

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2023-41047
(P2023-41047A)

(43)公開日 令和5年3月23日(2023.3.23)

(51)国際特許分類		F I	テーマコード(参考)
C 0 7 C	275/26 (2006.01)	C 0 7 C 275/26	C S P 4 H 0 0 6
C 0 7 C	275/28 (2006.01)	C 0 7 C 275/28	4 J 0 0 2
C 0 7 C	273/18 (2006.01)	C 0 7 C 273/18	4 J 0 1 1
C 0 9 D	133/04 (2006.01)	C 0 9 D 133/04	4 J 0 3 8
C 0 8 L	33/14 (2006.01)	C 0 8 L 33/14	4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全29頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2022-143819(P2022-143819)	(71)出願人	519414848 エボニック オペレーションズ ゲーエム ベーハー
(22)出願日	令和4年9月9日(2022.9.9)		E v o n i k O p e r a t i o n s G m b H
(31)優先権主張番号	21195869		ドイツ連邦共和国 4 5 1 2 8 エッセン レーリングハウゼ シュトラーセ 1 - 1 1 1
(32)優先日	令和3年9月10日(2021.9.10)		R e l l i n g h a u s e r S t r a s s e 1 - 1 1 , 4 5 1 2 8 E s s e n , G e r m a n y
(33)優先権主張国・地域又は機関	歐州特許庁(EP)	(74)代理人	100114890 弁理士 アインゼル・フェリックス=ラ インハルト
		(74)代理人	100098501 弁理士 森田 拓

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 スペーサーを有する尿素(メタ)アクリレート

(57)【要約】

【課題】新規な尿素(メタ)アクリレート、それらの尿素(メタ)アクリレートに由来する、少なくとも1個の繰返し単位を含むバインダー組成物、それらの製造ならびに接着剤およびコーティング用途におけるそれらの使用。

【解決手段】前記尿素(メタ)アクリレートは一般式(I)の化合物である。

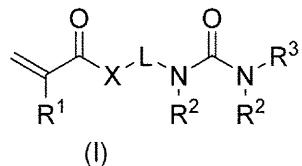
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (I) :

【化 1】



10

[式中、

 R^1 は、 - H または - Me であり； R^2 は、 - H、または $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ の線状、分岐状または環状のアルキル基またはアリール基であり； R^3 は、 - H、または $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ の線状、分岐状または環状のアルキル基またはアリール基、ならびに

ベンゼン-スルホニル、トシリル、p-クロロフェニル、アダマンチル、2,6-ジメチルフェニル、3,5-ジメチルフェニル、および 2,6-ジプロピルフェニルであり；

 R^2 および R^3 は、同じかまたは異なっていてよく、ただし、 $\text{R}^2 = -\text{H}$ である場合に、 $\text{R}^3 = -\text{H}$ であり、かつ

20

 $\text{R}^2 = -\text{Me}$ である場合に、 $\text{R}^3 = -\text{Me}$ である； X は、 - O - または - NH - であり；かつ L は、 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{20}$ の線状、分岐状または環状のアルキル基またはアリール基であり、前記基中で、その炭素鎖内の 1 個以上の炭素原子は、1 個以上の - O - 、 - NH - または - S - ヘテロ原子により置換されていてよい] の化合物。

【請求項 2】

 R^2 および / または R^3 が、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、エチルヘキシル、シクロヘキシルおよびフェニルから選択される、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 3】

30

 R^2 が水素である、請求項 1 または 2 に記載の化合物。

【請求項 4】

 R^1 が - Me であり、 R^2 が - H であり、 X が - O - であり、 R^3 が、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、エチルヘキシル、シクロヘキシルおよびフェニルから選択され、かつ L が、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、エトキシエチル、アミノエチルである、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の化合物。

【請求項 5】

 L が、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチルおよびエトキシエチルから選択される、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の化合物。

【請求項 6】

40

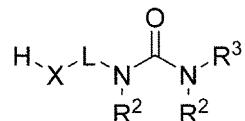
式 (I) の化合物と、少なくとも 1 種の重合防止剤とを含む、組成物。

【請求項 7】

請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載のモノマー化合物を製造する方法であって、一般式 (II)

50

【化2】



(II)

[式中、X、R²、R³、Lは、上記に定義されるとおりである]の尿素含有アルコールまたはアミンを、

10

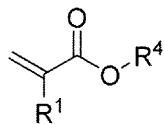
(メタ)アクリレート種と、

または(メタ)アクリロイルクロリド、(メタ)アクリル酸または(メタ)アクリル酸無水物と

反応させ、

ここで、前記(メタ)アクリレート種は、一般式(II)

【化3】



20

(III)

[式中、R⁴は、メチル、エチル、プロピルまたはブチルである]のアルキル(メタ)アクリレートからなる群から選択されるものである、前記方法。

【請求項8】

請求項1から5までのいずれか1項に記載の化合物に由来する少なくとも1個の繰返し単位を含む、少なくとも1種のポリマーを含む、バインダー組成物。

【請求項9】

前記ポリマーが、請求項1から5までのいずれか1項に記載の化合物0.25重量%～20重量%を含むモノマー混合物から製造されている、請求項8に記載のバインダー組成物。

30

【請求項10】

前記ポリマーがさらに、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリレート、スチレン、スチレン誘導体および/またはビニルエステルの繰返し単位またはこれらに由来する繰返し単位を含む、請求項8または9に記載のバインダー組成物。

【請求項11】

前記の少なくとも1種のポリマーが、エマルションポリマーである、請求項8から10までのいずれか1項に記載のバインダー組成物。

【請求項12】

前記エマルションポリマーが、コア-シェルポリマーである、請求項11に記載のバインダー組成物。

40

【請求項13】

前記エマルションポリマーの粒子半径が、10～500nmの範囲内である、請求項1または12に記載のバインダー組成物。

【請求項14】

流動性向上剤、顔料、染料、増粘剤、レオロジー調整剤、消泡剤、界面活性剤、安定剤、防腐剤、殺カビ剤、殺藻剤、フラッシュさび止め剤、合体剤、分散剤、腐食抑制剤、および/または接着促進剤からなる群から選択される、1種以上の助剤をさらに含む、請求項8から13までのいずれか1項に記載のバインダー組成物。

50

【請求項 1 5】

コーティング材料または接着材料として、好ましくはペイント、ワニス、含浸用組成物、接着剤および／またはプライマーにおける、請求項 8 から 14 までのいずれか 1 項に記載のバインダー組成物の使用。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0 0 0 1】**

本発明は、新規な尿素（メタ）アクリレート、それらの尿素（メタ）アクリレートに由来する少なくとも 1 個の繰返し単位を含むバインダー組成物、それらの製造、ならびに接着剤およびコーティング用途におけるそれらの使用に関する。 10

【背景技術】**【0 0 0 2】**

非常に多数の重合性官能基の中では、（メタ）アクリレート部分に特に関心が持たれている。それというのも、これらは、任意に変性することができ、付加的に官能化することができ、有益な安全性プロファイルを示し、かつ通常、液体または低融点物質であるからである。 20

【0 0 0 3】

（メタ）アクリレートの中では、尿素部分を持つ重合性分子に特に関心が持たれている。それというのも、その重合性単位は最終的に、尿素部分をポリマー材料中へ組み込むことを可能にするからである。それにより、これらのポリマー材料は、極性、親水性および水素結合特性を備えており、これらは接着剤用途、コーティング用途および医薬／生物学用途において利用することができる。 20

【0 0 0 4】

用語「湿潤接着」（“wet adhesion”）は、塗料工業において、湿潤条件または高湿度条件下での基材へのペイントの接着結合を保持するペイントの能力を記載するのに使用される。油性系が、湿潤条件または湿気の多い条件下でそれらの接着特性を保持することが公知であるのに対し、多くの水性コーティング（すなわち、ラテックス）が濡れた際にそれらの接着特性を失う傾向は、そのようなコーティングの有用性を制限していた。ラテックスペイントの湿潤接着不足はまた、そのようなペイントで塗装された表面を、有機溶剤ベースのペイントで塗装されたそれらの表面よりも耐洗浄性にしない。 30

【0 0 0 5】

多くのタイプの表面のための保護コーティングおよび装飾コーティングとしての水性エマルションポリマー系の使用は広まっており、そのような系は、個人により家庭および工業において使用されるので、その湿潤接着を改善することには大きな需要がある。近年、当工業界は、ラテックスペイントにおける接着性の損失の問題を認識しており、かつ湿潤接着を改善するためのそのようなラテックス系の多様な変性が提案されている。アミン、アミドおよびアセトアセテート官能基の、ラテックスポリマー中への化学的な組み込みは、ラテックスペイントの湿潤接着特性を改善することが報告されている。例えば、多数の環状ウレア化合物が、湿潤接着特性を付与するものとして公知である。 40

【0 0 0 6】

最も重要で工業的に最も関連する一例は、N - (2 - メタクリロイルオキシエチル) エチレン尿素（MEEU）であり、この中で、環状尿素部分が、メタクリレートに C2 ユニットを介して結合している。その用途は、バルク、懸濁、乳化および溶液における重合法および／または共重合法において見出され、その際にプラスチック工業、ペイント工業、皮革工業、紙工業および纖維工業において使用される材料をもたらす。多くの用途には、MEEU は、エマルションポリマーの湿潤接着および凝集特性および一部の製品の耐湿潤摩耗性（wet scrub resistance）を改善するのに利用される。MEEU は、その配合物において、防食にも寄与する。 50

【0 0 0 7】

N - (2 - メタクリロイルオキシエチル) エチレン尿素のわずかな変性は、N - (2 -

メタクリルアミドエチル)エチレン尿素(N - M E E U)であり、これは単純に、エステルの代わりにメタクリルアミドである。これは、ラテックスペイント用の湿潤接着モノマーとしても使用され、かつ工業、保守、自動車および建築を含めた多くの用途において金属、ガラス、コンクリートおよび他の無機基材へのポリマー樹脂の付着を促進する。これは、広範囲のラテックス系において湿潤接着作用および耐溶剤性を改善する。これは、高い接着力、高められた機械的性質および改善された耐薬品性および耐水性を前記ポリマー系に提供する。

【 0 0 0 8 】

M E E U または N - M E E U は、数十年前から開発されているけれども、双方のモノマーは、依然として先端的であり、かつ現在の研究活動および発明において決定的な役割を果たす。コーティングおよび接着剤については、例えば米国特許出願公開第 2 0 2 0 / 0 1 7 7 2 5 号明細書 (US2020017725 (A1)) 、欧州特許出願公開第 3 6 4 3 7 2 9 号明細書 (EP3643729 (A1)) 、欧州特許第 2 9 3 5 4 8 5 号明細書 (EP2935485 (B1)) 、米国特許第 1 0 4 2 1 8 7 2 号明細書 (US10421872 B1) 、または米国特許出願公開第 2 0 2 0 / 3 9 2 3 8 1 号明細書 (US2020392381 (A1)) を参照することができる。

