

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2022-505544

(P2022-505544A)

(43)公表日 令和4年1月14日(2022.1.14)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 F 2/38 (2006.01)	C 0 8 F 2/38	4 J 0 1 1
C 0 8 F 20/20 (2006.01)	C 0 8 F 20/20	4 J 1 0 0

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全73頁)

(21)出願番号	特願2021-521825(P2021-521825)	(71)出願人	508346000
(86)(22)出願日	令和1年10月31日(2019.10.31)		ザ ユニバーシティ オブ リバプール
(85)翻訳文提出日	令和3年4月21日(2021.4.21)		THE UNIVERSITY OF L
(86)国際出願番号	PCT/GB2019/053106		IVERPOOL
(87)国際公開番号	WO2020/089649		イギリス国、エル69 7ゼットエック
(87)国際公開日	令和2年5月7日(2020.5.7)		ス、マージサイド、リバプール、76
(31)優先権主張番号	1817837.6		5 ブラウンロウ ヒル、ザ ファウンデ
(32)優先日	平成30年10月31日(2018.10.31)		ーション ビルディング
(33)優先権主張国・地域又は機関	英国(GB)	(74)代理人	110001195
			特許業務法人深見特許事務所
(81)指定国・地域	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,A T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR ,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, 最終頁に続く	(72)発明者	ラナード, スティーブ
			イギリス、エル・69 7・ゼット・ディ
			リバプール、クラウン・ストリート、ザ
			・ユニバーシティ・オブ・リバプール、
			デパートメント・オブ・ケミストリー
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 分岐ポリマー

(57)【要約】

応答性または分解性の分岐ポリマーは、ラジカル源を使用して、連鎖移動剤の存在下でマルチビニルモノマーのフリーラジカル重合を行うことによって調製することができ、ポリマーのゲル化を防ぐために、成長反応の程度が連鎖移動の程度に応じて制御される。マルチビニルモノマーは、2つのビニル基の間に、開裂可能な基、例えばエステル、または多数のそのような基を含むことができる。上記モノマーは、多数の開裂部位を含有するマクロモノマーであってもよい。

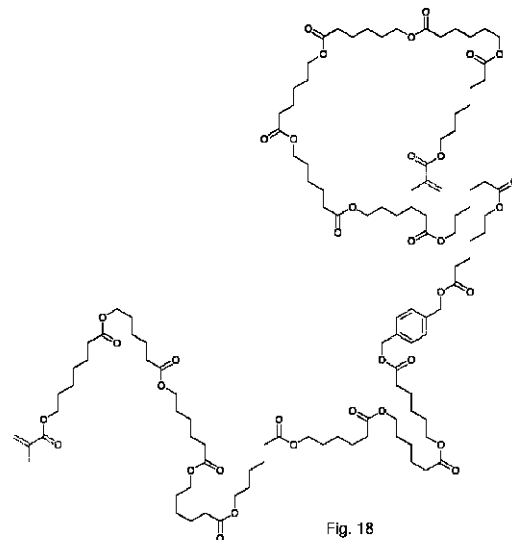


Fig. 18

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ラジカル源を使用して、連鎖移動剤の存在下でマルチビニルモノマーのフリーラジカル重合を行うことを含む、応答性または分解性の分岐ポリマーを調製する方法であって、前記ポリマーのゲル化を防ぐために、成長反応の程度が連鎖移動の程度に応じて制御される、方法。

【請求項 2】

前記マルチビニルモノマーが、ジビニルモノマーである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

ラジカル源を使用して、連鎖移動剤の存在下でマルチビニルモノマーのフリーラジカル重合を行うことを含む、応答性または分解性の分岐ポリマーを調製する方法であって、多数のビニルポリマー鎖セグメントを有するポリマーを得るために、成長反応が連鎖移動に応じて制御され、平均的ビニルポリマー鎖が、1～3 個のマルチビニルモノマー残基、任意に 1.2～2 個のマルチビニルモノマー残基を含有し、任意に、前記マルチビニルモノマーがジビニルモノマーであり、前記平均的ビニルポリマー鎖が、1～3 個のジビニルモノマー残基、任意に 1.8～2 個のジビニルモノマー残基を含有する、方法。

10

【請求項 4】

前記マルチビニルモノマーが、2 つのビニル基の間に開裂可能な基を含む、先行する請求項のいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 5】

前記開裂可能な基がエステルである、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記マルチビニルモノマーが、重合可能なビニル基の間に、多数の開裂可能な部位を含む、先行する請求項のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

前記開裂可能な部位の数が 5 以上である、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記開裂可能な部位がエステル連結基である、請求項 6 または請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

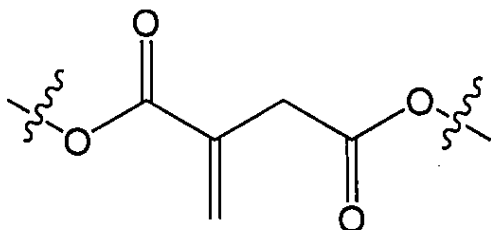
前記マルチビニルモノマーまたはその一部がイタコン酸に由来する、請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 10】

前記マルチビニルモノマーが、以下の構造：

【化 1】



40

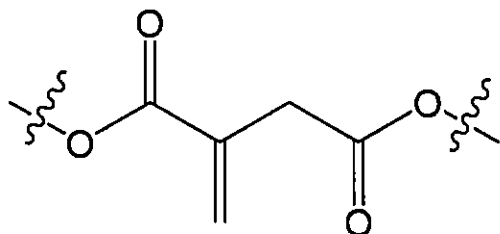
を含む、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記マルチビニルモノマーが、以下の構造：

50

【化 2】



の 2 つの出現を含む、請求項 10 に記載の方法。

10

【請求項 12】

前記ポリマーにおける二重結合官能基の飽和炭素－炭素結合への変換率が、80%以上、任意に95%以上であり、

かつ／または、前記ポリマーにおけるジビニル官能基の飽和炭素－炭素結合への変換率が、80%以上、任意に95%以上であり、

かつ／または、マルチビニルモノマーに対して、例えばジビニルモノマーに対して、1～10モル当量、任意に1.3～5当量の連鎖移動剤が、試薬として使用され、

かつ／または、方法が、生成物中に、1個のマルチビニルモノマー残基当たり、平均0.5～6個の連鎖移動剤残基、任意に0.9～3.3個の連鎖移動残基が存在するように行われ、

20

かつ／または、前記マルチビニルモノマーがジビニルモノマーであり、方法が、生成物中に、1個のジビニルモノマー残基当たり、平均0.5～2個の連鎖移動剤残基、任意に0.9～1.1個の連鎖移動残基が存在するように行われ、

かつ／または、方法が、ジビニルモノマーだけでなく、より少ない量のモノビニルモノマーをも組み込むことを含み、もしくは方法が、1つ以上のマルチビニルモノマーだけでなく、モノビニルモノマーをも組み込むことを含み、使用される前記ビニルモノマーの10%以上がマルチビニルモノマーであり、

かつ／または、方法が、トリビニルモノマーとジビニルモノマーおよび／もしくはモノビニルモノマーとを共重合することを含み、

かつ／または、方法が、複数のジビニルモノマーを組み込むことを含み、

30

かつ／または、方法が、複数のマルチビニルモノマーを組み込むことを含み、

かつ／または、方法が、複数の連鎖移動剤を組み込むことを含む、先行する請求項のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 13】

先行する請求項のいずれか1項に記載の方法により得ることができる分岐ポリマー。

【請求項 14】

マルチビニルモノマー残基と連鎖移動残基とを含む、応答性または分解性の分岐ポリマー生成物であって、前記分岐ポリマー生成物が、1～3個、任意に1.2～2個の平均長さのマルチビニルモノマー残基を有する、多数のビニルポリマー鎖セグメントを含み、任意に、前記マルチビニルモノマーがジビニルモノマーであり、前記分岐ポリマー生成物が、1～3個、任意に1.8～2個の平均長さのジビニルモノマー残基を有する多数のビニルポリマー鎖セグメントを含む、分岐ポリマー生成物。

40

【請求項 15】

マルチビニルモノマー残基、例えばジビニルモノマー残基と、連鎖移動残基とを含む、応答性または分解性の分岐ポリマー生成物であって、前記マルチビニルモノマー残基が、20mol%未満、任意に5mol%未満の未反応二重結合官能基を含む、分岐ポリマー生成物。

【請求項 16】

マルチビニルモノマー残基と連鎖移動残基とを含む、応答性または分解性の分岐ポリマー生成物であって、1個のジビニルモノマー残基当たり、平均0.5～6個の連鎖移動剤残

50

基、任意に 0.9 ~ 3.3 個の連鎖移動残基を含み、任意に、前記マルチビニルモノマー残基がジビニルモノマー残基であり、1 個のジビニルモノマー残基当たり、平均 0.5 ~ 2 個の連鎖移動剤残基、任意に 0.9 ~ 1.1 個の連鎖移動残基を含む、分岐ポリマー生成物。

【請求項 17】

マルチビニルモノマー残基と連鎖移動残基とを含む、応答性または分解性の分岐ポリマー生成物であって、前記マルチビニルモノマーの各ビニル残基が、平均 0.1 ~ 1.5、任意に 0.3 ~ 1 個の他のマルチビニルモノマー残基に直接ビニル重合されており、任意に、前記マルチビニルモノマー残基がジビニルモノマー残基であり、前記ジビニルモノマーの各ビニル残基が、平均 0.5 ~ 1.5、任意に 0.9 ~ 1 個の他のジビニルモノマー残基に直接ビニル重合されている、分岐ポリマー生成物。

10

【請求項 18】

請求項 13 ~ 17 のいずれか 2 項以上に記載の分岐ポリマー生成物。

【請求項 19】

モノビニルモノマー残基をさらに含み、モノビニルモノマー残基に対するジビニルモノマー残基のモル量が 50 % を超え、

または、モノビニルモノマー残基をさらに含み、前記生成物中の前記ビニルモノマー残基の 10 % 以上がマルチビニルモノマー残基であり、

かつ／または、混合されたジビニルモノマー残基を含み、

かつ／または、混合された連鎖移動剤残基を含み、

20

かつ／または、トリビニルモノマーの残基とジビニルおよび／もしくはモノビニルモノマーの残基とを含む、請求項 13 ~ 18 のいずれか 1 項に記載の分岐ポリマー生成物。

【請求項 20】

前記マルチビニルモノマーが、マルチメタクリレートもしくはマルチアクリレートであり、例えば、前記ジビニルモノマーが、ジメタクリレートもしくはジアクリレートであり、または、前記ジビニルモノマーが、EGDMA であり、または、前記マルチビニルモノマーがマルチアクリルアミドであり、例えば、前記ジビニルモノマーがビスアクリルアミドである、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の方法または請求項 13 ~ 19 のいずれか 1 項に記載のポリマー。

【請求項 21】

前記連鎖移動剤が、チオールであり、任意にドデカンチオールである、先行する請求項のいずれか 1 項に記載の方法またはポリマー。

30

【請求項 22】

エポキシド官能基を有するモノマーが組み込まれている、先行する請求項のいずれか 1 項に記載の方法またはポリマー。

【請求項 23】

第三級アミン官能基を有するモノマーが組み込まれている、先行する請求項のいずれか 1 項に記載の方法またはポリマー。

【請求項 24】

ビニルポリマー鎖間の分岐が、開裂可能な基を含む、請求項 13 から 23 のいずれか 1 項に記載の生成物。

40

【請求項 25】

前記開裂可能な基がエステルである、請求項 24 に記載の生成物。

【請求項 26】

ビニルポリマー鎖間の前記分岐が、1 つの分岐当たり多数の開裂可能な部位を含む、請求項 13 から 25 のいずれか 1 項に記載の生成物。

【請求項 27】

前記開裂可能な部位の数が 5 以上である、請求項 26 に記載の生成物。

【請求項 28】

前記開裂可能な部位がエステル連結基である、請求項 26 または請求項 27 に記載の生成

50

物。

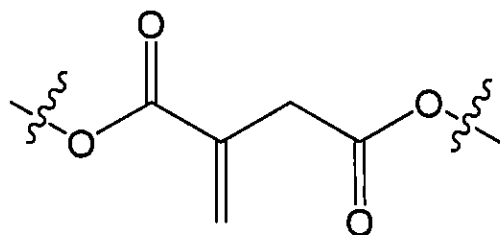
【請求項 29】

マルチビニルモノマー残基またはその一部がイタコン酸に由来する、請求項 13 から 23 のいずれか 1 項に記載の生成物。

【請求項 30】

マルチビニルモノマー残基が以下の構造：

【化 3】



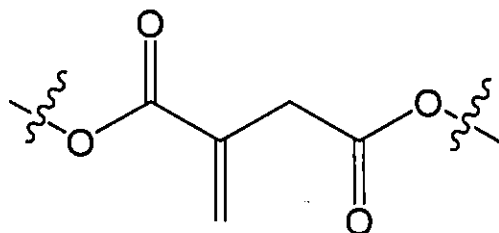
10

を含む、請求項 29 に記載の生成物。

【請求項 31】

マルチビニルモノマー残基が、以下の構造：

【化 4】



20

の 2 つの出現を含む、請求項 29 に記載の生成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、分岐ポリマーおよびそれらを調製する方法に関する。特に、本発明は、分解性または応答性であり、ならびに／または天然源、再生可能源、および／もしくは持続可能源に由来する、ビニル含有モノマーを含むフリーラジカル反応により調製されるポリマーに関する。

【背景技術】

【0002】

発明の背景

多様なタイプの分岐ポリマーおよび分岐ポリマーを調製する多様な仕方が知られている。

【0003】

いくつかの分岐ポリマーは架橋またはゲル化されているが、他のポリマーは可溶性であり、ゲル化されていない。本発明は、一般に、後者の群に属するポリマーに関する。

40

【0004】

分岐ポリマーの特性と潜在的用途は、ポリマーの構造、ポリマーが生成される元になるモノマーのタイプ、重合のタイプ、分岐のレベル、ポリマーの官能基、他の試薬の使用、および重合が行われる条件を含む、複数の特性によって決められる。これらの特性は、今度はバルクおよび溶液における、ポリマーまたはそれらの一部の疎水性、粘度、溶解度、およびナノ粒子レベルでのポリマーの形態と挙動に影響を与える可能性がある。

【0005】

ビニルポリマー内で制御されたレベルの分岐を達成して、広範囲の架橋およびゲル化を避

50

けるために、各種方法が使用されてきた。例えば、N. O'Brien, A. McKee, D. C. Sherrington, A. T. Slark, A. Titterton, Polymer 2000、41巻、6027～6031頁に記載されている「ストラスクライド経路 (Strathclyde route)」は、低レベルの二官能性 (ジ) ビニルモノマーおよび連鎖移動剤の存在下で、主に単官能性のビニルモノマーの制御されたラジカル重合を含む。他の方法では、制御重合またはリビング重合の使用により、連鎖移動剤の必要がなくなる。一般に、例えば、WO2009/122220、WO2014/199174およびWO2014/199175に開示されているように、主に単官能性モノマーから生成されたビニルポリマーが二官能性ビニルモノマーによって分岐しており、1つのビニルポリマー鎖当たり平均1つ以下の分岐が存在する場合、ゲル化を回避することができる。

10

【0006】

可溶性分岐ポリマーのさらなる例は、T. Sato, H. Ihara, T. Hirano, M. Seno, Polymer 2004、45巻、7491～7498頁に開示されている。この例では、高濃度の開始剤を使用し、ジビニルモノマー (エチレングリコールジメタクリレート-EGDMA) とモノビニルモノマー (N-メチルメタクリルアミド) を共重合する。

【0007】

分岐を制御する別の仕方は、T. Zhao, Y. Zheng, J. Poly, W. Wang, Nature Communications 2013、10.1038/ncom2887、およびY. Zheng, H. Cao, B. Newland, Y. Dong, A. Pandit, W. Wang; J. Am. Chem. Soc., 2011、133巻、13130～13137頁に記載されている。この方法は、失活強化原子移動ラジカル重合 (DE-ATRP) を使用する。ジビニルモノマーから作られたオリゴマーは互いに反応するが、それらは依然として短い鎖長を有しており、それにより、より長い活性鎖で起こり得る分子内環化を回避する。これにより、高分岐ポリマーの形成が可能になるが、この方法はいくつかの欠点を伴っている。金属触媒系と大量の開始剤が必要とされる。ビニル官能基の多くは最終生成物中に残る。重合は、ゲル化を防ぐために低ビニル変換で停止させる必要がある。最終材料の厳密な精製が必要である。

20

【0008】

T. Sato, Y. Arima, M. Seno, T. Hirano; Macromolecules 2005、38巻、1627～1632頁は、大量の開始剤を使用したジビニルモノマーの単独重合を開示している。これにより可溶性高分岐ポリマーが得られるが、ポリマーの官能性は、多量に組み込まれる開始剤に大きく依存する。さらに、生成物には二重結合が残る。重合は、ゲル化を防ぐために低ビニル変換で停止させる必要がある。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

各種重合方法および条件を使用した、さらなる実験と調査の結果、我々は、新しいタイプのポリマー構造が得られ、既知の重合方法に関連する問題のいくつかに対処する、驚くほど効果的な新しい重合方法を発見した。

40

【課題を解決するための手段】

【0010】

第1の態様により、本発明は、ラジカル源を使用して、連鎖移動剤の存在下でマルチビニルモノマーのフリーラジカル重合を行うことを含む、分岐ポリマーを調製する方法であって、ポリマーのゲル化を防ぐために、成長反応の程度が連鎖移動の程度に応じて制御され、分岐ポリマーが応答性または分解性である、方法を提供する。

【0011】

用語「マルチビニルモノマー」は、2つ以上のフリーラジカル重合性ビニル基を有するモノマーを意味する。そのようなモノマーの1つの特定のクラスは、2つのそのようなビニ

50

ル基を有するモノマー、すなわちジビニルモノマーである。

【0012】

したがって、さらなる態様により、本発明は、ラジカル源を使用した、連鎖移動剤の存在下でジビニルモノマーのフリーラジカル重合を行うことを含む分岐ポリマーを調製する方法であって、ポリマーのゲル化を防ぐために、成長反応の程度が連鎖移動の程度に応じて制御され、分岐ポリマーが応答性または分解性である、方法を提供する。

【0013】

用語「分解性」は、材料が、本質的に分解することができるか、時間をかけて生分解することができるか、またはトリガーおよび／もしくは化学作用に応答して分解することができることを示す。分解は、ポリマー生成物中の1つまたは複数の共有結合の開裂を含んでもよい。

10

【0014】

分解することができる、ポリマー中の部分の種類には、エステル、アミド、エーテル、およびアミン、ならびに関連する基、例えば、カルボン酸、カルボン酸無水物、アセタール、および他のヘテロ原子含有官能基を含有するものが含まれる。基は共役することができる、例えば、エステル官能基または酸性官能基は、炭素-炭素二重結合で共役することができる。応答性または分解性の性質は、プロトン化され得る、または脱プロトン化され得る、ポリマー中の官能基（例えば、アミンまたは酸性の官能基）によるものであり得る。

【0015】

分解性または生分解性の部分は、マルチビニルモノマーまたはジビニルモノマーの2つのビニル基の中間にあってもよい。それ故に、マルチビニルモノマーまたはジビニルモノマーが分岐剤として作用する場合、分解または生分解により、ポリマーの分岐または連結セグメントの開裂がもたらされ、それによって、ポリマーの崩壊を容易にする。

20

【0016】

ポリマーは、 $-C-O-C(=O)-$ 連結基を含有する故に分解性であることができ、例えば、エステル連結基を含むことができる。

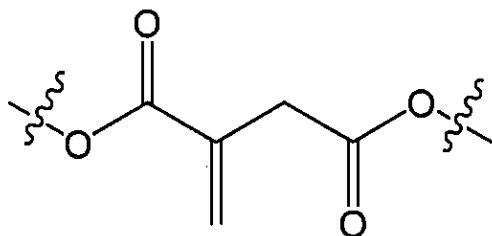
【0017】

ポリマーは、カルボン酸基またはカルボン酸基に由来する基を含むことができる。本発明のポリマーを製造するのに用いることができるモノマーの1つのクラスは、ビニル官能基だけでなく2つ以上のカルボキシル官能基も含むモノマー、任意に、 α 、 β -不飽和であるビニル官能基だけでなく2つ以上のカルボキシル官能基も含むモノマーである。サブクラスは、その構造の一部として以下の官能基を含むモノマーを含む。

30

【0018】

【化1】



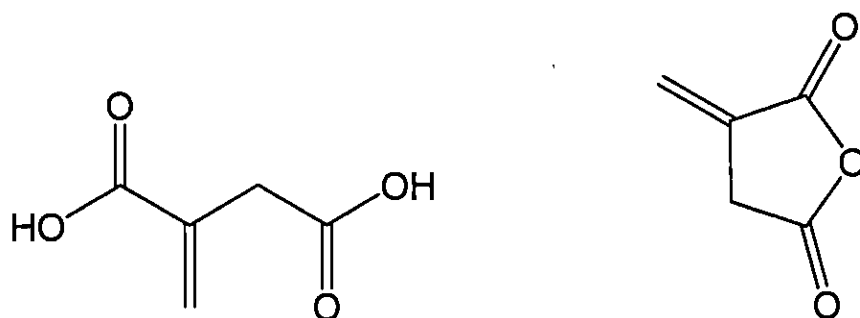
40

【0019】

言い換えれば、このモノマーの基は、以下の構造を有する、イタコン酸またはイタコン酸無水物に基づく。

【0020】

【化 2】



10

【0021】

このモノマーの基は、本発明の文脈において有効であり、有用である。イタコン酸の2つのカルボン酸官能基および α 、 β -不飽和二重結合官能基は、分解に適応できる官能基を可能としながら、ビニル重合を容易にする2つの目的に対して、それ自体よく役立つ。

【0022】

さらにイタコン酸および関連する原料は、生物由来であり、持続可能であり、大量の有用な分岐ポリマーを調製する、極めて費用効率の高い方法を可能にする。

【0023】

したがって、本発明で用いられるモノマーは、イタコン酸構造を含むことができ、任意に、イタコン酸のカルボン酸基のそれぞれのプロトンが、別の基、例えば、アルキル基によって置き換えられる（それによって、エステルを形成する）ことがわかる。

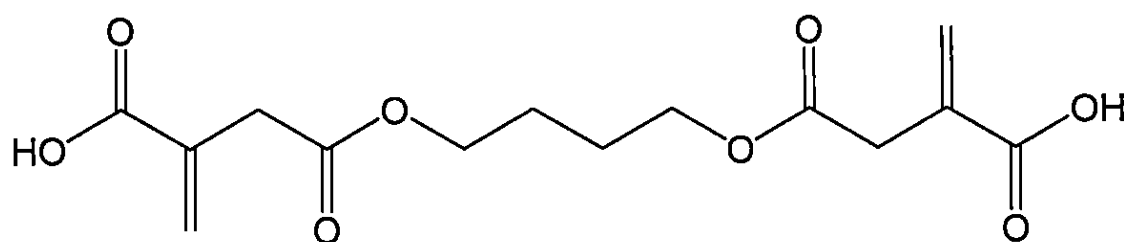
20

【0024】

イタコン酸由来のマルチビニルモノマーは、多数のイタコン酸単位を含むことができる。イタコン酸由来のジビニルモノマーは、2個のイタコン酸単位を含むことができる。例えば、ブタンジオールとイタコン酸無水物2当量との反応により、以下の構造のビスイタコン酸塩が得られる。

【0025】

【化 3】



30

【0026】

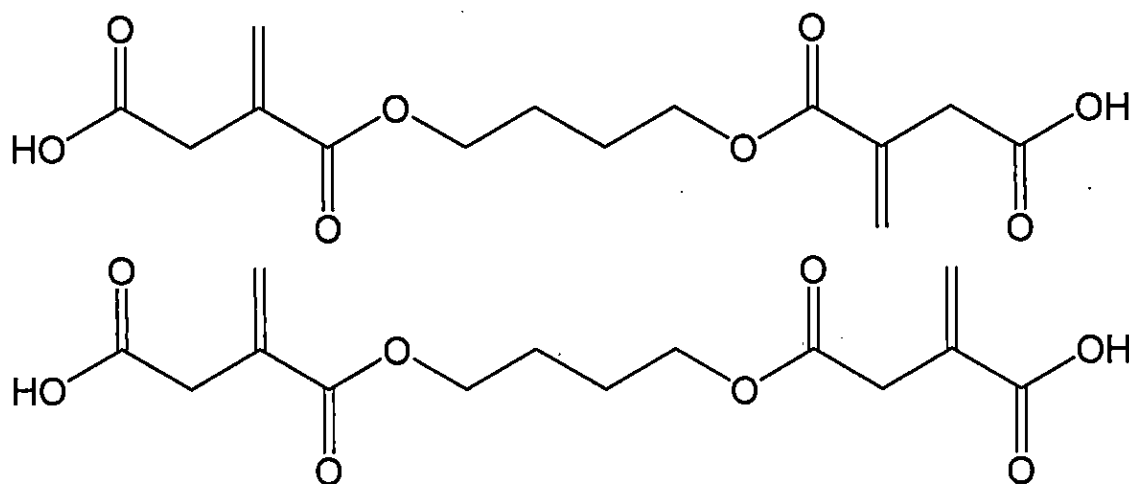
当業者は、この構造の異性体が可能であることを理解するであろう。

【0027】

40

50

【化 4】



10

【0028】

したがって、上記化合物、ビスイタコン酸塩は、2個のビニル重合可能な二重結合およびその間の、2つの開裂可能なエステル連結基を含むことがわかる。同様に、他のビスイタコン酸塩も同じように作用し、2種のイタコン酸構造のそれぞれの酸性官能基のうち1つに由来する、任意の他の適切な連結部分（ブチル鎖の位置）連結エステルを含むことができる。例えば、2つのエステル間のリンカーは、ブチルではなく、他のアルキル、例えば、C2～C10アルキルまたはC2～C5アルキル、または他の基であってもよい。

