

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5201876号
(P5201876)

(45) 発行日 平成25年6月5日 (2013.6.5)

(24) 登録日 平成25年2月22日 (2013.2.22)

(51) Int.Cl. F I
CO8F 8/32 (2006.01) CO8F 8/32
CO8F 20/00 (2006.01) CO8F 20/00

請求項の数 4 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2007-131578 (P2007-131578)	(73) 特許権者	504176911
(22) 出願日	平成19年5月17日 (2007.5.17)		国立大学法人大阪大学
(65) 公開番号	特開2008-266543 (P2008-266543A)		大阪府吹田市山田丘1番1号
(43) 公開日	平成20年11月6日 (2008.11.6)	(73) 特許権者	000004628
審査請求日	平成22年3月4日 (2010.3.4)		株式会社日本触媒
(31) 優先権主張番号	特願2007-86905 (P2007-86905)		大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(32) 優先日	平成19年3月29日 (2007.3.29)	(74) 代理人	100122471
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 粉井 孝文
		(74) 代理人	100121636
			弁理士 吉田 昌靖
		(72) 発明者	真島 和志
			大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法 人大阪大学内

最終頁に続く

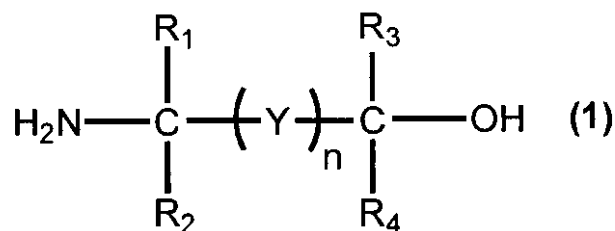
(54) 【発明の名称】 オキサゾリン基を有する重合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

エステル基を有し、重量平均分子量 (Mw) が 5000 ~ 50000 であるポリマーと、式 (1) で表されるアミノアルコールとを、 $\text{Zn}_4(\text{OCCF}_3)_6\text{O}$ の存在下で反応させる、オキサゾリン基含有ポリマーの製造方法。

【化1】



(式 (1) 中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、またはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、もしくはフェニル基を表し、Y は炭素数 1 ~ 2 の有機連結基を表し、 n は 0 または 1 を表す。)

【請求項2】

前記エステル基を有するポリマーが、アクリル系ポリマーおよび／またはオレフィン系

ポリマーである、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

前記アミノアルコールの使用量が、前記エステル基を有するポリマー中のエステル基の量に対して、0.5～10 当量である、請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

前記反応が、150～170℃の範囲内で行われる、請求項 1 から 3 までのいずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、オキサゾリン基含有ポリマーの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

オキサゾリン基は、反応性基として有用である。オキサゾリン基含有ポリマーは、粘接着剤、塗料等の架橋剤や、熱可塑性樹脂の改質剤などの各種用途で用いられている。

【0003】

オキサゾリン基含有ポリマーは、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン（以下、IPO と称することがある）や 2-ビニル-2-オキサゾリンなどのオキサゾリン基を含むモノマー成分のラジカル重合によって製造することができる。しかし、IPO に代表されるオキサゾリン基含有モノマーは毒性が高く、取り扱いが非常に難しい。また、6 員環や置換基を有するオキサゾリン基を有するポリマーは、高い反応性と機能性を有する点で有用である。しかし、目的とするオキサゾリン基含有モノマーの開発が必要であり、製造コストが高いという問題がある。

【0004】

特許文献 1 には、エステル基を有するポリマーから、オキサゾリン基含有ポリマーを製造する方法が記載されている。しかし、特許文献 1 に記載の製造方法は、エステル基を有するポリマーを出発物質として 2 段階または 3 段階の多段階反応によって製造する方法である。したがって、製造手順が複雑であるという問題や、製造コストが高くなるという問題がある。

【0005】

特許文献 2 には、カルボキシル基を有するポリマーから、オキサゾリン基含有ポリマーを製造する方法が記載されている。しかし、特許文献 2 に記載の製造方法は、エラストマーポリマーにグラフト反応でカルボキシル基を導入した後にエタノールアミンを無触媒で反応させて製造する方法である。この製造方法は、特許文献 1 と同様に多段階反応であるので、製造手順が複雑であるという問題や、製造コストが高くなるという問題がある。また、カルボキシル基の導入をグラフト反応で行うので、一般のグラフト反応と同様に、カルボキシル基の導入率が低いという問題がある。さらに、特許文献 2 に記載の製造方法では、カルボキシル基とエタノールアミンとの反応条件については何ら最適化されておらず、収率向上についての検討はなされていない。