【 0 0 0 9 】

しかしながら、双方の分子ならびにそれらの製造方法は、大きな欠点を持つ。第一に、出発材料 2 - ヒドロキシエチルエチレン尿素ならびに 2 - アミノエチルエチレン尿素の一般合成手順は、ほとんど変更できず、かつ 5 員の環状尿素 (イミダゾリジン - 2 - オン) ならびに前記イミダゾリジン - 2 - オン部分の 1 個の窒素原子上のアミノ / ヒドロキシエチル置換基に事実上ほぼ制限される。そのため、尿素含有 (メタ) アクリレートの範囲は、正確に言えば、上記の 2 種の分子に制限され、これらは例えば VISIONER (登録商標) MEEU (Evonik) または SIPOMER (登録商標) WAM II (Solvay) として公知である。第二に、双方の製品は、通常、水溶液あるいは有機溶剤または反応性希釈剤中の溶液として得られ (かつ商業的に流通され) 、非水媒体中でのその後のプロセス (例えば 3 D プリンティング) 、および溶剤または反応性希釈剤を必要としない用途の邪魔をする。第三に、 N - (2 - メタクリルアミドエチル) エチレン尿素は、通常、 2 - アミノエチルエチレン尿素および活性化されたメタクリル酸誘導体 (例えばメタクリル酸無水物、メタクリロイルクロリド) から製造され、その際にしばしば望ましくなく、かつほとんど除去できない副生物 (例えばメタクリル酸、塩酸) の形成をまねき、これらの副生物は、生成物から労力を要して分離しなければならない。その結果として、これらの欠点の解決は、有意義な挑戦であり、かつ無水 (水フリー) で容易に精製できる尿素 (メタ) アクリレートに向けた合成経路が、依然として必要とされる。

【 0 0 1 0 】

そのうえ、公知のエチレン尿素エチル (メタ) アクリレート / (メタ) アクリルアミドの構造誘導体が特に望ましく、前記誘導体が最終的に、例えば改善された (湿潤) 接着および凝集、改善された耐食特性、または改善された耐洗浄性 (scrub resistance) を有するポリマー材料をもたらすことができる。これは、尿素 (メタ) アクリレートの化学的テラリングにより達成できるかもしれません、かつ多様な合成経路が、目標とする変性に応じて考えられる。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 1 】

【 特許文献 1 】米国特許出願公開第 2 0 2 0 / 0 1 7 7 2 5 号明細書

【 特許文献 2 】欧州特許出願公開第 3 6 4 3 7 2 9 号明細書

【 特許文献 3 】欧州特許第 2 9 3 5 4 8 5 号明細書

【 特許文献 4 】米国特許第 1 0 4 2 1 8 7 2 号明細書

【 特許文献 5 】米国特許出願公開第 2 0 2 0 / 3 9 2 3 8 1 号明細書

【 特許文献 6 】西獨国特許出願公開第 2 8 0 5 7 0 2 号明細書

10

20

30

40

50

【特許文献 7】西獨国特許出願公開第 3 4 2 3 4 4 3 号明細書

【特許文献 8】歐州特許出願公開第 0 5 3 4 6 6 6 号明細書

【特許文献 9】国際公開第 2 0 0 6 / 0 8 6 3 2 2 号

【特許文献 10】歐州特許出願公開第 2 2 4 6 4 0 3 号明細書

【特許文献 11】獨国特許出願公開第 4 2 3 7 0 3 0 号明細書

【特許文献 12】獨国特許出願公開第 1 0 2 0 1 2 2 1 1 9 0 8 号明細書

【特許文献 13】米国特許出願公開第 2 0 1 4 / 0 2 2 8 5 0 9 号明細書

【特許文献 14】歐州特許出願公開第 0 0 1 6 5 1 8 号明細書

【非特許文献】

【0 0 1 2】

【非特許文献 1】Kroehnke, C., Schacker, O. and Zaeh, M. (2015). Antioxidants. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 中, (Ed.)

【非特許文献 2】Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry、第5版

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 1 3】

上記に従って、本発明の目的は、例えば、多様な基材への高められた付着、腐食やエロージョンやチョーキングからの実質的な保護、耐汚染性、耐熱性および耐水性（特に耐熱湯性および耐煮沸性）に優れる、コーティングにおいて適用される（水性）エマルションポリマー用の新規な（メタ）アクリレートベースのモノマーを提供することである。本発明の別の目的は、防食、耐汚染性を改善し、かつ多様なタイプの材料に所望の付着性を示す、接着剤において適用されるポリマー用の新規な（メタ）アクリレートモノマーを提供することである。

【課題を解決するための手段】

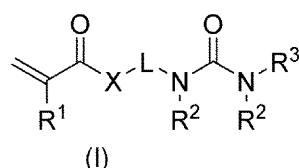
【0 0 1 4】

その結果、本発明者は、MEEUに対して代替的で、より極性でない多様な分子が入手可能であり、かつ尿素官能化された（メタ）アクリレートまたは（メタ）アクリルアミドの合成にとって可能であるが、しかしほとんど従われなかつた1つの代替的方法が、尿素を持つ（長鎖）アルコールまたはアミンの合成、続いて、直接エステル化、エステル交換、エステルアミノリシスまたは前記アミンと（メタ）アクリル酸との縮合によるその後の（メタ）アクリル化にあることを予想外に見出した。

【0 0 1 5】

そのような分子、すなわちモノマー化合物は、一般式（I）：

【化 1】



[式中、

R¹は、-Hまたは-Meであり；

R²は、H、またはC₁～C₂₀の線状、分岐状または環状のアルキルまたはアリール基であり；

R³は、-H、またはC₁～C₂₀の線状、分岐状または環状のアルキルまたはアリール基、ならびに

ベンゼン-スルホニル、トシリル、p-クロロフェニル、アダマンチル、2,6-ジメチルフェニル、3,5-ジメチルフェニル、および2,6-ジプロピルフェニルであり；

R²およびR³は、同じかまたは異なっていてよいが、ただし、

R²=-Hである場合に、R³=-Hであり、かつ

10

20

30

40

50

$R^2 = -Me$ である場合に、 $R^3 = -Me$ である；

X は、-O- または -NH- であり；かつ

L は、C₄ ~ C₂₀ の線状、分岐状または環状のアルキルまたはアリール基であり、前記基中で、前記炭素鎖内の 1 個以上の炭素原子は、1 個以上の-O-、-NH- または -S- へテロ原子により置換されていてよい] によって記載することができる。

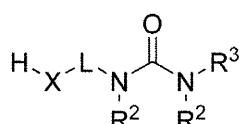
【0016】

それらの特定の化合物に加えて、本発明は、式(I)の化合物と、少なくとも 1 種の重合防止剤とを含む組成物に関する。

【0017】

さらに、本発明は、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載のモノマー化合物を製造する方法を提供し、一般式(II)

【化 2】



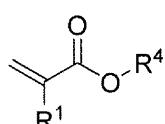
(II)

[式中、X、R²、R³、L は、上記に定義されたとおりである] の尿素含有アルコールまたはアミンを、

(メタ)アクリレート種

ここで、前記(メタ)アクリレート種は、一般式(III)

【化 3】



(III)

30

[式中、R⁴ は、メチル、エチル、プロピルまたはブチルである] のアルキル(メタ)アクリレートからなる群から選択される；

または(メタ)アクリロイルクロリド、(メタ)アクリル酸または(メタ)アクリル酸無水物

と、反応させる。

【0018】

本発明は、上記に記載されるような化合物に由来する少なくとも 1 個の繰返し単位を含む、少なくとも 1 種のポリマーを含む、バインダー組成物にも関する。前記バインダー組成物は、コーティング材料または接着材料として、好ましくはペイント、ワニス、含浸用組成物、接着剤および/またはプライマーにおいて、使用することができる。

【0019】

発明の詳細な説明

上記に示されたように、本発明者は、コーティングにおいて適用される(水性)エマルションポリマーが、現在使用される尿素(メタ)アクリレート、例えばMEEUを、一般式(I)の新規でより極性でないモノマーにより置き換えることによって、改善することができることを見出した。それにより、多様な基材への付着を高めることができ、かつ腐食からの実質的な保護を達成することができる。

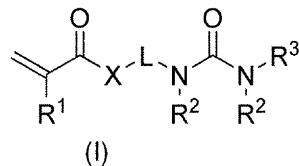
【0020】

それに応じて、本発明は、一般式(I)：

40

50

【化 4】



〔式中、

R^{-1} は、 $-H$ または $-Me$ であり；

R^2 は、H、または $C_1 \sim C_{20}$ の線状、分岐状または環状のアルキル基またはアリール基であり；

R^3 は、-H、または $C_1 \sim C_{20}$ の線状、分岐状または環状のアルキル基またはアリール基、ならびに

ベンゼン - スルホニル、トシリ、p - クロロフェニル、アダマンチル、2, 6 - ジメチルフェニル、3, 5 - ジメチルフェニル、および2, 6 - ジプロピルフェニルであり；

\mathbb{R}^2 および \mathbb{R}^3 は、同じかまたは異なっていてよいが、ただし、

$R^2 = -H$ である場合に、 $R^3 = -H$ であり、かつ

$R^2 = -M_e$ である場合に、 $R^3 = -M_e$ である

X は、 - O - または - NH - であり；かつ

L は、C₄～C₂₀の線状、分岐状または環状のアルキル基またはアリール基であり、前記基中で、前記炭素鎖内の1個以上の炭素原子は、1個以上の-O-、-NH-または-S-ヘテロ原子により置換されていてよい]の重合性モノマー化合物に関する。

【 0 0 2 1 】

本発明に関連して、(メタ)アクリレートの用語は、アクリレート(すなわちアクリル酸のエステル)およびメタクリレート(すなわちメタクリル酸のエステル)、ならびにメタクリル酸とアクリル酸との混合物、およびアクリレートとメタクリレートとの混合物を含む。

【 0 0 2 2 】

本明細書において使用される用語「アリール」は、置換アリール基、および特にアルキルアリール基、例えば $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ を含む。炭素鎖中の炭素原子が O ヘテロ原子により置換される線状アルキル基の例は、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ であり；炭素鎖中の炭素原子が N ヘテロ原子により置換される線状アルキル基の例は、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ である。

【 0 0 2 3 】

特に適しているのは、尿素エノン（メタ）アクリレートであり（架橋性のジ（メタ）アクリレート、トリ（メタ）アクリレートまたはテトラ（メタ）アクリレートとは異なる）、その中の官能性単位が、その重合性単位から離れており、それにより、前記モノマーの極性を低下させ、最終的に分散液およびラテックスにおける異なる材料特性を可能にする。

[0 0 2 4]

R^2 は、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、エチルヘキシル、シクロヘキシルおよびフェニルから選択されていてよい。好ましくは、 R^2 は水素である。

【 0 0 2 5 】

R^3 は、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、エチルヘキシル、シクロヘキシルおよびフェニルから選択されていてよい。好ましくは、 R^3 は、エチル、プロピル、ブチル、フェニルまたはシクロヘキシルである。

[0 0 2 6]

本発明の一実施態様において、 R^2 は水素であり、かつ R^3 は、シクロヘキシル、フェニル、ブチルおよびエチルから選択される。

[0 0 2 7]

本発明の一実施態様において、R¹は-Meであり、R²は-Hであり、Xは-O-であり、かつR³は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、エチルヘキシリ、シクロヘキシリおよびフェニルから選択され、かつLは、ブチル、ペンチル、ヘキシリ、ヘプチル、オクチル、エトキシエチル、アミノエチルである。有利に、R¹は-Meであり、R²は-Hであり、Xは-O-であり、R³は、フェニル、シクロヘキシリ、およびブチルから選択され；かつLは、ブチル、ヘキシリおよびエトキシエチルから選択される。

