



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 05 183 T2 2004.07.01**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 185 573 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 05 183.8**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/08319**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 919 805.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/69944**

(86) PCT-Anmeldetag: **29.03.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **23.11.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **13.03.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **10.09.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **01.07.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C08G 18/34**
C08G 18/81, C08F 220/36

(30) Unionspriorität:
314489 18.05.1999 US

(73) Patentinhaber:
3M Innovative Properties Co., St. Paul, Minn., US

(74) Vertreter:
Vossius & Partner, 81675 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB, IT

(72) Erfinder:
SHEN, C., Byron, Saint Paul, US; LEIR, M., Charles, Saint Paul, US; DEVRIES, M., Amy, Saint Paul, US

(54) Bezeichnung: **POLYMERISIERBARE SAUERE VERBINDUNGEN UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

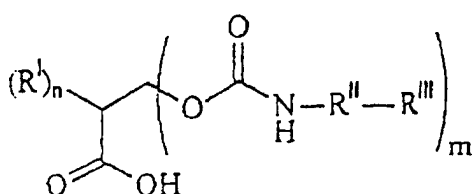
Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue polymerisierbare Urethansäuren. Genauer gesagt betrifft die vorliegende Erfindung multifunktionelle Verbindungen, die durch eine hochgradig selektive Reaktion erzeugt werden können.

[0002] Polymerisierbare saure Materialien sind zuvor in Harzverbindungssystemen und in Hybridzementsystemen verwendet worden. Beispielsweise werden polymerisierbare saure Materialien in U.S. Pat. Nr. 5,130,347 zur Verwendung in Glasionomerkementen beschrieben. Diese Verbindungen werden in U.S. Pat. Nr. 5,525,648 auch zur Verwendung in Dentalklebstoffen beschrieben.

[0003] Neue polymerisierbare erfindungsgemäße Urethansäureverbindungen haben die Formel:



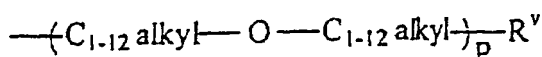
wobei

n gleich 0, 1 oder 2 ist,

m gleich 1, 2 oder 3 ist,

und $n + m = 3$ ist;

R^I unabhängig voneinander ein C_{1-12} -Alkylrest, ein Rest $-\text{O}-C_{1-12}$ -alkyl, C_{1-12} -alkyl-OH

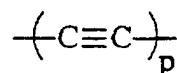
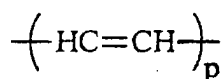
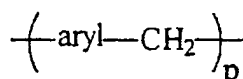
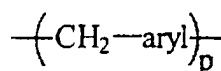
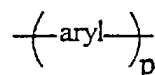
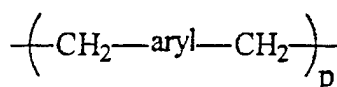
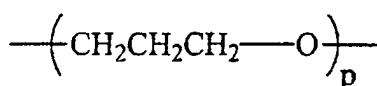
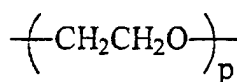
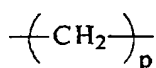


ist;

R^V ein Alkylrest oder ein Rest $-\text{OH}$ ist,

mit der Maßgabe, dass, falls $m = 1$ ist, ein R^I ein Rest $-\text{CH}_2\text{OH}$ ist;

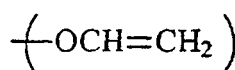
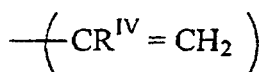
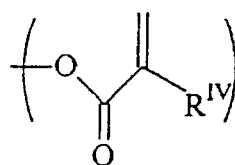
R^{II} unabhängig voneinander



wobei p gleich 1 bis 12 ist,

oder jede Kombination davon ist;

R^{III} unabhängig voneinander



-acrylamid

-methacrylamid ist;

R^{IV} unabhängig voneinander H oder ein C_{1-12} -Alkylrest ist.

[0004] Neue Herstellungsmethoden für diese Verbindungen werden auch beschrieben.

[0005] Die erfindungsgemäßen polymerisierbaren Urethansäuren haben mehrere Vorteile im Vergleich zu den bislang bekannten sauren Monomeren. Materialien, insbesondere Dentalmaterialien, umfassend diese polymerisierbaren sauren Monomere, zeigen hohe Festigkeit und Zähigkeit des gehärteten (vernetzten) Materials. Ferner ist das erfindungsgemäße polymerisierbare saure Monomer verhältnismäßig wenig viskos im Vergleich zu den bislang hergestellten polymerisierbaren sauren Monomeren. Die vorliegende Erfindung ermöglicht deshalb die Formulierung von Materialien, wie Dentalmaterialien, mit einem höheren Prozentsatz an polymerisierbarem saurem

rem Monomer im Material als zuvor bei einer gewünschten Viskosität oder Konsistenz möglich. Anders als die Monomeren, die zur Verwendung nach dem Stand der Technik für Zementsysteme empfohlen werden, die mehrere Säurereste enthalten, haben die erfindungsgemäßen polymerisierbaren Urethansäuren lediglich einen Carbonsäurerest. Bei Formulierungen vom Glasionomer- oder Compomer-Typ wurde gefunden, dass es zur Verbesserung der Stabilität der Paste beiträgt, wenn sie lediglich einen Säurerest tragen. Ferner können die erfindungsgemäßen polymerisierbaren Säuremonomeren anders als viele andere polyfunktionellen Monomere, die oft ein Gemisch aus verschiedenen Komponenten sind, mit hoher Reinheit hergestellt werden. Hohe Reinheit trägt sehr stark dazu bei, ein konsistentes Herstellungsverfahren zu erreichen und konsistente Endprodukte herzustellen.