【特許文献 1】米国特許第 5705573 号公報

【特許文献 2】特開平 3-70706 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の課題は、オキサゾリン基含有ポリマーを簡便かつ低コストで製造する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、オキサゾリン基含有ポリマーを簡便かつ低コストで製造する方法について検討を重ねた。

10

20

30

40

50

【0008】

まず、周期表ⅠⅠB族の遷移金属を有する遷移金属化合物、特に、亜鉛系化合物および／またはカドミウム系化合物の存在下で、カルボキシル基またはエステル基を有する低分子化合物とアミノアルコールとを反応させることにより、オキサゾリン基を有する低分子化合物を1段階反応で、且つ、高収率で合成する研究が開示されている（Chem. Commun., 2006, 2711-2713）。

【0009】

ポリマーと低分子化合物は化学的な構造や物性において大きく異なっている。このため、低分子化合物に対して適用される反応手法をポリマーに対する反応手法として用いることは容易でない。特に、ポリマーは低分子化合物と比較して分子量が非常に大きい。このため、反応媒体中でのポリマー鎖の動きは低分子化合物と大きく異なっている。例えば、ポリマー側鎖に存在する官能基と反応基質との反応確率（反応効率）はポリマーの方がかなり悪いと考えられる。そのため、同種の反応を行うためには、低分子化合物に対する反応に必要な反応基質や触媒等の量に比べて、ポリマーに対する反応では、多くの量の反応基質や触媒等が必要となることが一般的である。また、同種の反応を行う場合には、ポリマーに対する反応に必要な時間は低分子化合物に対する反応に必要な時間に比べて通常長くなる。このため、ポリマーの製造効率が悪くなり、製造コストが高くなるという問題が生じる。

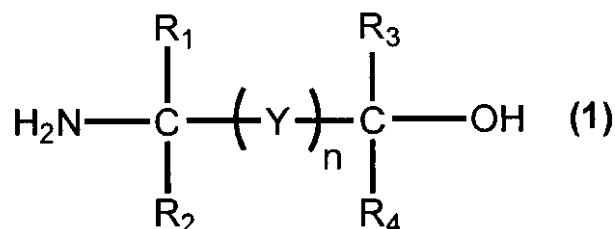
【0010】

しかしながら、アクリル系ポリマーやオレフィン系ポリマーに代表される、カルボキシル基および／またはエステル基を有するポリマーを出発物質として、周期表ⅠⅠB族の遷移金属を有する遷移金属化合物、特に、亜鉛系化合物および／またはカドミウム系化合物の存在下で、特定のアミノアルコールと反応させたところ、予想に反し、出発物のポリマーのカルボキシル基および／またはエステル基の当量に対して、等量若しくはわずかに多いアミノエタノールの使用量であっても、高収率で、且つ、「1段階」の反応で、オキサゾリン基含有ポリマーを製造できることが判った。

【0011】

本発明のオキサゾリン基含有ポリマーの製造方法は、カルボキシル基および／またはエステル基を有するポリマーと、式（1）で表されるアミノアルコールとを、周期表ⅠⅠB族の遷移金属を有する遷移金属化合物の存在下で反応させる。

【化1】



（式（1）中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、または有機基を表し、 Y は炭素数1～2の有機連結基を表し、 n は0または1を表す。）

【0012】

好ましい実施形態においては、上記カルボキシル基および／またはエステル基を有するポリマーが、アクリル系ポリマーおよび／またはオレフィン系ポリマーである。

【0013】

好ましい実施形態においては、上記遷移金属化合物が、亜鉛系化合物および／またはカドミウム系化合物である。

好ましい実施形態においては、上記遷移金属化合物が、 ACl_2 、 AO 、 ASO_4 、 $\text{A}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{A}(\text{OCOCH}_3)_2$ 、 $\text{A}(\text{OCOCF}_3)_2$ 、 $\text{A}_4(\text{OCOCH}_3)_6$