【0028】

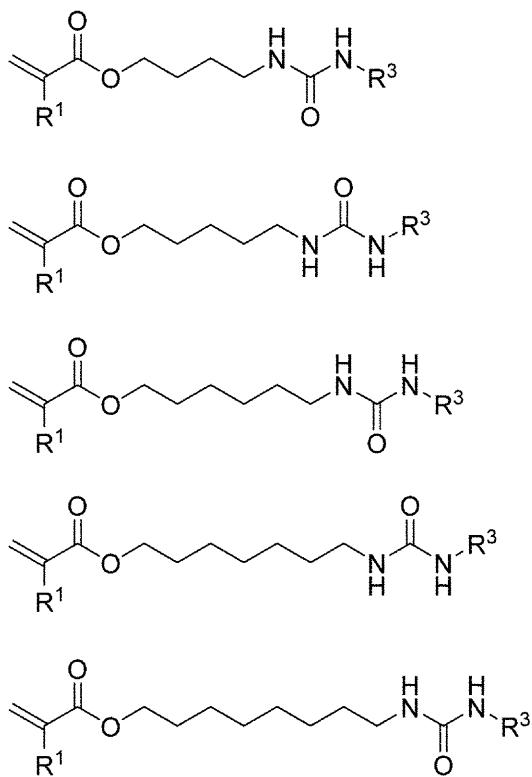
Lは、ブチル、ペンチル、ヘキシリ、ヘプチル、オクチルおよびエトキシエチルから選択されていてよく、かつ好ましくはブチル、ヘキシリ、またはエトキシエチルである。

10

【0029】

その官能性単位が、その重合性単位から離れており(C₄)、リンカーL=C₄~C₈；R¹=H、Me；R²=Hである、適した非環状アルキル尿素(メタ)アクリレートは、例えば：

【化5】



20

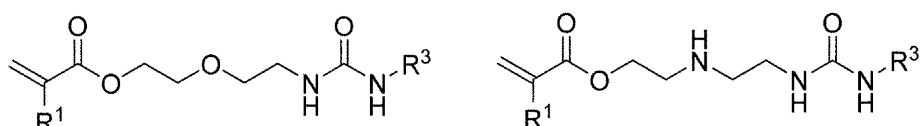
30

【0030】

その官能性単位が、その重合性単位から離れており(C₄)、かつ例えば炭素原子1個が、ヘテロ原子、例えばO、NHで置換され、リンカーL=C₅(C₄+ヘテロ原子)；R¹=H、Me；R²=Hである、適した非環状アルキル尿素(メタ)アクリレートは、例えば：

40

【化6】



【0031】

上記式中で、R³基は、前記合成において適用される、それぞれのモノイソシアネート

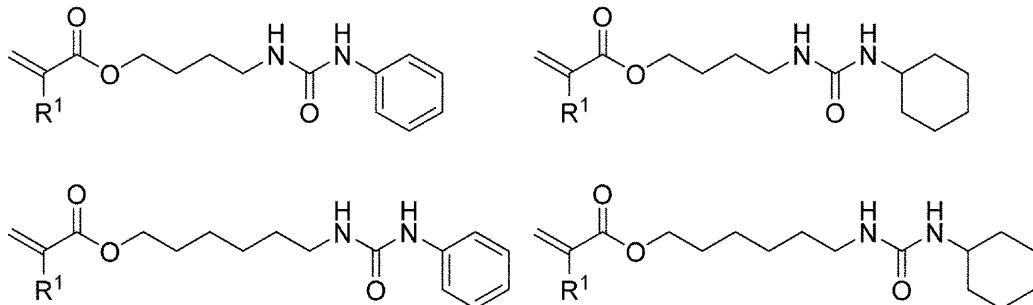
50

出発材料に由来する。前記合成の詳細は、下記に記載される。

【0032】

その官能性単位が、その重合性単位から離れており (C₄) 、リンカー L = C₄ および C₆ ; R¹ = H, Me ; R² = H である、適した非環状アルキルおよびアリール尿素 (メタ) アクリレートは、例えば：

【化7】



10

20

30

40

50

【0033】

上記に開示された化合物に加えて、本発明は、式 (I) の化合物と、少なくとも 1 種の重合防止剤とを含む組成物も提供する。

【0034】

本発明に関連して、用語「(重合)防止剤」および「安定剤」は、同義に使用される。

【0035】

前記の少なくとも 1 種の重合防止剤は、ヒドロキノン、ヒドロキノンエーテル、例えばヒドロキノンモノメチルエーテルまたはジ - tert - プチルカテコール、フェノチアジン、N, N - (ジフェニル) - p - フェニレンジアミン、4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシル、p - フェニレンジアミン、メチレンブラーまたは立体障害フェノールからなる群から選択されてよく、これらは、当該技術分野において周知である。さらなる詳細については、通常の専門文献、特に Kroehnke, C., Schaefer, O. and Zaeh, M. (2015). Antioxidants. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 中, (Ed.) が参考される。好ましくは、前記重合防止剤は、ヒドロキノンモノメチルエーテル、2, 4 - ジメチル - 6 - tert - プチルフェノール、2, 6 - ジ - tert - プチル - 4 - メチル - フェノール、オクタデシル - 3 - (3, 5 - ジ - tert - プチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - プロピオネート (例えば IRGAN OX 1076) および 4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシル、およびそれらの混合物から選択される。

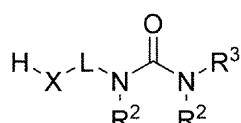
【0036】

一般式 (I) の重合性モノマー化合物の合成のためには、尿素を持つ (長鎖) アルコールまたはアミンを、出発材料として使用することができる。引き続き、前記出発材料は、直接エステル化またはエステル交換またはエステルアミノリシスまたはアミンと (メタ) アクリル酸との縮合によって、(メタ) アクリル化することができる。

【0037】

それに応じて、本発明は、一般式 (I) のモノマー化合物を製造する方法にも関し、一般式 (II)

【化8】



(II)

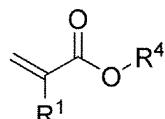
50

[式中、X、R²、R³、Lは、上記に定義されたとおりである]の尿素含有アルコールまたはアミンを、

(メタ)アクリレート種

ここで、前記(メタ)アクリレート種は、一般式(I II)

【化9】



(III)

10

[式中、R⁴は、メチル、エチル、プロピルまたはブチルである]のアルキル(メタ)アクリレートからなる群から選択される;

または(メタ)アクリロイルクロリド、(メタ)アクリル酸または(メタ)アクリル酸無水物

と、反応させる。

【0038】

有利に、一般式(I II)のアルキル(メタ)アクリレートは、メチルメタクリレート(R¹ = Me および R⁴ = Me)である。

20

【0039】

前記尿素含有アルコールおよびアミンは、例えば、アミノアルコールまたはジアミンと、イソシアネート、例えばC₁~C₃₀モノイソシアネート化合物、例えばベンゼン-スルホニルイソシアネート、トシリイソシアネート、メチルイソシアネート、エチルイソシアネート、プロピルイソシアネート、イソプロピルイソシアネート、フェニルイソシアネート、p-クロロフェニルイソシアネート、ブチルイソシアネート、ヘキシルイソシアネート、t-ブチルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート、オクチルイソシアネート、2-エチルヘキシルイソシアネート、ドデシルイソシアネート、アダマンチルイソシアネート、2,6-ジメチルフェニルイソシアネート、3,5-ジメチルフェニルイソシアネート、および2,6-ジプロピルフェニルイソシアネートとの反応により、得ることができる。

30

【0040】

上記のような方法は、官能化された(メタ)アクリレート前駆物質、例えばイソシアナトエチル(メタ)アクリレートの利用を不必要にする。

【0041】

さらに、こうして得られる式(I)の方法生成物は、直接、すなわち費用がかかり、かつ質的に厄介な除去工程なしに 例えば前記アクリルまたはメタクリルエステル中の溶液としてコモノマーとしての使用に、特に分散ポリマーの製造において、使用することができる。上記の方法を用いて、式(I)の化合物は、本方法によりニートな液体または固体として、例えば溶液からの蒸発によるかまたはその溶剤からの結晶化により、製造することもできる。

40

【0042】

出発材料(I I)と、一般式(I II)のアルキル(メタ)アクリレートとの反応(エステル交換)

上記の式によれば、反応相手(I I)および(I II)の等モル量が反応して、所望の最終生成物を形成する。しかしながら、実際には、前記反応中に過剰に出発エステル(I I)を常に保持することが実用的であることが判明している。それらは、(I I) 1モルあたり1~50mol、好ましくは2~10mol、特に3~20molの量で使用される。

【0043】

50

上記のようなエステル交換は、少なくとも 1 種の触媒の存在下で好ましくは実施される。

【 0 0 4 4 】

適した触媒の例は、ジルコニウムアセチルアセトネートおよびさらにジルコニウムまたはカルシウムの 1, 3 - ジケトネートである。これらの触媒は、例えば西獨国特許出願公開第 2805702 号明細書 (DE 28 05 702 A1) に開示されている。

【 0 0 4 5 】

適したエステル交換触媒のさらなる例は、アルカリ金属シアネートまたはアルカリ金属チオシアネートと、アルカリ金属ハロゲン化物 (例えば LiCl) との混合物; 亜鉛化合物; アルカリ土類金属酸化物またはアルカリ土類金属水酸化物 (例えば CaO, Ca(OH)₂, MgO, Mg(OH)₂ または上記の化合物の混合物); アルカリ金属水酸化物; アルカリ金属アルコキシドと、塩化リチウムおよび / または水酸化リチウムとの混合物; ジアルキルスズオキシド (例えばジオクチルスズオキシド (DOTO))、ジブチルスズジラウレート、アルカリ金属炭酸塩; 第四級アンモニウム塩 (例えばテトラブチルアンモニウムヒドロキシドまたはヘキサデシルトリメチルアンモニウムプロミド) と一緒にアルカリ金属炭酸塩; ジオルガニルスズオキシドおよびオルガニルスズハロゲン化物の混合触媒; 酸性イオン交換体; ホスホモリブデンヘテロポリ酸; チタンアルコラート、例えばチタンイソプロポキシド; 金属チタン、ジルコニウム、鉄または亜鉛と 1, 3 - カルボニル化合物とのキレート化合物; 鉛化合物 (例えば酸化鉛、水酸化鉛、鉛アルコキシド、炭酸鉛またはカルボン酸の鉛塩)、第 1 主族の金属のアミド (例えばリチウムアミド) ; または上記の触媒の混合物である。

【 0 0 4 6 】

そのうえ、酸または塩基を、前記エステル交換を触媒するのに使用することができ、ここで、例示的な反応条件は、西獨国特許出願公開第 3423443 号明細書 (DE 34 23443) および欧洲特許出願公開第 0534666 号明細書 (EP-A-0 534 666) に記載されている。

【 0 0 4 7 】

本発明によるエステル交換法に特に好ましい触媒は、テトラアルキルチタネート、例えばチタンイソプロポキシドならびにアルカリ土類金属酸化物および水酸化物、例えば酸化カルシウムおよび水酸化カルシウムであり、これらはアルカリ金属塩、例えば水酸化リチウムまたは塩化リチウムと組み合わせることができる。