20

【0029】

ビスイタコン酸塩構造の両側の酸性官能基、およびイタコン酸由来の他の成分の酸性官能基はやはり、生成物の有益な特性および応答に寄与する。

【0030】

酸性官能基の存在は、これにより溶解度を高めることができ、水溶液系での挙動に影響を及ぼし得る故に有利である。酸性官能基は、メカニズムに影響を及ぼし、促進することができ、それによって、生成物の他の部分の分解を含む分解が起こり得る。生成物の応答は、酸性基の存在によって影響され得る。

30

【0031】

用語「応答性」は、生成物が、特定の環境において、または特定の化学もしくは物質の存在に対して、応答をもたらすことを示す。したがって、例えば、酸性官能基は、上記で説明された生成物の性質に影響する。

【0032】

イタコン酸に基づく官能基は、分解性を得る、1つの可能な方法である。他の方法には、ジビニルモノマーまたはマルチビニルモノマー中に、他の種のエステル連結基または他の分解性連結基を有することが挙げられる。例えば、ジビニルモノマーの2個の二重結合間のリンカーは、ラクトン、例えばカプロラクトンの開環重合から形成されるエステル連結基を含むことができる。これは、持続可能な、または生物由来の原料を使用する、分岐ポリマーを調製するためのさらなる経路をもたらす。

40

【0033】

ビニル重合可能な二重結合間の開裂可能な部位（例えば、エステル連結基）の数は、1以上、2以上、3以上、または4以上であってもよい。その数は、任意に、1～10、または1～5、または1～3、または2～10、または2～5、または3～10、または3～5であってもよい。

【0034】

本発明は、ビニル重合可能な二重結合間に多数の開裂可能な部位（例えば、エステル連結基）を有する、ジビニルモノマーまたはマルチビニルモノマーを用いて実施される場合に特に有効であることが明らかになった。1つのモノマー当たりの開裂可能な部位（例えば

50

、エステル) の数は、平均で、任意に、5 以上、または 6 以上、または 7 以上、または 10 以上、または 15 以上、または 20 以上、または 30 以上、または 40 以上、または 50 以上、例えば、5～100、または 5～60、または 5～30、または 10～50、または 10～30、または 20～80、または 20～70 であってもよい。そのような程度の開裂性を有するマクロモノマーは、以下に例示され、模式図が図 18 および図 19 に示され、例えば、図 20 に示されるポリマーをもたらす。

【0035】

多数の開裂可能な基を含むジビニルモノマーは、ジオール開始剤から始まり調製することができる。ジオールの OH 基を用いて、例えば、ラクトンなどの環状化合物を開環することができ、それによって、末端の OH 基を用いて、(例えば) 中心のジオールからエステル含有連結基を成長させる。ジオール開始剤に十分な反応をかけて、ジオールのアルコール基の一方、または両方からエステル含有連結基を成長させた後、分子鎖の末端の OH 基をビニル末端基に変換することができる。

10

【0036】

言い換えれば、モノマー中のエステル連結基をもたらすための開環重合は、アルコール開始剤、例えば、ジオール開始剤によって開始されて、二官能性分子を調製することができる。次いで、上記二官能性分子は、さらなる反応をかけて末端をビニル末端基に変換することができ、それによってジビニルマクロモノマーが得られる。同様に、トリオールなどの開始剤を用いて、三官能性などの分子を調製することができ、それらは、次いでさらなる反応にかけて、末端をビニル末端基に変換することができ、それによってトリビニルなどのマクロモノマーが得られる。

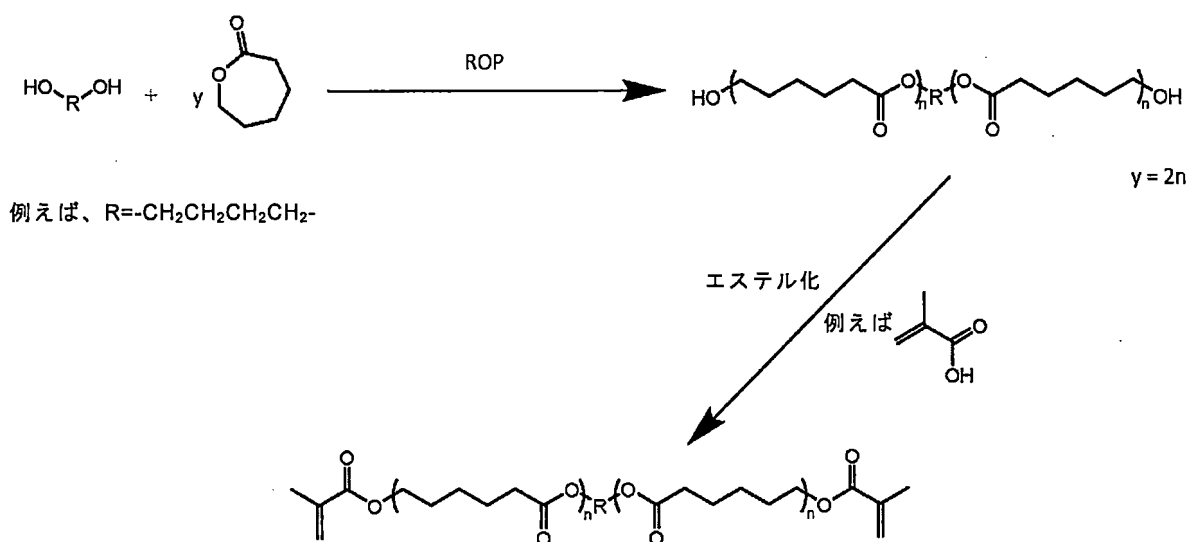
20

【0037】

マクロモノマーは、例えば、以下の反応スキームによって示されるように調製することができる。

【0038】

【化 5】



30

40

【0039】

開環重合 (ROP) は、例えば、メタンスルホン酸などの酸触媒を用いることができる活性化モノマー法による酸触媒 ROP であってもよい。代替的な方法は、金属触媒 ROP を用い、例えば、2-エチルヘキサン酸スズ (II) 触媒を用いる。エステル化は、任意に、活性酸、例えば、塩化メタクリロイルを用いて実施することができる。

【0040】

ポリマーを分解する他の方法は、例えば、酸性または塩基性の開裂可能な部分を用いることを含む、アセタールまたはケタールの中心で開裂させることを含む。

50

【0041】

いくつかの先行技術の方法とは対照的に、主要量のモノビニルモノマーおよびより少量のジビニルモノマーの組み合わせを使用することによってではなく、代わりに、ジビニルモノマーまたは他のマルチビニルモノマーが反応する仕方を制御することによって、架橋および不溶性が回避される。

【0042】

ポリマーには多数のビニルポリマー鎖セグメントが含まれており、成長反応の量または速度に応じて連鎖移動の量または速度を制御することが、それらのビニルポリマー鎖の平均長さに影響する。

【0043】

したがって、さらなる態様により、本発明は、ラジカル源を使用した、連鎖移動剤の存在下でのジビニルモノマーのフリーラジカル重合を含む、応答性または分解性である分岐ポリマーを調製する方法であって、1つのビニルポリマー鎖当たりのジビニルモノマー残基の平均数が1〜3個である、多数のビニルポリマー鎖セグメントを有するポリマーを得るために、成長反応が連鎖移動に応じて制御される、方法を提供する。

【0044】

さらなる態様により、本発明は、ラジカル源を使用した、連鎖移動剤の存在下でのマルチビニルモノマーのフリーラジカル重合を含む、応答性または分解性である分岐ポリマーを調製する方法であって、1つのビニルポリマー鎖当たりのマルチビニルモノマー残基の平均数が1〜3個である、多数のビニルポリマー鎖セグメントを有するポリマーを得るために、成長反応が連鎖移動に応じて制御される、方法を提供する。

【0045】

さらなる態様により、本発明は、ラジカル源を使用した、連鎖移動剤の存在下でのトリビニルモノマーのフリーラジカル重合を含む、応答性または分解性である分岐ポリマーを調製する方法であって、1つのビニルポリマー鎖当たりのトリビニルモノマー残基の平均数が1〜2個である、多数のビニルポリマー鎖セグメントを有するポリマーを得るために、成長反応が連鎖移動に応じて制御される、方法を提供する。

【0046】

さらなる態様により、本発明は、ラジカル源を使用した、連鎖移動剤の存在下でのテトラビニルモノマーのフリーラジカル重合を含む、応答性または分解性である分岐ポリマーを調製する方法であって、1つのビニルポリマー鎖当たりのテトラビニルモノマー残基の平均数が1〜1.7個である、多数のビニルポリマー鎖セグメントを有するポリマーを得るために、成長反応が連鎖移動に応じて制御される、方法を提供する。

【0047】

本発明のポリマーは、上記ビニルポリマー鎖間の分岐（架橋と称することもある）を有するビニルポリマー鎖を含むという意味で分岐される。任意に、本発明のポリマーは、二又分岐点（例えば、2つ以上の鎖に1つの鎖枝分かれのところ）を含むだけでなく、ビニルポリマー鎖の少なくとも一部が分岐（または架橋）の両側に延びることができる。

【0048】

フリーラジカル重合のために、任意の適切なラジカル源を使用することができる。例えば、このラジカル源はAIBNなどの開始剤である場合がある。熱もしくは光化学または他のプロセスを使用して、フリーラジカルを得ることができる。

【0049】

いくつかの従来技術の方法とは対照的に、大量の開始剤は必要とされない。反応を開始するために少量のラジカル源のみが必要とされる。

【0050】

当業者は、既知の技術により、成長反応に応じて連鎖移動反応を制御することができる。この制御は、十分な量の連鎖移動剤（CTA）を使用して行うことができる。連鎖移動剤はビニルポリマー鎖をキャップし、それによりビニルポリマー鎖の長さを制限する。連鎖移動剤はまた、鎖末端の化学作用も制御する。各種連鎖移動剤が好適で低コストであり、

10

20

30

40

50

方法および結果として得られる生成物に汎用性を与える。

【0051】

一次鎖は非常に短く保たれるので、ゲル形成が回避されると同時に、高レベルの分岐が達成される。

【0052】

本発明の重要な利点は、工業的フリーラジカル重合が使用されることである。工業的フリーラジカル重合は、完全な拡張性を有し、非常に簡単であり、費用対効果が極めて高い。対照的に、いくつかの先行技術の方法は、制御重合またはリビング重合に基づいており、および／または開始剤系またはより複雑な精製手順の使用を必要とする。

【0053】

任意に、本発明の方法において使用される唯一の試薬は、1つ以上のマルチビニルモノマー（例えば、ジビニルモノマー）、連鎖移動剤、ラジカル源、および任意に溶媒である。したがって、いくつかの先行技術の方法とは対照的に、本発明は、マルチビニルモノマーの単独重合を可能にする。

【0054】

モノビニルモノマーは、本発明の方法では必要とされない。

しかしながら、任意に、モノビニルモノマーを使用してもよく、すなわち、任意に共重合を行ってもよい。例えば、方法は、ジビニルモノマーだけでなく、特定量の、任意に、より少量のモノビニルモノマーの組み込みを含んでもよい。モノビニルモノマーに対するジビニルモノマーのモル量は、例えば、50%超、75%超、90%超、または95%超であってよい。任意に、モノビニルモノマー残基に対するジビニルモノマー残基の比は、1:1以上、または3:1以上、10:1以上、または20:1以上であってよい。

【0055】

あるいは、いくつかのシナリオでは、より多くのモノビニルモノマーが使用されてよい。任意に、方法は、1つ以上のジビニルモノマーだけでなくモノビニルモノマーも組み込むことを含むことができ、例えば、使用されるビニルモノマーの20%以上、30%以上、40%以上、50%以上、60%以上、70%以上、80%以上、90%以上、または95%以上がジビニルモノマーとなる。任意に、方法は、1つ以上のジビニルモノマーだけでなくモノビニルモノマーも組み込むことを含むことができ、例えば、生成物中のビニルモノマー残基の20%以上、30%以上、40%以上、50%以上、60%以上、70%以上、80%以上、90%以上、または95%以上がジビニルモノマー残基となる。

【0056】

可能であるモノビニルモノマーの組み込みは、ジビニルモノマーだけでなく、他のタイプのマルチビニルモノマーにも適用できる。したがって、方法は、1つ以上のマルチビニルモノマーだけでなくモノビニルモノマーも組み込むことを含むことができ、例えば、使用されるビニルモノマーの10%以上、20%以上、30%以上、40%以上、50%以上、60%以上、70%以上、80%以上、90%以上、または95%以上がマルチビニルモノマーとなる。任意に、方法は、1つ以上のマルチビニルモノマーだけでなくモノビニルモノマーも組み込むことを含むことができ、例えば、生成物中のビニルモノマー残基の10%以上、20%以上、30%以上、40%以上、50%以上、60%以上、70%以上、80%以上、90%以上、または95%以上がマルチビニルモノマー残基となる。

【0057】

単官能性モノマーの特定の基の存在を用いて、応答性および／または分解性または生分解性の特徴をポリマーに与えることができる。単官能性モノマーは、分岐剤として作用することができないので、分解性または生分解性の部分は、その開裂が、ポリマー鎖間の分岐を直接取り除くのではなく、代わりにペンダント基を取り除くように配置される。しかし、ペンダント鎖のある種の基の存在は、応答性に影響を及ぼすことがあり、（ときに、間接的に）分解を容易にするか、または分解に影響を及ぼすことがある。

【0058】

例えば、カルボン酸基の存在は、水中での応答に影響を及ぼすことがあり、カルボン酸官

10

20

30

40

50

能基を有する残基から分離した部分を含む、生成物の部分の分解を含む、生成物の挙動に影響を及ぼすことがある。

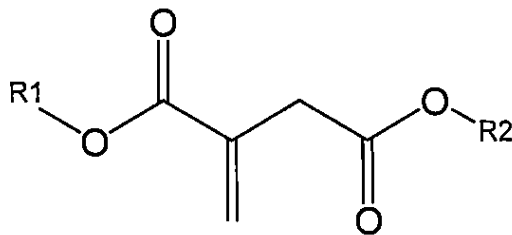
【0059】

モノビニルモノマーにおいて用いることができる、分解性基、生分解性基、および応答性基の種類は、マルチビニルモノマーおよびジビニルモノマーに関連して、前述されたものと同じである。したがって、基には、エステル、アミド、エーテル、およびアミン、ならびに関連する基が含まれる。モノマーは、 $-C-O-C(=O)-$ 連結基を含むことができ、例えば、エステル連結基を含むことができる。ポリマーは、カルボン酸基、またはカルボン酸基に由来する基を含むことができる。モノマーは、ビニル官能基に加えて2つ以上のカルボキシル官能基も含んでもよく、任意に、 α 、 β -不飽和であるビニル官能基だけに加えて2つ以上のカルボキシル官能基も含むモノマーである。サブクラスは、前述したように、その構造の一部としてイタコン官能基を含むモノマーを含む。したがって、例えば、モノビニルモノマーは、例えば、エステル化、例えば、両方の酸性基のエステル化によって、イタコン酸に由来する化合物を含むことができる。そのようなモノビニルモノマーは、例えば、以下のクラスのものであってもよい。

10

【0060】

【化6】



20

【0061】

(式中、R1およびR2は、任意の適切な基、例えば、任意に置換することができるアルキル基であってもよい。) 一実施形態において、R1およびR2は共にブチルである。

ジビニルモノマー

本発明において使用することができるマルチビニルモノマーの1つのタイプは、ジビニルモノマーである。

30

【0062】

ジビニルモノマーは、応答性、分解性、または生分解性であり、再生可能源または持続可能源に由来する。

【0063】

ジビニルモノマーは、それぞれフリーラジカル重合に適する2個の二重結合を含んでいる。ジビニルモノマーは、例えば、限定されないが、脂肪族鎖；エステル；アミド；エステル；ウレタン；シリコン；アミン；芳香族基；オリゴマーまたはポリマー；またはこれらの1つ以上の組み合わせから選択され、かつ／または任意に置換されてもよい、1つ以上の他の基を含有してよい。例えば、二重結合間にPEG基もしくはPDMS基があってもよく、またはベンゼン環（例えば、単量体ジビニルベンゼンの場合）もしくは他の芳香族基があってもよい。

40

【0064】

ジビニルモノマー中の各ビニル基は、例えば、アクリレート、メタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、ビニルエステル、ビニル脂肪族、またはビニル芳香族（例えば、スチレン）基であってよい。

【0065】

反応中の多量の連鎖移動剤のため、最終生成物中のビニルポリマー鎖は一般に、非常に短く、ポリマー中の最長鎖の化学作用は、モノマー中の他の化学種によって決まる場合がある。したがって、例えば、2つのビニル基に加えて、エステル結合（例えば、EGDMA

50

などのジメタクリレート)を含有するモノマーが重合して、最長の繰り返し単位がエステルを構成するポリエステル構造を形成する。同様に、2つのビニル基に加えて、アミド結合(例えば、ビスアクリルアミド)を含有するモノマーが重合して、最長の繰り返し単位がアミドを構成するポリアミド構造を形成する。

【0066】

したがって、本発明は、ポリエステル、ポリアミドまたは他のポリマーを生成する新しい仕方をもたらし、これまで可能と考えられていたものとは異なるタイプの構造の形成を可能にする。

【0067】

ジビニルモノマーは、刺激応答性であってもよく、例えば、pH、熱、または生物応答性であってもよい。反応は分解であってもよい。2個の二重結合間の連結は、例えば、酸または塩基で開裂可能であってもよく、例えばアセタール基を含有してもよい。これにより、刺激応答性分岐ポリマーである市販製品の調製が可能になる。あるいは、本発明の方法は、ジビニルモノマーを開裂させてポリマー中の架橋を除去する、さらなる工程を含んでよく、その結果、市販製品はビニルポリマー鎖間の結合が除去または低減されたものとなる。

10

【0068】

任意に、ジビニルモノマーの混合物を使用してもよい。したがって、2つ以上の異なるジビニルモノマーを共重合させてよい。

他のタイプのマルチビニルモノマー

ジビニルモノマー以外のマルチビニルモノマー、例えば、トリビニルモノマー、テトラビニルモノマーおよび／またはより多くのビニル基を有するモノマーを使用してもよい。特に、トリビニルモノマーは、大きな困難なしに供給または調製できるため有用であり、異なるタイプの分岐ポリマーを製造するためのさらなる選択肢を与える。ジビニルモノマーに関する本明細書の議論、開示および教示は、必要に応じて、他のマルチビニルモノマーにも準用される。

20

連鎖移動剤(CTA)

任意の好適な連鎖移動剤を使用してもよい。

【0069】

これらの連鎖移動剤には、ドデカンチオール(DDT)などの任意に置換された脂肪族チオールを含む、チオールが含まれる。別の好適な連鎖移動剤は、 α -メチルスチレンダイマーである。もう1つは、2-イソプロポキシエタノールである。ラジカル鎖の移動を可能にすることが知られている官能基を有する他の化合物を使用してもよい。これらは、ポリマーに所望の官能性を与えるために前もって求められ得る。

30

【0070】

CTAの選択により、鎖端の化学作用を調整することができる。したがって、疎水性／親水性の挙動およびその他の特性が影響を受ける場合がある。アルキルチオールは、例えば、アルコール含有基、酸含有基、またはアミン含有基とは全く異なる特性を有し得る。

【0071】

任意に、CTAの混合物を使用してもよい。したがって、2種以上の異なるCTAを生成物に組み込むことができる。

40

連鎖移動剤とジビニルモノマーの相対量

連鎖移動剤とジビニルモノマーの相対量を、定型的な手順により容易に修正し最適化して、当業者に過度の負担をかけることなく非ゲル化ポリマーを得ることができる。生成物の分析は、定型的な手順で実施することができ、例えば、連鎖移動剤とジビニルモノマーの相対量は、NMR分析により決定することができる。

【0072】

使用される試薬に関して、ジビニルモノマーに対して、任意に少なくとも1当量、または1～10当量、または1.2～10当量、または1.3～10当量、または1.3～5当量、または1～5当量、または1～3当量、または1～2当量、または1.2～3当量、または1.2～2当量の連鎖移動剤を使用してもよい。連鎖移動剤が大量に存在するとい

50

うことは、平均して、一次ビニルポリマー鎖が連鎖移動剤と反応し、キャップされる一方で、ポリマー鎖が短くなることを意味する。この手順は、テロマー化、すなわち少数の繰り返し単位を含む短鎖の形成をもたらす。

【0073】

最終生成物では、 n 個のジビニルモノマー部分当たり $n + 1$ 個の連鎖移動剤部分が存在し得る（したがって、分子量が増加するにつれて 1 : 1 の比率になる傾向がある）。このことは、理論的に理想的な有限サイズの巨大分子が形成されるシナリオに基づいている。ただし、他のシナリオもあり得る。例えば、分子内ループ反応が発生したり、開始剤が組み込まれたりする場合がある。したがって、実際には、 $(n + 1) : n$ 以外の比もあり得る。任意に、1 個のジビニルモノマー部分当たり平均 0.5 ~ 2 個の連鎖移動剤部分が存在し、任意に 0.7 ~ 1.5、任意に 0.75 ~ 1.3、または 0.8 ~ 1.2、または 0.9 ~ 1.1、または 1 ~ 1.05、または約 1 個の連鎖移動剤部分が存在する。

10

【0074】

理論に束縛されることを望むものではないが、この理想化されたシナリオの $(n + 1) : n$ の関係は、以下のように合理化することができる。1 つのビニルポリマー鎖当たり 1 つの連鎖移動剤があってもよい（例えば、連鎖移動剤がチオール（「RSH」）である場合、RS ラジカルが鎖の一端に組み込まれ、H ラジカルが他端に組み込まれる）。最も単純な理論的生成物は、2 個の二重結合のそれぞれが連鎖移動剤によってキャップされている単一のジビニルモノマーを含有する（2 個の二重結合のそれぞれが、1 個のみのビニル基の長さを有するビニルポリマー鎖であると考えることができる）。したがって、この最も単純な理論的生成物には、ジビニルモノマーよりも連鎖移動剤が 1 つ多く存在する（2 対 1）。追加の各成長反応（つまり、組み込まれるさらなるジビニルモノマー）について、有限サイズの生成物があり分子内架橋がない場合、さらなる 1 つの連鎖移動剤を組み込む必要がある。さらなるジビニルモノマーの一方の二重結合が、さらなる連鎖移動剤を必要としない 1 つの既存の鎖に組み込まれることがある一方で、さらなるジビニルモノマーの他方の二重結合は、それをキャップするためにさらなる連鎖移動剤を必要とするためである。

20

【0075】

したがって、この理論的評価によると、生成物中のジビニルモノマー残基に対する連鎖移動剤残基の比のいくつかの例は以下のとおりである。

30

【0076】

40

50

【表 1】

ポリマー中の DVM の数(n)	ポリマー生成物中の DVM 当たりの CTA の当量 [(n+1)/n]
1	$(1 + 1) / 1 = 2$
2	$(2 + 1) / 2 = 1.5$
3	$(3 + 1) / 3 = 1.33$
5	$(5 + 1) / 5 = 1.2$
10	$(10 + 1) / 10 = 1.1$
20	$(20 + 1) / 20 = 1.05$
50	$(50 + 1) / 50 = 1.02$
100	$(100 + 1) / 100 = 1.01$

10

20

【0077】

分子量が増加するにつれて、CTA：DVMの比は1に近づく傾向があることがわかる。
連鎖移動剤とトリビニルモノマーの相対量

使用されるマルチビニルモノマーがトリビニルモノマーである場合、以下を任意に適用してよい。

【0078】

使用する試薬に関して、トリビニルモノマーに対して、任意に少なくとも2当量、または2～20当量、または2.4～20当量、または2.6～20当量、または2.6～10当量、または2～10当量、または2～6当量、または2～4当量、または2.4～6当量、または2.4～4当量の連鎖移動剤を使用してよい。

30

【0079】

最終生成物では、n個のトリビニルモノマー部分当たり $2n+1$ 個の連鎖移動剤部分が存在し得る（したがって、分子量が増加するにつれて2：1の比になる傾向がある）。このことは、理論的に理想的な有限サイズの巨大分子が形成されるシナリオに基づいている。ただし、他のシナリオもあり得る。例えば、分子内ループ反応が発生したり、開始剤が組み込まれたりする場合がある。したがって、実際には、 $(2n+1)：n$ 以外の比もあり得る。任意に、1個のトリビニルモノマー部分当たり平均して1～4個の連鎖移動剤部分が存在し、任意に1.4～3、任意に1.5～2.6、または1.6～2.4、または1.8～2.2、または2および2.1、または約2個の連鎖移動剤部分が存在する。

【0080】

理論に束縛されることを望むものではないが、この理想化されたシナリオの $(2n+1)：n$ の関係は、以下のように合理化することができる。1つのビニルポリマー鎖当たり1つの連鎖移動剤があってもよい（例えば、連鎖移動剤がチオール（「RSH」）である場合、RSラジカルが鎖の一端に組み込まれ、Hラジカルが他端に組み込まれる）。最も単純な理論的生成物は、3個の二重結合のそれぞれが連鎖移動剤によってキャップされている単一のトリビニルモノマーを含有する（3個の二重結合のそれぞれが、1個のみのビニル基の長さを有するビニルポリマー鎖であると考えることができる）。したがって、この最も単純な理論的生成物には、トリビニルモノマーよりも連鎖移動剤が2つ多く存在する（3対1）。追加の各成長反応（つまり、組み込まれる各トリビニルモノマー）について、有限サイズの生成物があり分子内架橋がない場合、さらなる2つの連鎖移動剤を組み込

