

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5855021号  
(P5855021)

(45) 発行日 平成28年2月9日(2016.2.9)

(24) 登録日 平成27年12月18日(2015.12.18)

(51) Int. Cl.		F I
C O 8 L 101/02	(2006.01)	C O 8 L 101/02
C O 9 J 201/02	(2006.01)	C O 9 J 201/02
C O 9 J 11/06	(2006.01)	C O 9 J 11/06
C O 9 J 11/08	(2006.01)	C O 9 J 11/08
C O 9 D 7/12	(2006.01)	C O 9 D 7/12

請求項の数 13 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-553236 (P2012-553236)	(73) 特許権者	390009128
(86) (22) 出願日	平成23年1月4日(2011.1.4)		エボニック レーム ゲゼルシャフト ミ ット ベシュレンクテル ハフツング
(65) 公表番号	特表2013-519764 (P2013-519764A)		Evonik Roehm GmbH
(43) 公表日	平成25年5月30日(2013.5.30)		ドイツ連邦共和国 ダルムシュタット キ ルシェンアレー (番地なし)
(86) 国際出願番号	PCT/EP2011/050043		Kirschenallee, D-64 293 Darmstadt, Germ any
(87) 国際公開番号	W02011/101176	(74) 代理人	100114890
(87) 国際公開日	平成23年8月25日(2011.8.25)		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ ンハルト
審査請求日	平成25年12月20日(2013.12.20)	(74) 代理人	100099483
(31) 優先権主張番号	102010001987.9		弁理士 久野 琢也
(32) 優先日	平成22年2月16日(2010.2.16)		
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 可逆的な架橋を有する機能材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

室温で架橋し、80 を上回る温度で解架橋する配合物において、  
この配合物がディールス・アルダー反応またはヘテロ・ディールス・アルダー反応により  
架橋可能であり、

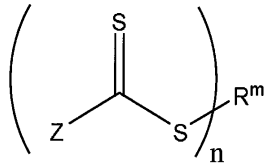
この配合物が少なくとも2個の親ジエン体二重結合を有する成分Aを含有し、  
この配合物が少なくとも2個のジエン官能基を有する成分Bを含有し、  
前記成分Aの親ジエン体二重結合と前記成分Bのジエン官能基のうち、少なくとも一方の  
数が2個を上廻り、

成分AまたはBの少なくとも一方が、ポリマーとして存在し、  
および親ジエン体二重結合が、ジチオエステルであることを特徴とする、室温で架橋し、  
80 を上回る温度で解架橋する配合物。

【請求項2】

少なくとも2個の親ジエン体二重結合を有する成分Aが構造式

## 【化 1】



〔式中、Zは、電子求引性基であり、 $R^m$ は、多価有機基であるかまたはポリマーであり、およびnは、2～20の数である〕を有する化合物である、請求項1記載の配合物。

## 【請求項3】

10

基Zが2-ピリジル基であり、およびnが2～4の整数である、請求項2記載の配合物。

## 【請求項4】

成分AおよびBがそれぞれポリマーであり、前記ポリマーが同一かまたは異なるポリマーであってよい、請求項1記載の配合物。

## 【請求項5】

成分Aの親ジエン体二重結合と成分Bのジエン官能基のうち、少なくとも一方の数が少なくとも3個である、請求項1記載の配合物。

## 【請求項6】

成分Aがポリマーであり、前記ポリマーが、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリスチレン、アクリレート、メタクリレートおよび/またはスチレンとからなるコポリマー、ポリアクリルニトリル、ポリエーテル、ポリエステル、ポリ乳酸、ポリアミド、ポリエステルアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート、非晶質または部分結晶性のポリ-  
-オレフィン、EPDM、EPM、水素化された、または水素化されていないポリブタジエン、ABS、SBR、ポリシロキサンまたは前記ポリマーのブロックコポリマー、楕形コポリマーまたは星形コポリマーである、請求項1から5までのいずれか1項に記載の配合物。

20

## 【請求項7】

成分Bがポリマーであり、前記ポリマーが、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリスチレン、アクリレート、メタクリレートおよび/またはスチレンとからなるコポリマー、ポリアクリルニトリル、ポリエーテル、ポリエステル、ポリ乳酸、ポリアミド、ポリエステルアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート、非晶質または部分結晶性のポリ-  
-オレフィン、EPDM、EPM、水素化された、または水素化されていないポリブタジエン、ABS、SBR、ポリシロキサンまたは前記ポリマーのブロックコポリマー、楕形コポリマーまたは星形コポリマーである、請求項1から5までのいずれか1項に記載の配合物。

30

## 【請求項8】

nは3～4の数であり、基Zが2-ピリジル基、ホスホリル基またはスルホニル基である、請求項2記載の配合物。

## 【請求項9】

40

可逆的な架橋方法において、  
少なくとも2つの異なる成分AおよびBを混合して得られる配合物を、ディールス・アルダー反応またはヘテロ・ディールス・アルダー反応により、室温で架橋し、80℃を上回る温度で架橋の少なくとも50%を逆ディールス・アルダー反応または逆ヘテロ・ディールス・アルダー反応により再び解架橋し、および成分Aは、少なくとも2個の親ジエン体二重結合を有する化合物であって、親ジエン体二重結合がジチオエステルである化合物であることを特徴とする、可逆的な架橋方法。

