なくとも1個の酸素または窒素原子を有する、直鎖もしくは分枝、置換もしくは非置換のヘテロアルキルもしくはヘテロアルケニル基、もしくは官能基、例えば-OHもしくは-COOHにより環メチレン基において置換された誘導体、特にR<sub>2</sub>基を有しないものを含む。そのような誘導体の例は、例えば5の位置にR<sub>2</sub>基を有する4-メチレン-1,3-ジオキソラン-2-オン、または、5の位置のR<sub>2</sub>基がメチレン-トリメチロールモノカーボネート基である二炭酸ジ-(トリメチロールプロパン)を含む。

## 【0073】

R<sub>2</sub>基が単結合を介して結合した様々な実施形態において、R<sub>2</sub>基を有する環炭素原子は、他の環メチレン基について上述の置換基として同様に定義された別の置換基によって置換することができる。

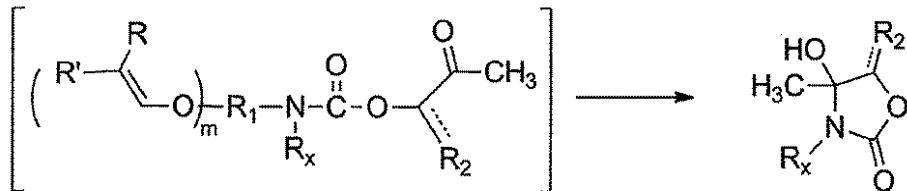
## 【0074】

さらなる誘導体は、環酸素原子の1つまたは両方が硫黄原子と置き換えられたもの、および、代わりにまたはさらに、カルボニル酸素原子が硫黄原子と置き換えられたものである。特に好ましい誘導体は1,3-オキサチオラン-2-チオンである。

## 【0075】

様々な実施形態において、環状カーボネートは5の位置にR<sub>2</sub>基を有する4-メチレン-1,3-ジオキソラン-2-オンである。反応性基としてアミノ基を有するアルケニルエーテルと、この種の環状カーボネートを反応させる場合、式(I a)の化合物が形成してよい:

## 【化11】



(Ia)

## 【0076】

この化合物において、m、R<sub>1</sub>、R、R'、R<sub>2</sub>およびR<sub>x</sub>は、式(I)～(I V)の化合物について上に定義された通りである。式(I a)のこれらの化合物はアルケニルエーテル基を含まず、したがって、ポリウレタンまたはポリエステルの製造用ポリオールとして使用することができるが、それができるのはアルケニルエーテル基を含むさらなるポリオールと組み合わせた場合のみである。したがって、本発明によると、式(I a)のそのような化合物は好ましくない。

## 【0077】

様々な実施形態において、式(I V)および(I V a)の上記環状カーボネートおよび

10

20

30

40

50

その誘導体を式(II)の化合物との反応において、式(II)の化合物において、(i)X<sub>1</sub>は-NH<sub>2</sub>またはその誘導体であり、式(IV)または(IVa)の化合物において、rは1であり；または、(ii)X<sub>1</sub>は-OHもしくはその誘導体であり、式(IV)または(IVa)の化合物において、rは2である。

## 【0078】

本発明の様々な実施形態において、少なくとも1個のウレタン基を含むアルケニルエーテルポリオールが好ましい。これらは、反応性基としてアミノ基を有する上に定義されたアルケニルエーテルを、記載された環状カーボネートと反応させることにより得ることができる。

## 【0079】

他の実施形態において、アルケニルエーテルポリオールは経路B)で示された化合物を反応させることにより得ることができる。この場合、アルケニルエーテルポリオールは、少なくとも1個のアルケニルエーテル基、ならびに(i)エポキシ基および(ii)環状カーボネート基またはその誘導体から選択される少なくとも1個の官能基を含有するアルケニルエーテルを、アルコール、チオール、カルボン酸もしくはアミンまたはその誘導体と反応させることにより製造される。

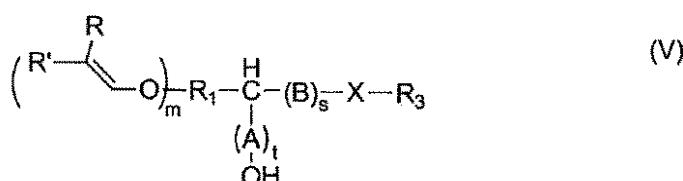
## 【0080】

この方法の様々な実施形態において、アルケニルエーテルポリオールは式(V)：

## 【化12】

10

20



のアルケニルエーテルポリオールである。

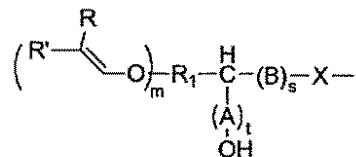
## 【0081】

式(V)の化合物において、R<sub>1</sub>は式(I)の化合物について上に定義された通りである。R<sub>3</sub>は、少なくとも1個の-OH基および/または1~1000の炭素原子を任意に有する有機基、特に1~50、好ましくは1~20の炭素原子を有する(任意に二価もしくは多価の)直鎖もしくは分枝、置換もしくは非置換のアルキル、または1~50、好ましくは1~20の炭素原子および少なくとも1個の酸素または窒素原子を有する(任意に二価もしくは多価の)直鎖もしくは分枝、置換もしくは非置換のヘテロアルキルである。しかし、R<sub>2</sub>はまた、高分子基、例えばポリアルキレングリコール基であってもよい。この種の(ポリ)アルキレングリコール基は、例えば、式-O-[CH<sub>a</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>b</sub>-R<sub>b</sub>〔例えば、式中、R<sub>a</sub>はHまたはC<sub>1~4</sub>アルキル基であり、R<sub>b</sub>は-Hまたは有機基、または

30

40

## 【化13】



であり、bは1~100である]を有する。

## 【0082】

式(V)の化合物において、Xは、O、S、OC(=O)、OC(=O)O、OC(=O)OC(=O)、NR<sub>2</sub>、NR<sub>2</sub>C(=O)O、NR<sub>2</sub>C(=O)NR<sub>2</sub>またはOC(=O)NR<sub>2</sub>である。