40

50

む必要がある。さらなるトリビニルモノマーの1個の二重結合が、さらなる連鎖移動剤を必要としない1つの既存の鎖に組み込まれることがある一方で、さらなるトリビニルモノマーの他の2個の二重結合は、それらをキャップするためにさらなる連鎖移動剤をそれぞれ必要とするためである。

【0081】

したがって、この理論的評価によると、生成物中のトリビニルモノマー残基に対する連鎖移動剤残基の比のいくつかの例は以下のとおりである。

【0082】

【表2】

ポリマー中の TVM の数(n)	ポリマー生成物中の TVM 当たりの CTA の当量 [(2n+1)/n]
1	$(2 + 1) / 1 = 3$
2	$(4 + 1) / 2 = 2.5$
3	$(6 + 1) / 3 = 2.33$
5	$(10 + 1) / 5 = 2.2$
10	$(20 + 1) / 10 = 2.1$
20	$(40 + 1) / 20 = 2.05$
50	$(100 + 1) / 50 = 2.02$
100	$(200 + 1) / 100 = 2.01$

【0083】

分子量が増加するにつれて、CTA：トリビニルモノマーの比は2に近づく傾向があることがわかる。

連鎖移動剤とテトラビニルモノマーの相対量

使用されるマルチビニルモノマーがテトラビニルモノマーである場合、以下を任意に適用してよい。

【0084】

使用する試薬に関して、テトラビニルモノマーに対して、任意に少なくとも3当量、または3～30当量、または3.6～30当量、または3.9～30当量、または3.9～15当量、または3～15当量、または3～9当量、または3～6当量、または3.6～9当量、または3.6～6当量の連鎖移動剤を使用してもよい。

【0085】

最終生成物では、n個のテトラビニルモノマー部分当たり $3n + 1$ 個の連鎖移動剤部分が存在し得る（したがって、分子量が増加するにつれて3：1の比率になる傾向がある）。このことは、理論的に理想的な有限サイズの巨大分子が形成されるシナリオに基づいている。ただし、他のシナリオもあり得る。例えば、分子内ループ反応が発生したり、開始剤が組み込まれたりする場合がある。したがって、実際には、 $(3n + 1) : n$ 以外の比もあり得る。任意に、1個のテトラビニルモノマー部分当たり平均1.5～6個の連鎖移動剤部分が存在し、任意に2.1～4.5、任意に2.25～3.9、または2.4～3.6、または2.7～3.3、または3～3.15、または約3個の連鎖移動剤部分が存在する。

【0086】

理論に束縛されることを望むものではないが、この理想化されたシナリオの $(3n+1)$: n の関係は、以下のように合理化することができる。1つのビニルポリマー鎖当たり1つの連鎖移動剤があってもよい（例えば、連鎖移動剤がチオール（「RSH」）である場合、RSラジカルが鎖の一端に組み込まれ、Hラジカルが他端に組み込まれる）。最も単純な理論的生成物は、4個の二重結合のそれぞれが連鎖移動剤によってキャップされている単一のテトラビニルモノマーを含有する（4個の二重結合のそれぞれが、1個のみのビニル基の長さを有するビニルポリマー鎖であると考えることができる）。したがって、この最も単純な理論的生成物には、テトラビニルモノマーよりも連鎖移動剤が3つ多く存在する（4対1）。追加の各成長反応（つまり、組み込まれるさらなるテトラビニルモノマー）について、有限サイズの生成物があり分子内架橋がない場合、さらなる3つの連鎖移動剤を組み込む必要がある。さらなるテトラビニルモノマーの1個の二重結合が、さらなる連鎖移動剤を必要としない1つの既存の鎖に組み込まれることがある一方で、さらなるテトラビニルモノマーの他の3個の二重結合は、それらをキャップするためにさらなる連鎖移動剤をそれぞれ必要とするためである。

10

【0087】

したがって、この理論的評価によると、生成物中のテトラビニルモノマー残基に対する連鎖移動剤残基の比のいくつかの例は以下のとおりである。

【0088】

【表3】

20

ポリマー中のテトラビニルモノマーの数(n)	ポリマー生成物中のテトラビニルモノマー当たりのCTAの当量 $[(3n+1)/n]$
1	$(3+1)/1=4$
2	$(6+1)/2=3.5$
3	$(9+1)/3=3.33$
5	$(15+1)/5=3.2$
10	$(30+1)/10=3.1$
20	$(60+1)/20=3.05$
50	$(150+1)/50=3.02$
100	$(300+1)/100=3.01$

30

【0089】

分子量が増加するにつれて、CTA：テトラビニルモノマーの比は3に近づく傾向があることがわかる。

40

連鎖移動剤とマルチビニルモノマーの相対量

ジビニルモノマー、トリビニルモノマー、テトラビニルモノマーのそれぞれについて、数値的關係と理論的評価を上記に示した。

【0090】

要約すると、理論に束縛されることを望むものではないが、特定の理想的なシナリオでは、最終生成物における n 個のMVM残基当たりのCTA残基の数は、以下のとおりになり得る。

【0091】

50

【表 4】

	最終生成物における n 個の MVM 残基当たりの CTA 残基 の数	n が無限大に向かうにつれ て、比が近づく値
ジビニルモノマー	$n+1$	1:1
トリビニルモノマ ー	$2n+1$	2:1
テトラビニルモノ マー	$3n+1$	3:1

10

【0092】

したがって、他のメカニズム（例えば、分子内反応）で鎖がキャップされない限り、モノマーの原子価が増加するにつれて、鎖をキャップするために、さらに多くの CTA が最終生成物中に存在することが必要になることがわかる。

20

【0093】

一般に、本明細書で議論される各種タイプのマルチビニルモノマー全般について、以下を任意に適用してよい。使用される試薬に関して、マルチビニルモノマーに対して、任意に少なくとも 1 当量、または 1～30 当量、または 1.2～30 当量、または 1.3～30 当量、または 1.3～15 当量、または 1～15 当量、または 1～9 当量、または 1～6 当量、または 1.2～9 当量、または 1.2～6 当量の連鎖移動剤を使用してもよい。最終生成物において、任意に、1 個のマルチビニルモノマー部分当たり平均 0.5～6 個の連鎖移動剤部分が存在し、任意に 0.7～4.5、任意に 0.75～3.9、または 0.8～3.6、または 0.9～3.3、または 1～3.15、または約 1～約 3 個の連鎖移動剤部分が存在する。

30

ビニル重合の程度

本発明の方法の 1 つの重要な特徴は、ポリマー全体内の平均ビニルポリマー鎖長が短いことであると我々は考えている。本発明に従って調製される典型的なポリマー分子は、マルチビニルモノマー中で二重結合の間にある部分によって一緒に連結された（それぞれが平均して非常に短い）多くのビニルポリマー鎖を含有する。

【0094】

このことは、連鎖移動剤の量を含む条件を調整し、連鎖移動の速度が所望の程度までビニル重合の速度に近づくようにすることで達成される。マルチビニルモノマーと連鎖移動剤の同定、およびその他の要因がこのバランスに影響するが、反応の進行は容易に監視することができ、得られるポリマーの特性は、既知の定型的手法によって容易に決定することができる。したがって、本発明による方法を実行するか、またはどの方法が本発明の範囲内に含まれるかを判断する際に、当業者に過度の負担はない。この文脈において、得られる鎖長は、動的鎖長である。

40

ジビニルモノマーを使用するときのビニル重合の程度

各連鎖移動（つまり、ビニルポリマー鎖成長の停止）の前における成長反応ステップの数（つまり、追加されるジビニルモノマーの数）は、分岐ポリマーを生成するうえで十分に高く、ゲル化を防ぐうえで十分に低いことが必要である。ジビニルモノマー残基 1～3、1～2.5、1～2.2、1～2、1.3～2、1.5～2、1.7～2、1.8～2、1.9～2、または 1.95～2、または約 2 個の平均ビニルポリマー鎖長が適切である

50

ように思われる。

【0095】

平均は任意に1～3であってよいが、少数のビニルポリマー鎖は、例えば10、15、18、20個またはそれ以上のように、はるかに多くのジビニルモノマー残基を含有してよい。

【0096】

任意に、ビニルポリマー鎖の90%が10個未満のDVM残基を含有し、または90%が7個以下の長さを有し、または90%が5個以下の長さを有し、または95%が15個以下の長さを有し、または95%が10個以下の長さを有し、または95%が7個以下の長さを有し、または75%が10個以下の長さを有し、または75%が7個以下の長さを有し、または75%が5個以下の長さを有し、または75%が4個以下の長さを有し、または75%が3個以下の長さを有する。

10

【0097】

理論に束縛されることを望むものではないが、分子内反応がないと仮定するシナリオにおける平均ビニルポリマー鎖長または動的鎖長は、以下のとおりに計算することができる。上記のように、 n 個のジビニルモノマー部分当たり $n+1$ 個の連鎖移動剤部分があり、1つのビニルポリマー鎖当たり1つの連鎖移動剤がある場合、 n 個のジビニルモノマー当たり $2n$ 個の二重結合があるので、1つの鎖当たりの二重結合残基の数は、平均して $2n/(n+1)$ 個であり、分子量が増加するにつれて2個に近づく傾向がある。

20

【0098】

したがって、この理論的評価によると、平均ビニル鎖長のいくつかの例は以下のとおりである。

【0099】

【表5】

ポリマー中のDVMの数(n)	ビニルポリマー鎖当たりのDVM残基の平均数 [$2n/(n+1)$]
1	$(2 \times 1) / (1 + 1) = 1$
2	$(2 \times 2) / (2 + 1) = 1.33$
3	$(2 \times 3) / (3 + 1) = 1.5$
5	$(2 \times 5) / (5 + 1) = 1.67$
10	$(2 \times 10) / (10 + 1) = 1.82$
20	$(2 \times 20) / (20 + 1) = 1.90$
50	$(2 \times 50) / (50 + 1) = 1.96$
100	$(2 \times 100) / (100 + 1) = 1.98$

30

40

【0100】

特定の理論的条件下での平均動的鎖長での範囲は1～2であることがわかる。実際には、値はこの範囲外になることがある。例えば分子内重合などの他の反応が発生することがある。

【0101】

当業者は、このプロセスにより、条件に応じて、高分子量生成物に至るまでの低分子量生成物（最小はDVMを1つだけ含む生成物であり、すなわちビニル鎖長が1である）を含

50

み得る範囲の生成物が生成されることを理解するだろう。生成物混合物が精製されるかどうか、およびそれがどのように精製されるかは、当然に、生成物の組成に影響し、したがって存在するビニルポリマー鎖の長さに影響する。したがって、低分子量の生成物が除去されるいくつかのシナリオにおいて、得られる精製生成物の平均ビニルポリマー鎖長は長くなる場合がある。

【0102】

経験的に、重合の適切な範囲は、1) 化学的に多官能性モノマーに似た代表的な単官能性モノマーを得る工程、2) 目的のCTAを得る工程、3) 様々なCTA／モノマー比で一連の線形重合を行う工程、および4) 生成物を分析する工程、および5) 平均鎖長を決定する工程によって決定される。

10

【0103】

使用したDVMの中には、2つのビニル基の間に開裂可能な基を含有するDVMがある。これらにより、興味深く商業的に有用な生成物を調製することができるだけでなく、ビニル重合の程度を調査することもできる。

【0104】

以下に例示するように、分解性DVMで重合を行い、次いで、DVMを開裂した条件に生成物を供した。これにより、分岐ビニルポリマー内の架橋が破壊され、一連のビニル直鎖が得られる。これらの分析は、本発明の方法により形成されるビニルポリマー鎖長の分布を示している。興味深いことに、類似のモノビニルモノマーの反応により、非常に類似した鎖長分布が得られる。これは、上記の理論的分析を支持するものであり、プロセスを調整できることを示しており、DVMが単独重合されるか、モノビニルモノマーが存在する状態でDVMが重合されるかに関係なく、重合が効果的に進行することを示唆している。

20

【0105】

任意に、生成物は、二重結合残基のうち1個が（鎖の一部ではなく）連鎖移動剤でキャップされている、すなわち、名目鎖長が1個である、大量のジビニルモノマー残基を含有してよい。それらのジビニルモノマー残基の他の二重結合残基は、より長い鎖の一部であってよい。これは、生成物中のビニル残基の最も一般的な形であり得る。任意に、最も一般的なビニル「鎖」は、ジビニルモノマー残基を1個のみ含有するものである。任意に、2つの最も一般的なビニル鎖は、(i) ジビニルモノマー残基を1個のみ含有するビニル「鎖」、および(ii) 2～8、例えば2～7、例えば2～6、例えば3～8、例えば3～7、例えば3～6、例えば3～5、例えば4または5、例えば5、から選択される個数のジビニルモノマー残基を有するビニル鎖である。任意に、最も一般的なビニル「鎖」は、ジビニルモノマー残基を1個のみ含有し、2番目に一般的なビニル鎖は、2～8、例えば2～7、例えば2～6、例えば3～8、例えば3～7、例えば3～6、例えば3～5、例えば4または5、例えば5から選択される個数のジビニルモノマー残基を含有する。任意に、鎖長の分布は二峰性であってよく、例えば最大値は鎖長1個であり、2番目の鎖長は、任意に、3～8、例えば3～7、例えば3～6、例えば3～5、例えば4または5、例えば5個であってよい。

30

トリビニルモノマーを使用するときのビニル重合の程度

各連鎖移動（つまり、ビニルポリマー鎖成長の停止）の前における成長反応ステップの数（つまり、追加されるトリビニルモノマーの数）は、分岐ポリマーを生成するうえで十分に高く、ゲル化を防ぐうえで十分に低いことが必要である。トリビニルモノマー残基1～2、1～1.8、1～1.7、1～1.5、1.1～1.5、1.2～1.5、1.25～1.5、1.3～1.5、1.4～1.5、または1.45～1.5、または約1.5個の平均ビニルポリマー鎖長が適切であるように思われる。

40

【0106】

平均は任意に1～2個であってよいが、少数のビニルポリマー鎖は、例えば5、10、15、18、20個またはそれ以上のように、はるかに多くのトリビニルモノマー（TVM）残基を含有してよい。

【0107】

50

任意に、ビニルポリマー鎖の90%が8個未満のTVM残基を含有するか、90%が5個以下の長さを有し、または90%が4個以下の長さを有し、または95%が10個以下の長さを有し、または95%が8個以下の長さを有し、または95%が5個以下の長さを有し、または75%が8個以下の長さを有し、または75%が6個以下の長さを有し、または75%が4個以下の長さを有し、または75%が3個以下の長さを有し、または75%が2個以下の長さを有する。

【0108】

理論に束縛されることを望むものではないが、分子内反応がないと仮定するシナリオにおける平均ビニルポリマー鎖長または動的鎖長は、以下のとおりに計算することができる。上記のように、 n 個のトリビニルモノマー部分当たり $2n+1$ 個の連鎖移動剤部分があり、1つのビニルポリマー鎖当たり1つの連鎖移動剤がある場合、 n 個のトリビニルモノマー当たり $3n$ 個の二重結合があるので、1つの鎖当たりの二重結合残基の数は、平均して $3n / (2n+1)$ 個であり、分子量が増加するにつれて1.5個に近づく傾向がある。

10

【0109】

したがって、この理論的評価によると、平均ビニル鎖長のいくつかの例は以下のとおりである。

【0110】

【表6】

ポリマー中の TVM の数(n)	ビニルポリマー鎖当たりの TVM 残基の平均数 [$3n/(2n+1)$]
1	$(3 \times 1) / (2 + 1) = 1$
2	$(3 \times 2) / (4 + 1) = 1.2$
3	$(3 \times 3) / (6 + 1) = 1.29$
5	$(3 \times 5) / (10 + 1) = 1.36$
10	$(3 \times 10) / (20 + 1) = 1.43$
20	$(3 \times 20) / (40 + 1) = 1.46$
50	$(3 \times 50) / (100 + 1) = 1.49$
100	$(3 \times 100) / (200 + 1) = 1.49$

20

30

【0111】

特定の理論的条件下での平均動的鎖長での範囲は1～1.5個であることがわかる。実際には、値はこの範囲外になることがある。例えば分子内重合などの他の反応が発生することがある。

40

【0112】

当業者は、このプロセスにより、条件に応じて、高分子量生成物に至るまでの低分子量生成物（最小はTVMを1つのみ含む生成物であり、すなわちビニル鎖長が1である）を含み得る範囲の生成物が生成されることを理解するだろう。生成物混合物が精製されるかどうか、およびそれがどのように精製されるかは、当然に、生成物の組成に影響し、したがって存在するビニルポリマー鎖の長さに影響する。したがって、低分子量の生成物が除去されるいくつかのシナリオにおいて、得られる精製生成物の平均ビニルポリマー鎖長は長くなる場合がある。

【0113】

50

任意に、生成物は、二重結合残基のうち2個が（鎖の一部ではなく）連鎖移動剤でキャップされている、すなわち、名目鎖長が1個である、大量のトリビニルモノマー残基を含有してよい。それらのトリビニルモノマー残基の他の二重結合残基は、より長い鎖の一部であってよい。これは、生成物中のビニル残基の最も一般的な形であり得る。任意に、最も一般的なビニル「鎖」は、トリビニルモノマー残基を1個のみ含有するものである。任意に、2つの最も一般的なビニル鎖は、（i）トリビニルモノマー残基を1個のみ含有するビニル「鎖」、および（i i）2～7、例えば2～6、例えば2～5、例えば3～7、例えば3～6、例えば3～5、例えば3または4、例えば3または例えば4から選択される個数のトリビニルモノマー残基を有するビニル鎖である。任意に、最も一般的なビニル「鎖」は、トリビニルモノマー残基を1個のみ含有し、2番目に一般的なビニル鎖は、2～7、例えば2～6、例えば2～5、例えば3～7、例えば3～6、例えば3～5、例えば3または4、例えば3または例えば4から選択される個数のトリビニルモノマー残基を含有する。任意に、鎖長の分布は二峰性であってよく、例えば最大は鎖長1個であり、2番目の鎖長は、任意に、3～7個、例えば3～6、例えば3～5、例えば3または4、例えば3または例えば4個であってよい。

10

テトラビニルモノマーを使用するときのビニル重合の程度

各連鎖移動（つまり、ビニルポリマー鎖成長の停止）の前における成長反応ステップの数（つまり、追加されるテトラビニルモノマーの数）は、分岐ポリマーを生成するうえで十分に高く、ゲル化を防ぐうえで十分に低いことが必要である。テトラビニルモノマー残基1～1.7、1～1.5、1～1.4、1～1.33、1.1～1.33、1.2～1.33、1.25～1.33、または1.3～1.33、または約1.33個の平均ビニルポリマー鎖長が適切であるように思われる。

20

【0114】

平均は任意に1～1.7個であってよいが、少数のビニルポリマー鎖は、例えば3、5、10、15、18、20個またはそれ以上のように、はるかに多くのテトラビニルモノマー残基を含有してよい。

【0115】

任意に、ビニルポリマー鎖の90%が6個未満のテトラビニルモノマー残基を含有するか、または90%が4個以下の長さを有し、または90%が3個以下の長さを有し、または90%が2個以下の長さを有し、または95%が8個以下の長さを有し、または95%が6個以下の長さを有し、または95%が4個以下の長さを有し、または95%が3個以下の長さを有し、または75%が5個以下の長さを有し、または75%が4個以下の長さを有し、または75%が3個以下の長さを有し、または75%が2個以下の長さを有する。

30

【0116】

理論に束縛されることを望むものではないが、分子内反応がないと仮定するシナリオにおける平均ビニルポリマー鎖長または動的鎖長は、以下のとおりに計算することができる。上記のように、 n 個のテトラビニルモノマー部分当たり $3n+1$ 個の連鎖移動剤部分があり、1つのビニルポリマー鎖当たり1つの連鎖移動剤がある場合、 n 個のテトラビニルモノマー当たり $4n$ 個の二重結合があるので、1つの鎖当たりの二重結合残基の数は、平均して $4n / (3n+1)$ 個であり、分子量が増加するにつれて1.33個に近づく傾向がある。

40

【0117】

したがって、この理論的評価によると、平均ビニル鎖長さのいくつかの例は以下のとおりである。

【0118】

【表 7】

ポリマー中のテトラビニルモノマーの数(n)	ビニルポリマー鎖当たりのテトラビニルモノマー残基の平均数 $[4n/(3n+1)]$
1	$(4 \times 1) / (3 + 1) = 1$
2	$(4 \times 2) / (6 + 1) = 1.14$
3	$(4 \times 3) / (9 + 1) = 1.20$
5	$(4 \times 5) / (15 + 1) = 1.25$
10	$(4 \times 10) / (30 + 1) = 1.29$
20	$(4 \times 20) / (60 + 1) = 1.31$
50	$(4 \times 50) / (150 + 1) = 1.32$
100	$(4 \times 100) / (300 + 1) = 1.33$

10

20

【0119】

特定の理論的条件下での平均動的鎖長での範囲は1～1.33個であることがわかる。実際には、値はこの範囲外になることがある。例えば分子内重合などの他の反応が発生することがある。

【0120】

当業者は、このプロセスにより、条件に応じて、高分子量生成物に至るまでの低分子量生成物（最小はテトラビニルモノマー残基を1個のみ含む生成物であり、すなわちビニル鎖長が1である）を含み得る範囲の生成物が生成されることを理解するだろう。生成物混合物が精製されるかどうか、およびそれがどのように精製されるかは、当然に、生成物の組成に影響し、したがって存在するビニルポリマー鎖の長さに影響する。したがって、低分子量の生成物が除去されるいくつかのシナリオにおいて、得られる精製生成物の平均ビニルポリマー鎖長は長くなる場合がある。

30

【0121】

任意に、生成物は、二重結合残基のうち3個が（鎖の一部ではなく）連鎖移動剤でキャップされている、すなわち、名目鎖長が1個である、大量のテトラビニルモノマー残基を含有してよい。それらのテトラビニルモノマー残基の他の二重結合残基は、より長い鎖の一部であってよい。これは、生成物中のビニル残基の最も一般的な形であり得る。任意に、最も一般的なビニル「鎖」は、テトラビニルモノマー残基を1個のみ含有するものである。任意に、2つの最も一般的なビニル鎖は、（i）テトラビニルモノマー残基を1個のみ含有するビニル「鎖」、および（ii）2～6、例えば2～5、例えば2～4、例えば3～6、例えば3～5、例えば3または4、例えば3または例えば4から選択される整数のテトラビニルモノマー残基を有するビニル鎖である。任意に、最も一般的なビニル「鎖」は、テトラビニルモノマー残基を1個のみ含有し、2番目に一般的なビニル鎖は、2～6、例えば2～5、例えば2～4、例えば3～6、例えば3～5、例えば3または4、例えば3または例えば4から選択される整数のテトラビニルモノマー残基を含有する。任意に、鎖長の分布は二峰性であってよく、例えば最大は鎖長1個であり、2番目の鎖長は、任意に、3～6個、例えば3～5、例えば3または4、例えば3または例えば4個であってよい。

40

マルチビニルモノマー全般を使用するときのビニル重合の程度

ジビニルモノマー、トリビニルモノマー、テトラビニルモノマーのそれぞれについて、数

50

値的關係と理論的評価を上記に示した。

【0122】

要約すると、理論に束縛されることを望むものではないが、特定の理想的なシナリオにおいて、1つのビニルポリマー鎖当たりのマルチビニルモノマー残基の平均数は以下のとおりになり得、生成物は n 個のマルチビニルモノマー残基を含有する。

【0123】

【表8】

	最終生成物におけるビニルポリマー鎖当たりのマルチビニルモノマー残基の平均数	n が無限大に向かうにつれて、ビニルポリマー鎖当たりの MVM 残基の平均数が近づく値
ジビニルモノマー	$2n/(n+1)$	2
トリビニルモノマー	$3n/(2n+1)$	1.5
テトラビニルモノマー	$4n/(3n+1)$	1.33

10

20

【0124】

したがって、モノマーの原子価が増加するにつれて、平均ビニル鎖長は減少することが必要になることがわかる。

【0125】

一般に、本明細書で議論される各種タイプのマルチビニルモノマー全般について、以下を任意に適用してよい。

30

【0126】

平均ビニルポリマー鎖長は、以下の数：1～3、1～2.5、1～2.2、1～2、1.1～2、1.2～2、1.3～2、1.33～2、1.5～2、1.8～2、1.9～2、1.95～2、1.2～1.5、1.3～1.5、1.4～1.5、1.45～1.5、1.1～1.4、1.2～1.4、1.2～1.33、または1.3～1.33個のマルチビニルモノマー残基を含有してよい。

【0127】

平均は任意に1～3個であってよいが、少数のビニルポリマー鎖は、例えば3、5、8、10、15、18、20個またはそれ以上のように、はるかに多くのマルチビニルモノマー残基を含有してよい。

40

【0128】

任意に、ビニルポリマー鎖の90%が10個未満のマルチビニルモノマー残基を含有するか、または90%が7個以下の長さを有し、または90%が5個以下の長さを有し、または90%が4個以下の長さを有し、または90%が3個以下の長さを有し、または90%が2個以下の長さを有し、または95%が15個以下の長さを有し、または95%が10個以下の長さを有し、または95%が7個以下の長さを有し、または95%が5個以下の長さを有し、または95%が4個以下の長さを有し、または95%が3個以下の長さを有し、または75%が10個以下の長さを有し、または75%が7個以下の長さを有し、または75%が5個以下の長さを有し、または75%が4個以下の長さを有し、または75