## 【請求項10】

成分Aおよび/またはBは、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリスチレン、アクリレート、メタクリレートおよび/またはスチレンとからなるコポリマー、ポリアク

50

リルニトリル、ポリエーテル、ポリエステル、ポリ乳酸、ポリアミド、ポリエステルアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート、非晶質または部分結晶性のポリ - - オレフィン、EPDM、EPM、水素化された、または水素化されていないポリブタジエン、ABS、SBR、ポリシロキサンまたは前記ポリマーのブロックコポリマー、櫛形コポリマーまたは星形コポリマーである、請求項9記載の方法。

【請求項11】

架橋は、成分AおよびBの混合後に2分間以内に行なわれる、請求項9または10記載の方法。

【請求項12】

架橋は、成分AとBとの混合後に2分間以内に架橋触媒によって行なわれる、請求項9から11までのいずれか1項に記載の方法。

10

【請求項13】

接着剤、シーラント、成形材料、ワニス、ペイント、塗料、インキまたは複合材料での、請求項1から8までのいずれか1項に記載の配合物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の分野

本発明は、例えば接着剤配合物または塗料を可逆的に架橋するための新しい種類の方法に関する。

20

【0002】

可逆的な架橋方法は、室温であっても極めて急速な架橋を可能にし、および比較的高い温度で架橋を解架橋し、したがって熱可塑的加工能を取り戻し、例えば元々接着された基材を簡単に再び互いに引き離すことができる。これに関連して、1つの特殊な視点は、架橋と解架橋の複数のサイクルが本発明の系で可能であることにある。

【0003】

先行技術

ポリマーを可逆的に架橋する方法は、幅広い分野の用途にとって大いに興味深い。

【0004】

例えば、接着剤の用途において、自動車産業または半導体産業のための種々の方法が記載されている。しかし、機械構造、精密機械機器または建築産業においても、このような接着剤は、興味もたれている。接着剤の用途と共に、可逆的に架橋可能なポリマーは、シーラント、塗料、例えばワニスまたはペイントにおいて、または成形品の製造においても興味もたれている。

30

【0005】

ドイツ連邦共和国特許第19832629号明細書およびドイツ連邦共和国特許第19961940号明細書には、エポキシ、尿素、(メタ)アクリレートまたはイソシアネートをベースとする接着剤を熱分解させる方法が記載されている。この目的のために、ドイツ連邦共和国特許第19961940号明細書に記載の接着剤配合物は、加熱時に活性化される、熱的に不安定な物質を含有する。ドイツ連邦共和国特許第19832629号明細書中の接着剤層は、特に高いエネルギー入力によって破壊される。接着剤層の不活性化は、双方の場合に不可逆的である。

40

【0006】

米国特許第2005/0159521号明細書または米国特許第2009/0090461号明細書には、化学線での照射によってラジカル架橋され、および超音波によって破壊される接着剤系が記載されている。また、この方法は、接着サイクル後に不可逆的にもはや実施することができない。

【0007】

欧州特許第2062926号明細書においては、接着用途のためのポリウレタンの鎖中に熱的に不安定な立体障害尿素基が組み入れられ、この尿素基は、熱エネルギーの導入に

50

よって破壊され、それによって接着剤の結合効果は、十分に減少され、結合部を引き離すのに十分である。

【0008】

米国特許第2009/0280330号明細書には、二層構造を有する、明らかに複数回使用可能な接着剤系が記載されている。1つの層は、形状記憶層であり、この形状記憶層は、熱的に可撓性であってもよいし、硬化されてもよい。他の層は、構造の1つの機能として異なる接着剤濃度を有する乾式接着剤である。

【0009】

しかし、このような系の問題は、形成するのが困難である二層構造および形状記憶層の加熱後の期待すべき戻りにある。

10

【0010】

"クリックケミストリー (click chemistry)" の総称の下、数年来、特に学界内でブロックコポリマーを形成させる方法が研究されてきた。これに関連して、結合可能な末端基を有する2つの異なるホモポリマーが互いに結合され、例えばディールス・アルダー反応、ディールス・アルダー反応に類似の反応または別の環化付加反応により互いに結合される。この反応の目的は、熱的に安定した、直鎖状および場合により高分子量のポリマー鎖を形成させることである。例えば、Ingliš 他 (Macromolecules 2010, 43, 第33~36頁) には、この目的のために、ATRPにより製造されたポリマーから得られる、シクロペンタジエンル末端基を有するポリマーが記載されている。このシクロペンタジエン基は、ヘテロ・ディールス・アルダー反応において、電子貧有のジチオエステルを末端基として有するポリマーと極めて急速に反応しうる (Ingliš et al. Angew. Chem. Int. Ed. 48, 第2411~2414頁)。