50

好ましい実施形態において、Xは、O、OC(=O)O、NR<sub>z</sub>またはOC(=O)NR<sub>z</sub>である。

【0083】

各RおよびR'は、独立してH、C<sub>1-2</sub>アルキルおよびC<sub>2-2</sub>アルケニルから選択され、特にRおよびR'の1つはHであって他方はC<sub>1-4</sub>アルキルであるか、または、RとR'の両方がHである。特に好ましくは、RがHであり、R'がHまたは-CH<sub>3</sub>である。

【0084】

各AおよびBは、CR''R'''[式中、R''およびR'''は、H、官能基(例えば-OH、-NH<sub>2</sub>、-NO<sub>2</sub>、-CN、-OCN、-SCN、-NCO、-NCS、-SH、-SO<sub>3</sub>Hまたは-SO<sub>2</sub>Hなど)および有機基から独立して選択される]から独立して選択される。特に、R''およびR'''は独立してHまたはC<sub>1-2</sub>アルキルである。しかし、R''およびR'''はまた、一緒に、またはこれらが結合している炭素原子を伴って、環状基を含む有機基または官能基を形成してもよい。この種の基の例は、=CH<sub>2</sub>、=CH-アルキルまたは=C(アルキル)<sub>2</sub>、=O、=S、-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>a-[式中、a=3~5である]、または、1個または複数のメチレン基が、N、OまたはSなどのヘテロ原子と置き換えられたその誘導体である。しかし、隣接する炭素原子に結合した、R''およびR'''の2つもまた一緒に結合を形成してもよい。その結果、2個の隣接する炭素原子間で二重結合(すなわち-C(R'')=C(R''')-)が形成される。

【0085】

式(V)の化合物において、mは、1~10の整数、好ましくは1または2、特に好ましくは1である。すなわち、化合物は、好ましくはわずか1つのみまたは2のアルケニルエーテル基を有する。

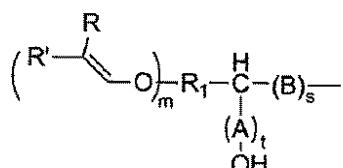
【0086】

sおよびtは、それぞれ0または1~10の整数である。この場合、それらはs+t=1以上、特に1または2であるという条件を満たす。sまたはtが1であって他方が0であることは特に好ましい。

【0087】

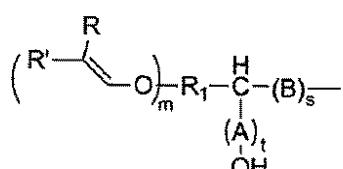
R<sub>z</sub>はH、有機基または

【化14】



である。式(V)のアルキルエーテルポリオールが、少なくとも2個のヒドロキシル基を有するという条件を満たすように、R<sub>z</sub>が

【化15】



でない場合には、R<sub>z</sub>は-OHおよび

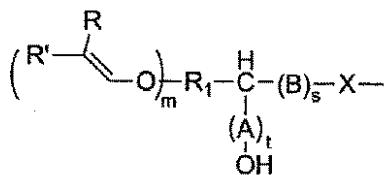
10

20

30

40

## 【化16】

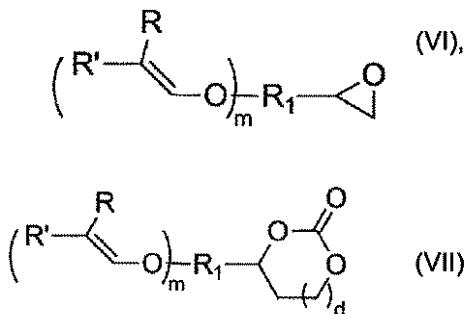


から選択される少なくとも1個の置換基によって置換されている。

## 【0088】

他の好ましい実施形態において、本方法は、少なくとも1個のアルケニルエーテル基ならびに(i)エポキシ基および(ii)環状カーボネート基またはその誘導体から選択される少なくとも1個の官能基を含むアルケニルエーテルが、式(VI)または(VII)：

## 【化17】



のアルケニルエーテルであることを特徴とする。

## 【0089】

式(VI)または(VII)の化合物において、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}$ 、 $\text{R}'$ および $m$ は、式(I)および(II)の化合物について上に定義された通りである。

## 【0090】

$d$ は式(IV)および(IVa)について上に定義された通りであり、すなわち $d$ は、0、1、2、3、4または5、好ましくは0または1、特に好ましくは0である。

## 【0091】

特に好ましい実施形態において、 $\text{R}_1$ は式(VI)または(VII)のアルケニルエーテルにおいて $-\text{C}_{1-10}-$ アルキレニル- $\text{O}-\text{C}\text{H}_{2-}$ である。

## 【0092】

エポキシ基を有する式(VI)のアルケニルエーテルは $\text{R}_{1-1}-\text{R}_{1-3}$ によってエポキシ基、すなわち、式(IIIa)に示すオキシラン環のメチレン基において置換されていてよい。

## 【0093】

様々な実施形態において、式(IV)のアルケニルエーテルは、環状カーボネート環において置換され、または、環状カーボネート環は好適な誘導体と置き換えられる。適切な置換シクロカーボネートおよびその誘導体は、式(IV)および(IVa)に関連する上記のものである。特に、シクロカーボネート基は、好ましくは1,3-ジオキソラン-2-オン基または1,3-ジオキサン-2-オン基であり、例えばメチレン基で任意に置換することができる。

## 【0094】

式(VI)の適切な化合物は、ビニルグリシジルエーテルおよび4-グリシジルブチルビニルエーテル(GBVE)を含むがこれらに限定されず、後者は4-ヒドロキシブチルビニルエーテルをエピクロロヒドリンと反応させることにより得られる。

## 【0095】

式(VII)の適切な化合物は、例えばエチルビニルエーテルとのグリセリンカーボネ

10

20

30

40

50

ー<sup>ト</sup>の内部エステル化によって得ることができる4-(エテニルオキシメチル)-1,3-ジオキソラン-2-オン、または、ヒドロキシブチルビニルエーテル(HBVE)のエポキシ化およびその後のCO<sub>2</sub>挿入によって得ることができる4-グリセリンカーボネット(4-ブチルビニルエーテル)エーテル(GCBVE)を含むがこれらに限定されない。