【 0 0 4 8 】

前記反応は、標準圧力下で、より大きな圧力下で、または部分真空中で行うことができる。前記反応は、不連続的にまたは連続的に行うことができる。それらの出発物質は、加熱されて一緒に沸騰し、かつ分離されるアルコール R⁴OH は、前記エステルと、そのアゼオトロープの形で、連続的に留去される。前記反応温度、前記触媒、および前記触媒量に応じて、前記反応時間は、約 2 ~ 15 時間にわたる。前記反応を不活性溶剤、例えばトルエンまたはシクロヘキサンの存在下で実施することも可能であるが、しかしこれは普通は不需要である。

【 0 0 4 9 】

前記反応の完了後に、過剰のモノマーエステル (III) は、それを留去することにより、完全にまたは部分的に除去することができる。分散された触媒は、通常、ろ過により除去され、たいてい過剰に存在するモノマーエステル (III) を留去する前に、そうすることが有利である。しかしながら、過剰のモノマーエステル (III) の部分的または完全な除去後にのみ除去することもできる。前記触媒は、ろ過された形で回収される場合には、必要に応じて乾燥された後に、他のアルコーリシスバッチにおいて使用することができる。

【 0 0 5 0 】

アクリルエステルおよび / またはメタクリルエステルと式 (II) のアルコールまたはアミンとの反応 (アルコーリシス、エステルアミノリシス) は、30 ~ 180 、特に 5

10

20

30

40

50

0 ~ 130 の温度で実施される。

【0051】

前記の少なくとも1種の触媒は、使用されるアルキル(メタ)アクリレートを基準として、0.01 ~ 5重量%の量で使用されてよい。

【0052】

出発材料(II)と、活性化された(メタ)アクリル酸誘導体との反応

本発明において使用される活性化された(メタ)アクリル酸誘導体は、(メタ)アクリロイルクロリドまたは(メタ)アクリル酸無水物であってよい。

【0053】

前記反応において使用される活性化された(メタ)アクリル酸誘導体は、一般式(II)のアルコールまたはアミンの量を基準として、0.9当量 ~ 2.0当量、好ましくは1.0当量 ~ 1.8当量および最も好ましくは1.2当量 ~ 1.6当量の量で存在していてよい。

【0054】

一般式(II)のアルコールまたはアミンと、前記の活性化された(メタ)アクリル酸誘導体との反応は、無溶剤条件下で、好ましくは少なくとも1種の触媒および/または少なくとも1種の安定剤(重合防止剤)の存在下で実施されてよい。(メタ)アクリロイルクロリドが使用される場合には、塩基、例えばトリエチルアミンを、典型的に化学量論量で、添加することができる。

【0055】

活性化された(メタ)アクリル酸誘導体との反応のための触媒は、有利に、アルカリ金属塩(例えば水酸化物、ハロゲン化物、トリフレート、過塩素酸塩)、アルカリ土類金属塩(例えば水酸化物、ハロゲン化物、トリフレート、過塩素酸塩)、亜鉛塩(例えば水酸化物、ハロゲン化物、トリフレート、過塩素酸塩)、希土類金属塩(例えばハロゲン化物、トリフレート、過塩素酸塩)、リチウムアルコキシド、硫酸、トリフル酸、メタクリル酸リチウムまたはメタクリル酸ナトリウム、アミノ置換ピリジン、例えば4-(ジメチルアミノ)-ピリジン、またはそれらの混合物からなる群から選択されてよい。

【0056】

上記の金属塩は、無水型または水和型で使用されてよい。触媒の好ましい量は、リチウムアルコキシド、水酸化ナトリウムまたは塩化マグネシウムについては0.1 ~ 10mol 1%、特に1 ~ 5mol 1%(アルコールに対して)；メタクリル酸ナトリウムについては0.1 ~ 2重量%、特に0.5重量%；硫酸0.1 ~ 1重量%(全反応塊に対して)、特に0.3 ~ 0.4重量%である。

【0057】

好ましいリチウムアルコキシド触媒は、LiOMe、LiOEt、LiOPr、LiOiPr、LiOBuおよびLiOIBuである。硫酸は、濃縮型または希釈型で使用されてよい。好ましくは、硫酸は、前記反応塊に対して、0.01重量% ~ 1.0重量%の量で適用される。イオン交換樹脂、例えばAmberlystは、触媒作用に使用することもできる。

【0058】

本発明による方法に好ましい触媒は、リチウムメトキシド、水酸化リチウム、または塩化マグネシウム、または水酸化ナトリウム、または(メタ)アクリル酸ナトリウムまたは硫酸、またはそれらの混合物である。

【0059】

好ましくは、前記の活性化された(メタ)アクリル酸誘導体は、上記に概説された防止剤で安定化された、その商業的に入手可能な安定化された種(例えばVISIOMER(登録商標)MAAH)として使用される。

【0060】

好ましくは、前記の活性化された(メタ)アクリル酸誘導体は、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール2000ppm ± 200ppmまたは2,4-ジメチル-

10

20

30

40

50

6 - t e r t - プチルフェノール 1 0 0 0 p p m ± 2 0 0 p p m のいずれかを有するその商業的に入手可能な安定化された種（例えば VISIONER（登録商標）MAAH）として使用され、こうしてすでに 1 種の安定剤をその反応混合物中へならびにその最終生成物中に導入する。

【 0 0 6 1 】

一般式（II）のアルコールまたはアミンと、前記の活性化された（メタ）アクリル酸誘導体との反応は、0 ~ 130 の温度で、好ましくは 80 ~ 100 および最も好ましくは 85 ~ 95 の温度で実施されてよい。通常、反応は、完全転化まで 3 h ~ 5 hかかるが、しかし 1 時間 ~ 24 時間であってもよい。

【 0 0 6 2 】

粗製反応混合物は、一般式（I）の（メタ）アクリレートのその後の後処理の前に、メタノールと接触されてよい。この中間工程が実施される場合には、前記メタノールは、60 ~ 80 の温度で好ましくは添加される。添加されるメタノールの量は、計算することができ、かつ反応の終了時の反応混合物中に存在する残留（メタ）アクリル酸無水物に對して 1 ~ 5 当量である。

【 0 0 6 3 】

出発材料（II）と、（メタ）アクリル酸との反応（エステル化）

本発明によれば、一般式（II）の尿素含有アルコールまたはアミンは、（メタ）アクリル酸と反応されて、対応するエステルを形成することができる。

【 0 0 6 4 】

本実施態様は、より少量の（メタ）アクリル酸エステルの製造に特に好ましい。この実施態様によれば、処理されなければならない低沸点アルコールは、前記反応において得られない。そのため、この構成は、特により小さな系において達成することができるコストの利点をもたらす。上記のより単純なハンドリングの利点と一緒に、相乗効果は、出発材料としての（メタ）アクリル酸の使用を通じて、達成することができる。

【 0 0 6 5 】

（メタ）アクリル酸が 1 種以上のアルコールまたはアミンと反応される、特に好ましいエステル化は、酸、特に硫酸またはトリフル酸で好ましくは触媒される。

【 0 0 6 6 】

使用される触媒の量は、幅広い範囲内であってよい。

【 0 0 6 7 】

本発明によるエステル化の特に好都合な変型において、全ての成分、例えば、前記アルコールまたはアミン（II）、前記（メタ）アクリル酸および前記触媒が混合され、その後、この反応混合物は加熱されて沸騰する。（メタ）アクリル酸がアルコールまたはアミンと反応される場合には、放出される水は、好ましくは、前記反応混合物から分離除去される。

【 0 0 6 8 】

前記反応時間は、とりわけ、選択されるパラメーター、例えば圧力および温度などに依存する。しかしながら、前記反応時間は、一般に 1 ~ 24 時間、好ましくは 3 ~ 20 時間および極めて特に好ましくは 4 ~ 16 時間の範囲内である。連続的な方法の場合に、その滞留時間は、一般に 0.5 ~ 24 時間、好ましくは 1 ~ 12 時間および極めて特に好ましくは 2 ~ 4 時間の範囲内である。

【 0 0 6 9 】

好ましいエステル化は、7 未満、好ましくは 5 未満の pH で行われる。前記 pH を測定するために、前記反応混合物の一部を、過剰の水（例えば重量による 10 倍量）に添加することができる。ついで、前記水相の pH は、2.5 で従来の方法で測定される。

【 0 0 7 0 】

防止剤のコンセプト

前記（メタ）アクリレートの望ましくない重合を防止するために、重合防止剤（安定剤）は、本発明による方法において使用することができる。適した防止剤は、上記に記載さ

10

20

30

40

50

れている。

【0071】

好ましくは、前記反応の開始時の安定剤の量は、完全転化で理論的に期待される生成物の量を基準として、0～5000 ppm、好ましくは100 ppm～3000 ppmに調整される。

【0072】

好ましくは、前記重合防止剤は、ヒドロキノンモノメチルエーテル、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチル-フェノール、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート(例えばIRGANOX 1076)および4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピベリジン-1-オキシル、およびそれらの混合物から選択される。これらの防止剤は、生成物である一般式(I)の(メタ)アクリレートと共に沈するかまたは前記生成物中に残留し、このことは、最終生成物における自然重合を回避することができることを意味する。

【0073】

付加的な防止剤は、好ましくは、前記反応の開始時に付加的に添加される安定剤の、完全転化で理論的に期待される生成物の量を基準として0～1000 ppmに調整された量で、および最も好ましくは、前記反応の開始時に付加的に添加される安定剤の、完全転化で理論的に期待される生成物の量を基準として100～1000 ppmに調整された量で、添加されてよい。

10

20

20

30

40

付加的なプロセスパラメーター

前記反応は、好ましくは攪拌しながら行うことができ、その攪拌速度は、特に好ましくは50～2000 rpmの範囲内、極めて特に好ましくは100～500 rpmの範囲内である。

【0075】

前記反応は、連続的にまたはバッチ中でのいずれかで実施することができる。連続的なエステル交換またはエステル化は、好ましくは、いくつかの反応器を有するプラント中で実施することができ、それにより、とりわけ、前記反応温度は変化し、かつその低沸点(メタ)アクリル酸エステルから放出されるかまたは前記(メタ)アクリル酸から放出されるアルコールまたは水は、その反応系から分離することができる。

30

【0076】

特に関心が持たれるのは、前記反応混合物の一部が装入されるセミバッチ法である。さらなる工程においてまたは連続的に、前記反応の開始後に、(メタ)アクリル酸の低沸点エステルまたは(メタ)アクリル酸は、前記反応混合物に添加することができる。

【0077】

前記反応は、酸素を多くとも20重量%、好ましくは多くとも10重量%、特に好ましくは多くとも3重量%含有する雰囲気下で、好ましくは実施される。このようにして、複雑な安全措置は、その実施中に回避することができるので、多くのコストの利点が達成される。

【0078】

本発明のモノマーは、より具体的には、例えばバインダー組成物において適用されてよい、ポリマーを製造するのにまたは変性するのに使用されてよい。前記重合は、公知の任意の方法により行われてよい。

【0079】

そのような方法は、より具体的にはフリーラジカル付加重合、カチオン付加重合またはアニオン付加重合を含み、これらの付加重合方法の変型、例えば、ATRP(原子移動ラジカル重合)、NMP法(ニトロキシド媒介重合)またはRAFT(可逆付加-開裂連鎖移動)などを使用することも可能である。

【0080】

50

それに応じて、本発明は、上記に記載されたような一般式(Ⅰ)のモノマー化合物のいずれか1種による化合物に由来する少なくとも1個の繰返し単位を含む、少なくとも1種のポリマーを含む、バインダー組成物を提供する。