20

【0011】

ヘテロ・ディールス・アルダー反応を介してジヒドロチオピラン基を有する一官能性ポリマーと結合させるための一官能性RAFTポリマーの使用は、Sinnwell 他 (Chem. Comm. 2008, 2052~2054) 中に見出せる。この方法でABジブロックコポリマーを実現させることができる。RAFT重合後に存在するジチオエステル基およびジエニル末端基を有するABブロックコポリマーを合成させるための前記ヘテロ・ディールス・アルダー結合の高速型の変法は、Ingliš 他 (Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 第2411~14頁) および Ingliš 他 (Macromol. Rapid Commun. 2009, 30, 第1792~98頁) 中に記載されている。マルチアーム型の星形ポリマーの類似の製造は、Sinnwell 他 (J. Pol. Sei.: Part A; Pol. Chem. 2009, 47, 第2207-13頁) 中に見出せる。

30

【0012】

米国特許第6933361号明細書中には、簡単に修復されうる透明成形品を製造するための系が記載されている。この系は、ディールス・アルダー反応により高密度の網状組織に重合される、2つの多官能性モノマーからなる。この系中の1個の官能基は、マレイン酸イミドであり、他の官能基は、フランである。このような高密度の網状組織の熱的なスイッチングは、この網状組織の修復のために使用される。架橋は、100 を上回る温度で行なわれる。部分的な逆反応は、なおいっそう高い温度で行なわれる。

40

【0013】

Syrett 他 (Polym. Chem. 2010, DOI: 10.1039/b9py00316a) には、油中の流れ調整剤としての使用のための星形ポリマーが記載されている。この星形ポリマーは、可逆的なディールス・アルダー反応により制御可能な自己修復特性を有する。この目的のために、一官能性ポリメタクリレート鎖は、鎖の中心部で、使用される開始剤の断片として可逆的なディールス・アルダー反応で使用されうる1個の基を有するポリメタクリレートと結合される。

【0014】

50

## 課題

本発明の課題は、異なる用途で幅広い配合物スペクトルで使用する新規の可逆的な架橋方法を提供することである。

## 【0015】

殊に、多数回、即ち少なくとも5回性質の実質的な損失なしにスイッチングすることができる、可逆的な架橋方法を提供するという課題が課された。

## 【0016】

更に、低い温度で極めて急速に活性化することができ、および配合物および場合により被覆された基体に対して無害である条件下で再び不活性化することができる、可逆的な架橋方法を提供するという課題が課された。

10

## 【0017】

明示されていない更なる課題は、以下の発明の詳細な説明、特許請求の範囲および実施例の全体の脈絡から明らかである。

## 【0018】

## 課題の解決方法

この課題は、配合物成分、例えば結合剤とは無関係に種々のポリマーに使用することができる、新しい種類の可逆的な架橋機構を開発することによって解決された。この機構で新しい可逆的に架橋可能な配合物が提供される。意外なことに、課された課題は、ディールス・アルダー反応またはヘテロ・ディールス・アルダー反応により架橋可能である配合物によって解決されることが見いだされた。

20

## 【0019】

本発明による配合物は、少なくとも2個の親ジエン体二重結合(dienophilic double bonds)を有する成分Aおよび少なくとも2個のジエン官能基を有する成分Bを含有する。付加的に、前記の2つの成分AまたはBの少なくとも一方は、2個を上廻る、有利に少なくとも3個の各官能基を有し、成分AまたはBの少なくとも一方は、ポリマーとして存在する。これに関連して、少なくとも3個の官能基を有する成分は、ポリマーであってよく、2個の官能基を有する成分は、低分子量物質またはオリゴマーであってよい。他の選択可能な実施態様によれば、少なくとも3個の官能基を有する成分は、オリゴマーまたは低分子量物質であり、2個の官能基を有する成分は、ポリマーである。第3の、他の選択可能な実施態様によれば、2つの成分は、ポリマーである。更に、他の選択可能な実施態様によれば、2つの成分の何れがポリマーであるのかということとは無関係に、2つの成分は、少なくとも3個の官能基を有する。更に、1つの実施態様によれば、2つの成分は、少なくとも3個の官能基を有するポリマーである。成分AおよびBがそれぞれポリマーである場合には、これらのポリマーは、異なるポリマーであってよいが、または官能基に関連してのみ異なる、同じポリマーであってよい。

30

## 【0020】

前記ポリマーは、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリスチレン、アクリレートとメタクリレートおよび/またはスチレンとからなるコポリマー、ポリアクリルニトリル、ポリエーテル、ポリエステル、ポリ乳酸、ポリアミド、ポリエステルアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート、非晶質または部分結晶性のポリオレフィン、EPDM、EPM、水素化された、または水素化されていないポリブタジエン、ABS、SBR、ポリシロキサンおよび/または前記ポリマーのブロックコポリマー、楕形コポリマーおよび/または星形コポリマーであることができる。この星形ポリマーは、30個を上廻るアームを有することができる。アームの組成は、変動することができ、および種々のポリマーから構成することができる。また、前記アームは、その上、分枝鎖を有してよい。楕形ポリマーは、ブロック構造を有することができ、ならびに変動しうる楕形アームを有することができる。