## 【0096】

異なる実施形態において、少なくとも1個のアルケニルエーテル基、ならびに(i)エポキシ基および(ii)環状カーボネット基またはその誘導体から選択される少なくとも1個の官能基を含むアルケニルエーテル、特に式(VI)または(VII)のアルケニルエーテルをアルコールまたはアミンと反応させる。アルコールはジオールもしくはポリオール、または好適なアルコラートであってもよい。特に、アルコールは、式HO-[CH<sub>a</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>b</sub>-H [式中、R<sub>a</sub>はHまたはC<sub>1-4</sub>アルキル基であり、bは1~100、特に1~10である]のポリアルキレングリコールであってもよい。

10

## 【0097】

したがって、経路B)は、エポキシドまたは環状カーボネット化合物(例えば炭酸エチレンまたは炭酸トリメチレン化合物)が少なくとも1個または複数のアルケニルエーテル基を有する代替実施形態である。これらのエポキシドまたは環状カーボネット化合物を、エポキシドに対して反応性である化合物、または、本発明の文脈において化学的に類似して作用する化合物(環状カーボネット)に対して反応性である化合物、特に-OH、-COOH、-SH、-NH<sub>2</sub>および類似の基またはその誘導体を有するもの(例えば、対応するように官能化された、好ましくは対応するように多官能性された直鎖もしくは分枝、飽和もしくは部分不飽和、さらに置換もしくは非置換の、環状または直鎖(ヘテロ)アルキルおよび(ヘテロ)アリール)と反応させると、望まれるアルケニルエーテルポリオールを結果としてもたらす。

20

## 【0098】

少なくとももの1個の基-OH、-COOH、-SH、-NH<sub>2</sub>およびそれに由来する形態を有するが、アルケニルエーテル基を有しない化合物の例は、例えばグリコール、ポリグリコール、アミノ酸、ポリオールならびにジアミンおよびポリアミン、例えば、グリシン、グリセリン、ヘキサメチレンジアミン、1,4-ブタンジオールおよび1,6-ヘキサンジオールであるが、これらに限定されない。

30

## 【0099】

様々な実施形態において、少なくとも1個のウレタン基を含み、アルケニルエーテルを環状カーボネット基およびアミンと反応させることにより得ることができる、アルケニルエーテルポリオールが好ましい。

## 【0100】

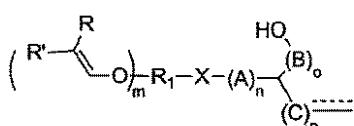
記載される方法によって製造または入手できるアルケニルエーテルポリオールは、例えば、上に定義される、式(I)、(Ia)および(V)の化合物である。

## 【0101】

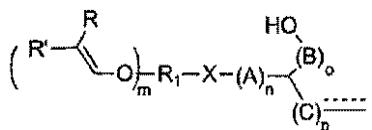
式(I)のアルケニルエーテルポリオールの様々な実施形態において：  
(1)m=1であり；RおよびR'はHであるか、または、RはHであってR'はメチルであり；R<sub>1</sub>はC<sub>1-10</sub>アルキレン、特にC<sub>1-6</sub>アルキレンであり、XはOであり、AおよびBはCH<sub>2</sub>であり、nおよびoは1または0であり、pは0であり、ここで、n+o=1であり、R<sub>2</sub>は-OHによって置換された有機基であるか、または式

40

## 【化18】



## 【化19】

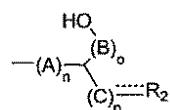


[式中、 $R_1$ 、 $m$ 、 $R$ 、 $R'$ 、 $A$ 、 $B$ 、 $C$ 、 $n$ 、 $o$ および $p$ は上に定義された通りである]

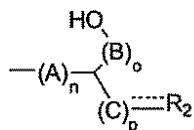
の別の基を有する；あるいは

(2)  $m = 1$  であり； $R$  および  $R'$  は  $H$  であるか、または、 $R$  は  $H$  であって  $R'$  はメチルであり； $R_1$  は  $C_{1-10}$  アルキレニル、特に  $C_{1-6}$  アルキレニルであり、 $X$  は  $NR_x$  であり、 $A$  および  $B$  は  $CH_2$  であり、 $n$  および  $o$  は 1 または 0 であり、 $p$  は 0 であり、ここで、 $n + o = 1$  であり、 $R_x$  は  $H$  または

## 【化20】

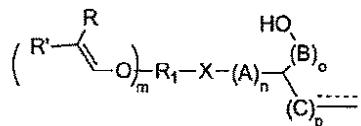


## 【化21】

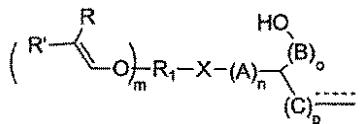


であり、ここで、 $A$ 、 $B$ 、 $C$ 、 $n$ 、 $o$ および $p$ は上に定義された通りであり； $R_2$  は上に定義された有機基であり、 $R_x$  が  $H$  である場合、 $-OH$  によって置換されるか、または、式：

## 【化22】



## 【化23】



[式中、 $R_1$ 、 $m$ 、 $R$ 、 $R'$ 、 $A$ 、 $B$ 、 $C$ 、 $n$ 、 $o$ および $p$ は上に定義された通りである]

の別の基を有する；あるいは

(3)  $m = 1$  であり； $R$  および  $R'$  は  $H$  であるか、または、 $R$  は  $H$  であって  $R'$  はメチルであり； $R_1$  は  $C_{1-10}$  アルキレニル、特に  $C_{1-6}$  アルキレニルであり、 $X$  は  $OC(=O)O$  であり、 $A$  および  $B$  は  $CH_2$  であり、 $n$  および  $o$  は 1 または 0 であり、 $p$  は 0 であり、ここで、 $n + o = 1$  であり、 $R_2$  は  $-OH$  によって置換された有機基であり、または式：