10

20

30

40

50

O、 $A_4(OCOCF_3)_6O$ （ただし、Aは亜鉛原子またはカドミウム原子を表す）から選ばれる少なくとも1種である。

【0014】

好ましい実施形態においては、前記アミノアルコールの使用量が、前記カルボキシル基および／またはエステル基を有するポリマー中のカルボキシル基とエステル基の合計量に対して、0.5～10当量である。

好ましい実施形態においては、上記反応が、150～170℃の範囲内で行われる。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、オキサゾリン基含有ポリマーを簡便かつ低コストで製造する方法を提供することが可能となる。

10

【0016】

すなわち、アクリル系ポリマーやオレフィン系ポリマーに代表される、カルボキシル基および／またはエステル基を有するポリマーを出発物質として、周期表ⅠⅠB族の遷移金属を有する遷移金属化合物、特に、亜鉛系化合物および／またはカドミウム系化合物の存在下で、特定のアミノアルコールと反応させることによって、出発物のポリマーのカルボキシル基および／またはエステル基の当量に対して、等量若しくはわずかに多いアミノエタノールの使用量であっても、高収率で、且つ、「1段階」の反応で、オキサゾリン基含有ポリマーを製造することが可能となる。

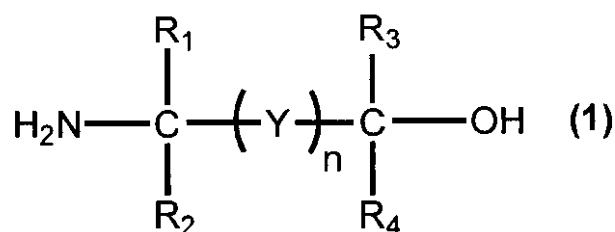
【発明を実施するための最良の形態】

20

【0017】

本発明のオキサゾリン基含有ポリマーの製造方法は、カルボキシル基および／またはエステル基を有するポリマーと、式(1)で表されるアミノアルコールとを、周期表ⅠⅠB族の遷移金属を有する遷移金属化合物の存在下で反応させる。

【化2】



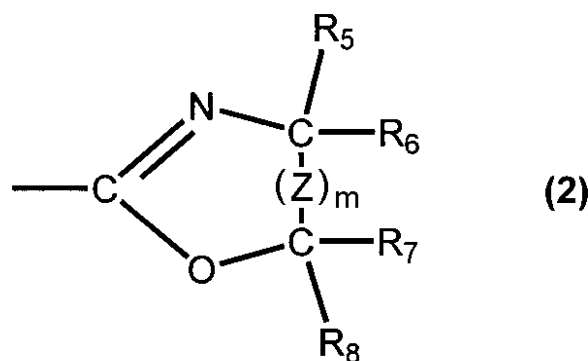
30

（式(1)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、または有機基を表し、Yは炭素数1～2の有機連結基を表し、nは0または1を表す。）

【0018】

本発明において「オキサゾリン基含有ポリマー」とは、式(2)で表されるオキサゾリン基を有するポリマーである。

【化 3】



10

(式(2)中、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、または有機基を表し、 Z は、炭素数1～2の有機連結基を表し、 m は0または1を表す。)

式(2)における上記有機基としては、任意の適切な有機基を採用し得る。例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、置換アリール基が挙げられる。

式(2)における上記有機連結基としては、炭素数1～2の、任意の適切な有機連結基を採用し得る。例えば、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ などが挙げられる。

20

【0019】

本発明において得られるオキサゾリン基含有ポリマーは、重量平均分子量(Mw)が、好ましくは5000～500000、より好ましくは10000～450000、さらに好ましくは20000～400000である。重量平均分子量(Mw)が5000未満であると、架橋剤や熱可塑性樹脂改質剤などの製品としての実用化が不十分となるおそれがある。重量平均分子量(Mw)が500000を超えると、反応系の粘度が高くなりすぎて作業性が悪くなるおそれがある。重量平均分子量(Mw)は、最終用途での性能や作業性を考慮して、適宜調整すれば良い。

【0020】

本発明において用いられるカルボキシル基および／またはエステル基を有するポリマーとしては、任意の適切なポリマーを採用し得る。本発明において用いられるカルボキシル基および／またはエステル基を有するポリマーは、重量平均分子量(Mw)が、好ましくは5000～500000、より好ましくは10000～450000、さらに好ましくは20000～400000である。