【0081】

すでに記載されたように、本発明のモノマーは、フリーラジカル付加重合により反応されてよい。それに応じて、用語「単位」は、二重結合の反応から生じ、その際に2個の共有結合が構築される。慣例的にこれらの単位は、ポリマー中にこれらの単位が2個以上ある場合には、繰返し単位とも呼ばれる。

【0082】

前記バインダー組成物中に含まれるポリマーは、有利に、上記に記載されたような一般式(Ⅰ)のモノマー化合物のいずれか1種による化合物0.25重量%~20重量%、好みしくは0.5~10重量%、および極めて好みしくは1~5重量%を含むモノマー混合物から製造される。前記ポリマーは、さらに、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリレート、スチレン、スチレン誘導体および/またはビニルエステルの繰返し単位またはこれらに由来する繰返し単位を含んでいてよい。(メタ)アクリレートの用語は、線状または分岐状または環状のアルキル(メタ)アクリレート(ヘテロ原子、例えばN、O、Sで置換された1個以上の炭素原子を有するものを含む)、アリール(メタ)アクリレートを含む。

【0083】

前記ポリマーは、好みしくは、前記モノマー混合物の全重量を基準として、メタクリレートおよびアクリレートモノマー少なくとも80重量%、極めて特に好みしくはもっぱらメタクリレートおよびアクリレートモノマーから構成される。

【0084】

一官能性メタクリレートおよびアクリレートモノマーの例は、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリルメタクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、フェニルエチル(メタ)アクリレート、3,3,5-トリメチルシクロヘキシル(メタ)アクリレートであるが、ここに挙げたものが全てではない。水への有機化合物の溶解度を測定する方法は、当業者に周知である。

【0085】

前記ポリマーは、さらに、自己架橋樹脂において新規なモノマー(Ⅰ)との組合せでの使用に適した架橋官能性コモノマーの繰返し単位を含んでいてよい。これらの架橋官能性コモノマーは、官能性カルボニル側基、正確にはケト基(ケトン、アルデヒド)を持ち、これらは架橋誘導試薬、例えばアミン、ヒドラジンまたはオキシムプロックイソシアネートと反応することができる。典型的に、ここでは例えば、アミン、ジアミン、トリアミン、ヒドロキシルアミン、オキシム、オキシムエーテル、オキシアミン、ジヒドラジン、ジヒドラジド、トリヒドラジドまたはポリヒドラジドが使用される。他の適した架橋剤は、例えば、国際公開第2006/086322号(WO 2006/086322)に、記載されている。ジアセトンアクリルアミド(DAAM)またはアセトアセトキシエチルメタクリレート(AAEMA)が、架橋官能性コモノマーとして最も普通に使用される。また、そのようなコモノマーは、例えば、欧州特許出願公開第2246403号明細書(EP2246403)または独国特許出願公開第4237030号明細書(DE4237030)または独国特許出願公開第102012211908号明細書(DE102012211908A1)に記載されている。

【0086】

スチレン誘導体は、例えば、-メチルスチレン、クロロスチレンまたはp-メチルス

10

20

30

40

50

チレンである。ビニルエステルの例は、酢酸ビニルおよび比較的長鎖の誘導体、例えばバーサチック酸ビニルである。

【0087】

(メタ)アクリル酸は、前記ポリマー分散液を安定化のために、ポリマーの全量を基準として、5重量%未満の量で、好ましくは3重量%未満の量で有利に使用される。

【0088】

上記のモノマー混合物は、例えば、溶液重合、バルク重合または乳化重合により、好ましくはフリーラジカル乳化重合によって反応されてよい。

【0089】

乳化重合の方法は、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry、第5版を含めた参考文献に記載されている。そのような重合のためには、水相が製造され、前記水相ならびに水は、前記エマルションの安定化のために、常用の添加剤、より具体的には乳化剤および保護コロイドを含んでいてよい。

【0090】

この水相は、引き続き、モノマーと混合され、かつ重合は、前記水相中で行われる。前記ポリマー分散液を製造する際に、前記モノマー混合物は、バッチ式にまたは連続的に、時間間隔全体で添加されてよい。

【0091】

上記に従って、前記バインダー組成物において適用される少なくとも1種のポリマーは、エマルションポリマー、好ましくはコア-シェルポリマーであってよい。

【0092】

前記乳化重合は、例えばミニエマルション重合としてまたはマイクロエマルション重合として実施されてよい。ミニエマルション重合は、通常、補助安定剤または膨潤剤の使用により特徴付けられ、かつしばしば長鎖のアルカンまたはアルカノールが使用される。ミニエマルションの場合の小滴サイズは、好ましくは0.05~20μmの範囲内に位置している。マイクロエマルションの場合の小滴サイズは、好ましくは1μm未満の範囲内に位置しており、50nm未満のサイズを有する粒子が得られることを可能にする。マイクロエマルションの場合に、しばしば、付加的な界面活性剤が使用され、例はヘキサノールまたは類似の化合物である。

【0093】

前記水相中の前記モノマー含有相の分散は、公知の手段を使用して行うことができる。これらは、より具体的には、機械的な方法ならびに超音波の適用を含む。

【0094】

コア-シェルポリマーを製造する際に、工程において前記モノマー混合物の組成を変えることが可能であり、その際に、重合は好ましくは、前記組成が変わる前に、それぞれ、使用されるモノマー混合物の全重量を基準として、少なくとも80重量%、より好ましくは少なくとも95重量%の転化率まで、行われる。

【0095】

各工程における前記重合反応の進行は、公知の方法において、例えば重量測定法またはガスクロマトグラフィーにより、監視することができる。前記コアを製造するためのモノマー組成物は好ましくは、(メタ)アクリレート50%~100重量%を含み、特に好ましいのは、アクリレートおよびメタクリレートの混合物の使用である。

【0096】

前記乳化重合は、好ましくは、0~120の範囲内、より好ましくは30~100の範囲内の温度で実施される。これに関連して、60を超えかつ90未満の範囲内、有利に70を超えかつ85未満の範囲内、および好ましくは75を超えかつ85未満の範囲内の重合温度が、殊に好都合であることが見出された。

【0097】

前記重合は、乳化重合に常用である開始剤で開始される。適した有機開始剤は、例えば、ヒドロペルオキシド、例えばtert-ブチルヒドロペルオキシドまたはクメンヒドロ

10

20

30

40

50

ペルオキシドである。適した無機開始剤は、過酸化水素ならびにペルオキソニ硫酸のアルカリ金属塩およびアンモニウム塩、より具体的にはペルオキソニ硫酸アンモニウム、ナトリウムおよびカリウムである。適したレドックス開始剤系は、例えば、第三級アミンと、過酸化物またはニ亜硫酸ナトリウム、およびペルオキソニ硫酸のアルカリ金属塩およびアンモニウム塩、より具体的にはペルオキソニ硫酸ナトリウムおよびカリウムとの組合せである。本発明に関連して、有機および/または無機の開始剤を使用することが特に好ましい。

【0098】

前記の開始剤は、個々におよび混合物で使用されてよい。それらの開始剤は、それぞれの段階のモノマー混合物の全重量を基準として、0.05重量%～3.0重量%の量で好ましくは使用される。フリーラジカルの流れを前記重合の過程にわたってならびに異なる重合温度で一定に保持するために、好ましくは前記重合を異なる半減期を有する異なる重合開始剤の混合物を用いて実施することも可能である。

【0099】

前記バッヂの安定化は、好ましくは乳化剤および/または保護コロイドによって達成される。前記エマルションは、安定で低粘稠な分散液を得るために、好ましくは乳化剤により安定化される。乳化剤の全量は、使用されるモノマー混合物の全重量を基準として、好ましくは0.1重量%～1.5重量%、より具体的には0.2重量%～1.0重量%および特に好ましくは0.5重量%～5重量%である。

【0100】

特に適した乳化剤は、アニオンまたはノニオン乳化剤またはそれらの混合物、より具体的にはアルキルスルフェート、好ましくはアルキル基中に炭素原子8～18個を有するもの、アルキル基中に炭素原子8～18個およびエチレンオキシド単位1～50個を有するアルキルおよびアルキルアリールエーテルスルフェート；スルホネート、好ましくはアルキル基中に炭素原子8～18個を有するアルキルスルホネート、アルキル基中に炭素原子8～18個を有するアルキルアリールスルホネート、スルホコハク酸と、アルキル基中に炭素原子4～15個を有する一価のアルコールまたはアルキルフェノールとのエステルおよびモノエステル；適切な場合には、これらのアルコールまたはアルキルフェノールは、エチレンオキシド単位1～40個でエトキシル化されていてもよい；リン酸部分エステルおよびそれらのアルカリ金属およびアンモニウム塩、好ましくはアルキルまたはアルキルアリール基中に炭素原子8～20個およびエチレンオキシド単位1～5個を有するアルキルおよびアルキルアリールホスフェート；アルキルポリグリコールエーテル、好ましくはアルキル基中に炭素原子8～20個およびエチレンオキシド単位8～40個を有するもの；アルキルアリールポリグリコールエーテル、好ましくはアルキルまたはアルキルアリール基中に炭素原子8～20個およびエチレンオキシド単位8～40個を有するもの；エチレンオキシド/プロピレンオキシドコポリマー、好ましくはブロックコポリマー、好都合にはエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド単位8～40個を有するものである。

【0101】

特に好ましいアニオン乳化剤は、より具体的には、脂肪アルコールエーテルスルフェート、ジイソオクチルスルホスクシネット、ラウリルスルフェート、C15-パラフィンスルホネートを含み、これらの化合物を一般にアルカリ金属塩、より具体的にはナトリウム塩の形で、使用することが可能である。これらの化合物は、より具体的には、商品名Disponil(登録商標)FES 32、Aerosol(登録商標)OT 75、Texapon(登録商標)K1 296およびStatexan(登録商標)K1で商業的に得られる。

【0102】

適切なノニオン乳化剤は、エチレンオキシド単位30個を有するtert-オクチルフェノールエトキシレートおよびアルキル基中に炭素原子好ましくは8～20個およびエチレンオキシド単位8～40個を有する脂肪アルコールポリエチレングリコールエーテルを含む。これらの乳化剤は、商品名Triton(登録商標)X 305、Tergitol(登録商標)1

10

20

30

40

50

5-S-7、Marlipal(登録商標)1618/25およびMarlipal(登録商標)O 13/400で商業的に入手可能である。

【0103】

好ましくは、アニオン乳化剤およびノニオン乳化剤の混合物を使用することができる。アニオン乳化剤の、ノニオン乳化剤に対する重量比は、適切には20:1~1:20、好ましくは2:1~1:10およびより好ましくは1:1~1:5の範囲内であってよい。殊に適切であることが判明している混合物は、スルフェート、より具体的には脂肪アルコールエーテルスルフェート、ラウリルスルフェート、またはスルホネート、より具体的にはジイソオクチルスルホスクシネートまたはパラフィンスルホネートをアニオン乳化剤として、およびそれアルキル基中に炭素原子好ましくは8~20個およびエチレンオキシド単位8~40個を有するアルキルフェノールエトキシレートまたは脂肪アルコールポリエチレングリコールエーテルをノニオン乳化剤として、含むものである。

