

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4616473号
(P4616473)

(45) 発行日 平成23年1月19日(2011. 1. 19)

(24) 登録日 平成22年10月29日(2010. 10. 29)

(51) Int.Cl.

F I

CO8G 18/67	(2006.01)	CO8G 18/67
CO8F 290/06	(2006.01)	CO8F 290/06
CO8F 299/06	(2006.01)	CO8F 299/06
CO8G 18/50	(2006.01)	CO8G 18/50
CO8G 18/81	(2006.01)	CO8G 18/81

請求項の数 26 (全 38 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-511800 (P2000-511800)
 (86) (22) 出願日 平成10年9月14日(1998. 9. 14)
 (65) 公表番号 特表2001-516778 (P2001-516778A)
 (43) 公表日 平成13年10月2日(2001. 10. 2)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP1998/005826
 (87) 国際公開番号 W01999/014253
 (87) 国際公開日 平成11年3月25日(1999. 3. 25)
 審査請求日 平成17年9月7日(2005. 9. 7)
 (31) 優先権主張番号 97810666.4
 (32) 優先日 平成9年9月16日(1997. 9. 16)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁(EP)

前置審査

(73) 特許権者 504389991
 ノバルティス アーゲー
 スイス国 バーゼル リヒトシュトラッセ
 35
 (74) 代理人 100078662
 弁理士 津国 肇
 (74) 代理人 100116919
 弁理士 齋藤 房幸
 (74) 代理人 100119079
 弁理士 伊藤 佐保子
 (72) 発明者 ストッキングー, フリードリッヒ
 スイス国 ツェーハー 1784 コート
 パン オ フェルノート

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 架橋結合可能なポリ尿素ポリマー類

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式(1):

【化1】



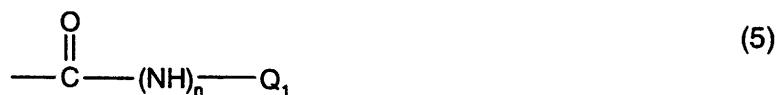
〔式中、

Qは、

(i) 更に置換されていてもよい、2～24個の炭素原子を有するオレフィン性不飽和の共重合可能な基 R_3 ;

(ii) 式(5):

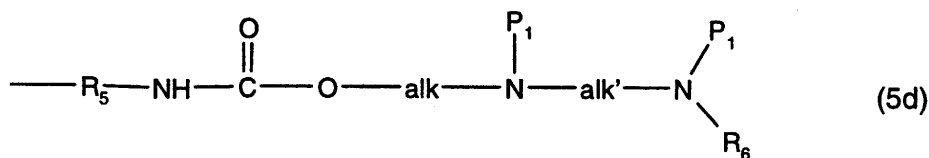
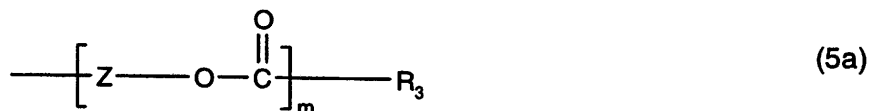
【化7】



(式中、

 Q_1 は、式(5a)、(5b)、(5c)、(5d)又は(5e):

【化 8】



(式中、

Z は、直鎖又は分岐 C₁ - C₁₂ アルキレンであり、

R₃ は、更に置換されていてもよい、2 ~ 24 個の炭素原子を有するオレフィン性不飽和の共重合可能な基であり、

W は、C₂ - C₁₂ のアルキレン基、フェニレン基又は C₇ - C₁₂ アラルキレン基であり、

R₄ 及び R₄' は、それぞれ他と独立に、水素、C₁ - C₄ アルキル又はハロゲンであり、

R₅ は、二価の、脂肪族、環式脂肪族、脂肪族 - 環式脂肪族又は脂肪族 - ヘテロ環式炭化水素基であり、

R₆ は、水素又は C₁ - C₄ アルキルであり、

alk 及び alk' は、それぞれ他と独立に、直鎖又は分岐 C₁ - C₁₂ アルキレン基であり、

m 及び n は、それぞれ他と独立に、数 0 又は 1 であり、

Z は、C₁ - C₆ アルキレンであり、そして

P₁ は、独立して、Q₁ が前述の式 (5 a)、(5 b)、(5 c) 又は (5 e) の基である前述の式 (5) の基であり、そして、

n は、独立して前記と同義である) の基である) の基 ; 並びに

(iii) Q が、- NR、- NR、- NR₁ 又は - NR₁ と一緒になって形成する、式 (5 b)) :

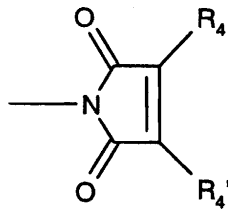
10

20

30

40

【化 9】



(5b')

(式中、

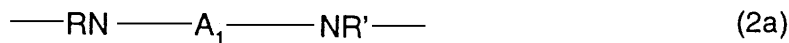
R_4 及び R_4' は、それぞれ他と独立に、前記と同義である)の環式環
 からなる群より選択される、少なくとも 1 個の架橋結合可能基を含む有機基であり、そし
 て

10

C P は、セグメント A、B 及び T からなる二価コポリマーフラグメントであり、ここに
 おいて：

A は、式 (2 a)：

【化 2】

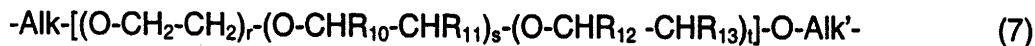


(式中、

A_1 は、 $C_2 - C_6$ アルキレン基であるか、式 (7)：

20

【化 5 8】



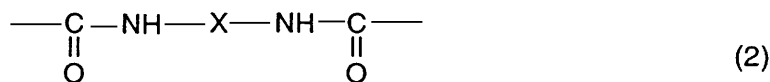
(式中、

(A 1 k) 及び (A 1 k) は、それぞれ他と独立に、直鎖又は分岐の $C_2 - C_6$ アルキ
 レン基であり；基 R_{10} 及び R_{11} のうち一方は水素であり、そして他方はメチルであり；基
 R_{12} 及び R_{13} の一方は水素であり、そして他方はエチルであり；そして r 、 s 及び t は、
 それぞれ他と独立に、($r + s + t$) の合計が 1 ~ 1 0 0 である、0 ~ 1 0 0 までの数で
 ある)の基であるが、但し、 A_1 が $C_2 - C_6$ アルキレン基の場合、R 及び R は、それぞ
 れヒドロキシ - 置換 $C_1 - C_4$ アルキルであり、あるいは A_1 が式 (7) のポリアルキレン
 グリコールの二価基である場合、R 及び R は、それぞれ他と独立に、水素又は非置換若
 しくは置換した $C_1 - C_6$ アルキルであるか、あるいはコポリマーフラグメントを末端化し
 ているのがアミノ基の場合には、直接の、環形成結合であってもよい)の二価基であり；

30

T は、式 (2)：

【化 3】



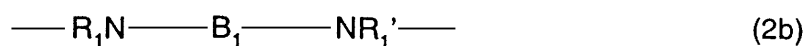
40

(式中、

X は、二価の、脂肪族、環式脂肪族、脂肪族 - 環式脂肪族又は脂肪族 - ヘテロ環式基で
 ある)の二価基であり；そして

B は、式 (2 b)：

【化 4】



(式中、

50

R_1 及び R_1 は、他と独立して、上記の R と同義であり、

B_1 は、二価の脂肪族、環状脂肪族又は脂肪族 - 環状脂肪族（これは、少なくとも 1 個の式 (3)）：

【化 5】



(式中、

R_2 は、水素であるか、上記の基 Q であるか、又は式 (4)：

10

【化 6】



(式中、

Q は、上記と同義であり、そして CP は、独立して、上述のセグメント A、B 及び T の少なくとも二つからなる二価コポリマーフラグメントである)の基である)のアミンにより中断されている)の基である)であるが、但し

コポリマーフラグメント CP 及び CP において、セグメント A 又は B は、いずれの場合にもセグメント T に続き；

20

コポリマーフラグメント CP 及び CP において、セグメント T は、いずれの場合にもセグメント A 又は B に続き；

式 (1) と (4) における基 Q は、いずれの場合にもセグメント A 又は B に結合し；かつ

式 (3) における N 原子は、 R_2 が式 (4) の基である場合には、セグメント T に結合する)であり、

但し、ポリマーフラグメント CP 及び CP 中のセグメント A 及び B の数の比は、1 対 0.01 ~ 0.5 であり、

ポリマーフラグメント CP の平均分子量は、350 ~ 25、000 の範囲である)のプレポリマーであり、

30

60 で 15 ~ 90 重量% 水溶液を形成するように水溶性であり、光架橋により架橋せしめられてコンタクトレンズを形成できるプレポリマー。

【請求項 2】

Q が、式 (5) (ここで、 n は数 0 であり、そして Q_1 は式 (5a) (ここで、 m は 0 であり、 R_3 は、式 (6)：

【化 10】



40

(式中、

p は、数 0 又は 1 であり、

R_7 は、水素、 $C_1 - C_4$ アルキル又はハロゲンであり、

R_8 及び R_9 は、それぞれ他と独立に、水素、 $C_1 - C_4$ アルキル、カルボキシ又はハロゲンであり、そして

Z は、直鎖又は分岐 $C_1 - C_{12}$ アルキレンである)の基である)の基である)の基である、請求項 1 記載のプレポリマー。

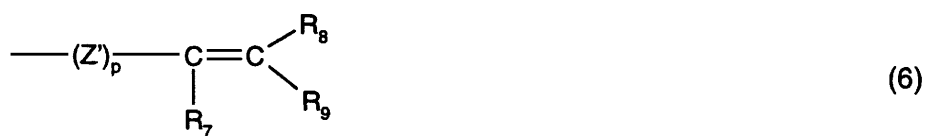
【請求項 3】

Q が、式 (5) (ここで、 n は数 1 であり、そして Q_1 は式 (5a) (ここで、 m は 1

50

であり、 R_3 は式(6)：

【化11】



(式中、

p は、数0であり、

R_7 は、水素又は $C_1 - C_4$ アルキルであり、

R_8 は、水素、メチル又は塩素であり、

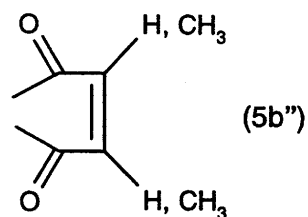
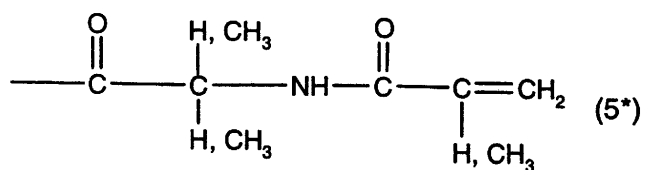
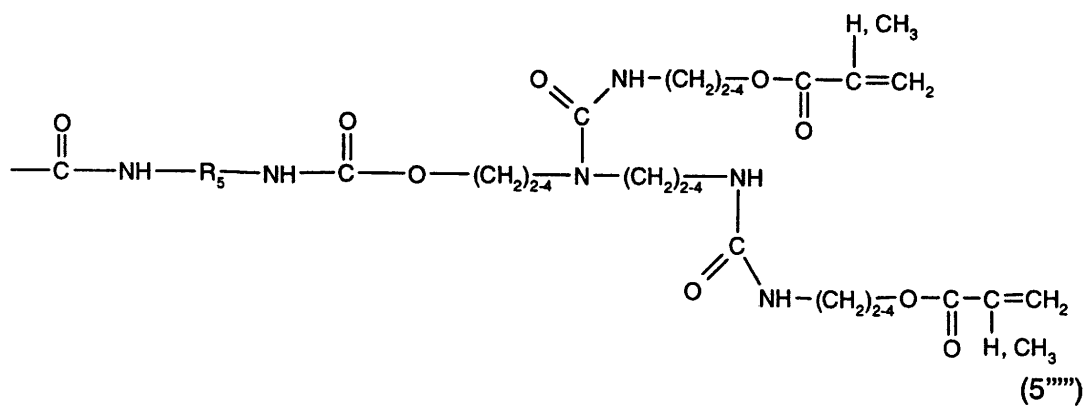
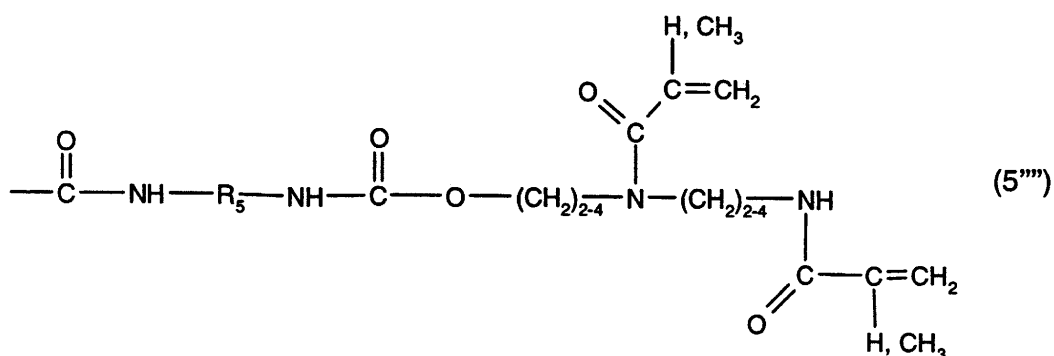
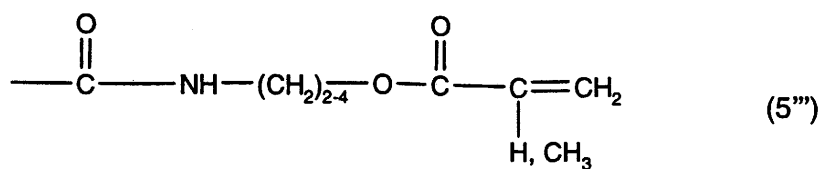
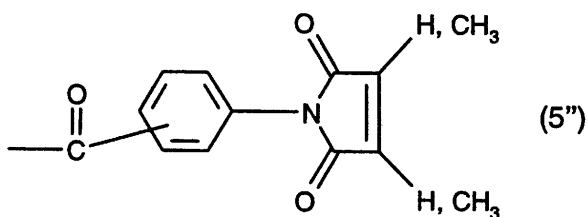
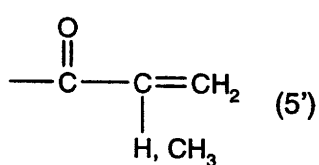
R_9 は、水素又はカルボキシであり、そして