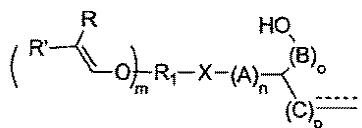
10

20

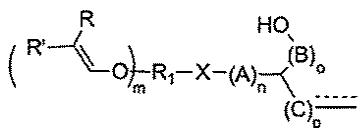
30

40

## 【化24】



## 【化25】



10

[式中、 $R_1$ 、 $m$ 、 $R$ 、 $R'$ 、 $A$ 、 $B$ 、 $C$ 、 $n$ 、 $o$ および $p$ は上に定義された通りである]

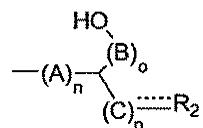
の別の基を有する；あるいは

(4)  $m = 1$  であり； $R$  および  $R'$  は  $H$  であるか、または、 $R$  は  $H$  であって  $R'$  はメチルであり； $R_1$  は  $C_{1-10}$  アルキレニル、特に  $C_{1-6}$  アルキレニルであり、 $X$  は  $N R_x C = O$  であり、 $A$  および  $B$  は  $C H_2$  であり、 $n$  および  $o$  は 1 または 0 であり、 $p$  は 0 であり、ここで、 $n + o = 1$  であり、

$R_x$  は  $H$  または

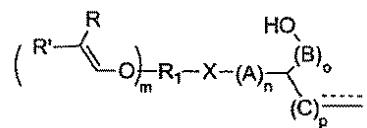
20

## 【化26】



であり、ここで、 $A$ 、 $B$ 、 $C$ 、 $n$ 、 $o$ および $p$ は上に定義された通りであり； $R_2$  は上に定義された有機基であり、 $R_x$  が  $H$  である場合、 $-OH$  によって置換されるかまたは、式

## 【化27】



30

[式中、 $R_1$ 、 $m$ 、 $R$ 、 $R'$ 、 $A$ 、 $B$ 、 $C$ 、 $n$ 、 $o$ および $p$ は、上に定義された通りである]

の別の基を有する。

## 【0102】

上に言及した実施形態において、 $R_2$  は、好ましくは単結合を介して結合し、例えばヘテロアルキル基、特に 2 ~ 10 の炭素原子を有するアルキルエーテル基であってもよい。例えば、式  $-C H_2 - O - (C H_2)_4 - O - C H_2 - (R_2)$  が上記式の 2 個のアルケニルエーテル基を有する場合）、または  $-C H_2 - O - C H(C H_3)_2$  の基は適切である。

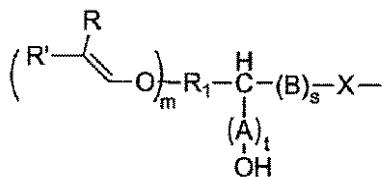
40

## 【0103】

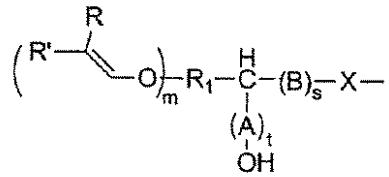
式 (V) のアルケニルエーテルポリオールの様々な実施形態において：

(1)  $m = 1$  であり； $R$  および  $R'$  は  $H$  であり、または、 $R$  は  $H$  であって  $R'$  はメチルであり； $R_1$  は  $-(C H_2)_{1-10} - O - C H_2 -$ 、特に  $-(C H_2)_{1-6} - O - C H_2 -$  であり、 $X$  は  $O$  であり、 $A$  および  $b$  は  $C H_2$  であり、 $s$  および  $t$  は 1 または 0 であり、ここで、 $s + t = 1$  であり、 $R_3$  は、 $-OH$  によって置換された有機基であり、または、式

## 【化 2 8】



## 【化 2 9】



10

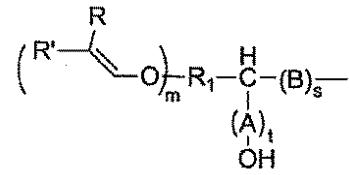
[式中、 $R_1$ 、 $m$ 、 $R$ 、 $R'$ 、 $A$ 、 $B$ 、 $s$ 、および $t$ は上に定義された通りである]の別の基を有する；あるいは

(2)  $m = 1$  であり； $R$  および  $R'$  は  $H$  であるか、または、 $R$  は  $H$  であって  $R'$  はメチルであり； $R_1$  は  $-(CH_2)_{1-10}-O-CH_2-$ 、特に  $-(CH_2)_{1-6}-O-CH_2-$  であり、 $X$  は  $NR_z$  であり、 $A$  および  $B$  は  $CH_2$  であり、 $s$  および  $t$  は 1 または 0 であり、ここで、 $s + t = 1$  であり、

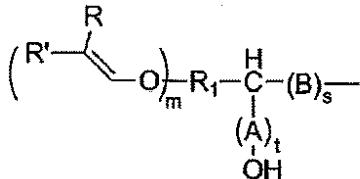
20

$R_z$  は  $H$  または

## 【化 3 0】



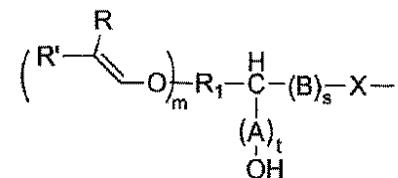
## 【化 3 1】



30

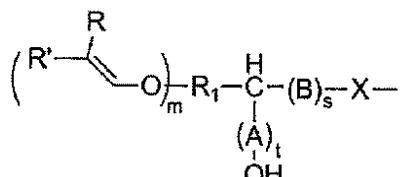
であり、 $A$ 、 $B$ 、 $m$ 、 $s$  および  $t$  は上に定義された通りであり； $R_3$  は上に定義される有機基であり、ここで、 $R_z$  が  $H$  である場合、 $-OH$  で置換されるか、または、式：

## 【化 3 2】



40

## 【化 3 3】

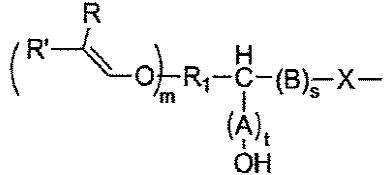


50

[式中、 $R_1$ 、 $m$ 、 $R$ 、 $R'$ 、 $A$ 、 $B$ 、 $s$ および $t$ は上に定義された通りである]  
の別の基を有する；あるいは