10

【0104】

適切な場合には、前記乳化剤は、保護コロイドとの混合物で使用することもできる。適した保護コロイドは、部分加水分解ポリビニルアセテート、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースおよびヒドロキシプロピルセルロース、デンプン、タンパク質、ポリ(メタ)アクリル酸、ポリ(メタ)アクリルアミド、ポリビニルスルホン酸、メラミン-ホルムアルデヒドスルホネート、ナフタレン-ホルムアルデヒドスルホネート、スチレン-マレイン酸およびビニルエーテル-マレイン酸コポリマーを含む。保護コロイドが使用される場合には、これらの保護コロイドは、前記モノマーの全量を基準として、好ましくは0.01重量%~1.0重量%の量で使用される。前記保護コロイドは、前記重合の開始前の装入物中に含まれていてよいか、または配量されてよい。前記開始剤は、前記装入物中に含まれていてよいかまたは配量されてよい。さらに、前記開始剤の一部を前記装入物中に含み、かつ残部を配量することも可能である。

20

【0105】

前記重合は、好ましくは、前記バッチの前記重合温度への加熱および装入物の導入および/または好ましくは水溶液中の、前記開始剤の配量により開始される。この場合には、前記モノマーの一部が、前記反応器への装入物中に含まれ、かつその残部が、定義された期間にわたって配量されることが可能である。一般に、前記反応器への装入物中に含まれている前記モノマーの一部を重合させ、ついではじめてそのフィードを始めることが有利である。定義された量のモノマーの装入物の導入に対して選択的に、前記フィードは、例えば、前記モノマー1%~5%が配量された後に数分間中断されてよい。乳化剤およびモノマーの配量されるフィードは、別個にまたは、好ましくは、混合物として、より具体的には水中のエマルションとして、実施されてよい。

30

【0106】

前記乳化重合は、幅広いpH範囲内で実施されてよい。前記pHは好ましくは2~9である。特別な実施態様において、前記重合は、4~8、より具体的には6~8のpHレベルで実施される。前記分散液が、前記重合後に、その用途に好ましいpH範囲に調整されることも可能である。顔料添加されるコーティング系のためには、前記範囲は、一般に8~9以上である。

40

【0107】

架橋官能性コモノマーが、自己架橋樹脂において新規なモノマー(I)との組合せで使用される場合には、架橋は、当該技術分野において周知の、普通に適用される架橋試薬および手順を使用して、すなわちジアミンおよび/またはジヒドラジド(例えばADHおよび上記のようなもの)および/またはブロックされた架橋試薬、例えばブロックされたヒドラジドの添加によって、実施することができ、これらは、例えば米国特許出願公開第2014/0228509号明細書(US 2014/0228509)、欧洲特許出願公開第0016518号明細書(EP0016518)、独国特許出願公開第4237030号明細書(DE 4237030)または欧洲特許出願公開第2246403号明細書(EP2246403)に記

50

載されている。

【0108】

所望の自己架橋を促進するために、前記分散液は、自己架橋の触媒作用のための触媒と混合することができ、その場合にこれは、好ましくは前記コーティング材料の適用直前に、行われるべきである。これらの触媒は、とりわけ、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属シアニド、酢酸ナトリウム、希アルカリ水溶液および希塩酸を含む。

【0109】

前記ポリマー分散液の耐久性を改善するためおよび殊に早期の自己架橋を防止する目的のために、前記pHは、中性点付近で、すなわち、6～9、好ましくは7の範囲内に設定されてよい。

10

【0110】

前記ポリマーの分子量は、幅広い範囲内であり、初めは決定的ではない。良好な機械的性質を有する特に硬質で耐溶剤性のコーティング材料が望ましい場合には、極めて高い分子量が有用でありうる。高い分子量を得るための反応パラメーターは公知である。こうして、その場合に、特に分子量調整剤の使用を省くことが可能である。

【0111】

特に良好で容易な加工品質を有するコーティング材料は、比較的低い分子量を有するポリマーを含有していてもよく、その耐溶剤性およびこれらのコーティングの硬さは、比較的高いレベルに到達する。好ましくは、特に良好な加工特性を有するこれらのポリマーは、1000000g/mol未満、好ましくは500000g/mol未満およびより好ましくは250000g/mol未満の分子量を有していてよい。前記分子量は、PMM A標準に対するゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によって決定されうる。

20

【0112】

低い分子量を有するポリマー、より具体的にはエマルションポリマーは、前記重合前または前記重合中の前記反応混合物への分子量調整剤の添加により得ることができる。このためには、当該技術分野において周知である、硫黄フリー分子量調整剤および/または硫黄含有分子量調整剤を使用することが可能である。

【0113】

前記硫黄フリー分子量調整剤は、例えば、ダイマー-メチルスチレン(2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン)、脂肪族および/または脂環式アルデヒドのエノールエーテル、テルペン、-テルピネン、テルピノレン、1,4-シクロヘキサジエン、1,4-ジヒドロ-ナフタレン、1,4,5,8-テトラヒドロナフタレン、2,5-ジヒドロフラン、2,5-ジメチルフランおよび/または3,6-ジヒドロ-2H-ピランを含み；ダイマー-メチルスチレンが好ましい。

30

【0114】

硫黄含有分子量調整剤として、好ましくは、メルカプト化合物であるジアルキルスルフィド、ジアルキルジスルフィドおよび/またはジアリールスルフィドを使用することが可能である。以下の重合調整剤は、例として引用される：ジ-n-ブチルスルフィド、ジ-n-オクチルスルフィド、ジフェニルスルフィド、チオジグリコール、エチルチオエタノール、ジイソプロピルジスルフィド、ジ-n-ブチルジスルフィド、ジ-n-ヘキシルジスルフィド、ジアセチルジスルフィド、ジエタノールスルフィド、ジ-tert-ブチルトリスルフィドおよびジメチルスルホキシド。好ましくは分子量調整剤として使用される化合物は、メルカプト化合物、ジアルキルスルフィド、ジアルキルジスルフィドおよび/またはジアリールスルフィドである。これらの化合物の例は、エチルチオグリコレート、2-エチルヘキシルチオグリコレート、システイン、2-メルカプトエタノール、1,3-メルカプトプロパノール、3-メルカプト-プロパン-1,2-ジオール、1,4-メルカプトブタノール、メルカプト酢酸、3-メルカプトプロピオン酸、メルカプトコハク酸、チオグリセリン、チオ酢酸、チオ尿素およびアルキルメルカプタン、例えばn-ブチルメルカプタン、n-ヘキシルメルカプタンまたはn-ドデシルメルカプタンである。特に好ましくは使用される重合調整剤は、メルカプトアルコールおよびメルカプトカルボン

40

50

酸である。

【0115】

前記分子量調整剤は、前記重合において使用されるモノマー混合物を基準として、好ましくは0.05重量%～1.0重量%、より好ましくは0.1重量%～5重量%の量で使用される。前記重合において、もちろん、重合調整剤の混合物を使用することも可能である。さらに、前記分子量調整剤を使用して、それにより得ることができるポリマーの最低造膜温度(MFFT)を低下させる重合が使用されてよい。この好ましい実施態様に従って、分子量調整剤の割合は、前記ポリマー、または本発明のコーティング材料が、DIN ISO 2115に従って測定することができるよう、60以下、より好ましくは50以下および極めて好ましくは40以下の最低造膜温度(MFFT)を有するように計算されてよい。分子量調整剤の割合が高ければ高いほど、前記最低造膜温度は低くなる。

10

【0116】

その粒子半径の調整が影響される方法の1つは、乳化剤の割合による。この割合が、より具体的には前記重合の開始時に、高ければ高いほど、得られる粒子は小さくなる。

【0117】

上記に示されたように、前記エマルションポリマーは、1、2、3以上のシェルを有していてよいコア-シェルポリマーを構成していてよい。この場合に、本発明のモノマー混合物を重合することにより得ることができるセグメントは好ましくは、前記コア-シェルポリマーの最も外側のシェルを形成する。前記シェルは、前記コアにまたは内側シェルに、共有結合によって接続されてよい。

20

【0118】

さらに、前記シェルは、前記コア上へまたは内側シェル上へ重合されてもよい。この実施態様において、本発明のモノマー混合物を重合することを含む方法により得ができるセグメントは、多くの場合に、前記コアから適した溶剤によって分離および単離されてよい。

【0119】

前記コアは、好ましくは、(メタ)アクリレートに由来する単位50重量%～100重量%、好ましくは60重量%～90重量%を含むポリマーから形成されてよい。ここでは、アルコール基が、好ましくは炭素原子1～30個、より好ましくは炭素原子1～20個および極めて好ましくは炭素原子1～10個を含む、(メタ)アクリル酸のエステルが好ましい。それらは、より具体的には、飽和アルコールに由来する(メタ)アクリレート、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレートおよびヘキシル(メタ)アクリレートを含む。

30

【0120】

前記コアは、メタクリレートおよびアクリレートを含む混合物を使用して、製造することができる。そのため、より具体的には、メチルメタクリレートおよび炭素原子2～10個、好ましくは2～8個を有するアクリレート、例えばエチルアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレートおよびエチルヘキシルアクリレートの混合物を使用することが可能である。特に関心が持たれるのは、前記コアまたは前記内側シェルのうち1つを製造するためのモノマー混合物であり、前記コア-シェルポリマーが、1つを超えるシェルを含有する場合には、前記コアまたは前記内側シェルのうち少なくとも1つを製造するための前記モノマー混合物の全重量を基準として、少なくとも30重量%、より好ましくは少なくとも50重量%および極めて好ましくは少なくとも60重量%の炭素原子2～10個を有するアクリレートを含有する。

40

【0121】

さらに、前記コアのポリマーは、上記のコモノマーを含んでいてよい。好ましい1つの変型に従って、前記コアは架橋されてよい。この架橋は、2、3種以上のフリーラジカル重合性二重結合を有するモノマーの使用を通じて達成されてよい。

50

【0122】

前記エマルションポリマーの粒子半径は、幅広い範囲内であってよい。そのため、特に、10～500 nm、好ましくは10～100 nm、より好ましくは20～60 nmの範囲内の粒子半径を有するエマルションポリマーを使用することができる。より具体的には、50 nm未満の粒子半径は、塗膜形成およびそのコーティング特性に有利でありうる。前記粒子の半径は、PCS(光子相関分光法)によって測定することができ、そのデータはr50値(前記粒子の50%がそれより小さく、50%がそれより大きい)に関して与えられる。これは、例えば、Beckman Coulter N5 Submicron Particle Size Analyzerを使用して行うことができる。

【0123】

10

前記バインダー組成物は、さらに、流動性向上剤、顔料、染料、増粘剤、レオロジー調整剤、消泡剤、界面活性剤、安定剤、防腐剤、殺カビ剤、殺藻剤、フラッシュさび止め剤、合体剤(coalescence agents)、分散剤、腐食抑制剤、および/または接着促進剤からなる群から選択される、1種以上の助剤を含んでいてよい。

【0124】

20

本発明によるバインダー組成物は、コーティング材料または接着材料として、好ましくはペイント、ワニス、含浸用組成物、接着剤および/またはプライマーにおいて、特に有用である。これらのコーティング材料は好ましくは、DIN ISO 2115に従って測定することができる、50以下、より好ましくは35以下および極めて好ましくは25以下の最低造膜温度を有し、かつ木材、金属およびプラスチックをコーティングするのに有利に使用することができる。例えば、工業用コーティング、および建築用ペイント用のコーティング材料は、優れた作業能力を示し、これらのコーティング材料が、例えば、家具またはフロアカバリングのコーティングに、使用されることが可能である。