[0006] Die erfindungsgemäßen polymerisierbaren Säuremonomere sind nützliche Komponenten in verschiedenen Dentalmaterialien, bei denen eine Säurefunktionalität erwünscht ist, wie Compomere, Verbundstoffe, fließfähige Verbundstoffe, Glasionomere, Harzzemente und Dentalklebstoffe. Diese Monomere finden auch in weiteren industriellen oder biomedizinischen Klebstoffprodukten Anwendung.

[0007] Bestimmte erfindungsgemäße Moleküle stellen polymerisierbare chelatisierende Monomere bereit. Die β -Hydroxycarbonsäureeinheit an diesem Molekül kann Metallionen, z. B. Calcium, chelatisieren, so dass sich ein sechsgliedriger Ring bildet. Die erfindungsgemäßen β -Hydroxycarbonsäureverbindungen stellen also eine überraschend gute Wirksamkeit bei der Oberflächenbehandlung bereit, verglichen mit Materialien, die nicht die β -Hydroxycarbonsäurekombination von Funktionalitäten enthalten, während sie polymerisierbar sind, wodurch ein Material bereitgestellt wird, das nach der Polymerisation des Harzes insgesamt keine freien Säuremonomere enthält. Dieses Material ist deshalb zur Verwendung in Klebstoffen hochgradig erwünscht und verringert im Wesentlichen oder beseitigt die Notwendigkeit für vorherige Oberflächenbehandlung vor dem Binden an die Oberfläche. Die erfindungsgemäßen β -Hydroxycarbonsäureverbindungen sind auch hochgradig reaktiv gegenüber säurereaktivem Glas, was rasche Zementreaktionen erleichtert.

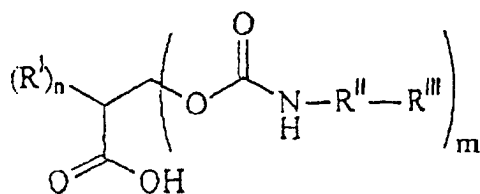
[0008] Die erfindungsgemäßen polymerisierbaren Säuremonomere sind auch als Zwischenprodukte für andere nützliche Materialien verwendbar. Beispielsweise können die erfindungsgemäßen sauren polymerisierbaren Monomere mit einem Metallfluorid, wie ZnF_2 , SnF_2 , AlF_3 , umgesetzt werden, wodurch nützliche Metallfluorkomplexe hergestellt werden. Diese Metallfluorkomplexe können dann als Zusatzstoffe in Dentalmaterialien zur Fluoridfreisetzung verwendet werden.

[0009] In einer anderen Ausführungsform weisen erfindungsgemäße polymerisierbare Säuremonomere mindestens eine (und im Falle der hydroxyfunktio-

nellen Verbindungen zwei) aktive Wasserstoffstelle auf, die weiter reagieren kann, wodurch polymerisierbare Materialien mit einzigartiger chemischer Struktur zur Einbringung in polymerisierbare Harze bereitgestellt werden.

[0010] Beispielsweise kann die weitere Funktionalisierung der Hydroxylgruppen an den erfindungsgemäßen hydroxyfunktionellen polymerisierbaren sauren Monomeren in alternativen Umwandlungswegen durchgeführt werden. Beispielsweise können die Hydroxylgruppen direkt durch Umsetzung mit Methacrylsäure oder Methacrylchlorid; oder durch Umsetzen mit den Epoxidgruppen in Glycidylmethacrylat zu Methacrylatgruppen umgewandelt werden. Gleichmaßen können die erfindungsgemäßen Monomeren auch zur Herstellung von Verbindungen mit verschiedenen Spacern (z. B. aromatischen Resten, Ethylenoxideinheiten, mehr als zwei Urethanverknüpfungen) zwischen verschiedenen funktionellen Gruppen und der Propionsäureeinheit verwendbar sein.

[0011] Von den vorstehend beschriebenen Verbindungen besitzt eine bevorzugte Klasse von Verbindungen die Formel:

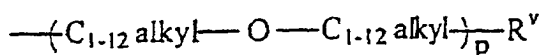


n gleich 2 ist,

und m gleich 1 ist;

ein R^{I} ein Rest $\text{—CH}_2\text{OH}$ ist,

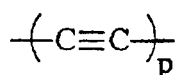
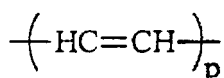
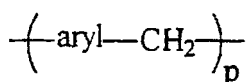
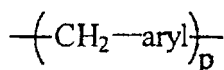
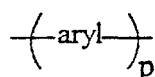
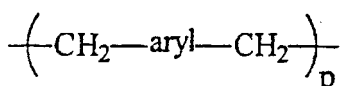
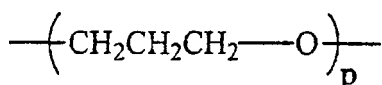
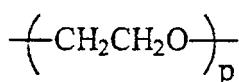
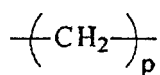
und der andere Rest R^{I} ein C_{1-12} -Alkylrest, ein Rest $\text{—O—C}_{1-12}\text{—alkyl}$ oder



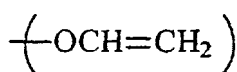
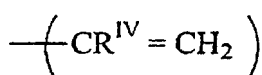
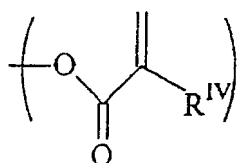
ist;

R^{V} ein C_{1-12} -Alkylrest ist;

R^{II} unabhängig voneinander



wobei p gleich 1 bis 12 ist,
oder jede Kombination davon ist;
R^{III} unabhängig voneinander

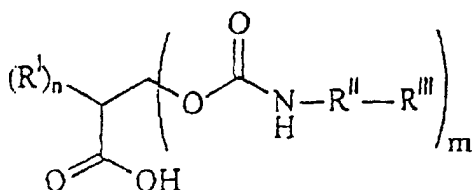


-acrylamid

-methacrylamid ist;

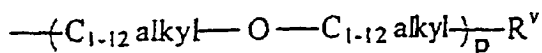
R^{IV} unabhängig voneinander H oder ein C₁₋₁₂-Alkylrest ist.