Z は、直鎖又は分岐 $C_1 - C_{12}$ アルキレンである)の基である)の基である)の基である、請求項1記載のプレポリマー。

【請求項4】

Q が、下記式(5)～(5b)：

【化 1 2】



(式中、

R₅は、直鎖又は分岐 C₆ - C₁₀ アルキレン；それぞれ非置換か、又はシクロヘキシル部分において 1 ~ 3 個のメチル基で置換された、シクロヘキレン - メチレン若しくはシクロヘキレン - メチレン - シクロヘキレンである) のいずれかの基である、請求項 1 記

10

20

30

40

50

載のプレポリマー。

【請求項 5】

Q が、式 (5) 又は (5) の基である、請求項 4 記載のプレポリマー。

【請求項 6】

A が、式 (2 a) (ここで、R 及び R は、それぞれ、水素又は C₁ - C₄ アルキルであり、そして A₁ は、式 (7 a)) :

【化 1 3】



10

(式中、

(A l k) 及び (A l k) は、同一であり、そしてそれぞれは、直鎖又は分岐 C₂ - C₆ アルキレンであり、基 R₁₀ 及び R₁₁ の一方は、水素であり、他方は、メチルであり、そして r 及び s は、それぞれ他と独立に、0 ~ 80 までの数であり、(r + s) の合計は、2 ~ 80 である) の二価のポリアルキレングリコール基である) の二価基である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載のプレポリマー。

【請求項 7】

A が、式 (2 a) (ここで、R 及び R は、それぞれ水素であり、そして A₁ は、式 (7 b)) :

【化 1 4】



20

(式中、

(A l k) 及び (A l k) は、同一であり、それぞれは、直鎖又は分岐 C₂ - C₄ アルキレンであり、そして r は、4 ~ 50 の数である) の二価ポリアルキレングリコールである) の二価基である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載のプレポリマー。

【請求項 8】

A が、式 (2 a) (ここで、R 及び R は、それぞれヒドロキシ - 置換 C₁ - C₄ アルキルであり、そして A₁ は、C₂ - C₆ アルキレン基である) の二価基である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載のプレポリマー。

30

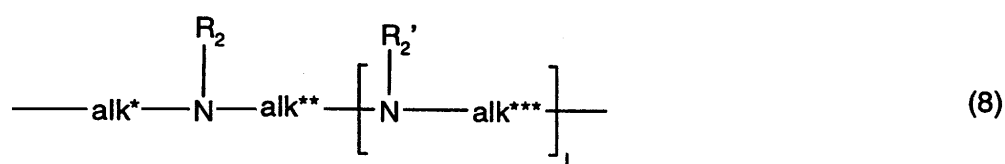
【請求項 9】

T が、請求項 1 で与えられた式 (2) (ここで、X は、直鎖又は分岐 C₆ - C₁₀ アルキレン ; それぞれ非置換、又は 1 ~ 3 個のメチル基でシクロヘキシルの部分で置換された、シクロヘキシレン - メチレン若しくはシクロヘキシレン - メチレン - シクロヘキシレンである) の二価基である、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項記載のプレポリマー。

【請求項 10】

B が、式 (2 b) (ここで、R₁ 及び R₁ は、他と独立に、水素又は C₁ - C₄ アルキルであり、そして B₁ は、式 (8)) :

【化 1 5】



40

(式中、

a l k *、a l k ** 及び a l k *** は、それぞれ他と独立に、C₂ - C₁₂ アルキレン基であり ;

1 は、1 又は 0 の数であり、そして

50

R_2 及び R_2 は、それぞれ他と独立に、請求項 1 で R_2 に与えられた意味を有する) の基である) の基である、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項記載のプレポリマー。

【請求項 1 1】

請求項 1 記載の式 (1) [ここで、Q は、請求項 4 と同義であり、そして CP は、セグメント A、B 及び T (ここで、A は、式 (2a) (ここで、R 及び R は、それぞれ他と独立に、水素又は $C_1 - C_4$ アルキルであり、そして A_1 は、式 (7a)) :

【化 1 6】



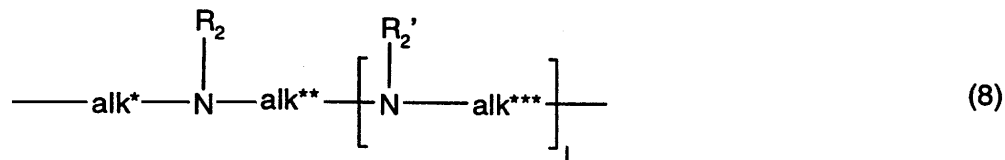
10

(式中、

(Alk) 及び (Alk') は、同一であり、そしてそれぞれは、直鎖又は分岐 $C_2 - C_6$ アルキレンであり、基 R_{10} 及び R_{11} の一方は、水素であり、他方は、メチルであり、そして r と s は、それぞれ他と独立に、0 ~ 80 までの数であり、(r + s) の合計は、2 ~ 80 である) の基である) の二価基であり; T は、請求項 1 で与えられた式 (2) (ここで、X は、直鎖又は分岐 $C_6 - C_{10}$ アルキレン; それぞれ非置換、又は 1 ~ 3 個のメチル基でシクロヘキシルの部分が置換された、シクロヘキシレン - メチレン若しくはシクロヘキシレン - メチレン - シクロヘキシレンである) の二価基であり; そして B は、式 (2b) (ここで、 R_1 及び R_1 は、それぞれ他と独立に、水素、 $C_1 - C_2$ アルキル又はヒドロキシ - $C_1 - C_2$ アルキルであり、そして B_1 は、式 (8)) :

20

【化 1 7】



(式中、

alk^* 、 alk^{**} 及び alk^{***} は、それぞれ他と独立に、 $C_2 - C_{12}$ アルキレン基であり;

30

1 は、数 1 又は好ましくは 0 であり、そして

R_2 及び R_2 は、それぞれ他と独立に、水素; Q が上記と同義である基 Q、又は式 (4)) :

【化 1 8】



(式中、

Q は、上記と同義であり、そして

CP は、独立して上述のセグメント A、B 及び T の少なくとも 2 個からなる二価のコポリマーフラグメントである) の基である) の基である) の基である) からなる二価コポリマーフラグメントである) のプレポリマー。

40

【請求項 1 2】

請求項 1 に記載の式 (1) [ここで、Q は、請求項 5 で定義されたものであり、そして CP は、セグメント A、B 及び T (ここにおいて、A は、式 (2a) (ここで、R 及び R は、それぞれ水素であり、そして A_1 は、式 (7b)) :

【化 1 9】



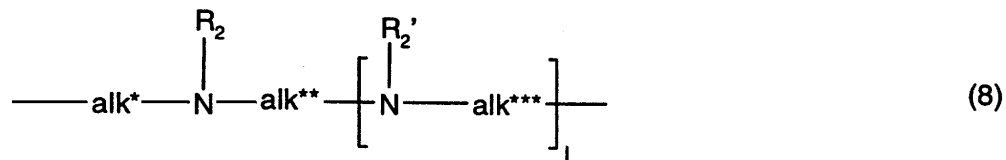
50

(式中、

(A1k)及び(A1k')は、同一であり、そしてそれぞれは、直鎖又は分岐C₂-C₄アルキレンであり、そしてrは、4~50までの数である)の基である)の二価基であり；Tは、請求項1で与えられた式(2)(ここで、Xは、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、1,6-ジイソシアナト-2,2,4-トリメチル-n-ヘキサン(TMDI)、メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)及びヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)の群から選択されるジイソシアネートから、その二個のイソシアナト基を除いた基である)の二価の基であり；そしてBは、式(2b)(ここで、R₁及びR₁'は、それぞれ水素であり、そしてB₁は、式(8)：

10

【化20】



(式中、

lは、数0であり；

alk*及びalk**は、それぞれ他と独立に、C₂-C₆アルキレン基であり；そしてR₂及びR₂'は、他と独立に水素；Qが前に定義されたものである基Q、又は式(4)：

20

【化21】



(式中、

Qは、上記と同義であり、そしてCP'は、独立して上述のセグメントA、B及びTの少なくとも2個からなる二価のコポリマーフラグメントである)の基である)の基である)からなる二価コポリマーフラグメントである)のプレポリマー。

【請求項13】

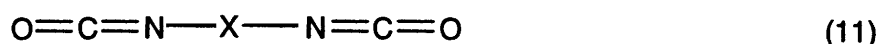
30

請求項1記載の式(1)のプレポリマーを製造するための方法であって、(i)式(10)~(12)の化合物を含む混合物をコポリマー化して、式(1a)のコポリマーを得る工程；

【化22】



【化23】



40

【化24】



(式中、

A₁、R、R'、R₁、R₁'及びXは、それぞれ請求項1と同義であり、そしてB₁は、独立して、B₁に対して上記に与えられた意味を有するが、但し、式(3)のアミン基

50

における R_2 は、いずれの場合にも水素であることを除く)

【化 2 5】



(式中、

CP^* は、独立して CP に対して請求項 1 で与えられた意味を有するが、但しセグメント B における R_2 は、水素又は基 - $\text{CP} \text{---} \text{NR} \text{---} \text{H}$ (ここで R は、独立して、 R に対して請求項 1 で与えられた意味を有し、そして CP は、請求項 1 と同義である) であることを除く)

10

(ii) 式 (1a) のコポリマーを式 (13) の化合物と反応させる工程

【化 2 6】



(式中、

Q_1 は、請求項 2 と同義であり、そして Y は、ハロゲン、カルボキシ基 - COOH ; カルボキシ基誘導体又は - $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 基であるか、又は Q_1 は、 Y と一緒になって、ヘテロ環式化合物を形成する)

を含むことを特徴とする方法。

20

【請求項 1 4】

請求項 1 3 記載の方法で得ることができるプレポリマー。

【請求項 1 5】

式 (1a) :

【化 2 7】



(式中、

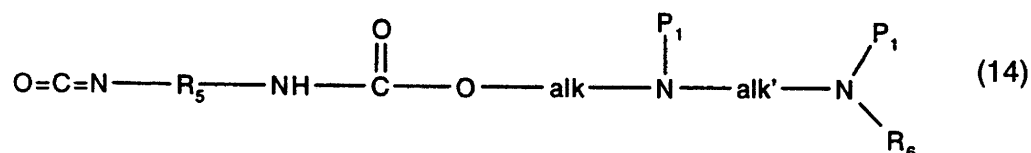
CP^* は、独立して、 CP に対して請求項 1 で与えられた意味を有するが、但しセグメント B における R_2 は、水素又は基 - $\text{CP} \text{---} \text{NR} \text{---} \text{H}$ (ここで、 R は、独立して、 R に対して請求項 1 で与えられた意味を有し、そして CP は、請求項 1 と同義である) であることを除く) のコポリマー。

30

【請求項 1 6】

式 (14) :

【化 2 8】



40

(式中、

R_5 は、二価の、脂肪族、環式脂肪族、脂肪族 - 環式脂肪族又は脂肪族 - ヘテロ環式炭化水素基であり、

R_6 は、水素又は C_1 - C_4 アルキルであり、

alk 及び alk' は、それぞれ他と独立して、直鎖又は分岐 C_1 - C_{12} アルキレン基であり、そして P_1 は、 Q_1 が請求項 1 で与えられた式 (5a)、(5b) 又は (5c) の基である請求項 1 で与えられた式 (5) の基であり、そして

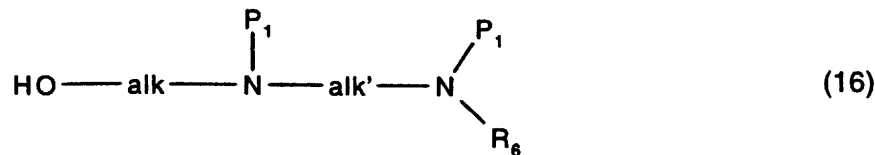
n は、請求項 1 と同義である) の化合物。

50

【請求項 17】

式 (16) :

【化 29】



(式中、

R_6 は、水素又は $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキルであり、 alk と alk' は、それぞれ他と独立に、直鎖又は分岐 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ アルキレン基であり、そして

P_1 は、 Q_1 が請求項 1 で与えられた式 (5a)、(5b) 又は (5c) の基である請求項 1 で与えられた式 (5) の基であり、そして

n は、請求項 1 と同義である) の化合物。

【請求項 18】

請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項記載のプレポリマーを、更なるビニルモノマーの不在又は存在下に架橋結合することにより得ることができるポリマー。

【請求項 19】

請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項記載のプレポリマーを、更なるビニルモノマーの不在又は存在下に光架橋結合することにより得ることができる請求項 18 記載のポリマー。

【請求項 20】

請求項 18 記載のポリマーを製造するための方法であって、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項記載のプレポリマーを、更なるビニルモノマーの不在又は存在下に光架橋結合することを特徴とする方法。

【請求項 21】

プレポリマーが、使用する前に限外ろ過によって精製される、請求項 20 記載の方法。

【請求項 22】

成形品を製造するための方法であって、

a) 室温で液状であるか、又は溶融し、かつ実質的に溶剤を含まない請求項 1 記載の式 (1) のプレポリマーを、付加的ビニルモノマー及び/又は光開始剤の不在又は存在下に成形用型に導入する工程、

b) 60 分の間光架橋結合をさせる工程、

c) 成形用型を開き、それにより成形用型から成形品を取り出すことができる工程を含むことを特徴とする方法。

【請求項 23】

成形品を製造するための方法であって、

a) 請求項 1 記載の式 (1) の水 - 可溶性プレポリマーの水性溶液を、付加的ビニルモノマー及び/又は光開始剤の不在又は存在下で、調製する工程、

b) 得られた溶液を成形用型に導入する工程、

c) 60 分の間光架橋結合をさせる工程、

d) 成形用型を開き、それにより成形用型から成形品を取り出すことができる工程を含むことを特徴とする方法。

【請求項 24】

成形品が、コンタクトレンズである請求項 22 又は 23 記載の方法。

【請求項 25】

請求項 22 又は 23 記載の方法で得ることができる成形品。

【請求項 26】

コンタクトレンズである、請求項 25 記載の成形品。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 1 】