50

%が3個以下の長さを有し、または75%が2個以下の長さを有する。

【0129】

任意に、生成物は、マルチビニルモノマー残基中の二重結合残基のうち1個を除くすべてが（鎖の一部ではなく）連鎖移動剤でキャップされている、すなわち、名目鎖長が1個である、大量のマルチビニルモノマー残基を含有してよい。マルチビニルモノマー残基の残りの二重結合残基は、より長い鎖の一部であってよい。これは、生成物中のビニル残基の最も一般的な形であり得る。任意に、最も一般的なビニル「鎖」は、マルチビニルモノマー残基を1個のみ含有するものである。任意に、2つの最も一般的なビニル鎖は、(i) マルチビニルモノマー残基を1個のみ含有するビニル「鎖」、および(ii) 2～8、例えば2～7、例えば2～6、例えば2～5、例えば3～8、例えば3～7、例えば3～6、例えば3～5、例えば3、例えば4または例えば5から選択される整数のマルチビニルモノマー残基を有するビニル鎖である。任意に、最も一般的なビニル「鎖」は、マルチビニルモノマー残基を1個のみ含有し、2番目に一般的なビニル鎖は、2～8、例えば2～7、例えば2～6、例えば2～5、例えば3～8、例えば3～7、例えば3～6、例えば3～5、例えば3、例えば4または例えば5から選択される整数のマルチビニルモノマー残基を含有する。任意に、鎖長の分布は二峰性であってよく、例えば最大は鎖長1個であり、2番目の鎖長は、任意に、3～8個、例えば3～7、例えば3～6、例えば3～5、例えば3、4または5個であってよい。

10

ラジカル源

ラジカル源は、アゾイソブチロニトリル(AIBN)などの開始剤であってよい。任意に、ジビニルモノマーに対して使用される量は、0.001～1、0.01～0.1、0.01～0.05、0.02～0.04または約0.03当量であってよい。1つのモノマー当たり2個の二重結合が存在することを考慮すると、これは二重結合に対して0.0005～0.5、0.005～0.05、0.005～0.025、0.01～0.02または約0.015当量に相当する。

20

【0130】

少量の開始剤のみを使用すると、反応が効果的に進行することがわかっている。開始剤の量を減らすと、反応がよりゆっくりと進行することになり得るが、それでも工業的に許容される速度で進行することができる。開始剤の量がより少ないことは、コスト、生成物における残留効果、発熱量を制御して安全性を向上させ、スケールアップした場合でも管理可能な反応を促進するという点で有益である。

30

【0131】

考えられる他のラジカル源としては、過酸化物、有機ボラン、過硫酸塩またはUV開始系が挙げられる。

反応条件

反応は、従来の工業的フリーラジカル重合条件下で行うことができる。任意に、例えばトルエンなどの溶媒を使用してもよい。

【0132】

反応条件がより希釈されたものになると（例えば、以下の実施例に示されるように、固形分が50重量%から10重量%に減少すると）、生成物中のCTAの量は減少することがある。理論に束縛されることを望むものではないが、これは、より高い希釈度において、分子内反応により、おそらく、効率的に、分子とそれ自体の反応が分子とCTA分子の反応に取って代わることによるものである。したがって、上述の数値関係は分子内反応がない理論的状况を想定しているので、より高い希釈度によって上述の数値関係が変わる可能性がある。

40

【0133】

上記のことは、化学作用を制御し、生成物のタイプとその特性を調整するさらなる仕方を提供する。例えば、いくつかのシナリオでは、生成物中に大量のCTA残基を有することが望ましい場合があるが、他のシナリオでは、例えばチオール残基の量を減らさないことが望ましい場合がある。さらに、異なる希釈度で同じ反応を行うと、例えば一部の生成物

50

が固体であり他の生成物が液体であるというように、異なる物理的特性につながる場合がある。ガラス転移温度および／または融解温度を操作する仕方は、各種用途に役立ち得る。

変換

本発明によれば、重合は、ポリマー生成物が、残留ビニル官能基をほとんど含まないか、実質的に含まないか、または全く含まない程度まで進行し得る。任意に、マルチビニルモノマー、例えば、ジビニルモノマーのラジカル重合性二重結合の20mol%以下、10mol%以下、5mol%以下、2mol%以下、または1mol%以下が、ポリマー中に残る。以下に示すように、NMR分析により、測定可能な残留ビニル信号なしに本発明の生成物を得ることができることが示されている。このことは、生成物の化学作用および結果的に得られる特性を制御する上で明らかに有利である。

10

【0134】

対照的に、ATRPまたはRAFT法を使用するいくつかの従来技術は、例えば30%超の二重結合が残るように、より低い変換レベルで重合を停止することを開示している。このことは、ゲル化を防ぐために従来技術で行われている。

【0135】

大量のCTAを使用すること、および／または反応の他の態様を制御することにより、本発明は、ゲル化を回避するだけでなく、実質的に完全な変換も可能にする。

【0136】

本発明の方法はまた、短時間で完全な反応を可能にする点でも有利である。実験室規模では、反応は約2.5時間後に実質的に完了することが観察されている。その時点以降、(サイズ排除クロマトグラフィーで測定するとき)分子量分布の顕著な増加はない。工業規模であっても、プロセスは、8時間以内に、すなわち1回の作業シフト内で、完了することが予想される。希釈条件下では、プロセスに時間がかかる場合があるが、妥当な期間の経過後、許容できる変換に達することができる。

20

【0137】

上記の最初の態様では、ゲル化の防止に言及したが、他の態様では、代わりに、単独または組み合わせによる上記の他の特徴、例えば、連鎖移動剤の量、変換の程度、および／または開始剤の量という点から、本発明を規定することが可能である。例えば、本発明は、ラジカル源を使用して、連鎖移動剤の存在下でジビニルモノマーのフリーラジカル重合を行うことを含む、分岐ポリマーを調製する方法であって、ジビニルモノマーに対して1~10モル当量の連鎖移動剤が使用され、かつ／またはポリマー生成物が1個のジビニルモノマー部分当たり平均0.9~1.1個の連鎖移動剤部分を含有し、かつ／または平均ビニルポリマー鎖長がジビニルモノマー残基1.8~2個分である、かつ／またはジビニルモノマーのポリマーへの変換率が80%以上であり、かつ／またはジビニルモノマーに対して0.001~1モル当量のラジカル源が使用される、方法を提供する。他の実施例において、本発明は、ラジカル源を使用して、連鎖移動剤の存在下でマルチビニルモノマーのフリーラジカル重合を行うことを含む、分岐ポリマーを調製する方法であって、マルチビニルモノマーに対して1~6モル当量の連鎖移動剤が使用され、かつ／またはポリマー生成物が1つのマルチビニルモノマー部分当たり平均1~3個の連鎖移動剤部分を含有し、かつ／または平均ビニルポリマー鎖長がマルチビニルモノマー残基1.33~2個分である、かつ／またはマルチビニルモノマーのポリマーへの変換率が80%以上であり、かつ／またはマルチビニルモノマーに対して0.001~1モル当量のラジカル源が使用される、方法を提供する。

30

40

ポリマー生成物

本発明は、新しい重合方法だけでなく、対応する重合生成物にも関する。本方法は、特定の際立った特徴(特に、構造、分岐、および溶解度の点での特徴)をもたらす。

【0138】

したがって、さらなる態様において、本発明は、本発明の方法により得られるポリマーを提供する。

50

【0139】

さらに別の態様において、本発明は、本発明の方法により得られたポリマーを提供する。

【0140】

それにもかかわらず、本発明のポリマーを、それらの製造に使用されるプロセスではなく、それらの構造という点から規定することも可能である。

【0141】

したがって、さらなる態様において、本発明は、ジビニルモノマー残基と連鎖移動残基とを含む、応答性または分解性の分岐ポリマー生成物であって、連鎖移動残基のジビニルモノマー残基に対するモル比が0.5～2である、分岐ポリマー生成物を提供する。この比は、任意に0.7～1.5、任意に0.75～1.3、任意に0.8～1.2、任意に0.9～1.1、任意に1～1.05、任意に約1である。

10

【0142】

ビニルポリマー鎖のいくつかは、18個または15個ものジビニルモノマー残基を含有してもよい。ただし、この長さを有するものはごくわずかである。高分子量材料の場合、平均は約2であってよい。

【0143】

任意に、ビニルポリマー鎖の90%が10個未満のDVM残基を含有し、または90%が7個以下の長さを有し、または90%が5個以下の長さを有し、または95%が15個以下の長さを有し、または95%が10個以下の長さを有し、または95%が7個以下の長さを有し、または75%が10個以下の長さを有し、または75%が7個以下の長さを有し、または75%が5個以下の長さを有し、または75%が4個以下の長さを有し、または75%が3個以下の長さを有する。

20

【0144】

したがって、本発明は、ジビニルモノマー残基と連鎖移動残基とを含む、応答性または分解性の分岐ポリマー生成物であって、ビニルポリマー鎖の90%が10個未満のDVM残基を含有し、または90%が7個以下の長さを有し、または90%が5個以下の長さを有し、または95%が15個以下の長さを有し、または95%が10個以下の長さを有し、または95%が7個以下の長さを有し、または75%が10個以下の長さを有し、または75%が7個以下の長さを有し、または75%が5個以下の長さを有し、または75%が4個以下の長さを有し、または75%が3個以下の長さを有する、分岐ポリマー生成物を提供する。

30

【0145】

反応中に、ビニル基の2つの炭素原子のいずれも、別のビニル基との結合を形成しない可能性があり（代わりに、CTA残留物もしくは水素、または場合によって開始剤残留物もしくは溶媒残留物などの他の部分との結合を形成し得る）、またはビニル基の2つの炭素原子の1つが別のビニル基との結合を形成する可能性があり、またはビニル基の両方の炭素原子が他のビニル基との結合を形成する可能性がある。したがって、生成物において、各ビニル残基は、最も近い隣接物としての0、1、または2個の他のビニル残基に直接連結されてよい。この数の平均が特定の範囲内にある場合、有効な分岐ポリマーが得られることがわかった。したがって、さらなる態様において、本発明は、ジビニルモノマー残基と連鎖移動残基とを含む分岐ポリマー生成物であって、各ビニル残基が、平均0.5～1.5個の他のジビニルモノマー残基に直接ビニル重合される、分岐ポリマー生成物を提供する。任意に、これは、平均0.8～1.2、0.8～1.1、0.9～1、または約1個であってよい。

40

【0146】

したがって、本発明のポリマーは、大量の連鎖移動剤が組み込まれていること、さらに、短い別個のビニルポリマー鎖を有することを特徴とする。従来的に、ビニルポリマー鎖は通常、長い飽和主鎖を含むが、本発明では、ビニル重合を使用してポリマーが構築されるとしても、二重結合の大部分は、2個の他の二重結合と反応するのではなく、他の二重結合と相互に反応するのみであるか、他の二重結合とは一切反応しない。このことは、先行

50

技術において従来的にポリマー鎖間の架橋をもたらす、モノマー中の2個の二重結合間の連結が、本発明では、代わりに最長のポリマー鎖の骨格を形成するということを意味する。このことは先行技術とは概念的に異なるものであり、分岐重合をいかに達成するかというものの段階的变化を表している。

【0147】

上述のように、本発明を規定するさらなる仕方は、ポリマー内のビニル鎖セグメントの長さの制限によるものである。

【0148】

したがって、さらなる態様において、本発明は、ジビニルモノマー残基と連鎖移動残基を含む、応答性または分解性の分岐ポリマー生成物であって、分岐ポリマー生成物が、ジビニルモノマー残基1〜3個の平均長さを有する多数のビニルポリマー鎖セグメントを含む、分岐ポリマー生成物を提供する。

10

【0149】

平均長さは、1〜2.5、1〜2.2、1〜2、1.3〜2、1.5〜2、1.7〜2、1.8〜2、1.9〜2、1.95〜2、または約2個であってよい。

【0150】

当業者は、二重結合残基の数が、得られるビニルポリマーセグメントの炭素鎖長にどのように影響するかを理解するであろう。例えば、ポリマー鎖セグメントが2個の二重結合残基を含む場合、これは4個の炭素原子の飽和炭素鎖セグメントに相当する。

20

【0151】

モノビニルモノマーおよびジビニルモノマーの組み込みは、平均ビニル鎖長に影響し得るが、1つの鎖当たりのジビニルモノマー残基の平均数には影響しない。モノビニルモノマーおよびジビニルモノマーの組み込みは、分岐を増やすことなくビニル鎖を増やす仕方になり得る。

【0152】

生成物は、残留ビニル官能基の量の点から規定することもできる。

したがって、さらなる態様において、本発明は、ジビニルモノマー残基と連鎖移動残基を含む、応答性または分解性の分岐ポリマー生成物であって、ジビニルモノマー残基が20mol%未満の二重結合官能基を含む、分岐ポリマー生成物を提供する。

30

【0153】

言い換えれば、そのようなポリマー生成物では、ジビニルモノマーの二重結合の少なくとも80%が反応して飽和炭素-炭素鎖を形成している。

【0154】

残基は、10mol%未満、または5mol%未満、または2mol%未満、または1mol%未満の二重結合官能基を含むか、または二重結合官能基を実質的に含まない。

【0155】

生成物を規定する別の仕方は、マーカーホーウィंक α 値によるものである。任意に、この値は0.5未満であってよい。

【0156】

ポリマー生成物についての上記の記載は、特にジビニルモノマー残基を含むものに関する。同様に、本発明は、例えばトリビニルモノマー残基およびテトラビニルモノマー残基などの、他のマルチビニルモノマー残基を含む、ポリマー生成物を提供する。重合方法に関する本明細書の開示は、得られた生成物にも適用可能である。

40

【0157】

したがって、本発明は、マルチビニルモノマー残基と連鎖移動残基とを含む、応答性または分解性の分岐ポリマー生成物であって、連鎖移動残基のマルチビニルモノマー残基に対するモル比が、平均して、以下のとおりである、分岐ポリマー生成物を提供する。

【0158】

— マルチビニルモノマー全般の場合：

0.5〜6、0.7〜4.5、0.75〜3.9、0.8〜3.6、0.9〜3.3、1

50

～ 3.15、または約 1～約 3 個；

－ トリビニルモノマーの場合：

1～4、1.4～3、1.5～2.6、1.6～2.4、1.8～2.2、2～2.1、または約 2 個；

－ テトラビニルモノマーの場合：

1.5～6、2.1～4.5、2.25～3.9、2.4～3.6、2.7～3.3、3～3.15、または約 3 個。

【0159】

さらに、本発明は、マルチビニルモノマー残基と連鎖移動残基とを含む、応答性または分解性の分岐ポリマー生成物であって、任意に以下のとおりである、分岐ポリマー生成物を提供する。

10

【0160】

－ マルチビニルモノマーの場合：

ビニルポリマー鎖の 90% が 10 個未満のマルチビニルモノマー残基を含有するか、または 90% が 7 個以下の長さを有し、または 90% が 5 個以下の長さを有し、または 90% が 4 個以下の長さを有し、または 90% が 3 個以下の長さを有し、または 90% が 2 個以下の長さを有し、または 95% が 15 個以下の長さを有し、または 95% が 10 個以下の長さを有し、または 95% が 7 個以下の長さを有し、または 95% が 5 個以下の長さを有し、または 95% が 4 個以下の長さを有し、または 95% が 3 個以下の長さを有し、または 75% が 10 個以下の長さを有し、または 75% が 7 個以下の長さを有し、または 75% が 5 個以下の長さを有し、または 75% が 4 個以下の長さを有し、または 75% が 3 個以下の長さを有し、または 75% が 2 個以下の長さを有する。

20

【0161】

－ トリビニルモノマーの場合：

ビニルポリマー鎖の 90% が 8 個未満の TVM 残基を含有するか、90% が 5 個以下の長さを有し、または 90% が 4 個以下の長さを有し、または 95% が 10 個以下の長さを有し、または 95% が 8 個以下の長さを有し、または 95% が 5 個以下の長さを有し、または 75% が 8 個以下の長さを有し、または 75% が 6 個以下の長さを有し、または 75% が 4 個以下の長さを有し、または 75% が 3 個以下の長さを有し、または 75% が 2 個以下の長さを有する。

30

【0162】

－ テトラビニルモノマーの場合：

ビニルポリマー鎖の 90% が 6 個未満のテトラビニルモノマー残基を含有するか、または 90% が 4 個以下の長さを有し、または 90% が 3 個以下の長さを有し、または 90% が 2 個以下の長さを有し、または 95% が 8 個以下の長さを有し、または 95% が 6 個以下の長さを有し、または 95% が 4 個以下の長さを有し、または 95% が 3 個以下の長さを有し、または 75% が 5 個以下の長さを有し、または 75% が 4 個以下の長さを有し、または 75% が 3 個以下の長さを有し、または 75% が 2 個以下の長さを有する。

【0163】

本発明はまた、マルチビニルモノマー残基と連鎖移動残基とを含む、応答性または分解性の分岐ポリマー生成物であって、任意に、各ビニル結合が、平均して、以下のとおり、モノマー残基に直接ビニル重合される、分岐ポリマー生成物をも提供する。

40

【0164】

－ マルチビニルモノマー全般の場合：

0.1～1.5、0.2～1.2、0.825～1.1、または約 0.3～1 個の他のマルチビニルモノマー残基；

－ トリビニルモノマーの場合：

0.2～1.3、0.25～1.2、0.3～1、0.4～0.7、または約 0.5 個の他のトリビニルモノマー残基；

－ テトラビニルモノマーの場合：

50

0.1~1、0.2~0.8、0.25~0.5、または約0.3個の他のテトラビニルモノマー残基。

【0165】

さらに、本発明は、マルチビニルモノマー残基と連鎖移動残基とを含む、応答性または分解性の分岐ポリマー生成物であって、分岐ポリマー生成物が、以下の平均長さを有する多数のビニルポリマー鎖セグメントを含む、分岐ポリマー生成物を提供する。

【0166】

ー マルチビニルモノマー全般の場合：

マルチビニルモノマー残基 1~3、1~2.5、1~2.2、1~2、1.1~2、1.2~2、1.3~2、1.33~2、1.5~2、1.8~2、1.9~2、1.95~2、1.2~1.5、1.3~1.5、1.4~1.5、1.45~1.5、1.1~1.4、1.2~1.4、1.2~1.33、または1.3~1.33個；

ー トリビニルモノマーの場合：

トリビニルモノマー残基 1~2、1~1.8、1~1.7、1~1.5、1.1~1.5、1.2~1.5、1.25~1.5、1.3~1.5、1.4~1.5、または1.45~1.5、または約1.5個；

ー テトラビニルモノマーの場合：

テトラビニルモノマー残基 1~1.7、1~1.5、1~1.4、1~1.33、1.1~1.33、1.2~1.33、1.25~1.33、または1.3~1.33、または約1.33個。

【0167】

モノビニルモノマーおよびマルチビニルモノマーの組み込みは、平均ビニル鎖長に影響し得るが、1つの鎖当たりのマルチビニルモノマー残基の平均数には影響しない。モノビニルモノマーおよびマルチビニルモノマーの組み込みは、分岐を増やすことなくビニル鎖を増やす仕方になり得る。

【0168】

さらなる態様において、本発明は、マルチビニルモノマー残基と連鎖移動残基とを含む、応答性または分解性の分岐ポリマー生成物であって、マルチビニルモノマー残基が20mol%未満の二重結合官能基を含む、分岐ポリマー生成物を提供する。残基は、10mol%未満、または5mol%未満、または2mol%未満、または1mol%未満の二重結合官能基を含むか、または二重結合官能基を実質的に含まない。

【0169】

以下では、図面を参照しながら、さらなる非限定的な詳細において本発明を説明する。

【図面の簡単な説明】

【0170】

【図1】本発明の一実施形態に含まれるフリーラジカル機構を示す図である。

【図2】本発明の一実施形態に含まれるフリーラジカル機構を示す図である。

【図3】分岐ポリマーの略図である。

【図4】分岐ポリマーの略図である。

【図5】重合プロセス中の異なる段階でのNMRスペクトルを示す図である。

【図6】ジビニルモノマーとして使用され得る、いくつかの化合物であって、そのいくつかは応答性または分解性である、化合物の例を示す図である。

【図7】連鎖移動剤として使用され得る、いくつかの化合物の例を示す図である。

【図8】生成物内のビニルポリマー鎖長を強調表示した、分岐ポリマーのさらなる概略図である。

【図9】本発明の一実施形態による応答性または分解性のポリマーの成分の質量スペクトルを示す図である。

【図10】図9のものと比較した、ポリマー種の質量スペクトルを示す図である。

【図11】トリビニルモノマーを他の試薬と共に使用して調製した分岐ポリマー生成物のNMRスペクトルを示す図である。

【図 1 2】トリビニルモノマーを他の試薬と共に使用して調製した分岐ポリマー生成物の NMR スペクトルを示す図である。

【図 1 3】トリビニルモノマーを他の試薬と共に使用して調製した分岐ポリマー生成物の NMR スペクトルを示す図である。

【図 1 4】トリビニルモノマーを他の試薬と共に使用して調製した分岐ポリマー生成物の NMR スペクトルを示す図である。

【図 1 5】トリビニルモノマーを他の試薬と共に使用して調製した分岐ポリマー生成物の NMR スペクトルを示す図である。

【図 1 6】本発明のジビニルモノマーおよびポリマーのフラグメントの成分の一般的表現を示す図である。

【図 1 7】塩基性水中で応答性生成物が分解した後存在する、より高い分子量の種の相対量の減少を示す図である。

【図 1 8】マクロモノマーであり、多数のエステル開裂部位を含む、ジビニルモノマーの例を示す図である。

【図 1 9】マクロモノマーであり、多数のエステル開裂部位を含む、ジビニルモノマーの例を示す図である。

【図 2 0】分解性マクロモノマーの重合によって調製することができる分解性分岐ポリマーのフラグメントの代表的なものを示す図である。

【図 2 1】分解性マクロモノマーの混合物の NMR スペクトルを示す図である。

【図 2 2】分解性分岐ポリマーの NMR スペクトルを示す図である。

【図 2 3】分解性分岐ポリマーおよび分解性マクロモノマー前駆体の GPC トレースを示す図である。

【図 2 4】分解性ジビニルモノマーおよびエポキシ含有モノビニルモノマーから調製されるコポリマーの硬化物の写真を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0171】

例示的实施形態の詳細な説明

本発明は、応答性または分解性である分岐ポリマーの調製に関するが一方で、本明細書の例のいくつかは、応答性または分解性ではない分岐ポリマーの形成に関する。これらが含まれた理由は、本発明の応答性または分解性の成分と組み合わせて使用され得る構造を示し、そのような成分を使用しているからである。

【0172】

図 1 を参照すると、AIBN などの開始剤に由来するラジカルとの反応により、または以前にラジカル源と反応したジビニルモノマー（例えば、EGDMA）に由来するラジカルとの反応により、ラジカル活性がドデカンチオールなどの連鎖移動剤に移動する。これにより、連鎖移動剤ラジカル [図 1 の $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{S}\cdot$] が得られ、本発明のジビニルモノマーと反応し、連鎖の成長反応が生じる（図 2）。

【0173】

得られた分岐ポリマーの模式図を図 3 および図 4 に示す。DDT が連鎖移動剤として使用される場合、円はドデシル鎖を含有する部分を表す。ポリマーはビニル重合によって構築されるが、それにもかかわらず、生成物中の最長鎖の化学作用は、ジビニルモノマーに存在する他の官能基によって決定され、したがって、場合によって、最長鎖はポリエステルであってよい。

【0174】

本発明の 1 つの利点は、モノマーのビニル官能基が完全に反応し得ることである。このことの実験的証明は、NMR 分析によって得られた。図 5 において、上端部 NMR スペクトルは、反応開始時点の試料に関して、二重結合水素の存在による ^1H NMR を示している。反応後、NMR トレース（底部）は、検出可能な二重結合信号を示していない。

【0175】

図 8 は、ジビニルモノマー EGDMA と連鎖移動剤 DDT（球形として表示）から生成さ

10

20

30

40

50

れた分岐ポリマーを示す。太線は、モノマー中の二重結合であるC=C結合を示す。数字はビニルポリマー鎖の長さを示している。長さ1の鎖13個、長さ2の鎖5個、長さ3の鎖6個、長さ4の鎖1個、長さ5の鎖1個があることがわかる。

【0176】

図8に示した生成物は、 n 個のジビニルモノマー残基当たり $(n+1)$ 個の連鎖移動剤残基と $2n/(n+1)$ 個の平均ビニルポリマー鎖長を持つ、いくつかの標準系に言及している、上記の説明と一致している。連鎖移動剤残基のジビニルモノマー残基に対する比は $26:25$ 、すなわち $(n+1):n$ であるので、1個のジビニルモノマー残基当たりの連鎖移動剤残基の数は $26/25=1.04$ 個である。平均ポリマー鎖長は $[(1 \times 13) + (2 \times 5) + (3 \times 6) + (4 \times 1) + (5 \times 1)] / (13 + 5 + 6 + 1 + 1) = 50/26 = 1.923$ 個、すなわち $2n/(n+1)$ 個である。すべてのビニル基が反応した、つまり、変換率は100%である。各ビニル残基は、平均 $48/50=0.96$ 個で他のジビニルモノマー残基に直接ビニル重合されている。