40

## 【0021】

下記で使用される(メタ)アクリレートの表示法は、アクリル酸および/またはメタクリル酸のアルキルエステルを表わす。

50

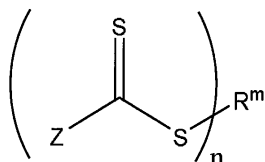
## 【0022】

本発明の1つの特殊な視点は、配合物が室温で架橋可能であり、および架橋が比較的高い温度で少なくとも50%程度再び逆転されうることにある。

## 【0023】

好ましくは、親ジエン体は、炭素-硫黄二重結合を有する化合物であり、それによって、好ましい架橋反応は、ヘテロ・ディールス・アルダー反応である。特に好ましくは、親ジエン体は、ジチオエステルである。殊に、好ましくは、親ジエン体は、構造式

## 【化1】



10

〔式中、Zは、強電子求引性基であり、R<sup>m</sup>は、有利に分枝鎖状または直鎖状のアルキル系多価アルコール、芳香族多価アルコール、またはアルキル系多価アルコールと芳香族多価アルコールとの組合せ、多価ハロゲン化合物、多価カルボン酸または多価アミンをベースとする、多価有機基である〕を有する化合物である。それとは別に、R<sup>m</sup>は、ポリマーでもある。ジチオエステル基nの数は、2~20、有利に2~10、特に有利に2~4の数である。

20

## 【0024】

1つの好ましい実施態様において、基Zは、2-ピリジル基、ホスホリル基またはスルホニル基である。更に、シアノ基またはトリフルオロメチル基ならびにC=S二重結合の電子密度を極めて強く減少させ、ひいては急速なディールス・アルダー反応を可能にする、全ての別の基Zがこれに該当する。

## 【0025】

意外なことに、前記系は、既に室温で架橋触媒の場合による添加下に極めて急速に架橋することが見い出された。同様に、意外なことに、前記の生じる網状組織は、既に例えば80℃を上廻る極めて低い温度で再び簡単に殆ど完全に熱可塑性樹脂に戻されうることが見い出された。更に、極めて意外なことに、そのようなわけで再度の架橋は、架橋および/または触媒のさらなる添加なしに、例えば純粋な冷却によって再び行なうことができることが見い出された。更に、架橋および熱可塑性樹脂への逆変換の前記サイクルを少なくとも3回、有利に少なくとも5回、網状組織の性質の大きな損失なしに実施することができるという特に驚異的な効果が存在する。

30

## 【0026】

1つの好ましい実施態様において、成分Bは、原子移動ラジカル重合(ATRP)により製造された二官能性ポリマーである。これに関連して、ジエン基での官能化は、ポリマー類似の置換によって行なわれるか、または中断中に実施される、末位のハロゲン原子の置換によって行なわれる。前記の置換は、例えばジエン基で官能化されたメルカプタンを添加することによって行なうことができる。

40

## 【0027】

同じ好ましい実施態様において、3~4個のジチオエステル基を有し、および上記の実施態様に相応して、C=S二重結合の電子密度を強く減少させる基Zを有する低分子量の有機化合物を成分Aとして使用することができる。

## 【0028】

本発明のもう1つの視点は、可逆的に架橋する方法である。前記方法を実施する場合、少なくとも2つの異なる成分AおよびBからなる配合物は、室温でディールス・アルダー反応またはヘテロ・ディールス・アルダー反応により架橋される。第2の処理工程において、比較的高い温度で架橋の少なくとも50%、有利に少なくとも90%、特に有利に少なくとも99%は、逆ディールス・アルダー反応または逆ヘテロ・ディールス・アルダー

50

反応により再び解架橋される。

【0029】

前記の第2の処理工程を実施する場合、80℃を上回る温度で有利に5分間以内で、最大10分間以内で、配合物の少なくとも90質量%、有利に少なくとも95質量%、特に有利に少なくとも98質量%は、架橋前の配合物に適した溶剤中で再び可溶性になる。事前の架橋は、同じ溶剤での5分間の洗浄で配合物の最大5質量%、有利に最大2質量%、特に有利に最大1質量%が溶解されうるように顕著であった。"配合物"の表現およびそれに関連した全ての百分率の記載は、この場合には、成分AおよびBのみに関連する。

【0030】

例えば、塗料または接着剤配合物中に添加されてよいような他の配合物成分は、この考察から無視される。更に、"配合物"の表現については、本明細書中の範囲内で専ら成分AおよびBならびに場合による架橋触媒が記述される。これに対して、"組成"の表現には、配合物と共に付加的に添加された成分が含まれる。この付加的な成分は、それぞれの用途のために特に選択された添加剤、例えば充填剤、顔料、添加物、相容化剤、共結合剤、可塑剤、衝撃変性剤、増粘剤、消泡剤、分散添加剤、レオロジー変性剤、付着助剤、耐引掻性添加剤、触媒または安定化剤であってよい。