【実施例】

【0125】

30

モノマーのための一般合成手順

全ての反応および生成物操作を、常用の実験室用ガラス器具中で標準状態下で実施した。メチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸無水物(MAAH)、(メタ)アクリロイルクロリド、触媒および溶剤は、商業的/工業的な供給者から得られ、かつ受け入れたままでさらに精製することなく使用された。

【0126】

40

NMRスペクトルを、別に注記されない限りBruker Avance 300または400分光計を用いて300 Kで記録し、かつ残留溶剤の共鳴を内部参照した(¹H NMR: THF-d8: 1.72 ppm, C₆D₆: 7.16 ppm, トルエン-d8(toluene-d8): 2.08 ppm; CDCl₃: 7.26 ppm, ¹³C{¹H} NMR: THF-d8: 2.53 ppm, C₆D₆: 128.06 ppm, CDCl₃: 77.16 ppm)。化学シフトは、テトラメチルシラン(¹H, ¹³C{¹H})の外部標準を参照して、ppmで与えられる。¹Hおよび¹³C NMR信号を、2D NMRスペクトル(¹H, ¹H-COSY; ¹H, ¹³C-HSQC; ¹H, ¹³C-HMQC)に基づいて一部帰属させた。

【0127】

一般手順I:

前記尿素含有アルコールまたはアミン(1.00当量)、メチルメタクリレート(1.0.0当量)および重合防止剤(例えばMEHQ、200 ppm)を、機械攪拌、空気供給部、液温ディスプレイ、上に据えた充填物塔、ならびに還流部と留出物冷却器とを備えた自動制御される塔頂部を備えた丸底フラスコ中に、はかり入れる。付加的な防止剤は添加されてもよい。この混合物を加熱して沸騰させ、かつ最初にメチルメタクリレート-水アゼオトロープを、もはやアゼオトロープ留出物が観察されず、かつ代わりに純粋なメチルメタクリレート留出物が観察されるまで、留去する(無水の出発材料を使用する場合には、共沸蒸留による水の除去は不要である)。このバッチを、約10～20だけ冷却し

50

、かつ触媒（例えばチタンイソプロポキシド（IPT）（アルコールに対して1%））ならびにメチルメタクリレートを添加し、その量は、失われたアゼオトロープ留出物の質量に相当する。

【0128】

再び、この混合物を加熱して沸騰させ、かつ生じるメチルメタクリレート-メタノールアゼオトロープを、2:1の還流比で、70の最大頂部温度まで、かつ後で10:1の還流比で、98~101の一定の塔頂温度に達するまで、留去する。前記反応を、典型的に2h~16h以内に終わらせる。このバッチを80に冷却する。チタンアルコキシドが触媒として使用された場合には、希硫酸、続いて炭酸ナトリウムが添加される。任意にTonsilまたはCelatomまたはCeliteが添加される。このバッチを、加圧ろ過（EKS加圧ろ過器）によりろ過する。澄明なる液が、任意に、メチルメタクリレート中の溶液として得られるか、または真空（室温（RT）~125、周囲圧力または1mbarまで）下で、前記生成物が無色の油状物または固体として得られるまで濃縮される。任意に、前記生成物は、前記溶液の冷却の際に結晶性材料として得られてよい。任意に、前記生成物は、適した常用の有機溶剤、例えば酢酸エチル、メタノール、エタノールおよびアセトンなどから再結晶されてよい。任意に、前記生成物は、適した有機溶剤、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ジエチルエーテルまたはトルエンなどで洗浄されてよい。

10

【0129】

一般手順II:

メタクリル酸無水物（1~5当量）および前記触媒（0.1~5mol 1%）を、任意に重合防止剤（例えばMEHQ、例えば200ppm）を添加しながら、および任意に有機溶剤（例えばジクロロメタン）を添加しながら、一緒に混合する。前記尿素含有アルコールまたはアミン（1.00当量）を添加し、かつ生じる混合物を、60~90に加熱し、その際に均質溶液が得られる。前記反応中に、空気を、前記反応混合物に絶えずバーリングする。4時間後に、前記混合物を冷却し、かつ生成物は、前記溶液から沈殿する。前記生成物をろ別し、任意に有機溶剤（例えばヘプタン）で洗浄し、かつ乾燥させる。

20

【0130】

有機溶剤が使用された際に、前記反応の終了時の反応混合物を、過剰のメタノールと反応させて、残留メタクリル酸無水物をクエンチする。生じる混合物を、塩酸（1M、2回）および重炭酸ナトリウム（飽和溶液、3回）およびブライントで洗浄する。その有機相を乾燥させ、かつ真空下で濃縮して、前記生成物が無色の油状物または固体として生じる。

30

【0131】

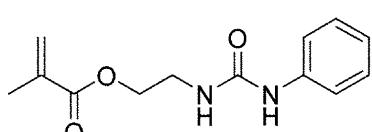
得られたままの生成物はすでに、共沈した防止剤2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール（メタクリル酸無水物に由来する）を十分な量で含有し、かつ付加的に重合防止剤で安定化される必要はない。MEHQが添加される際に、得られたままの生成物も、共沈した防止剤4-メトキシフェノールを含有する。

【0132】

2-(3-フェニルウレイド)エチルメタクリレート（一般手順IIにより製造）

【化10】

40



【0133】

一般手順IIに従って、メタクリル酸無水物（115.6g、0.749mol、2.70当量）および触媒DMAP（0.339g、1mol 1%）を、重合防止剤MEHQ（0.0138g、200ppm）を添加しながら、一緒に混合する。前記尿素含有アルコール1-(2-ヒドロキシエチル)-3-フェニル尿素（50g、0.277mol、1.00当量）を添加し、かつ生じる混合物を75に加熱し、その際に均質溶液が得られ

50

る。前記反応中に、空気を、前記反応混合物に絶えずバブリングする。4時間後に、前記混合物を冷却し、かつ生成物は、前記溶液から沈殿する。前記生成物は、前記反応混合物に、前記生成物の沈殿をもたらすn-ヘプタンを添加する際に、直接得ることもできる。前記生成物をろ別し、かつ乾燥させる。収量：55.9 g (81%)。

【数1】

¹H NMR (DMSO-d6, 400.13 MHz): δ [ppm] = 1.89 (dd, ⁴J = 1.5 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 3H, CH₃), 3.39 (dt, ³J = 5.5 Hz, ³J = 5.8 Hz, 2H, CH₂), 4.14 (t, ³J = 5.5 Hz, 2H, CH₂), 5.68 (dq, ⁴J = 1.5 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1H, CH₂), 6.08 (bs, 1H, CH₂), 6.26 (t, ³J = 5.8 Hz, 1H, NH), 6.89 (tt, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1H, CH), 7.18 – 7.24 (m, 2H, CH), 7.35 – 7.42 (m, 2H, CH), 8.52 (s, 1H, NH).

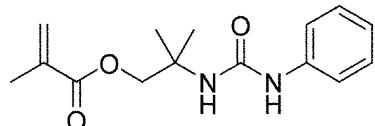
10

¹³C{¹H} NMR (DMSO-d6, 100.61 MHz): δ [ppm] = 17.9 (CH₃), 38.14 (CH₂), 63.9 (CH₂), 117.7 (CH), 121.1 (CH), 125.8 (CH₂), 128.6 (CH), 135.8 (C_q), 140.3 (C_q), 155.2 (CO), 166.5 (CO)

【0134】

2-メチル-2-(3-フェニルウレイド)プロピルメタクリレート(一般手順I Iにより製造)

【化11】



20

【数2】

¹H NMR (DMSO-d6, 400.13 MHz): δ [ppm] = 1.30 (s, 6H, 2 x CH₃), 1.90 (s, 3H, CH₃), 4.20 (s, 2H, CH₂), 5.68 (dq, ⁴J = 1.5 Hz, ²J = 1.1 Hz, 1H, CH), 6.08 (bs, 2H, NHおよびCHオーバーラップ), 6.88 (tt, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1H, CH), 7.16 – 7.24 (m, 2H, CH), 7.30 – 7.35 (m, 2H, CH), 8.31 (s, 1H, NH).

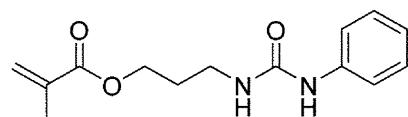
30

¹³C{¹H} NMR (DMSO-d6, 100.61 MHz): δ [ppm] = 17.9 (CH₃), 24.4 (CH₃), 51.5 (C(CH₃)₂), 68.8 (OCH₂), 117.5 (CH), 120.9 (CCH₂), 125.7 (CH), 128.6 (CH), 135.8 (CCH₂), 140.3 (C_q), 154.4 (CO), 166.3 (CO).

【0135】

3-(3-フェニルウレイド)プロピルメタクリレート(一般手順Iにより製造)

【化12】



40

【数3】

50

¹H NMR (DMSO-d6, 400.13 MHz): δ [ppm] = 1.78 (q, ³J = 6.7 Hz, 2H, CH₂), 1.89 (bs, 3H, CH₃), 3.18 (見かけ上の q, ³J = 6.6 Hz, 2H, CH₂), 4.14 (見かけ上の t, ³J = 6.4 Hz, 2H, CH₂), 5.65 (dq, ⁴J = 1.5 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1H, CH₂), 6.05 (bs, 1H, CH₂), 6.18 (t, ³J = 5.7 Hz, 1H, NH), 6.88 (tt, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1H, CH), 7.15 – 7.24 (m, 2H, CH), 7.34 – 7.42 (m, 2H, CH), 8.40 (s, 1H, NH).

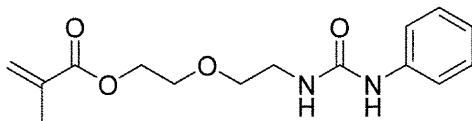
¹³C{¹H} NMR (DMSO-d6, 100.61 MHz): δ [ppm] = 17.9 (CH₃), 28.9 (CH₂), 35.9 (CH₂), 62.1 (CH₂), 117.7 (CH), 121.0 (CH), 125.6 (CH₂), 128.6 (CH), 135.9 (C_q), 140.5 (C_q), 155.2 (CO), 166.6 (CO)

【0136】

10

2 - (2 - (3 - フェニルウレイド)エトキシ)エチルメタクリレート (一般手順Iにより製造)

【化13】



【0137】

一般手順Iに従って、メチルメタクリレート 290.1 g (2.898 mol, 10.0 当量)、1 - (2 - (2 - ヒドロキシエトキシ)エチル) - 3 - フェニル尿素 65.3 g (0.291 mol, 1.00 当量)、および防止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル 0.017 g (200 ppm) を、機械攪拌、空気供給部、液温ディスプレイ、上に据えた充填物塔、ならびに還流部と留出物冷却器とを備えた自動制御される塔頂部を備えた 0.5 L 丸底フラスコ中にはかり入れる。付加的な防止剤が添加されてもよい。

【0138】

この混合物を加熱して沸騰させ、かつ最初にメチルメタクリレート - 水アゼオトロープを、もはやアゼオトロープ留出物が観察されず、かつ代わりに純粋なメチルメタクリレート留出物が観察されるまで、留去する。このバッチを、約 10 ~ 20 だけ冷却し、かつIPT (0.66 g、アルコールに対して 1 %) ならびにメチルメタクリレートを添加し、その量は、失われたアゼオトロープ留出物の質量に相当する。