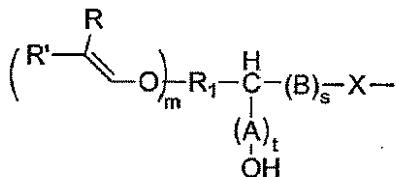
(3)  $m = 1$ であり； $R$ および $R'$ はHであるか、または、 $R$ はHであって $R'$ はメチルであり； $R_1$ は $-(CH_2)_{1-10}-O-CH_2-$ 、特に $-(CH_2)_{1-6}-O-CH_2-$ であり、 $X$ は $OC(=O)O$ であり、 $A$ および $B$ は $CH_2$ であり、 $s$ および $t$ は1または0であり、ここで、 $s + t = 1$ であり、 $R_3$ は $-OH$ によって置換された有機基であり、または式：

【化34】



10

【化35】

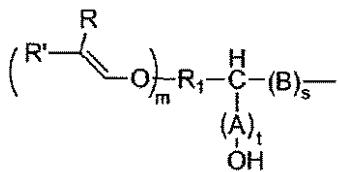


20

[式中、 $R_1$ 、 $m$ 、 $R$ 、 $R'$ 、 $A$ 、 $B$ 、 $s$ 、および $t$ は上に定義された通りである]  
の別の基を有する；あるいは

(4)  $m = 1$ であり； $R$ および $R'$ はHであるか、または、 $R$ はHであって $R'$ はメチルであり； $R_1$ は $-(CH_2)_{1-10}-O-CH_2-$ 、特に $-(CH_2)_{1-6}-O-CH_2-$ であり、 $X$ は $OC(=O)NR_2$ であり、 $A$ および $B$ は $CH_2$ であり、 $s$ および $t$ は1または0であり、式中、 $s + t = 1$ であり、 $R_2$ はHまたは

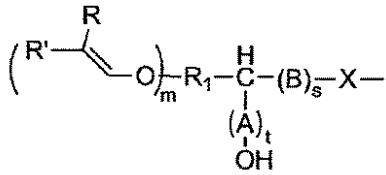
【化36】



30

であり、または、ここで、 $A$ 、 $B$ 、 $m$ 、 $s$ および $t$ は上に定義された通りであり； $R_3$ は上に定義される有機基であり、 $-OH$ によって置換されるか、または式

【化37】



40

[式中、 $R_1$ 、 $m$ 、 $R$ 、 $R'$ 、 $A$ 、 $B$ 、 $s$ および $t$ は上に定義された通りである]  
の別の基を有する。

【0104】

式(V)の化合物の先に言及した実施形態において、 $R_3$ は、例えば、ヘテロアルキル基、特に(ポリ)アルキレングリコール、例えば特にポリプロピレングリコール、または $CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-$ アルキルもしくはアルキレニル基である。

【0105】

式(I)または(V)のアルケニルエーテルポリオールを製造する、記載された方法の個々の段階は、そのような反応について従来の方法に従って行なうことができる。この目的のために、反応相手は、任意の活性化(例えばナトリウムを用いる反応によってアルコ

50

ラートを製造する)後、互いに接触させ、任意に保護ガス雰囲気中、温度制御下で反応させる。

【0106】

次いで、上記のアルケニルエーテルポリオールは、チオールエン重付加反応によるチオール化合物を用いる反応による、ポリマー、特にポリヒドロキシウレタンの合成のために本発明の方法に使用される。代替として、これらのモノマー単位を含むプレポリマーもアルケニルエーテルポリオールの代わりに使用されてもよい。そのようなプレポリマーの例は、例えば、ポリウレタンおよびポリエステルであって、これは、記載されたアルケニルエーテルポリオール、または、記載されたアルケニルエーテルポリオールの少なくとも1つを含むポリオールの混合物の少なくとも1つを、ポリイソシアネートまたはポリカルボン酸と反応させることにより得ることができる。どちらの成分を過剰で使用するかに応じて、アルケニルエーテル側鎖を含むOHもしくはNCO末端ポリウレタンか、またはアルケニルエーテル側鎖を含むOHもしくはCOOH末端ポリエステルをそれによって得ることができる。次いで、本発明に従ってこれらをポリチオールと反応させてポリマーを形成することができる。

10

【0107】

代替として、アルケニル基含有化合物は、ポリチオール化合物を用いる反応によって架橋(硬化)することができる。アルケニル基含有化合物は、上に定義されるアルケニルエーテルポリオール、またはモノマー単位として前記アルケニルエーテルポリオールを含むポリマーであってもよい。ポリマーは、例えば、記載されたアルケニルエーテルポリオールの少なくとも1つ、または記載されたアルケニルエーテルポリオールの少なくとも1つを含むポリオールの混合物を、ポリイソシアネートまたはポリカルボン酸と反応させることにより得ることができるポリウレタンまたはポリエステルであってもよい。

20

【0108】

この場合、使用されるチオール化合物は、少なくとも2個のチオール基、例えばジメルカブト化合物、好ましくは任意に置換されたジメルカブトアルカンを含む有機化合物である。例示の化合物は式(VIII)：

【化38】

(HS)<sub>u</sub>-R<sub>4</sub>-SH (VIII)

30

[式中、

R<sub>4</sub>は、少なくとも2価の有機基、特に1～20の炭素原子を有する、少なくとも2価の直鎖もしくは分枝、置換もしくは非置換のアルキル、または1～20の炭素原子および少なくとも1個の酸素もしくは窒素原子を有する、直鎖もしくは分枝、置換もしくは非置換のヘテロアルキルであり；

uは1～10、好ましくは1～5の整数である]