30

【0021】

カルボキシル基および／またはエステル基を有するポリマーとしては、任意の適切なポリマーを採用し得る。好ましくは、アクリル系ポリマー、オレフィン系ポリマーが挙げられる。

上記アクリル系ポリマーとしては、(メタ)アクリル酸や(メタ)アクリル酸エステル類の単独重合または共重合により得られるポリマーが挙げられる。全モノマー成分中の(メタ)アクリル酸の含有割合は、好ましくは0～80重量%である。全モノマー成分中の(メタ)アクリル酸エステル類の含有割合は、好ましくは20～100重量%である。

40

(メタ)アクリル酸以外のカルボキシル基含有モノマーとしては、例えば、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メイサコン酸、イタコン酸等のジカルボン酸などが挙げられる。

(メタ)アクリル酸エステル類としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸*n*-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸*n*-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸*t*-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシルなどが挙げられる。

50

【0022】

上記(メタ)アクリル酸や(メタ)アクリル酸エステル類と共重合させることができる他のモノマーとしては、例えば、ジカルボン酸類とアルコールとのモノエステル類あるいはジエステル類；(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアルキルアミド等の不飽和アミド類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；ビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、スルホエチル(メタ)アクリレート、2-メチルプロパンスルホン酸(メタ)アクリルアミド、スチレンスルホン酸等の不飽和スルホン酸類およびそれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩類；スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル類；炭素原子数1~18、好ましくは1~15の脂肪族アルコールあるいはベンジルアルコール等のフェニル基含有アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル類；ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート；ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル；等が挙げられる。これらは1種のみ用いても良いし、2種以上を併用しても良い。

10

【0023】

上記オレフィン系ポリマーとしては、任意の適切なポリマーを採用し得る。

カルボキシル基を有するオレフィン系ポリマーとしては、例えば、ポリエチレンまたはポリプロピレンに不飽和カルボン酸および／またはその誘導体をグラフトさせることによって得ることができる。上記グラフトさせ得る不飽和カルボン酸および／またはその誘導体としては、例えば、アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ナジック酸(商品名)(エンドシス-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸)などの不飽和カルボン酸、またはこれらの誘導体、例えば、酸ハライド、アミド、イミド、酸無水物、エステルなどが挙げられる。上記誘導体は、より具体的には、塩化マレニル、マレイミド、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、グリシジルマレエートなどが挙げられる。これらの中では、不飽和ジカルボン酸またはその無水物が好ましく、より好ましくは、マレイン酸、ナジック酸、またはこれらの酸無水物である。

20

ポリエチレンまたはポリプロピレンに不飽和カルボン酸および／またはその誘導体をグラフトさせることによってカルボキシル基を有するオレフィン系ポリマーを製造する方法としては、任意の適切な方法を採用し得る。例えば、ポリエチレンを溶融させてグラフトモノマーを添加してグラフト共重合させる方法や、ポリエチレンを溶媒に溶解させてグラフトモノマーを添加してグラフト共重合させる方法などが挙げられる。上記グラフトモノマーを効率よくグラフト共重合させるためには、ラジカル重合開始剤の存在下において反応を実施することが好ましい。グラフト共重合の反応温度は、好ましくは60~350℃である。ラジカル重合開始剤の使用割合は、ポリエチレン100重量部に対して、好ましくは0.001~1重量部である。

30

エステル基を有するオレフィン系ポリマーとしては、例えば、エチレンに(メタ)アクリル酸エステルを共重合することによって得ることができる。このようなポリマーは、ポリエチレンの任意の適切な製造方法を用いて得ることができる。このようなポリマーの市販品として、例えば、住友化学製の「ボンドファースト」が挙げられる。

40

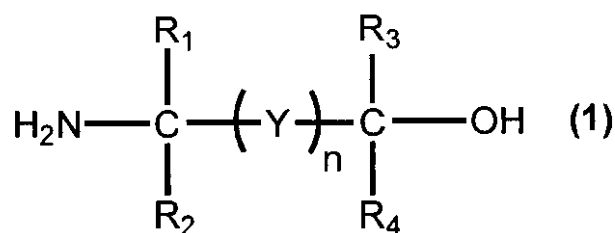
【0024】

上記カルボキシル基および／またはエステル基を有するポリマーは、任意の適切な方法で製造し得る。例えば、溶液重合、塊状重合が挙げられる。反応の制御や、重合物の取り扱いやすさの点を考慮すると、溶液重合が好ましい。