10

【0031】

既述された配合物に相応して、前記方法で最初に成分AおよびB、ならびに場合により他の添加剤と一緒にもたらされる。成分Aおよび/またはBは、さらに上記にリストアップした、少なくとも1つのポリマーである。

20

【0032】

架橋反応は、室温で10分間以内、有利に5分間以内、特に有利に2分間以内、殊に有利に1分間以内で行なうことができる。架橋を促進するために、成分AとBとの混合後に、架橋触媒が添加されてよい。この架橋触媒は、一般的に強酸、例えばトリフルオロ酢酸または硫酸または強ルイス酸、例えば三フッ化ホウ素、二塩化亜鉛、二塩化チタン・ジイソプロピラートまたは三塩化アルミニウムである。

【0033】

他の選択可能な実施態様によれば、架橋は、触媒なしでも、例えば熱的に促進させることができる。これに関連して、活性化温度は、逆(ヘテロ)・ディールス・アルダー反応に必要とされる温度を下廻る。

30

【0034】

更に、他の選択可能な実施態様によれば、配合物は、架橋反応の活性化とは無関係に、逆ディールス・アルダー反応または逆ヘテロ・ディールス・アルダー反応の活性化温度を低下させる他の触媒を含有する。この触媒は、例えば鉄または鉄化合物であってよい。

【0035】

本発明による配合物または本発明による方法は、多種多様な使用分野で使用されてよい。次のリストは、若干の好ましい使用分野を例示的に示すが、これに関連して、本発明は、如何なる形でも制限されるものではない。このような好ましい使用分野は、接着剤、シーラント、成形材料、ワニス、ペイント、塗料、複合材料またはインキである。

【0036】

このインキは、例えば熱的に塗布され、および基体上で架橋する組成物である。導電性のオリゴマーを使用するかまたは一般的に導電性を形成させるための添加剤を使用する場合には、例えばバブルジェット法で加工されてよい導電性のインキが得られる。

40

【0037】

使用分野のワニス、塗料およびペイントからの例は、例えば多孔質材料を解架橋された状態で特に良好に含浸または湿潤させることができ、および続く架橋反応により高度に粘着性の材料をもたらず組成物である。

【0038】

類似した特性は、高い粘着性を有するべきであるが、接着すべき材料の表面を簡単に湿潤させるべき接着剤には重要である。接着剤の結合領域内でのさらなる用途は、例えば一

50

時的にのみ必要とされ、その後再び引き離さなければならない接合面であり、例えばこの接合面は、種々の生産プロセス、例えば自動車の組立または機械の製造において現れる。

【0039】

別の考えられ得る用途は、建築部材の接着であり、この建築部材は、全製品の寿命を通して見て交換の高い可能性を有し、したがってできるだけ簡単に残滓なしに再び除去可能でなければならない。このような用途の1つの例は、自動車の風防ガラスの接着である。

【0040】

接着剤またはシーラントの1つの特殊な例は、加熱時に、例えばマイクロ波中で自動的に引き離しうるかまたは開かれる食品用包装品での使用である。

10

【0041】

本明細書中に記載された架橋性材料および解架橋性材料のためのラピッドプロトタイプング分野における用途の例は、FDM (Fused Deposition Modeling 熱溶融樹脂法) または低粘稠な溶融液を用いるインキジェット法による3Dプリンティングの範囲内に見出せる。

【図面の簡単な説明】

【0042】

【図1】よりいっそう良好な説明のための、実施例3からの例示的な架橋剤の合成を示す略図。

【図2】実施例3からの三官能性架橋剤の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示す略図。

20

【図3】架橋試験のためのGPC分析または実施例2からのPMMA-CP<sup>2</sup>のGPCエルオグラム (el u o g r a m)、ならびに実施例3、段階3からの三官能性架橋剤のGPCエルオグラムを示す略図。

【実施例】

【0043】

例

ポリマーの質量平均分子量は、GPC (gel permeation chromatography ゲル浸透クロマトグラフィー) により測定される。この測定を Polymer Laboratories Inc. 社の PL-GPC 50 Plus を用いて 30 でテトラヒドロフラン (THF) 中で一連のポリスチレン標準に対して実施した (約 200 ~ 1 · 10<sup>6</sup> g / mol)。

30

【0044】

NMR分析を Bruker AM 400 MHz 分光計で実施した。

【0045】

ESI-MS分析を噴霧器補助エレクトロスプレーイオン化源 (atomizer-assisted electrospray ionization source) を装備した、LXQ 質量分析計 (ThermoFisher Scientific, San Jose, CA, USA) 上で行なった。この機器は、195-1822 m/z 範囲内で Coffein Standards, Met-Arg-Phe-Ala Acetate (MRFA) および弗素化ホスファゼンの混合物 (Ultramark 1621) を用いて校正された (全て Aldrich 社製)。4.5 kV の一定のスプレー電圧および 2 の無次元スweepガス流量および 12 の無次元sheathガス流量を設定した。チューブレンズの毛管電圧、オフセット電圧および毛管温度を 60 V、110 V および 275