【 発明の属する技術分野 】

本発明は、新規な架橋結合可能ポリ尿素、その生成プロセス及び成形品、特に眼科用成形品、例えばコンタクトレンズの製造におけるその使用に関する。

【 0 0 0 2 】

本発明は、式 (1) :

【 0 0 0 3 】

【 化 3 0 】



10

【 0 0 0 4 】

(式中、

Q は、少なくとも 1 個の架橋結合可能基を含む有機基であり、そして

CP は、セグメント A、B 及び T からなる二価コポリマーフラグメントであり、ここにおいて :

A は、式 (2 a) :

【 0 0 0 5 】

【 化 3 1 】



20

【 0 0 0 6 】

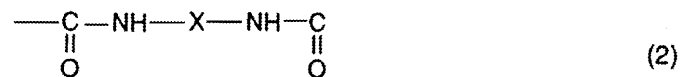
(式中、

A₁ は、ポリアルキレングリコールの二価基であるか、又は 2 ~ 24 個の炭素原子を有する直鎖又は分岐アルキレン基であり、R 及び R' は、それぞれ他と独立に、水素又は非置換若しくは置換した C₁ - C₆ アルキルであるか、あるいはコポリマーフラグメントを末端化しているのがアミノ基の場合には、直接の、環形成結合であってもよい) の二価基であり ;

T は、式 (2) :

【 0 0 0 7 】

【 化 3 2 】



30

【 0 0 0 8 】

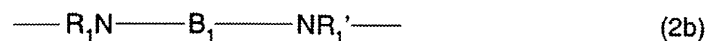
(式中、

X は、二価の、脂肪族、環式脂肪族、脂肪族 - 環式脂肪族、芳香族、芳香脂肪族又は脂肪族 - ヘテロ環式基である) の二価基であり ; そして

B は、式 (2 b) :

【 0 0 0 9 】

【 化 3 3 】



40

【 0 0 1 0 】

(式中、

R₁ 及び R₁' は、他と独立して、上記の R と同義であり、

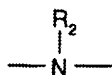
B₁ は、二価の脂肪族、環状脂肪族、脂肪族 - 環状脂肪族、芳香族又は芳香脂肪族炭化水

50

素基（これは、少なくとも 1 個の式（3））：

【0011】

【化34】



(3)

【0012】

（式中、

R_2 は、水素であるか、上記の基 Q であるか、又は式（4）：

10

【0013】

【化35】



(4)

【0014】

（式中、

Q は、上記と同義であり、そして CP は、独立して、上述のセグメント A、B 及び T の少なくとも二つからなる二価コポリマーフラグメントである）の基である）のアミンにより中断されている）の基である）であるが、但し

コポリマーフラグメント CP 及び CP において、セグメント A 又は B は、いずれの場合にもセグメント T に続き；

20

コポリマーフラグメント CP 及び CP において、セグメント T は、いずれの場合にもセグメント A 又は B に続き；

式（1）と（4）における基 Q は、いずれの場合にもセグメント A 又は B に結合し；かつ式（3）における N 原子は、 R_2 が式（4）の基である場合には、セグメント T に結合する）である）のプレポリマーに関する。

【0015】

Q は、例えば、オレフィン性不飽和化の共重合可能な基（これは、アミンの窒素 - NR -、- NR -、- NR₁ - 又は - NR₁ - に、適切な方法、例えば直接に、機能性基によるか、又は架橋員による方法により結合しているか、又は - NR -、- NR -、- NR₁ - 又は - NR₁ - と一緒に環リングを形成している；後の場合は、R、R、R₁ 又は R₁ は、直接の、リング形成結合である）である。

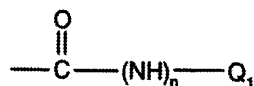
30

【0016】

基 Q は、例えば後に述べる基 R₃ 又は式（5）：

【0017】

【化36】



(5)

40

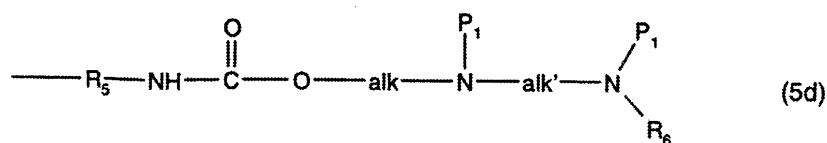
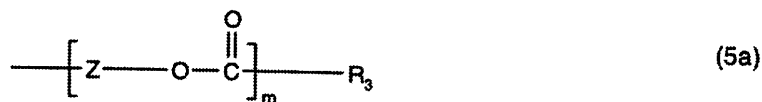
【0018】

（式中、

Q₁ は、式（5a）、（5b）、（5c）、（5d）又は（5e）：

【0019】

【化37】



【 0 0 2 0 】

(式中、

Z は、直鎖又は分岐 C₁ - C₁₂ アルキレンであり、R₃ は、更に置換されていてもよい、2 ~ 24 個の炭素原子を有するオレフィン性不飽和の共重合可能な基であり、W は、C₂ - C₁₂ のアルキレン基、フェニレン基又は C₇ - C₁₂ アラルキレン基であり、R₄ 及び R₄' は、それぞれ他と独立に、水素、C₁ - C₄ アルキル又はハロゲンであり、R₅ は、二価の、脂肪族、環式脂肪族、脂肪族 - 環式脂肪族、芳香族、芳香脂肪族又は脂肪族 - ヘテロ環式炭化水素基であり、R₆ は、水素又は C₁ - C₄ アルキルであり、alk 及び alk' は、それぞれ他と独立に、直鎖又は分岐 C₁ - C₁₂ アルキレン基であり、

m 及び n は、それぞれ他と独立に、数 0 又は 1 であり、

Z' は、C₁ - C₆ アルキレンであり、そしてP₁ は、独立して、Q₁ が前述の式 (5 a)、(5 b)、(5 c) 又は (5 e) の基である
前述の式 (5) の基であり、そして、

n は、独立して前記と同義である) の基である) の基に相当する。

【 0 0 2 1 】

Z は、好ましくは直鎖又は分岐 C₂ - C₈ アルキレン、更に好ましくは直鎖 C₂ - C₆ アルキレン、また最も好ましくは直鎖 C₂ - C₄ アルキレンである。本発明の好ましい実施態様においては、Z は、1, 3 - プロピレンであるか、又は特に 1, 2 - エチレンである。

【 0 0 2 2 】

オレフィン性 C₂ - C₂₄ 基 R₃ への好ましい置換基としては、例えば、C₁ - C₄ アルコキシ、ハロゲン、フェニル又はカルボキシである。

【 0 0 2 3 】

10

20

30

40

50

R₃は、例えば、式(6)：

【0024】

【化38】



【0025】

(式中、

10

pは、数0又は1であり、

R₇は、水素、C₁-C₄アルキル又はハロゲンであり、

R₈及びR₉は、それぞれ他と独立に、水素、C₁-C₄アルキル、フェニル、カルボキシ又はハロゲンであり、そして

Zは、直鎖又は分岐C₁-C₁₂アルキレンであるか、あるいは非置換又はC₁-C₄アルキル-若しくはC₁-C₄アルコキシ-置換の、フェニレン又はC₇-C₁₂アラルキレンである)の基である。

【0026】

Zがフェニレン基のときは、それは、例えば、非置換又はメチル-若しくはメトキシ-置換の、1,2-、1,3-若しくは1,4-フェニレンである。好ましくは、フェニレン基としてのZは、1,3-又は1,4-フェニレンである。

20

【0027】

Zがアラルキレン基のときは、それは、例えば、非置換又はメチル-若しくはメトキシ-置換ベンゼンであり、ここにおいて、前記メチレン基はそれぞれの場合にアミンの窒素に結合している。好ましくは、アラルキレン基としてのZは、前記1,3-又は1,4-フェニレンメチレン基であり、ここにおいて前記メチレン基は、いずれの場合もアミンの窒素-NH-に結合している。

【0028】

Zは、好ましくは非置換又はメチル-若しくはメトキシ-置換の、フェニレン又はフェニレン-メチレン又はC₁-C₁₂アルキレンであり、更に好ましくは1,3-若しくは1,4-フェニレン又はC₁-C₆アルキレンであり、特にC₁-C₂アルキレン、好ましくはメチレンである。

30

【0029】

pは、数1であるか、又は、好ましくは数0である。

【0030】

R₇は、好ましくは水素、メチル又は塩素であり、また最も好ましくは水素又はメチルである。

【0031】

R₈及びR₉は、それぞれ他と独立に、好ましくは水素、カルボキシ、塩素、メチル又はフェニルである。本発明の好ましい実施態様においては、R₈は、水素、塩素、メチル又はフェニルであり、R₉は、水素又はカルボキシである。最も好ましくは、R₈及びR₉は、それぞれ水素である。

40

【0032】

適切な基R₃は、例えばビニル、2-プロペニル、アリル、2-ブテニル、o-、m-又はp-ビニル-フェニル、スチリル、2-カルボキシビニル、2-クロロ-2-カルボキシビニル、1,2-ジクロロ-2-カルボキシビニル、1,2-ジメチル-2-カルボキシビニル及び2-メチル-2-カルボキシビニルである。

【0033】

特に好ましい基R₃は、pが0であり、R₇が水素又はメチルであり、R₈が水素、メチル、塩素又はフェニルであり、そしてR₉が水素又はカルボキシである式(6)に対応する

50

。

【 0 0 3 4 】

他の特に好ましい基 R_3 は、 p が 1 であり、 Z が 1, 3 - 又は 1, 4 - フェニレン又は $C_1 - C_6$ アルキレン、特に $C_1 - C_2$ アルキレン、 R_7 が水素又はメチルであり、また R_8 と R_9 がそれぞれ水素である前記式 (6) に対応する。

【 0 0 3 5 】

Z は、好ましくは $C_1 - C_4$ アルキレン、特にメチレン又は 1, 1 - ジメチルメチレンである。

【 0 0 3 6 】

適切な基 Q の一つの基は、 n が 0 であり、そして Q_1 が、 m が 0 であり、そして R_3 に対する前に与えられた意味と好適性が適合する前記式 (5 a) の基である前記式 (5) に対応するものである。

10

【 0 0 3 7 】

適切な基 Q の第二の基は、 n が 1 であり、そして Q_1 が、前記式 (5 a) (ここで、 m は 0 であり、そして R_3 及び Z に対する前に与えられた意味と好適性が適合する) の基である前記式 (5) に対応するものである。

【 0 0 3 8 】

適切な基 Q の更なる他の基は、 n が 1 であり、そして Q_1 が、前記式 (5 a) (ここで、 m は、1 であり、そして R_3 及び Z に対する前に与えられた意味と好適性が適合する) の基である前記式 (5) に対応するものである。

20

【 0 0 3 9 】

適切な基 Q の更なる他の基は、 n が 0 であり、そして Q_1 が、 R_3 と Z に対する前に与えられた意味と選択が適合する前記式 (5 a) の基である前記式 (5) に対応するものである。

【 0 0 4 0 】

式 (5 b) 及び (5 c) においては、可変要素 W は、好ましくは $C_2 - C_6$ アルキレン基又は 1, 3 - 又は 1, 4 - フェニレン基であり、また最も好ましくは $C_2 - C_3$ アルキレン基である。 R_4 及び R_4 は、それぞれ他と独立に、好ましくは水素、メチル又は塩素である。最も好ましくは、 R_4 及び R_4 は、それぞれ他と独立に、水素又はメチルである。

【 0 0 4 1 】

式 (5 d) において、 R_5 は、例えば、直鎖若しくは分岐 $C_3 - C_{18}$ アルキレンあるいは非置換又は $C_1 - C_4$ アルキル - 若しくは $C_1 - C_4$ アルコキシ - 置換の、 $C_6 - C_{10}$ アリーレン、 $C_7 - C_{18}$ アラルキレン、 $C_6 - C_{10}$ アリーレン - $C_1 - C_2$ アルキレン - $C_6 - C_{10}$ アリーレン、 $C_3 - C_8$ シクロアルキレン、 $C_3 - C_8$ シクロアルキレン - $C_1 - C_6$ アルキレン、 $C_3 - C_8$ シクロアルキレン - $C_1 - C_2$ アルキレン - $C_3 - C_8$ シクロアルキレン、 $C_1 - C_6$ アルキレン - $C_3 - C_8$ シクロアルキレン - $C_1 - C_6$ アルキレン又は少なくとも 1 個のヒダントイン基を含む脂肪族 - 複素環式基である。

30

【 0 0 4 2 】

アルキレンとして R_5 は、好ましくは直鎖又は分岐 $C_3 - C_{14}$ アルキレン基であり、更に好ましくは直鎖又は分岐 $C_4 - C_{12}$ アルキレン基であり、また最も好ましくは直鎖又は分岐 $C_6 - C_{10}$ - アルキレン基である。好ましいアルキレン基の例としては、1, 4 - ブチレン、2, 2 - ジメチル - 1, 4 - ブチレン、1, 5 - ペンチレン、2, 2 - ジメチル - 1, 5 - ペンチレン、1, 6 - ヘキシレン、2, 2, 3 - 又は 2, 2, 4 - トリメチル - 1, 5 - ペンチレン、2, 2 - ジチル - 1, 6 - ヘキシレン、2, 2, 3 - 又は 2, 2, 4 - 又は 2, 2, 5 - トリメチル - 1, 6 - ヘキシレン、2, 2 - ジメチル - 1, 7 - ヘプチレン、2, 2, 3 - 又は 2, 2, 4 - 又は 2, 2, 5 - 又は 2, 2, 6 - トリメチル - 1, 7 - ヘプチレン、1, 8 - オクチレン、2, 2 - ジメチル - 1, 8 - オクチレン及び 2, 2, 3 - 又は 2, 2, 4 - 又は 2, 2, 5 - 又は 2, 2, 6 - 又は 2, 2, 7 - トリメチル - 1, 8 - オクチレンがある。