【0025】

本発明において用いられるアミノアルコールは、式(1)で表される。

【化 4】



10

(式(1)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、または有機基を表し、 Y は炭素数1～2の有機連結基を表し、 n は0または1を表す。)

式(1)における上記有機基としては、任意の適切な有機基を採用し得る。直鎖状または分岐鎖状の有機基が好ましい。例えば、アルキル基が挙げられる。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、フェニル基などが挙げられる。

式(1)における上記有機連結基としては、炭素数1～2の、任意の適切な有機連結基を採用し得る。例えば、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ などが挙げられる。

【0026】

本発明において用いられるアミノアルコールの具体例としては、例えば、エタノールアミン、2-アミノ-1-プロパノール、3-アミノ-2-プロパノール、3-アミノ-2-ブタノール、2-アミノ-2-フェニル-エタノール、2-アミノ-3-フェニル-ブタノールなどが挙げられる。

20

【0027】

本発明において用いられるアミノアルコールの使用量は、上記カルボキシル基および/またはエステル基を有するポリマー中のカルボキシル基とエステル基の合計量に対して、好ましくは0.1～20当量、より好ましくは0.5～10当量、さらに好ましくは0.5～5当量である。本発明においては、このように非常に少ないアミノアルコール量であっても、高収率でオキサゾリン基含有ポリマーを製造することが可能となる。用いるアミノアルコール量がこのように少ないことにより、得られるポリマーの物性への影響(着色や各種物性低下など)が低減できるとともに、製造コストも低減できる。また、1段階の反応で製造可能なので、製造効率も格段に向上する。