40

に設定した。LXQを脱ガス装置 (G1322A)、バイナリポンプ (G1312A) およびオートサンプラ (G1367B) からなるHPLCシステム (Agilent, Santa Clara, CA, USA) と一緒に操作し、引続き温度調整されるカラムチャンパー (G1316A) を操作した。引き離しを、前置カラム (メソ細孔 50 × 4.6 mm) を有する、2つのサイズ排除カラム (Varian / Polymer Labs, メソ細孔 250 × 4.6 mm、粒径 3 μm) 上で実施した。0.30 ml · min<sup>-1</sup> の流量を有する THF を溶離液として使用した。この質量分析計を上記の構造形式で RI 検出

50

器と平行になるようにカラムと結合した (SS420 x A / D を有する G1362A)。溶離液  $0.27 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  を RI 検出器に導通させ、 $30 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$  を、メタノール中の  $100 \mu\text{m}$  ヨウ化ナトリウム溶液を  $20 \mu\text{l}$  添加しながら HPLC シリンジポンプ (Teledyne ISCO, モデル 100DM) によってエレクトロスプレー源中に導入した。約  $3 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$  の濃度を有するポリマー溶液  $20 \mu\text{l}$  を GPC システム上に引き渡した。

【0046】

実施例 1 : ビス (プロモ) ポリメチルメタクリレートの合成

メチルメタクリレート 50 当量 (MMA)、1, 2 - ビス (プロモイソブチリルオキシ) エタン 1 当量、臭化銅 (I) 0.105 当量、臭化銅 (II) 0.0125 当量および 2, 2' - ビピリジン 0.25 当量を、電磁攪拌機、窒素供給管および還流冷却器を備えた 1 l の三口フラスコ中に予め装入する。アセトンを、50% (容量) の溶液 500 ml が存在するように前記混合物に添加する。存在する酸素を、40 分間窒素を通過させることによって除去する。更に、この混合物を窒素の下で油浴中で  $50^\circ\text{C}$  に加熱する。重合を氷浴中での冷却および空気酸素の供給によって 2 時間後に停止させる。銅触媒を、中性の酸化アルミニウムで充填された、短いカラム上での濾過により除去する。プロムにより停止されたポリ (メチルメタクリレート) (PMMA - Br<sub>2</sub>) を 2 回冷たいヘキサン中で沈殿させ、そうこうする間にこのポリ (メチルメタクリレート) は、僅かなアセトン中に溶解する。分子量を GPC (THF) により測定する:  $M_n = 3500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $\text{PDI} = 1.2$ 。

【0047】

実施例 2 : ビス (シクロペンタジエニル) ポリメチルメタクリレートの合成:

第 1 段階からの PMMA - Br<sub>2</sub> 1 当量、ヨウ化ナトリウム 12 当量、トリブチルホスファン 4 当量およびニッケロセン 8 当量を、電磁攪拌機、還流冷却器および滴下漏斗を備えた 50 ml の三口フラスコ中で窒素の下で無水テトラヒドロフラン (THF) 中に溶解し、したがってポリマーに対して 0.1 モルの溶液 25 ml が形成される。この溶液を室温で 12 時間攪拌し、引き続きこの反応溶液をカラムクロマトグラフィーにより、塩基性の酸化アルミニウムで充填された、短いカラム上で精製する。シクロペンタジエニルにより停止されたポリ (メチルメタクリレート) (PMMA - CP<sub>2</sub>) を 2 回冷たいヘキサン中で沈殿させる。シクロペンタジエニル基を用いて、95% を上廻り行なわれる 2 回の官能化を ESI - MS により検出する。m/z 値は、それぞれ実施例 1 からの生成物の測定と比較して約  $29.6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  だけ少ない。

【0048】

実施例 3 : 三官能性架橋剤の合成

段階 1 : 2 - (クロロメチル) ピリジン塩酸塩  $1.64 \text{ g}$  ( $10 \text{ mmol}$ )、ナトリウムフェニルスルフィネート  $2.46 \text{ g}$  ( $15 \text{ mmol}$ )、テトラプロピルアンモニウムブロミド  $0.53 \text{ g}$  ( $2 \text{ mmol}$ ) およびアセトニトリル 10 ml 中の 1, 8 - ジアザピシク [5.4.0] ウンデセ - 7 - エン  $1.52 \text{ g}$  ( $10 \text{ mmol}$ ) を還流下に 12 時間、攪拌する。引き続き、全ての揮発性成分、例えば溶剤を真空下に除去し、残留物を少量の塩化メチレン中に溶解する。この溶液を塩化ナトリウム溶液と一緒に振出し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、濾過し、溶剤を真空下で除去する。粗製生成物 (2) を定量的量で白色の固体として得、後精製なしに第 2 の段階で使用する。