のものである。

【0109】

適切なポリチオール化合物の例は、例えば、1,2-エタンジチオール、1,8-ジメルカブト-3,6-ジオキサオクタン(DMDO)、グリコールジ(3-メルカブトプロピオネート)(GDMP)、トリメチロールプロパントリ(3-メルカブトプロピオネート)(TMPMP)、ペンタエリスリトールテトラ(3-メルカブトプロピオネート)(PETMP)、ジペンタエリトリトールヘキサキス(3-メルカブトプロピオネート)(ジPETMP)、ジトリメチロールプロパンテトラ(3-メルカブトプロピオネート)(Di-TMPMP)、グリコールジメルカブトアセテート(GDMA)、トリメチロールプロパントリメルカブトアセテート(TMPMA)、ペンタエリスリトールテトラメルカブトアセテート(PETMA)、エトキシ化TMPMP(ETTMP)、プロピレングリコール(3-メルカブトプロピオネート)(PPGMP)、2,3-ジ((2-メルカブトエチル)チオ)-1-プロパンチオール(DMPT)、ジメルカブトジエチルスルフィド(DMDS)、トリス[2-(3-メルカブトプロピオニルオキシ)エチル]イソシアヌレート(TEMPIC)、または様々なアルコキシ化ポリ

40

50

オールのメルカプトアセテートおよびメルカプトプロピオネートである。この種のポリチオールはBruno Bock GmbH & Co. KG(Marschacht, DE)から市販されている。

【0110】

ポリマー、特に直鎖ポリマーを製造する、本発明の方法において、好ましくはジチオールが使用される。ポリマーと架橋する、本発明の方法において、好ましくは、ジチオール、好ましくはトリチオールまたはテトラチオールなどの、より多価のチオールが使用される。

【0111】

本発明の方法の様々な実施形態において、反応相手、すなわちアルケニルエーテルポリオール/アルケニルエーテル基含有ポリマーとチオールは、光開始剤(例えば2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)の存在下で電磁放射の曝露によって反応にかけられる。反応機構は、ラジカルが介在した重付加(チオールエン)である。反応は、適切な有機溶媒、例えばTHFの溶液中で起こすことができるが、それは、この場合には、反応制御がより容易にすることができるからである。さらに対応する光開始剤に加えて、原則としてラジカル反応用の、温度および/またはレドックス反応によって活性化することができる開始剤もまた適切である。その例としては、AIBNなどのアゾ開始剤、有機過酸化物化合物、酸化還元対(SFS、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、tert-ブチルペルオキシド、アスコルビン酸)、およびこの目的について当業者にとって既知の他のすべての系である。

10

【0112】

光開始剤系の使用は好ましく、一般に先行技術の既知の光開始剤はすべて適切である。これらも、既知の増感剤または他のラジカル開始剤とも組み合わせて任意に使用されてもよい。

20

【0113】

電磁放射は特に可視光またはUV光であってよく、使用される光開始剤に応じて選択される。

【0114】

放射線によるポリマー合成の開始は、特に架橋系について従来の重合に優る、著しい使用上の利点がある。反応相手を含む、対応する配合物は、潜在的反応性の一液型システムであり、その硬化は、照射しただけで活性化が引き起こされる。

30

【0115】

本方法において、アルケニルエーテルポリオールまたはモノマー単位としてのアルケニルエーテルポリオールを含む(プレ)ポリマー、およびチオールは、様々な実施形態において、チオール基に対するアルケニルエーテル基のモル比が0.1～1.0の範囲、好ましくは0.8～2.0の範囲の量になるように使用される。

【0116】

最後に、本発明はまた、本明細書に記載される方法によって製造することができるポリマー、特にポリヒドロキシウレタンおよび架橋ポリマーに関する。ポリヒドロキシウレタンはまた、水分散液(PUD)の形態で提供されてもよい。

【0117】

本発明は、本明細書に記載されたポリマー、特に接着剤、シーラントおよびコーティング剤を含む組成物をさらに含む。

40

【0118】

本発明はまた、接着剤、シーラントおよびコーティング剤組成物の成分としての本明細書に記載されたポリマーの使用に関する。この種の組成物は、当業者にとって既知である従来の添加剤および助剤をすべてさらに含んでよい。

【0119】

ポリマーを製造するための本発明の方法、またはチオール化合物を用いてアルケニルエーテル基含有ポリマーを架橋する方法に関連して本明細書に開示されたすべての実施形態はまた、記載されたポリマーに対してそういうものとして、またその使用、およびその使用の方法に引き移すことができ、また、その逆も正しい。

50

## 【0120】

以下に実施例への言及によって本発明はさらに例示されるが、それが限定するものでないことは理解されるべきである。

## 【実施例】

## 【0121】

使用材料：4-ヒドロキシブチルビニルエーテル(HBVE)(BASF、99%、0.01%KOHを使用して安定化)、エピクロロヒドリン(ECH, Solvay, 99.8%)、テトラブチルアンモニウムプロミド(TBAB, Merck, 99%)、テトラエチルアンモニウムプロミド(TEA B, Merck, 99%)、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル(BDDGE, Sigma-Aldrich, 95%)、ジ(トリメチロールプロパン(di-TMP, Sigma-Aldrich, 97%)、クロロギ酸エチル(Alfa Aesar, 97%)、トリエチルアミン(Acros Organics, 99%)、エチングリコール-ビス(アミノプロピル)エーテル(EGBAPE, Huntsman, Jeffamin EDR-176)、3-アミノプロピルビニルエーテル(APVE, BASF, 99.7%)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI, Acros Organics, 99%)、ジメチルスズジネオデカノエート(Momenteive, Fomrez catalyst UL-28)、メタノール(VWR Chemicals)、10-[1,1'-ビフェニル]-4-イル-2-(1-メチルエチル)-9-オキソ-9H-チオキサンテニウムヘキサフルオロホスフェート(Omnicat 550, IGM)、ジメルカプト-1,8-ジオキサ-3,6-オクタン(DMDO, Arkema)、ペンタエリスリトールテトラ(3-メルカプトプロピオネート)(Bruno Bock, Thiocure PETMP, 95%)および2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレオニトリル)(Wako V65)を入手した状態で使用した。