実施例1 — ジビニルモノマーとしてのEGDMAおよび連鎖移動剤としてのDDTしたがって、一実施形態では、ジビニルモノマーはEGDMAであり、連鎖移動剤はDDTであり、少量のAIBNを使用してラジカル源を提供する。この反応は、トルエンまたは他の溶媒中で行うことができる。

【0177】

連鎖移動剤のジビニルモノマーに対する様々な比を調査した。結果の概要を以下の表に示す。

EGDMA — モノマー

DDT — CTA

AIBN — 熱開始剤

トルエン — 溶剤 (50重量%)

標準状態：

- ・ 70℃での油浴
- ・ 反応時間 — 24時間
- ・ AIBNの質量は、モノマー中の1.5mol%の二重結合を基準としていた。

【0178】

【表 9】

EGDM A (mol 当量)	DDT (mol 当量)	ゲル形 成	最終ポリマ ー生成物中 の EGDMA:DD T ^a	ビニル変 換率 ^a	Mw (kg/mol) ^b	Mn (kg/mol) ^b	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ^b	α^d	Mw に基 づく対 象物当 たりの 「繰り 返し単 位」の 数
1	0.5	あり	-	-	-	-	-	-	-
1	1	あり	-	-	-	-	-	-	-
1	2	なし	1:1	> 99 %	26.6	8.8	3.02	0.28	66
1	2	なし	1:1	> 99 %	19.4	5.35	3.6	0.234	48
1	1.33	なし	1:0.95	> 99 %	144.0	12.7	11.4	0.3	360
1 ^c	1.33 ^c	なし ^c	1:1.05 ^c	> 99 % ^c	157.4	4.4	35.6	0.287	393
1 ^e	1.33 ^e	なし ^e	1:1 ^e	>99 % ^e	228.55 ^e	2.83 ^e	80.84 ^e	0.339 ^e	570 ^e
1	1.25	なし	1:1	>99 %	216.86	10.19	21.27	0.299	541
1	1.11	なし	1:1.05	>99 %	3,484.0	52.96	65.79	0.368	8,700

^a CDCl₃ 中の ¹H NMR(400MHz)により決定^b トリプル検出 GPC により決定^c スケールアップ反応(以前のスケールの 3 倍)^d マルク・ホーウィंकパラメーター: $[\eta] = KM^a$ ^e 固形分 50 重量%の酢酸エチル中で行われた反応

【0179】

これらの結果から、これらの試薬では、分岐剤 EGDMA よりも多くの当量の連鎖移動剤 DDT を使用することでゲル化を回避することができ、最終生成物は分岐剤とほぼ同じ量の連鎖移動剤を含有していることがわかる。

【0180】

連鎖移動剤の量を変更すると、重合度に影響を与え得ることもわかる。例えば、ゲル化を回避するために十分な量の連鎖移動剤を使用すると、高分子量の生成物を得ることができる。当業者は生成物を適宜調整することができる。

実験(約 5 g スケール反応の場合):

典型的な実験において、55.9 mg の AIBN (0.3406 mmol、1.5 % 対二重結合) を 1 つ口の 25 mL 丸底フラスコに入れた。EGDMA (2.14 mL、11.352 mmol、0.75 当量)、DDT (3.62 mL、15.13 mmol、1 当量

）およびトルエン（6.14 mL、EGDMAおよびDDTに対して50重量％）を反応器に添加し、混合物を攪拌下でアルゴン散布により15分間パージした。次いで、反応器を70℃に予熱した油浴に最大24時間入れた。得られた粗物質を¹H NMRで分析したところ、2.5時間後に二重結合が残っている形跡は見られなかった。ロータリーエバポレーターでトルエンを蒸発させ、得られた混合物をTHF中に溶解させ、室温でメタノール中に沈殿させることにより（THF：メタノール＝1：10（v/v））、生成物のさらなる精製を行った。得られた白色沈殿物を単離し、真空下で40℃にて乾燥させた（収率約85％）。

実施例2 — ジビニルモノマーとしてのEGDMAおよび連鎖移動剤としてのベンジルメルカプタン

【0181】

【表10】

EGDMA (mol%)	ベンジル メルカプ タン (mol%)	ゲル形成	最終ポリ マー生成 物中の EGDMA: ベンジル メルカプ タン ^a	ビニル変換 率 ^a	Mw (kg/mol) ^b	Mn (kg/mol) ^b	$\bar{D}$	a^d
1	1	あり	-	-	-	-	-	-
1	0.5	あり	-	-	-	-	-	-
1 ^c	2 ^c	なし ^c	1:1.1 ^c	100 % ^c	16.9 ^c	3.1 ^c	5.5 ^c	0.288 ^c
1	1.33	あり	-	-	-	-	-	-
1	2	なし	1:1.02	100 %	-	-	-	-

以下を除いて、詳細は実施例1と同様:

°72時間の反応

【0182】

0℃でTHFおよびエタノールを使用して沈殿による精製を行い、白色沈殿物を生成した。

実施例3 — ジビニルモノマーとしてのEGDMAおよび連鎖移動剤としての2-ナフトレンチオール

【0183】

10

20

30

40

50

【表 1 1】

EGDMA (mol%)	2-ナフタレンチ オール (mol%)	ゲル形 成	反 応 時 間 (時 間)	ビニル変換 率	最終ポリマー 生 成 物 中 の EGMA:2-ナフ タレンチオー ル
2	1	あり	1	-	-
1	1	なし	24	^a	決定不可能 ^a
1	1	なし	48	^a	決定不可能 ^a

以下を除いて、詳細は実施例 1 と同様:

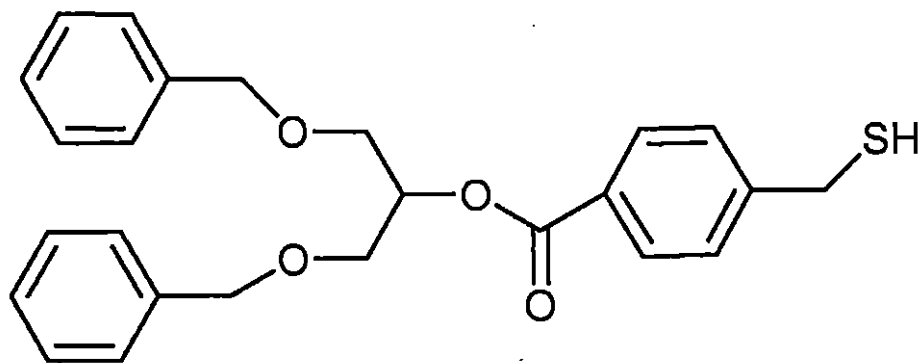
^a 選択した溶媒: CDCl_3 、トルエンおよび CDCl_3 、DMF および THF 中で混和しないよう
であるので、分析不可能。

【0184】

実施例 4 - ジビニルモノマーとしての EGDMA および連鎖移動剤としてのデンドロ
ンチオール

【0185】

【化 7】



G1-DBOP チオール

【0186】

10

20

30

40

50

【表 1 2】

EGDMA (mol%)	G1- DBOP チオール (mol%)	ゲル 形成	最終ポリマー生 成物中の EGDMA:DBOP ^a	ビニル 変換率 ^a	Mw (kg/mol) _b	Mn (kg/mol) _b	$\bar{D}$	α^d
1	2.5	なし	1:1	86 %	6.7	3.1	2.15	0.168

詳細は実施例 1 と同様

10

【0187】

実施例 5 - モノマーとしての PEGDMA (約 875 g mol⁻¹)

【0188】

【表 1 3】

PEG-ジ メタク リレー ト (mol%)	DDT (mol%)	ゲル形成	最終ポリマ ー生成物中 の PEGDMA: DDT ^a	ビニル変換 率 ^a	Mw (kg/mol) _b	Mn (kg/mol) _b	$\bar{D}$	α^c	Mw に 基づく 対象物 当たりの 繰り 返し単 位の数
1	2	あり	-	-	-	-	-	-	-
1	1.33	あり	-	-	-	-	-	-	-
1	4	なし	1:1.2	> 99 %	22.6	6.4	3.55	-	21
1	4	なし	1:1.1	> 99 %	-	-	-	-	-
1	3.33	なし	1:1.1	> 99 %	-	-	-	-	-
1	2.89	なし	1:1.1	> 99 %	54.7	4.7	11.6	-	51
1	2.5	なし	1:1.1	> 99 %	2,200	61	36.5	-	2037

M_{R.U.} ≡ 1080 g/mol

以下を除いて、詳細は実施例 1 と同様:

^c マルク・ホーウィंकパラメーター: $[\eta] = \text{KM}^a$

20

30

40

【0189】

実施例 6 - ジビニルモノマーとしての PEGDMA (約 3350 g mol⁻¹) およ
び連鎖移動剤としての DDT

【0190】

50

【表 1 4】

PEG- ジメタ クリレ ー ト	DDT	ゲル 形成	最終ポリマー 生成物中の PEGDMA:DDT ^a	ビニル変 換率 ^a	Mw (kg/mol) ^b	Mn (kg/mol) ^b	Đ	Mw に基 づく対象 物当たり の繰り返 し単位の 数 ^a
(mol%)	(mol%)							
1	1	あり	-	-	-	-	-	-
1	4	なし	1:1.3	100 %	93.6	8.8	10.6	26
1	2.5	なし	1:1.3	> 99 %	103.8	7.7	13.4	29
1	2	なし	1:1.1	100 %	106.7	9.5	11.2	30

以下を除いて、詳細は実施例 5 と同様:

M_{R.U.} ≒ 3350 g/mol

【0191】

実施例 7 および 8 - 高温での EGDMA と DDT の重合、または PEGDMA (M_w 875) と DDT の重合

【0192】

【表 1 5】

EGDMA	DDT	ゲル形 成	最終ポリマー 生成物中の EGDMA:DDT ^a	ビニル変 換率 ^a	Mw (kg/mol) ^b	Mn (kg/mol) ^b	Đ	a ^d
(mol%)	(mol%)							
1	1	あり	-	-	-	-	-	-
1	1.33	なし	1:1	>99 %	-	-	-	-

【0193】

【表 1 6】

PEG- ジメ タクリレ ー ト	DDT	ゲル 形成	最終ポリマー 生成物中の PEGDMA:DDT ^a	ビニル変 換率 ^a	Mw (kg/mol) ^b	Mn (kg/mol) ^b	Đ	a ^d
(mol%)	(mol%)							
1	2	あり	-	-	-	-	-	-
1	2.5	なし	1:1.1	>99 %	1,600	28.9	55.3	-

【0194】

以下を除いて、詳細は実施例1および5と同様：

70℃ではなく85℃の油浴

実施例9：ジビニルモノマーとしてのジビニルベンゼンおよび連鎖移動剤としてのDDT実験：

典型的な実験において、75.7mgのAIBN（0.4608mmol、1.5%対二重結合）を1つ口の25mL丸底フラスコに入れた。DVB（2.19mL、15.36mmol、1当量）、DDT（3.68mL、15.36mmol、1当量）およびトルエン（5.91mL、DVBおよびDDTに対して50重量%）を反応器に添加し、混合物を攪拌下でアルゴン散布により15分間パージした。次いで、反応器を70℃に予熱した油浴に最大24時間入れた。ロータリーエバポレーターでトルエンを蒸発させ、得られた混合物をTHF中に溶解させ、室温でメタノール中に沈殿させることにより（THF：メタノール＝1：10（体積：体積））、生成物のさらなる精製を行った。

10

【0195】

【表17】

DVB (当量)	DDT (当量)	固形分	ゲル形成	最終ポリ マー生成 物中の DVB:CTA ^a	ビニル変換 率 ^a	Mw (kg/mol) ^b	Mn (kg/mol) ^b	$\bar{D}^b$	α^c
1	1	50 wt%	なし	0.92 : 1.0	99%	69.8	1.5	45.2	0.263
1	2	50 wt%	なし	0.57 : 1.0	>99%	1.02	0.8	1.24	0.643
1	1	70 wt%	あり	-	-	-	-	-	-
1	1	60 wt%	あり	-	-	-	-	-	-
1	1	55 wt%	なし	0.86 : 1	99%	113.4	2	56.7	0.26

20

30

^a CDCl₃中の¹H NMR(400MHz)により決定

^b トリプル検出 GPC により決定

^c マルク・ホーウィंकパラメーター: $[\eta] = \text{KM}^a$

【0196】

実施例10：ジビニルモノマーとしてのジビニルベンゼンおよび連鎖移動剤としてのベンジルメルカプタン

実験：

典型的な実験において、18.9mgのAIBN（0.1152mmol、1.5%対二重結合）を1つ口の25mL丸底フラスコに入れた。DVB（1.094mL、7.68mmol、0.5当量）、ベンジルメルカプタン（1.803mL、15.36mmol、1当量）およびトルエン（3.364mL、DVBおよびベンジルメルカプタンに対して50重量%）を反応器に添加し、混合物を攪拌下でアルゴン散布により15分間パージした。次いで、反応器を70℃に予熱した油浴に最大24時間入れた。ロータリーエバポレーターでトルエンを蒸発させ、得られた混合物をTHF中に溶解させ、室温でメタノール中に沈殿させることにより（THF：メタノール＝1：10（体積：体積））、生成物のさらなる精製を行った。

40

【0197】

50

【表 18】

DVB (当量)	ベンジル メルカプ タン (当量)	ゲル形成	最終ポリマ ー生成物中 の DVB:CTA ^a	ビニル変 換率 ^a	Mw (kg/mol) ^b	Mn (kg/mol) ^b	$\bar{D}^b$	α^c
1	1	あり	-	-	-	-	-	-
1	2	なし	-	99%	0.6	0.5	1.2	1.2
1	1.33	なし	-	99%	3.63	0.78	4.652	0.194
1	1.25	なし	-	99%	6.175	0.71	8.72	0.171
1	1.11	なし	-	99%	28.7	0.91	31.65	0.209

^aCDCl₃ 中の ¹H NMR(400MHz)により決定^bトリプル検出 GPC により決定^cマルク・ホーウィंकパラメーター: $[\eta] = \text{KM}^a$

10

20

【0198】

実施例 11：ジビニルモノマーとしてのビスアクリルアミドおよび連鎖移動剤としてのチオグリセロール

実験：

典型的な実験において、16.0mgのAIBN(0.0973mmol、1.5%対二重結合)を1つ口の10mL丸底フラスコに入れた。ビスアクリルアミド(0.5g、3.243mmol、0.5当量)、チオグリセロール(TG; 0.56mL、6.5mmol、1当量)およびエタノール(1.49mL、ビスアクリルアミドおよびTGに対して50重量%)を反応器に添加し、混合物を攪拌下でアルゴン散布により15分間パージした。次いで、反応器を70℃に予熱した油浴に最大24時間入れた。ロータリーエバポレーターでエタノールを除去することにより、生成物を得た。

30

【0199】

40

50

【表 19】

ビスアクリル アミド (当量)	1-チオグリ セロール (当量)	ゲル形成	最終ポリマ ー生成物中 のビスアク リルアミ ド:CTA ^a	ビニ ル変 換率 ^a	Mw (kg/mol) ^b	Mn (kg/mol) ^b	$\bar{D}^b$	α^c
1	2	なし	-	-	1.6	1.3	1. 23	-

^a CDCl₃ 中の ¹H NMR(400MHz)により決定^b トリプル検出 GPC により決定^c マルク・ホーウィंकパラメーター: $[\eta] = KM^a$

10

【0200】

実施例 12: ジビニルモノマーとしての PEGDMA (875 g/mol) および連鎖移動剤としてのチオグリセロール

20

実験:

典型的な実験では、19.3 mg の 4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸) (ACVA; 0.0687 mmol、二重結合に対して 1.5%) を、1つ口の 10 mL 丸底フラスコに入れた。PEGDMA (2 g、2.29 mmol、1 当量)、1-チオグリセロール (TG; 0.824 g、7.62 mmol、3.33 当量) および無水エタノール (3.58 mL、PEGDMA および TG に対して 50 重量%) を反応器に添加し、混合物を攪拌下でアルゴン散布により 15 分間パージした。次いで、反応器を 70 °C に予熱した油浴に最大 24 時間入れた。ロータリーエバポレーターで濃縮し、室温でヘキサン中に沈殿させることにより、生成物のさらなる精製を行った。

30

【0201】

40

50

【表 2 0】

PEGDM A (当量)	TG (当 量)	ゲル形成	最終ポリマ ー生成物中 の PEGDMA:T G ^a	ビニル変 換率 ^a	Mw (kg/mol) ^b	Mn (kg/mol) ^b	$\bar{D}^b$	α^c
1	5	なし	1 : 2.5	>99%	10.2	0.1	98. 4	/
1	3.33	なし	1 : 1.75	>99%	415.3	6.05	68. 65	/
1	2.5	あり	-	-	-	-	-	-

すべての反応は 50 重量%にてエタノール中で行った。

^a CDCl₃ 中の ¹H NMR(400MHz)により決定

^b トリプル検出 GPC により決定

^c マルク・ホーウィंकパラメーター: $[\eta] = KM^a$

【0202】

実施例 13：混合された連鎖移動剤（DDTおよびチオグリセロール）を含むジビニルモノマーとしての PEGDMA（875 g/mol）

実験：

典型的な実験において、11.3 mg の AIBN（0.0686 mmol、1.5% 対二重結合）を 1 つ口の 25 mL 丸底フラスコに入れた。PEGDMA（2 g、2.76 mmol、1 当量）、DDT（0.578 g、2.86 mmol、1.25 当量）、1-チオグリセロール（TG； 0.309 g、2.86 mmol、1.25 当量）およびトルエン（8.34 mL、50 重量% v/s. PEGDMA、TG および DDT）を反応器に添加し、混合物を攪拌下でアルゴン散布により 15 分間パージした。次いで、反応器を 70 °C に予熱した油浴に最大 24 時間入れた。ロータリーエバポレーターでトルエンを蒸発させ、得られた混合物をクロロホルム中に溶解させ、0 °C で石油エーテル中に沈殿させることにより（CHCl₃：石油エーテル = 1：10（体積：体積））、生成物のさらなる精製を行った。

【0203】

10

20

30

40

50

【表 2 1】

分岐剤 (当量)	DDT (当量)	TG (当量)	ゲル 形成	最終ポ リマー 生成物 中の 1- チオグ リセロ ー の % ^a	最終ポ リマー 生成物 中の 1- チオグ リセロ ー の % ^a	ビニル 変換率 a	Mw (kg/mol) b	Mn (kg/mo l) ^b	$\bar{D}^b$	α^c
1	1.25	1.25	なし	26	74	>99%	76.12	3.2	23.6	/
1	1.25	1.25	なし	24	76	>99%	9.3	0.51	18.19	/
1	1.875	0.625	なし	51	49	>99%	28.25	2.45	11.55	/
1	1.5	1	なし	32	68	>99%	131	3.82	34.4	/
1	1.25	1.25	なし	30	70	>99%	1,040	11.8	88.3	0.462
1	1.5	1	なし	37	63	>99%	395	2.73	144	0.392
1	1.875	0.625	なし	55	45	>99%	348	7.46	46.6	0.381
1	1.75	0.75	なし	50	50	>99%	964	19.3	50	0.473

^a CDCl₃ 中の ¹H NMR(400MHz)により決定^b トリプル検出 GPC により決定^c マルク・ホーウィंकパラメーター: $[\eta] = \text{KM}^a$

【0204】

実施例 14：モノビニルモノマー（ベンジルメタクリレート）の、系（ジビニルモノマーとしての EGDMA、連鎖移動剤としての DDT）への組み込み

実験：

典型的な実験において、49.7mg の AIBN（0.303mmol、1.5 対 EGDMA 二重結合）を 1 つ口の 25mL 丸底フラスコに入れた。EGDMA（1.903mL、10.09mmol、0.75 当量）、ベンジルメタクリレート（BzMA；0.456mL、2.691mmol、0.2 当量）、DDT（3.222mL、13.453mmol、1 当量）およびトルエン（6mL、EGDMA、BzMA および DDT に対して 50 重量％）を反応器に添加し、混合物を攪拌下でアルゴン散布により 15 分間パージした。次いで、反応器を 70℃ に予熱した油浴に最大 24 時間入れた。ロータリーエバポレーターでトルエンを蒸発させ、得られた混合物を THF 中に溶解させ、室温でメタノール中に沈殿させることにより（THF：メタノール＝1：10（体積：体積））、生成物のさらなる精製を行った。

【0205】

10

20

30

40

50

【表 2 2】

EGDMA (当量)	BzMA (当量)	DDT (当量)	ゲル形成	精製された生成物 中の分岐 剤:Mono VM:CTA a	ビニル変換 率 ^a	Mw (kg/mol)) ^b	Mn (kg/mol)) ^b	$\bar{D}^b$	α^c
1	0.267	1.3 3	なし	1 : 0.2 : 1	>99%	94.1	10.6	8.9	0.275

^a CDCl₃ 中の ¹H NMR(400MHz)により決定^b トリプル検出 GPC により決定^c マルク・ホーウィंकパラメーター: $[\eta] = KM^a$

10

【0206】

実施例 15 : 刺激応答性 (酸開裂性) ジビニルモノマーとしての BDME および連鎖移動剤としての DDT

実験:

典型的な実験において、26.7mg の AIBN (0.163mmol、1.5% 対二重結合) を 1 つ口の 10mL 丸底フラスコに入れた。BDME (1.71g、5.44mmol、1 当量)、DDT (1.47g、7.29mmol、1.33 当量)、およびトルエン (3.69mL、BDME および DDT に対して 50 重量%) を反応器に添加し、混合物を攪拌下でアルゴン散布により 15 分間パージした。次いで、反応器を 70℃ に予熱した油浴に最大 24 時間入れた。ロータリーエバポレーターでトルエンを蒸発させ、得られた混合物を THF 中に溶解させ、0℃ でエタノール中に沈殿させることにより (THF : エタノール = 1 : 10 (体積 : 体積))、生成物のさらなる精製を行った。

20

30

【0207】

【表 2 3】

BDME (当量)	DDT (当量)	ゲル形成	最終ポリマー生成物中の BDME:DDT ^a	ビニル変換率 ^a	Mw (kg/mol)) ^b	Mn (kg/mol)) ^b	$\bar{D}^b$	α^c
1	1.33	なし	0.99:1	>99%	20.5	7.4	2.76	0.341

^a CDCl₃ 中の ¹H NMR(400MHz)により決定^b トリプル検出 GPC により決定^c マルク・ホーウィंकパラメーター: $[\eta] = KM^a$

40

【0208】

実施例 16 - 分解性モノマーを使用して、生成物内の重合機構および構造の解明を促進するための実験

50

重合／テロマー化の機構的基盤を確立するために、ほぼ同一の条件下で2つの反応を行った。上記の実施例15および図9に示したように、酸感応性ジビニルモノマー（BDME）を最初に利用した。次に、得られたポリマーを酸で処理して、従来のステップ成長ポリマー骨格と呼ばれることがあったものの内部でジアセタール単位のすべてを開裂し、合成中のフリーラジカルテロマー化を表すビニルオリゴマーの分布を得た。以下のとおり酸分解を行った。

【0209】

THF（9 mL）を、上記反応の粗生成物（精製前）1 mLに添加した。次いで、トリフルオロ酢酸（TFA；10 μ L、BDMEに対して約2当量）を溶液に添加し、室温で72時間攪拌した。塩基性アルミナ（約2 g）を反応混合物に添加し、続いて、200 nm

10

【0210】

GPC分析は非常に低い分子量の種を示し、利用可能な分析機器を使用した研究は困難であった。正確な分析データを生成するために、試料をMALDI-TOF質量分析にかけ、図9に示す質量スペクトルを得た。

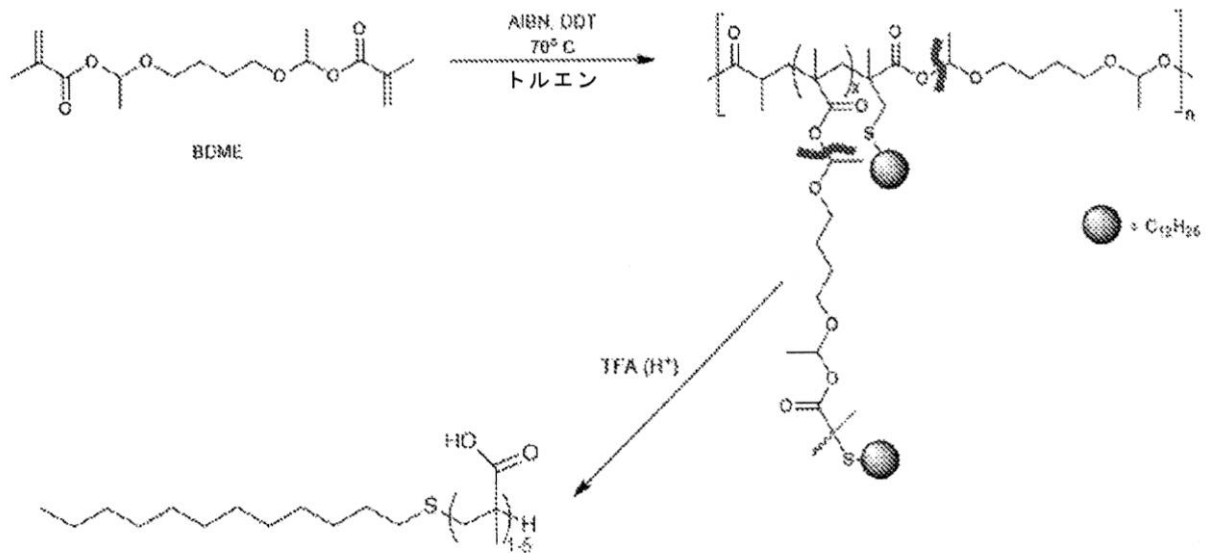
【0211】

存在する種は、鎖の片端に単一のCTAを有するポリメタクリル酸オリゴマーおよびテロマーであり、以下のように開裂中に生成する。

【0212】

20

【化8】



30

【0213】

MALDI-TOFスペクトル（負イオン）は、テロマーおよびオリゴマーの分布が最大18単位の鎖長で存在することを明確に示している。これらは、分岐ポリアセタール構造内のポリ酸モノマー残基に対応する。MALDI-TOFおよび他の質量分析技術は、分析試料中に存在する異なる種の濃度を完全に表すわけではないことが周知であり、試料の精製により混合物中の異なる種が不均衡に除去される。例えば、CTAラジカルと単一のビニル基（ $n=1$ ）の反応に関連する単位は、容易に観察することはできない。種の分布内のCTAの存在からもたらされるチオエーテルの酸化による追加の信号が存在する。このことは当業者が予想するとおりである。