40

【 0 0 4 3 】

50

R₅がアリレンの場合、それは、例えばナフチレン又は特にフェニレンであり、それらは、それぞれ例えばC₁-C₄アルキルやC₁-C₄アルコキシで置換されてもよい。好ましくは、アリーレンとしてのR₅は、少なくとも1個の結合サイトに対してオルソの位置にC₁-C₄アルキル及びC₁-C₄アルコキシで置換されている1,3-又は1,4-フェニレンである。置換されたアリーレンの例は、1-メチル-2,4-フェニレン、1,5-ジメチル-2,4-フェニレン、1-メトキシ-2,4-フェニレンと1-メチル-2,7-ナフチレンである。

【0044】

アラルキレンとしてのR₅は、好ましくは、ナフチルアルキレンと最も好ましくは、フェニルアルキレンである。アラルキレン中のアルキレン基は好ましくは1~12、更に好ましくは1~6、また最も好ましくは1~4個の炭素原子を含む。最も好ましくは、アラルキレン中のアルキレン基は、メチレン及びエチレンである。いくつかの例としては、1,3-又は1,4-ベンジレン、ナフス-2-イル-7-メチレン、6-メチル-1,3-又は-1,4-ベンジレン及び6-メトキシ-1,3-又は-1,4-ベンジレンである。

10

【0045】

R₅がシクロアルキレンである場合、これは、好ましくはC₅-C₆シクロアルキレンであり、最も好ましくは非置換又はメチルで置換したシクロヘキシレンである。いくつかの例としては、1,3-シクロブチブチレン、1,3-シクロペンチレン、1,3-又は1,4-シクロヘキシレン、1,3-又は1,4-シクロヘプチレン、1,3-又は1,4-又は1,5-シクロオクチレン、4-メチル-1,3-シクロペンチレン、4-メチル-1,3-シクロヘキシレン、4,4-ジメチル-1,3-シクロヘキシレン、3-メチル-又は3,3-ジメチル-1,4-シクロヘキシレン、3,5-ジメチル-1,3-シクロヘキシレン及び2,4-ジメチル-1,4-シクロヘキシレンである。

20

【0046】

R₅がシクロアルキレン-アルキレンである場合、これは、好ましくはシクロペンチレン-C₁-C₄アルキレンと、特にシクロヘキシレン-C₁-C₄アルキレンであり、それぞれ非置換、又はC₁-C₄アルキル、特にメチルでモノ-又はポリ-置換したものである。更に好ましくは、前記基シクロアルキレン-アルキレンは、シクロヘキシレン-エチレンであり、また最も好ましくは、シクロヘキシレン-メチレンであり、それぞれ非置換又は1~3個のメチル基でシクロヘキシレン基中に置換されたものである。いくつかの例は、シクロペンタ-1-イル-3-メチレン、3-メチル-シクロペンタ-1-イル-3-メチレン、3,4-ジメチル-シクロペンタ-1-イル-3-メチレン、3,4,4-トリメチル-シクロペンタ-1-イル-3-メチレン、シクロヘキサ-1-イル-3-又は-4-メチレン、3-又は4-又は5-メチル-シクロヘキサ-1-イル-3-又は-4-メチレン、3,4-又は3,5-ジメチル-シクロヘクス-1-イル-3-又は-4-メチレン及び3,4,5-又は3,4,4-又は3,5,5-トリメチル-シクロヘクス-1-イル-3-又は-4-メチレンである。

30

【0047】

R₅がアルキレン-シクロアルキレン-アルキレンである場合、これは、好ましくはC₁-C₄アルキレン-シクロペンチレン-C₁-C₄アルキレン、特にC₁-C₄アルキレン-シクロヘキシレン-C₁-C₄アルキレンであり、それぞれ非置換又はC₁-C₄アルキル、特にメチルでモノ-又はポリ-置換したものである。更に好ましくは、前記の基アルキレン-シクロアルキレン-アルキレンは、エチレン-シクロヘキシレン-エチレンであり、また最も好ましくは、メチレン-シクロヘキシレン-メチレンであり、それぞれ非置換又は1~3個のメチル基でシクロヘキシレン基中に置換されたものである。いくつかの例としては、シクロペンタン-1,3-ジメチレン、3-メチル-シクロペンタン-1,3-ジメチレン、3,4-ジメチル-シクロペンタン-1,3-ジメチレン、3,4,4-トリメチル-シクロペンタン-1,3-ジメチレン、シクロヘキサン-1,3-又は-1,4-ジメチレン、3-又は4-又は5-メチル-シクロヘキサン-1,3-又は-1,4-

40

50

ジメチレン、3, 4 - 又は 3, 5 - ジメチル - シクロヘキサン - 1, 3 - 又は - 1, 4 - ジメチレン、3, 4, 5 - 又は 3, 4, 4 - 又は 3, 5, 5 - トリメチル - シクロヘキサン - 1, 3 - 又は - 1, 4 - ジメチレンである。

【0048】

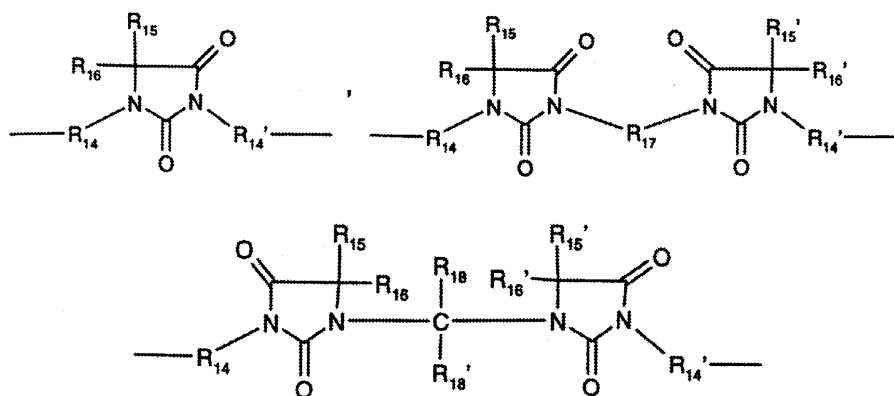
$C_3 - C_8$ シクロアルキレン - $C_1 - C_2$ アルキレン - $C_3 - C_8$ シクロアルキレン又は $C_6 - C_{10}$ アリレン - $C_1 - C_2$ アルキレン - $C_6 - C_{10}$ アリレンとしての R_5 は、好ましくは $C_5 - C_6$ シクロアルキレン - メチレン - $C_5 - C_6$ シクロアルキレン又はフェニレン - メチレン - フェニレンであり、それぞれ非置換又はシクロアルキル若しくはフェニル環に1個以上のメチル基で置換されていてもよい。

【0049】

R_5 がヒダントイン基を含む脂肪族 - 複素環式基である場合は、それは、例えば下記式：

【0050】

【化39】



【0051】

(式中、

R_{14} 及び R_{14}' は、それぞれ、 $C_1 - C_6$ アルキレン、好ましくは $C_2 - C_4$ アルキレン、特に $C_2 - C_3$ アルキレンであり； R_{15} 、 R_{15}' 、 R_{16} 及び R_{16}' は、それぞれ他と独立に、水素、 $C_1 - C_6$ アルキル又は $C_5 - C_7$ シクロアルキルであり、好ましくはそれぞれ他と独立に、水素又は $C_1 - C_4$ アルキルであり、また特にそれぞれがメチルであり； R_{15} は、 $C_1 - C_{12}$ アルキレンであり、好ましくは $C_1 - C_6$ アルキレンであり；そして R_{16} 及び R_{16}' は、それぞれ他と独立に、水素又は $C_1 - C_4$ アルキルであり、好ましくは水素又はメチルである)のいずれかの基に相当する。

【0052】

式(5d)における基 R_5 は、対称又は好ましくは非対称の構造を有する。

【0053】

式(5d)の基 Q_1 の好ましい基は、ここにおいて R_5 は、直鎖又は分岐 $C_6 - C_{10}$ アルキレンであり；それぞれ非置換又は1~3個のメチル基でシクロヘキシルの部分で置換されたシクロヘキシル - メチレン又はシクロヘキシル - メチレン - シクロヘキシルであるか；又はそれぞれ非置換又はメチルでフェニルの部分が置換された、フェニレン又はフェニレン - メチレン - フェニレンである、それらを含む。

【0054】

前記の二価基 R_5 は、好ましくはジイソシアネートから、また最も好ましくは、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、トルイレン-2, 4-ジイソシアネート(TDI)、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、1, 6-ジイソシアナト-2, 2, 4-トリメチル-n-ヘキサン(TMDI)、メチレンビス(フェニルイソシアネート)、メチレンビス(シクロヘキシルイ-4-イソシアネート)及びヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)の群から選択されるジイソシアネートから、誘導される。

【 0 0 5 5 】

基 $a1k$ 及び $a1k$ は、それぞれ他と独立に、好ましくは $C_2 - C_8$ アルキレン基であり、更に好ましくは $C_2 - C_4$ アルキレン基であり、また最も好ましくは 1, 2 - エチレン基である。

【 0 0 5 6 】

R_6 は、好ましくはメチル又は特に水素である。

【 0 0 5 7 】

P_1 は、 Q_1 が前記式 (5a)、(5b) 又は (5c) の基であり、またその中に含まれる前記可変要素に対して前に与えられた意味と好適性がいずれの場合にも適合する前記式 (5) の基である。

10

【 0 0 5 8 】

P_1 は、好ましくは、 Q_1 が前記式 (5a) の基である前記式 (5) の基であり、また最も好ましくは、後に与えられる式 (5) 又は (5) の基である。

【 0 0 5 9 】

Q が基 R_3 である場合、 R_3 に対して前に与えられた意味と好適性がいずれの場合にも適合する。

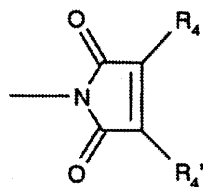
【 0 0 6 0 】

Q が、 $-NR-$ 、 $-NR-$ 、 $-NR_1-$ 又は $-NR_1-$ と一緒に少なくとも 1 個の架橋結合可能な基を含む環を形成する場合、それは、それぞれの場合に、例えば式 (5b)

20

【 0 0 6 1 】

【 化 4 0 】



(5b')

【 0 0 6 2 】

(式中、

R_4 及び R_4 は、それぞれ前記に定義したものであり、また好ましくはそれぞれメチルである) の基である。

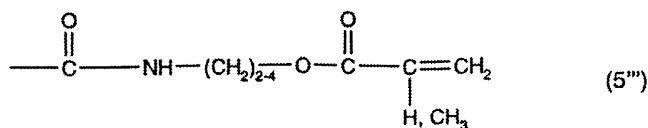
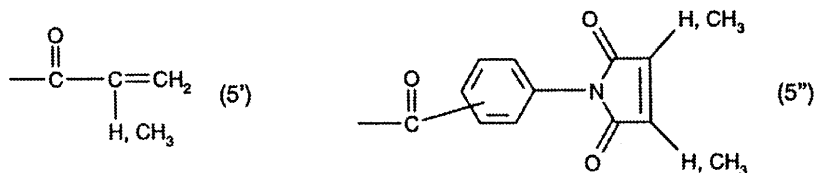
30

【 0 0 6 3 】

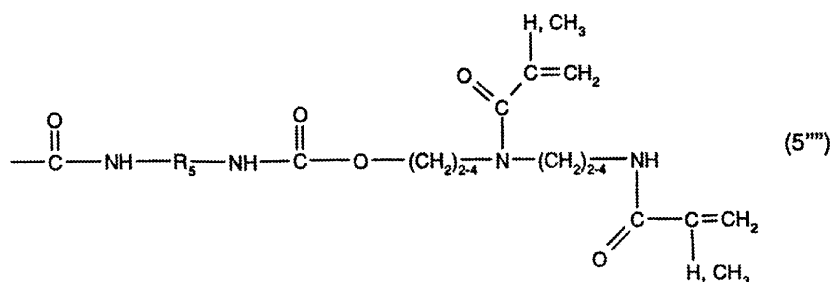
特に好ましい基 Q は、下記式：

【 0 0 6 4 】

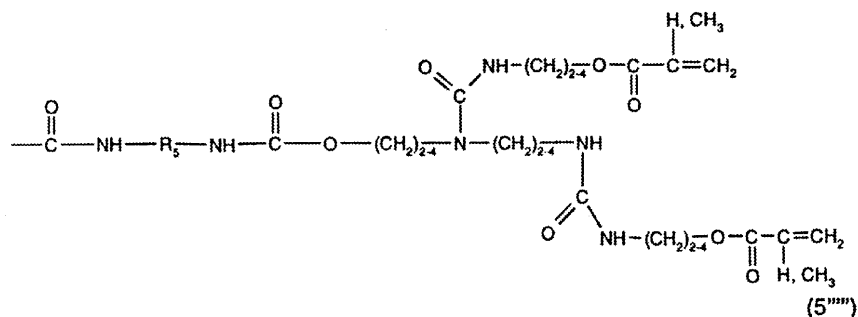
【 化 4 1 】



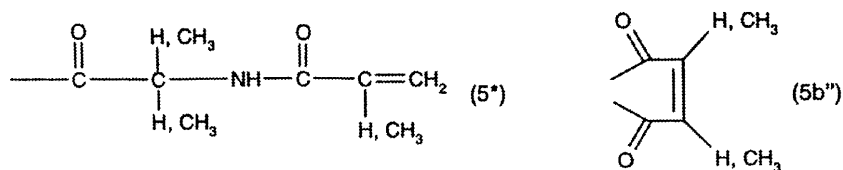
10



20



30



【 0 0 6 5 】

(式中、

R₅は、前記と同義であり、好適なものも同義である) のいずれかの基に相当する。

40

【 0 0 6 6 】

基Qとして特に好ましいのは、上記式 (5) 及び (5) の基である。

【 0 0 6 7 】

R 及び R は、それぞれ他と独立に、例えば、水素あるいは非置換、又は例えば、ヒドロキシ - 若しくは C₁ - C₄アルコキシ - 置換 C₁ - C₆アルキルであり、好ましくは水素又は非置換若しくはヒドロキシ - 置換 C₁ - C₄アルキルであり、更に好ましくは水素、C₁ - C₂アルキル又はヒドロキシ - C₁ - C₂アルキルであり、最も好ましくは水素である。基 R 及び R は、異なってもよく、又は好ましくは、同一であってもよい。

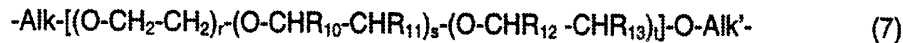
【 0 0 6 8 】

基 A₁がポリアルキレングリコール基である場合、この基は、例えば、式 (7) :

50

【 0 0 6 9 】

【 化 4 2 】



【 0 0 7 0 】

(式中、

(A l k) 及び (A l k) は、それぞれ他と独立に、直鎖又は分岐の、非置換、又は例えばヒドロキシ置換 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ アルキレン基であり；基 R_{10} 及び R_{11} のうち一方は水素であり、そして他方はメチルであり；基 R_{12} 及び R_{13} の一方は水素であり、そして他方は $\text{C}_2 - \text{C}_4$ アルキルであり；そして r 、 s 及び t は、それぞれ他と独立に、($r + s + t$) の合計が 1 ~ 100 である、0 ~ 100 までの数である) の基に相当する。

10

【 0 0 7 1 】

式 (7) において、(A l k) 及び (A l k) は、それぞれ他と独立に、好ましくは直鎖又は分岐 $\text{C}_2 - \text{C}_8$ アルキレンであり、より好ましくは直鎖又は分岐 $\text{C}_2 - \text{C}_6$ アルキレンであり、最も好ましくは直鎖又は分岐 $\text{C}_2 - \text{C}_4$ アルキレンである。特に好ましい基 (A l k) 及び (A l k) の例は、1, 2 - エチレン、1, 2 - プロピレン及び 1, 3 - プロピレンである。基 (A l k) 及び (A l k) は、異なっているとしてもよく、又は好ましくは、同一であってもよい。

【 0 0 7 2 】

r 、 s 及び t は、それぞれ他と独立に、好ましくは、($r + s + t$) の合計が 2 ~ 80 である、0 ~ 80 までの数である。最も好ましくは、 r 、 s 及び t は、それぞれ他と独立に、($r + s + t$) の合計が 4 ~ 50 であり、そして特に 8 ~ 50 である、0 ~ 50 までの数である。

20

【 0 0 7 3 】

基 R_{12} 及び R_{13} について、一方は水素であり、また他方は好ましくはエチルである。

【 0 0 7 4 】

ポリアルキレングリコール基 A_1 の好ましい実施態様は：

(i) (A l k) 及び (A l k) が、それぞれ他と独立に、直鎖又は分岐 $\text{C}_2 - \text{C}_6$ アルキレンであり、 t が 0 であり、そして r 及び s が、それぞれ他と独立に、($r + s$) の合計が 1 ~ 100 である、0 ~ 100 までの数であり；好ましくは、($r + s$) の合計が 2 ~ 80 である、0 ~ 80 までの数であり；また最も好ましくは、($r + s$) の合計が 4 ~ 50 又は特に 8 ~ 50 である、0 ~ 50 までの数である、式 (7) の基であり；

30

(ii) (A l k) 及び (A l k) が、同一であり、そしてそれぞれが、直鎖又は分岐 $\text{C}_2 - \text{C}_4$ アルキレンであり、 s 及び t がそれぞれ 0 であり、そして r が、1 ~ 100 までの数であり；好ましくは、2 ~ 80 までの数であり、好ましくは、4 ~ 50 までの数であり、また最も好ましくは、8 ~ 50 までの数である、式 (7) の基である。

【 0 0 7 5 】

A がアルキレン基の場合、それは、好ましくは非置換又はヒドロキシ置換 $\text{C}_2 - \text{C}_{12}$ アルキレン基であり、より好ましくは非置換又はヒドロキシ置換 $\text{C}_2 - \text{C}_8$ アルキレン基であり、また最も好ましくは $\text{C}_2 - \text{C}_6$ アルキレン基であり、この基は、いずれの場合も分岐しており、また好ましくは直鎖である。適切なアルキレンセグメント A の例は、1, 2 - エチレン、1, 2 - 又は 1, 3 - プロピレン、2 - ヒドロキシ - 1, 3 - プロピレン、1, 4 - ブチレン、1, 5 - ペンチレン及び 1, 6 - ヘキシレンである。

40

【 0 0 7 6 】

本発明によるセグメント A の好ましい実施態様は：

(i) R 及び R が、それぞれ水素又は $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキルであり、そして A_1 が、式 (7 a)：

【 0 0 7 7 】

【 化 4 3 】

50



【 0 0 7 8 】

(式 中、

(A l k) と (A l k ') は、同一であり、そしてそれぞれは、直鎖又は分岐 C₂ - C₆ アルキレンであり、

R₁₀ 及び R₁₁ の一方は、水素であり、そして他方は、メチルであり、そして

r 及び s は、それぞれ他と独立に、0 ~ 80 までの数であり、そして特に、(r + s) の合計は、2 ~ 80 である、0 ~ 50 までの数であり、好ましくは、4 ~ 50 までの数であり、最も好ましくは、8 ~ 50 までの数である) の二価ポリアルキレングリコール基であり、

10

(ii) R 及び R ' が、それぞれ水素であり、そして A₁ が、式 (7 b) :

【 0 0 7 9 】

【 化 4 4 】



【 0 0 8 0 】

(式 中、

20

(A l k) 及び (A l k ') は、同一であり、そしてそれぞれは、直鎖又は分岐 C₂ - C₄ アルキレンであり、そして

r は、4 ~ 50 までの数であり、特に 8 ~ 50 までの数である) の二価ポリアルキレングリコール基である式 (2 a) の二価基である。

(iii) R 及び R ' が、それぞれヒドロキシ置換 C₁ - C₄ アルキルであり、そして A₁ が C₂ - C₆ アルキレン基である式 (2 a) の二価基である。

【 0 0 8 1 】

ブロックコポリマーの組成、例えば本文で述べた式 (7) と (7 a) のポリマーフラグメントはいずれの場合も平均統計組成に常に対応する。このことは、究極の平均統計組成が個々のパラメーターに対応するとすれば、ブロックコポリマー基が交互ユニットを有するものも、繰り返しの同一ユニットを有するものも、又は交互ユニットと繰り返しユニットとを混合して有するものも含むことを意味する。

30

【 0 0 8 2 】

本発明のブレポリマーは、同一のセグメント A、又は別のものとして、2 個以上の構造的に異なるセグメント A、例えば 2 又は 3 個、好ましくは 2 個の異なるセグメント A を有してもよい。

【 0 0 8 3 】

本発明による式 (2) のセグメント T に関して、R₅ に対して前に与えられた意味と選択が単独に X に対して当てはまる。したがって、本発明の好ましい実施態様においては、X は、脂肪族、環式脂肪族、脂肪族 - 環式脂肪族、芳香族又は芳香 - 脂肪族ジイソシアネート、特に、イソホロンジイソシアネート (I P D I)、トルイレン - 2 , 4 - ジイソシアネート (T D I)、メチレンビス (シクロヘキシルイソシアネート)、1 , 6 - ジイソシアナト - 2 , 2 , 4 - トリメチル - n - ヘキサン (T M D I)、メチレンビス (フェニルイソシアネート)、メチレンビス (シクロヘキシルイソシアネート) 及びヘキサメチレンジイソシアネート (H M D I) の群から選択されるジイソシアネートから、誘導される。

40

【 0 0 8 4 】

本発明のブレポリマーは、同一のセグメント T、又は別のものとして、2 個以上の構造的に異なるセグメント T を有してもよい。好ましくは、このブレポリマーは、同型のセグメント T を含む。

【 0 0 8 5 】

50

R_1 及び R_1 は、それぞれ他と独立に、好ましくは、水素あるいは非置換、又は、例えば、ヒドロキシ - 若しくは $C_1 - C_4$ アルコキシ - 置換 $C_1 - C_6$ アルキルであり、好ましくは水素又は非置換若しくはヒドロキシ - 置換 $C_1 - C_4$ アルキルであり、更に好ましくは水素、 $C_1 - C_2$ アルキル又はヒドロキシ - $C_1 - C_2$ アルキルであり、そして最も好ましくは水素である。基 R_1 及び R_1 は、異なってもよく、また好ましくは、同一でもよい。本発明の好ましい実施態様においては、 R 、 R 、 R_1 及び R_1 は、それぞれ同一の意味を有し、また特に水素である。

【 0 0 8 6 】

前記の基 B_1 は、例えば、直鎖又は分岐 $C_3 - C_{24}$ アルキレン又は非置換若しくは $C_1 - C_4$ アルキル - 置換の、 $C_6 - C_{10}$ アリーレン、 $C_7 - C_{18}$ アラルキレン、 $C_6 - C_{10}$ アリーレン - $C_1 - C_2$ アルキレン - $C_6 - C_{10}$ アリーレン、 $C_3 - C_8$ シクロアルキレン、 $C_3 - C_8$ シクロアルキレン - $C_1 - C_6$ アルキレン、 $C_3 - C_8$ シクロアルキレン - $C_1 - C_2$ アルキレン - $C_3 - C_8$ シクロアルキレン又は $C_1 - C_6$ アルキレン - $C_3 - C_8$ シクロアルキレン - $C_1 - C_6$ アルキレンであってもよく、それらは、それぞれ式 (3) の $-N(R_2)-$ 基が少なくとも 1 個、式 (3) の、好ましくは、1 ~ 3、又は特に 1 又は 2 個の同一又は異なる基、更に好ましくは、式 (3) の 1 又は 2 個の同一の基、又は最も好ましくは、式 (3) の 1 個の基で中断されている。

【 0 0 8 7 】

好ましくは、基 B_1 は、上記式 (3) の 1 ~ 3 個の基、好ましくは 1 又は 2 個の基、また特に 1 個の基で中断されている、直鎖又は分岐 $C_4 - C_{24}$ アルキレン基である。

【 0 0 8 8 】

基 B_1 として特に好ましくは、式 (3) の 1 個の基で中断された、3 ~ 14 個の又は特に 4 ~ 12 個の炭素原子を有する直鎖又は分岐アルキレンである。

【 0 0 8 9 】

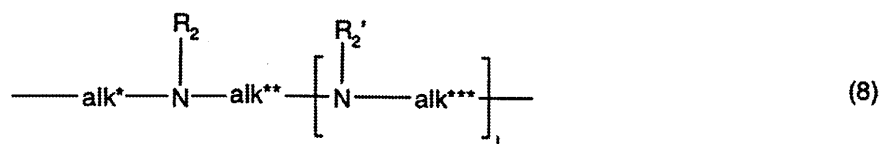
R_2 が基 Q 又は式 (4) の基である場合、その場合は、その中に含まれるセグメント A、B 及び T に対して、並びに可変要素 Q に対しては、前に与えられた意味、好適性及び条件がいずれの場合にも適合する。

【 0 0 9 0 】

好ましい基 B_1 の一つの基は、式 (8) :

【 0 0 9 1 】

【 化 4 5 】



【 0 0 9 2 】

(式中、

alk^* 、 alk^{**} 及び alk^{***} は、それぞれ他と独立に、 $C_2 - C_{12}$ アルキレン基であり、好ましくは $C_2 - C_6$ アルキレン基であり、そして最も好ましくは $C_2 - C_4$ アルキレン基であり；

1 は、数 0 又は 1、そして特に数 0 であり、そして

R_2 及び R_2' に対しては、単独に前に R_2 に与えられた意味と選択がいずれの場合にも適合する) の基に対応する。

【 0 0 9 3 】

本発明によるプレポリマーは、同一のセグメント B、又は別のものとして、2 個以上の構造的に異なるセグメント B を有してもよい。好ましくは、このプレポリマーは、式 (8a) :

【 0 0 9 4 】

【 化 4 6 】

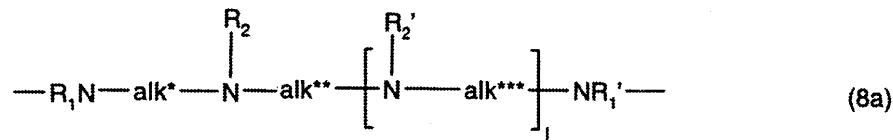
10

20

30

40

50



【 0 0 9 5 】

(式 中、

R_1 、 R_1' 、 R_2 、 R_2' 、 alk^* 、 alk^{**} 、 alk^{***} 及び l に対しては前に与えられた意味と好適性がいずれの場合にも適合する)の1個以上の異なるセグメントBを含む。

プレポリマーが異なるセグメントBを有する場合、それらは、好ましくは、 R_1 、 R_1' 、 alk^* 、 alk^{**} 、 alk^{***} 及び l に関しては同一であるが可変要素 R_2 及び/又は R_2'

に関しては異なる上記式(8a)の2、3又はそれ以上の異なるセグメントが混合した形態にある。一つの例は、 l がそれぞれの場合に、0であり、 R_1 、 R_1' 、 alk^* 及び alk^{**} が、それぞれの場合に、同一で、そして前に与えられた意味の一つを有し、そして異なるセグメント中の R_2 がそれぞれの場合に、基CP、基Q及び水素からなる群から選択される、他とは異なる一つの意味を有する式(8a)の2個以上の異なるセグメントが混合している。

【 0 0 9 6 】

別のものとして、例えば、 alk^* 、 alk^{**} 、 R_1 及び/又は R_1' に関して異なるセグメントBも考慮に入る。

【 0 0 9 7 】

ポリマーフラグメントCP及びCP中のセグメントAの数は、好ましくはセグメントBの数より大きい。ポリマーフラグメントCP及びCP中のセグメントA及びBの数は、好ましくは、1対0.01~0.5、好ましくは1対0.05~0.4、また最も好ましくは1対0.1~0.25の割合にある。

【 0 0 9 8 】

ポリマーフラグメントCPの平均分子量は、例えば、約350~2,5000、好ましくは500~10,000、最も好ましくは1,000~5,000の範囲である。

【 0 0 9 9 】

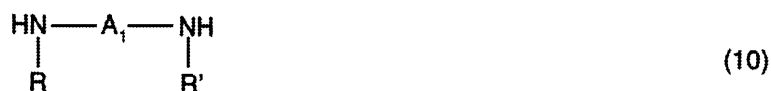
本発明の好ましい実施態様においては、ポリマーフラグメントCPは、両末端がセグメントAで終端されている。存在するいずれのポリマーフラグメントCPもセグメントAで終端されることが更に好ましい。

【 0 1 0 0 】

式(1)のプレポリマーは、それ自体は既知の方法、例えば、式(10)：

【 0 1 0 1 】

【 化 4 7 】

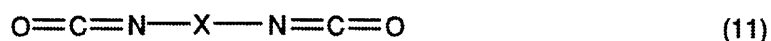


【 0 1 0 2 】

の化合物、式(11)：

【 0 1 0 3 】

【 化 4 8 】



【 0 1 0 4 】

の化合物、及び式(12)：

【 0 1 0 5 】

【化 4 9】



【 0 1 0 6 】

(式中、

A_1 、 R 、 R_1 、 R_1' 及び X に対しては前に与えられた意味及び好適性が、それぞれの場合に適合し、そして B_1 に対しては単独で、 B_1' に対して前に与えられた意味と好適性が適合するが、ただし式 (3) のアミン基における R_2 が、それぞれの場合に水素であることを除く) の化合物を反応させ、次いで式 (1a) :

10

【 0 1 0 7 】

【化 5 0】



【 0 1 0 8 】

(式中、

CP^* は、単独で CP に対して前に与えられた意味を有するが、ただし、セグメント B における R_2 は、水素又は基 $\text{CP} - \text{NR} - \text{H}$ であることを除き、そして R は、単独で R に対して前に与えられた意味を有する) のそのように得ることができるコポリマーを、式 (13) :

20

【 0 1 0 9 】

【化 5 1】



【 0 1 1 0 】

(式中、

Q_1 は、前に定義されたものであり、そして

Y は、例えば、ハロゲン、例えば臭素又は特に塩素；カルボキシル基 - COOH ；適切なカルボキシル基誘導体、例えば - COOR_{19} 基、(ここで、 R_{19} は、例えばフェニル又は $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキルである)、- $\text{CO} - \text{Hal}$ (ここで、 Hal は、ハロゲン、例えば - COBr 又は特に - COCl である)；又は - $\text{N} = \text{C} = \text{O}$ 基であるか、あるいは、

Q_1 は、 Y と一緒になって、例えばヘテロ原子として酸素原子を含む複素環式化合物を形成する) で示される化合物と反応させることにより製造することができる。

30

【 0 1 1 1 】

式 (10)、(11) 及び (12) の化合物は、既知の化合物又はそれ自体は既知の方法で得ることができる。式 (10) の好ましい化合物の例は、 N 、 N - ジヒドロキシアルキル - アルキレンジアミン類、例えば N 、 N - ジヒドロキシエチル - $\text{C}_2 - \text{C}_6$ アルキレンジアミン類、又は好ましくは様々の平均分子量のビス - アミノアルキレン - ポリアルキレングリコール類、例えば約 200 ~ 5,000 の平均分子量を有するいわゆるジェファミン (Jeffamine) 類、例えば 500 ~ 約 2,000 のビス (2 - アミノプロピル) ポリエチレングリコール又は 1,000 ~ 約 3,400 のビス (2 - アミノエチル) ポリエチレングリコール。式 (11) の適切なジイソシアネート類は、例えばイソホロンジイソシアネート (IPDI)、トリレン - 2,4 - ジイソシアネート (TDI)、メチレンビス (シクロヘキシルイソシアネート)、1,6 - ジイソシアナト - 2,2,4 - トリメチル - n - ヘキサン (TMDI)、メチレンビス (フェニルイソシアネート)、メチレンビス (シクロヘキシルイソシアネート) 及びヘキサメチレンジイソシアネート (HMDI)

40

50

である。式(12)の適切な化合物の例は、ポリアミン類、例えば対称又は非対称のジアルキレントリアミン類又はトリアルキレンテトラアミン類、例えばジエレントリアミン、N-2-アミノエチル-1,3-プロピレンジアミン、N,N-ビス(3-アミノプロピル)-アミン、N,N-ビス(6-アミノヘキシル)アミン又はトリエチレンテトラアミンである。この方法においては、例えば、式(10)、(11)及び(12)のそれぞれの1個の化合物、又は式(10)、(11)及び/又は(12)の2個以上の異なる化合物を使用(この後者の場合は式(1a)の数種のコポリマーの生成混合物が得られる)することができる。ひとつの好都合な変法は、例えば式(10)の2個以上の異なる化合物を式(11)及び(12)のそれぞれの1個の化合物と反応させることを含む。

【0112】

式(10)のジアミン、式(12)のポリアミン及び式(11)のジイソシアネートの反応は、水性又は水性-有機媒質中で効果的に実施される。適切な媒質は、特に、水と、容易に水に溶ける有機溶媒、例えば、メタノール、エタノール又はイソプロパノールのような、アルカノール、テトラヒドロフランのような環式エーテル、又はアセトンのようなケトンの混合物であることがわかった。特に好ましい反応媒質は、水と、50~85、好ましくは50~70の沸点を有する容易に水に溶ける溶媒の混合物、特に水/テトラヒドロフラン又は水/アセトン混合物である。

【0113】

この方法の第1反応工程における反応温度は、例えば-5~50、好ましくは0~30、最も好ましくは2~10である。

【0114】

反応時間は、約1~10時間、好ましくは2~8時間、最も好ましくは実際的であることがわかった2~3時間と、広い限界内で変化しうる。

【0115】

式(10)、(11)及び(12)の化合物の反応における化学量論量は、好ましくは、式(10)及び(12)の化合物に含まれるアミン基のモル当量の数、式(11)の化合物に含まれる前記イソシアナト基のモル当量の数より大であるように、選択される。例えば、式(11)の化合物におけるイソシアナト基に関して、式(10)及び(12)の化合物におけるアミン基の過剰は、0.02~1モル当量、好ましくは0.05~0.8モル当量、より好ましくは0.1~0.6モル当量、また最も好ましくは0.2~0.4モル当量である。

【0116】

式(10)の前記ジアミンを式(12)の前記ポリアミンに関してモル過剰で使うことが更に好ましい。式(10)の前記ジアミンの式(12)の前記ポリアミンに対するモル比は、1:0.01~1:0.5、好ましくは1:0.05~1:0.4であり、最も好ましくは1:0.1~1:0.3である場合、特に有利であることがわかった。

【0117】

もし、好ましくは、式(12)の化合物がトリアミンである場合、式(10)、(12)及び(11)の化合物は、例えば、式(10)の化合物が1当量、式(12)の化合物が0.05~0.4当量及び式(11)の化合物が0.7~1.6当量；好ましくは、式(10)の化合物が1当量、式(12)の化合物が0.1~0.3当量及び式(11)の化合物が0.85~1.35当量；最も好ましくは、式(10)の化合物が1当量、式(12)の化合物が約0.2当量及び式(11)の化合物が1.1~1.2当量のモル比で使われる。

【0118】

第1反応工程により得られた式(1a)のコポリマーの単離及び精製は、それ自体既知の方法、例えば抽出、蒸留、ろ過、限外ろ過又はクロマトグラフ法により行うことができる。

【0119】

式(1a)のコポリマーは、新規であり、本発明は、これらのコポリマーにも関する。こ

10

20

30

40

50

これらのコポリマーは、一般に液状であるか、又は大部分が水溶性である容易に溶解する化合物である。式(1a)のコポリマーの平均分子量は広い限度内で変わりうるが、好ましくは、例えば350~25,000、好ましくは500~10,000であり、最も好ましくは1,000~5,000である。

【0120】

第1反応工程により得られる式(1a)のコポリマーを含む反応液を式(13)の化合物と反応させることが可能で精製しなくとも、又は例えば限外ろ過のような通常の方法で精製すると、式(1)のプレポリマーを形成する。好都合には、例えば式(1a)の化合物の1モル当量に対して、いずれの場合にも、式(13)の化合物の、例えば0.1~1.5モル当量、好ましくは0.2~1モル当量、また最も好ましくは0.25~0.6モル当量がこの方法で用いられる。

10

【0121】

式(13)の化合物は、たいていの場合既知であるか、それ自体既知の方法で製造可能である。式(13)の好ましい化合物の例としては、塩化アリル又は臭化アリル、塩化アクリロイル、塩化メタクリロイル、ケイ皮酸クロリド、無水マレイン酸、モノ-又はジ-メチル無水マレイン酸、アクリル酸2-イソシアナトエチル又はメタクリル酸2-イソシアナトエチルである。

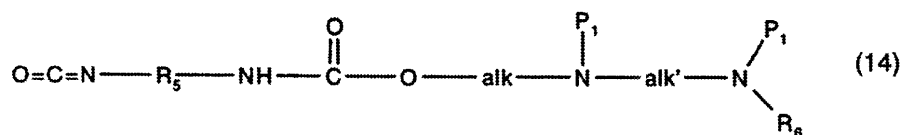
【0122】

式(13)の新規な化合物の群は、式(14)：

20

【0123】

【化52】



【0124】

(式中、

R_5 、 R_6 、 P_1 、alk及びalk' に対しては、前に与えられた意味と好適性がそれぞれの場合に適合する)の化合物に対応する。

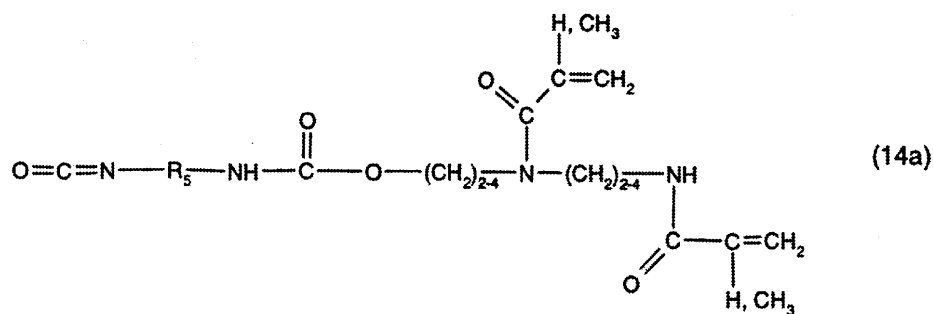
30

【0125】

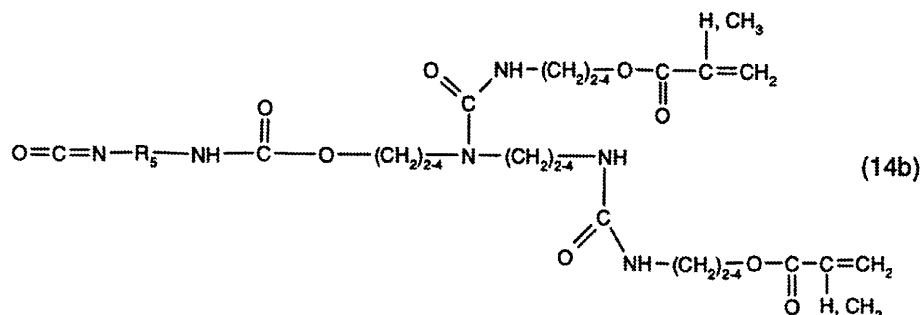
式(14)の化合物で好ましいのは、式(14a)又は(14b)：

【0126】

【化53】



10



20

【 0 1 2 7 】

(式中、

R_5 に対しては前に与えられた意味と好適性がそれぞれの場合に適合する) の化合物である。

【 0 1 2 8 】

式 (1 4) の化合物は、それ自体既知の方法で、例えば、必要ならモノ - 遮蔽されていてもよい、式 (1 5) :

【 0 1 2 9 】

【 化 5 4 】



30

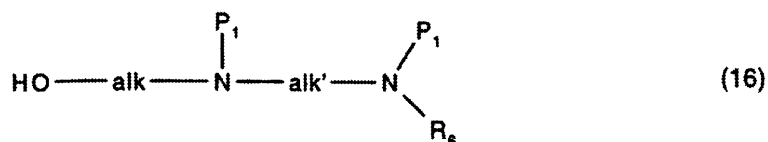
【 0 1 3 0 】

(式中、

R_5 は、前に定義したものである) のジイソシアネートを、式 (1 6) :

【 0 1 3 1 】

【 化 5 5 】



40

【 0 1 3 2 】

(式中、

R_6 、 P_1 、 alk 及び alk' は、それぞれ前に定義したものである) の化合物を不活性溶媒中で反応させることにより製造できる。異なった反応性のイソシアネート基を有するジイソシアネートをここで使用することが、異性体と二付加体の形成がそれによって実質的に押さえられるので、特に効果的である。異なる反応性は、例えば立体障害によってもたらすことができる。更に、異なる反応性は、ジイソシアネートのイソシアネート基を遮

50

蔽することによっても達成することができる。

【0133】

遮蔽剤は、ウレタンの化学からよく知られている。それらは、例えば、フェノール類（クレゾール、キシレノール）、ラクタム類（ ϵ -カプロラクタム）、オキシム類（アセトキシム、ベンゾフェノンオキシム）、活性-Hメチレン化合物類（ジエチルマロネート、エチルアセテート）、ピラゾール類又はベンゾトリアゾール類である。遮蔽剤については、例えばZ.W.ブイックス、ジュニア（Z. W. Wicks, Jr.）により、有機塗膜の進歩9（1981）、3～28頁（Progress in Organic Coatings, 9 (1981), pages 3 to 28）中で述べられている。

【0134】

式（15）の化合物と式（16）の化合物の反応のための好ましい不活性溶媒は、非プロトン性の、好ましくは、極性の溶媒、例えば炭化水素類（石油エーテル、メチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン）、ハロゲン化炭化水素類（クロロホルム、塩化メチレン、三塩化エタン、四塩化エタン、クロロベンゼン）、エーテル類（ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン）、ケトン類（アセトン、ジブチルケトン、メチルイソブチルケトン）、カルボン酸エステル類及びラクトン類（エチルアセテート、ブチロラクトン、バレロラクトン）、アルキル化カルボン酸アミド類（N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン）、ニトリル類（アセトニトリル）、スルホン類及びスルホキシド類（ジメチルスルホキシド、テトラメチレンスルホン）である。

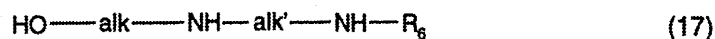
極性溶媒が好ましくは使用される。反応体は、効果的には当モル量で使用される。反応温度は、例えば0～200℃でよい。触媒が使用される場合は、温度は効果的には0～50℃の範囲、好ましくは室温でよい。適切な触媒は、例えばカルボン酸類のアルカリ金属塩類のような金属塩類、三級アミン類、例えば（C₁-C₆アルキル）₃N（トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン）、N-メチルピロリジン、N-メチルモルホリン、N,N-ジメチルピペリジン、ピリジン及び1,4-ジアザ-ビスシクロオクタンである。スズ塩類は、ジブチルスズジラウレート（dibutyltin dilaurate）及びスズジオクトエート（tin dioctoate）等のカルボン酸類のアルキルスズ塩類が、特に効果的であることがわかった。製造された化合物の単離と精製は、抽出、結晶化、再結晶化又はクロマトグラフによる精製法等の既知の方法で行われる。

【0135】

式（15）の化合物は既知であるか、又はそれ自体既知の方法で製造することが可能である。式（16）の化合物は新規であり、また本発明はそれらの化合物にも関する。それらの化合物は、例えば、下記式の化合物約1モル当量を、式（17）：

【0136】

【化56】



【0137】

（式中、
R₆、alk及びalk' は、それぞれ前に定義されたものである）の化合物約1モル当量を、式（13a）：

【0138】

【化57】



【0139】

（式中、

Y は、前に定義されたものであり、そして

Q₁ は、上記式 (5 a)、(5 b) 又は (5 c)、好ましくは (5 a) の基である) の化合物約 2 モル当量と反応させることにより製造することができる。

【0140】

式 (1 a) のコポリマー及び式 (13) の化合物の反応、並びに式 (17) の化合物及び式 (13 a) の化合物の反応は、下記条件下で実施される。ここで、式 (13) 及び (13 a) の化合物は、カルボン酸誘導体類であり、また特にカルボン酸ハライド類であり、アミドの形成には一般的な条件下、例えば温度は、例えば 0 ~ 80、好ましくは 0 ~ 50、最も好ましくは 0 ~ 25、双極性の非プロトン性溶媒、例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン、DMSO 等中、又は水と記述した溶媒の一つとの混合溶媒中、塩基、例えばアルカリ金属水酸化物等の存在下、そして、適切ならば、安定剤の存在下で実施される。適切な安定剤類は、例えば 2, 6 - ジアルキルフェノール類、ハイドロキノン誘導体類、例えばハイドロキノン又はヒドリキノンモノアルキルエーテル類、又は N - オキサイド類、例えば 4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - ピペリジン - 1 - イルである。反応時間は広い限度内で、変えうるが、例えば、30 分 ~ 12 時間、好ましくは 1 ~ 6 時間であり、また特に 2 ~ 3 時間が一般的には実際的であることがわかった。

10

【0141】

式 (13) 及び (13 a) の化合物がイソシアネート類である場合は、それらと式 (1 a) のコポリマー又は式 (17) の化合物との反応は、それぞれ式 (10)、(11) 及び (12) の化合物の反応に対して上で与えられた条件下で実施可能である。

20

【0142】

式 (13) 及び (13 a) の化合物がアルキルハライド類である場合は、それらと式 (1 a) のコポリマー又は式 (17) の化合物との反応は、それぞれ、例えば、アミン類のアルキル化に一般的な条件下で実施可能である。

【0143】

式 (13) 及び (13 a) の化合物が複素環式化合物である場合は、それらは、例えば、環式酸無水物、例えば無水マレイン酸であってもよいが、これは、それ自体既知の方法で、式 (1 a) の化合物又は式 (17) の化合物を用いて、それぞれイミド基を含む対応するコポリマーに変えられうる。

【0144】

本発明のプレポリマーは架橋結合可能であるが、架橋結合されないか、又は、少なくとも実質的に架橋結合されない。また、それらは、安定で、ホモ重合が起こらない結果として、自然な架橋結合をしているとでもいうべきである。

30

【0145】

本発明のプレポリマーは、都合よく液状であるか、又は容易に溶融するか、又は水溶性であり；それらの平均分子量は広い限度内で変わりうる。平均分子量は、例えば 350 ~ 25,000、好ましくは 500 ~ 10,000 であり、最も好ましくは、本発明のプレポリマーにとって効果的であることがわかっている 1,000 ~ 5,000 である。

【0146】

式 (1) のプレポリマーは、それ自体既知の方法、例えば抽出、沈殿、結晶化、再結晶化、ろ過、限外ろ過、クロマトグラフィ、逆浸透又は透析により単離と精製を行うことができるが、限外ろ過が特に好ましい。それらの精製工程を用いて本発明のプレポリマーは極めて純粋な形状、例えば溶剤のっていない液状又は溶融物、又は塩類のような反応生成物や出発原料や他の非重合体性の構成要素が入っていないか、又は少なくとも実質的に入っていない濃縮された水溶液等の形態で、得ることができる。

40

【0147】

本発明のプレポリマーの好ましい精製法である、限外ろ過は、それ自体は既知の方法で実施し得る。限外ろ過は、例えば 2 ~ 10 回繰り返して行うことができる。一方、この限外ろ過は、好ましい程度の純度が得られるまで連続して実施することも可能である。選択される純度の程度は、原則的には、できるだけ高く、また好ましくはプレポリマー中の望ま

50

しくない構成物の含量が例えば 0.001% 以下、また更に好ましくは 0.0001% (1 ppm) 以下になるように設定される。プレポリマーは、更に例えば、それらの合成の結果として、生理的見地から受け入れられる構成物、例えば塩化ナトリウムを含む可能性があるが、このような構成物は都合がいいことには 1% 以下、好ましくは 0.1% 以下、最も好ましくは 0.01% 以下の量だけ存在する。

【0148】

本発明による式(1)のプレポリマーは、既に前に述べたように、制御されたまた極めて効果的方法で、特に光-架橋により、架橋可能である。

【0149】

本発明は、したがって、更に、付加的ビニルモノマーの不在又は存在下で、式(1)のプレポリマーの光-架橋結合により得ることのできるポリマーにも関する。これらの架橋結合したポリマーは水に不溶性である。

10

【0150】

光-架橋結合においては、遊離基架橋結合を開始可能な光開始剤を適当に添加する。これらの例は当業者にはよく知られたもので、明確に述べることのできる適切な光開始剤は、ベンゾインメチルエーテル、1-ヒドロキシ-シクロヘキシルフェニルケトン、ダロキュア(Darocure) 1173 又はイルガキュア(Irgacure) タイプ類である。次いで、この架橋結合は、化学線照射、例えばUV光、又は電離照射、例えばガンマー線やX-線により行うことができる。

【0151】

20

この光重合は、例えば、プレポリマーが液体又は容易に熔融するプレポリマーである場合は、溶媒の添加なしで実施でき、又は適当な溶媒中でも起こる。適当な溶媒とは、原理的には、本発明によるポリマーを溶解するすべての溶媒であり、また付加的に使用可能なビニルモノマーであり、例えば、水、低級アルカノール類のようなアルコール類、エタノールやメタノール等、ジメチルホルムアミドのようなカルボン酸アミド類やジメチルスルホキシド、また適当な溶媒の混合物、例えば水とアルコール、例えば水/エタノールや水/メタノール混合物である。

【0152】

光-架橋結合は、好ましくは、無溶媒又は実質的無溶媒の条件下、又は好ましい精製工程である、限外ろ過の結果として得ることのできる本発明によるプレポリマーの水溶液から直接に、場合により、付加的ビニルモノマーの添加後にも、達成される。例えば、約15~90%の水溶液の光-架橋結合が実施できる。

30

【0153】

本発明の架橋結合したポリマーの生成のプロセスは、例えば、式(1)のプレポリマーを、特に実質的に純粋な形態、ともいべき、例えば、1回又は繰り返した限外ろ過の後で、無溶媒下又は実質的無溶媒条件下で、又は溶媒中で、特に水溶液中で、付加的ビニルモノマーの不在又は存在下で、光-架橋結合することを含む。

【0154】

本発明による光架橋結合で付加的に使用可能なビニルモノマーは親水性であっても又は疎水性であってもよく、又は疎水性と親水性のビニルモノマーの混合であってもよい。適切なビニルモノマーは、コンタクトレンズの製造で通常使用されるものを特に含む。「親水性ビニルモノマー」という表現は、水溶性であるか、又は少なくとも重量で10%の水を吸収できるポリマーをホモポリマーとして通常生成するモノマーを意味すると理解される。類推的に、「疎水性ビニルモノマー」という表現は、非水溶性であるか、又は重量で10%未満の水を吸収することのできるポリマーをホモポリマーとして通常生成するモノマーを意味すると理解される。

40

【0155】

一般に、典型的ビニルモノマーの約0.01~80ユニットが、式(1)のプレポリマーユニット当たり反応する。

【0156】

50

ビニルモノマーの割合は、もし使用すれば、好ましくは、式(1)のプレポリマーユニット当たり0.5~80ユニットであり、特に式(1)のプレポリマーユニット当たり1~30ユニットであり、最も好ましくは、式(1)のプレポリマーユニット当たり5~20ユニットである。

【0157】

疎水性ビニルモノマー、又は疎水性ビニルモノマーを重量で最少50%含む親水性ビニルモノマーと疎水性ビニルモノマーの混合体を使用することも好ましい。その方法で、含水量をそれほど減らすことなしに、ポリマーの機械的特性を改良できる。しかし、原理的には、従来の疎水性ビニルモノマーと従来の親水性ビニルモノマーの両方が式(1)のプレポリマーと共重合するのに適している。

10

【0158】

適切な疎水性ビニルモノマーは、下記のものすべてを網羅したリストではないが、 $C_1 - C_{18}$ アルキルアクリレート類及びメタクリレート類、 $C_3 - C_{18}$ アルキルアクリルアミド類及び-メタクリルアミド類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ビニル- $C_1 - C_{18}$ アルカノエート類(alkanoates)、 $C_2 - C_{18}$ アルケン類、 $C_2 - C_{18}$ ハロアルケン類、スチレン、 $C_1 - C_6$ アルキルスチレン、アルキル部分が1~6個の炭素原子を有するビニルアルキルエーテル類、 $C_2 - C_{10}$ ペルフルオロアルキルアクリレート類とメタクリレート類又はそれに対応して部分的にフッ素化されたアクリレート類とメタクリレート類、 $C_3 - C_{12}$ ペルフルオロアルキル-エチル-チオカルボニルアミノエチルアクリレート類とメタクリレート類、アクリロキシ-及びメタクリロキシ-アルキルシロキサン類、N-ビニルカルバゾール、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、メサコン酸等の $C_1 - C_{12}$ アルキルエステル類を含む。

20

【0159】

好ましいのは、例えば3~5個の炭素原子を有するビニル性不飽和カルボン酸類の $C_1 - C_4$ アルキルエステル類又は5個までの炭素原子を有するカルボン酸のビニルエステル類である。

【0160】

適切な疎水性ビニルモノマーは、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルバレレート、スチレン、クロロプレン、ビニルクロライド、ビニリデンクロライド、アクリロニトリル、1-ブテン、ブタジエン、メタクリロニトリル、ビニルトルエン、ビニルエチルエーテル、ペルフルオロヘキシルエチルチオカルボニルアミノエチルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、トリフルオロエチルメタクリレート、ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート、ヘキサフルオロブチルメタクリレート、トリス-トリメチルシロキシ-シリルプロピルメタクリレート、3-メタクリロキシプロピルペンタメチルジシロキサン及びビス(メタクリロキシプロピル)テトラメチルジシロキサンを含む。

30

【0161】

適切な親水性ビニルモノマーは、下記のものすべてを網羅したリストではないが、ヒドロキシ-置換低級アルキルアクリレート類及びメタクリレート類、アクリルアミド、メタクリルアミド、低級アルキルアクリルアミド及び-メタクリルアミド、エトキシ化アクリレート類及びメタクリレート類、ヒドロキシ-置換低級アルキルアクリルアミド類及びメタクリルアミド類、ヒドロキシ-置換低級アルキルビニルエーテル類、エチレンスルホン酸ナトリウム、スチレンスルホン酸ナトリウム、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、N-ビニルピロール、N-ビニルスクシンイミド、N-ビニルピロリドン、2-又は4-ビニルピリジン、アクリル酸、メタクリル酸、アミノ-(「アミの」という用語は4級アンモニウムをも含む)、モノ-低級アルキルアミノ-又はジ-低級アルキルアミノ-低級アルキルアクリレート類及びメタクリレート、アリルアルコールなどを含む。好ましくは、例えば、ヒドロキシ-置換 $C_2 - C_4$ アルキル(メタ)アクリレート類

40

50

、5 - から7 - 員N - ビニルラクタム類、N , N - ジ - C₁ - C₄アルキル - (メタ)アクリルアミド類及び全部で3 ~ 5個の炭素原子を有するビニル性不飽和カルボン酸類である。

【0162】

適切な親水性ビニルモノマーの例は、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、アリルアルコール、ビニルピリジン、ビニルピロリジン、グルセロールメタクリレート、N - (1, 1 - ジメチル - 3 - オキソブチル) - アクリルアミド等を含む。

【0163】

好ましい疎水性ビニルモノマーは、メチルメタクリレート及びビニルアセテートである。

10

【0164】

好ましい親水性ビニルモノマーは、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、N - ビニルピロリドン及びアクリルアミドである。

【0165】

本発明のプレポリマーは、それ自体既知の方法で加工でき、例えば、適当なコンタクトレンズの成形用型中で本発明のプレポリマーの光架橋結合を行うことで成形品、特にコンタクトレンズを形成することができる。したがって、本発明は、更に、本発明のプレポリマーから実質的になる成形品に関する。更に、本発明の成形品は、例えば、コンタクトレンズ以外の、例えば眼内レンズ、目の装飾品等のバイオメディカル又は特別の眼科成形品、心臓弁、人口動脈等の外科用成形品、また拡散コントロール用メンブレン類等のフィルムやメンブレン類、情報保管用ホト - ストラクチャブル (photo-structurable) フィルム類、またエッチレジストやスクリーン印刷レジスト用メンブレン類や成形品等のホトレジスト材料である。

20

【0166】

成形品製造用の好ましい方法は、次の工程を含む：

a) 室温で液状であるか、又は容易に溶融し、また実質的に溶剤を含まない式(1)のプレポリマーを付加的ビニルモノマー及び/又は光開始剤の不在又は存在下で成形用型に導入する工程、

b) 60秒を超えない期間の間光架橋結合を行う工程、

c) 成形用型から成形品を取り出すために成形用型を開く工程。

30

【0167】

成形品製造用の他の好ましい方法は、次の工程を含む：

a) 式(1)の水溶性プレポリマーの実質的な水溶液を付加的ビニルモノマー及び/又は光開始剤の不在又は存在下で生成させる工程、

b) 得られる溶液を成形用型に導入する工程、

c) 60秒を超えない期間の間光架橋結合を行う工程、

d) 成形用型から成形品を取り出すために成形用型を開く工程。

【0168】

前記好ましい方法においては、付加的ビニルモノマーを存在させないでプレポリマーを入れることがいずれの場合にも特に好まれる。光開始剤を存在させてプレポリマーを型に導入することが更に好まれる。

40

【0169】

本発明のプレポリマーを成形用型に導入するために、特に、例えば滴下式導入における、従来の計量のように、それ自体既知の方法を使用することが可能である。好ましいビニルモノマーは、もし存在すれば、与えられた量の前記のコモノマーである。存在し得るビニルモノマーは、まず本発明のプレポリマーと効果的に混合され、それから成形用型に導入される。

【0170】

適切な成形用型は、例えばポリプロピレン製である。再使用可能な成形用型の好ましい材

50

料は、例えば石英、サファイヤ又は金属である。

【0171】

もし製造すべき成形品がコンタクトレンズである場合は、それらは、それ自体は既知の方法、例えばUS - A - 3 4 0 8 4 2 9に記載される、例えば、従来のスピン - キャスティング成形用型中で、又は例えばUS - A - 4 3 4 7 1 9 8に記載される静止成形用型中での全 - 成形方法 (full-mould process) で製造することができる。

【0172】

光 - 架橋結合は、例えば化学線照射、例えばUV光、又は電離照射、例えばガンマー線やX - 線により、成形用型中で行うことができる。

【0173】

既に述べたように、前記光 - 架橋結合は、遊離基架橋結合を開始可能な光開始剤の存在下で好都合に行われる。光開始剤は、成形用型に導入する前に、好ましくは、ポリマーと光開始剤と一緒に混合して、本発明のプレポリマーに好都合に加えられる。光開始剤の量は、広い限界内で、選択し得るが、ポリマーに対し0.05g/gまでの量や、特に、ポリマーに対して0.003g/gまでの量が有利であることがわかっている。

【0174】

本発明によると、次のことは強調されるべきである。即ち、架橋結合は短時間で、例えば60分以内、好ましくは20分以内、特に10分以内、より好ましくは5分以内、更に好ましくは1分以内、また最も好ましくは30秒以内で起こり得る。

【0175】

成形品を成形用型から取り出すための型の開放 (opening) はそれ自体は既知の方法で行うことができる。

【0176】

本発明により製造される成形品がコンタクトレンズであり、またこのコンタクトレンズが、本発明の予め精製されたプレポリマーから無溶剤の条件で製造された場合は、成形品を取り出した後は、通常、精製工程、例えば抽出を引き続いて行う必要はない。なぜなら、使用されたプレポリマーは望ましくない低分子量成分を何ら含まず、結果として、架橋結合した生成物もこのような成分を含まないか、又は実質的に含まず、引き続いての抽出なしで済ますことが可能であるためである。このコンタクトレンズは、したがって、水和による従来法で直接にそのまま使用可能なコンタクトレンズに変えることができる。様々な含水量を有するそのまま使用可能なコンタクトレンズを製造できる水和の適切な形態は、当業者には既知である。コンタクトレンズは、例えば水中、塩水溶液中、特に1,000ml (単位: mosm/l) 中、約200 ~ 450ミリosmol、好ましくは約250 ~ 350 mosm/l、また特に約300 mosm/lのオスモル濃度を有する塩水溶液中、又は水若しくは塩水溶液と、生理的に許容し得る極性有機溶媒、例えばグリセロールとの混合液中で膨潤させる。水中又は塩水溶液中のプレポリマーの膨潤が好ましい。

【0177】

水和に使用される塩水溶液は、好都合には、生理的に許容し得る塩類の溶液で、コンタクトレンズケア - の分野では一般的な緩衝塩類、例えばリン酸塩類、又はコンタクトレンズケア - の分野では一般的な、特に、アルカリ金属ハロゲン化物類のような等浸透圧化剤、例えば塩化ナトリウムやこれらの混合物の溶液である。特に適切な塩溶液の例は、人工の、好ましくは、pHとオスモル濃度に関して天然の涙流体に適合させている、緩衝された涙流体、例えば非緩衝又は好ましくは緩衝された、例えばリン酸塩緩衝剤で緩衝した、食塩水であり、この液のオスモル濃度とpHはヒトの涙流体のオスモル濃度とpHに対応している。

【0178】

前に定義した水和用流体は、好ましくは純粋、つまり、望ましくない構成物質は入っていないか又は実質的に入っていないのがよい。最も好ましくは、水和用流体は純水であるか、又は前記した人工涙流体である。

【0179】

本発明により製造される成形品がコンタクトレンズであり、またこのコンタクトレンズが、本発明の予め精製されたプレポリマーの水溶液から製造された場合は、架橋結合した生成物もまた厄介な不純物を何ら含んでいない。したがって、通常は引き続いて抽出をする必要はない。架橋結合は実質的な水溶液中で行われるので、引き続き水和を行う必要もない。したがって、好都合な実施態様によると、この方法によって得られるコンタクトレンズは、これらのレンズが、抽出せずに意図されたものとして使用に適するという事実をもって区別される。「意図されたものとして使用」という表現は、上記コンタクトレンズがヒトの目に挿入可能であるということを特に意味すると本文脈中で理解される。

【0180】

本発明により得られるコンタクトレンズは、ある種の特別な、また極めて有利な特性を有する。これらの特性の中では、例えばヒトの角膜との卓越した適合性があるといっているが、これは含水量、酸素透過性及び機械特性の比が調和しているためである。本発明のコンタクトレンズは、更に、高い寸法安定性を有する。例えば、約120度のオートクレーブを行った後でも形状変化を見出せない。

【0181】

また次の事実についても注目されるべきであろう。即ち、本発明のコンタクトレンズは、特に式(1)の架橋結合したポリマーを含むものであるが、従来技術に比して非常に簡単でかつ効率のいい方法で製造可能であるということである。このことはいくつかの要因による。第一に、出発原料が低コストで入手又は調達できることである。第二に、プレポリマーは驚くほど安定で、そのためにハイグレードな精製に耐え得るという利点があることである。したがって、架橋結合のおかげで、特に、重合しない構成物質を手間のかかる抽出のような引き続いての精製を事実上何ら要さないポリマーを使用できるということである。更に、この架橋結合は無溶剤の条件下又は水溶液中で実施でき、その結果、引き続いての溶媒交換や水和工程が不用になる。最後に、光重合が短時間で起こり、この見地から、本発明のコンタクトレンズの製造プロセスは極端に経済的になるということである。

【0182】

前に述べた利点のすべては、無論、コンタクトレンズにのみ適合するのではなく本発明の他の成形物にも適合する。本発明の成形品製造における多様な利点ある態様の総和は、本発明の成形品が、例えば、短期間着用され、次に新しいレンズで置き換えられるコンタクトレンズのようなマス・製造される商品に特に適しているということに帰結する。

【0183】

下記する実施例においては、特に規定しない限り、量は重量基準、温度はセ氏度である。

【0184】

実施例1

(ポリ尿素の生成)：ガラス器具中に、テトラヒドロフラン(THF)(300g)、水(160g)、ビス(2-アミノプロピル)ポリエチレングリコール800(95.7g)、ビス(2-アミノプロピル)ポリエチレングリコール500(65.68g)及びジエチレントリアミン(4.13g)を入れた。約3~6の内部温度で、THF(35g)中のイソホロンジイソシアネート(48.91g)の溶液を強く攪拌しながら滴下して加え、反応混合物を放置して2~6で約25分間更に反応させた。内部温度はそのとき約3時間にわたり25~30に上昇した。反応終了後、THFをロータリーエバポレータにより減圧下で留去した。次に、水溶液を室温で0.45µmフィルタでろ過し、かつ1kDフィルタで限外ろ過して精製した。精製した溶液を濃縮し、残滓を70/0.1mbarで約1時間乾燥した。0.31モル当量(アミンの)/gの帯黄色高粘性のポリ尿素を得た。

【0185】

実施例2

(架橋結合可能なポリ尿素の製造)：実施例1と同様に、THF(300ml)と水(160ml)中に、ビス(2-アミノプロピル)ポリエチレングリコール800(95.7g)、ビス(2-アミノプロピル)ポリエチレングリコール500(65.68g)及びジエ

チレントリアミン (4 . 1 3 g) を入れた。THF (1 6 0 ml) 中のイソホロンジイソシアネート (4 8 . 9 1 g) の溶液を滴下して加えた。反応混合物を放置して 3 ~ 8 で約 1 0 5 分間更に反応させ、次に 2 N 水酸化ナトリウム液 (5 0 ml) と 4 - ヒドロキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - イル (5 0 mg) を加え、更に、アクリロイルクロライド (7 . 2 4 g) を約 8 分間に渡り滴下して加えた。更に 1 0 0 分後、固体の水酸化ナトリウム (3 g) を反応混合物に加え、次に更にアクリロイルクロライド (7 . 2 4 g) を滴下して加えた。引き続き、約 2 ~ 1 8 で約 2 . 5 時間攪拌し、次に蒸留して反応混合物から THF を除いた。次に、水溶液を室温で 0 . 4 5 μ m フィルタでろ過し、かつ 1 kD フィルタで限外ろ過して精製した。得られた透明、無色の液を 6 0 / 3 0 ~ 1 0 0 mbar で固体含量が 4 5 . 7 % (重量) になるまで濃縮した。分析の目的で、サンプルを凍結乾燥し、分析を行った。乾燥したポリマーの二重結合含量は、0 . 3 6 当量 (二重結合の) / g であった。

10

【 0 1 8 6 】

実施例 3

(コンタクトレンズの製造) : 光開始剤 (Irgacure (登録商標) 2959) (9 . 2 mg) を実施例 2 によって得た 3 5 % ポリ尿素溶液 (1 3 . 0 6 g) 中で溶解し、得られた液を 0 . 4 5 μ m フィルタでろ過して精製した。次に、この光開始剤を加えたポリ尿素液をコンタクトレンズの成形用型に入れ、7 . 6 秒間、1 8 mJ/cm² の線量で照射した。下記の物理的データを有する無色透明のレンズを得た : 含水量 6 8 % 、引き裂き伸び率 > 2 1 0 % 、弾性率 1 . 2 2 8 MPa。

20

【 0 1 8 7 】

実施例 4 ~ 1 1

実施例 2 及び 3 に記載の手順に従がい、前記実施例中で使用された成分に代えて、下記表に記載した化合物を、記載した量と一緒に反応させることによって、良好な全般的な特性を有する透明なコンタクトレンズを得た。

【 0 1 8 8 】

【 表 1 】

表：

実施例No.	式(10)の化合物	式(12)の化合物	式(11)の化合物	式(13)の化合物
4	1モル当量 PEG500/PEG 800 (1:1)	0.27モル当量 DETA	1.2モル当量 HMDI	0.41モル当量 IEM
5	1モル当量 PEG1900	0.37モル当量 DETA	1.1モル当量 MBCYI	0.91モル当量 IEM
6	1モル当量 PEG500/PEG 800 (1:1)	0.2モル当量 DETA	1.1モル当量 TMDI	0.4モル当量 A-CI
7	1モル当量 PEG500/PEG 800 (7:3)	0.15モル当量 TETA	1.1モル当量 IPDI	0.4モル当量 A-CI
8	1モル当量 PEG800	0.2モル当量 DETA	1.1モル当量 IPDI	0.4モル当量 CA-CI
9	1モル当量 PEG800/ BHEED (1:1)	0.2モル当量 DETA	1.1モル当量 IPDI	0.4モル当量 A-CI
10	1モル当量 PEG800	0.2モル当量 DETA	1.1モル当量 IPDI	0.4モル当量 MA
11	1モル当量 PEG800	0.2モル当量 DETA	1.1モル当量 IPDI	0.4モル当量 MIB-CI

10

20

【 0 1 8 9 】

上記表において、PEG500、PEG800及びPEG1900は、ビス(2-アミノプロピル)ポリエチレングリコール500、800及び1900を示し；BHEEDはN,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミンを示し；DETAはジエチレントリアミンを示し；TETAはトリエチレントトラミンを示し；HMDIはヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネートを示し；MBCYIは4,4'-メチレン-ビス(シクロヘキシルイソシアネート)を示し；TMDIは1,6-ジイソシアナト-2,2,4-トリメチル-n-ヘキサンを示し；IPDIはイソホロンジイソシアネートを示し；IEMは2-イソシアナトエチルメタクリレートを示し；A-CIはアクリロイルクロライドを示し；CA-CIはケイ皮酸クロライドを示し；MAは無水マレイン酸を示し；かつMIB-CIは4-マレイミジル-ベンゾイルクロライドを示す。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 2 C 7/04 (2006.01) G 0 2 C 7/04

(72)発明者 アッカーマン, アンドレアス
スイス国 ツェーハー - 3 2 1 2 グルメルス ブェンテンヴェーク 4 3 5

審査官 久保田 英樹

(56)参考文献 特開平 0 8 - 2 9 2 4 0 4 (J P , A)
特開平 0 7 - 0 8 9 9 2 5 (J P , A)
国際公開第 9 6 / 0 3 1 7 9 1 (W O , A 1)
国際公開第 9 6 / 0 3 1 7 9 2 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C08G 18/00- 18/87
C08F 290/00-290/14
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)