[0012] Eine weitere bevorzugte Klasse von Verbindungen besitzt die Formel:



wobei
n gleich 1 ist,
und m gleich 2 ist;

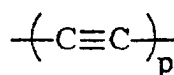
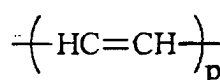
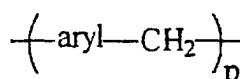
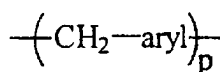
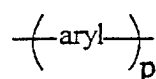
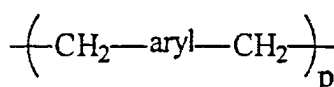
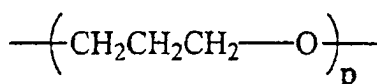
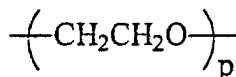
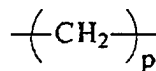
R^I ein C₁₋₁₂-Alkylrest, ein Rest -O-C₁₋₁₂-alkyl oder



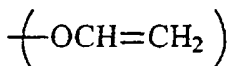
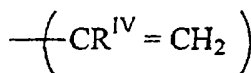
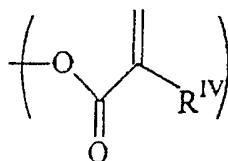
ist;

R^V ein C₁₋₁₂-Alkylrest ist;

R^{II} unabhängig voneinander



wobei p gleich 1 bis 12 ist,
oder jede Kombination davon ist;
R^{III} unabhängig voneinander



-acrylamid

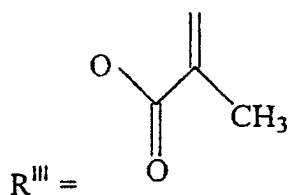
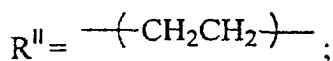
-methacrylamid ist;

R^{IV} unabhängig voneinander H oder ein C₁₋₁₂-Alkylrest ist.

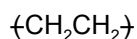
[0013] Eine besonders bevorzugte Klasse von erfindungsgemäßen Verbindungen ist

wobei
n = 1;

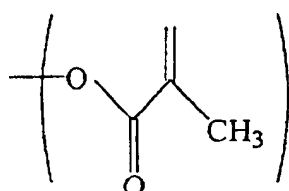
$m = 2$;
 $R^I = \text{CH}_3$.



[0014] Eine weitere besonders bevorzugte Klasse sind die Verbindungen, bei denen $n = 2$, $m = 1$, ein R^I ein Rest $\text{CH}_2\text{-OH}$ und der andere R^I ein Rest -CH_3 ist, R^{II} gleich



ist und R^{III} gleich

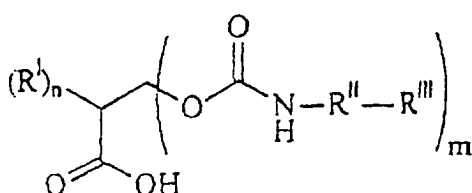


ist.

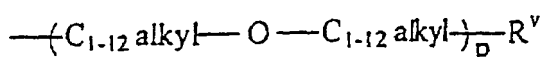
[0015] Eine weitere besonders bevorzugte Klasse von Verbindungen ist die, bei der n gleich 2 ist und ein R^I ein Rest $\text{CH}_2\text{-OH}$ ist.

[0016] Am stärksten bevorzugt wird die polymerisierbare Carbonsäureverbindung aus 2,2-Di(N-methacryloxyethylcarbamoylmethyl)propionsäure („PD-MA“) und 2-Hydroxymethyl-2-[(N-methacryloxyethyl)carbamoylmethyl]propionsäure („PAMA“) ausgewählt.

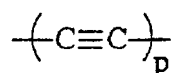
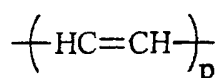
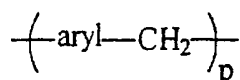
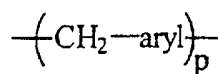
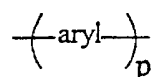
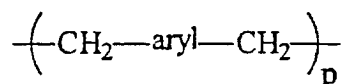
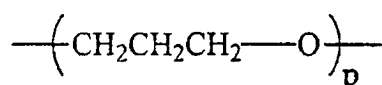
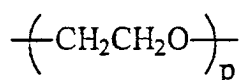
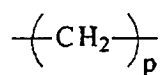
[0017] Ein weiterer Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung stellt ein Verfahren bereit zur Herstellung von Verbindungen der Formel:



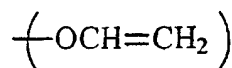
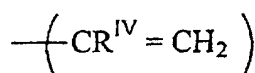
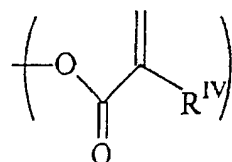
wobei
 n gleich 2 ist,
 und m gleich 1 ist;
 ein R^I ein Rest $\text{-CH}_2\text{OH}$ ist,
 und der andere Rest R^I ein C_{1-12} -Alkylrest, ein Rest -O-C_{1-12} -alkyl oder



ist;
 R^V ein C_{1-12} -Alkylrest ist;
 R^{II} unabhängig voneinander

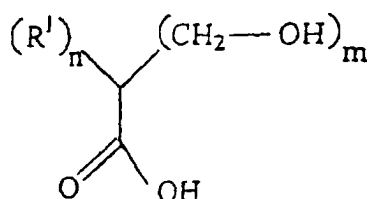


wobei p gleich 1 bis 12 ist,
 oder jede Kombination davon ist;
 R^{III} unabhängig voneinander



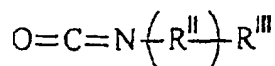
-acrylamid
 -methacrylamid ist;
 R^{IV} unabhängig voneinander H oder ein C_{1-12} -Alkylrest ist.