【0049】

段階 2 (4 - ((ピリジン - 2 - カルボノチオイルチオ)メチル)安息香酸塩酸塩) (3a) : 段階 1 (2)  $1.9 \text{ g}$  ( $8.51 \text{ mmol}$ ) と硫黄  $0.78 \text{ g}$  ( $24.3 \text{ mmol}$ ) との混合物をテトラヒドロフラン 10 ml (THF) 中で電磁攪拌機を使用して 50 ml の丸底フラスコ中で攪拌する。カリウム - tert - ブタノレート  $2.72 \text{ g}$  ( $24.3 \text{ mmol}$ ) の添加後に、溶液は、暗褐色になる。この混合物を室温でさらに 12 時間攪拌する。更に、THF 10 ml 中の 4 - プロモメチル安息香酸  $2.6 \text{ g}$  ( $12.15 \text{ mmol}$ ) を徐々に滴加する。この溶液をさらに 5 時間攪拌する。この時間の間に、溶

10

20

30

40

50

液は、赤みがあったピンク色に呈色する。この溶液を希塩酸中で抽出し、塩化メチレンと一緒に振出すことによって精製する。最後に、粗製生成物(3)をアセトンでの抽出によって精製する。

【0050】

段階3(5): 1, 1, 1-トリス(ヒドロキシメチル)プロパン0.072 g (0.536 mmol) (TMP, (4)), 4-(ジメチルアミノ)-ピリジニウム-4-トシレート0.118 g (0.402 mmol) (DPTS) およびジメチルアミノピリジン0.025 g (0.201 mmol) (DMAP) を塩化メチレン10 ml 中に溶解する。段階2(3)からの生成物0.581 g (2.01 mmol) をジメチルホルムアミド3 ml (DMF) 中に溶解し、徐々に滴加して溶液にする。10分間の攪拌後、ジクロロメタン2 ml 中に溶解したジシクロヘキシルカルボジイミド0.622 g (3.01 mmol) (DCC) を添加する。この反応溶液を室温で一晩中、攪拌する。生成物溶液を濾過し、揮発性成分を真空中で除去し、段階3の粗製生成物(5)をカラムクロマトグラフィーにより、シリカ上でヘキサンと酢酸エチルとの混合物(容量比6:4)で精製する。生成物(5)を赤色の固体として得る。期待された三官能性架橋剤の成果を収めた合成の検出は、<sup>1</sup>R-NMR分光分析法または<sup>13</sup>C-NMR分光分析法により、およびESI-MS測定法によって行なった。最後のESI-MS測定法は、970.08 g·mol<sup>-1</sup>の生成物の平均分子量 $m/z_{exp}$ をもたらした。架橋剤の理論的分子量 $m/z_{theor}$ は、970.12 g·mol<sup>-1</sup>である。

10

【0051】

実施例4: 可逆的な架橋

段階1: 架橋反応: 実施例2からのPMMA-Cp<sub>2</sub>および実施例3からの三官能性架橋剤を2:3のモル比で混合し、クロロホルム中に溶解し、したがって、ポリマーに対して0.05モルの溶液を生じる。1.5モル当量のトリフルオロ酢酸(TFA)を添加し、この混合物を室温で10分間振盪する。形成された固体をGPCにより直接試験する。引き続き、溶剤を過剰の架橋剤と一緒に、傾瀉によって可能な限り除去する。

20

【0052】

段階2: 解架橋: 段階1からの架橋されたポリマーにトルエンを混合し、5分間振盪する。この場合、トルエン相は、無色のままである。

【0053】

更に、5分間、80℃を上廻るように加熱する。この時間の間に、如何にして無色のトルエン相がローズ色に呈色するのかを観察する。変色は、三官能性架橋剤の遊離に帰因する。この三官能性架橋剤は、トルエン相から単離可能であり、および薄層クロマトグラフィーまたはNMR分光分析法により検出可能である。この溶液をGPCにより試験する。

30

【0054】

段階3: 第2の架橋反応: 段階2からのトルエンを真空中で除去し、残留する固体をクロロホルム中に溶解する。固体が殆ど完全に溶解するという事実は、殆ど完全な解架橋が段階2で起こったことを明らかに示すものである。架橋は、段階1で第1の架橋反応と同様に実施される。網状組織の分析は、再び直接GPC測定により行なわれる。

【0055】

図1~3

図1には、よりいっそう良好な説明のために、実施例3からの例示的な架橋剤の合成が示されている。この場合、段階1~3の表記は、実施例に対応する。括弧内に示された数値は、同様に実施例中に見出せる。

40

【0056】

更に、次の化合物が実施される: PhSO<sub>2</sub>Na (ナトリウムフェニルスルフィネート); Pr<sub>4</sub>NBr (テトラプロピルアンモニウムブロミド); CH<sub>3</sub>CN (アセトニトリル); S<sub>8</sub> (硫黄); BrCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH (4-ブromoメチル安息香酸)。

【0057】

図2には、実施例3からの三官能性架橋剤の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルが示される。符号

50

は、架橋剤(5)のそれぞれのプロトンに対する信号を割り当てるために使用される。

【0058】

図3には、架橋試験のためのGPC分析または実施例2からのPMMA-Cp<sub>2</sub>のGPCエルオグラム(e l u o g r a m)、ならびに実施例3、段階3からの三官能性架橋剤のGPCエルオグラムが見出せる。更に、実施例4-段階1(結合)、段階2(剥離)および段階3(再結合)からの架橋/解架橋試験が示されている。このエルオグラムは、網状組織の効率的な可逆的溶解および前記系の再架橋を示す。