10  
20

## 【0122】

## 〔実施例1:二炭酸ジ-トリメチロールプロパン(di-TMPDC)の合成〕

Di-TMPDCをYangら(Polymer 2013, 54, (11), 2668-2675)に従って合成した。この目的のために、di-TMP 37.55 g(0.15 mol)を1Lの乾燥したTHFに溶解し、-10℃に冷却した。クロロギ酸エチル 97.67 g(0.9 mol)をこの温度で滴下した。次いで、トリエチルアミンを同じ条件下に加え、その後混合物を冷却せずに一晩攪拌した。混合物を濾別し、水を用いて洗浄した。有機溶液を減圧下に濃縮し、生成物をジエチルエーテル中で沈殿させ、白色の固体を得るためにTHFから再結晶した。収率: 76%。元素分析: C, 55.69; H, 7.37; O, 36.94 (理論値: C, 55.62; H, 7.33; O, 37.05; C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>として)。MS(Cl): m/z = 320.1 [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup> (理論値: 302.2, C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>NH<sub>4</sub>として)。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K) (ppm): 0.95 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.49 (q, 4H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 3.49 (s, 4H, CH<sub>2</sub>-O), 4.22 (dd, 8H, CH<sub>2</sub> cyclic carbonate).

30

## 【0123】

## 〔実施例2:ビニルエーテルポリオールの合成〕

実施例1からのdi-TMPDC 9.10 g(30 mmol)およびAPVE 6.09 g(60 mmol)を混合し、窒素雰囲気中で22時間80℃に加熱した。その転化率をIR分光法によってモニターし、1780 cm<sup>-1</sup>および1690 cm<sup>-1</sup>の五員カーボネートおよびウレタンそれぞれのC=O伸縮振動を使用した。

40

## 【0124】

## 〔実施例3:直鎖ポリヒドロキシウレタンの合成〕

実施例2からのビニルエーテルポリオール 4.28 g(8.5 mmol)、1,8-ジメルカプト-3,6-ジオキサオクタン(DMDO) 1.55 g(8.5 mmol)および2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレオニトリル) 0.058 g(1重量%)を100 mlの3首丸底フラスコに装入し、THF 50 mlに溶解し、窒素を用いてバージした。UVC 97327光導波路を装備したLoctite 97034光源を中心の首に接続し、反応を、500 rpmで攪拌しながら室温で900秒間UV照射によって開始した。THFを減圧下に除去した。IR分光法は、ビニルエーテルおよび官能性チオール基の消費を示した。

50

## 【0125】

## 〔実施例4：架橋ポリヒドロキシウレタンの合成〕

実施例2からのビニルエーテルポリオール1.01g(2mmol)、PETMP0.43g(1mmol)および2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレオニトリル)7.3mg(0.5重量%)を混合し、試料をレオメーター中で硬化させた。UV誘発硬化反応のレオロジーおよびNIR分光分析を、Bruker MPA FT-NIR分光計およびOmnicure S 2000 SC光源に連結したAnton Paar MCR 302レオメーターを使用して行った。機器は、石英ガラス製ベースプレート、および初期ギャップ距離が100μmで直径25mmの使い捨てアルミニウムカバープレートを使用して、プレート-プレートの配置で構成されていた。0の垂直抗力を、試料の収縮または膨脹によるストレスを防止するために使用した。測定は、75°で空気( $H_2O: 1.1 mg/m^3$ )の機器雰囲気中で実行した。データを10%の正弦波電圧および10Hzの周波数で最初は5秒毎に記録した。次いで、試料を189mW cm<sup>-2</sup> UV A-Cの強度で30秒間照射した。この強度は、スペクトル放射計(Opsytec Dr. Gobel)を使用して石英板の表面上で求めた。照射中に、機械データを1秒<sup>-1</sup>の割合で記録し、正弦波電圧を210秒以内に0.5%に直線的に引き上げ、さらに360秒間一定に維持した。NIRスペクトルは16cm<sup>-1</sup>の分解能でおよそ2秒<sup>-1</sup>の割合で記録した。ビニルエーテル二重結合の反応は、6200cm<sup>-1</sup>のC-H伸縮倍音の特徴的な吸収の観察によって追跡した。

## 【国際調査報告】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT   |  | International application No<br>PCT/EP2016/077207            |           |  |                       |   |  |            |   |       |      |   |   |      |  |       |     |
|---|--|--|-----------|--|-----------------------|---|--|------------|---|-------|------|---|---|------|--|-------|-----|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>INV. C08G71/04 C09J175/16 C08L81/02<br>ADD.   |  |  |           |  |                       |   |  |            |   |       |      |   |   |      |  |       |     |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC   |  |  |           |  |                       |   |  |            |   |       |      |   |   |      |  |       |     |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>C08G C09J C08L  |  |  |           |  |                       |   |  |            |   |       |      |   |   |      |  |       |     |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched   |  |  |           |  |                       |   |  |            |   |       |      |   |   |      |  |       |     |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>EPO-Internal, WPI Data  |  |  |           |  |                       |   |  |            |   |       |      |   |   |      |  |       |     |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">ASKIM F. SENYURT ET AL: "Thermal and Mechanical Properties of Cross-Linked Photopolymers Based on Multifunctional Thiol-Urethane Ene Monomers", MACROMOLECULES, vol. 40, no. 9, 1 May 2007 (2007-05-01), pages 3174-3182, XP055267353, US<br/>ISSN: 0024-9297, DOI: 10.1021/ma0626463 chart 2, introduction</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">2,9,11, 12</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">-----</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-12</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">US 2014/182784 A1 (LUEBKE DAVID [US] ET AL) 3 July 2014 (2014-07-03) claims 1-11<br/>-----</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-12</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;"></td> <td style="padding: 2px;">-----</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">-/-</td> </tr> </tbody> </table> |  |  | Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. | X | ASKIM F. SENYURT ET AL: "Thermal and Mechanical Properties of Cross-Linked Photopolymers Based on Multifunctional Thiol-Urethane Ene Monomers", MACROMOLECULES, vol. 40, no. 9, 1 May 2007 (2007-05-01), pages 3174-3182, XP055267353, US<br>ISSN: 0024-9297, DOI: 10.1021/ma0626463 chart 2, introduction | 2,9,11, 12 | Y | ----- | 1-12 | Y | US 2014/182784 A1 (LUEBKE DAVID [US] ET AL) 3 July 2014 (2014-07-03) claims 1-11<br>----- | 1-12 |  | ----- | -/- |
| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No.  |           |  |                       |   |  |            |   |       |      |   |   |      |  |       |     |
| X   | ASKIM F. SENYURT ET AL: "Thermal and Mechanical Properties of Cross-Linked Photopolymers Based on Multifunctional Thiol-Urethane Ene Monomers", MACROMOLECULES, vol. 40, no. 9, 1 May 2007 (2007-05-01), pages 3174-3182, XP055267353, US<br>ISSN: 0024-9297, DOI: 10.1021/ma0626463 chart 2, introduction | 2,9,11, 12   |           |  |                       |   |  |            |   |       |      |   |   |      |  |       |     |
| Y   | -----  | 1-12   |           |  |                       |   |  |            |   |       |      |   |   |      |  |       |     |
| Y   | US 2014/182784 A1 (LUEBKE DAVID [US] ET AL) 3 July 2014 (2014-07-03) claims 1-11<br>-----  | 1-12   |           |  |                       |   |  |            |   |       |      |   |   |      |  |       |     |
|   | -----  | -/-  |           |  |                       |   |  |            |   |       |      |   |   |      |  |       |     |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.  |  | <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. |           |  |                       |   |  |            |   |       |      |   |   |      |  |       |     |
| * Special categories of cited documents :<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"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)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"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<br>"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<br>"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<br>"&" document member of the same patent family  |  |  |           |  |                       |   |  |            |   |       |      |   |   |      |  |       |     |
| Date of the actual completion of the international search<br><br>13 March 2017  | Date of mailing of the international search report<br><br>21/03/2017   |  |           |  |                       |   |  |            |   |       |      |   |   |      |  |       |     |
| Name and mailing address of the ISA/<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL-2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016  | Authorized officer<br><br>Buestrich, Ralf  |  |           |  |                       |   |  |            |   |       |      |   |   |      |  |       |     |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2016/077207