[0018] Bei diesem Verfahren wird eine Verbindung der Formel



in der die Substituenten die vorstehende angegeben

ne Bedeutung haben, mit einer Verbindung der Formel



umgesetzt, in der die Substituenten die vorstehende angegebene Bedeutung haben.

[0019] Diese Verbindungen werden in Gegenwart einer katalytischen Menge eines nicht-basischen Katalysators bei einer Temperatur zwischen 40 und 80 °C für eine Zeitdauer größer als 15 Stunden umgesetzt.

[0020] Überraschenderweise wurde gefunden, dass diese Reaktion, wenn sie wie vorstehend beschrieben durchgeführt wird, eine hohe Ausbeute an der gewünschten mono-hydroxyfunktionellen polymerisierbaren Säure ergibt. Dies ist hinsichtlich der ansonsten schnellen Reaktion von Isocyanat- mit primären Hydroxylverbindungen unerwartet, wie in Saunders und Frisch, Polyurethanes Chemistry and Technology, (1962, John Wiley and Sons), S. 73–75, 80–81, offenbart. Es wäre zu erwarten gewesen, dass alle Hydroxylverbindungen unter den vorliegenden aggressiven Bedingungen reagieren. Diese Ausbeute ist weit höher als die statistisch erwartete Ausbeute, wobei über 80% des Reaktionsprodukts das gewünschte Material ist und weniger als 20% des Reaktionsprodukts die bis-polymerisierbare Verbindung (erzeugt durch Reaktion der Isocyanat- mit beiden Hydroxylfunktionalitäten) und das amidofunktionelle Produkt (erzeugt durch Reaktion der Isocyanat- mit der Säurefunktionalität) sind. Stärker bevorzugt erzeugt die Reaktion einen Überschuss von 85% des Reaktionsprodukts, das die gewünschte mono-hydroxyfunktionelle polymerisierbare Säure ist. Dieses Ergebnis steht in überraschendem Gegensatz zur erwarteten Verteilung der Reaktionsprodukte, von der zu erwarten wäre, dass sie eine statistische Verteilung der Reaktion des Isocyanats mit Alkoholen ist, was zu etwa 66% mono-hydroxyfunktioneller Verbindung und 33% bis-polymerisierbarer Verbindung führt. Ferner hätte man erwartet, dass jede amido-funktionelle Verbindung lediglich so wirkt, dass sie die Ausbeute an gewünschtem Produkt anteilmäßig verringert.

[0021] Weil keine Base als Katalysator eingesetzt wird, stellt die erfindungsgemäße Reaktion den bedeutenden Vorteil bereit, dass das Salz der Säure nicht gebildet wird, das vor der Verwendung im letztendlichen System, in dem eine Säure gewünscht ist, wieder zurück in die Säure umgewandelt werden müsste.

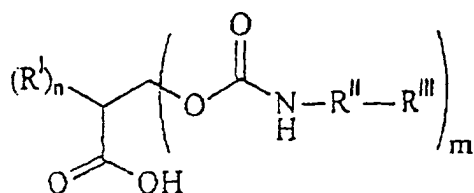
[0022] Bevorzugte nicht-basische Katalysatoren zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung schließen Zinn(IV)-Katalysatoren ein, wie Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndimercaptid, Dibutylzinndithioglycolat, Dimethylzinndilaurat, Dimethylzinndimaleat, Dimethylzinndimercaptid, Dimethylzinndithioglycolat, Dioctylzinndilaurat, Dioctylzinndimercaptid und Dioctylzinndithioglycolat. Wei-

tere Zinn(II)-Katalysatoren schließen Zinn(II)octoat und Zinn(II)stearat ein. Weitere Urethanmetallkatalysatoren schließen Bismutneodecanoat, Phenylquecksilberpropionat, Kaliumoctoat und Zinkstearat ein.

[0023] Vorzugsweise wird diese Reaktion so durchgeführt, dass das Molverhältnis vom Ausgangsmaterial Hydroxysäure zum Ausgangsmaterial Isocyanat größer als 1:1 ist. Diese Reaktionsbedingung stellt ein Endprodukt bereit, das ein Gemisch von mono- und di-polymerisierbaren funktionellen Verbindungen mit einer vorherrschenden Menge an mono-polymerisierbarer funktioneller Verbindung ist.

[0024] In einer weiteren bevorzugten Reaktion wird die Reaktion so durchgeführt, dass das Molverhältnis vom Ausgangsmaterial Hydroxysäure zum Ausgangsmaterial Isocyanat größer als etwa 2:1 ist. Diese Reaktionsbedingung stellt ein Endprodukt bereit, das ein Gemisch von mono- und di-polymerisierbaren funktionellen Verbindungen mit einem überraschend hohen Überwiegen der mono-polymerisierbaren funktionellen Verbindung ist.

[0025] Ein weiterer überraschender Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung ist das Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel:

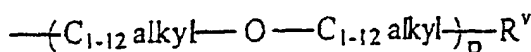


wobei

n gleich 1 ist,

und m gleich 2 ist;

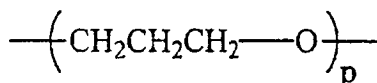
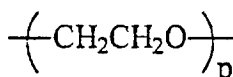
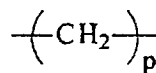
R^I ein C₁₋₁₂-Alkylrest, ein Rest -O-C₁₋₁₂-alkyl oder

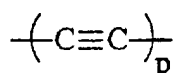
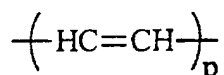
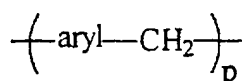
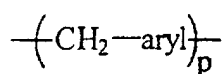
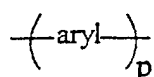
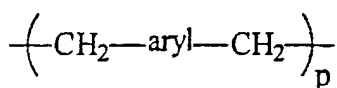


ist;

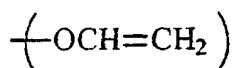
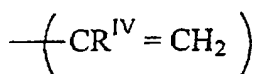
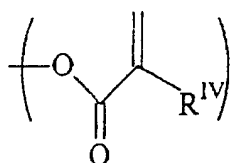
R^V ein C₁₋₁₂-Alkylrest ist;

R^{II} unabhängig voneinander





wobei p gleich 1 bis 12 ist,
oder jede Kombination davon ist;
 R^{III} unabhängig voneinander

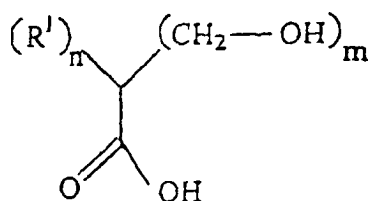


-acrylamid

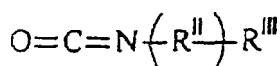
-methacrylamid ist;

R^{IV} unabhängig voneinander H oder ein C_{1-12} -Alkylrest ist.

[0026] Diese Verbindung wird bereitgestellt, indem ein Teil einer Verbindung der Formel



in der die Substituenten die vorstehende angegebene Bedeutung haben, mit zwei Teilen einer Verbindung der Formel



umgesetzt wird, in der die Substituenten die vorstehende angegebene Bedeutung haben.

[0027] Diese Reaktanten werden in Gegenwart eines Hydroxyl/Isocyanato-Reaktionskatalysators bei einer Temperatur zwischen 22 und 80 °C für eine Zeitdauer größer als 15 Stunden umgesetzt, wenn le-

diglich nicht-basischer Katalysator verwendet wird. Der Hydroxyl/Isocyanato-Reaktionskatalysator für diese Reaktion kann ein organischer basischer Katalysator, ein nicht-basischer Katalysator oder Kombinationen davon sein. Vorzugsweise ist der Katalysator ein nicht-basischer Katalysator.

[0028] Unter diesen Reaktionsbedingungen wäre zu erwarten, dass entweder die Säurefunktionalität durch die harten Reaktionsbedingungen zerstört wird oder das Isocyanat mit der Säure zu einem Amid oder einem Harnstoff reagiert. Unter Verwendung unterschiedlicher Ausgangsmaterialien wurde zuvor beobachtet, dass solche Amid- oder Harnstoffbildungsreaktionen unter weniger aggressiven Bedingungen eine ziemlich rasche Reaktion sind. Ein Beispiel für eine solche Reaktion bei Zimmertemperatur wird in U.S. Pat. Nr. 5,260,483 offenbart.

[0029] Bevorzugte organische basische Katalysatoren sind tertiäre Aminkatalysatoren, einschließlich Triethylamin; Triethylendiamin; Bis(dimethylaminoethyl)ether; Tris(dimethylaminomethyl)phenol; N,N'-Dimorpholinodiethylether; N,N'-Dimethylcyclohexylamin; Pentamethyl-N,N'-dipropylentriamin; 1,8-Diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-en; N,N'-Dimethylethanolamin; und N-Ethylmorpholin.

[0030] Die folgenden Beispiele werden zum Zweck der Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung bereitgestellt und sollen nicht die breitesten Konzepte der vorliegenden Erfindung begrenzen. Sofern nicht anders angegeben beziehen sich alle Teile und Prozentsätze auf das Gewicht und alle Molekulargewichte sind Gewichtsmittel des Molekulargewichts.

BEISPIELE

Beispiel 1

[0031] 2,2-Di(N-methacryloxyethylcarbamoylmethyl)propionsäure (PDMA) wird synthetisiert, indem 2,2-Bis(hydroxymethyl)propionsäure (BHMPA) und zwei Äquivalente Isocyanatoethylmethacrylat (IEM) wie folgt umgesetzt werden:

2,2-Bis(hydroxymethyl)propionsäure (BHMPA, 225,21 g, 1,679 mol), geringe Mengen an Stabilisator(en), wie 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT, 1,6781 g, 7,615 mmol) und/oder Triphenylantimon (TPS, 1,3463 g, 3,813 mmol), und eine katalytische Menge Dibutylzinndilaurat (2,4396 g, 3,863 mmol) und trockenes THF oder andere geeignete Lösungsmittel wurden zuerst in den Reaktor gegeben. Nachdem die Lösung eine kurze Weile gerührt worden war, wurde IEM (592,64 g, 3,823 mol) zugegeben. Der Ansatz wurde unter ständigem Rühren etwa 30 Stunden auf 65 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, nachdem die Umwandlung beendet war. Das Endprodukt PDMA war eine farblose, viskose Flüssigkeit.

Beispiel 2

[0032] In einer anderen Ausführungsform kann die vorstehende Reaktion unter Verwendung von Triethylamin als basischem Katalysator durchgeführt werden, um die Reaktion zu beschleunigen. 0,075 bis 0,15 Äquivalente Triethylamin sind typischerweise erforderlich. Diese Reaktion wurde wie folgt durchgeführt:

2,2-Bis(hydroxymethyl)propionsäure (14,9946 g, 0,112 mol), geringe Mengen des Stabilisators 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol (0,1012 g, 0,456 mmol) [ein alternativer Stabilisator, wie Triphenylantimon (0,0831 g, 0,235 mmol) kann verwendet werden] und eine katalytische Menge Dibutylzinndilaurat (0,1450 g, 0,230 mmol), Triethylamin (1,132 g, 0,0112 mol) und trockenes THF wurden zuerst in den Reaktor gegeben. Nachdem die Lösung eine kurze Weile gerührt worden war, wurde IEM (35,55 g, 0,229 mol) zugegeben. Der Ansatz wurde unter ständigem Rühren 8 Stunden auf 65 °C erhitzt. Nach dem Funktionalisierungsschritt wurde das Triethylamin entfernt, indem mit 37 gew.-%iger wässr. HCl (1,218 g, 0,0124 mol) bei niedriger Temperatur wieder angesäuert wurde. Ein weißer Feststoff, Triethylaminhydrochlorid, fiel aus. Nach dem Abfiltrieren des weißen Niederschlags wurde dann, während die Lösung noch kalt war, das Lösungsmittel abgezogen. Wieder Ansäuern ist nicht notwendig, wenn das Vorliegen einer geringen Menge an Triethylamin in einer gegebenen Anwendung toleriert werden kann.

Beispiel 3

[0033] Der Reaktor wurde zuerst mit einem Überschuss an BHMPA (139,94 g, 1,043 mol), 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol (0,2322 g, 1,054 mmol), Triphenylantimon (0,1891 g, 0,536 mmol) und Dibutylzinndilaurat (0,6801 g, 1,077 mmol) beschickt. Das Ausgangsmaterial BHMPA war in THF bei Zimmertemperatur lediglich gering löslich. IEM wurde allmählich in das vorstehende Gemisch zugetropft (80,94 g, 0,522 mol). Die Reaktion wurde unter ständigem Rühren 24 Stunden bei 60 °C durchgeführt. Am Ende der Reaktion setzte sich das meiste des unumgesetzten BHMPA als weißes festes Pulver ab, nachdem die Lösung abgekühlt war. Unumgesetztes BHMPA wurde mittels Vakuumfiltration abfiltriert und dann wurde das Lösungsmittel abgezogen. Das zurückgewonnene BHMPA kann in zukünftigen Reaktionen eingesetzt werden.

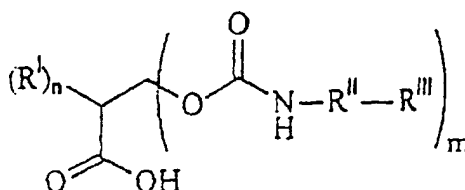
[0034] Nach der Entfernung des Lösungsmittels wurde das Produkt auf Grund des langsamen Ausfallens von restlichem BHMPA leicht trübe. Genügend Diethylether wurde zugegeben, um das Produkt zu lösen, und dann konnte die Lösung ungestört über Nacht stehen bleiben (ungefähr 18 Stunden), um so das meiste des in Lösung verbliebenen BHMPA auszufällen. Der weiße Niederschlag wurde mittels Vakuumfiltration abfiltriert und Diethylether wurde abgezo-

gen.

[0035] Das resultierende Produkt PAMA war eine farblose, fließfähige Flüssigkeit. Die Reinheit von PAMA im Endprodukt betrug ungefähr 80% nach dem Molverhältnis, wobei PDMA das Haupt-Nebenprodukt (ungefähr 17%) neben geringen Mengen an verbliebenem BHMPA (ungefähr 3%) war.

Patentansprüche

1. Verbindung der Formel



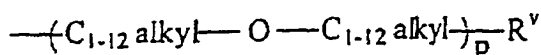
wobei

n gleich 0, 1 oder 2 ist;

m gleich 1, 2 oder 3 ist,

und $n + m = 3$ ist;

R^{I} unabhängig voneinander ein C_{1-12} -Alkylrest, ein Rest $-\text{O}-\text{C}_{1-12}$ -alkyl, C_{1-12} -alkyl-OH oder

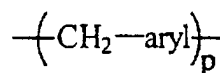
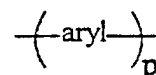
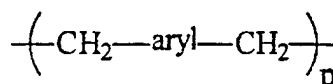
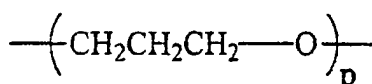
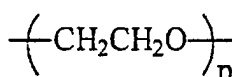
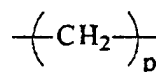


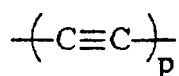
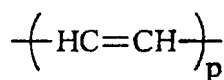
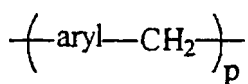
ist;

R^{V} ein C_{1-12} -Alkylrest oder ein Rest $-\text{OH}$ ist,

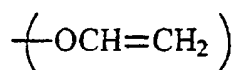
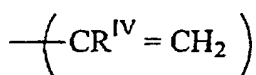
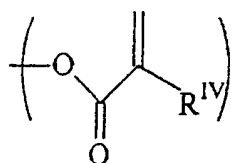
mit der Maßgabe, dass, falls $m = 1$ ist, ein R^{I} ein Rest $-\text{CH}_2\text{OH}$ ist;

R^{II} unabhängig voneinander



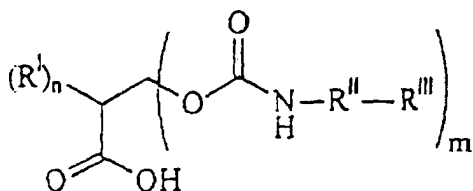


wobei p gleich 1 bis 12 ist,
oder jede Kombination davon ist;
 R^{III} unabhängig voneinander

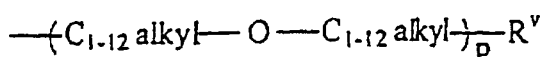


-acrylamid
-methacrylamid ist;
 R^{IV} unabhängig voneinander H oder ein C_{1-12} -Alkyl-
rest ist;
oder ein Salz davon.

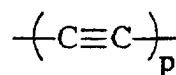
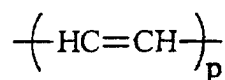
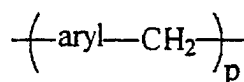
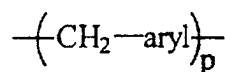
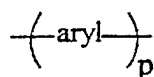
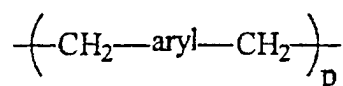
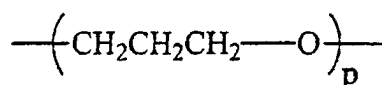
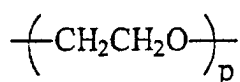
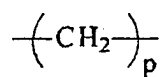
2. Verbindung gemäß Anspruch 1, welche die
Formel aufweist:



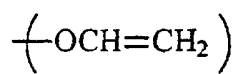
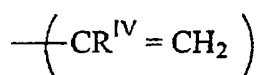
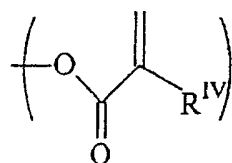
wobei
n gleich 2 ist,
und m gleich 1 ist;
ein R^{I} ein Rest $-\text{CH}_2\text{OH}$ ist,
und der andere Rest R^{I} ein C_{1-12} -Alkylrest, ein Rest
 $-\text{O}-\text{C}_{1-12}$ -alkyl oder



ist;
 R^{V} ein C_{1-12} -Alkylrest ist;
 R^{II} unabhängig voneinander

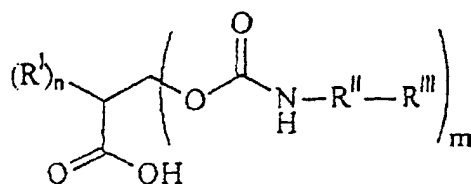


wobei p gleich 1 bis 12 ist,
oder jede Kombination davon ist;
 R^{III} unabhängig voneinander



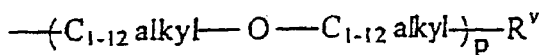
-acrylamid
-methacrylamid ist; R^{I} unabhängig voneinander H
oder ein C_{1-12} -Alkylrest ist.

3. Verbindung gemäß Anspruch 1, welche die
Formel aufweist:



wobei
n gleich 1 ist,
und m gleich 2 ist;

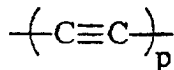
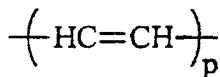
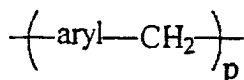
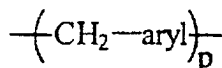
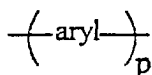
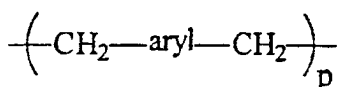
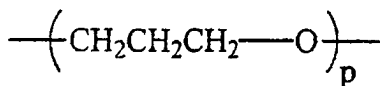
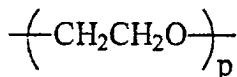
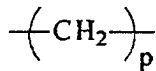
R^I ein C_{1-12} -Alkylrest, ein Rest $-O-C_{1-12}$ -alkyl oder



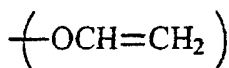
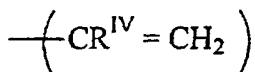
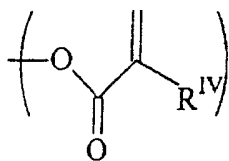
ist;

R^V ein C_{1-12} -Alkylrest ist;

R^{II} unabhängig voneinander



wobei p gleich 1 bis 12 ist,
oder jede Kombination davon ist;
 R^{III} unabhängig voneinander



-acrylamid

-methacrylamid ist;

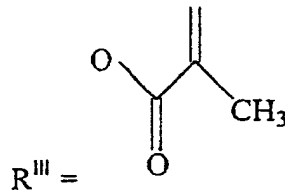
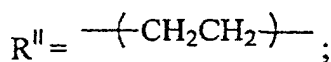
R^{IV} unabhängig voneinander H oder ein C_{1-12} -Alkylrest ist.

4. Verbindung gemäß Anspruch 1, wobei

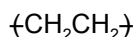
$n = 1$;

$m = 2$;

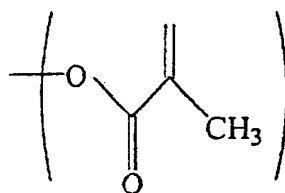
$R^I = \text{CH}_3$;



5. Verbindung gemäß Anspruch 1, wobei
 $n = 2$, $m = 1$, ein R^I ein Rest $-\text{CH}_2\text{-OH}$ ist
und der andere Rest R^I ein Rest $-\text{CH}_3$ ist; R^{II} gleich



ist und R^{III} gleich



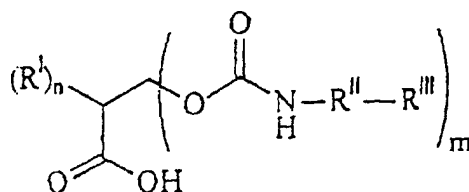
ist.

6. Verbindung gemäß Anspruch 1, wobei n gleich 2 ist und ein R^I ein Rest $-\text{CH}_2\text{-OH}$ ist.

7. Verbindung gemäß Anspruch 1, welche 2,2-Di(N-methacryloxyethylcarbamoyl-methyl)propionsäure (PDMA) ist.

8. Verbindung gemäß Anspruch 1, welche 2-Hydroxymethyl-2-[(N-methacryloxyethyl)-carbamoyl-methyl]propionsäure (PAMA) ist.

9. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel:



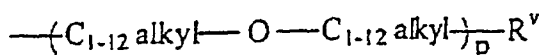
wobei

n gleich 2 ist,

und m gleich 1 ist;

ein R^I ein Rest $-\text{CH}_2\text{OH}$ ist,

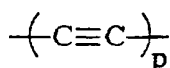
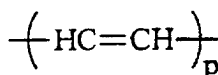
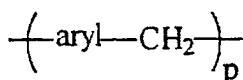
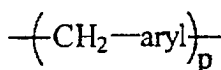
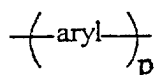
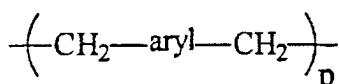
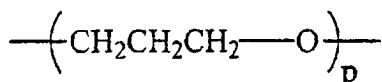
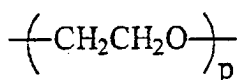
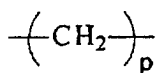
und der andere Rest R^I ein C_{1-12} -Alkylrest, ein Rest $-O-C_{1-12}$ -alkyl oder



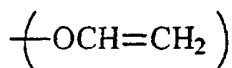
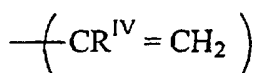
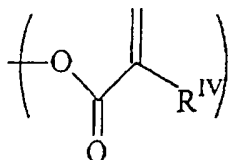
ist;

R^V ein C_{1-12} -Alkylrest ist;

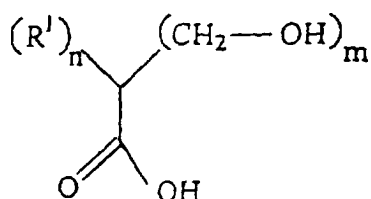
R^{II} unabhängig voneinander



wobei p gleich 1 bis 12 ist,
oder jede Kombination davon ist;
R^{III} abhängig voneinander

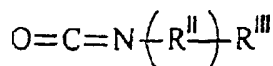


-acrylamid
-methacrylamid ist;
R^{IV} unabhängig voneinander H oder ein C₁₋₁₂-Alkyl-
rest ist;
wobei das Verfahren das Umsetzen einer Verbindung
der Formel



wobei die Substituenten die vorstehend angegebene

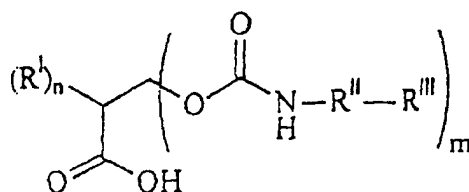
Bedeutung haben, mit einer Verbindung der Formel



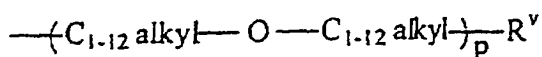
umfasst, wobei die Substituenten die vorstehende
angegebene Bedeutung haben, die Umsetzung in
Gegenwart einer katalytischen Menge eines
nicht-basischen Katalysators bei einer Temperatur
zwischen 22 und 80 °C für eine Zeitdauer größer als
15 Stunden durchgeführt wird, wobei die Umsetzung
einen Überschuss von 80% der theoretischen Aus-
beute der mono-Hydroxy-funktionalisierten polymeri-
sierbaren Säure erzeugt.

10. Verfahren gemäß Anspruch 9, wobei der
nicht-basische Katalysator aus Zinn(IV)- und
Zinn(II)-Katalysatoren ausgewählt ist.

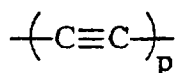
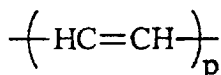
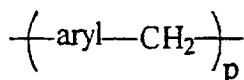
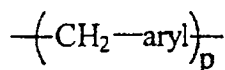
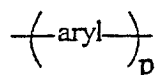
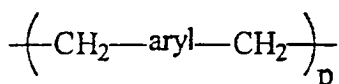
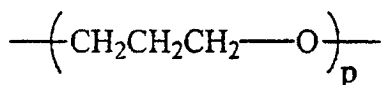
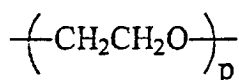
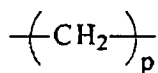
11. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen
der Formel:



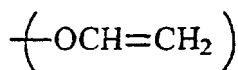
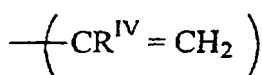
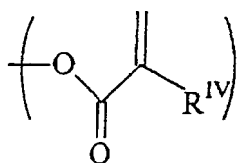
wobei
n gleich 1 ist,
und m gleich 2 ist;
R^I ein C₁₋₁₂-Alkylrest, ein Rest -O-C₁₋₁₂-alkyl oder



ist;
R^V ein C₁₋₁₂-Alkylrest ist;
R^{II} unabhängig voneinander



wobei p gleich 1 bis 12 ist,
oder jede Kombination davon ist;
R^{III} abhängig voneinander

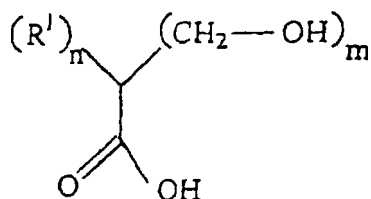


-acrylamid

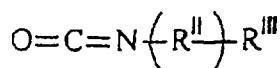
-methacrylamid ist;

R^{IV} unabhängig voneinander H oder ein C₁₋₁₂-Alkyl-
rest ist,

umfassend das Umsetzen einer Verbindung der For-
mel



wobei die Substituenten die vorstehend angegebene
Bedeutung haben, mit einer Verbindung der Formel



wobei die Substituenten die vorstehend angegebene
Bedeutung haben, bei einer Temperatur zwischen 22
und 80 °C für eine Zeitdauer größer als 15 Stunden,
wobei die Umsetzung weniger als 5% Amid- und
Harnstoffreaktionsprodukte der theoretischen Aus-
beute der Produkte erzeugt.

12. Verfahren gemäß Anspruch 11, wobei die
Umsetzung in Gegenwart eines Hydroxyl/Isocya-
nat-Reaktionskatalysators stattfindet.

13. Verfahren gemäß Anspruch 12, wobei der
Hydroxyl/Isocyanat-Reaktionskatalysator ein organi-
scher, basischer Katalysator ist, welcher aus tertiären
Aminkatalysatoren ausgewählt ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen