

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-534969

(P2014-534969A)

(43) 公表日 平成26年12月25日(2014.12.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 67/52 (2006.01)	C07C 67/52 C S P	4 H 0 0 6
C09J 4/00 (2006.01)	C09J 4/00	4 H 0 1 7
C09D 4/00 (2006.01)	C09D 4/00	4 H 0 3 9
C09D 11/101 (2014.01)	C09D 11/101	4 J 0 3 8
C07C 69/738 (2006.01)	C07C 69/738 Z	4 J 0 3 9
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 48 頁) 最終頁に続く		

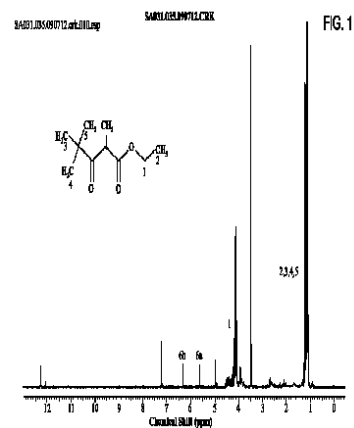
(21) 出願番号	特願2014-537249 (P2014-537249)	(71) 出願人	513099186
(86) (22) 出願日	平成24年10月18日 (2012.10.18)		シラス・インコーポレイテッド
(85) 翻訳文提出日	平成26年6月11日 (2014.6.11)		アメリカ合衆国、オハイオ・45140、
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/060837		ラブランド、ワーズ・コーナー・ロード・
(87) 国際公開番号	W02013/066629		422・スイート・ビー
(87) 国際公開日	平成25年5月10日 (2013.5.10)	(74) 代理人	110001173
(31) 優先権主張番号	61/549,104		特許業務法人川口国際特許事務所
(32) 優先日	平成23年10月19日 (2011.10.19)	(72) 発明者	マロフスキー, バーナード・マイルス
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国、コネチカット・0600
(31) 優先権主張番号	61/549,152		2、ブルームフィールド、ダンカスター・
(32) 優先日	平成23年10月19日 (2011.10.19)		ロード・12
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	マロフスキー, アダム・グレッグ
(31) 優先権主張番号	61/549,092		アメリカ合衆国、オハイオ・45140、
(32) 優先日	平成23年10月19日 (2011.10.19)		ラブランド、ミルストーン・コート・12
(33) 優先権主張国	米国 (US)		020

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メチレンβ-ケトエステルモノマー、メチレンβ-ケトエステルモノマーを製造するための方法、これらから作られる重合可能な組成物および製品

(57) 【要約】

本発明は、メチレンβ-ケトエステルモノマー、これを製造する方法、これらから作られる組成物および製品を提供する。本発明のメチレンβ-ケトエステルを製造する方法では、場合により、酸性触媒または塩基性触媒の存在下、場合により、酸性溶媒または非酸性溶媒の存在下、改変Knoevenagel反応で、β-ケトエステル前駆体をホルムアルデヒド供給源と反応させ、反応複合体を作製する。反応複合体は、オリゴマー複合体であってもよい。反応複合体に対し、さらなる処理を行い、β-ケトエステルモノマーを単離するために、エネルギー移動手段との接触によって、蒸気化されてもよい。本発明は、さらに、モノマー系の製品（例えば、インク、接着剤、コーティング、シーラントまたは反応型枠）およびポリマー系の製品（例えば、繊維、膜、シート、医療用ポリマー、コンポジットポリマーおよび界面活性剤）を含む、本発明のメチレンβ-ケトエステルモノマーから作られる組成物および製品を提供する。



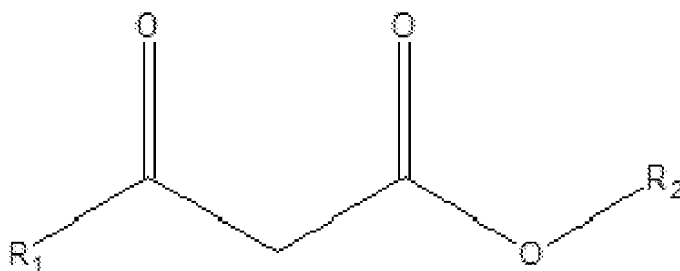
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

メチレン - ケトエステルモノマーを調製する方法であって、

(a) 構造式

【化 1】



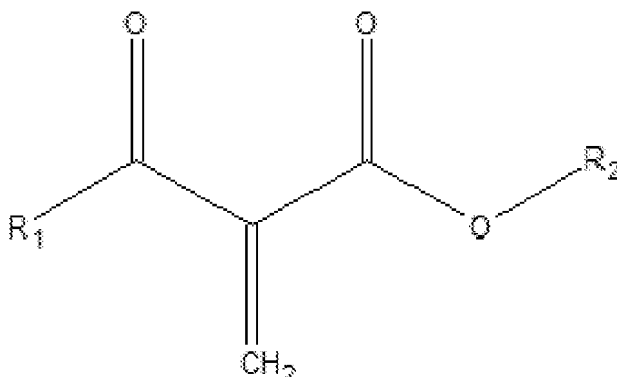
10

を有する - ケトエステル試薬を、場合により、酸性触媒または塩基性触媒の存在下、および場合により、酸性溶媒または非酸性溶媒の存在下、ホルムアルデヒド供給源と反応させ、反応複合体を生成することと；

(b) 反応複合体からメチレン - ケトエステルモノマーを単離することと

を含み、ここで、メチレン - ケトエステルモノマーは、構造式

【化 2】



20

30

を有し、式中、 R_1 および R_2 のそれぞれの場合、独立して、 $C_1 - C_{15}$ アルキル、 $C_2 - C_{15}$ アルケニル、ハロ - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、 $C_3 - C_6$ シクロアルキル、ハロ - ($C_3 - C_6$ シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、アリール、アリール - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、ヘテロアリールまたはヘテロアリール - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、またはアルコキシ - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)であり、それぞれ、場合により、 $C_1 - C_{15}$ アルキル、ハロ - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、 $C_3 - C_6$ シクロアルキル、ハロ - ($C_3 - C_6$ シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、アリール、アリール - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、ヘテロアリール、 $C_1 - C_{15}$ アルコキシ、 $C_1 - C_{15}$ アルキルチオ、ヒドロキシル、ニトロ、アジド、シアノ、アシルオキシ、カルボキシまたはエステルで置換されていてもよく；

40

または

R_1 および R_2 は、これらが結合する原子と共に、5 - 7 員環のヘテロ環を形成し、この環は、場合により、 $C_1 - C_{15}$ アルキル、ハロ - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、 $C_3 - C_6$ シクロアルキル、ハロ - ($C_3 - C_6$ シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、アリール、アリール - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、ヘテロアリール、 $C_1 - C_{15}$ アルコキシ、 $C_1 - C_{15}$ アルキルチオ、ヒドロキシル、ニトロ、アジド、シアノ、アシルオキシ、カルボキシまたはエステルで置換されていても

50

よい、方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の方法であって、工程 (b) で、メチレン - ケトエステルモノマーを単離することが、

i . 反応複合体またはこの一部と、エネルギー移動手段とを接触させ、メチレン - ケトエステルモノマーを含む蒸気相を製造することと；

ii . この蒸気相からメチレン - ケトエステルモノマーを集めることとを含む、方法。

【請求項 3】

請求項 2 に記載の方法であって、工程 (b) (ii) で、メチレン - ケトエステルモノマーを集めることが、蒸気相を凝集させ、凝集物にすることを含む、方法。

10

【請求項 4】

請求項 1 に記載の方法であって、工程 (b) で、メチレン - ケトエステルモノマーを単離することが、

i . 反応複合体またはこの一部を約 130 から約 300 の温度まで加熱し、メチレン - ケトエステルモノマーを含む蒸気相を製造することと；

ii . この蒸気相からメチレン - ケトエステルモノマーを集めることとを含む、方法。

【請求項 5】

請求項 1 に記載の方法であって、反応条件が、

20

(a) 約 60 から約 130 の開始温度；および

(b) 大気圧

を含む、方法。

【請求項 6】

請求項 2 に記載の方法であって、工程 (b) (i) で、反応複合体またはこの一部を、15 分未満、1 分未満、30 秒未満、1 秒未満から選択される時間で実質的に蒸気化する、方法。

【請求項 7】

請求項 2 に記載の方法であって、工程 (a) で作製するときに、反応複合体を連続的に蒸気化する、方法。

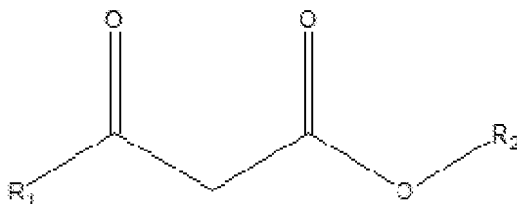
30

【請求項 8】

メチレン - ケトエステルモノマーを調製する方法であって、

(d) 構造式

【化 3】



40

を有する - ケトエステル試薬を、場合により、酸性触媒または塩基性触媒の存在下、および場合により、酸性溶媒または非酸性溶媒の存在下においてホルムアルデヒド供給源と反応させ、反応複合体を生成することと；

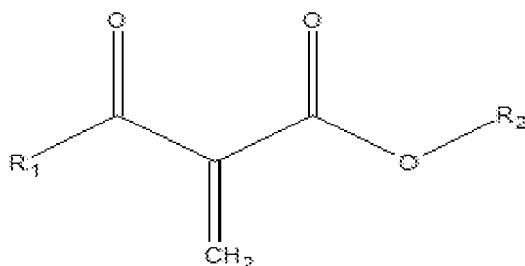
(e) 反応複合体またはこの一部とエネルギー移動手段とを約 150 から約 300 の温度で接触させて反応複合体またはこの一部を蒸気相として得ることと；

(f) 反応複合体またはこの一部からメチレン - ケトエステルモノマーを単離することと

を含み、ここで、メチレン - ケトエステルモノマーは、構造式

50

【化 4】



を有し、式中、 R_1 および R_2 のそれぞれの場合、独立して、 $C_1 - C_{15}$ アルキル、 $C_2 - C_{15}$ アルケニル、ハロ - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、 $C_3 - C_6$ シクロアルキル、ハロ - ($C_3 - C_6$ シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、アリール、アリール - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、ヘテロアリールまたはヘテロアリール - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、またはアルコキシ - ($C_1 - C_{15}$ アルキル) であり、それぞれ、場合により、 $C_1 - C_{15}$ アルキル、ハロ - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、 $C_3 - C_6$ シクロアルキル、ハロ - ($C_3 - C_6$ シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、アリール、アリール - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、ヘテロアリール、 $C_1 - C_{15}$ アルコキシ、 $C_1 - C_{15}$ アルキルチオ、ヒドロキシル、ニトロ、アジド、シアノ、アシルオキシ、カルボキシまたはエステルで置換されていてもよく；

または

R_1 および R_2 は、これらが結合する原子と共に、5 - 7 員環のヘテロ環を形成し、この環は、場合により、 $C_1 - C_{15}$ アルキル、ハロ - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、 $C_3 - C_6$ シクロアルキル、ハロ - ($C_3 - C_6$ シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、アリール、アリール - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、ヘテロアリール、 $C_1 - C_{15}$ アルコキシ、 $C_1 - C_{15}$ アルキルチオ、ヒドロキシル、ニトロ、アジド、シアノ、アシルオキシ、カルボキシまたはエステルで置換されていてもよい、方法。

【請求項 9】

請求項 1 または 8 に記載の方法であって、ホルムアルデヒド供給源が、パラホルムアルデヒド、ホルマリン、チロキサソまたは気体状ホルムアルデヒド、またはこれらの任意の組み合わせを含む、方法。

【請求項 10】

請求項 1 または 8 に記載の方法であって、反応工程 (a) が、約 60 から約 130 で行われる、方法。

【請求項 11】

請求項 2 または 8 に記載の方法であって、エネルギー移動手段が、熱移動剤、熱交換器、レーザー、マイクロ波エネルギー、音響エネルギー、電磁エネルギーおよび放射線源から選択される群のうち、少なくとも 1 つのものである、方法。

【請求項 12】

請求項 11 に記載の方法であって、熱移動剤が、加熱した不活性ガス、1 つ以上の金属ビーズ、1 つ以上のガラスビーズ、1 つ以上の磁器ビーズ、砂、シリカ、シリコン油、鉱物油、石油系熱移動油、合成化学系熱移動油、または反応複合体のあらかじめ作られた部分である、方法。

【請求項 13】

請求項 11 に記載の方法であって、熱交換器が、シェル & チューブ型熱交換器、プレート型熱交換器、断熱ホイール型熱交換器、フィンチューブ型熱交換器、プレートフィン型熱交換器、またはかき取り型熱交換器である、方法。

【請求項 14】

請求項 8 に記載の方法であって、メチレン - ケトエステルモノマーを単離することが

、蒸気相を凝集させ、凝集物にすることを含む、方法。

【請求項 15】

請求項 3 または 14 に記載の方法であって、濃縮物に対し、単蒸留、分留、フラッシュ蒸留、蒸気蒸留、減圧蒸留、短経路蒸留、薄膜蒸留、反応蒸留、浸透気化、抽出蒸留、フラッシュエバポレーション、ロータリーエバポレーション、液/液抽出、遠心分離、またはこれらの任意の組み合わせから選択される分離方法を行うことをさらに含む、方法。

【請求項 16】

請求項 8 に記載の方法であって、工程 (b) で、反応複合体またはこの一部を、15 分未満、1 分未満、30 秒未満、または 1 秒未満から選択される時間で実質的に蒸気化する、方法。

10

【請求項 17】

請求項 1 または 8 に記載の方法であって、メチレン - ケトエステルモノマーを単離することが、ガスクロマトグラフィーを利用することを含む、方法。

【請求項 18】

請求項 2 または 14 に記載の方法であって、メチレン - ケトエステルモノマーを単離することが、濃縮物に対し、液体クロマトグラフィーを行うことを含む、方法。

【請求項 19】

請求項 1 または 8 に記載の方法であって、触媒が、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、酢酸亜鉛、二酢酸亜鉛二水和物、酢酸アルミニウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム、酸化マグネシウム、酢酸銅、酢酸リチウム、酸化アルミニウムまたは酸化亜鉛からなる群から選択される塩基性触媒である、方法。

20

【請求項 20】

請求項 1 または 8 に記載の方法であって、触媒が、酸性触媒であり、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、三フッ化ホウ素、過塩素酸亜鉛、硫酸化した酸化ジルコニウム、硫酸化した酸化チタン、塩化リチウム、三フッ化ホウ素エーテラート、硫酸第二鉄、オキシ塩化ジルコニウム、塩化第二銅、四塩化チタンまたは塩化亜鉛である、方法。

【請求項 21】

請求項 1 または 8 に記載の方法であって、非酸性溶媒が、テトラヒドロフラン、クロロホルム、ジクロロメタン、トルエン、ヘプタン、酢酸エチル、酢酸 n - ブチルまたはヘキサンである、方法。

30

【請求項 22】

請求項 1 または 8 に記載の方法であって、反応複合体が、1 種類以上のオリゴマー複合体を含む、方法。

【請求項 23】

請求項 22 に記載の方法であって、1 種類以上のオリゴマー複合体が、クラッキングすると、メチレン - ケトエステルモノマーを生成することができる、方法。

【請求項 24】

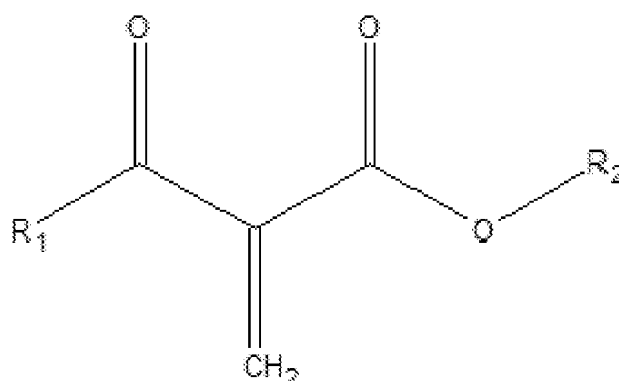
請求項 22 に記載の方法であって、1 種類以上のオリゴマー複合体が、独立して、解重合させるとメチレン - ケトエステルモノマーを得ることができる 2 個から 12 個の単位を含む、方法。

40

【請求項 25】

以下の構造

【化 5】



10

を有するメチレン - ケトエステルモノマーであって、式中、 R^1 および R^2 は、独立して、 $C_1 - C_{15}$ アルキル、 $C_2 - C_{15}$ アルケニル、ハロ - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、 $C_3 - C_6$ シクロアルキル、ハロ - ($C_3 - C_6$ シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、アリール、アリール - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、ヘテロアリールまたはヘテロアリール - ($C_1 - C_{15}$ アルキル) またはアルコキシ - ($C_1 - C_{15}$ アルキル) であり、それぞれ、場合により、 $C_1 - C_{15}$ アルキル、ハロ - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、 $C_3 - C_6$ シクロアルキル、ハロ - ($C_3 - C_6$ シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、アリール、アリール - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、ヘテロアリール、 $C_1 - C_{15}$ アルコキシ、 $C_1 - C_{15}$ アルキルチオ、ヒドロキシル、ニトロ、アジド、シアノ、アシルオキシ、カルボキシまたはエステルで置換されてもよい；

20

または

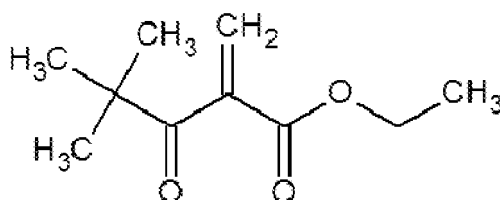
R^1 および R^2 が、これらが結合する原子と共に、5 - 7 員環のヘテロ環を形成し、この環は、場合により、 $C_1 - C_{15}$ アルキル、ハロ - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、 $C_3 - C_6$ シクロアルキル、ハロ - ($C_3 - C_6$ シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、アリール、アリール - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、ヘテロアリール、 $C_1 - C_{15}$ アルコキシ、 $C_1 - C_{15}$ アルキルチオ、ヒドロキシル、ニトロ、アジド、シアノ、アシルオキシ、カルボキシまたはエステルで置換されていてもよい、メチレン - ケトエステルモノマー。

30

【請求項 26】

以下の構造式

【化 6】



40

を有する、請求項 25 に記載のメチレン - ケトエステルモノマー。

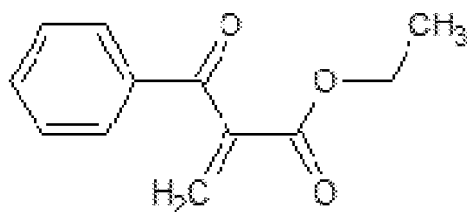
【請求項 27】

エチル 4,4 - ジメチル - 3 - オキソペンタノエートとホルムアルデヒドとの反応の生成物として作られる、請求項 16 に記載のメチレン - ケトエステルモノマー。