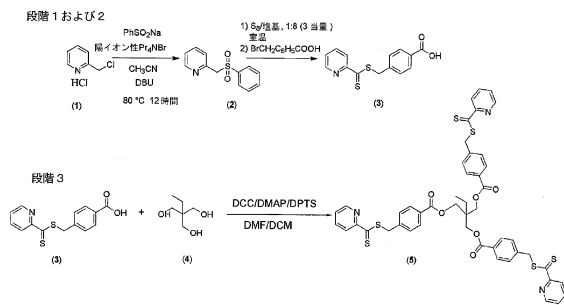
【符号の説明】

【0059】

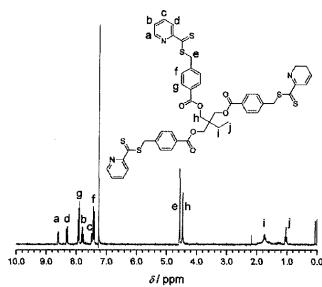
DBU: 1, 8 - ジアザピシクロ[5.4.0]ウンデセ-7-エン、(3):(4 - ((ピリジン-2-カルボノチオイルチオ)メチル)安息香酸塩酸、R.T.: 室温、塩基: カリウム-tert-ブタノラート、DCC: ジシクロヘキシルカルボジイミド、DMAP: ジメチルアミノピリジン、DPTS: 4-(ジメチルアミノ)-ピリジニウム-4-トシレート、DMF: ジメチルホルムアミド、DCM: ジクロロメタン

10

【図1】



【図2】



【図3】

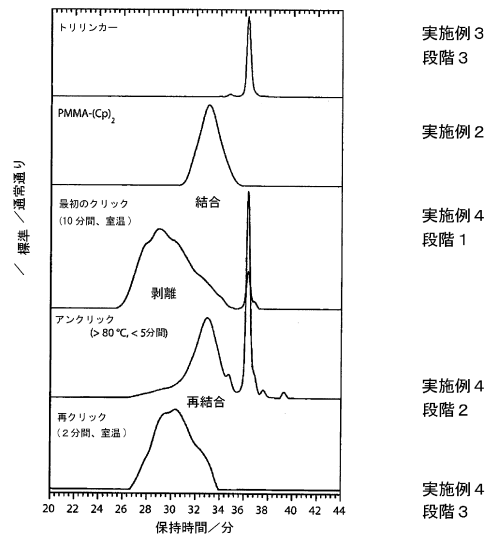


Fig. 2

## フロントページの続き

- (51) Int.Cl. F I  
 C 0 9 D 201/02 (2006.01) C 0 9 D 201/02  
 C 0 9 D 11/00 (2014.01) C 0 9 D 11/00  
 C 0 9 D 109/00 (2006.01) C 0 9 D 109/00
- (72)発明者 フリードリヒ ゲオルク シュミット  
 ドイツ連邦共和国 ハルトン アム ゼー ブルクテラー シュトラーセ 4 6
- (72)発明者 ズィーモン クラウゼ  
 ドイツ連邦共和国 アシャッフエンブルク シュペサートシュトラーセ 2 1
- (72)発明者 アンドレ ヘニヒ  
 ドイツ連邦共和国 インゲルハイム ゲオルク - リュカート - シュトラーセ 1 0
- (72)発明者 シュテファン ヒルフ  
 ドイツ連邦共和国 ローデンバッハ ブルネンシュトラーセ 1 8
- (72)発明者 クリストファー バーナー - コヴォリク  
 ドイツ連邦共和国 シュトゥーテンゼー ギュムナズィウムシュトラーセ 3 アー
- (72)発明者 アンドリュウ ジョン イングリス  
 オーストラリア国 ニューサウスウェールズ ブレイクハースト イースト ストリート 2 2
- (72)発明者 レーナ ネブハニ  
 インド国 ジャイプル ラージャスターン シャーストリ・ナガル ラム・ナガル エイ - 2 5
- (72)発明者 エツェアン アルティンタス  
 ドイツ連邦共和国 カールスルーエ カールスルーアー シュトラーセ 2 3

審査官 大木 みのり

- (56)参考文献 特開2000 - 001529 (JP, A)  
 特表2001 - 520660 (JP, A)  
 特開2006 - 193628 (JP, A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4  
 C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8  
 C 0 8 C 1 9 / 0 0 - 1 9 / 4 4  
 C 0 8 F 6 / 0 0 - 2 4 6 / 0 0  
 C 0 8 F 3 0 1 / 0 0  
 C 0 9 D 1 / 0 0 - 1 0 / 0 0  
 C 0 9 D 1 0 1 / 0 0 - 2 0 1 / 0 0  
 C 0 8 J 3 / 0 0 - 3 / 2 8  
 C 0 8 J 9 9 / 0 0  
 C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )