

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-140941

(P2018-140941A)

(43) 公開日 平成30年9月13日(2018.9.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C07C 69/65 (2006.01)</b>	C07C 69/65 CSP	4H006
<b>C08G 75/04 (2016.01)</b>	C08G 75/04	4J030
<b>C08G 75/0213 (2016.01)</b>	C08G 75/0213	4J043
<b>C08G 73/02 (2006.01)</b>	C08G 73/02	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2017-34134 (P2017-34134)  
 (22) 出願日 平成29年2月24日 (2017.2.24)

(71) 出願人 504180239  
 国立大学法人信州大学  
 長野県松本市旭三丁目1番1号  
 (74) 代理人 100106909  
 弁理士 棚井 澄雄  
 (74) 代理人 100188558  
 弁理士 飯田 雅人  
 (74) 代理人 100192773  
 弁理士 土屋 亮  
 (72) 発明者 ▲高▼坂 泰弘  
 長野県上田市常田3-15-1 国立大学  
 法人信州大学繊維学部内  
 (72) 発明者 官崎 匠  
 長野県上田市常田3-15-1 国立大学  
 法人信州大学繊維学部内

最終頁に続く

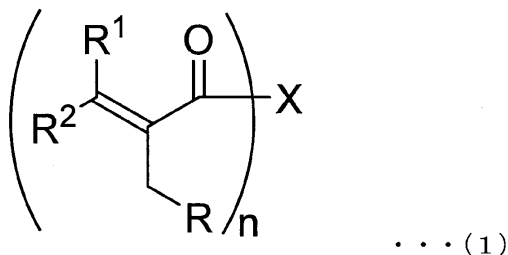
(54) 【発明の名称】 α- (ハロメチル) アクリル化合物、重合体、重合体の製造方法、硬化物の製造方法及び硬化物

(57) 【要約】

【課題】 特殊な重合条件をすることなく、既存の求電子モノマーと共重合が可能である、  
 - (ハロメチル) アクリル化合物、該 - (ハロメチル) アクリル化合物を用いた重合体及び該重合体の製造方法の提供。

【解決手段】 下記一般式(1)で表される - (ハロメチル) アクリル化合物。 [一般式(1)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、又はフェニル基である。Rはハロゲン原子、トシル基又はメシチル基である。Xはn個の連結基である。nは2~4の自然数である。]

[化1]



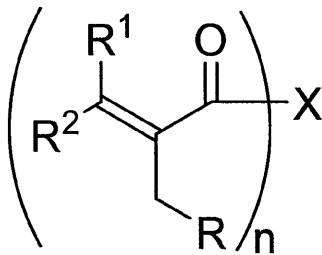
【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記一般式(1)で表される - (ハロメチル)アクリル化合物。

## 【化 1】



... (1)

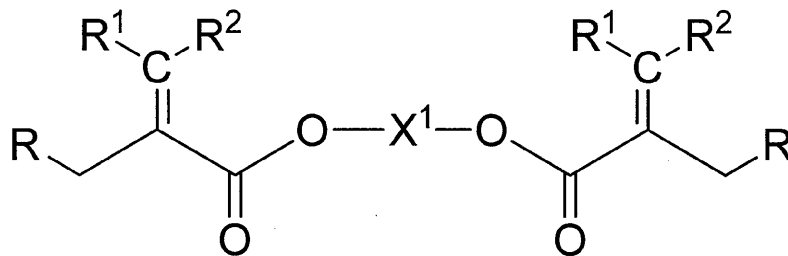
10

[一般式(1)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、又はフェニル基である。Rはハロゲン原子、トシル基又はメシチル基である。Xはn個の連結基である。nは2~4の自然数である。]

## 【請求項 2】

下記一般式(1)-1で表される - (ハロメチル)アクリル化合物。

## 【化 2】



... (1) - 1

20

[一般式(1)-1中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、又はフェニル基である。複数あるR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は同一であってもよく異なってもよい。Rはハロゲン原子、トシル基又はメシチル基である。X<sup>1</sup>は2個の連結基である。]

30

## 【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の - (ハロメチル)アクリル化合物と、求核モノマーとの重合体。

## 【請求項 4】

前記求核モノマーが、ジチオール、ビスフェノール又は1級アミンからなる群より選ばれる1つ以上である、請求項 3 に記載の重合体。

## 【請求項 5】

機能性基を含む、請求項 3 又は 4 に記載の重合体。

## 【請求項 6】

請求項 1 又は 2 に記載の - (ハロメチル)アクリル化合物と、求核モノマーとをS<sub>N</sub>2'反応により重合する重合工程を有する、重合体の製造方法。

40

## 【請求項 7】

請求項 1 又は 2 に記載の - (ハロメチル)アクリル化合物と、ジチオールとをS<sub>N</sub>2'反応により重合する重合工程と、重合末端保護工程とを有する、重合体の製造方法。

## 【請求項 8】

前記重合工程を、クロロホルムの存在下で行う、請求項 6 又は 7 に記載の重合体の製造方法。

## 【請求項 9】

さらに、機能性基を導入する工程を有する、請求項 6 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の重合

50

体の製造方法。

【請求項 10】

請求項 3 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の重合体を硬化する工程を有する硬化物の製造方法。

【請求項 11】

請求項 3 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の重合体を硬化した硬化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、 $\alpha$ -（ハロメチル）アクリル化合物、重合体、重合体の製造方法、硬化物の製造方法及び硬化物に関する。

【背景技術】

【0002】

アクリル酸エステル類はラジカル重合およびアニオン重合に活性であり、エステル置換基に様々な機能性基を導入できることから、機能性モノマーとして種々の研究がされている。

一方で、アクリル酸エステルの  $\alpha$  位を機能化した報告例は少ない。

本発明者らは、 $\alpha$ -（ハロメチル）アクリル酸エステルの求核的共役置換（ $S_N2'$ ）反応が与える生成物が、さらにマイケル付加を受容することに注目し、ジチオールを求核モノマーとする重合方法について報告している（非特許文献 1）。

求核的共役置換（ $S_N2'$ ）反応は、化合物のオレフィン部分を求核攻撃する反応機構であり、室温、空气中で定量的に進行する。このため高分子合成分野では  $\alpha$ -機能化アクリルモノマーを得る反応として利用されてきた（非特許文献 2 参照）。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0003】

【非特許文献 1】 Y. Kohsaka et al. Polym. Chem., 2017, 8, 976.

【非特許文献 2】 Y. Kohsaka, Y. Matsumoto, T. Kitayama, Polym. Chem., 2015, 6, 5026.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

求核的共役置換（ $S_N2'$ ）反応は定量的に進行するものの、高分子化合物を与える重合反応には用いられていなかった。求核的共役置換（ $S_N2'$ ）反応を用いた重合反応は、非特許文献 1 によって本発明者らによって初めて報告されたものである。

【0005】

非特許文献 1 に記載された重合反応は、室温、空气中で進行するため重縮合の素反応として利点がある。

しかしながら、より効率的な反応とするためには改良の余地があった。非特許文献 1 に記載の重合反応は求核（ $S_N2'$ ）反応とマイケル付加反応を連続的に実施しているため（換言すれば異なる反応を連続的に行うため）、溶媒等の重合条件に制約があるという課題があった。また、既存の求電子モノマーとの共重合ができないという課題があった。

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであって、特殊な重合条件をすることなく、既存の求電子モノマーと共重合が可能である、 $\alpha$ -（ハロメチル）アクリル化合物、該  $\alpha$ -（ハロメチル）アクリル化合物を用いた重合体及び該重合体の製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

10

20

30

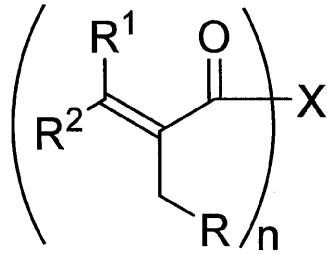
40

50

本発明は以下の [ 1 ] ~ [ 1 0 ] を提供する。

[ 1 ] 下記一般式 ( 1 ) で表される - ( ハロメチル ) アクリル化合物。

【化 1】



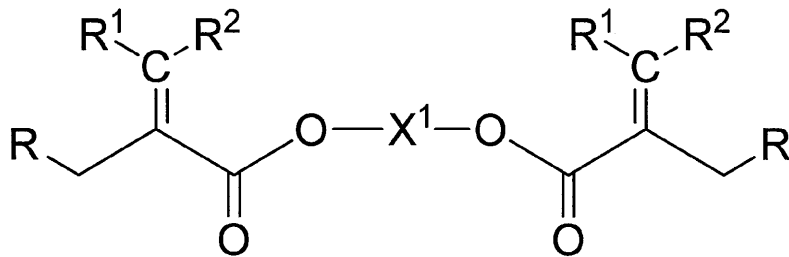
... (1)

10

[ 一般式 ( 1 ) 中、 $R^1$ 、 $R^2$  はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、又はフェニル基である。R はハロゲン原子、トシル基又はメシチル基である。X は n 個の連結基である。n は 2 ~ 4 の自然数である。]

[ 2 ] 下記一般式 ( 1 ) - 1 で表される - ( ハロメチル ) アクリル化合物。

【化 2】



... (1) - 1

20

[ 一般式 ( 1 ) - 1 中、 $R^1$ 、 $R^2$  はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、又はフェニル基である。複数ある  $R^1$ 、 $R^2$  は同一であってもよく異なってもよい。R はハロゲン原子、トシル基又はメシチル基である。 $X^1$  は 2 個の連結基である。]