【請求項 28】

以下の構造式

【化 7】



を有する、請求項 25 に記載のメチレン - ケトエステルモノマー。

10

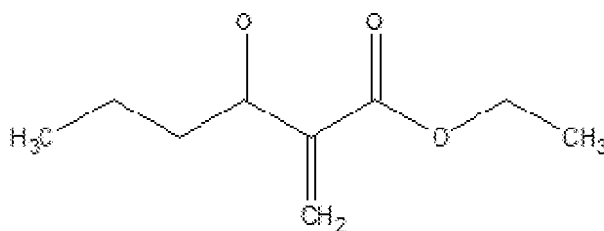
【請求項 29】

エチル 3 - オキソ - 3 - フェニルプロパノエートとホルムアルデヒドとの反応の生成物として作られる、請求項 28 に記載のメチレン - ケトエステルモノマー。

【請求項 30】

以下の構造式

【化 8】



20

を有する、請求項 25 に記載のメチレン - ケトエステルモノマー。

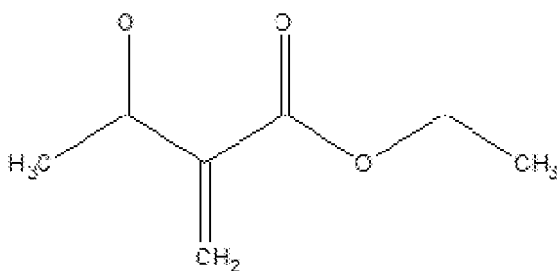
【請求項 31】

エチル 3 - オキソヘキサノエートとホルムアルデヒドとの反応の生成物として作られる、請求項 30 に記載のメチレン - ケトエステルモノマー。

【請求項 32】

以下の構造式

【化 9】



30

を有する、請求項 25 に記載のメチレン - ケトエステルモノマー。

【請求項 33】

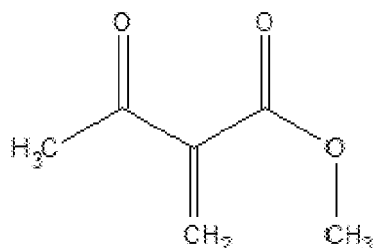
エチル 3 - オキソブタノエートとホルムアルデヒドとの反応の生成物として作られる、請求項 32 に記載のメチレン - ケトエステルモノマー。

【請求項 34】

以下の構造式

40

【化 1 0】



を有する、請求項 2 5 に記載のメチレン - ケトエステルモノマー。

10

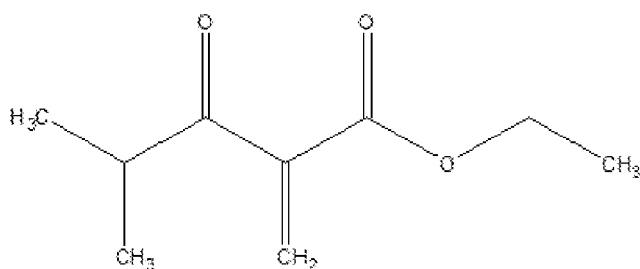
【請求項 3 5】

メチル 3 - オキソブタノエートとホルムアルデヒドとの反応の生成物として作られる、請求項 3 4 に記載のメチレン - ケトエステルモノマー。

【請求項 3 6】

以下の構造式

【化 1 1】



20

を有する、請求項 2 5 に記載のメチレン - ケトエステルモノマー。

【請求項 3 7】

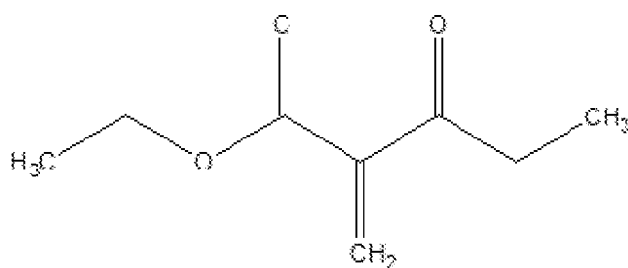
エチル 4 - メチル - 3 - オキソペンタノエートとホルムアルデヒドとの反応の生成物として作られる、請求項 3 6 に記載のメチレン - ケトエステルモノマー。

【請求項 3 8】

以下の構造式

30

【化 1 2】



を有する、請求項 2 5 に記載のメチレン - ケトエステルモノマー。

40

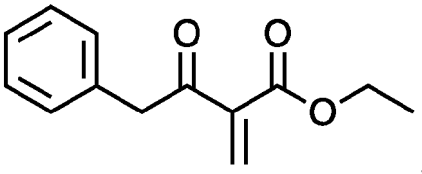
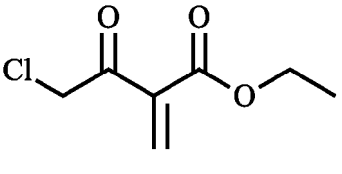
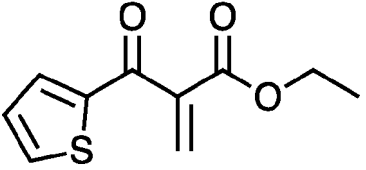
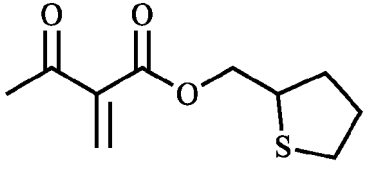
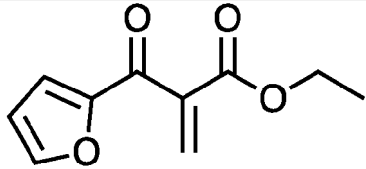
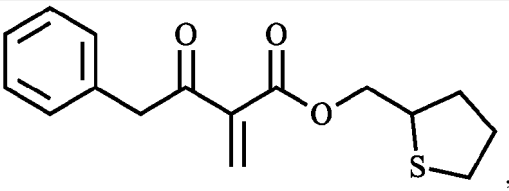
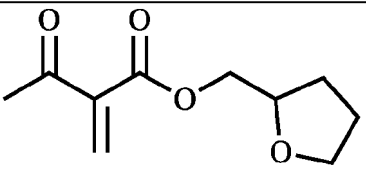
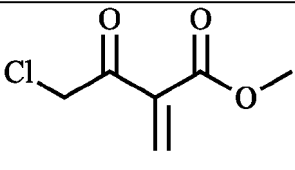
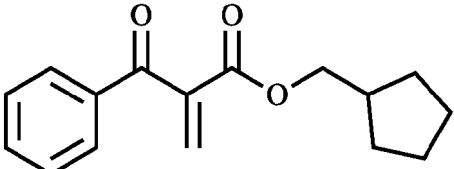
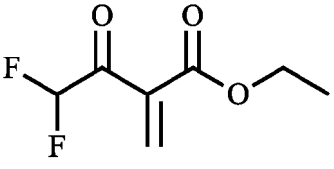
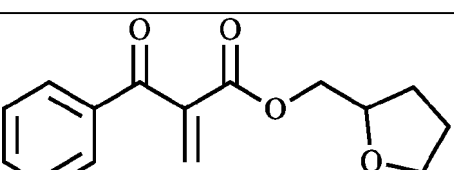
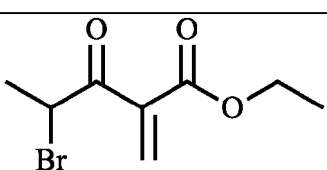
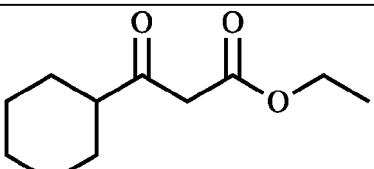
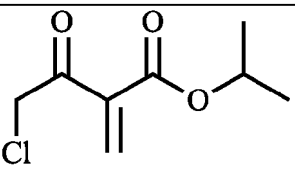
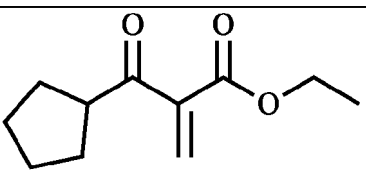
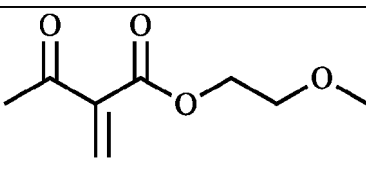
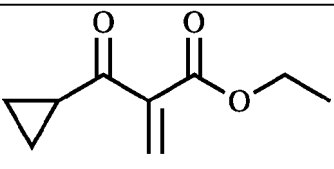
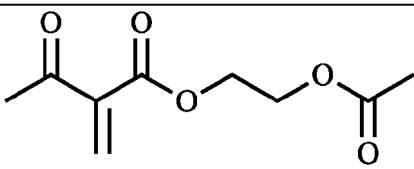
【請求項 3 9】

エチル 3 - オキソペンタノエートとホルムアルデヒドとの反応の生成物として作られる、請求項 3 8 に記載のメチレン - ケトエステルモノマー。

【請求項 4 0】

以下の式

【表 1】

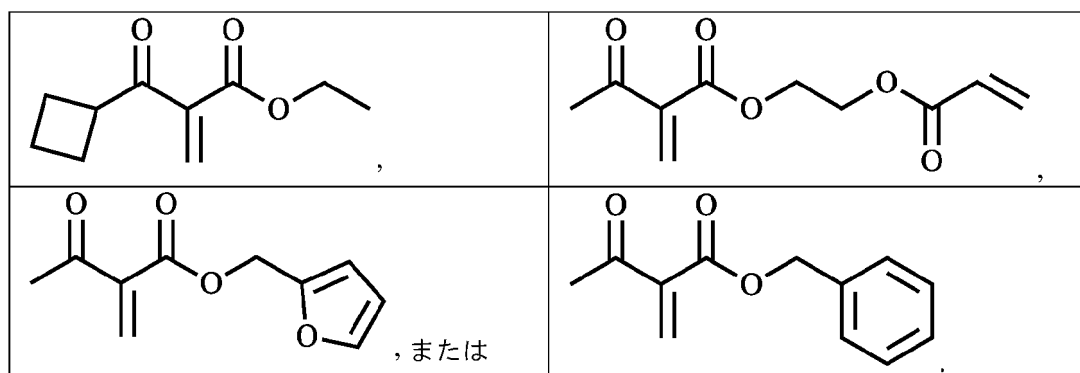
	
	
	
	
	
	
	
	
	

10

20

30

40



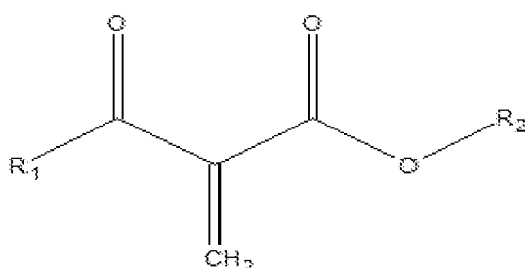
10

を有する、請求項 25 に記載のメチレン - ケトエステルモノマー。

【請求項 41】

請求項 1 から 24 に記載の方法のいずれか一つに従って調製され、および構造式

【化 13】



20

を有し、式中、 R^1 および R^2 は、独立して、 $C_1 - C_{15}$ アルキル、 $C_2 - C_{15}$ アルケニル、ハロ - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、 $C_3 - C_6$ シクロアルキル、ハロ - ($C_3 - C_6$ シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、アリール、アリール - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、ヘテロアリールまたはヘテロアリール - ($C_1 - C_{15}$ アルキル) またはアルコキシ - ($C_1 - C_{15}$ アルキル) であり、それぞれ、場合により、 $C_1 - C_{15}$ アルキル、ハロ - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、 $C_3 - C_6$ シクロアルキル、ハロ - ($C_3 - C_6$ シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、アリール、アリール - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、ヘテロアリール、 $C_1 - C_{15}$ アルコキシ、 $C_1 - C_{15}$ アルキルチオ、ヒドロキシル、ニトロ、アジド、シアノ、アシルオキシ、カルボキシまたはエステルで置換されていてもよい；

30

または

R^1 および R^2 は、これらが結合する原子と共に、5 - 7 員環のヘテロ環を形成し、この環は、場合により、 $C_1 - C_{15}$ アルキル、ハロ - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、 $C_3 - C_6$ シクロアルキル、ハロ - ($C_3 - C_6$ シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、アリール、アリール - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、ヘテロアリール、 $C_1 - C_{15}$ アルコキシ、 $C_1 - C_{15}$ アルキルチオ、ヒドロキシル、ニトロ、アジド、シアノ、アシルオキシ、カルボキシまたはエステルで置換されていてもよい、メチレン - ケトエステルモノマー。

40

【請求項 42】

請求項 25 から 41 のいずれか一項に記載のメチレン - ケトエステルモノマーを含む重合可能な組成物であって、組成物は、約 90 秒未満、約 60 秒未満、約 30 秒未満、または約 15 秒未満から選択される時間で、基材にガラスを結合させることができる、組成物。

【請求項 43】

請求項 25 から 41 のいずれか一項に記載のメチレン - ケトエステルモノマーと、酸性安定化剤、遊離ラジカル安定化剤、金属イオン封鎖剤、硬化促進剤、レオロジー調整剤

50

、可塑剤、チキソトロピー剤、天然ゴム、合成ゴム、充填剤および補強剤からなる群から選択される少なくとも１種類の添加剤とを含む、重合可能な組成物。

【請求項４４】

請求項４２または４３に記載の重合可能な組成物であって、接着剤、インク、塗料、コーティング、シーラント、コンボジットまたは界面活性剤からなる群のうち、少なくとも１つのものである、組成物。

【請求項４５】

請求項４２または４３に記載の重合可能な組成物であって、２５、大気圧で１０日より長く、１５日より長く、２０日より長く、２５日より長く、または３０日より長くから選択される時間、安定なままである、組成物。

10

【請求項４６】

請求項４２または４３に記載の重合可能な組成物であって、８２、大気圧で２時間より長く安定なままである、組成物。

【請求項４７】

請求項４３に記載の重合可能な組成物であって、酸性安定化剤を含み、酸性安定化剤は、組成物の重量の約０．１ppmから約１００ppm、約０．１ppmから約２５ppm、または約０．１ppmから約１５ppmの濃度で存在する、組成物。

【請求項４８】

請求項４３に記載の重合可能な組成物であって、遊離ラジカル安定化剤を含み、遊離ラジカル安定化剤は、組成物の重量の約０．１ppmから約１００００ppm、約０．１ppmから約３０００ppm、約０．１ppmから１５００ppm、約０．１ppmから約１０００ppm、約０．１ppmから約３００ppm、約０．１ppmから約１５０ppmから選択される濃度で存在する、組成物。

20

【請求項４９】

請求項４３に記載の重合可能な組成物であって、金属イオン封鎖剤を含み、金属イオン封鎖剤が、クラウンエーテル、シリルクラウン、カリックスアレーン、ポリエチレングリコール、またはこれらの組み合わせである、組成物。

【請求項５０】

請求項４３に記載の重合可能な組成物であって、硬化促進剤を含み、硬化促進剤は、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、テトラブチルアンモニウムフルオリド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、安息香酸塩、２，４－ペンタン二酸塩、ソルビン酸塩およびプロピオン酸塩から選択される群のうち、少なくとも１つのものである、組成物。

30

【請求項５１】

請求項４３に記載の重合可能な組成物であって、レオロジー調整剤を含み、レオロジー調整剤は、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、ポリマー増粘剤および焼成シリカから選択される群のうち、少なくとも１つのものである、組成物。

【請求項５２】

請求項２５から４２のいずれか一項に記載のメチレン－ケトエステルモノマーを含む、接着剤製品。

40

【請求項５３】

貯蔵寿命が少なくとも１年である、請求項５２に記載の接着剤製品。

【請求項５４】

請求項４２または４３に記載の重合可能な組成物の重合によって作られる、ポリマー。

【請求項５５】

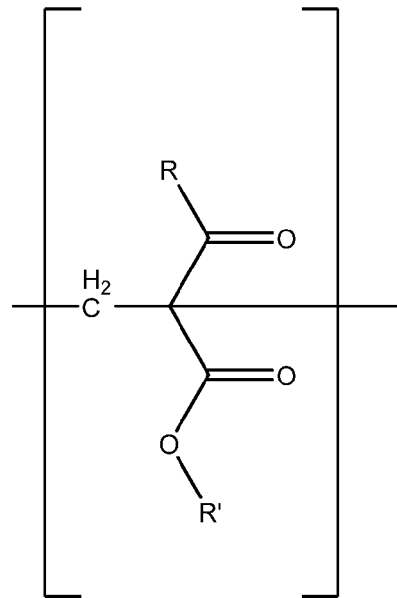
請求項５４に記載のポリマーであって、シーラント、コーティング、布地の繊維、水処理ポリマー、インク担体、塗料担体、包装フィルム、型枠、医療用ポリマー、ポリマー膜、ポリマー繊維、またはポリマーシートのうち、少なくとも１つのものである、ポリマー。

50

【請求項 56】

以下の式の繰り返し単位を有し、

【化 14】



10

20

式中、R および R' は、独立して、C₁ - C₁₅ アルキル、C₂ - C₁₅ アルケニル、ハロ - (C₁ - C₁₅ アルキル)、C₃ - C₆ シクロアルキル、ハロ - (C₃ - C₆ シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - (C₁ - C₁₅ アルキル)、アリール、アリール - (C₁ - C₁₅ アルキル)、ヘテロアリールまたはヘテロアリール - (C₁ - C₁₅ アルキル) またはアルコキシ - (C₁ - C₁₅ アルキル) であり、それぞれ、場合により、C₁ - C₁₅ アルキル、ハロ - (C₁ - C₁₅ アルキル)、C₃ - C₆ シクロアルキル、ハロ - (C₃ - C₆ シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - (C₁ - C₁₅ アルキル)、アリール、アリール - (C₁ - C₁₅ アルキル)、ヘテロアリール、C₁ - C₁₅ アルコキシ、C₁ - C₁₅ アルキルチオ、ヒドロキシル、ニトロ、アジド、シアノ、アシルオキシ、カルボキシまたはエステルで置換されていてもよい、

30

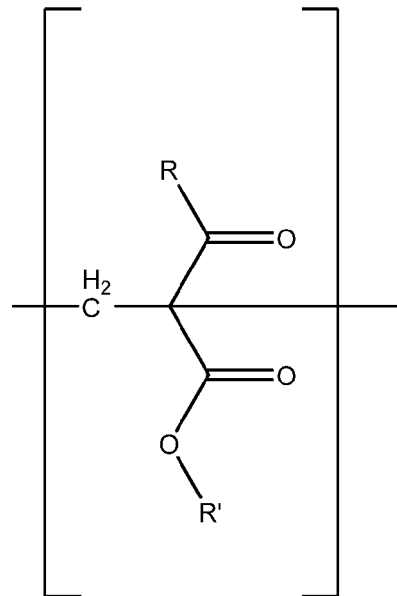
【請求項 57】

- ケトエステル試薬とホルムアルデヒド供給源とを反応させることによって調製されるオリゴマー複合体であって、場合により熱移動剤の存在下、場合により酸性触媒または塩基性触媒の存在下、場合により酸性溶媒または非酸性溶媒の存在下において調製される、オリゴマー複合体。