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |   |                       |
|--|---|-----------------------|
| Category*  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
| A  | CHARLES&EMSP14;E. HOYLE ET AL: "Thiol-Ene Click Chemistry", ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION, vol. 49, no. 9, 22 February 2010 (2010-02-22), pages 1540-1573, XP055151318, ISSN: 1433-7851, DOI: 10.1002/anie.200903924 figure 17<br>----- | 1-12                  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No  
PCT/EP2016/077207

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s)           | Publication date         |
|--|------------------|-----------------------------------|--------------------------|
| US 2014182784 A1                       | 03-07-2014       | US 8912303 B1<br>US 2014182784 A1 | 16-12-2014<br>03-07-2014 |

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

|   |
|---|
| Internationales Aktenzeichen<br>PCT/EP2016/077207 |
|---|

|   |
|---|
| A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES<br>INV. C08G71/04 C09J175/16 C08L81/02<br>ADD. |
|---|

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
C08G C09J C08L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X          | ASKIM F. SENYURT ET AL: "Thermal and Mechanical Properties of Cross-Linked Photopolymers Based on Multifunctional Thiol-Urethane Ene Monomers", MACROMOLECULES, Bd. 40, Nr. 9, 1. Mai 2007 (2007-05-01), Seiten 3174-3182, XP055267353, US<br>ISSN: 0024-9297, DOI: 10.1021/ma0626463<br>chart 2, introduction<br>----- | 2,9,11,<br>12      |
| Y          | US 2014/182784 A1 (LUEBKE DAVID [US] ET AL) 3. Juli 2014 (2014-07-03)<br>Ansprüche 1-11<br>-----  | 1-12               |
| Y          |   | 1-12               |
|            |   | -/-                |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

|  |  |
|--|--|
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :  |  |
| *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist  | *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist                              |
| *E* frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist   | *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindungsreicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden   |
| *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) | *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindungsreicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist |
| *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht  | *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist   |
| *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist   |  |

|   |  |
|---|--|
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche   | Abeende datum des internationalen Recherchenberichts |
| 13. März 2017   | 21/03/2017   |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde<br>Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentamt 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Bevollmächtigter Bediensteter<br>Buestrich, Ralf     |

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

|                              |
|------------------------------|
| Internationales Aktenzeichen |
| PCT/EP2016/077207            |

| C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN |  |                    |
|---|--|--------------------|
| Kategorie*  | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr. |
| A   | CHARLES&EMSP14;E. HOYLE ET AL: "Thiol-Ene<br>Click Chemistry",<br>ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION,<br>Bd. 49, Nr. 9,<br>22. Februar 2010 (2010-02-22), Seiten<br>1540-1573, XP055151318,<br>ISSN: 1433-7851, DOI:<br>10.1002/anie.200903924<br>Abbildung 17<br>----- | 1-12               |
| 1   |  |                    |

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**Angaben zu Veröffentlichungen, die zur **selben** Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/077207

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 2014182784 A1                                   | 03-07-2014                    | US 8912303 B1<br>US 2014182784 A1 | 16-12-2014<br>03-07-2014      |

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(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,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KW,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

(71)出願人 390040420

マックス - プランク - ゲゼルシャフト・ツア・フェルデルング・デア・ヴィッセンシャフテン・エー・ファオ

Max - P l a n c k - G e s e l l s c h a f t z u r F o e r d e r u n g d e r W i s s e n s c h a f t e n e . V .

ドイツ80539ミュンヘン、ホーフガルテンシュトラーセ8番

(74)代理人 100106518

弁理士 松谷 道子

(74)代理人 100104592

弁理士 森住 憲一

(72)発明者 アンドレアス・タデン

ドイツ40597デュッセルドルフ、カッペラー・シュトラーセ2アーヴ

(72)発明者 シュテファン・キルシュバウム

ドイツ51379レーヴァークーゼン、ガルテンシュトラーセ17番

(72)発明者 カタリーナ・ラントフェスター

ドイツ55122マイント、ゴンゼンハイマー・ヘーエ5番

Fターム(参考) 4J030 BA04 BA42 BA44 BA45 BB07 BC38 BC43

4J034 RA04 RA14 RA16 SA02 SB01 SC06 SD02 SD08 SD10 SE01