[ 3 ] [ 1 ] 又は [ 2 ] に記載の - ( ハロメチル ) アクリル化合物と、求核モノマーとの重合体。

30

[ 4 ] 前記求核モノマーが、ジチオール、ビスフェノール又は 1 級アミンからなる群より選ばれる 1 つ以上である、[ 3 ] に記載の重合体。

[ 5 ] 機能性基を含む、[ 3 ] 又は [ 4 ] に記載の重合体。

[ 6 ] [ 1 ] 又は [ 2 ] に記載の - ( ハロメチル ) アクリル化合物と、求核モノマーとを  $S_N2'$  反応により重合する重合工程を有する、重合体の製造方法。

[ 7 ] [ 1 ] 又は [ 2 ] に記載の - ( ハロメチル ) アクリル化合物と、ジチオールとを  $S_N2'$  反応により重合する重合工程と、重合末端保護工程とを有する、重合体の製造方法。

[ 8 ] 前記重合工程を、クロロホルムの存在下で行う、[ 6 ] 又は [ 7 ] に記載の重合体の製造方法。

40

[ 9 ] さらに、機能性基を導入する工程を有する、[ 6 ] ~ [ 8 ] のいずれか 1 つに記載の重合体の製造方法。

[ 1 0 ] [ 3 ] ~ [ 5 ] のいずれか 1 つに記載の重合体を硬化する工程を有する硬化物の製造方法。

[ 1 1 ] [ 3 ] ~ [ 5 ] のいずれか 1 つに記載の重合体を硬化した硬化物。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、特殊な重合条件をすることなく、既存の求電子モノマーと共重合が可能である、- ( ハロメチル ) アクリル化合物、該 - ( ハロメチル ) アクリル化合物を

50

用いた重合体及び該重合体の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】実施例1で得られた1,4-ブタンジオールビス[ - (クロロメチルアクリレート) ]の同定結果を示す図。

【図2】実施例1で得られた1,4-ブタンジオールビス[ - (クロロメチルアクリレート) ]の同定結果を示す図。

【図3】実施例1で得られた1,4-ブタンジオールビス[ - (クロロメチルアクリレート) ]の同定結果を示す図。

【図4】実施例2の反応時間と分子量の相関を示す図である。

10

【図5】実施例3で得られた不飽和ポリエステルの同定結果を示す図。

【図6】実施例4で得られた不飽和ポリエステルの同定結果を示す図。

【図7】実施例5で得られた不飽和ポリエステルの同定結果を示す図。

【図8】実施例6で得られた不飽和ポリエステルの同定結果を示す図。

【図9】実施例7で得られた不飽和ポリエステルの同定結果を示す図。

【図10】実施例10で得られた不飽和ポリエステルの同定結果を示す図。

【図11】実施例13で得られた不飽和ポリエステルの同定結果を示す図。

【図12】実施例14で得られた不飽和ポリエステルの同定結果を示す図。

【図13】実施例15で得られた不飽和ポリエステルの同定結果を示す図。

【発明を実施するための形態】

20

【0009】

< - (ハロメチル)アクリル化合物 >

本発明は、一般式(1)で表される - (ハロメチル)アクリル化合物(以下、「本発明の化合物」と記載する場合がある)である。本発明の化合物は、置換基としてハロゲン原子等を有する。このため、2価フェノール、チオール、1価アミン等の種々の求核モノマーと空气中、室温の穏やかな条件で重合することができる。さらにこの重合反応は、使用する溶媒等の重合条件の制約が少なく、重合生成物の修飾反応までOne-Potで実施できるため、効率的に反応させることができる。

以下、本発明の化合物の好ましい実施形態について説明する。以下の実施形態は本発明の一例であり、本発明を何ら限定するものではない。

30

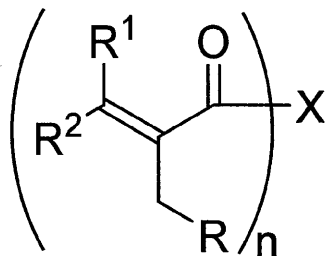
【0010】

第1実施形態

本実施形態は、下記一般式(1)で表される - (ハロメチル)アクリル化合物である。

【0011】

【化3】



... (1)

40

[一般式(1)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、又はフェニル基である。Rはハロゲン原子、トシル基又はメシチル基である。Xはn個の連結基である。nは2~4の自然数である。]

【0012】

{ R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> }

50

一般式(1)中、 $R^1$ 、 $R^2$ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、又はフェニル基である。 $R^1$ 、 $R^2$ のアルキル基は、例えば、直鎖状、又は分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。具体的には、炭素数1~5のアルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基)等が挙げられる。

本実施形態において、 $R^1$ 、 $R^2$ はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1~5のアルキル基であることが好ましく、水素原子、メチル基又はエチル基がより好ましく、水素原子又はメチル基が特に好ましく、水素原子が最も好ましい。

【0013】

{R}

一般式(1)中、Rはハロゲン原子、トシル基又はメシチル基である。Rで表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子が挙げられ、塩素原子又は臭素原子であることが好ましく、塩素原子であることがより好ましい。

【0014】

{X}

一般式(1)中、Xは $n$ 個の連結基である。Xとしては、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基から、 $n$ 個の水素原子を除いた基が挙げられる。また、ヘテロ原子を有する $n$ 個の連結基であってもよい。

【0015】

・脂肪族炭化水素基

脂肪族炭化水素基としては、直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基が挙げられ、炭素数が1~10であることが好ましく、炭素数1~8がより好ましく、炭素数1~6がさらに好ましく、炭素数1~4が最も好ましい。

【0016】

・芳香族炭化水素基

芳香族炭化水素基として具体的には、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン等の芳香族炭化水素環；前記芳香族炭化水素環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換された芳香族複素環等が挙げられる。芳香族複素環におけるヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

【0017】

・ヘテロ原子を有する $n$ 個の連結基

ヘテロ原子を有する $n$ 個の連結基としては、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ 、等を含む連結基が挙げられる。

【0018】

{n}

一般式(1)中、 $n$ は2~4の自然数であり、2又は3であることが好ましく、2であることがより好ましい。

【0019】

第2実施形態

本実施形態は、下記一般式(1)-1で表される (ハロメチル)アクリル化合物である。

【0020】

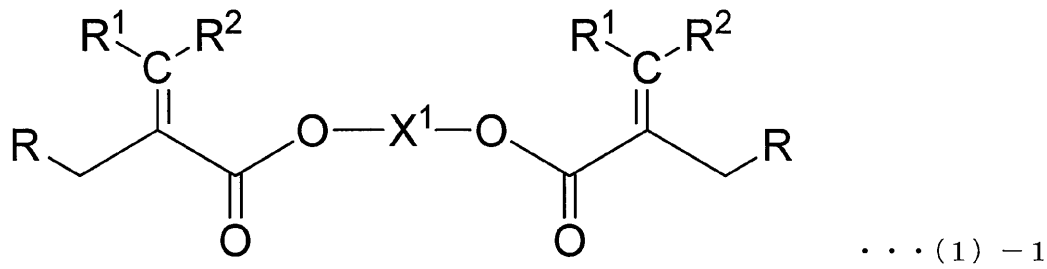
10

20

30

40

## 【化4】



10

[一般式(1)-1中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、又はフェニル基である。複数ある $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は同一であってもよく異なってもよい。 $\text{R}$ はハロゲン原子、トシル基又はメシチル基である。 $\text{X}^1$ は2価の連結基である。]

## 【0021】

{ $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}$ }

一般式(1)-1中の $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}$ に関する説明は、前記一般式(1)における $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}$ についての説明と同様である。複数ある $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は同一であってもよく異なってもよいが、合成し易さの観点から $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ はそれぞれ同一であることが好ましい。

## 【0022】

20

{ $\text{X}^1$ }

一般式(1)-1中、 $\text{X}^1$ は2価の連結基である。 $\text{X}^1$ は、前記一般式(1)において説明した $\text{X}$ のうち、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基から、2個の水素原子を除いた基が挙げられる。