【請求項 58】

請求項 57 に記載のオリゴマー複合体であって、構造式

【化 1 5】



10

を有する 2 から 12 個の繰り返し単位を有し、式中、R および R' は、独立して、C₁ - C₁₅ アルキル、C₂ - C₁₅ アルケニル、ハロ - (C₁ - C₁₅ アルキル)、C₃ - C₆ シクロアルキル、ハロ - (C₃ - C₆ シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - (C₁ - C₁₅ アルキル)、アリール、アリール - (C₁ - C₁₅ アルキル)、ヘテロアリールまたはヘテロアリール - (C₁ - C₁₅ アルキル) またはアルコキシ - (C₁ - C₁₅ アルキル) であり、それぞれ、場合により、C₁ - C₁₅ アルキル、ハロ - (C₁ - C₁₅ アルキル)、C₃ - C₆ シクロアルキル、ハロ - (C₃ - C₆ シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - (C₁ - C₁₅ アルキル)、アリール、アリール - (C₁ - C₁₅ アルキル)、ヘテロアリール、C₁ - C₁₅ アルコキシ、C₁ - C₁₅ アルキルチオ、ヒドロキシル、ニトロ、アジド、シアノ、アシルオキシ、カルボキシまたはエステルで置換されていてもよい、オリゴマー複合体。

20

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本出願は、2011年10月19日に出願された仮特許出願第61/549,092号；2011年10月19日に出願された第61/549,104号；2011年10月19日に出願された第61/549,152号に対する優先権を主張し、この全体を本明細書に参考として援用する。

【0002】

(援用)

本明細書に引用または参照されるすべての文書、および本明細書に引用される文書に引用または参照されるすべての文書は、本明細書または本明細書に参考として援用する任意の文書で述べる任意の製品の任意の製造業者の指示、記載、生成物の仕様、製品シートとともに、参考として本明細書に援用され、本発明の実施に使用されてもよい。

40

【0003】

本発明は、新しい種類のメチレン - ケトエステルモノマー、このようなモノマーを製造または合成する方法、例えば、モノマー系の製品（例えば、インク、接着剤、コーティング、シーラントまたは反応型枠）およびポリマー系の製品（例えば、繊維、膜、シート、医療用ポリマー、コンポジットポリマーおよび界面活性剤）を含む、このようなモノマーの市販の製品および組成物としての使用および応用に関する。

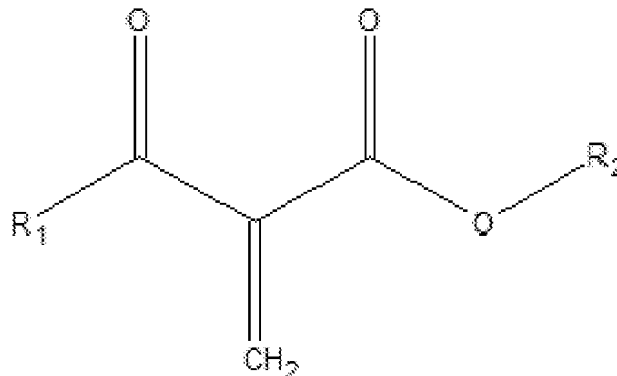
【0004】

50

この新規モノマーは、一般構造式

【 0 0 0 5 】

【 化 1 】



10

を有するメチレン - ケトエステルモノマーの骨格に関する。

【 0 0 0 6 】

このようなモノマーを用いて製造される製品としては、例えば、重合可能な組成物およびこの組成物から作られるポリマー、例えば、インク、接着剤、コーティング、シーラント、反応型枠、繊維、膜、シート、医療用ポリマー、コンポジットポリマーおよび界面活性剤が挙げられる。

20

【 背景技術 】

【 0 0 0 7 】

メチレンマロネートモノマーは、例えば、以下の米国特許、即ち、米国特許第 2, 3 1 3, 5 0 1 号；同第 2, 3 3 0, 0 3 3 号；同第 3, 2 2 1, 7 4 5 号；同第 3, 5 2 3, 0 9 7 号；同第 3, 5 5 7, 1 8 5 号；同第 3, 7 5 8, 5 5 0 号；同第 3, 9 7 5, 4 2 2 号；同第 4, 0 4 9, 6 9 8 号；同第 4, 0 5 6, 5 4 3 号；同第 4, 1 6 0, 8 6 4 号；同第 4, 9 3 1, 5 8 4 号；同第 5, 1 4 2, 0 9 8 号；同第 5, 5 5 0, 1 7 2 号；同第 6, 1 0 6, 8 0 7 号；同第 6, 2 1 1, 2 7 3 号；同第 6, 2 4 5, 9 3 3 号；同第 6, 4 2 0, 4 6 8 号；同第 6, 4 4 0, 4 6 1 号；同第 6, 5 1 2, 0 2 3 号；同第 6, 6 1 0, 0 7 8 号；同第 6, 6 9 9, 9 2 8 号；同第 6, 7 5 0, 2 9 8 号；特許公開第 2 0 0 4 / 0 0 7 6 6 0 1 号；WO / 2 0 1 2 / 0 5 4 6 1 6 A 2；WO 2 0 1 2 / 0 5 4 6 3 3 A 2 に開示されている。

30

【 0 0 0 8 】

これら特定の刊行物に記載されるように、メチレンマロネートは、広範囲の化学製品で有用な原材料の大スケール骨格の基礎を作製する能力を有する。

【 0 0 0 9 】

メチレン - ケトエステルモノマーおよびこれらの関連するモノマー系の製品およびポリマー系の製品は、工業用途、消費用途、医療用途で有用であることが想定されている。具体的には、メチレン - ケトエステルモノマーは、活性メチレン基に隣接するケトン基の組み込みが、利用またはさらなる官能基化のときにモノマーの分解しやすさを減らすという点で他のモノマーよりも利益を与えるだろう。実際に、多くの他のモノマーとは異なり、メチレン - ケトエステルモノマーおよびこの製品は、持続可能な経路によって製造することができ、環境に優しく、生物学的に優しいように設計することができ、このように、多くの製品が、一般的に「環境に優しい (green)」と考えることができる。

40

【 0 0 1 0 】

従って、当該技術分野で、新規メチレン - ケトエステルモノマーを合成する方法、新しい重合可能な組成物を配合する方法、この骨格に基づいてポリマー生成物を得る方法の必要性が存在する。

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】米国特許第2,313,501号明細書

【特許文献2】米国特許第2,330,033号明細書

【特許文献3】米国特許第3,221,745号明細書

【特許文献4】米国特許第3,523,097号明細書

【特許文献5】米国特許第3,557,185号明細書

【特許文献6】米国特許第3,758,550号明細書

【特許文献7】米国特許第3,975,422号明細書

10

【特許文献8】米国特許第4,049,698号明細書

【特許文献9】米国特許第4,056,543号明細書

【特許文献10】米国特許第4,160,864号明細書

【特許文献11】米国特許第4,931,584号明細書

【特許文献12】米国特許第5,142,098号明細書

【特許文献13】米国特許第5,550,172号明細書

【特許文献14】米国特許第6,106,807号明細書

【特許文献15】米国特許第6,211,273号明細書

【特許文献16】米国特許第6,245,933号明細書

20

【特許文献17】米国特許第6,420,468号明細書

【特許文献18】米国特許第6,440,461号明細書

【特許文献19】米国特許第6,512,023号明細書

【特許文献20】米国特許第6,610,078号明細書

【特許文献21】米国特許第6,699,928号明細書

【特許文献22】米国特許第6,750,298号明細書

【特許文献24】米国特許出願公開第2004/0076601号明細書

【特許文献25】国際公開第/2012/054616号

【特許文献26】国際公開第2012/054633号

【発明の概要】

【0012】

30

本発明の目的および利点は、以下に記載され、以下の記載から明らかであろう。本発明のさらなる利点は、明細書の記載およびこの特許請求の範囲に具体的に指摘される方法およびシステムによって、および添付の図面からも理解されるだろう。

【0013】

一態様では、本発明は、構造

を有するメチレン - ケトエステルモノマーを提供し、式中、 R_1 および R_2 は、独立して、 $C_1 - C_{15}$ アルキル、 $C_2 - C_{15}$ アルケニル、ハロ - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、 $C_3 - C_6$ シクロアルキル、ハロ - ($C_3 - C_6$ シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、アリール、アリール - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、ヘテロアリールまたはヘテロアリール - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、またはアルコキシ - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)であり、それぞれ、場合により、 $C_1 - C_{15}$ アルキル、ハロ - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、 $C_3 - C_6$ シクロアルキル、ハロ - ($C_3 - C_6$ シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、アリール、アリール - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、ヘテロアリール、 $C_1 - C_{15}$ アルコキシ、 $C_1 - C_{15}$ アルキルチオ、ヒドロキシル、ニトロ、アジド、シアノ、アシルオキシ、カルボキシまたはエステルで置換されていてもよく；

40

または

R_1 および R_2 は、これらが結合する原子と共に、5 - 7 員環のヘテロ環を形成し、この環は、場合により、 $C_1 - C_{15}$ アルキル、ハロ - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、 $C_3 - C_6$ シクロアルキル、ハロ - ($C_3 - C_6$ シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシ

50

クリル - (C₁ - C₁₅ アルキル)、アリール、アリール - (C₁ - C₁₅ アルキル)、ヘテロアリール、C₁ - C₁₅ アルコキシ、C₁ - C₁₅ アルキルチオ、ヒドロキシル、ニトロ、アジド、シアノ、アシルオキシ、カルボキシまたはエステルで置換されていてもよい。

【0014】

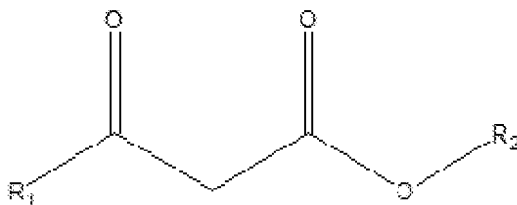
別の態様では、本発明は、メチレン - ケトエステルモノマーを製造する方法を提供し、この方法は、

(a) 構造式

【0015】

【化2】

10



を有する - ケトエステル試薬を、適切な条件で十分な時間、場合により、酸性触媒または塩基性触媒の存在下、場合により、酸性溶媒または非酸性溶媒の存在下、ホルムアルデヒド供給源と反応させ、反応複合体を生成することと；

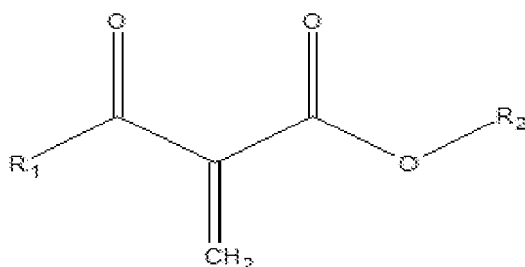
20

(b) 反応複合体からメチレン - ケトエステルモノマーを単離することと

を含み、ここで、メチレン - ケトエステルモノマーは、構造式

【0016】

【化3】



30

を有し、式中、R₁ および R₂ のそれぞれの場合、独立して、C₁ - C₁₅ アルキル、C₂ - C₁₅ アルケニル、ハロ - (C₁ - C₁₅ アルキル)、C₃ - C₆ シクロアルキル、ハロ - (C₃ - C₆ シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - (C₁ - C₁₅ アルキル)、アリール、アリール - (C₁ - C₁₅ アルキル)、ヘテロアリールまたはヘテロアリール - (C₁ - C₁₅ アルキル)、またはアルコキシ - (C₁ - C₁₅ アルキル) であり、それぞれ、場合により、C₁ - C₁₅ アルキル、ハロ - (C₁ - C₁₅ アルキル)、C₃ - C₆ シクロアルキル、ハロ - (C₃ - C₆ シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - (C₁ - C₁₅ アルキル)、アリール、アリール - (C₁ - C₁₅ アルキル)、ヘテロアリール、C₁ - C₁₅ アルコキシ、C₁ - C₁₅ アルキルチオ、ヒドロキシル、ニトロ、アジド、シアノ、アシルオキシ、カルボキシまたはエステルで置換されていてもよく；

40

または

R₁ および R₂ は、これらが結合する原子と共に、5 - 7 員環のヘテロ環を形成し、この環は、場合により、C₁ - C₁₅ アルキル、ハロ - (C₁ - C₁₅ アルキル)、C₃ - C₆ シクロアルキル、ハロ - (C₃ - C₆ シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - (C₁ - C₁₅ アルキル)、アリール、アリール - (C₁ - C₁₅ アルキル)、ヘテロアリール、C₁ - C₁₅ アルコキシ、C₁ - C₁₅ アルキルチオ、ヒドロキシル、

50

ニトロ、アジド、シアノ、アシルオキシ、カルボキシまたはエステルで置換されていてもよい。

【0017】

特定の実施形態では、本明細書の本発明の方法は、

i . 反応複合体またはこの一部と、エネルギー移動手段とを接触させ、メチレン - ケトエステルモノマーを含む蒸気相を製造することと；

ii . この蒸気相からメチレン - ケトエステルモノマーを集めることと
によって、メチレン - ケトエステルを単離する工程を含む。

【0018】

他の実施形態では、本明細書の本発明の方法は、

i . 反応複合体またはこの一部を約 130 から約 300 の温度まで加熱し、メチレン - ケトエステルモノマーを含む蒸気相を製造することと；

ii . この蒸気相からメチレン - ケトエステルモノマーを集めることと
によって、メチレン - ケトエステルを単離することを含む。

【0019】

さらに他の実施形態では、本発明の方法は、

(a) 約 60 から約 130 の開始温度；

(b) 大気圧

の反応条件で行われる。

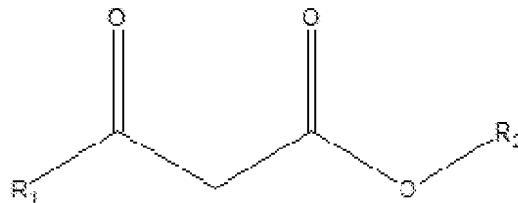
【0020】

別の態様では、本発明は、メチレン - ケトエステルモノマーを調製する方法を提供し、この方法は、

(a) 構造式

【0021】

【化4】



を有する - ケトエステル試薬を、適切な条件で十分な時間、場合により、酸性触媒または塩基性触媒の存在下、場合により、酸性溶媒または非酸性溶媒の存在下、ホルムアルデヒド供給源と反応させ、反応複合体を生成することと；

(b) 反応複合体またはこの一部とエネルギー移動手段とを約 150 から約 300 の温度で接触させて反応複合体またはこの一部を蒸気相として提供することと；

(c) 反応複合体またはこの一部からメチレン - ケトエステルモノマーを単離することと

を含み、ここで、メチレン - ケトエステルモノマーは、構造式

【0022】

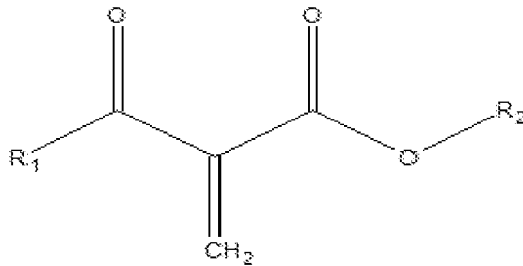
10

20

30

40

【化 5】



を有し、式中、 R_1 および R_2 のそれぞれの場合は、独立して、 $C_1 - C_{15}$ アルキル、 $C_2 - C_{15}$ アルケニル、ハロ - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、 $C_3 - C_6$ シクロアルキル、ハロ - ($C_3 - C_6$ シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、アリール、アリール - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、ヘテロアリールまたはヘテロアリール - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、またはアルコキシ - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)であり、それぞれ、場合により、 $C_1 - C_{15}$ アルキル、ハロ - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、 $C_3 - C_6$ シクロアルキル、ハロ - ($C_3 - C_6$ シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、アリール、アリール - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、ヘテロアリール、 $C_1 - C_{15}$ アルコキシ、 $C_1 - C_{15}$ アルキルチオ、ヒドロキシル、ニトロ、アジド、シアノ、アシルオキシ、カルボキシまたはエステルで置換されていてもよく；

または

R_1 および R_2 のそれぞれの場合は、これらが結合する原子と共に、5 - 7 員環のヘテロ環を形成し、この環は、場合により、 $C_1 - C_{15}$ アルキル、ハロ - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、 $C_3 - C_6$ シクロアルキル、ハロ - ($C_3 - C_6$ シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、アリール、アリール - ($C_1 - C_{15}$ アルキル)、ヘテロアリール、 $C_1 - C_{15}$ アルコキシ、 $C_1 - C_{15}$ アルキルチオ、ヒドロキシル、ニトロ、アジド、シアノ、アシルオキシ、カルボキシまたはエステルで置換されていてもよい。

【0023】

別の態様では、本発明は、本発明のメチレン - ケトエステルモノマーを含む重合可能な組成物を提供する。

【0024】

特定の実施形態では、重合可能な組成物は、約 90 秒未満、約 60 秒未満、約 30 秒未満、または約 15 秒未満の時間で、基材にガラスを結合させることができる。

【0025】

特定の他の実施形態では、メチレン - ケトエステルモノマーを含む重合可能な組成物は、さらに、酸性安定化剤、遊離ラジカル安定化剤、金属イオン封鎖剤、硬化促進剤、レオロジー調整剤、可塑剤、チキソトロピー剤、天然ゴム、合成ゴム、充填剤および補強剤からなる群から選択される少なくとも 1 種類の添加剤を含む。

【0026】

別の態様では、本発明は、本発明のメチレン - ケトエステルモノマーを含む接着剤製品を提供する。

【0027】

特定の実施形態では、接着剤製品は、貯蔵寿命が少なくとも 1 年である。

【0028】

別の態様では、本発明は、1 種類以上のメチレン - ケトエステルモノマーまたはこの重合可能な組成物の重合によって作られるポリマーを提供する。

【0029】

特定の実施形態では、本発明のポリマーは、シーラント、コーティング、布地の繊維、水処理ポリマー、インク担体、塗料担体、包装フィルム、型枠、医療用ポリマー、ポリマ

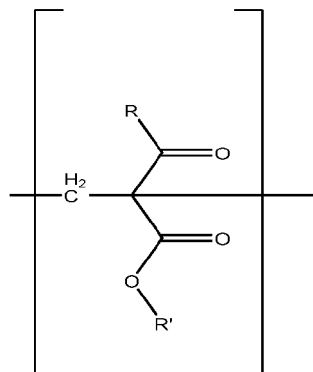
一膜、ポリマー繊維、またはポリマーシートとして有用である。

【 0 0 3 0 】

特定の他の実施形態では、本発明のポリマーは、以下の式の繰り返し単位を有し、

【 0 0 3 1 】

【化 6】



10

式中、RおよびR'は、独立して、C₁ - C₁₅アルキル、C₂ - C₁₅アルケニル、ハロ - (C₁ - C₁₅アルキル)、C₃ - C₆シクロアルキル、ハロ - (C₃ - C₆シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - (C₁ - C₁₅アルキル)、アリール、アリール - (C₁ - C₁₅アルキル)、ヘテロアリールまたはヘテロアリール - (C₁ - C₁₅アルキル)またはアルコキシ - (C₁ - C₁₅アルキル)であり、それぞれ、場合により、C₁ - C₁₅アルキル、ハロ - (C₁ - C₁₅アルキル)、C₃ - C₆シクロアルキル、ハロ - (C₃ - C₆シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - (C₁ - C₁₅アルキル)、アリール、アリール - (C₁ - C₁₅アルキル)、ヘテロアリール、C₁ - C₁₅アルコキシ、C₁ - C₁₅アルキルチオ、ヒドロキシル、ニトロ、アジド、シアノ、アシルオキシ、カルボキシまたはエステルで置換されていてもよい。