40

【0214】

このような系に存在する構造のタイプは、ステップ成長重合法を使用して複製することは不可能である。この場合、ポリ酸混合物とエチレングリコールの重縮合は、成分の官能性が非常に高い（例えば、18価酸官能性（18-acid functional））の

50

で、低変換率でゲル化する可能性が高い。

【0215】

従来のフリーラジカル重合条件と比較するために、モノビニルモノマー（メチルメタクリレート-MMA）を使用したモデル反応を以下のように行い、ジビニルモノマーの存在を除いて、BDME条件を忠実に再現した。

【0216】

メチルメタクリレート（2.27 g、22.7 mmol、1当量）を窒素で15分間パージした。1-ドデカンチオール（3.06 g、15.13 mmol、1.33当量）、AIBN（0.0559 g、0.341 mmol）およびトルエン（6.16 mL）を25 mLの丸底フラスコに添加し、窒素で5分間パージした。反応フラスコを70℃にて油浴中で加熱し、24時間攪拌し、次いで冷却した。反応混合物を回転蒸発により濃縮し、得られた生成物をGPCおよびMALDI-TOF質量分析により分析した。

10

【0217】

この生成物のMALDI-TOF質量スペクトル（正イオン-ナトリウム付加物が主な分布を構成している）を図10に示す。

【0218】

容易にわかるように、同一条件下でのMMAのテロマー化／オリゴマー化は、同定可能な種のほぼ同一の分布を生成する。これらの条件下でのMMAのフリーラジカル重合では、最大18のモノマー単位の構造が見られ、そのような種はジビニルモノマーBDMEの単独重合で見られた。

20

実施例17 - トリビニルモノマーTMPTMAを使用する反応

実験（約5 gスケール反応の場合）：

典型的な実験において、43.7 mgのAIBN（0.266 mmol、1.5%対二重結合）を1つ口の25 mL丸底フラスコに入れた。トリメチロールプロパントリメタクリレート（TMPTMA）（1.887 mL、5.91 mmol、0.4当量）、DDT（3.539 mL、14.78 mmol、1当量）およびトルエン（5.769 mL、TMPTMAおよびDDTに対して50重量%）を反応器に添加し、混合物を攪拌下で窒素散布により15分間パージした。次いで、反応器を70℃に予熱した油浴に最大24時間入れた。得られた粗物質を¹H NMRで分析したところ、24時間後に二重結合が残っている形跡は見られなかった。ロータリーエバポレーターでトルエンを蒸発させ、得られた混合物をTHF中に溶解させ、室温でメタノール（MeOH）に沈殿させることにより、生成物のさらなる精製を行った。上澄みを除去することにより生成物を収集し、新鮮なMeOHですすいだ。最後に、得られたポリマーを真空下で40℃にて12時間乾燥させた。精製後、ポリマーを73%の収率（mpolymer / mDDT + TMPTMA）で回収した。精製された生成物を、GPCおよび¹H NMRによりさらに分析した。

30

【0219】

トリビニルモノマーを単独重合し、さらにジビニルモノマーおよびモノビニルモノマーと共重合した。各種官能基、例えば、第三級アミン官能基およびエポキシ官能基を組み込むことが可能であり、それにより、さらなる反応の可能性が得られた。

【0220】

DEAEMA：2-（ジエチルアミノ）エチルメタクリレート

GlyMA：グリシジルメタクリレート

最初の列の比は、反応で使用される試薬の相対モル量を示している。

【0221】

生成物のいくつかのプロトンNMRスペクトルを図11～15に示す。

図11 - トリビニルモノマーの単独重合；

図12 - トリビニルモノマーとエポキシ官能基モノビニルモノマーの重合；

図13 - トリビニルモノマーと第三級アミン官能性モノビニルモノマーの重合；

図14 - 図11と図12のスペクトルの比較；

図15 - 図11と図13のスペクトルの比較；

50

【 0 2 2 2 】

【 表 2 4 】

トリビニルモノマー					
[DDT]:[TMPTMA]	NMR 変換率	Mw (kg/mol)	Mn (kg/mol)	$\bar{D}$	MH α
4:1	>99%	9.76	1.86	5.24	0.179
3:1	>99%	20.04	1.53	13.07	0.261
2.5:1	>99%	239.90	4.04	59.34	0.313
2:1	>99%	1,080	15.22	70.97	0.332
トリビニル+ジビニルモノマー					
[DDT]:[TMPTMA]:[EGDMA]	NMR 変換率	Mw (kg/mol)	Mn (kg/mol)	$\bar{D}$	MH α
5:1:0.5	>99%	11.08	0.97	11.48	0.254
5:1:1	>99%	25.15	1.21	20.79	0.177
5:1:1.5	>99%	93.14	3.34	27.89	0.297
5:1:2	>99%	279.22	6.49	43.00	0.318
トリビニル+モノビニルモノマー					
[DDT]:[TMPTMA]:[BzMA]	NMR 変換率	Mw (kg/mol)	Mn (kg/mol)	$\bar{D}$	MH α
2.2:1:0.1	>99%	428.83	7.12	60.24	0.308
2.2:1:0.45	>99%	417.23	8.34	50.04	0.332
トリビニル+モノビニルモノマー					
[DDT]:[TMPTMA]:[BzMA]	NMR 変換率	Mw (kg/mol)	Mn (kg/mol)	$\bar{D}$	MH α
2:1:0.6	>99%	1,347	20.92	64.41	0.324
2:1:1	>99%	726.14	18.61	39.01	0.311
トリビニル+モノビニルモノマー (第三級アミン官能基)					
[DDT]:[TMPTMA]:[DEAEMA]	NMR 変換率	Mw (kg/mol)	Mn (kg/mol)	$\bar{D}$	MH α
2:1:0.15	>99%	682.43	17.35	39.32	0.305
2:1:0.6	>99%	560.65	62.91	8.91	0.322
2:1:0.8	>99%	228.63	31.37	7.29	0.319
トリビニル+モノビニルモノマー (エポキシ官能基)					
[DDT]:[TMPTMA]:[GlyMA]	NMR 変換率	Mw (kg/mol)	Mn (kg/mol)	$\bar{D}$	MH α
2:1:0.2	>99%	3,168	1,518	2.088	0.538
2:1:0.8	>99%	978.4	416.3	2.35	0.43
2:1:1	>99%	810.9	291.9	2.778	0.428

10

20

30

40

【 0 2 2 3 】

実施例 18

ポリマー生成物は、モノマーおよび他の成分中の官能基に応じて種々の特性を有し得る。例えば、分解性、生分解性、堆肥化可能性または応答性の特性を組み込むことができる。

【 0 2 2 4 】

例として、図 16 は、ジビニルモノマーとそれから生成されたポリマーの断片を模式的に示している。このジビニルモノマーにおいて、A および L は任意の置換基であってもよく、E および J は任意のリンカー（エステルなど）であってもよく、G は追加の連結化学作

50

用であってもよい（当然に、1つの連結部分のみがあり得る）。Mは、CTA、T開始剤フラグメント、ならびに連鎖移動によるQおよびX末端基を表す。分解可能な成分は、例えば、E、J、もしくはGを介して、または代替的もしくは追加的にMもしくはQを介して、導入することができる。

【0225】

したがって、本発明の生成物は生分解性であり得る。

実施例19 希釈実験

固形分重量%を50%としている上記の実施例のいくつかの実験手順との対照として、DVMとしてのEGDMAおよびCTAとしてのDDTを使用して、10%の固形分重量%で一連の実験を行った。当量のDVM当たり、より少ない量のCTAを使用して、反応を行うことを試みた。1当量のDVM当たり0.4当量以下のCTAを使用すると、ゲルが形成されることがわかった。ゲル化点は0.4~0.5であることがわかった。非ゲル化生成物は、以下の場合に形成された。

【0226】

【表25】

				¹ H NMR (CDCl ₃)		GPC (THF)				
項目	DDT (当量)	ゲル形 成	%収 量	ビニル変 換率 (%)	最終生成物 中の EGDMA:DDT	Mw (kg/mol)	Mn (kg/mol)	Đ	α	dn/dc
1	0.45	なし	75	>99	0.95:1	6119	418.1	14.6	0.374	0.1099
2	0.5	なし	82	>99	1.65:1	1223	40.22	30.4	0.261	0.108
3	0.75	なし	59	>99	1.52:1	51.3	3.62	14.2	0.229	0.1182
4	1	なし	53	>99	1.3:1	14.02	2.34	5.99	0.206	0.1051
5	1.33	なし	59	>99	1:1	5.74	0.686	8.374	0.193	0.1103

DVM: EGDMA

溶媒: 酢酸エチル

固形分重量% = 10%

AIBN %: 1.5%

DDT 当量は1当量のEGDMA当たりである。

項目1および2は、0℃でMeOH中に沈殿させて精製した。

項目3~5は、室温でMeOH中に沈殿させて精製した。

【0227】

注目点は、1当量のDVM当たり、わずか0.45当量のCTAを使用したときに、非ゲ

ル化生成物が形成されたことである（反応時間：24時間）。

【0228】

生成物に観察された外観およびテクスチャーは以下のとおりであった。

項目1：カリカリした（crunchy）白色粉末

項目2：白色微粉末

項目3：白色固体

項目4：透明で、粘着性のある、硬質の「液体」

項目5：透明で、粘着性のある、軟質の「液体」

10、25、および50の固体重量%で、さらなる実験を行った。

【0229】

【表26】

						¹ H NMR (CDCl ₃)		GPC (THF)				
項目	EGDMA (当量)	DDT (当量)	固 形 分 重 量%	反応時 間 (Reactn Time)(時 間)	収 量 (%)	ビニ ル変 換率 (%)	最終生成物 中の EGDMA:DDT	Mw (kg/ mol)	Mn (kg/ mol)	Đ	α	dn/dc
1	1	1.33	10	24	59	>99	1:1	5.74	0.686	8.374	0.193	0.1103
2	1	1.33	25	24	73	>99	0.91:1	14.75	0.658	22.43	0.215	0.0976
3	1	1.33	50	24	67	>99	1:1	229	2.83	80.8	0.339	0.0883

項目1: 透明で、粘着性のある、軟質の「液体」

項目2: 不透明で、軟質の液体

項目3: 透明で、粘着性のある、硬質の「液体」

【0230】

実施例20 — 様々な量のAIBNを使用した重合の反応速度論

重合はよりゆっくりと進行したが、開始剤の濃度が低い場合でも効率的であった。

【0231】

【表 2 7】

						¹ H NMR (CDCl ₃)			GPC (THF)				
項 目	理 論 上 の EGDMA (当量)	理 論 上 の DDT (当量)	ゲル 形成	反 応 時 間 (時 間)	% AIBN	t=0 にお ける実 際の EGDMA: DDT 比	ビ ニ ル 変 換 率 (%)	最 終 生 成 物 中 の EGDMA:DDT	Mw (kg/ mol)	Mn (kg/ mol)	D	α	dn/dc
1	1	1.33	なし	24	1.5	-	>99	1:1	229	2.83	80.84	0.339	0.0883
2	1	1.33	なし	24	0.15	1:1.36	99	0.92:1	182.71	1.84	99.3	0.329	0.0966
3	1	1.33	なし	24	0.05	1:1.33	94	0.97:1	81	1.72	46.96	0.319	0.0979
4	1	1.33	なし	48	0.05	1:1.33	99	TBC	TBC	TBC	TBC	TBC	TBC

10

20

【 0 2 3 2 】

30

40

50

【表 2 8】

		¹ H NMR (CDCl ₃)			
		1.5%の AIBN での EGDMA+DDT 系	0.15%の AIBN での EGDMA+DDT 系	0.05%の AIBN での EGDMA+DDT 系	0.05%の AIBN での EGDMA+DDT 系(2)
試料	反応時間 (時間)	ビニル変換率 (%)	ビニル変換率 (%)	ビニル変換率 (%)	ビニル変換率 (%)
1	0	0	0	0	0
2	0.5	48	8	-	-
3	1	83	20	-	-
4	1.5	98	33	-	-
5	2	>99	45	-	-
6	2.5	>99	53	-	-
7	3	>99	59	23	16
8	3.5	>99	68	-	-
9	4	>99	74	-	-
10	5	>99	82	-	-
11	6	>99	86	45	39
12	24	>99	99	94	95
13	48	該当なし	該当なし	該当なし	99

10

20

30

【0233】

実施例 2 1 - DDT を用いた EGDMA およびイタコン酸ジブチル (「BioLIFT」) の共重合

本実施例において、イタコン酸ジブチル (イタコン酸に由来するモノビニルモノマー) を組み込む。

【0234】

典型的な実験において、エチレングリコールジメタクリレート (1 g、5.05 mmol、1 当量)、イタコン酸ジブチル (0.244 g、1.01 mmol、0.2 当量)、1-ドデカンチオール (1.36 g、6.73 mmol、1.33 当量)、AIBN (0.0249 g、0.151 mmol)、および酢酸エチル (2.89 mL) を 10 mL 丸底フラスコに添加し、窒素で 15 分間パージした。反応フラスコを 70 °C で加熱し、24 時間攪拌し、次いで冷却した。反応混合物を回転蒸発により濃縮し、続いて THF で希釈し、室温でメタノールに沈殿させることにより精製し、白色沈殿物 (1.98 g、76 %) を得た。生成物の試料を、CDCl₃ 中の ¹H NMR 分光分析および THF 中の GPC 分析のためにとった。

40

【0235】

50

【表 2 9】

項目	EGDMA (当量)	BioLIFT (当量)	DDT (当量)	溶媒	反応時間 (時間)	¹ H NMR (CDCl ₃)		GPC (THF)				
						ビニル 変換率 (%)	最終生成物中の EGDMA:BioLIFT: DDT	Mw (kg/mol)	Mn (kg/mol)	D	α	dn/dc
1 (128)	1	0.2	1.33	酢酸エ チル	24	>99.9	1.0:1.0:0.2	99	6.1	16	0.298	0.1037
2 (130)	1	0.1	1.33	酢酸エ チル	24	>99.9	1.0:1.0:0.1	94	2.2	44	0.305	0.0927

10

【0236】

実施例 22 - 酸性官能性分岐剤 (BDIB) の合成

本実施例において、イタコン酸に基づいた分解性分岐剤 (ジビニルモノマー) を調製した。

【0237】

イタコン無水物 (25 g、223 mmol、2 当量)、1,4-ブタンジオール (10.1 g、112 mmol、1 当量)、4-メトキシフェノール (0.025 g、0.201 mmol)、およびアセトン (44.3 mL) を 50 mL 丸底フラスコに添加し、濃縮器を取り付けた。反応フラスコを 70 °C で加熱し、8 時間攪拌した。反応混合物を回転蒸発により濃縮し、白色沈殿物 (23.44 g、67 %) を得た。生成物の試料を d₆-DMSO 中の ¹H NMR 分光分析のためにとった。

20

実施例 23 - DDT を用いた EGDMA および BDIB の共重合

典型的な実験において、エチレングリコールジメタクリレート (1 g、5.05 mmol、0.5 当量)、BDIB (1.59 g、5.05 mmol、0.5 当量)、1-ドデカンチオール (2.72 g、13.5 mmol、1.33 当量)、AIBN (0.0497 g、0.303 mmol)、および酢酸エチル (5.88 mL) を 25 mL 丸底フラスコに添加し、窒素で 15 分間パージした。反応フラスコを 70 °C で加熱し、24 時間攪拌し、次いで冷却した。反応混合物を回転蒸発により濃縮し、室温で石油エーテル中に粉碎することにより精製し、白色沈殿物 (3.72 g、70 %) を得た。生成物の試料を、CDCl₃ 中の ¹H NMR 分光分析および THF 中の GPC 分析のためにとった。

30

【0238】

40

50

【表 3 0】

	DVM					¹ H NMR (CDCl ₃)		GPC (THF)				
項目	EGDMA (当量)	BDIB (当量)	DDT (当量)	ゲル形成	反応時間(時間)	ビニル変換率 (%)	最終生成物中の EGDMA:BDIB:DDT	Mw (kg/mol)	Mn (kg/mol)	Đ	α	dn/dc
1 (189) ^a	0.4	0.6	0.5	なし	24	65	TBC	16.3	3.43	4.74	0.137	0.0473
2 (186)	0.4	0.6	1.33	なし	24	>99.9	TBC	15.9	5.01	3.13	0.175	0.0982
3 (181)	0.5	0.5	1.33	なし	24	>99.9	TBC	23.2	6.72	3.45	0.188	0.1
4 (172)	0.63	0.37	1.33	なし	24	90.8	TBC	53.9	9.65	5.58	0.652	0.1002
5 (173)	0.8	0.2	1.33	なし	24	>99.9	TBC	95.3	6.55	14.6	0.443	0.1029
6 (174) ^b	0.87	0.13	1.33	なし	24	>99.9	TBC	89.5	4.36	20.5	0.267	0.0941
7 (101)	1	0	1.33	なし	24	>99.9	1.0:1.0	229	2.83	80.8	0.339	0.0883

^a 固形分 10 重量%で実施 pH7 で可溶(および起泡)

^b 項目 6 は 0.72:1(DVM;CTA)である

10

20

【 0 2 3 9 】

水中での分解

試験を 3 種の試料で実施して、塩基性水に入れる前と、塩基性水中 5 日後の特性を観察した。

前 (図 1 7 の上部)

【 0 2 4 0 】

【表 3 1】

	DVM				GPC (THF)				
項目	EGDMA (当量)	BDIB (当量)	DDT (当量)		Mw (kg/mol)	Mn (kg/mol)	Đ	α	dn/dc
1 (172)	0.63	0.37	1.33		53.9	9.65	5.58	0.652	0.1002
2 (173)	0.8	0.2	1.33		95.3	6.55	14.6	0.443	0.1029
3 (174)	0.87	0.13	1.33		89.5	4.36	20.5	0.267	0.0941

30

40

【 0 2 4 1 】

後 (図 1 7 の下部)

【 0 2 4 2 】

50

【表 3 2】

項目	DVM		DDT		GPC (THF)				
	EGDMA (当量)	BDIB (当量)			Mw (kg/mol)	Mn (kg/mol)	$\bar{D}$	α	dn/dc
1	0.63	0.37	1.33		43.9	19.5	2.35	0.216	0.1046
2	0.8	0.2	1.33		17.5	10.2	1.72	0.247	0.1032
3	0.87	0.13	1.33		14.1	3.31	4.51	0.273	0.1028

10

【0 2 4 3】

図 1 7 に示すように、より高い分子量の種の強度の減少が認められ、分解が生じたことを示す。

混合 D V M および C T A 系：

【0 2 4 4】

【表 3 3】

20

項目	DVM		CTA		反応時間 (時間)	¹ H NMR (d ₆ -DMSO)		GPC (THF)				
	EGDMA (当量)	BDIB (当量)	1-TG (当量)	DDT (当量)		ビニル変換率 (%)	最終生成物中の EGDMA:BDIB:TG:DDT	Mw (kg/mol)	Mn (kg/mol)	$\bar{D}$	α	dn/dc
1 (188)	0.30 (40%)	0.45 (60%)	0.5	0.5	24	99.7	TBC	8.41	2.56	3.29	0.15	0.0359

30

pH5~7 で可溶(および起泡)

【0 2 4 5】

実施例 2 4 - ポリ(カプロラクトン)ジメタクリレート (P C L D M A) : ビニル基の間の多数の開裂可能なエステル連結基の存在故に分解性分岐剤であるジビニルマクロモノマーの使用

P C L D M A の合成

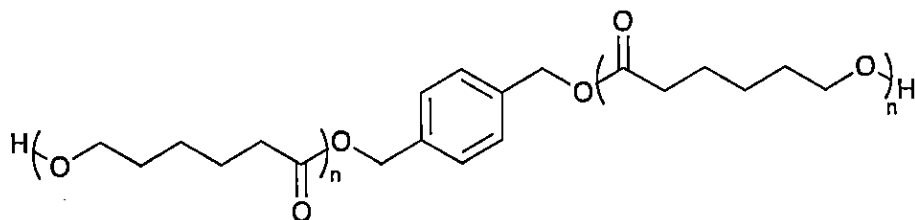
マクロモノマー P C L D M A を 2 つのステップで合成する：第 1 に、二官能性開始剤（ベンゼンジメタノール - この特異な分子は、¹H NMR による、得られたポリマーの広範な特性決定を行うために、その芳香族の性質故に選択された）を用いたカプロラクトン (C L) の酸触媒開環重合 (R O P) を行い；第 2 に、塩化メタクリロイルを用いてヒドロキシル鎖末端をエステル化して、ジビニルポリカプロラクトン (P C L) 分岐剤、P C L D M A を得た。

40

【0 2 4 6】

50

【化 9】

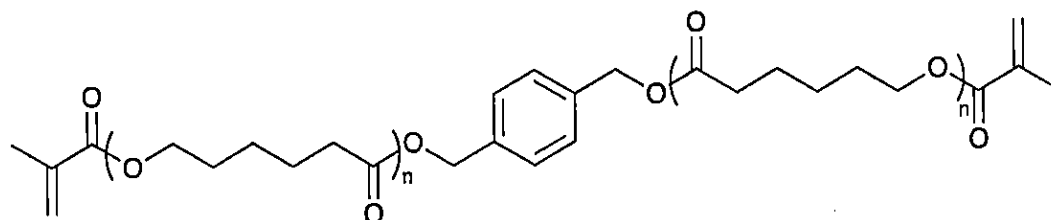


【0247】

PCLDMA マクロプロモノマー

【0248】

【化10】



【0249】

n がモノマーのそれぞれの部分のCL単位の数を示すPCLDMAマクロモノマー

図18および図19は、2種のPCLDMAマクロモノマーの理想の代表的なものを示す：図18は、二官能性開始剤の両側に7CL単位を有するPCLDMA2kを示し；図19は、二官能性開始剤の両側に30CL単位を有するPCLDMA6kを示す。

PCLDiOH、 α ， ω -ジヒドロキシ官能化ポリカプロラクトン

典型的な実験において、標的のDP_n60、1，4-ベンゼンジメタノール（1.21g、8.8mmol）およびCL（60.0g、0.53mol）を、磁気攪拌棒を備えた乾燥RBF中に密閉した。次いで、トルエン（無水）（150mL）を密閉RBFに注入し、続いて酸触媒MSA（0.6mL、9.2mmol）を添加した。混合物を、55℃で1.5時間攪拌した。反応は、アルミナ（Brockmann、活性、塩基性）（5g）を添加することにより終了した。次いで、混合物を重さによって濾過し、濾紙で回収された塩基性アルミナをトルエンで洗浄した（3回洗浄、それぞれ25mL）。濾液を50mLまで回転蒸発させた（70mbar、40℃）。次いで、混合物を石油エーテル（40～60℃）（500mL）中に沈殿させた。上澄みを流し捨て、沈殿物を40℃の真空オーブンで終夜乾燥させて、白色固体を得た。白色固体を回収し、¹H NMRおよびTD-SECで分析した。

PCLDMAマクロモノマー

典型的な実験において、標的のDP_n60、PCLDiOH、DP_n60（20.0g、3.0mmol、前述された合成）を、磁気攪拌棒を備えた乾燥RBFに添加し、RBFを密閉した。TEA（無水）（2mL）およびTHF（無水）（100mL）を添加した。混合物は、清澄溶液になるまで攪拌した。過剰な塩化メタクリロイル（0.8mL、8.2mmol）を、氷浴を用いて20分の時間をかけて徐々に添加した。塩化メタクリロイルを添加すると、白色沈殿物が形成された。混合物を24時間攪拌した。次いで、混合物を重さで濾過し、濾紙をTHFで洗浄した（3回洗浄、それぞれ20mL）。次いで、濾液をアルミナ（Brockmann、活性、塩基性）（5g）を充填したカラムに通した。4-メトキシフェノールを溶液（20mg、16μmol）に添加した。次いで、溶液を50mLまで回転蒸発させた（250mbar、室温）。4-メトキシフェノール（40mg、32μmol）を冷石油エーテル（40～60℃）（500mL）に添加した

。次いで、PCLDMAをTHFから冷石油エーテル（40～60℃）中に沈殿させて、白色沈殿物を生成した。次いで、上澄みを流し捨て、沈殿物を真空オーブンで乾燥させ、白色固体を得た。白色固体を¹H NMRおよびTD-SECによって特性決定した。