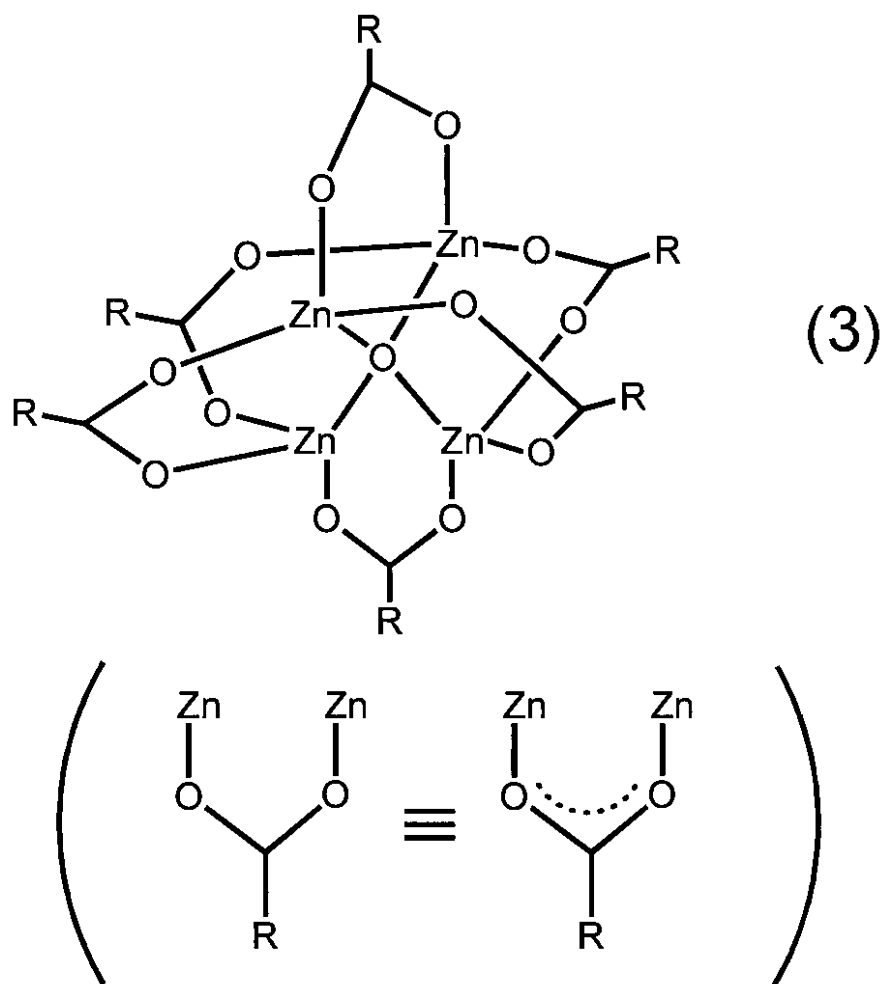
30

【0028】

本発明において用いられる遷移金属化合物は、周期表ⅡB族の遷移金属を有する遷移金属化合物であれば、任意の適切な遷移金属化合物を採用し得る。好ましくは、亜鉛系化合物および/またはカドミウム系化合物である。より好ましくは、 ACl_2 、 AO 、 ASO_4 、 $\text{A}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{A}(\text{OCOCH}_3)_2$ 、 $\text{A}(\text{OCOCF}_3)_2$ 、 $\text{A}_4(\text{OCOCCH}_3)_6\text{O}$ 、 $\text{A}_4(\text{OCOCF}_3)_6\text{O}$ (ただし、 A は亜鉛原子またはカドミウム原子を表す)から選ばれる少なくとも1種である。具体的には、 ZnCl_2 、 ZnO 、 ZnSO_4 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{OCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{OCOCF}_3)_2$ 、 $\text{Zn}_4(\text{OCOCCH}_3)_6\text{O}$ 、 $\text{Zn}_4(\text{OCOCF}_3)_6\text{O}$ 、 CdCl_2 、 CdO 、 CdSO_4 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cd}(\text{OCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Cd}(\text{OCOCF}_3)_2$ 、 $\text{Cd}_4(\text{OCOCCH}_3)_6\text{O}$ 、 $\text{Cd}_4(\text{OCOCF}_3)_6\text{O}$ から選ばれる少なくとも1種である。さらに好ましくは、式(3)で表されるような、 $\text{Zn}_4(\text{OCOCCH}_3)_6\text{O}$ 、 $\text{Zn}_4(\text{OCOCF}_3)_6\text{O}$ から選ばれる少なくとも1種である。本発明の製造方法における製造効率をより一層高め得る可能性が高いからである。 $\text{Zn}_4(\text{OCOCCH}_3)_6\text{O}$ 、 $\text{Zn}_4(\text{OCOCF}_3)_6\text{O}$ の合成方法については、「Chem. Commun. , 2006, 2711-2713」や「実験化学講座(第4版)無機錯体・キレート錯体(17巻)(丸善株式会社)、p450-452」の記載を援用し得る。

40

【化 5】



(式(3)中、Rは、 CH_3 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ などのアルキル基、 CF_3 などのフッ素含有の有機基を表す。)

【0029】

本発明においては、上記カルボキシル基および／またはエステル基を有するポリマーと上記特定のアミノアルコールとを、上記周期表ⅡB族の遷移金属を有する遷移金属化合物、特に、上記亜鉛系化合物および／またはカドミウム系化合物を用いて反応させることにより、非常に少ないアミノアルコール量であっても、高収率で、且つ、1段階の反応で、オキサゾリン基含有ポリマーを製造することが可能となる。

【0030】

本発明においては、上記遷移金属化合物の使用量が、使用するアミノエタノールのモル数に対して、好ましくは0.5～20モル、より好ましくは1～10モルである。

【0031】

本発明のオキサゾリン基含有ポリマーの製造方法は、上記カルボキシル基および／またはエステル基を有するポリマーと、上記アミノアルコールとを、上記周期表ⅡB族の遷移金属を有する遷移金属化合物、特に、上記亜鉛系化合物および／またはカドミウム系化合物の存在下で反応させる。該反応の条件は、任意の適切な条件を採用し得る。例えば、該反応は、任意の適切な溶媒中で行って良い。または、カルボキシル基および／またはエステル基を有するポリマーを二軸押出機へ投入してポリマーを溶融させ、アミノエタノールと遷移金属化合物の溶液を添加して溶剤の不在下でカルボキシル基および／またはエステル基とアミノエタノールを反応させることも可能である。

【0032】

上記溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、メシチレンなどの芳香族系溶媒；酢酸ブチル、酢酸エチル等のエステル系溶媒；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；などが挙げられる。これらの溶媒は、1種のみを用いても良いし、2種以上を併用しても良い。反応収率向上の点から、好ましくは、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、メシチレンなどの沸点の高い芳香族系溶媒を用いることにより、反応温度を上げて収率を向上させることができる。