20

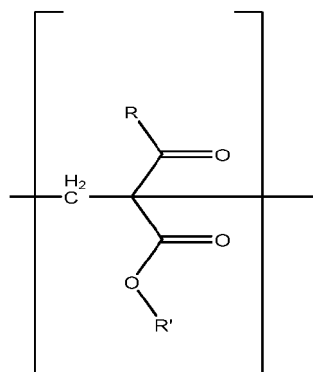
【 0 0 3 2 】

別の態様では、本発明は、場合により、熱移動剤の存在下；場合により、酸性触媒または塩基性触媒の存在下；場合により、酸性溶媒または非酸性溶媒の存在下、 α -ケトエステルとホルムアルデヒド供給源とを反応させることによって調製されるオリゴマー複合体を提供する。特定の実施形態では、オリゴマー複合体は、構造式

30

【 0 0 3 3 】

【化 7】



40

を有する2から12個の繰り返し単位を有し、式中、RおよびR'は、独立して、C₁ - C₁₅アルキル、C₂ - C₁₅アルケニル、ハロ - (C₁ - C₁₅アルキル)、C₃ - C₆シクロアルキル、ハロ - (C₃ - C₆シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - (C₁ - C₁₅アルキル)、アリール、アリール - (C₁ - C₁₅アルキル)、ヘテロアリールまたはヘテロアリール - (C₁ - C₁₅アルキル)またはアルコキシ - (C₁ - C₁₅アルキル)であり、それぞれ、場合により、C₁ - C₁₅アルキル、ハロ - (

50

C₁ - C₁₅ アルキル)、C₃ - C₆ シクロアルキル、ハロ - (C₃ - C₆ シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - (C₁ - C₁₅ アルキル)、アリール、アリール - (C₁ - C₁₅ アルキル)、ヘテロアリール、C₁ - C₁₅ アルコキシ、C₁ - C₁₅ アルキルチオ、ヒドロキシル、ニトロ、アジド、シアノ、アシルオキシ、カルボキシまたはエステルで置換されていてもよい。

【0034】

さらに別の態様では、本発明は、本発明の方法に従って調製されたメチレン - ケトエステルモノマーを提供する。

【0035】

本発明が関する技術分野の当業者が、本明細書に記載する本発明をどのように製造し、使用するかを簡単に理解するように、この好ましい実施形態を図面を参照しつつ以下に詳細に記載する。

10

【図面の簡単な説明】

【0036】

【図1】エチル 4, 4 - ジメチル - 3 - オキソペンタノエートとホルムアルデヒドの反応によって作られるメチレン - ケトエステル反応生成物の証拠を示す NMR スペクトルを示す。

【図2】エチル 4, 4 - ジメチル - 3 - オキソペンタノエートとホルムアルデヒドの反応によって作られるメチレン - ケトエステル反応生成物の証拠を示す NMR スペクトルを示す。

20

【図3】エチル 3 - オキソ - 3 - フェニルプロパノエートとホルムアルデヒドの反応によって作られるメチレン - ケトエステル反応生成物の証拠を示す NMR スペクトルを示す。

【図4】エチル 3 - オキソ - 3 - フェニルプロパノエートとホルムアルデヒドの反応によって作られるメチレン - ケトエステル反応生成物の証拠を示す NMR スペクトルを示す。

【図5】エチル 3 - オキソ - ヘキサノエートとホルムアルデヒドの反応によって作られるメチレン - ケトエステル反応生成物の証拠を示す NMR スペクトルを示す。

【図6】エチル 3 - オキソブタノエートとホルムアルデヒドの反応によって作られるメチレン - ケトエステル反応生成物の証拠を示す NMR スペクトルを示す。

30

【図7】メチル 3 - オキソ - ブタノエートとホルムアルデヒドの反応によって作られるメチレン - ケトエステル反応生成物の証拠を示す NMR スペクトルを示す。

【図8】エチル 4 - メチル - 3 - オキソペンタノエートとホルムアルデヒドの反応によって作られるメチレン - ケトエステル反応生成物の証拠を示す NMR スペクトルを示す。

【図9】エチル 3 - オキソペンタノエートとホルムアルデヒドの反応によって作られるメチレン - ケトエステル反応生成物の証拠を示す NMR スペクトルを示す。

【発明を実施するための形態】

【0037】

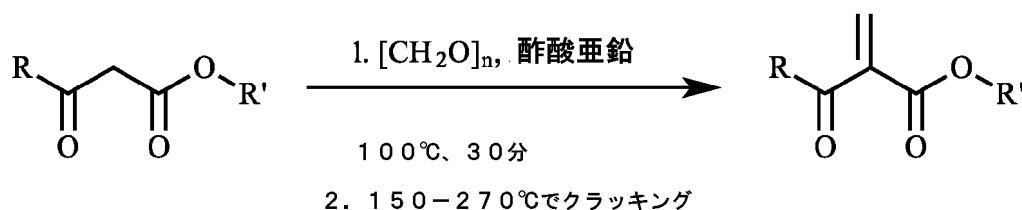
概要

40

本発明は、メチレン - ケトエステルモノマーを製造するための Knoevenagel 反応の使用および適用の際に、新規で非自明な改良および改変を提供する。

【0038】

【化 8】



改変 Knoevenagel 反応

10

上の反応スキームは、直接的な縮合反応を示しているが、特定の場合に中間体種（オリゴマー複合体）を生成してもよいことを発見した。次いで、オリゴマー複合体をクラッキングし、モノマー生成物を得てもよい。当業者が理解するように、この反応スキームは、副反応および望ましくない生成物、および未反応の出発物質も得られることがあり、これらから、メチレン - ケトエステルモノマーをその後単離する。

【0039】

定義

別途定義がされていない限り、本明細書で使用するあらゆる技術用語および科学用語は、本発明が属する分野の当業者が一般的に理解する意味を有する。以下の参考文献は、本発明で使用する多くの用語の一般的な定義を当業者に与える。Singleton et al., Dictionary of Microbiology and Molecular Biology (2nd ed., 1994); The Cambridge Dictionary of Science and Technology (Walker ed., 1988); The Glossary of Genetics, 5th Ed., R. Rieger et al. (eds.), Springer Verlag (1991); および Hale & Marham, The Harper Collins Dictionary of Biology (1991)。本明細書で使用する場合、以下の用語は、別途明記されていない限り、以下に属する意味を有する。

20

【0040】

本明細書で使用する場合、「メチレン - ケトエステルモノマー」という用語は、コアとなる式 - - - - - C(O) - C(=CH₂) - C(O) - - - - - を有する化合物を指す。

30

【0041】

ここで使用する場合、「 - ケトエステル」という用語は、コアとなる式 - - - - - C(O) - CH₂ - C(O)O - - - - - を有する化合物を指す。

【0042】

本明細書で使用する場合、「一官能」という用語は、コアとなる式を1個だけ含むメチレン - ケトエステルまたは - ケトエステルを指す。

【0043】

本明細書で使用する場合、「二官能」という用語は、コアとなる式を2個含むメチレン - ケトエステルまたは - ケトエステルを指す。

40

【0044】

本明細書で使用する場合、「多官能」という用語は、コアとなる式を2個以上含むメチレン - ケトエステルまたは - ケトエステルを指す。従って、多官能という用語は、二官能という用語を包含する。

【0045】

本明細書で使用する場合、「反応複合体」という用語は、 - ケトエステル出発物質とホルムアルデヒド供給源を反応させた後に得られる物質を指す。このような反応複合体は、限定されないが、メチレン - ケトエステルモノマー、オリゴマー複合体、不可逆性の複合不純物、出発物質、または潜在的な酸を生成する不純物を含んでいてもよい。

50

【 0 0 4 6 】

本明細書で使用する場合、「反応容器」という用語は、試薬、溶媒、触媒または他の物質を反応のために合わせてもよい任意の容器を指す。このような反応容器は、金属、セラミックまたはガラスのような、当業者が知っている任意の材料から作られていてもよい。

【 0 0 4 7 】

本明細書で使用する場合、「蒸気相」という用語は、限定されないが、蒸気化したメチレン - ケトエステルモノマー、蒸気化した出発物質；蒸気化した溶媒、または蒸気化した不純物を含んでいてもよい気相を指す。

【 0 0 4 8 】

本明細書で使用する場合、「回収する」または「得る」または「単離する」という用語は、本明細書に記載するいずれかの方法による、反応混合物、蒸気相、または凝縮した蒸気相からのモノマーの除去を指すが、望ましい生成物は、精製された形態でなくてもよい。「クラッキングする」という用語は、オリゴマー複合体の解重合を示すためにも用いられる。望ましいメチレン - ケトエステルモノマーは、反応複合体中にみられるオリゴマー複合体を「クラッキングする」ことによって得られてもよい。

【 0 0 4 9 】

本明細書で使用する場合、「立体的に嵩高い」という用語は、分子内の基の大きさが、関連するもっと小さな分子で観察される化学反応を抑えるような化合物を指す。

【 0 0 5 0 】

本明細書で使用する場合、「揮発性」および「非揮発性」という用語は、揮発性の場合には、通常の温度および圧力で簡単に蒸発可能な化合物を指し、または、非揮発性の場合には、通常の温度および圧力で簡単に蒸発可能ではない化合物を指す。

【 0 0 5 1 】

本明細書で使用する場合、「エネルギー移動手段」という用語は、通常は、限定されないが、反応複合体を約 1 5 0 から約 3 0 0 の温度まですばやく加熱することによって反応複合体を揮発させることが可能な手段を指す。このようなエネルギー移動手段としては、限定されないが、熱移動剤、熱移動表面、レーザーおよび放射線源が挙げられる。

【 0 0 5 2 】

本明細書で使用する場合、「熱移動剤」という用語は、高温を達成し、この温度を反応混合物に移動することができる物質を指す。このような熱移動剤は、典型的には、約 1 5 0 から約 3 0 0 の温度に達することができ、限定されないが、シリカ、シリコン油、鉱物油、石油系熱移動油または合成化学系熱移動油が挙げられる。特定の実施形態では、熱移動剤は、あらかじめ作製した反応複合体であってもよい。

【 0 0 5 3 】

本明細書で使用する場合、「あらかじめ作製した反応複合体」という用語は、蒸気化工程 (b) の前に本明細書に記載する反応工程 (a) によって調製される、本明細書で定義する反応複合体を指す。このようなあらかじめ作製した反応複合体を、蒸気化工程 (b) の 1 年前まで、6 ヶ月前まで、3 ヶ月前まで、1 ヶ月前まで、2 週間前まで、1 週間前まで、3 日前まで、または 1 日前までに作製してもよい。このような場合に、蒸気化工程 (b) は、新しく調製した反応複合体に対して行われる。特定の態様では、あらかじめ作製した反応複合体は、本明細書で定義するオリゴマー複合体を指していてもよい。

【 0 0 5 4 】

本明細書で使用する場合、「酸性溶媒が実質的に存在しない」のように、「実質的に存在しない」という用語は、反応混合物全体と比較して、具体的な構成要素を 1 重量 % 未満含む反応混合物を指す。特定の実施形態では、「実質的に存在しない」は、反応混合物全体と比較して、具体的な構成要素を 0 . 7 重量 % 未満、0 . 5 重量 % 未満、0 . 4 重量 % 未満、0 . 3 重量 % 未満、0 . 2 重量 % 未満、または 0 . 1 重量 % 未満を指す。特定の他の実施形態では、「実質的に存在しない」は、反応混合物全体と比較して、具体的な構成要素を 1 . 0 重量 % 未満、0 . 7 重量 % 未満、0 . 5 重量 % 未満、0 . 4 重量 % 未満、0 . 3 重量 % 未満、0 . 2 重量 % 未満、0 . 1 重量 % 未満を指す。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 5 】

本明細書で使用する場合、例えば、本発明の「安定化された」分子またはこれを含む組成物という観点で、「安定化された」という用語は、本発明の分子（またはこの組成物）が、時間経過とともに実質的に重合せず、実質的に硬化したり、ゲルを形成したり、増粘したりせず、または、他の方法で時間経過とともに粘度が上昇したりせず、および／または、時間経過とともに最低限の硬化速度の低下を示す（即ち、硬化速度が維持される）傾向を指す。

【 0 0 5 6 】

本明細書で使用する場合、例えば、改良された「貯蔵寿命」を有する本発明の分子という観点で、「貯蔵寿命」という用語は、所定の期間、例えば、1ヶ月、6ヶ月、または1

10

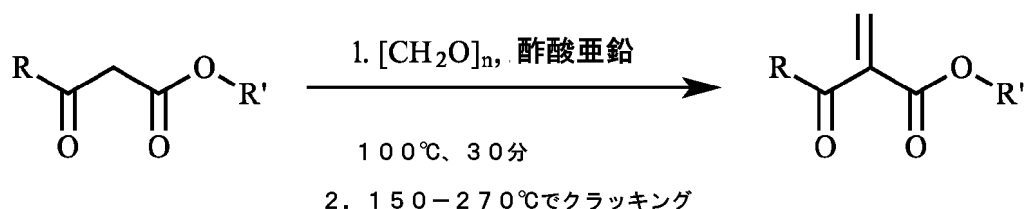
【 0 0 5 7 】

例示的な実施形態の記載

本発明のメチレン - ケトエステルモノマーは、適切な反応条件で - ケトエステルとホルムアルデヒドとの改変 Knoevenagel 縮合反応によって作られてもよい。一般的な反応スキームを以下に与える。

【 0 0 5 8 】

【 化 9 】



20

改変 Knoevenagel 反応

【 0 0 5 9 】

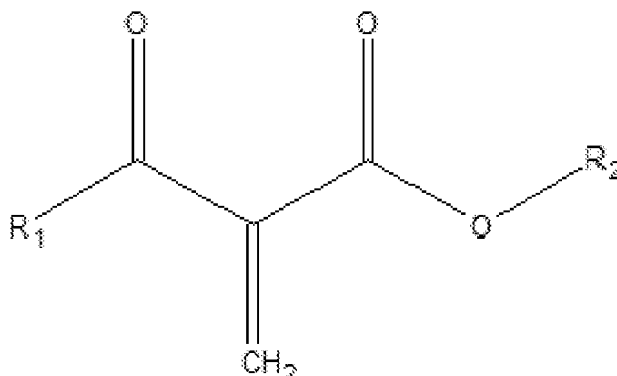
メチレン - ケトエステルモノマー

一態様では、本発明は、以下の構造

30

【 0 0 6 0 】

【 化 1 0 】



40

を有するメチレン - ケトエステルモノマーを提供し、式中、 R_1 および R_2 のそれぞれの場合、独立して、 $\text{C}_1 - \text{C}_{15}$ アルキル、 $\text{C}_2 - \text{C}_{15}$ アルケニル、ハロ - ($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$ アルキル)、 $\text{C}_3 - \text{C}_6$ シクロアルキル、ハロ - ($\text{C}_3 - \text{C}_6$ シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - ($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$ アルキル)、アリール、アリール - ($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$ アルキル)、ヘテロアリールまたはヘテロアリール - ($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$ アル

50

キル)またはアルコキシ-(C₁-C₁₅アルキル)であり、それぞれ、場合により、C₁-C₁₅アルキル、ハロ-(C₁-C₁₅アルキル)、C₃-C₆シクロアルキル、ハロ-(C₃-C₆シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル-(C₁-C₁₅アルキル)、アリール、アリール-(C₁-C₁₅アルキル)、ヘテロアリール、C₁-C₁₅アルコキシ、C₁-C₁₅アルキルチオ、ヒドロキシル、ニトロ、アジド、シアノ、アシルオキシ、カルボキシまたはエステルで置換されていてもよく;

または

R₁およびR₂は、これらが結合する原子と共に、5-7員環のヘテロ環を形成し、この環は、場合により、C₁-C₁₅アルキル、ハロ-(C₁-C₁₅アルキル)、C₃-C₆シクロアルキル、ハロ-(C₃-C₆シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル-(C₁-C₁₅アルキル)、アリール、アリール-(C₁-C₁₅アルキル)、ヘテロアリール、C₁-C₁₅アルコキシ、C₁-C₁₅アルキルチオ、ヒドロキシル、ニトロ、アジド、シアノ、アシルオキシ、カルボキシまたはエステルで置換されていてもよい。

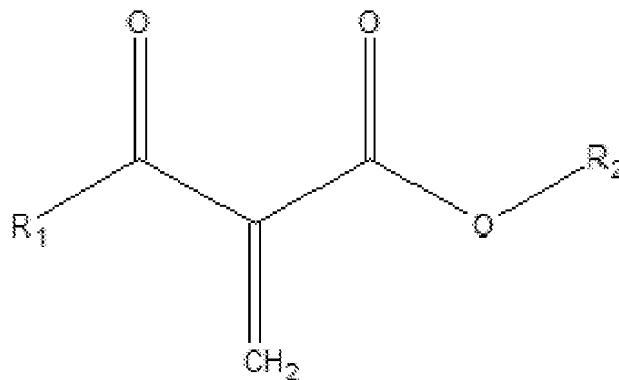
10

【0061】

特定の実施形態では、本発明は、構造式

【0062】

【化11】



20

30

を有するメチレン-ケトエステルモノマーを提供し、式中、R₁およびR₂のそれぞれの場合、独立して、C₁-C₆アルキル、ハロ-(C₁-C₆アルキル)、C₃-C₆シクロアルキル、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル-(C₁-C₆アルキル)、アリール、アリール-(C₁-C₆アルキル)、ヘテロアリールまたはヘテロアリール-(C₁-C₆アルキル)であり、それぞれ、場合により、ハロまたはC₁-C₆アルコキシで置換されていてもよい。

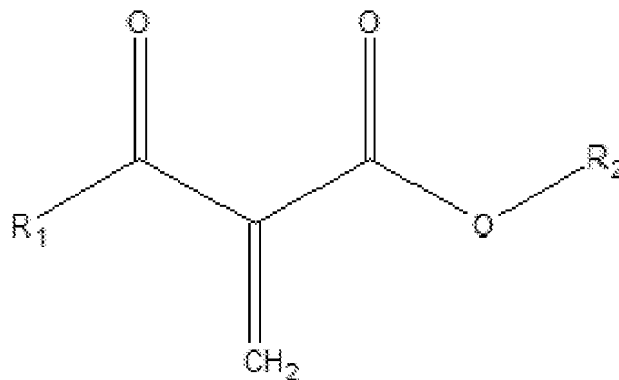
【0063】

他の実施形態では、本発明は、構造式

【0064】

40

【化 1 2】



10

を有するメチレン - ケトエステルモノマーを提供し、式中、 R_1 および R_2 のそれぞれの場合は、独立して、 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ アルキルまたはアリールである。

【0065】

試薬

本発明のメチレン - ケトエステルモノマーを製造するための反応は、 - ケトエステル前駆体およびホルムアルデヒド供給源といった少なくとも2種類の試薬を含む。

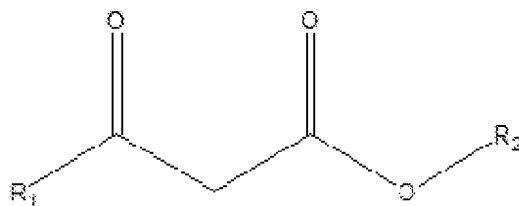
20

【0066】

本明細書に開示する例示的な実施形態のメチレン - ケトエステル前駆体は、炭素で縮合反応を受けることができる - ケトエステルを含む。 - ケトエステル前駆体としては、限定されないが、構造式

【0067】

【化 1 3】



30

を有する分子が挙げられ、式中、 R_1 および R_2 のそれぞれの場合は、独立して、 $\text{C}_1 - \text{C}_{15}$ アルキル、 $\text{C}_2 - \text{C}_{15}$ アルケニル、ハロ - ($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$ アルキル)、 $\text{C}_3 - \text{C}_6$ シクロアルキル、ハロ - ($\text{C}_3 - \text{C}_6$ シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - ($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$ アルキル)、アリール、アリール - ($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$ アルキル)、ヘテロアリールまたはヘテロアリール - ($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$ アルキル) またはアルコキシ - ($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$ アルキル) であり、それぞれ、場合により、 $\text{C}_1 - \text{C}_{15}$ アルキル、ハロ - ($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$ アルキル)、 $\text{C}_3 - \text{C}_6$ シクロアルキル、ハロ - ($\text{C}_3 - \text{C}_6$ シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - ($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$ アルキル)、アリール、アリール - ($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$ アルキル)、ヘテロアリール、 $\text{C}_1 - \text{C}_{15}$ アルコキシ、 $\text{C}_1 - \text{C}_{15}$ アルキルチオ、ヒドロキシル、ニトロ、アジド、シアノ、アシルオキシ、カルボキシまたはエステルで置換されていてもよく；

40

または

R_1 および R_2 これらが結合する原子と共に、5 - 7 員環のヘテロ環を形成し、この環は、場合により、 $\text{C}_1 - \text{C}_{15}$ アルキル、ハロ - ($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$ アルキル)、 $\text{C}_3 - \text{C}_6$ シクロアルキル、ハロ - ($\text{C}_3 - \text{C}_6$ シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - ($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$ アルキル)、アリール、アリール - ($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$ アルキル)、ヘテ

50

ロアリアル、 $C_{1}-C_{15}$ アルコキシ、 $C_{1}-C_{15}$ アルキルチオ、ヒドロキシル、ニトロ、アジド、シアノ、アシルオキシ、カルボキシまたはエステルで置換されていてもよい。

【0068】

特定の他の実施形態では、本発明は、以下の具体的に特定された - ケトエステル前駆体を想定する：特に、エチル 4, 4 - ジメチル - 3 - オキソペンタノエート、エチル 3 - オキソ - 3 - フェニルプロパノエート、エチル 3 - オキソヘキサノエート、エチル 3 - オキソブタノエート、メチル 3 - オキソブタノエート、エチル 4 - メチル - 3 - オキソペンタノエート、およびエチル 3 - オキソペンタノエート。

【0069】

- ケトエステル前駆体は、任意の商業的な供給源を含む任意の供給源から誘導されてもよく、または得られてもよく、天然物、他の化合物から誘導されてもよく、他の方法によって合成されてもよい。特定の実施形態では、- ケトエステル前駆体は、「環境に優しい」供給源から得られる。例えば、- ケトエステル前駆体は、例えば、微生物が、発酵の直接的な代謝副生成物である - ケトエステル前駆体を生成する発酵産生系、または微生物が、発酵の代謝副生成物を生成し、次いで、安価に望ましい - ケトエステル前駆体に変換することができる発酵産生系によって、生物学的供給源から誘導することができる。これらの発酵産生系は、当該技術分野でよく知られており、具体的には、望ましい - ケトン前駆体産物を産生するように設計された天然または遺伝子操作された微生物から誘導されるいずれかの微生物または両方の微生物、例えば、組み換えまたは遺伝子操作された *Escherichia coli* を利用してもよい。

【0070】

- ケトエステル前駆体をホルムアルデヒド供給源と反応させる。本発明の方法は、任意の適切なホルムアルデヒド供給源も想定している。例えば、ホルムアルデヒドは、別の化学種（例えば、パラホルムアルデヒド）から合成されてもよく、誘導されてもよく、または、天然物またはある種の他の適切な供給源から得られてもよい。特定の実施形態では、ホルムアルデヒドは、気体の形態で導入される。ホルムアルデヒドおよびパラホルムアルデヒドの市販供給源は、簡単に入手可能であり、例えば、トリオキサンおよびホルマリン（例えば、ホルムアルデヒド水溶液）を挙げることができる。ホルムアルデヒド供給源は、パラホルムアルデヒド、ホルマリンまたは気体状ホルムアルデヒドであってもよい。特定の実施形態では、ホルムアルデヒドは、パラホルムアルデヒドから得られる。例示的な実施形態では、ホルムアルデヒド供給源は、反応容器内で熱によってホルムアルデヒドに分解するパラホルムアルデヒドである。ホルムアルデヒドを反応容器に提供する他の手段、例えば、気体状ホルムアルデヒド流を利用してもよいことが想定される。

【0071】

触媒

特定の実施形態では、メチレン - ケトエステルを調製する方法は、適切な触媒の存在下で行われる。しかし、特定の反応は、触媒の存在を必要としない場合もあることが想定される。

【0072】

特定の実施形態では、使用可能な触媒としては、限定されないが、塩基性触媒、例えば、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、酢酸亜鉛、二酢酸亜鉛二水和物、酢酸アルミニウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム、酸化マグネシウム、酢酸銅、酢酸リチウム、酸化アルミニウム、または酸化亜鉛が挙げられる。

【0073】

さらなる実施形態では、触媒としては、限定されないが、酸性触媒、例えば、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、三フッ化ホウ素、過塩素酸亜鉛、硫酸化した酸化ジルコニウム、硫酸化した酸化チタン、塩化リチウム、三フッ化ホウ素エーテレート、硫酸第二鉄、オキシ塩化ジルコニウム、塩化第二銅、四塩化チタン、または塩化亜鉛が挙げられる。

【0074】

さらに他の例示的な触媒は、不均一系触媒である。さらの他の例示的な触媒は、酵素触媒である。例示的な酵素は、Novozymeから入手可能なNovozym（登録商標）435である。Novozym 435は、エステル製造に特に有用な、非特異的なリパーゼを固定した粒状物である。中性触媒としては、シリカおよび他の不溶性表面活性剤も挙げることができる。

【0075】

なおさらなる実施形態では、両性触媒としては、限定されないが、酸化アルミニウム、酢酸アルミニウム、酢酸亜鉛、酢酸マグネシウムおよび酸化亜鉛を挙げることができる。

【0076】

さらに他の実施形態では、本願発明者らは、驚くべきことに、また、予想できないことに、本発明の合成反応を行うのに触媒が必要ないことを発見した。具体的には、この実施形態では、熱を加える前に、反応開始時に、反応容器にすべての試薬を加えて反応を行うことができる。ホルムアルデヒド供給源は、この実施形態では、好ましくは、固体のパラホルムアルデヒドであり、熱を加える前に、マロン酸エステルを含む他の試薬とともに加える。この反応は、驚くべきことに、迅速に、連続的な態様で行うことができ、予想できないことに、有害な副生成物、望ましくない重合複合体の生成およびモノマー生成物の分解を抑制するか、または実質的に最低限にする。

【0077】

溶媒

本発明は、酸性溶媒または非酸性溶媒を含むか、または場合により、溶媒をまったく含まない合成反応を想定する。

【0078】

非酸性溶媒としては、限定されないが、テトラヒドロフラン、クロロホルム、ジクロロメタン、トルエン、ヘプタン、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、ジブチルエーテルおよびヘキサンを挙げることができる。

【0079】

酸性溶媒としては、限定されないが、酢酸およびプロピオン酸を挙げることができる。

【0080】

特定の実施形態では、酸性溶媒は、回収直前に加える。

【0081】

特定の他の実施形態では、場合により、溶媒を必要としない。この無溶媒手法は、全体的な製造費を減らすだけでなく、本発明の方法によって生じる環境への悪影響を減らすのにも役立ち、即ち、2-メチレン-1,3-二置換-プロパン-1,3-ジオンを合成する環境に優しい手法を与える。この条件の利点は、不純物、例えば、ケタールおよび他の潜在的な酸を生成する種の生成を抑制するか、または最低限にすることである。

【0082】

さらに他の実施形態では、本願発明者らは、驚くべきことに、また、予想できないことに、本発明の合成反応を溶媒と触媒が存在しない状態で行ってもよいことを発見した。具体的には、この実施形態では、溶媒が存在しない状態で、熱を加える前に、反応開始時に、反応容器にすべての試薬を加えて反応を行うことができる。ホルムアルデヒド供給源は、この実施形態では、好ましくは、固体のパラホルムアルデヒドであり、熱を加える前に、マロン酸エステルを含む他の試薬とともに加える。この反応は、驚くべきことに、迅速に、連続的な態様で行うことができ、予想できないことに、有害な副生成物、望ましくない重合複合体の生成およびモノマー生成物の分解を抑制するか、または実質的に最低限にする。

【0083】

安定化

本発明の特定の実施形態は、アニオン重合を行うことができるモノマーを提供する。従って、望ましくない重合を防ぎ、貯蔵寿命を延ばすために、特定の例示的な実施形態は、

10

20

30

40

50

適切な酸性安定化剤、例えば、トリフルオロメタンスルホン酸、マレイン酸、メタンスルホン酸、ジフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、リン酸、ジクロロ酢酸、クロロジフルオロ酸などの酸を含む。酸性安定化剤は、貯蔵寿命を、例えば、1年以上まで延ばすために、モノマーまたはポリマー組成物に加えることが可能な任意の物質を含んでもよい。このような酸性安定化剤は、 pK_a が、例えば、-約15から約5、または-約15から約3、または-約15から約1、または-2から、-約2から約2、または約2から約5、または約3から約5の範囲であってもよい。

【0084】

反応条件

本発明の特定の実施形態では、出発物質である前駆体を、触媒（例えば、無水酢酸亜鉛）存在下、60 - 130（例えば、100）で少なくとも約30分間パラホルムアルデヒドと反応させる。次いで、得られた中間体物質（例えば、オリゴマー複合体）を、150 から270 に設定した熱い表面に加えることによって、熱によってビニル含有生成物に解重合する。次いで、得られた未精製モノマーを、例えば、蒸留、分留または他の分離方法によって精製する。

10

【0085】

典型的な実験室スケールの反応では、3ッ首250 mL丸底反応フラスコに、オーバーヘッドスターラー、加熱マントル、温度コントローラに接続した温度プローブを取り付けた。この反応フラスコを、フードの背後で十分に排気させ、圧力が溜まる可能性を減らした。この反応フラスコに、 α -ケトエステル（前駆体）、パラホルムアルデヒド（1.8当量）および酢酸亜鉛（0.001当量）を加えた。熱を加える前に、このフラスコの内容物を約2時間、十分に混合した。最初の混合時間の後、温度コントローラを100 に設定した。不均質な反応混合物を加熱し、分解および発熱の開始の温度を記録する。すばやい温度上昇が観察されたら、加熱を止めた。発熱がおさまったら、加熱マントルをすぐにはずし、反応混合物（本明細書では「反応複合体」）を室温まで冷却し、オリゴマー混合物を得た。

20

【0086】

反応複合体からメチレン α -ケトエステルモノマーを単離するために、4ッ首の適切な丸底フラスコに、メカニカルスターラー、加熱マントル、温度コントローラに接続した熱電対、さらなる漏斗、Claisenアダプタ、1ッ首丸底フラスコに接続した減圧アダプタを取り付け、これを氷浴に入れた。このシステムを排気して低圧にした（1 - 250 mmHg）。上のさらなる漏斗に、オリゴマー混合物を加えた。次いで、接続した加熱マントルによって反応フラスコを150 - 270 にした。フラスコ内の温度が望ましい範囲に達したら、反応フラスコへのオリゴマー（反応複合体）の滴下による添加を開始した。設定温度が望ましい範囲に維持されるように、添加速度を維持した。添加が終わった後、加熱マントルを止め、システムを室温まで冷却し、この時点で系を大気圧に開放した。次いで、分析のために小分け分を採取し、残ったクラッキングした蒸留物をさらに分留によって蒸留して純度を高めるか、または冷蔵庫に入れた。

30

【0087】

本明細書に提示する例を与えるために、この一般的な反応スキームを利用した。さまざまな得られる例に起因して、本明細書に記載する多様なメチレン α -ケトエステルモノマーを提供するために、この一般的な反応スキームを利用可能であることが想定される。さらに、効率および得られる生成物の純度を高めるために、この一般的な反応スキームを改変してもよいことが想定される。

40

【0088】

合成方法

別の態様では、本発明は、本明細書に開示する反応スキームに従ってメチレン α -ケトエステルモノマーを調製する方法を提供する。

【0089】

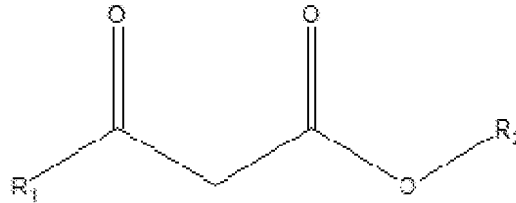
特定の実施形態では、メチレン α -ケトエステルモノマーを調製する方法は、

50

(a) 構造式

【 0 0 9 0 】

【 化 1 4 】



10

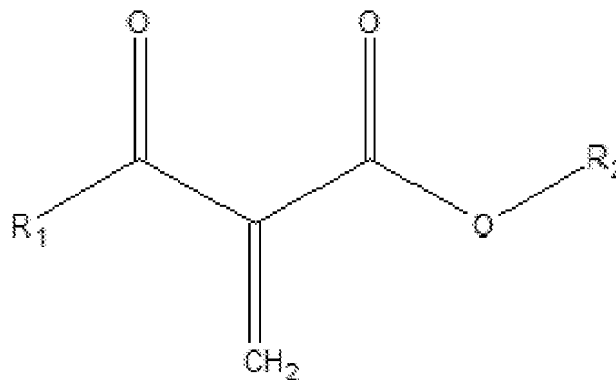
を有する - ケトエステル試薬を、適切な条件で十分な時間、場合により、酸性触媒または塩基性触媒の存在下、場合により、酸性溶媒または非酸性溶媒の存在下、ホルムアルデヒド供給源と反応させ、反応複合体を生成することと；

(b) 反応複合体からメチレン - ケトエステルモノマーを単離することと

を含み、ここで、メチレン - ケトエステルモノマーは、構造式

【 0 0 9 1 】

【 化 1 5 】



20

を有し、式中、 R_1 および R_2 は、上に定義される。

【 0 0 9 2 】

特定の実施形態では、この反応は、約 60 から約 130 の温度、大気圧で開始されてもよい。ホルムアルデヒド供給源によっては、反応条件を変えてもよいことが想定される。例えば、パラホルムアルデヒドを反応容器内で利用する場合、初期温度は、反応で利用可能な遊離ホルムアルデヒドを作るのに十分高くなければならない。別のホルムアルデヒド供給源を利用する場合、当業者は、これに従って反応条件を変えてもよいことを理解するだろう。例示的な供給源としては、パラホルムアルデヒド、ホルマリン、トリオキサン、気体状ホルムアルデヒド、またはホルムアルデヒドが遊離する任意の反応または方法

40

【 0 0 9 3 】

他の実施形態では、反応複合体またはこの一部と、エネルギー移動手段とを接触させ、メチレン - ケトエステルモノマーを含む蒸気相を製造することと；蒸気相からメチレン - ケトエステルモノマーを集めることとによって、メチレン - ケトエステルモノマーを反応複合体から単離してもよい。

【 0 0 9 4 】

さらに他の実施形態では、メチレン - ケトエステルモノマーを反応複合体からすぐに単離してもよく、または、後の時間まで、反応複合体を好ましくは冷蔵庫で保存してもよい。例示的な実施形態では、反応複合体は、メチレン - ケトエステルモノマーを単離す

50

る前に酸で安定化されていない。

【0095】

他の実施形態では、メチレン - ケトエステルモノマーを単離するために、反応複合体またはこの一部を蒸気相になるまで加熱し、凝縮させてもよい。反応複合体を約130から約300までの温度に加熱してもよい。

【0096】

さらに他の実施形態では、モノマーの単離を容易にするために、反応複合体またはこの一部をエネルギー移動手段と接触させてもよい。例示的な実施形態では、反応複合体またはこの一部を非常に短時間、例えば、15分未満、好ましくは1分未満、さらに好ましくは30秒未満、1秒未満で蒸気化してもよい。特定の例示的な実施形態は、反応工程中で反応複合体が生成するにつれて、連続的な様式で反応複合体を蒸気化することを想定する。

10

【0097】

例示的なエネルギー移動手段としては、熱移動剤、熱交換器、レーザー、マイクロ波エネルギー、音響エネルギー、電磁エネルギー、および放射線源、またはこれらの任意の組み合わせが挙げられる。エネルギー移動手段を操作し、反応複合体（またはこの一部）を迅速に蒸気化し、モノマー生成物を単離することができる。例えば、オリゴマー複合体を生成してもよく、エネルギー移動手段を利用し、オリゴマーを「クラッキング」または解重合し、モノマーを単離する。特定の実施形態では、オリゴマー複合体は、クラッキング時にモノマー生成物を与えることができる2単位から12単位のオリゴマーを含んでいてもよい。

20

【0098】

特定の例示的な実施形態では、熱移動剤は、加熱した不活性ガス、1つ以上の金属ビーズ、1つ以上のガラスビーズ、1つ以上の磁器ビーズ、砂、シリカ、シリコン油、鉱物油、石油系熱移動油、合成化学系熱移動油、または反応複合体のあらかじめ作られた部分である。

【0099】

特定の他の実施形態では、熱交換器は、シェル&チューブ型熱交換器、プレート型熱交換器、断熱ホイール型熱交換器、フィンチューブ型熱交換器、プレートフィン型熱交換器、またはかき取り型熱交換器である。