PCLDMA特性決定データ

図21は、PCLDMA DP_n14（PCLDMA 2K）の¹H NMRスペクトル（CDCl₃、400MHz）を示す。アスタリスク（*）で示される3.75 ppmおよび6.75 ppmの一重線は、抗酸化物質4-メトキシフェノールからのものである。沈殿生成物は、主に、芳香族開始剤の両方の側がカプロラクトンで重合された化合物（図21の上部構造）を含み、比較的程度の低いものの、芳香族開始剤の一方の側のみがカプロラクトンで重合された化合物（図1の下部構造）を含む、マクロモノマー混合物である。プロトンタイプa、b、c、およびhのより小さいピークは、芳香族開始剤の一方の側のみがカプロラクトンで重合されたモノマーからのものである。この種のマクロモノマーの混合物を得られる事実は、化合物の両方のタイプがビニル重合に適切であるので問題はない。

10

【0250】

様々なDP_nのPCLDMAマクロモノマーのGPC分析の結果を、¹H NMRによって実測されたM_nおよびDP_n、GPCによって実測されたM_n、M_w、D、およびM-Hαを含む、以下の表に示す。

a：純粋な試料の¹H NMRによって決定される、b：GPCによって決定される。

20

【0251】

【表34】

マクロモノマー	DP _n ^a	M _n ^a (kg/mol)	M _n ^b (kg/mol)	M _w ^b (kg/mol)	D ^b	M-H. α ^b
PCLDMA 2k	14	1.6	1.8	2.3	1.3	0.82
PCLDMA 6k	60	6.2	4.4	6.6	1.5	0.68

30

【0252】

実施例25 - PCLDMAマクロモノマーの重合

図20は、チオール連鎖移動剤（CTA）、HSRを用いた、PCLDMAマクロモノマーのフリーラジカルビニル重合によって形成される分解性高分岐（HB）ポリマーのフラグメントの一例を示す。

ポリ（PCLDMA）の合成

PCLDMA DP_n60の典型的なCTA媒介フリーラジカル重合において、AIBN（12mg、7.3 μmol）、PCLDMA DP_n60（3.0066g、0.48 mmol）、TG（0.1026g、0.95 mmol）、およびトルエン（4.9g）を、磁気攪拌棒を備えた乾燥RBFに添加した。溶液を窒素スパージにより15分間脱気した。次いで、溶液を絶えず攪拌しながら70℃で24時間加熱した。一定分量を、¹H NMR分析によりビニル変換率を決定するためにとり、次いで、溶液を室温まで冷却し、冷石油エーテル（100mL）中に沈殿させた。次いで、上澄みを流し捨て、沈殿物を回収し、50℃の真空オーブンで終夜乾燥させた。ポリマーをTD-SECおよび¹H NMRで特性決定した。

40

ポリ（PCLDMA）特性決定データ（NMRおよびGPC）

以下の表は、マクロモノマーPCLDMA 6kおよび連鎖移動剤（CTA）ドデカンチオール（DDT）およびチオールグリセロール（TG）を用いて合成されたポリ（PCLDMA 6k）分岐ポリマーのデータを示す。

【0253】

50

【表 3 5】

項目	CTA	標的 [CTA]: [PCLDMA 6k] 比 ^a	実測 [CTA]: [PCLDMA] 比 ^c	変換率 (%) ^b	M _n ^d (kg/mol)	M _w ^d (kg/mol)	Đ ^d	M-H. α ^d
1	DDT	1.5:1	1.2:1	≥99	5.0	49.9	9.9	0.46
2	DDT	1.7:1	1.3:1	95	6.4	31.4	4.9	0.50
3	TG	1.9:1	1.5:1	95	7.1	34.9	4.9	0.50

a: t=0 での粗試料の¹H NMR によって決定される

b: t=t_f=反応の終点での粗試料の¹H NMR によって決定される

c: 精製試料の¹H NMR によって決定される

d: TD-SEC によって決定される

10

20

【0254】

図 2 2 は、ポリ (PCLDMA 6k) および CTA としてチオールグリセロール (TG) (上記の表の項目 3) の¹H NMR スペクトル (CDCl₃, 400 MHz) を示す。

【0255】

図 2 3 は、ポリ (PCLDMA 6k) および PCLDMA 6k マクロモノマーの GPC トレースを示す。

実施例 2 6 — 分解性分岐ポリマー (ポリ (PCLDMA)) で、またその前駆体で実施された分解研究

分解研究では、リパーゼ溶液中の市販の PCL (M_n = 80 kg mol⁻¹) の対照を用いて、酵素溶液が活性であったことを確認した。

30

【0256】

予備実験において、分解研究は、CTA 媒介フリーラジカル (FR) 重合ステップの前に、マクロモノマーで実施された。マクロモノマーに関する分解研究の結果 (以下の表の項目 2 および項目 3) によれば、それぞれの場合で、有意な量の分解があり、PCLDMA 2k および PCLDMA 6k は、10 日後にほぼ完全な分解を示した。マクロモノマーの質量損失パーセントは、10 日後に完全な分解を示した直鎖状 PCL (80 kg mol⁻¹) 対照試料 (以下の表の項目 1) に類似した。分解研究からの結果は、合成されたマクロモノマーが分解性であったという概念の確証をもたらした。

【0257】

様々なポリ (PCLDMA) 材料の試料を、37℃のアジ化ナトリウム (0.02 重量%) を含むリン酸緩衝食塩水 (pH 7.2) 中の、リパーゼ (シュドモナス・セパシア (pseudomonas cepacia)) の溶液を含んだ、事前に計量されたバイアルに、10 日間絶えずかき混ぜながら入れた。次いで、清澄な、均一水性相を、バイアルから注意深く取り除き、すべての固体が内部に保たれていることを確認した。次いで、バイアルおよび固体を、脱イオン水で洗浄し、水性相除去手順を繰り返した。次いで、バイアルおよびその内容物を、50℃の真空オーブンに 24 時間入れ、質量損失を重量差によって調べた。

40

【0258】

以下の表は、PCLDMA 2k および PCLDMA 6k のマクロモノマーおよびポリマー

50

、ならびに PCL (80 kg mol^{-1}) 対照試料の分解研究の結果を示す。表は、 CTA 、 M_w 、膜の初期質量、分解による質量損失、および $\pm 1 \text{ mg}$ である、装置に基づく誤差を含む質量損失パーセントを含む。

a : GPC によって決定される

【0259】

【表36】

項目	試料	M_w^a (kg mol^{-1})	CTA	初期質量 (mg)	質量損失 (mg)	質量損失パーセント (% $\pm$ 誤差%)
1	対照	80.0	-	30.3	30.5	101 ± 1
2	PCLDMA 2k	2.3	-	31.9	30.8	97 ± 3
3	PCLDMA 6k	6.6	-	57.7	55.4	96 ± 2
4	ポリ(PCLCMA 2k)	37.8	DDT	27.2	15.1	56 ± 3
5	ポリ(PCLCMA 2k)	12.6	DDT	23.6	16.8	71 ± 4
6	ポリ(PCLCMA 6k)	49.9	DDT	64.0	22.9	36 ± 1
7	ポリ(PCLCMA 6k)	31.4	DDT	35.0	15.7	45 ± 2
8	ポリ(PCLCMA 6k)	34.9	TG	66.1	32.6	49 ± 1

10

20

【0260】

ポリ(PCLDMA)の分解研究の結果(項目4~8)によれば、PCLDMA 2kおよびPCLDMA 6kから合成された高分岐(HB)ポリマーは、リパーゼにより分解性であった。しかし、ポリ(PCLDMA)の、本発明の標準の条件において、10日後の質量損失は、マクロモノマーまたは直鎖状PCL(80 kg mol^{-1})対照試料の質量損失よりも有意に少ないものであり、PCLDMA 2kで質量損失 $30.8 \pm 1 \text{ mg}$ 、PCLDMA 6kで質量損失 $55.4 \pm 1 \text{ mg}$ 、および対照試料で質量損失 $30.5 \pm 1 \text{ mg}$ を有した。このより低い質量損失は、おそらく、分子鎖運動性がより大きい位置でリパーゼがより活性化するためであり、HBポリマーにおいて、分子鎖は、密に充填され、ポリマー鎖の運動性を減らし、それ故に、酵素のエステル結合への接近可能性を減らす。

30

【0261】

ポリ(PCLDMA 2k)の結果(項目4および項目5)を比較すると、項目4から項目5へいくとき、質量損失のわずかな増加がある。この質量損失の増加は、項目4から項目5へ減少するポリマーの分子量によるものであり得る。これは、HBポリマーの分子量が増加するとき、分岐量が増加することがある故であり得る。リパーゼのエステル結合への接近可能性は、この分岐によって減ることになり、それ故に、より低い分子量のHBポリマーと比較される場合、より低いレベルの分解になると考えられる。

40

【0262】

ポリ(PCLDMA 6k)の結果(項目6~8)と比較して、項目6から項目7へいくとき、質量損失に有意な減少がある。この結果は、PCLDMA 2kから合成されたポリマーの結果とは異なる。10日間にわたる質量損失は、ポリ(PCLDMA 6k)の分子量と共に減少する。理論に捉われることを望まずに、より低い分子量のポリ(PCLDMA 6k)について、膜が構成されるとき、分子鎖はそれ自体組織化することができ、いくつかの結晶性セクションをもたらす。対照的に、より高い分子量のポリ(PCLDMA 6k

50

）は、より多い量の分岐のために、より非晶質であることができ、PCL鎖の組織化を妨げる。これらの非晶質PCL鎖は、リパーゼに対しより接近可能であることができ、したがって、実測された、HBポリマーの分解の増加をもたらすことができる。項目7および項目8を比較すると、同様の分子量を有するポリ(PCLDMA6k)の質量損失の有意な増加がある。これは、TGの親水性によって説明することができる。項目8の親水性TGにより、水性相まで延びるポリマーの分子鎖末端をもたらすことができ、それ故に、分子鎖末端をリパーゼに対してより接近可能にし、その一方でポリマーの表面積を増加させる。対照的に、項目7の疎水性DDTは、水性相から離れる(contract away)分子鎖末端をもたらすことができ、分子鎖末端をリパーゼに対してあまり接近可能にせず、その一方で、ポリマーの表面積も減らす。さらに、分解されるとき、TGは、溶解性分解生成物を生成することになり、質量損失に寄与することになる。しかし、DDTは、不溶性であり、質量損失に寄与しない、不溶性分解生成物を生成することになり、それ故に、比較される、実測の、分解による質量損失を減らすことになる。

10

【0263】

前述されたように、分解研究から2つの主な結論を導くことができる。

第1に、分解の程度は変わるものの、前述の表のすべての項目について、ポリマー生成物がすべて有効に崩壊されるように、有意な分解が生じた。これらの実験は、限定された期間(10日)についての、条件の特異な組み合わせに関連することに留意されたい：産業上妥当な条件または商業上妥当な条件の下、様々な異なる期間について、分解は有意により大きなものであり得る。

20

【0264】

第2に、ポリマーの正確な挙動および特性を、モノマー、CTA、重合条件、および他の変数の選択によって、制御して調整することができる。したがって、本発明は、有用なポリマーを調製することにおいて、かなりの制御、および結果として生じる利点をもたらす。

【0265】

本明細書において、分解は、リパーゼに関して例示されるが、生成物は、例えば、他の種類の酵素(例えば、クチナーゼ)を用いる他の条件、およびエステル開裂が生じる他の条件の下でも分解性である。

【0266】

開裂可能な部位(例えば、エステル)での開裂によるポリマーの崩壊は、酵素条件の下で、または非酵素条件の下で、例えば、自然条件の下もしくは環境的な条件の下での加水分解によって、または条件の性質(例えば、pH条件)を要求に応じて変えることができる、様々な化学条件の下で起こることができる。

30

実施例27 – ポリ(カプロラクトン)ジメタクリレート(PCLDMA)マクロモノマーのさらなるタイプ

上記のPCLDMAマクロモノマーは、ベンゼンジメタノール開始剤から成長した多数のエステル連結基を含む。

【0267】

開始剤として、様々なジオール(市販のジオールを含む)を使用するものを含む、他のマクロモノマーを使用することができる。以下の例は、二官能性カプロラクトンから始まり、したがって、開始剤残基は任意のアリール基を含まない。

40

PCLDMAの合成

典型的な実験において、PCL-ジオール150g(市販、Merck、 M_n 1250 g/mol、0.12mol、1当量)を1L丸底フラスコの無水DCM(200mL)中に溶解させた。無水TEA(45mL、0.3mol、2.5当量)を窒素流の下、溶液に添加し、フラスコを氷浴に入れた。次いで、塩化メタクリロイル(30mL、0.3mol、2.5当量)を窒素流の下、注射器で20分間かけて滴下添加した。添加が完了すると、窒素流を切り、氷浴を取り除き、フラスコを室温で約12時間攪拌した。フラスコを、窒素雰囲気下に放置したが、任意の起こり得る圧力が蓄積されるのを防ぐために、

50

油バブラーを介して大気圧に開放した。

【0268】

次いで、溶液を濾過し、液／液抽出によって蒸留水で3回洗浄した。有機相を Na_2SO_4 で乾燥させ、濾過し、次いでロータリーエバポレーターで濃縮した。PCLDMAのDCM中溶液を少量の4-メチロキシフェノール (methyloxy phenol) 抗酸化物質を含む冷石油エーテル中に沈殿させた。沈殿物 (PCLDMA 1250 マクロモノマー) を回収し、圧縮空気の下、粉碎によって予備乾燥させ、最後に、室温で、真空で約6時間乾燥させた。

【0269】

次いでPCLDMAマクロモノマーを、TD-SECおよび ^1H NMRによって特性決定した。

10

【0270】

分子量 M_n 2000 g/molを有するPCLジオールも市販された。マクロモノマーPCLDMA 2000を、前述された実験と同様に、PCLジオール M_n 2000 g/molを用いて合成した。

実施例28 - 分解性ジビニルモノマー (PCLDMA) および官能化可能なモノビニルモノマー (グリシジルメタクリレート) の共重合

上記で例示したように、PCLDMAモノマーを単独重合することができる。

【0271】

あるいは、PCLDMAモノマーを他のモノマーと共重合することができる。これを行う1つの理由は、さらに反応することができる、例えば硬化できる、あるタイプの官能基を組み込むためである。

20

【0272】

以下の例において、PCLDMA (上記のようにPCLジオールから調製された) は、グリシジルメタクリレート (GlyMA)、エポキシド含有モノビニルモノマーで共重合された。

ポリ (PCLDMA-co-GlyMA) の合成

典型的な実験において、DDT 1.1579 g (0.78 mmol、1当量)、PCLDMA 1 g (M_n 2000 g/mol、0.47 mmol、0.6当量)、GlyMA 0.06655 g (0.47 mmol、0.6当量)、AIBN 3.5 mg (0.027 当量)、および酢酸エチル 1.36 mLを丸底フラスコに入れた。溶液を窒素スパージにより15分間脱気し、70℃の加熱マントルに24時間設置した。次いで、溶液を室温まで冷却し、冷石油エーテル中に沈殿させた。沈殿物-ポリ (PCLDMA-co-GlyMA) -を回収し、40℃で、真空で約12時間乾燥させた。生成物をTD-SECおよび ^1H NMRで特性決定した。

30

【0273】

40

50

【表 3 7】

項目	CTA (モル 当量)	DVM (モル当量)	モノマー (モル当 量)	¹ H NMR	トリプル検出 SEC			
				ビニル 変換率	Mw (Kg/mol)	Mn (Kg/mol)	Đ	MH a
1	DDT (1)	PCLDMA ₁₂₅₀ (0.6)	GlyMA (0.6)	>99%	17.6	3.8	4.67	0.397
2	DDT (1)	PCLDMA ₂₀₀₀ (0.6)	GlyMA (0.6)	>99%	340.4	70.2	4.85	0.395
3	DDT (1)	PCLDMA ₂₀₀₀ (0.6)	GlyMA (0.35)	>99%	221.3	69.8	3.17	0.303

10

【0274】

実施例 29 - ポリ(PCLDMA-co-GlyMA)の硬化

典型的な実験において、様々なエポキシ／酸性組成（典型的には1／2または1／10）を有するポリ(PCLDMA-co-GlyMA)を、セバシン酸／THF溶液に溶解させた。約2時間攪拌した後、均一な溶液を濃縮し、スライドガラスに置き、すべてのTHFが蒸発するまで乾燥させ、最後に150℃で約2.5時間硬化させた。得られた材料は、一般的な有機溶媒に不溶性であった。図24は、不溶性硬化性カプロラクトンジメタクリレートポリマー生成物の1つを示す。

20

【0275】

セバシン酸以外の酸、例えば、他の多官能性カルボン酸（二酸、三酸、四酸など）を使用することができる。

実施例 30 - 硬化性ポリ(PCLDMA-co-GlyMA)の分解研究

硬化材料の試料をスライドガラスから回収し、37℃のアジ化ナトリウム（0.02重量％）を含むリン酸緩衝食塩水（pH7.2）中の、リパーゼ（シュードモナス・セパシア）の溶液を含んだ、事前に計量されたバイアルに、10日間絶えずかき混ぜながら入れた。次いで、清澄な、均一水性相を、バイアルから注意深く取り除き、すべての固体が内部に保たれていることを確認した。次いで、バイアルおよび固体を、脱イオン水で洗浄し、水性相除去手順を繰り返した。次いで、バイアルおよびその内容物を、50℃の真空オーブンに24時間入れ、質量損失を重量差によって調べた。分解研究の結果を以下の表にまとめる。

30

【0276】

40

50

【表 3 8】

項目	ポリ (PCLDMA ₂₀₀₀) 分子量 Mw(kg/mol)@ エポキシ/酸性 比	空 の バ イ ア ル の 重 量 (g)	ポリマ ー の 重 量 (g)	バイア ル お よ び ポリ マー の 重 量 @t=0 (g)	リパーゼ溶液中 10 日間			
					真 空 オ ー ブ ン 中 24 時 間 後 の 全 重 量 (g)	バイア ル に 残 った ポ リ マー の 重 量 (g)	分 解 し た ポリ マー の 重 量 (g)	ポリ マー の 損 失 %
1	221.3 @ ½	10.4979	0.0281	10.526	10.5121	0.0142	0.0139	49.5
2	221.3 @ 1/10	10.7044	0.0387	10.7431	10.7248	0.0204	0.0183	47.3
3	340.4 @ 1/10	10.4318	0.0352	10.467	10.4536	0.0218	0.01344	38.1

10

【0277】

したがって、本発明を用いて、分解性である材料（例えば、エステル系材料）を製造するだけでなく、（例えば、官能基を導入して硬化を可能にする場合）そのような材料を不溶性樹脂の形態で製造することもできるとわかる。

20

【0278】

多くの文脈において、本発明は、溶解性の加工可能な材料の調製を可能にするものとして有用であるが、他の文脈において、不溶性樹脂は有用であり、それ故に本発明が両方の可能性を許容することは有益である。

【0279】

したがって、当業者は、本発明が熱可塑性材料と熱硬化性材料との両方に適用されることを認識するであろう。それ故に、本発明の第1の態様のポリマーは、熱可塑性ポリマーであってもよく、かつポリマーは、さらに反応する場合、例えば硬化する場合、熱硬化性ポリマーであってもよい。

30

実施例 3 1 ー 分解性トリビニルモノマー

上記で例示された PCLDMA 技法と同様に、三官能基以上の分解性モノビニルモノマーもまた調製することができ、分解性分岐ポリマーを製造するのに使用される。以下の例は、ポリカプロラクトントリメタクリレート (PCLTMA) マクロモノマーに関する。

PCLTMA の合成

典型的な実験において、PCL-トリオール 20 g（市販、Merck、M_n 約 300 g/mol、0.0667 mol、1 当量）を 1 L 丸底フラスコ中の無水 DCM（100 mL）に溶解させた。無水 TEA（33 mL、0.233 mol、3.5 当量）を窒素流の下、溶液に添加し、フラスコを氷浴に入れた。次いで、塩化メタクリロイル（23 mL、0.233 mol、3.5 当量）を窒素流の下、注射器で 20 分間かけて滴下添加した。添加が完了すると、窒素流を切り、氷浴を取り除き、フラスコを室温で約 12 時間攪拌した。フラスコを、窒素雰囲気下に放置したが、任意の起こり得る圧力が蓄積されるのを防ぐために、油バブラーを介して大気圧に開放した。

40

【0280】

次いで、溶液を濾過し、液/液抽出によって蒸留水で 3 回洗浄した。有機相を Na₂SO₄ で乾燥させ、濾過し、次いでロータリーエバポレーターで濃縮してポリカプロラクトントリメタクリレート (PCLTMA) を得た。PCLDMA の DCM 中溶液を少量の 4-メチロキシフェノール抗酸化物質を含む冷石油エーテル中に沈殿させた。沈殿物 (PCLTMA マクロモノマー) を回収し、圧縮空気の下、粉碎によって予備乾燥させ、最後に、

50

【図 5】

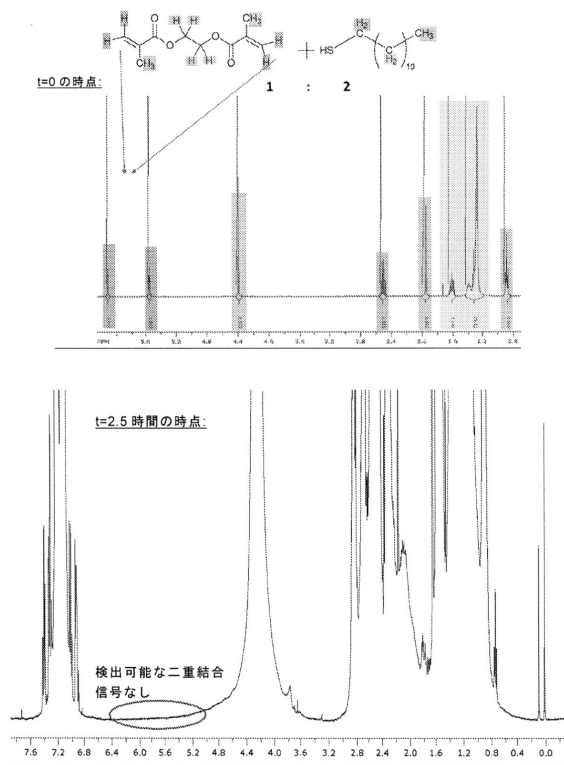


Fig. 5

【図 6】

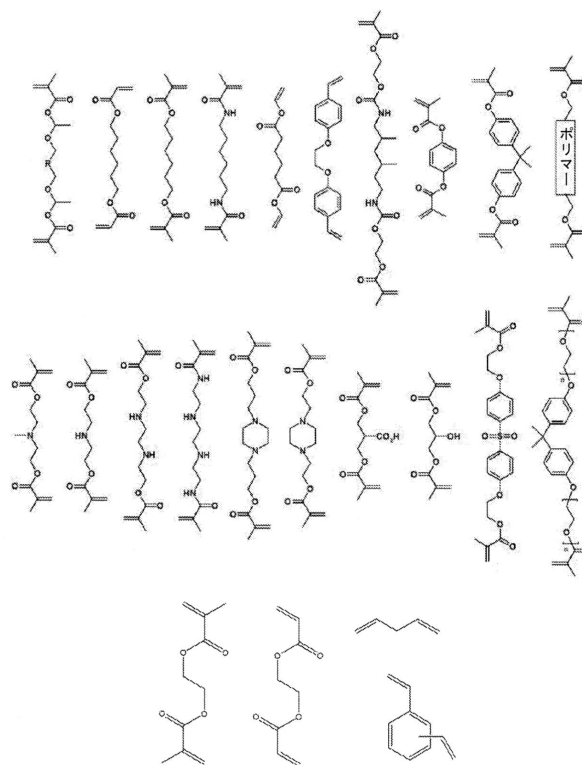


Fig. 6

【図 7】

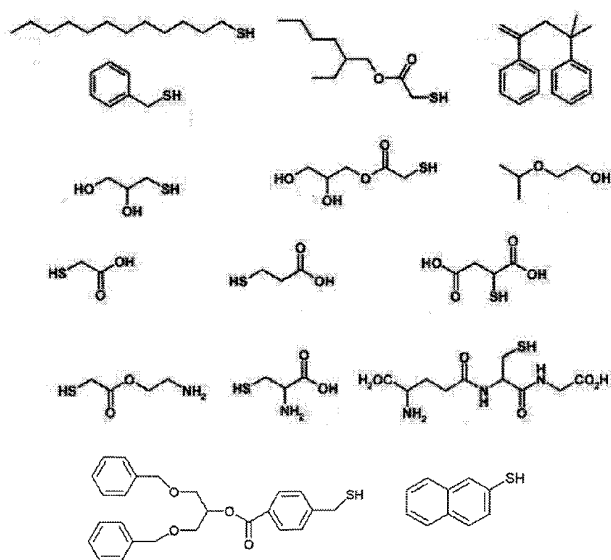


Fig. 7

【図 8】

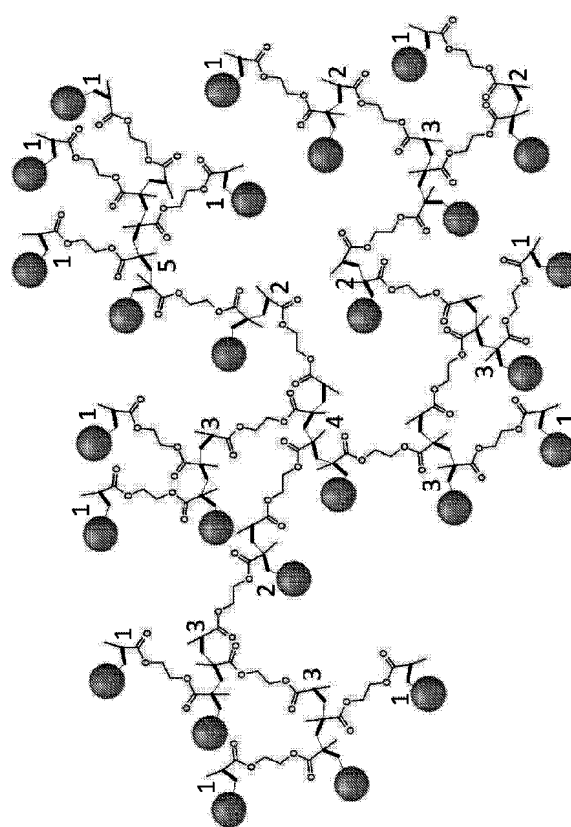


Fig. 8

10

20

30

40

50

【図 9】

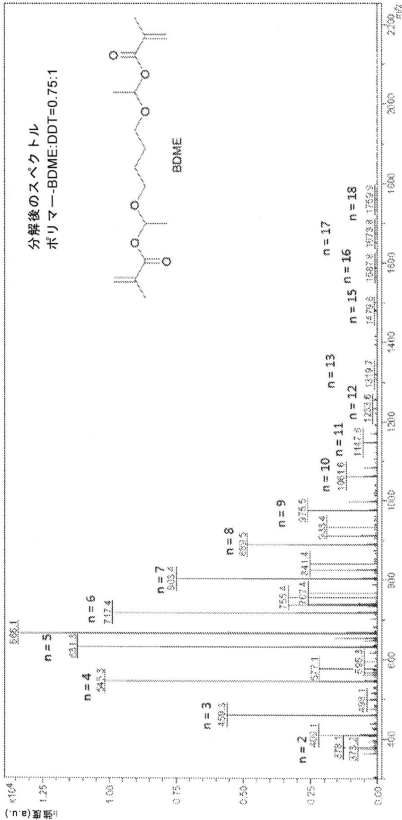


Fig. 9

【図 10】

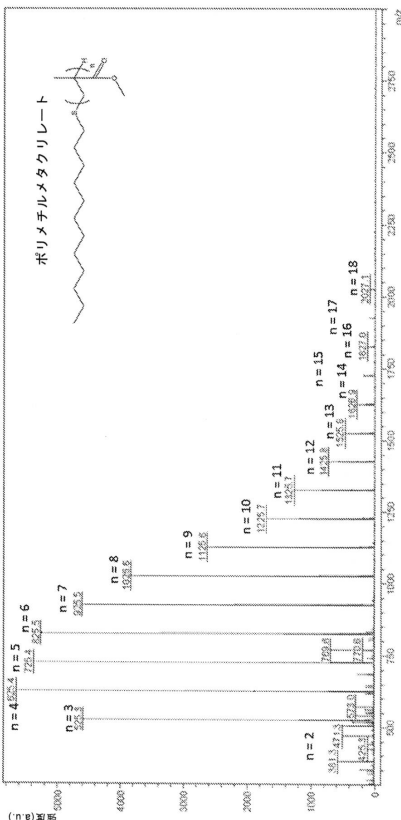


Fig. 10

【図 11】

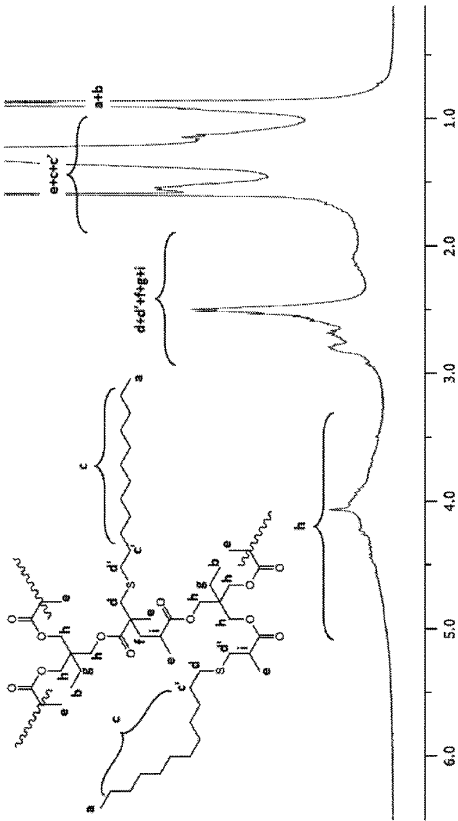


Fig. 11

【図 12】

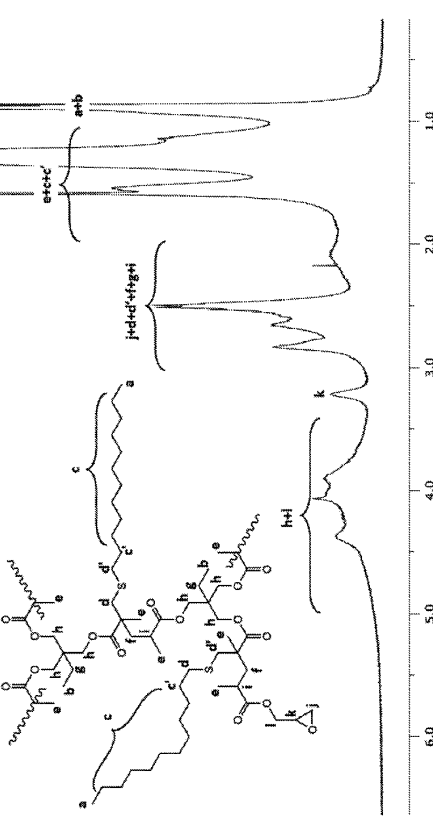


Fig. 12

10

20

30

40

50

【図 13】

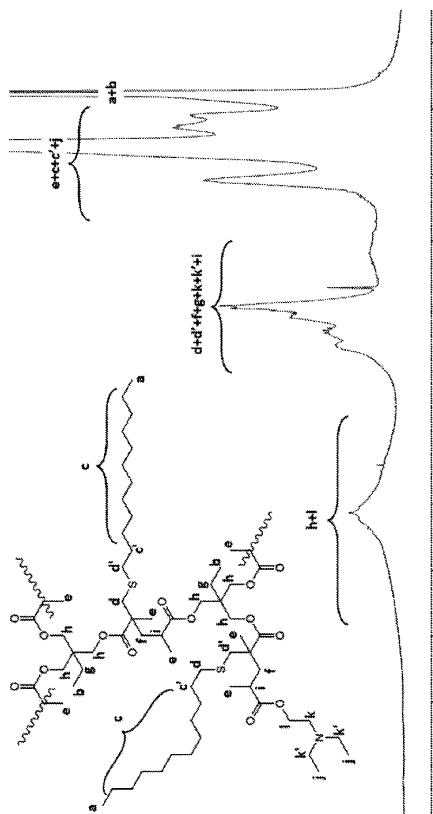


Fig. 13

【図 14】

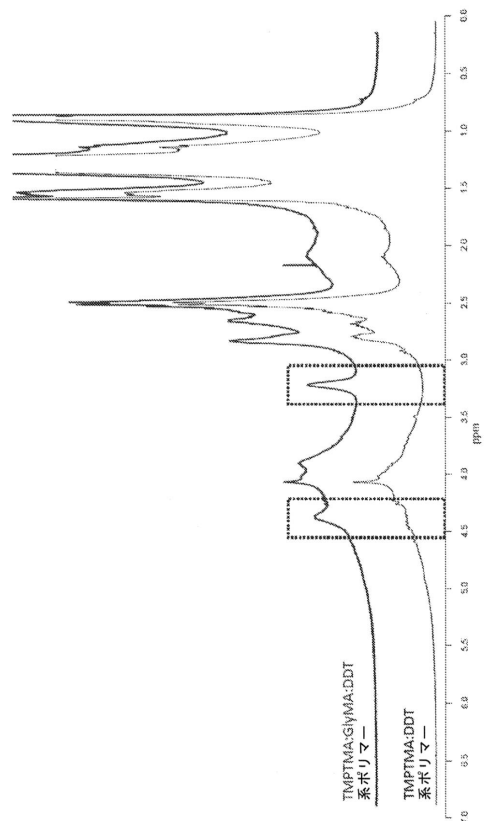


Fig. 14

【図 15】

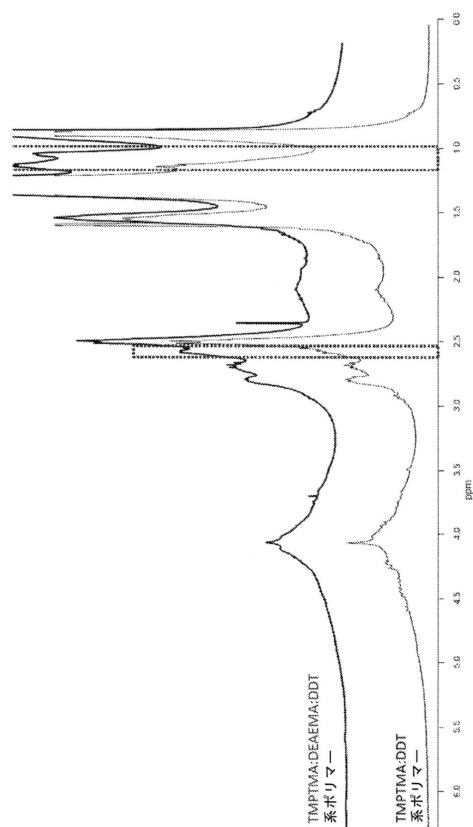


Fig. 15

【図 16】

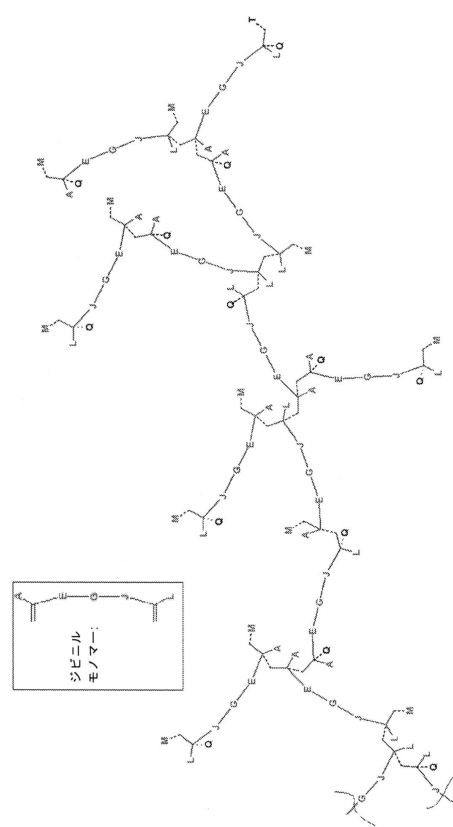


Fig. 16

10

20

30

40

50

【図 17】

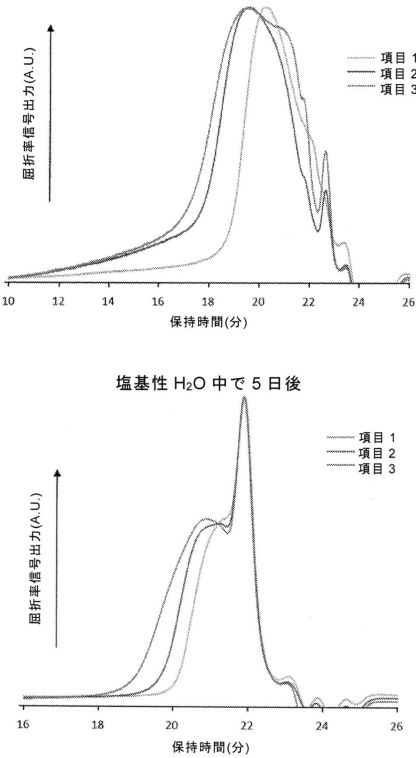


Fig. 17

【図 18】

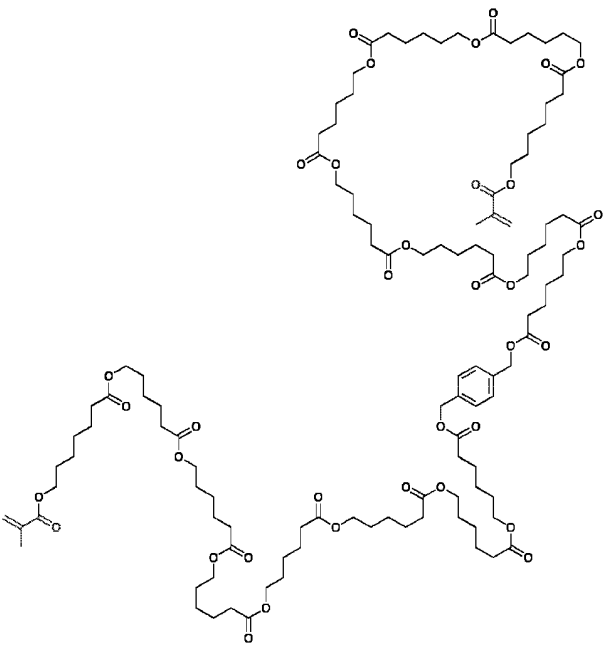


Fig. 18

【図 19】

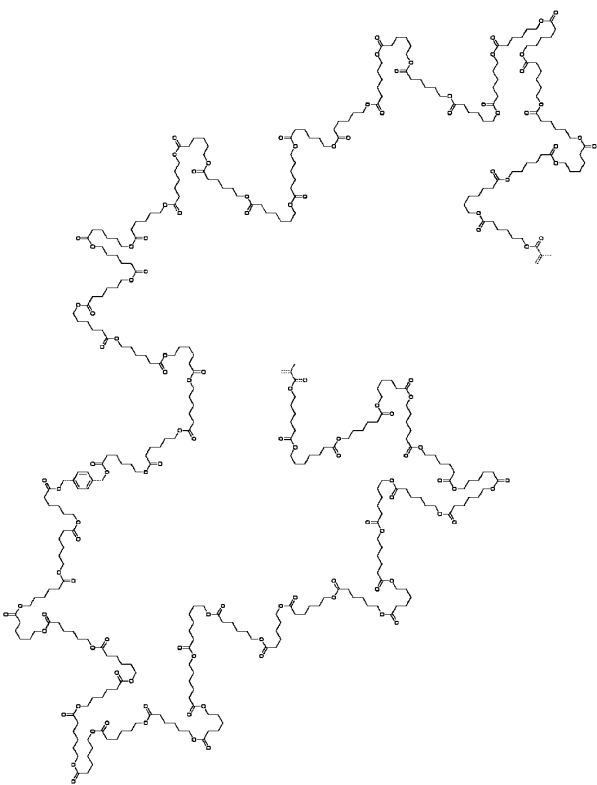


Fig. 19

【図 20】

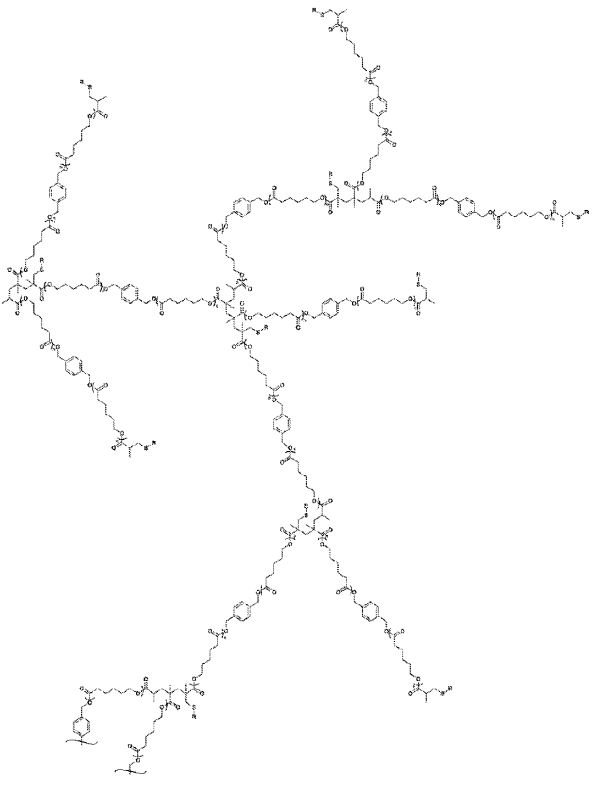


Fig. 20

10

20

30

40

50

【図 2 1】

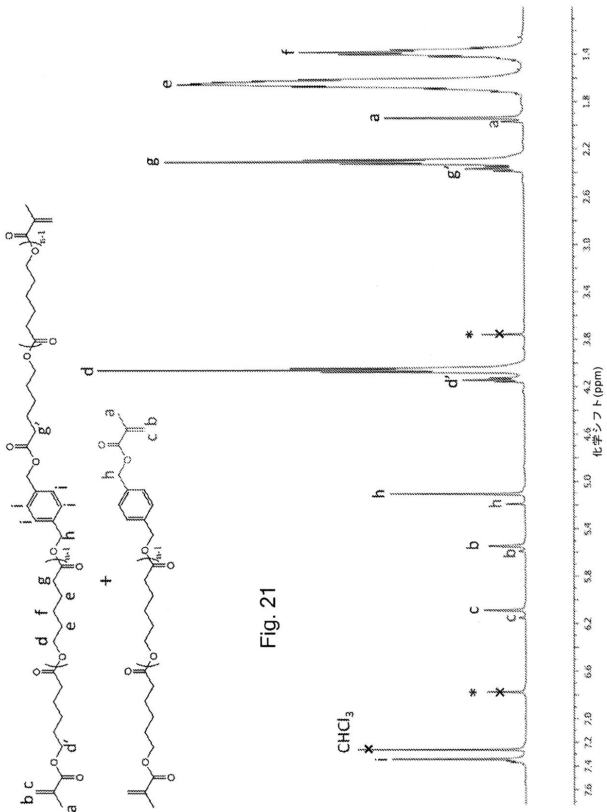


Fig. 21

【図 2 2】

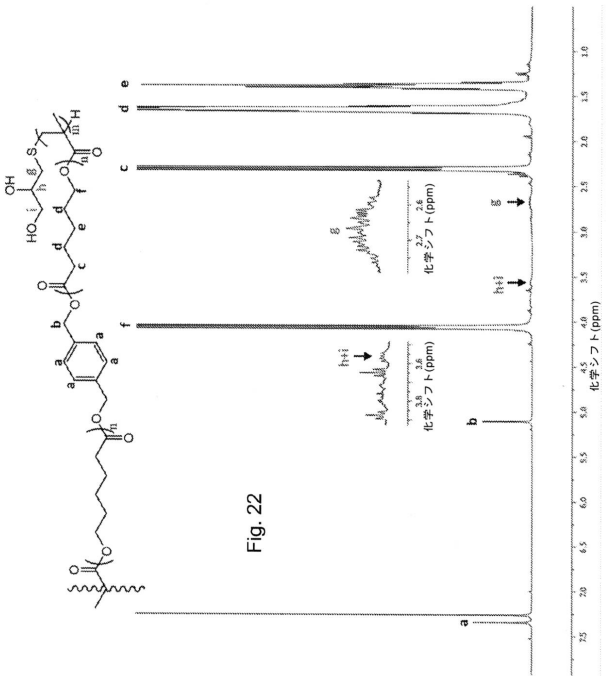


Fig. 22

【図 2 3】

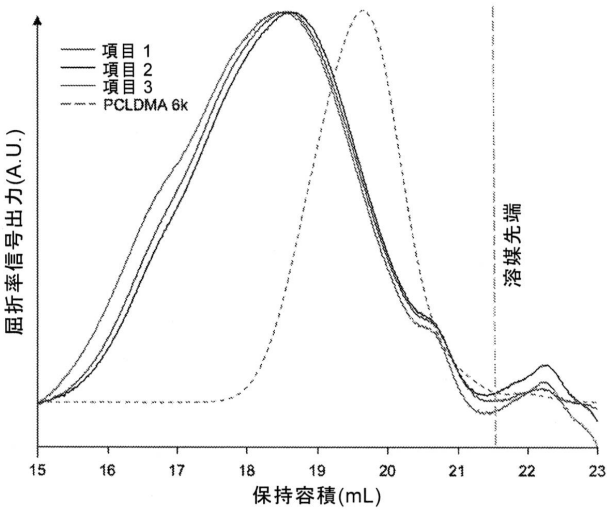


Fig. 23

【図 2 4】

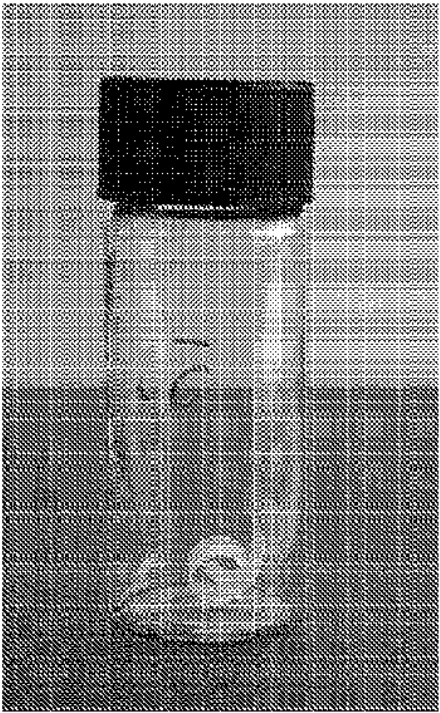


Fig. 24

10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2019/053106

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08F2/38 C08F12/36 C08F220/20 C08F222/10 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F C09J		
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) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2015 147923 A (UNIV OSAKA CITY) 20 August 2015 (2015-08-20) paragraphs [0035], [0039], [0053] -----	1-31
X	US 5 767 211 A (GUAN ZHIBIN [US]) 16 June 1998 (1998-06-16) schemes 1 to 3; claims 1-18; examples 1-16 -----	1-31
X	WO 2013/005050 A1 (UNILEVER PLC [GB]; FINDLAY PAUL HUGH [GB] ET AL.) 10 January 2013 (2013-01-10) page 21, fifth and sixth paragraph; page 26, third paragraph; table 3 ----- -/-	1-31
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 January 2020		Date of mailing of the international search report 28/01/2020
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040 Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Lux, Rudolf

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2019/053106

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/071662 A1 (UNILEVER PLC [GB]; UNILEVER NV [NL] ET AL.) 19 June 2008 (2008-06-19) claims 1, 2; examples 1-3 -----	1-31
X	US 2018/021261 A1 (RANNARD STEVE [GB] ET AL) 25 January 2018 (2018-01-25) paragraphs [0021] - [0029], [0126] -----	1-31
X	ISAURE ET AL: "Facile synthesis of branched water-soluble poly(dimethylacrylamide)s in conventional and parallel reactors using free radical polymerisation", REACTIVE AND FUNCTIONAL POLYMERS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 66, no. 1, 1 January 2006 (2006-01-01), pages 65-79, XP005196651, ISSN: 1381-5148, DOI: 10.1016/J.REACTFUNCTPOLYM.2005.07.009 the whole document -----	1-31
X	BESENIUS P ET AL: "Synthesis and characterization of water-soluble densely branched glycopolymers", REACTIVE AND FUNCTIONAL POLYMERS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 68, no. 11, 1 November 2008 (2008-11-01), pages 1524-1533, XP025584376, ISSN: 1381-5148, DOI: 10.1016/J.REACTFUNCTPOLYM.2008.08.004 [retrieved on 2008-08-14] the whole document -----	1-31
X	O'BRIEN N ET AL: "Facile, versatile and cost effective route to branched vinyl polymers", POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 41, no. 15, 1 July 2000 (2000-07-01), pages 6027-6031, XP004193920, ISSN: 0032-3861, DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00016-1 the whole document ----- -/--	1-31

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

page 2 of 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2019/053106

Q(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FRANÇOISE ISAURE ET AL: "Synthesis of Branched Poly(methyl methacrylate)s: Effect of the Branching Comonomer Structure", MACROMOLECULES, vol. 37, no. 6, 1 March 2004 (2004-03-01), pages 2096-2105, XP055491150, WASHINGTON, DC, UNITED STATES ISSN: 0024-9297, DOI: 10.1021/ma030445i the whole document -----	1-31

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/GB2019/053106

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2015147923 A	20-08-2015	JP 6516319 B2 JP 2015147923 A	22-05-2019 20-08-2015
US 5767211 A	16-06-1998	NONE	
WO 2013005050 A1	10-01-2013	NONE	
WO 2008071662 A1	19-06-2008	BR P10720237 A2 CA 2672384 A1 EP 2102259 A1 JP 2010512442 A KR 20090111816 A US 2010144958 A1 WO 2008071662 A1	31-12-2013 19-06-2008 23-09-2009 22-04-2010 27-10-2009 10-06-2010 19-06-2008
US 2018021261 A1	25-01-2018	AU 2016214196 A1 CN 107205930 A EP 3253371 A1 US 2018021261 A1 WO 2016124925 A1	10-08-2017 26-09-2017 13-12-2017 25-01-2018 11-08-2016

10

20

30

40

50

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N
E,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,JO,JP,KE,K
G,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,N
I,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,
TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 シャンボン, ピエール

イギリス、エル・６９ ７・ゼット・ディ リバプール、クラウン・ストリート、ザ・ユニバーシテ
ィ・オブ・リバプール、デパートメント・オブ・ケミストリー

(72)発明者 カシン, サバンナ

イギリス、エル・６９ ７・ゼット・ディ リバプール、クラウン・ストリート、ザ・ユニバーシテ
ィ・オブ・リバプール、デパートメント・オブ・ケミストリー

F ターム (参考) 4J011 BA06 NA25 NB04 NB06 NC01

4J100 AL62P AL63P AL66P AL67P BA08P BA15P BA31P BC54P DA01 DA04

DA72 FA03 FA04 FA05 FA19 FA27