【0033】

上記反応の反応温度は、好ましくは80～180℃、より好ましくは100～175℃、最も好ましくは150～170℃である。反応温度は、使用する溶媒の種類や量などを考慮して適宜決めれば良い。本発明においては、このように、高収率でオキサゾリン基含有ポリマーを製造することが可能となる。このため、製造コストが低減できる。

10

【実施例】

【0034】

以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例には限定されない。なお、特に明記しない限り、実施例における部および%は重量基準である。

【0035】

〔製造例1〕：亜鉛系化合物 $Zn_4(OCCF_3)_6O$ の製造

アルゴン雰囲気下、トリフルオロ酢酸亜鉛・水和物 845 mg (2.73 mmol / 1 水和物として) を 120℃ で 4 時間加熱した。その後、0.02 mg Hg 以下の減圧下で水を除去した。水を除去した後の粉末を 360℃ で加熱して、当該粉末より、亜鉛系化合物 $Zn_4(OCCF_3)_6O$ を昇華させて単離した。収量は 545 mg、反応収率は 84% であった。

20

【0036】

〔実施例1〕

重量平均分子量 15000 のポリメタクリル酸メチル（以下、PMMA と称することがある。）(700 mg)、アミノアルコールとして 2-アミノ-3-フェニルプロパノール (1.27 g、8.4 mmol、PMMA の全エステル基のモル数に対して 1.2 当量)、クロロベンゼン (5 ml) からなる溶液に、製造例 1 で得られた亜鉛系化合物 $Zn_4(OCCF_3)_6O$ (1.25 mol) を加え、アルゴン雰囲気下、還流させながら 12 時間反応させた。

30

反応終了後、反応液を減圧濃縮し、得られた粗生成物をエタノール中で再沈殿させた。さらにエタノールで 2 回、粗生成物を洗浄し、減圧乾燥させた。再度、得られた粗生成物をトルエンに溶かし、ヘキサン 500 ml に加えて再沈殿により精製し、減圧乾燥を行った。

生成物中のエステル基のオキサゾリン基への転化率は、NMR 測定により、エステル基およびオキサゾリン基に帰属するピークの積分値により算出した。該転化率は 38% (対全エステル基) であった。

【0037】

〔実施例2〕

40

重量平均分子量 15000 の PMMA (558 mg)、アミノアルコールとして 2-アミノ-3-フェニルプロパノール (545 mg、3.6 mmol)、メシチレン (5 ml) からなる溶液に、製造例 1 で得られた亜鉛系化合物 $Zn_4(OCCF_3)_6O$ (1.25 mol) を加え、アルゴン雰囲気下、還流させながら 18 時間反応させた。

反応終了後、0.1 N の塩酸により未反応の 2-アミノ-3-フェニルプロパノールを塩酸塩とした。次に、生成物を濾別し、さらに希塩酸で 3 回洗浄した。水層を水酸化ナトリウム水溶液により pH = 11 に調整した後、クロロホルムにより 3 回抽出した。クロロホルムを減圧蒸留して、残渣を乾燥させ、210 mg (1.39 mmol) の 2-アミノ-3-フェニルプロパノールを得た。

初期仕込みの 2-アミノ-3-フェニルプロパノールより換算したところ、生成物中

50

のエステル基のオキサゾリン基への転化率は74%であった。

【産業上の利用可能性】

【0038】

本発明の製造方法によれば、オキサゾリン基含有ポリマーを簡便かつ低コストで提供することができる。このようなオキサゾリン基含有ポリマーは、粘接着剤、塗料等の架橋剤や、熱可塑性樹脂の改質剤などの各種用途で有用である。

フロントページの続き

- (72)発明者 大嶋 孝志
大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法人大阪大学内
- (72)発明者 岩▲崎▼ 孝紀
大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法人大阪大学内
- (72)発明者 辻野 尚史
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内
- (72)発明者 森本 正和
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内

審査官 岡▲崎▼ 忠

- (56)参考文献 特開平03-070706 (JP, A)
特開平02-215808 (JP, A)
特表平03-502797 (JP, A)
特開昭54-006025 (JP, A)
特開昭54-064186 (JP, A)
特開昭63-010772 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 8/00-8/50
20/00-20/70