30

【0100】

さらに他の実施形態では、反応複合体の蒸気相を凝縮させ、この凝縮物について、1つ以上のさらなる分離方法を行う。例えば、分離方法としては、単蒸留、分留、フラッシュ蒸留、蒸気蒸留、減圧蒸留、短経路蒸留、薄膜蒸留、反応蒸留、浸透気化、抽出蒸留、フラッシュエバポレーション、ロータリーエバポレーション、液/液抽出、遠心分離、またはこれらの任意の組み合わせ、および当業者が知っている他の技術のいずれかを含んでいてもよい。

【0101】

組成物

本発明のメチレン - ケトエステルモノマーは、限定されないが、反応性モノマーに基づく組成物、反応性オリゴマーに基づく組成物および反応性ポリマーに基づく組成物を含む多くの組成物および生成物に組み込むことができる。

40

【0102】

基材（例えば、ガラススライドまたは4インチ×1インチのポリカーボネートサンプル）に1滴のモノマー組成物を置くことによって、例示的な組成物を分析することができる。別のガラススライドまたはポリカーボネート片を、モノマーで覆った領域の上部に置いてプレスする。次いで、スライド上部をプレスしてから2つのスライドが密に結合するまでの時間をすぐに記録する。このような実施形態では、例示的な組成物は、約90秒未満、約60秒未満、約30秒未満、または約15秒未満で基材にガラスを結合させることができる。同様に、例示的な組成物は、約90秒未満、約60秒未満、約45秒未満、また

50

は約30秒未満で基材にポリカーボネートを結合させることができる。

【0103】

または、0.5mlのモノマーを、0.3mlの3%三級ブチルアンモニウムフルオリド(TBAF)のフタル酸ジブチル溶液と混合することによって、例示的な組成物を分析することができる。TBAF溶液を加えてから、激しく攪拌または混合しつつ混合物が固体になるまでの時間を記録する。このような実施形態では、この組成物は、3%三級ブチルアンモニウムフルオリド(TBAF)のフタル酸ジブチル溶液を加えてから約15秒未満、約10秒未満、または約7秒未満で固化する。

【0104】

または、さらに、0.5mlのモノマーを試験管に入れ、コルクストッパーで栓をし、モノマーが入った試験管を25℃に維持するか、またはオープン内で55℃または82℃に維持することによって、例示的な組成物を分析することができる。それぞれの場合に、保存安定性試験を大気圧で行う。モノマーがゲルまたは固体になる時間を記録する。このような実施形態では、この組成物は、25℃、大気圧で10日より長く、15日より長く、20日より長く、25日より長く、または30日より長く安定なままである。同様に、この組成物は、82℃、大気圧で約2時間より長く、約3時間より長く、または約4時間より長く安定なままである。

【0105】

例示的な組成物としては、限定されないが、接着剤、コーティング、シーラント、コンポジット、または界面活性剤が挙げられる。

【0106】

さらなるポリマー製品としては、限定されないが、シーラント、熱遮断コーティング、布地の繊維、水処理ポリマー、インク担体、塗料担体、包装フィルム、型枠、医療用ポリマー、ポリマー膜、ポリマー繊維またはポリマーシートが挙げられる。

【0107】

それぞれの場合に、例示的な組成物は、貯蔵寿命を延ばすため、また、材料の硬化開始を制御するために1種類以上の物質を含むように配合されてもよい。特定の実施形態では、この組成物は、組成物が少なくとも1ヶ月間、または少なくとも2ヶ月間、または少なくとも3ヶ月間、または少なくとも4ヶ月間、または少なくとも5ヶ月間、または少なくとも5から10ヶ月間、または少なくとも10から20ヶ月間、または少なくとも20から30ヶ月間安定であるように配合される。好ましくは、メチレン-ケトエステルモノマーまたは他の市販の組成物または製品を含む接着剤組成物は、少なくとも1年間安定である。

【0108】

このような配合物質としては、酸性安定化剤、揮発性酸安定化剤、酸性気体、遊離ラジカル安定化剤、金属イオン封鎖剤、硬化促進剤およびレオロジー調整剤が挙げられる。

【0109】

例示的な実施形態は、例えば、トリフルオロメタンスルホン酸、マレイン酸、メタンスルホン酸、ジフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、リン酸、ジクロロ酢酸、クロロジフルオロ酸などの酸を含む、当該技術分野で既知の任意の適切な酸性安定化剤を想定している。酸性安定化剤は、貯蔵寿命を、例えば、1年以上まで延ばすために、モノマーまたはポリマー組成物に加えることが可能な任意の物質を含んでいてもよい。このような酸性安定化剤は、 pK_a が、例えば、-約15から約5、または-約15から約3、または-約15から約1、または-2から、-約2から約2、または約2から約5、または約3から約5の範囲であってもよい。

【0110】

揮発性酸安定化剤としては、貯蔵寿命を延ばすため、また、貯蔵時に組成物の上にある蒸気相、例えば、酸性気体を安定化するために、モノマーまたはポリマー組成物に加えることができる任意の物質が挙げられる。このような揮発性酸安定化剤は、沸点が、例えば、約200℃未満、約170℃未満、または約130℃未満であってもよい。

【0111】

酸性気体としては、貯蔵寿命を延ばすため、また、貯蔵時に組成物の上にある蒸気相を安定化するために、モノマーまたはポリマー組成物に加えることができる任意の気体状物質が挙げられる。このような酸性ガスとしては、限定されないが、 SO_2 または BF_3 を挙げることができる。

【0112】

これらの酸性安定化物質それぞれについて、このような酸性安定化剤は、約 0.1 ppm から約 100 ppm；約 0.1 ppm から約 25 ppm；または約 0.1 ppm から約 15 ppm の濃度で存在していてもよい。

【0113】

遊離ラジカル安定化剤としては、放置したときに物質の遊離ラジカル重合を安定化または阻害することができる任意の物質を挙げることができる。一実施形態では、遊離ラジカル安定化剤は、フェノール系遊離ラジカル安定化剤、例えば、HQ（ヒドロキノン）、MEHQ（メチル・ヒドロキノン）、BHT（ブチル化ヒドロキシトルエン）およびBHA（ブチル化ヒドロキシアニソール）である。特定の実施形態では、遊離ラジカル安定化剤は、0.1 ppm から 10,000 ppm；0.1 ppm から 3000 ppm；または 0.1 ppm から 1500 ppm の濃度で存在する。特定の他の実施形態では、特に、遊離ラジカルまたは紫外線による硬化を利用する場合、遊離ラジカル安定化剤は、0.1 ppm から 1000 ppm；0.1 ppm から 300 ppm；または 0.1 ppm から 150 ppm の濃度で存在する。

【0114】

金属イオン封鎖剤としては、紙または木材のような酸性塩を含む材料の結合を高めることができる任意の物質が挙げられる。このような金属イオン封鎖剤としては、限定されないが、クラウンエーテル、シリルクラウン、カリックスアレーンおよびポリエチレングリコールが挙げられる。金属イオン封鎖剤は、酸性塩を表面に塗布し、物質の硬化速度を制御する表面促進剤の有用性も高める。

【0115】

硬化促進剤としては、メチレン - ケトエステルモノマーの硬化速度を加速することができる任意の物質が挙げられる。硬化促進剤としては、添付した組成物の容積全体にわたって硬化速度を加速することができる任意の物質が挙げられる。このような硬化促進剤としては、限定されないが、酢酸ナトリウムまたは酢酸カリウム；アクリル酸、マレイン酸または他の酸のナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、銅塩およびコバルト塩；テトラブチルアンモニウムフルオリド、クロリドまたはヒドロキシドのような塩；または化学的に塩基性の物質、例えば、アミンおよびアミド、またはポリマーが結合した酸の塩、安息香酸塩、2,4 - ペンタン二酸塩、ソルビン酸塩、またはプロピオン酸塩が挙げられる。このような硬化促進剤を例示的な組成物に直接加えてもよく、または、組成物を加える前に、結合させるべき物質に塗布してもよい。

【0116】

レオロジー調整剤としては、例示的な組成物の粘度および特定の用途で有用性を大きくするためのチキソトロピー特性を変えることができる任意の物質が挙げられる。レオロジー調整剤としては、限定されないが、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、ポリマー増粘剤、焼成シリカまたはこれらの組み合わせが挙げられる。

【0117】

特定の実施形態では、例示的な組成物は、強靱化剤を含んでいてもよい。このような強靱化剤としては、限定されないが、アクリルゴム；ポリエステルウレタン；エチレン - 酢酸ビニル；フッ素化ゴム；イソプレン - アクリロニトリルポリマー；クロロスルホン酸化ポリエチレン；ポリ酢酸ビニルのホモポリマー；およびエチレン、アクリル酸メチル、カルボン酸キュア部位を含むモノマーの組み合わせの反応生成物、いったん生成すると、処理助剤および酸化防止剤を実質的に含まない；およびこれらの組み合わせが挙げられる。

特定の実施形態では、強靱化剤としては、エラストマー性である強靱化添加剤として特定の有機ポリマーの使用によって、ゴムによって強靱化されたシアノアクリレート組成物に関する米国特許第4,440,910号(O'Connor)に開示されるもの、即ち、ゴム状の性質をもつもの、例えば、アクリルゴム；ポリエステルウレタン；エチレン-酢酸ビニル；フッ素化ゴム；イソブレン-アクリロニトリルポリマー；クロロスルホン酸化ポリエチレン；およびポリ酢酸ビニルのホモポリマーが挙げられる。特定の実施形態では、強靱化剤は、アクリル酸メチルとエチレンのコポリマーであり、DuPontによって製造される、VAMAC、例えば、VAMAC N123およびVAMAC B-124という名称のエラストマー性ポリマーである。VAMAC N123およびVAMAC B-124は、DuPontによって、エチレン/アクリルエラストマーのマスターバッチであると報告されている。他の実施形態では、強靱化剤は、VAMAC B-124、N123、VAMAC G、VAMAC VMX 1012またはVCD 6200と呼ばれるDuPontの物質であってもよい。他の場合、強靱化剤は、(a)エチレン、アクリル酸メチル、カルボン酸キユア部位を含むモノマーの組み合わせの反応生成物、(b)エチレンとアクリル酸メチルのジポリマー、(a)および(b)の組み合わせを含むゴムで強靱化する要素であってもよく、反応生成物および/またはジポリマーがいったん生成すると、その後、補助助剤、例えば、剥離剤であるオクタデシルアミン(DuPontによって、Akzo NobelからARMEEN 18Dの名称で市販されることが報告されている。)、複雑な有機リン酸エステル(DuPontによって、R.T. Vanderbilt Co., Inc.からVANFRE VAMの商標名で市販されることが報告されている。)、ステアリン酸および/またはポリエチレングリコールエーテルワックス、酸化防止剤、例えば、置換ジフェニルアミン(DuPontによって、Uniroyal ChemicalからNAUGARD 445の商品名で市販されることが報告されている。)を実質的に含まない。このようなゴム強靱化剤の市販の例としては、VAMAC VMX 1012およびVCD 6200が挙げられ、これらも使用してもよい。

10

20

30

40

50

【0118】

メチレン-ケトエステルモノマーを含有する例示的な組成物は、場合により、他の添加剤、例えば、可塑剤、チキソトロピー剤、天然ゴムまたは合成ゴム、充填剤、および補強剤なども含んでいてもよい。このような添加剤は、当業者ならよく知っている。

【0119】

メチレン-ケトエステルモノマーを含有する例示的な組成物は、場合により、メチレン-ケトエステルモノマーから作られるポリマーに柔軟性を付与する少なくとも1つの可塑剤を含んでいてもよい。可塑剤は、好ましくは、水分をほとんど含まないか、またはまったく含まず、モノマーの安定性または重合に顕著な影響を与えるべきではない。このような可塑剤は、接着剤またはポリマー製品の柔軟性が望ましい任意の用途で使用する重合した組成物に有用である。

【0120】

適切な可塑剤の例としては、限定されないが、クエン酸アセチルトリブチル、セバシン酸ジメチル、リン酸トリエチル、トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート、トリ(p-クレシル)ホスフェート、グリセリルトリアセテート、グリセリルトリブチレート、セバシン酸ジエチル、アジピン酸ジオクチル、ミリスチン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチル、ラウリン酸、トリメリット酸トリオクチル、グルタル酸ジオクチル、およびこれらの混合物が挙げられる。好ましい可塑剤は、クエン酸トリブチルおよびクエン酸アセチルトリブチルである。いくつかの実施形態では、適切な可塑剤としては、ポリマー可塑剤、例えば、ポリエチレングリコール(PEG)エステルおよび保護されたPEGエステルまたはエーテル、ポリエステルグルタレートおよびポリエステルアジペートが挙げられる。

【0121】

約60重量%未満、または約50重量%未満、または約30重量%未満、または約10重量%未満、または約5重量%未満、または約1重量%未満の量の可塑剤を加えると、可

塑剤を含まない重合したモノマーに比べ、重合したモノマーの膜強度（例えば、靱性）が大きくなる。

【0122】

メチレン - ケトエステルモノマーを含有する例示的な組成物は、場合により、少なくとも1つのチキソトロピー剤（即ち、噴霧器、ローラーまたはこての力によって変形している間は高い流動性を示すが、放置されたときには流動性を失うという性質）も含んでいてもよい。適切なチキソトロピー剤は、当業者に知られており、限定されないが、シリカゲル、例えば、イソシアン酸シリルで処理されたものが挙げられる。適切なチキソトロピー剤の例は、例えば、米国特許第4,720,513号または第4,510,273号に開示され、この開示内容は、この全体が本明細書に援用される。

10

【0123】

メチレン - ケトエステルモノマーを含有する例示的な組成物は、場合により、本発明の工業用組成物に特に好ましい耐衝撃性を付与する少なくとも1つの天然ゴムまたは合成ゴムを含んでいてもよい。適切なゴムは、当業者なら知っている。このようなゴムとしては、限定されないが、ジエン、スチレン、アクリロニトリル、およびこれらの混合物が挙げられる。適切なゴムの例は、例えば、米国特許第4,313,865号および同第4,560,723号に開示され、この開示内容は、この全体が本明細書に援用される。

【0124】

メチレン - ケトエステルモノマーを含有する例示的な組成物は、場合により、対衝撃性を付与するため、および/または構造強度を付与するため、または形状または形態を与えるために、天然ゴムまたは合成ゴム以外の1種類以上の他の補強剤（例えば、繊維強化剤）も含んでいてもよい。このような薬剤の例は、当該技術分野でよく知られている。適切な繊維強化剤の例としては、PGAマイクロフィブリル、コラーゲンマイクロフィブリル、セルロース性マイクロフィブリル、オレフィン性マイクロフィブリルが挙げられる。組成物は、着色剤、例えば、染料、顔料、顔料染料も含んでいてもよい。適切な着色剤の例としては、6 - ヒドロキシ - 5 - [(4 - スルホフェニル) アキソ] - 2 - ナフタレン - スルホン酸 (F D + C Y e l l o w N o . 6) ; 9 - (o - カルボキシフェニル) - 6 - ヒドロキシ - 2 , 4 , 5 , 7 - テトラヨード - 3 H - キサンテン - 3 - オン - 水和物 (F D + C R e d N o . 3) ; および 2 - (1 , 3 - ジヒドロ - 3 - オキソ - 5 - スルホ - 2 H - インドール - 2 - イリデン) - 2 , 3 - ジヒドロ - 3 - オキソ - 1 H - インドール - 5 - スルホン酸 (F D + C B l u e N o . 2) が挙げられ、適切な着色剤は、モノマーを不安定化しないものでなければならない。

20

30

【0125】

メチレン - ケトエステルモノマーを含有する例示的な組成物は、場合により、少なくとも1つの増粘剤も含んでいてもよい。適切な増粘剤としては、例えば、ポリシアノアクリレート、ポリ酢酸、ポリ - 1 , 4 - ジオキサ - 2 - オン、ポリオキサレート、ポリグリコール酸、乳酸 - グリコール酸ポリマー、ポリカプロラクトン、乳酸 - カプロラクトンコポリマー、ポリ - 3 - ヒドロキシ酪酸、ポリオルトエステル、ポリアルキルアクリレート、アクリル酸アルキルと酢酸ビニルのコポリマー、ポリアルキルメタクリレート、メタクリル酸アルキルとブタジエンのコポリマーが挙げられる。メタクリル酸アルキルおよびアクリル酸アルキルの例は、ポリ (2 - エチルヘキシルメタクリレート) およびポリ (2 - エチルヘキシルアクリレート) 、また、ポリ (メタクリル酸ブチル) およびポリ (アクリル酸ブチル) 、また、種々のアクリレートモノマーとメタクリレートモノマーのコポリマー、例えば、ポリ (メタクリル酸ブチル - コ - メチルアクリレート) である。

40

【0126】

メチレン - ケトエステルモノマーを含有する組成物から作られる接着剤の凝集強度を高めるために、二官能モノマー架橋剤を本発明のモノマー組成物に加えてもよい。このような架橋剤が知られている。本明細書に全体が参考として援用される O v e r h u l t s に対する米国特許第3,940,362号は、このような架橋剤を開示する。

【0127】

50

本明細書で想定される他の組成物および添加剤としては、さらなる安定化剤、促進剤、可塑剤、フィラー、乳白剤、抑制剤、チキソトロピー付与剤、染料、蛍光マーカー、熱分解低減剤、接着促進剤、耐熱性付与剤およびこれらの組み合わせなどが挙げられ、いくつかは、米国特許第5,624,669号；同第5,582,834号；同第5,575,997号；同第5,514,371号；同第5,514,372号；同第5,312,864号；同第5,259,835号に例示されており、これらすべての開示内容は、この全体が参考として援用される。

【0128】

組成物が、モノマーに基づく組成物（例えば、インク、接着剤、コーティング、シーラントまたは反応型枠）であるか、またはポリマーに基づく組成物（例えば、繊維、膜、シート、医療用ポリマー、コンポジットポリマーおよび界面活性剤）であるか否かに依存して、当業者は、過度の実験をすることなく、上の種類の添加剤および構成要素の適切な量、レベルおよび組み合わせを有するこのような組成物および/または生成物を配合する知識および技術を有する。

10

【0129】

さらに、重合可能な組成物は、添加剤、例えば、酸性安定化剤、遊離ラジカル安定化剤、金属イオン封鎖剤、硬化促進剤、レオロジー調整剤、可塑剤、チキソトロピー剤、天然ゴム、合成ゴム、充填剤、補強剤などを含むように配合されてもよい。このような添加剤は、当業者によって簡単に決定することができる望ましい結果を達成するのに十分なレベルで与えられる。

20

【0130】

特定の例示的な実施形態では、酸性安定化剤は、組成物の重量の約0.1ppmから約100ppm、約0.1ppmから約25ppm、または約0.1ppmから約15ppmの濃度で存在する。

【0131】

特定の例示的な実施形態では、遊離ラジカル安定化剤は、組成物の重量の約0.1ppmから約10000ppm、約0.1ppmから約3000ppm、約0.1ppmから約1500ppm、約0.1ppmから約1000ppm、約0.1ppmから約300ppm、または約0.1ppmから約150ppmから選択される濃度で存在する。

30

【0132】

特定の例示的な実施形態では、金属イオン封鎖剤、例えば、クラウンエーテル、シリルクラウン、カリックスアレーン、ポリエチレングリコール、またはこれらの組み合わせを利用してよい。

【0133】

特定の例示的な実施形態では、硬化促進剤、例えば、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、テトラブチルアンモニウムフルオリド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、安息香酸塩、2,4-ペンタン二酸塩、ソルビン酸塩およびプロピオン酸塩を利用してよい。

【0134】

特定の例示的な実施形態では、レオロジー調整剤、例えば、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、ポリマー増粘剤および焼成シリカを利用してよい。

40

【0135】

例示的な重合可能な組成物は、25、大気圧で10日間より長く、15日間より長く、20日間より長く、25日間より長く、または30日間より長く安定である。特定の例示的な実施形態は、1年まで、または2年までの貯蔵寿命を示してもよい。特定の例示的な実施形態は、高温（例えば、82）、大気圧で安定性を試験してもよい。特定の例示的な実施形態は、2時間より長い高温での安定性を示してもよい。

【0136】

本明細書に開示する特定の例示的な実施形態は、メチレン - ケトエステルモノマーを

50

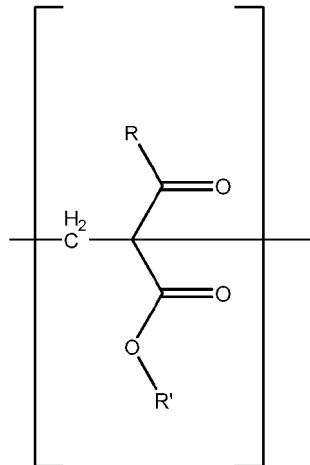
含む重合可能な組成物の重合によって作られるポリマーおよびポリマー製品に関する。

【 0 1 3 7 】

想定されるポリマーおよびポリマー製品としては、コーティング、塗料、繊維、コンポジット、布地の繊維、水処理ポリマー、インク担体、塗料担体、包装フィルム、型枠、医療用ポリマー、ポリマー膜、ポリマー繊維、ポリマーシートなどが挙げられる。すでに記載したように、メチレン - ケトエステルモノマーは、メチレン基の活性および繰り返し単位の構造

【 0 1 3 8 】

【 化 1 6 】



で示されるような官能基 R、R' を変える能力に起因して、多様な生成物を支持することができ、式中、R および R' は、独立して、C₁ - C₁₅ アルキル、C₂ - C₁₅ アルケニル、ハロ - (C₁ - C₁₅ アルキル)、C₃ - C₆ シクロアルキル、ハロ - (C₃ - C₆ シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - (C₁ - C₁₅ アルキル)、アリール、アリール - (C₁ - C₁₅ アルキル)、ヘテロアリールまたはヘテロアリール - (C₁ - C₁₅ アルキル) またはアルコキシ - (C₁ - C₁₅ アルキル) であり、それぞれ、場合により、C₁ - C₁₅ アルキル、ハロ - (C₁ - C₁₅ アルキル)、C₃ - C₆ シクロアルキル、ハロ - (C₃ - C₆ シクロアルキル)、ヘテロシクリル、ヘテロシクリル - (C₁ - C₁₅ アルキル)、アリール、アリール - (C₁ - C₁₅ アルキル)、ヘテロアリール、C₁ - C₁₅ アルコキシ、C₁ - C₁₅ アルキルチオ、ヒドロキシル、ニトロ、アジド、シアノ、アシルオキシ、カルボキシまたはエステルで置換されていてもよい。

【 0 1 3 9 】

オリゴマー複合生成物

前駆体である - ケトエステルとホルムアルデヒド供給源との反応によって、オリゴマー複合体が得られ、その後、クラッキングし、望ましいメチレン - ケトエステルモノマーを得てもよい。特定のオリゴマー複合体は、本明細書に記載する迅速な蒸気化によって、効率的に蒸気化または「クラッキング」し、高純度の 2 - メチレン - 1, 3 - 二置換 - プロパン - 1, 3 - ジオンのモノマーにすることができる。

【 0 1 4 0 】

このように、本発明は、場合により、熱移動剤の存在下；場合により、酸性触媒または塩基性触媒の存在下；場合により、酸性溶媒または非酸性溶媒の存在下、1, 3 - 二置換 - プロパン - 1, 3 - ジオンとホルムアルデヒド供給源とを反応させることによって調製されたオリゴマー複合体を提供する。特定の実施形態では、オリゴマー複合体は、クラッキングしたときにモノマーを得ることができる 2 個から 12 個までの繰り返し単位を含む。

【0141】

本発明は、さらに、酸性溶媒が実質的に存在しない状態で、場合により、熱移動剤の存在下；場合により、酸性触媒または塩基性触媒の存在下；場合により、非酸性溶媒の存在下、1, 3 - 二置換 - プロパン - 1, 3 - ジオンとホルムアルデヒド供給源とを反応させることによって調製されるオリゴマー複合体を提供する。特定の実施形態では、酸性溶媒が実質的に存在しないとは、反応混合物の組成物全体と比較して、酸性溶媒が1.0重量%未満、0.5重量%未満、0.2重量%未満、または0.1重量%未満であることをあらしめる。

【実施例】

【0142】

本明細書に記載する構造、物質、組成物および方法は、本発明の代表例であることが意図されており、本発明の範囲が、実施例の範囲に限定されないことが理解されるだろう。当業者は、開示されている構造、物質、組成物および方法を変えて、本発明を実施してもよく、このような改変が、本発明の範囲内であるとみなされることを理解するだろう。

【0143】

分析方法

本発明のモノマーの構造を、以下の1つ以上の手順を用いて確認した。

【0144】

NMR

300 MHz (Bruker)での¹H NMR分光法の前に、重水素化クロロホルムでサンプルを希釈した。0.01 M Cr(III)アセトアセトネートの重水素化クロロホルム溶液で、さらに濃縮したサンプルも調製し、75 MHzでの定量的な¹³C NMR分光法によって分析した。サンプルは精製しなかった。

【0145】

省略語および頭字語

当該技術分野の有機化学者によって用いられる省略語の包括的なリストは、The ACS Style Guide (第3版)またはGuidelines for Authors for the Journal of Organic Chemistry中にみられる。上述のリストに含まれる省略語、当該技術分野の有機化学者によって利用されるすべての省略語は、本明細書に参考として援用される。本発明の目的のために、化学元素は、Periodic Table of the Elements, CAS version, Handbook of Chemistry and Physics、67th Ed., 1986 - 87に従って特定する。

【0146】

さらに具体的には、以下の省略語を本開示全体で使用する場合、以下の意味を有する。

【0147】

atm 大気
br s 幅広い一重線
C 摂氏
d 二重線
dd 二重線の二重線
MM 置換3 - メチレン - 2, 4 - ペンタン - ケトエステル
HQ ヒドロキノン
GC - MS ガスクロマトグラフィー - 質量分光計
g グラム
h 時間
¹H NMR プロトン核磁気共鳴
J カップリング定数 (NMR分光法)
L リットル
M mol · L⁻¹ (モル濃度)

10

20

30

40

50

m 多重線
 M H z メガヘルツ
 m i n 分
 m L ミリリットル
 m M ミリモル濃度
 m o l モル
 M S 質量スペクトル、質量分光法
 m / z 質量電荷比
 N 当量・L⁻¹ (規定)
 N M R 核磁気共鳴
 p H 水素イオン濃度の負の対数
 q 四重線
 r t 室温
 s 一重線
 t 三重線
 R B , R B F 丸底フラスコ

10

以下の具体的な実施例を、上に記載した反応スキームに従って製造した。

【0148】

[実施例 1]

20

エチル 4 , 4 - ジメチル - 3 - オキソペンタノエートとホルムアルデヒドとの反応
 250 mL 丸底フラスコに、加熱マントル、テフロン(登録商標)パドルを備えるオー
 バーヘッドスターラー、温度プローブ、出口アダプタを取り付け、接続したゴム管をフー
 ドの背後に排気した。この丸底フラスコを加熱マントルに置いた。この丸底フラスコに、
 50 g のエチルピバロイルアセテートサンプル(即ち、4 , 4 - ジメチル - 3 - オキソペ
 ンタノエート)、4 . 8 g のパラホルムアルデヒド、0 . 06 g の酢酸亜鉛を加え、均質
 な混合物を作製した。2 分間混合した後、温度を 100 に設定し、加熱を開始した。温
 度 55 で反応時間 5 分経過後、混合物は透明になり始めた。さらに 30 秒後、約 65 .
 5 の温度で発熱が観察された。この時点で加熱を止め、反応を進めた。8 分後に最大温
 度である 122 . 1 を得た。未精製生成物を室温まで冷却し、この時点で、粘性淡黄色
 液体を得た。この物質の小分け分を ¹H NMR および ¹³C NMR によって分析した

30

【0149】

4 ッ首の 250 mL 丸底フラスコに、メカニカルスターラー、滴下漏斗、温度コントロ
 ーラに接続した熱電対、C l a i s e n 蒸留ヘッド、氷浴に入った 1 ッ首 100 mL 丸底
 フラスコに接続した減圧アダプタを取り付けた。このシステムを排気して 100 mm H g
 にした後、加熱マントルによって熱を加えた。設定温度が 190 に達したら、この熱い
 クラッキングフラスコにオリゴマーをゆっくりと加えた。得られた未精製モノマーを同時
 にクラッキングし、受け側のフラスコへと蒸留した。蒸留段階中、155 の平均ヘッド
 温度が観察された。添加が終わったら、熱源を消し、システムを室温まで冷却した。次い
 で、未精製淡緑色モノマーを ¹H NMR および ¹³C NMR によって分析した。

40

【0150】

以下のモノマーを得た。

【0151】

【化 17】

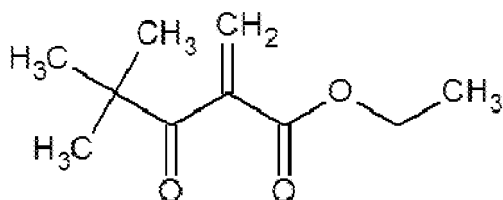


図 1 および図 2 は、この反応の単離工程（「クラッキング」）の ^1H 、 ^{13}C 、DEPT-135 NMR スペクトルを示す。 ^1H NMR スペクトルで 5.6 ppm および 6.3 ppm にあるピークおよび ^{13}C NMR スペクトルで 126 ppm にあるピークは、ジェミナル CH_2 種に対応し、142 ppm にある四級ピークは、生成物と一致している。

10

【0152】

[実施例 2]

エチル 3 - オキソ - 3 - フェニルプロパノエートとホルムアルデヒドとの反応

エチル 3 - オキソ - 3 - フェニルプロパノエートおよびホルムアルデヒド（パラホルムアルデヒドから得た。）を用い、本明細書に開示する反応スキームを行った。以下のモノマーを得た。

20

【0153】

【化 18】

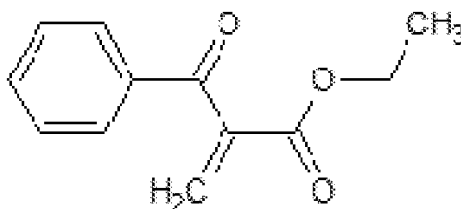


図 3 および図 4 は、 ^1H NMR スペクトルの 6.1 ppm および 6.7 ppm にあるピーク ^{13}C NMR スペクトルで 131 ppm にあるピークは、ジェミナル CH_2 種に対応し、142 ppm にある四級ピークは、生成物と一致している。

30

【0154】

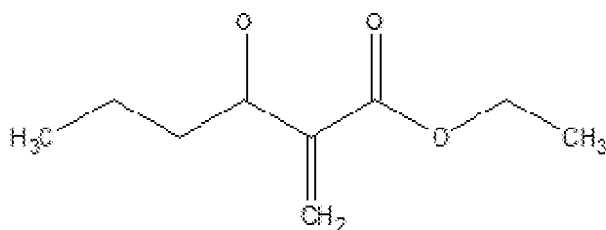
[実施例 3]

エチル 3 - オキソヘキサノエートとホルムアルデヒドとの反応

エチル 3 - オキソヘキサノエートおよびホルムアルデヒド（パラホルムアルデヒドから得た。）を用い、本明細書に開示する反応スキームを行った。以下のモノマーを得た。

【0155】

【化 19】



40

図 5 は、 ^1H NMR スペクトルを示す。6.25 ppm および 6.35 ppm にあるピークは、生成物のジェミナル CH_2 ピークと一致している。

【0156】

[実施例 4]

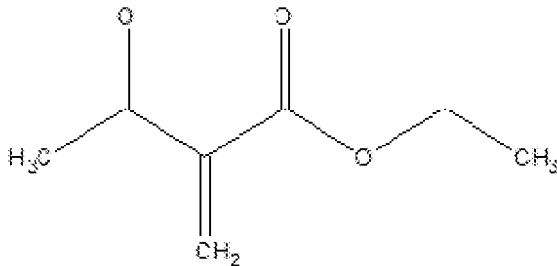
50

エチル 3 - オキシブタノエートとホルムアルデヒドとの反応

エチル 3 - オキシブタノエートおよびホルムアルデヒド（パラホルムアルデヒドから得た。）を用い、本明細書に開示する反応スキームを行った。以下のモノマーを得た。

【 0 1 5 7 】

【 化 2 0 】



10

図 6 は、 ^1H NMR スペクトルを示す。6.4 ppm および 6.5 ppm にあるピークは、生成物のジェミナル CH_2 ピークと一致している。

【 0 1 5 8 】

【 実施例 5 】

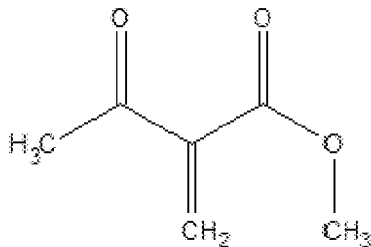
メチル 3 - オキシブタノエートとホルムアルデヒドとの反応

メチル 3 - オキシブタノエートおよびホルムアルデヒド（パラホルムアルデヒドから得た。）を用い、本明細書に開示する反応スキームを行った。以下のモノマーを得た。

20

【 0 1 5 9 】

【 化 2 1 】



30

図 7 は、 ^1H NMR スペクトルを示す。6.4 ppm および 6.5 ppm にあるピークは、生成物のジェミナル CH_2 ピークと一致している。

【 0 1 6 0 】

【 実施例 6 】

エチル 4 - メチル - 3 - オキシペンタノエートとホルムアルデヒドとの反応

エチル 4 - メチル - 3 - オキシペンタノエートおよびホルムアルデヒド（パラホルムアルデヒドから得た。）を用い、本明細書に開示する反応スキームを行った。以下のモノマーを得た。

【 0 1 6 1 】

【 化 2 2 】

40

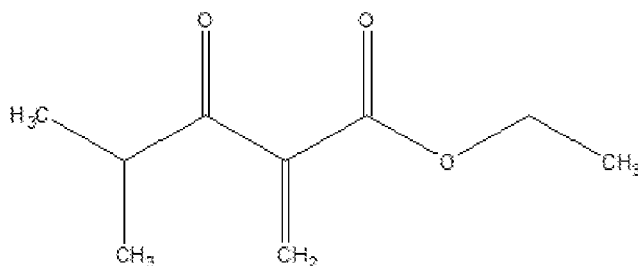


図 8 は、 ^1H NMR スペクトルを示す。6.15 ppm および 6.35 ppm にあるピークは、生成物のジェミナル CH_2 ピークと一致している。

50

【 0 1 6 2 】

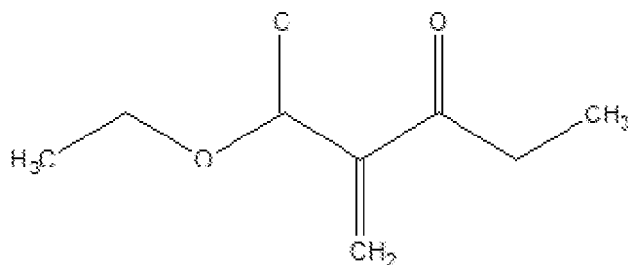
[実施例 7]

エチル 3 - オキソペンタノエートとホルムアルデヒドとの反応

エチル 3 - オキソペンタノエートおよびホルムアルデヒド（パラホルムアルデヒドから得た。）を用い、本明細書に開示する反応スキームを行った。以下のモノマーを得た。

【 0 1 6 3 】

【 化 2 3 】



10

図 9 は、 ^1H NMR スペクトルを示す。6.3 ppm および 6.4 ppm にあるピークは、生成物のジェミナル CH_2 ピークと一致している。

【 0 1 6 4 】

[実施例 8]

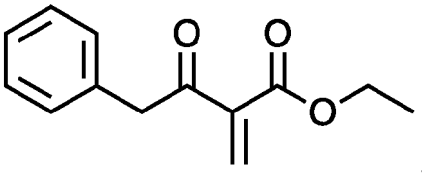
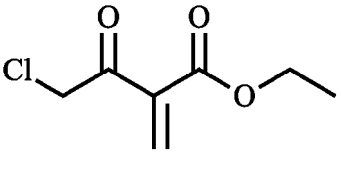
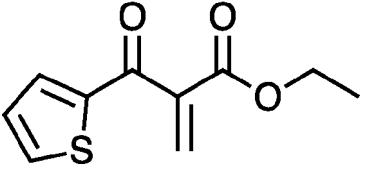
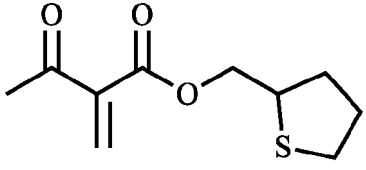
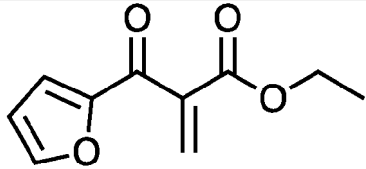
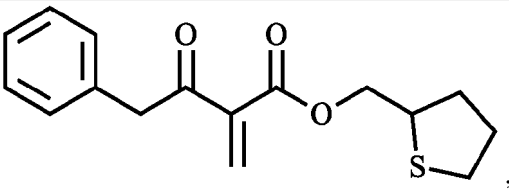
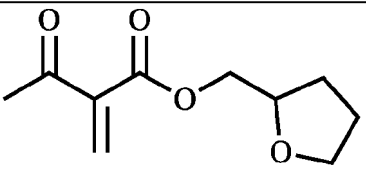
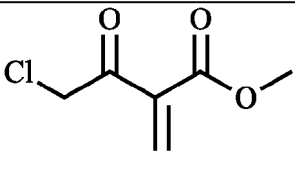
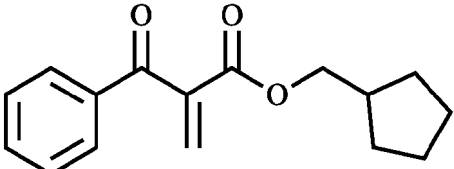
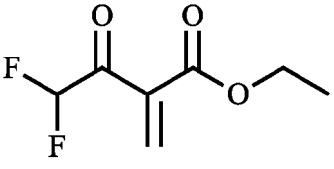
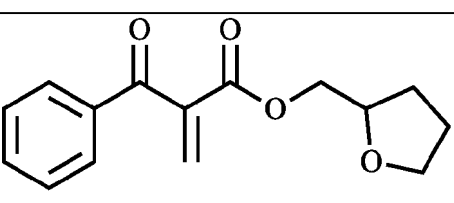
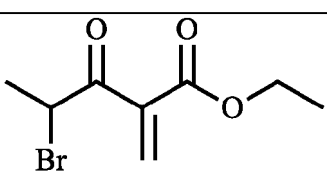
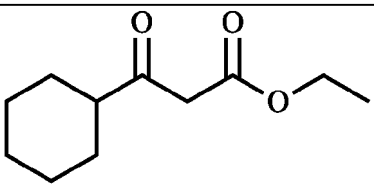
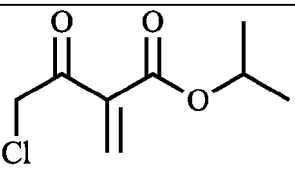
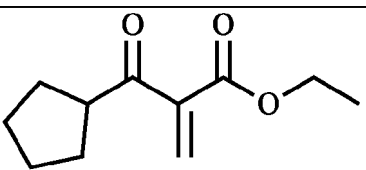
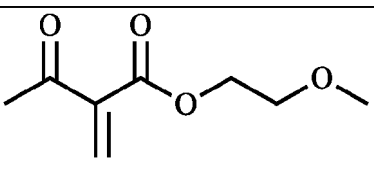
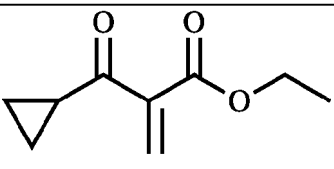
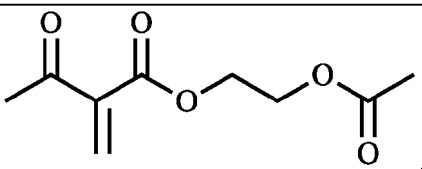
さらなる実施例

20

適切な α -ケトエステル反応剤およびホルムアルデヒド供給源を用い、本明細書に開示する反応スキームを行い、以下のモノマーを得る。

【 0 1 6 5 】

【表 1】

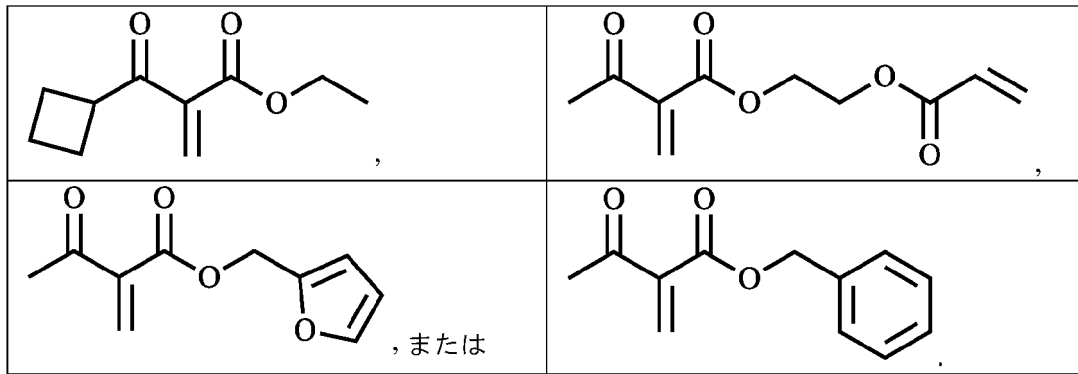
	
	
	
	
	
	
	
	
	

10

20

30

40



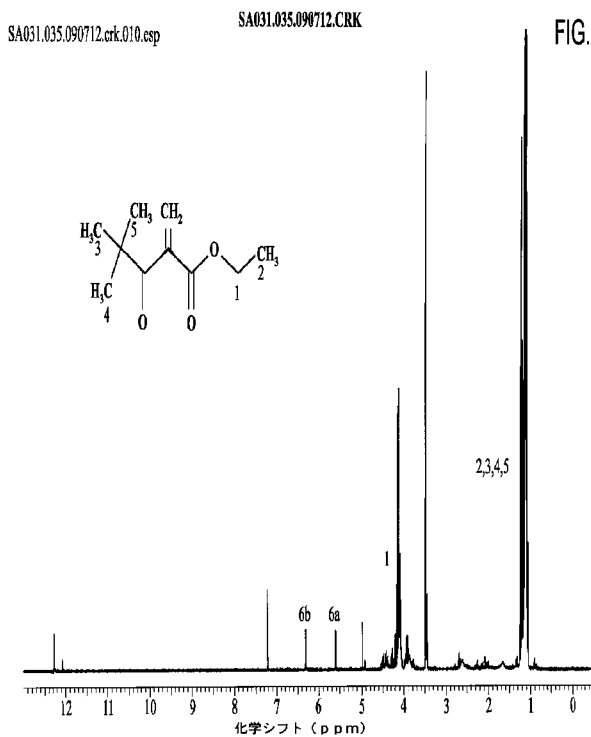
10

【 0 1 6 6 】

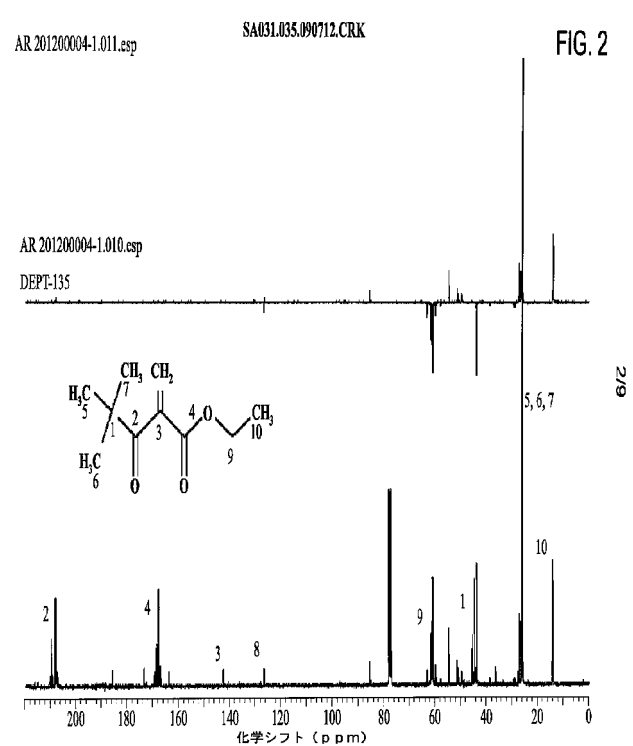
等価物

当業者は、通常の実験を超える実験を用いずに、本明細書に記載する本発明の具体的な実施形態の多くの等価物を認識するか、または確認することができるだろう。このような等価物は、本発明に包含されることが意図される。

【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】

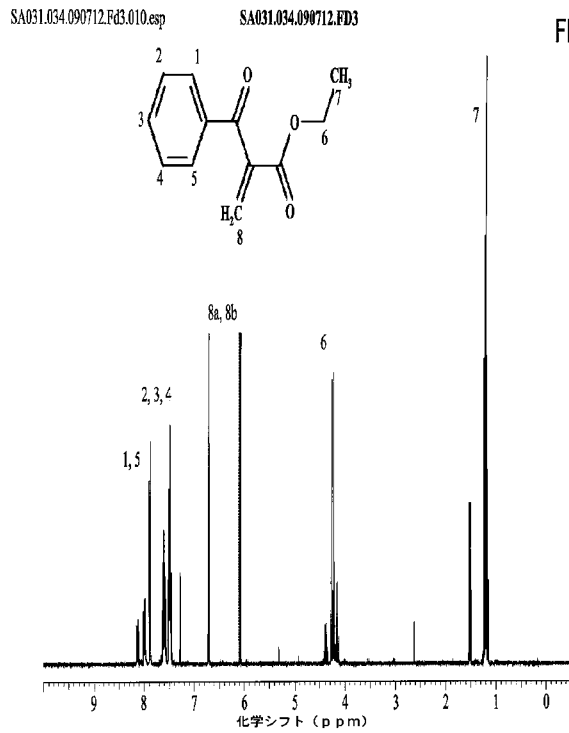


FIG. 3

【 図 4 】

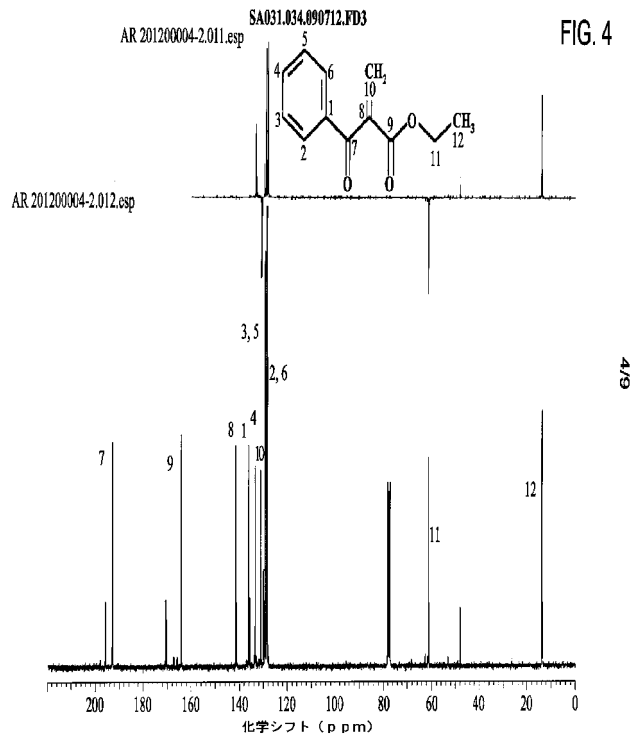


FIG. 4

【 図 5 】



FIG. 5

【 図 6 】

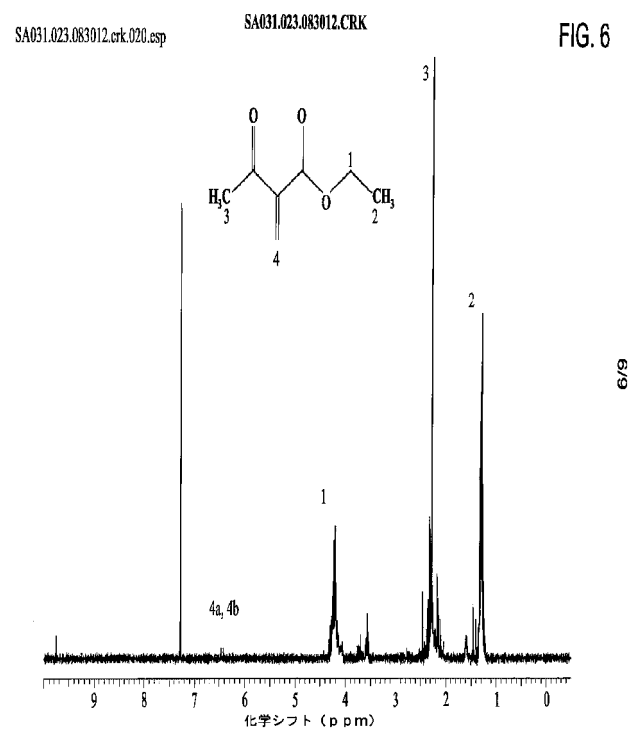
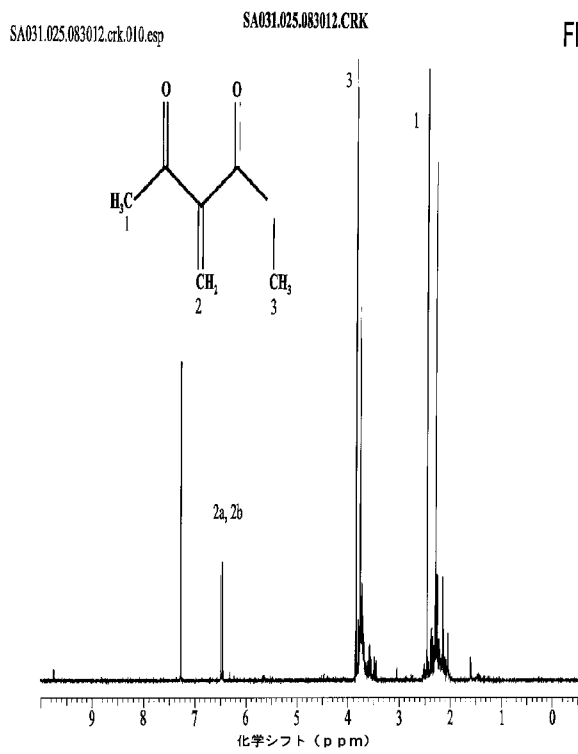
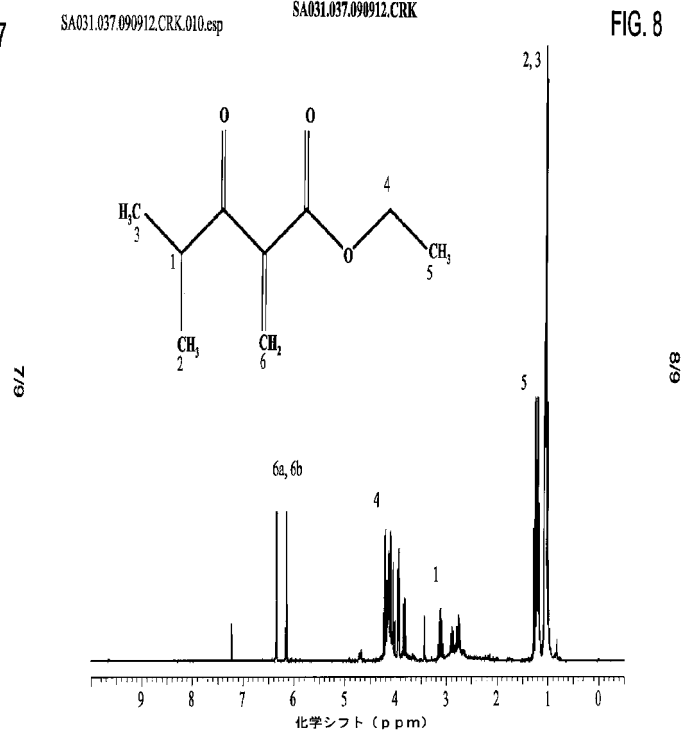


FIG. 6

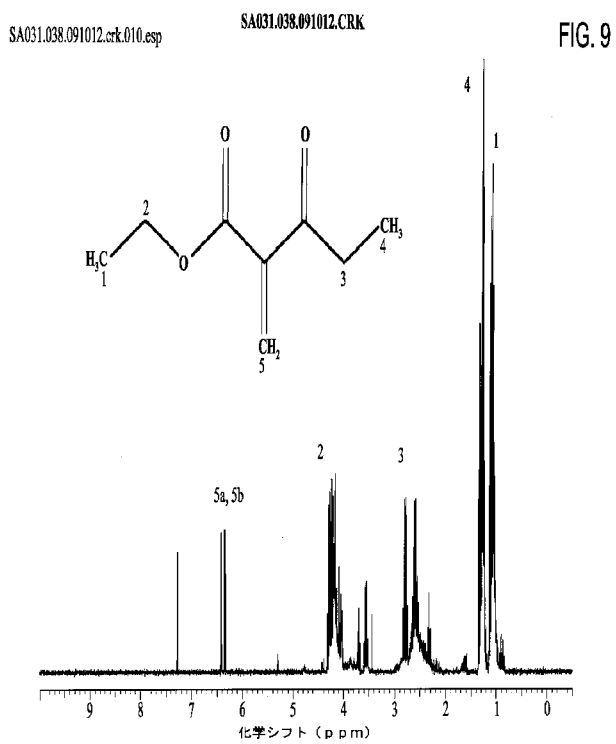
【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2012/060837

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - C08F 16/36 (2012.01) USPC - 526/316 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) IPC(8) - C07C 69/54, 738; C08F 16/36, 29/26, 28, 30, 22/20 (2012.01) USPC - 526/244, 270, 292.3, 309, 316; 560/23, 51, 126, 128 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) PatBase, Orbit.com, STN, PubChem, Google Scholar		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 7,659,423 B1 (MCARDLE) 09 February 2010 (09.02.2010) entire document	1-12, 14, 16, 25
Y		13, 15, 19-20
Y	US 4,728,701 A (JARVIS et al) 01 March 1988 (01.03.1988) entire document	13
Y	US 2010/0286433 A1 (MALOFSKY et al) 11 November 2010 (11.11.2010) entire document	15, 19, 21
Y	REDDY et al. An easy-to-use heterogeneous promoted zirconia catalyst for Knoevenagel condensation in liquid phase under solvent-free conditions. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 258 (2008) Pgs. 302-307. entire document	20
A	GB 432,628 A (KENDALL) 23 July 1935 (23.07.1935) entire document	1-40, 56-58
A	US 2004/0220060 A1 (BARTLEY et al) 04 November 2004 (04.11.2004) entire document	1-40, 56-58
A	US 4,049,698 A (HAWKINS et al) 20 September 1977 (20.09.1977) entire document	1-40, 56-58
A	US 2011/0015406 A1 (UMETANI et al) 20 January 2011 (20.01.2011) entire document	1-40, 56-58
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>		
* 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 06 December 2012		Date of mailing of the international search report 09 JAN 2013
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201		Authorized officer: Blaine R. Copenheaver PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2012/060837

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☒ Claims Nos.: 41-55
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 7 C 67/343 (2006.01)	C 0 7 C 67/343	4 J 0 4 0
C 0 9 K 3/10 (2006.01)	C 0 9 K 3/10 Z	4 J 1 0 0
C 0 8 F 20/30 (2006.01)	C 0 8 F 20/30	
C 0 7 B 61/00 (2006.01)	C 0 7 B 61/00 3 0 0	

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(72)発明者 デイ , タンモイ

アメリカ合衆国、コネチカット・0 6 2 7 9、ウィリントン、シザー・ロード・8 0、ウッドヘイ
ブン・パーク・アパートメント、アパートメント・ナンバー・6 4

(72)発明者 サリバン , ジェフリー・エム

アメリカ合衆国、オハイオ・4 5 1 2 2、ゴーシェン、ステイト・ルート・1 3 2・6 1 7 4

F ターム(参考) 4H006 AA01 AA02 AA03 AB46 AC29 AD18 BA07 BA32 BA69 BA90
BC10 BC51 BJ50 BR10 KA31
4H017 AA04 AB17 AD01
4H039 CA29 CL25
4J038 BA022 CA012 CA022 CR071 DF022 FA111 JA45 JA50 JB03 JC38
KA04 KA08 KA10 KA12 NA26 PC03
4J039 AB02 AB11 AD15 AD21 AD23 BC20 BC34 BC59 BE24 BE33
FA04
4J040 BA032 CA012 CA032 DN071 EE022 FA131 HB23 HB29 HC02 HD43
KA14 KA27 KA29 KA30 KA31 KA42 LA07 MA05
4J100 AL31P BA12P BC43P CA01 JA01 JA03