【0139】

再び、前記混合物を加熱して沸騰させ、かつ生じるメチルメタクリレート - メタノールアゼオトロープを、2 : 1 の還流比で、70 の最大頂部温度まで、かつ後で 10 : 1 の還流比で、98 ~ 101 の一定の塔頂温度に達するまで、留去する。前記反応を、典型的に 2 h ~ 16 h 以内で終わらせる。前記バッチを 80 に冷却し、希硫酸、続いて炭酸ナトリウムを添加する。任意にTonsilまたはCelatomまたはCeliteが添加される。前記バッチをろ過し、かつ加圧ろ過 (EKS加圧ろ過器) により清澄にする。澄明なろ液は、任意に、メチルメタクリレート中の溶液として得られるかまたは真空 (RT ~ 125、周囲圧力または 1 mbar まで) 下で、前記生成物 2 - (2 - (3 - フェニルウレイド)エトキシ)エチルメタクリレートが無色固体として得られるまで、濃縮される。収量: 73.7 g (87 %)。

【数4】

40

50

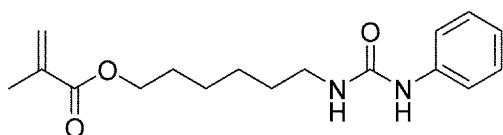
¹H NMR (DMSO-d6, 400.13 MHz): δ [ppm] = 1.88 (dd, ⁴J = 1.5 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 3H, CH₃), 3.25 (dt, ³J = 5.7 Hz, ³J = 5.5 Hz, 2H, CH₂), 3.50 (t, ³J = 5.5 Hz, 2H, CH₂), 3.65 – 3.69 (m, 2H, CH₂), 4.21 – 4.26 (m, 2H, CH₂), 5.65 (dq, ⁴J = 1.5 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, CH₂), 6.02 – 6.06 (m, 1H, CH₂), 6.17 (t, ³J = 5.7 Hz, 1H, NH), 6.88 (tt, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1H, CH), 7.17 – 7.24 (m, 2H, CH), 7.34 – 7.40 (m, 2H, CH), 8.49 (s, 1H, NH).

¹³C{¹H} NMR (DMSO-d6, 100.61 MHz): δ [ppm] = 17.9 (CH₃), 38.9 (CH₂), 63.7 (CH₂), 68.0 (CH₂), 69.8 (CH₂), 117.6 (CH), 120.9 (CH), 125.8 (CH₂), 128.6 (CH), 135.8 (C_q), 140.5 (C_q), 155.2 (CO), 166.5 (CO).

10

【 0 1 4 0 】

6 - (3 - フェニルウレイド) ヘキシリメタクリレート (一般手順 I により製造)
【 化 1 4 】



【 数 5 】

20

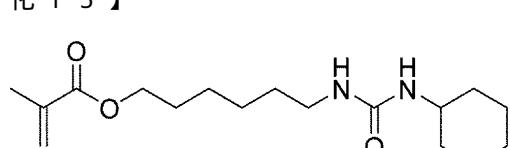
¹H NMR (DMSO-d6, 400.13 MHz): δ [ppm] = 1.24 – 1.36 (m, 6H, CH₂), 1.56 – 1.68 (m, 2H, CH₂), 1.87 (bs, 3H, CH₃), 3.07 (dt, ³J = 6.7 Hz, ³J = 5.7 Hz, 2H, CH₂), 4.08 (t, ³J = 6.4 Hz, 2H, CH₂), 5.62 – 5.65 (m, 1H, CH₂), 6.01 (bs, 1H, CH₂), 6.10 (t, ³J = 5.5 Hz, 1H, NH), 6.86 (tt, ³J = 7.2 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1H, CH), 7.16 – 7.24 (m, 2H, CH), 7.35 – 7.42 (m, 2H, CH), 8.37 (s, 1H, NH).

¹³C{¹H} NMR (DMSO-d6, 100.61 MHz): δ [ppm] = 17.9 (CH₃), 25.2 (CH₂), 26.0 (CH₂), 28.1 (CH₂), 29.6 (CH₂), 38.9 (CH₂), 64.2 (CH₂), 117.6 (CH), 120.8 (CH), 125.4 (CH), 128.6 (CH), 136.0 (C_q), 140.6 (C_q), 155.2 (CO), 166.6 (CO).

30

【 0 1 4 1 】

6 - (3 - シクロヘキシリウレイド) ヘキシリメタクリレート (一般手順 I により製造)
【 化 1 5 】



【 数 6 】

40

¹H NMR (DMSO-d6, 400.13 MHz): δ [ppm] = 0.96 – 1.17 (m, 3H, CH₂), 1.18 – 1.40 (m, 8H, CH₂), 1.45 – 1.55 (m, 1H, CH₂), 1.56 – 1.67 (m, 4H, CH₂), 1.67 – 1.77 (m, 2H, CH₂), 1.87 (s, 3H, CH₃), 2.95 (dt, ³J = 6.7 Hz, ³J = 6.3 Hz, 2H, CH₂), 3.26 – 3.40 (m, 1H, CH), 4.07 (t, ³J = 6.8 Hz, 2H, CH₂), 5.56 – 5.70 (m, 3H, CCH₂ および NH), 6.00 (s, 1H, NH).

¹³C{¹H} NMR (DMSO-d6, 100.61 MHz): δ [ppm] = 17.9 (CH₃), 24.4 (CH₂), 25.2 (CH₂), 25.3 (CH₂), 26.0 (CH₂), 28.0 (CH₂), 29.9 (CH₂), 33.3 (CH₂), 39.0 (CH₂NH), 47.6 (CH), 64.1 (CH₂O), 125.3 (CH₂), 135.9 (CCH₂), 157.3 (CO), 166.5 (CO).

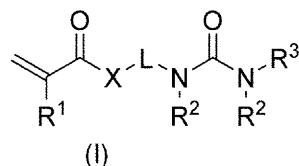
50

【0142】

本願発明の実施態様は以下のとおりである：

1. 一般式 (I) :

【化16】



10

[式中、

R¹は、-Hまたは-Meであり；

R²は、-H、またはC₁～C₂₀の線状、分岐状または環状のアルキル基またはアリール基であり；

R³は、-H、またはC₁～C₂₀の線状、分岐状または環状のアルキル基またはアリール基、ならびに

ベンゼン-スルホニル、トシリル、p-クロロフェニル、アダマンチル、2,6-ジメチルフェニル、3,5-ジメチルフェニル、および2,6-ジプロピルフェニルであり；

R²およびR³は、同じかまたは異なっていてよく、ただし、

R² = -Hである場合に、R³ = -Hであり、かつ

R² = -Meである場合に、R³ = -Meである；

Xは、-O-または-NH-であり；かつ

Lは、C₄～C₂₀の線状、分岐状または環状のアルキル基またはアリール基であり、前記基中で、その炭素鎖内の1個以上の炭素原子は、1個以上の-O-、-NH-または-S-ヘテロ原子により置換されていてよい]の化合物。

2. R²および/またはR³が、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、エチルヘキシル、シクロヘキシルおよびフェニルから選択される、1.に記載の化合物。

3. R²が水素である、上記のいずれか1つに記載の化合物。

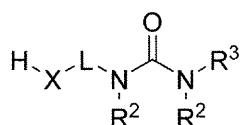
4. R¹が-Meであり、R²が-Hであり、Xが-O-であり、R³が、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、エチルヘキシル、シクロヘキシルおよびフェニルから選択され、かつLが、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、エトキシエチル、アミノエチルである、上記のいずれか1つに記載の化合物。

5. Lが、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチルおよびエトキシエチルから選択される、上記のいずれか1つに記載の化合物。

6. 式(I)の化合物と、少なくとも1種の重合防止剤とを含む、組成物。

7. 1.から5.までのいずれか1つに記載のモノマー化合物を製造する方法であって、一般式(I)の化合物

【化17】



40

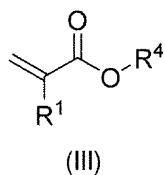
[式中、X、R²、R³、Lは、上記に定義されるとおりである]の尿素含有アルコールまたはアミンを、

(メタ)アクリレート種と、

または(メタ)アクリロイルクロリド、(メタ)アクリル酸または(メタ)アクリル酸無

50

水物と
反応させ、
ここで、前記(メタ)アクリレート種は、一般式(Ⅲ)
【化18】



10

[式中、R⁴は、メチル、エチル、プロピルまたはブチルである]のアルキル(メタ)アクリレートからなる群から選択されるものである、前記方法。

8. 1. から 5. までのいずれか 1 つに記載の化合物に由来する少なくとも 1 個の繰返し単位を含む、少なくとも 1 種のポリマーを含む、バインダー組成物。

9. 前記ポリマーが、1. から 5. までのいずれか 1 つに記載の化合物 0.25 重量% ~ 2.0 重量% を含むモノマー混合物から製造されている、8. に記載のバインダー組成物。

10. 前記ポリマーがさらに、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリレート、スチレン、スチレン誘導体および/またはビニルエステルの繰返し単位またはこれらに由来する繰返し単位を含む、8. または 9. に記載のバインダー組成物。

20

11. 前記の少なくとも 1 種のポリマーが、エマルションポリマーである、8. から 10. までのいずれか 1 つに記載のバインダー組成物。

12. 前記エマルションポリマーが、コア-シェルポリマーである、11. に記載のバインダー組成物。

13. 前記エマルションポリマーの粒子半径が、10 ~ 500 nm の範囲内である、11. または 12. に記載のバインダー組成物。

14. 流動性向上剤、顔料、染料、増粘剤、レオロジー調整剤、消泡剤、界面活性剤、安定剤、防腐剤、殺カビ剤、殺藻剤、フラッシュさび止め剤、合体剤、分散剤、腐食抑制剤、および/または接着促進剤からなる群から選択される、1 種以上の助剤をさらに含む、8. から 13. までのいずれか 1 つに記載のバインダー組成物。

30

15. コーティング材料または接着材料として、好ましくはペイント、ワニス、含浸用組成物、接着剤および/またはプライマーにおける、8. から 14. までのいずれか 1 つに記載のバインダー組成物の使用。

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
C 08 F 2/22 (2006.01)	C 08 F 2/22	
C 08 F 20/36 (2006.01)	C 08 F 20/36	

(74)代理人 100116403
弁理士 前川 純一

(74)代理人 100134315
弁理士 永島 秀郎

(74)代理人 100162880
弁理士 上島 類

(72)発明者 セバスティアン ベストゲン
ドイツ連邦共和国 エッシュボルン イム・シルヴァナー 6 アー

(72)発明者 トアベン シュツツ
ドイツ連邦共和国 アルスバッハ - ヘーンライン アルテ ベアクシュトラーセ 20

(72)発明者 ジルヴィア バイアー
ドイツ連邦共和国 オーバー - ラムシュタット ロスデルファー シュトラーセ 10

(72)発明者 マーティン グロック
ドイツ連邦共和国 ダルムシュタット ヴァルトシュピラーレ 8

(72)発明者 ヴィリアム ゴードース
ドイツ連邦共和国 ダルムシュタット ルイーゼンシュトラーセ 20

F ターム(参考) 4H006 AA01 AA02 AA03 AB46 AC48
4J002 BG071 FD036 FD096 FD176 FD186 FD336 GH01 GJ01
4J011 AA05 KB08 KB14
4J038 CG141 NA04 NA11 PB05 PB07 PC02 PC03 PC04
4J100 AB02Q AJ02Q AL03Q AL08P BA02P BA37P BC43P CA01 CA04 EA09
FA20 JA01 JA03