$\text{X}^1$ としては炭素数1~6のアルキレン基、フェニレン基、ナフチレン基が好ましく、炭素数1~6のアルキレン基がより好ましい。

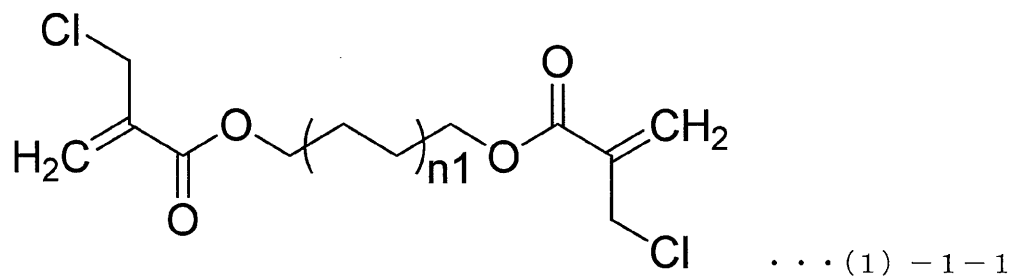
## 【0023】

一般式(1)-1で表される化合物は、下記一般式(1)-1-1で表される化合物であることがより好ましい。

## 【0024】

30

## 【化5】



40

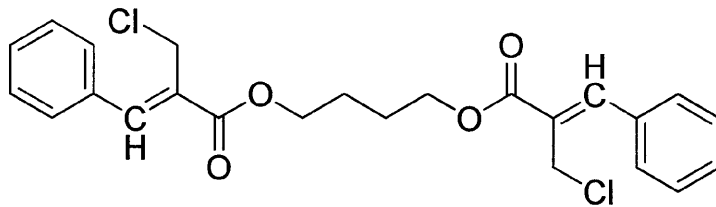
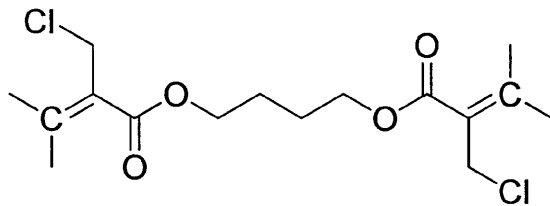
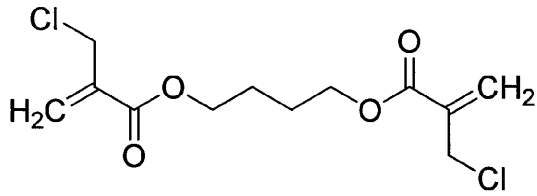
[一般式(1)-1-1中、 $n1$ は1又は2である。]

## 【0025】

以下に一般式(1)-1で表される化合物の具体例を記載する。

## 【0026】

## 【化6】

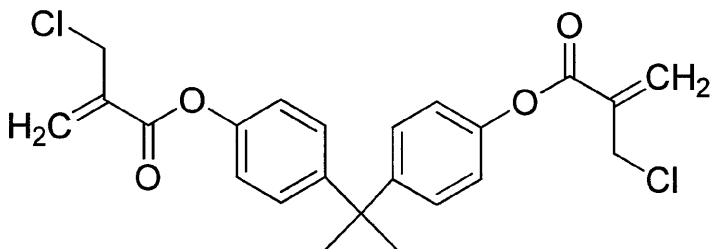
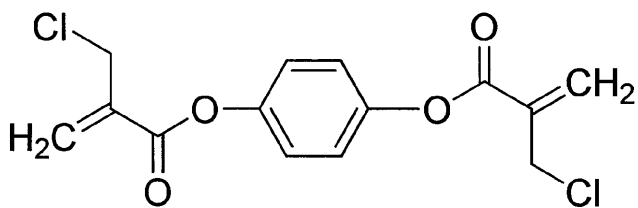
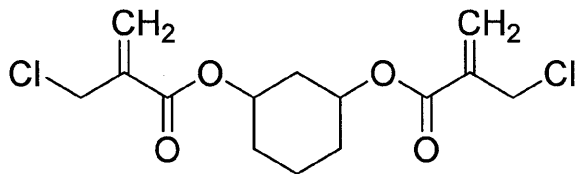


10

20

## 【0027】

## 【化7】



30

40

## 【0028】

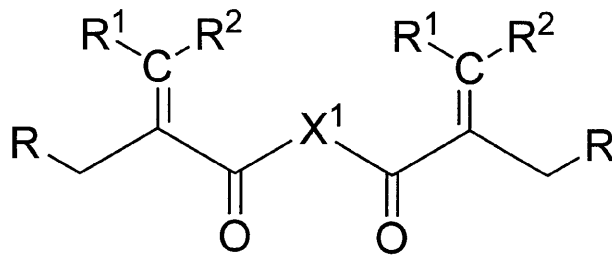
## 第3実施形態

本実施形態は、下記一般式(1) - 2で表される - (ハロメチル)アクリル化合物である。

## 【0029】



## 【化 8】



・・・(1) - 2

10

[ 一般式 ( 1 ) - 2 中、 $R^1$ 、 $R^2$  はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、又はフェニル基である。複数ある  $R^1$ 、 $R^2$  は同一であってもよく異なってもよい。R はハロゲン原子、トシル基又はメシチル基である。 $X^1$  は 2 価の連結基である。 ]

## 【 0 0 3 0 】

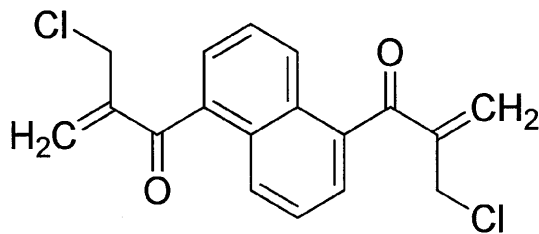
一般式 ( 1 ) - 2 中の  $R^1$ 、 $R^2$ 、R、 $X^1$  に関する説明は前記同様である。

## 【 0 0 3 1 】

一般式 ( 1 ) - 2 で表される化合物の具体例を以下に記載する。

## 【 0 0 3 2 】

## 【化 9】



20

## 【 0 0 3 3 】

## &lt; 重合体 &gt;

## 第 4 実施形態

30

本実施形態は、前記本発明の - (ハロメチル) アクリル化合物と、求核モノマーとの重合体である。本実施形態に用いる求核モノマーは、前記本発明の - (ハロメチル) アクリル化合物と重合可能であるモノマーであれば特に限定されないが、ジチオール、ビスフェノール又は 1 級アミンからなる群より選ばれる 1 つ以上であることが好ましい。

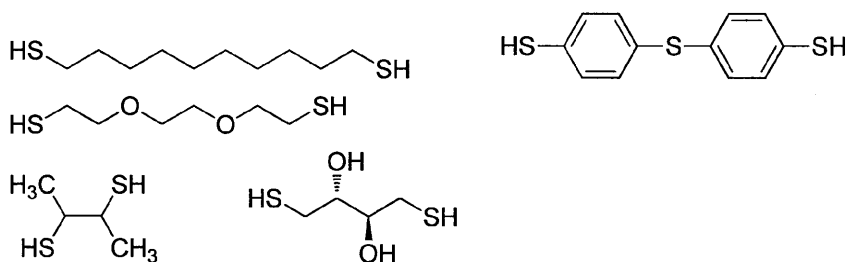
## 【 0 0 3 4 】

## ・ジチオール

本実施形態に好適に用いることができるジチオールの例を以下に記載する。

## 【 0 0 3 5 】

## 【化 10】



40

## 【 0 0 3 6 】

## ・ 1 級アミン

50

本実施形態に好適に用いることができる 1 級アミンとしては、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン等が挙げられる。

【0037】

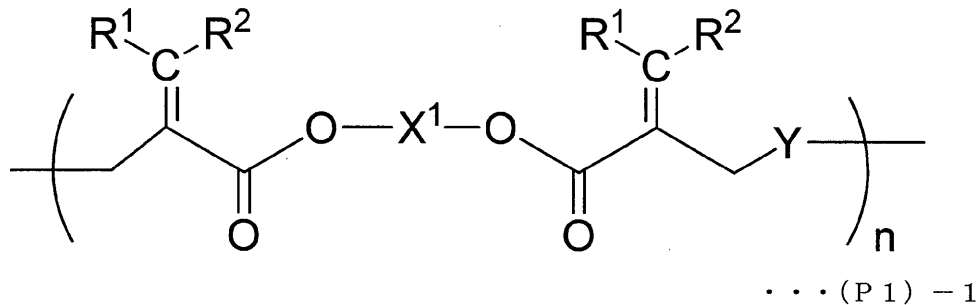
本実施形態の重合体は、後述する本発明の重合体の製造方法により製造することができる。本実施形態の重合体は、重合活性を有するビニル基を有する不飽和ポリエステルエステルであることが好ましい。

【0038】

本実施形態の重合体の一例を以下に記載する。

【0039】

【化11】



10

20

[ 一般式 ( P 1 ) - 1 中、 R <sup>1</sup>、 R <sup>2</sup> はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、又はフェニル基である。複数ある R <sup>1</sup>、 R <sup>2</sup> は同一であってもよく異なってもよい。 X <sup>1</sup> は 2 価の連結基である。 Y は求核モノマーの残基である。 ]

【0040】

一般式 ( P 1 ) - 1 中、 R <sup>1</sup>、 R <sup>2</sup>、 X <sup>1</sup> に関する説明は前記同様である。 Y は求核モノマーの残基である。

【0041】

第 5 実施形態

本実施形態は、前記第 5 実施形態の重合体のうち、さらに機能性基を含む重合体である。

30

本実施形態における機能性基とは、例えば、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、ヒドロキシアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、ハロゲン化アリール基等を意味する。

本実施形態の重合体は、後述する本発明の重合体の製造方法により製造することができる。

【0042】

< 重合体の製造方法 >

第 6 実施形態

本実施形態は、前記本発明の - (ハロメチル) アクリル化合物と、求核モノマーとを S<sub>N</sub>2' 反応により重合する重合工程を有する、重合体の製造方法である。本実施形態によれば、重合活性を有するビニル基を有する不飽和ポリエステルエステルを得ることができる。

40

本実施形態における重合工程は、前記本発明の - (ハロメチル) アクリル化合物を溶媒に溶解し、該溶媒にアミン化合物と求核モノマーと滴下することにより行うことが好ましい。

【0043】

溶媒としては反応が進行する限り特に限定されず、ジクロロメタン、1, 2 - ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、又はペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素系溶媒、アセトニトリル、N, N - ジメチルホルムアミド、或いはこれらの混合溶

50

媒が好ましい。中でもジクロロメタン、又はクロロホルムが好ましく、溶媒の極性を下げ、自己架橋を防止する観点からクロロホルムが特に好ましい。本明細書において「自己架橋」とは、架橋剤を介さずに、同一の官能基同士や異なる官能基同士で反応し、架橋構造を形成することをいう。

#### 【0044】

溶媒の使用量は特に限定されず、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ （ハロメチル）アクリル化合物 1 mmol に対して、1 ~ 100 mL が好ましく、1 ~ 20 mL がより好ましい。

#### 【0045】

アミン化合物としては、第3級アミン、中でもピリジン類や第3級脂肪族アミンが好ましい。

10

#### 【0046】

重合工程の反応時間と反応温度は使用する求核モノマーによって適宜調整すればよい。

重合時間は通常1分間 ~ 24時間、好ましくは5分間 ~ 12時間である。本実施形態においては、前記本発明の  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ （ハロメチル）アクリル化合物を用いているため、重合は短時間で進行し、10時間以下、5時間以下、又は1時間以下で反応を完結することができる。

重合温度は、0 ~ 25 の室温の範囲内で行うことができる。

#### 【0047】

##### 第7実施形態

本実施形態の重合体の製造方法は、前記本発明の  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ （ハロメチル）アクリル化合物と、ジチオールとを  $\text{S}_\text{N}2'$  反応により重合する重合工程と、重合末端保護工程とをこの順で有する。本実施形態によれば、重合活性を有するビニル基を有する不飽和ポリエステルを得ることができる。

20

求核モノマーとしてジチオールを用いる場合、重合工程の後には重合末端に反応性が高いSH基が残存する。このSH基が重合体中の二重結合に結合して自己架橋することを防止するため、重合末端のSH基を保護する保護工程を行う。SH基を保護するために用いる化合物としては、臭化アリル、臭化ベンジル、安息香酸クロリド等のハロゲン系化合物、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n-ブチル等の共役エステル類、およびこれらの特徴を併せ持つ、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ （クロロメチル）アクリル酸メチル、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ （プロモメチル）アクリル酸エチル等の化合物が使用できる。

30

#### 【0048】

##### 第8実施形態

本実施形態の重合体の製造方法は、前記本発明の  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ （ハロメチル）アクリル化合物と、求核モノマーとを  $\text{S}_\text{N}2'$  反応により重合する重合工程と、機能性基を導入する工程とをこの順で有する。本実施形態によれば、重合活性を有するビニル基を有する不飽和ポリエステルを得ることができる。

求核モノマーとしてジチオールを用いる場合には、重合工程の後、機能性基を導入する工程の前に、前記第8実施形態において説明した重合末端保護工程を有することが好ましい。

本実施形態では、重合工程又は重合末端保護工程の後に、機能性基とメルカプト基を有する化合物を使用することにより、重合体に機能性基を導入することができる。

40

機能性基とメルカプト基を有する化合物としては、ベンジルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、チオグリコール酸、システイン等が挙げられる。

#### 【0049】

##### 第9実施形態

本実施形態においては、上記本発明の重合体をさらに常法に従って硬化反応に付することにより硬化物を製造することができる。

#### 【0050】

##### 第10実施形態

本実施形態は、前記本発明の重合体を硬化した硬化物である。

50

本実施形態の硬化物としては、繊維強化プラスチック樹脂原料、熱硬化性樹脂原料、反応性生分解ポリマー原料等の樹脂原料が挙げられる。

【実施例】

【0051】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0052】

<分析機器>

<sup>1</sup>H NMRスペクトルは、重クロロホルム (Across Organics) 溶液としてAVANCE 400 (Bruker) 分光計で測定し、化学シフト値はテトラメチルシランを標準物質として校正した。分子量とその分布はPL-gel Mixed C (300mm×7.5mm) (Polymer Laboratories) を2本直列に接続したEXTREMAクロマトグラフ (日本分光) に、溶離液として40のテトラヒドロフランを0.8mL/minで流したサイズ排除クロマトグラフィーにより測定し、紫外光検出器 (UV-4070, 日本分光) および示差屈折率計 (RI-4030, 日本分光) により検出した。

分子量値は標準ポリスチレン試料 (TSKゲルオリゴマーキット、東ソー、分子量: 1.03×10<sup>6</sup>, 3.89×10<sup>5</sup>, 1.82×10<sup>5</sup>, 3.68×10<sup>4</sup>, 1.36×10<sup>4</sup>, 5.32×10<sup>3</sup>, 3.03×10<sup>3</sup>, 8.73×10<sup>2</sup>) により校正した。赤外吸収スペクトルはダイヤモンドATRアタッチメント (1回反射型) を接続したCarry 630 FTIR分光光度計により測定した。

融点はMPA100型融点測定装置 (Stanford Research Systems) により測定した。

【0053】

<実施例1; 1, 4-ブタンジオールビス[ - (クロロメチルアクリレート) ]の合成>

- (ヒドロキシメチル) アクリル酸tert-ブチルの合成

アクリル酸tert-ブチル (51.3g, 400mmol) を1, 4-ジオキサン (300mL) に溶解し、蒸留水 (300mL) と1, 4-ジアザ [2, 2, 2] ピシクロオクタン (DABCO, 9.62g, 85.8mmol) を加えた。37質量%ホルムアルデヒド水溶液 (35.8g, 441mmol) を加え、60で33時間撹拌した。

ヘキサン (600mL) により生成物を抽出し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー [ワコーゲル (登録商標) C-400-HG、溶離液: 酢酸エチル/ヘキサン (v/v = 1/4)] で精製して、真空乾燥により - (ヒドロキシメチル) アクリル酸tert-ブチル (37.0g, 収率57.2%) を無色液体として得た。

【0054】

得られた - (ヒドロキシメチル) アクリル酸tert-ブチルの同定結果を以下に示す。

<sup>1</sup>H NMRスペクトル (400MHz, CDCl<sub>3</sub>, 26): /ppm 6.16 - 6.15 (m, 1H, CHH=), 5.76 (dd, J<sub>1</sub> = 1.6Hz, J<sub>2</sub> = 1.2Hz, 1H, CHH=), 4.28 (ddd, J<sub>1</sub> = 6.4Hz, J<sub>2</sub> = 1.2Hz, J<sub>3</sub> = 0.8Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.70 (t, J = 6.4Hz, 1H, OH), 1.50 (s, 9H, tBu)。

【0055】

- (クロロメチル) アクリル酸クロリドの合成

上記で得られた - (ヒドロキシメチル) アクリル酸tert-ブチル (57.6g, 496mmol) に塩化チオニル (53mL, 740mmol) を滴下し、室温で16時間撹拌した。余剰の塩化チオニルを減圧留去した後、減圧蒸留 (沸点78 - 89 / 14.7Pa) により - (クロロメチル) アクリル酸クロリド (23.1g, 収率80.1%) を無色液体として得た。

## 【0056】

1,4-ブタンジオールビス[ - (クロロメチルアクリレート) ]の合成

氷浴中, 1,4-ブタンジオール (7.38 g, 81.9 mmol)、N,N-ジイソプロピルエチルアミン (35 mL, 200 mmol) のジクロロメタン (50 mL) 溶液を、 - (クロロメチル)アクリル酸クロリド (22.7 g, 164 mmol) のジクロロメタン (50 mL) 溶液に滴下した。反応溶液を3時間攪拌し、蒸留水 (100 mL) を加えて反応を停止させた。生成物をジクロロメタン (300 mL) により抽出し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー [ワコーゲル (登録商標) C-400-HG、溶離液: 酢酸エチル/ヘキサン (v/v = 1/8)] で精製して、真空乾燥により1,4-ブタンジオールビス[ - (クロロメチルアクリレート) ] (4.54 g, 収率18.8%) を無色針状結晶として得た。

10

## 【0057】

得られた1,4-ブタンジオールビス[ - (クロロメチルアクリレート) ]の同定結果を図1~図3及び以下に示す。

$^1\text{H}$  NMRスペクトル (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 26 ) : / ppm 6.38 (s, 2H,  $\text{CHH}=\text{}$ ), 5.98 (dd,  $J_1 = 1.8\text{ Hz}$ ,  $J_2 = 1.0\text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CHH}=\text{}$ ), 4.29 (d,  $J = 1.0\text{ Hz}$ , 4H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 4.28 - 4.25 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.84 - 1.82 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ) .

$^{13}\text{C}$  NMRスペクトル (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 26 ) : / ppm 164.8, 136.8, 128.7, 64.5, 42.5, 25.2 .

20

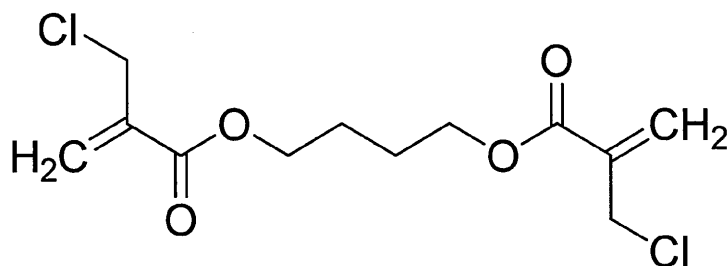
IRスペクトル (KBr) : /  $\text{cm}^{-1}$  3039 ( $\text{CH}_2=\text{}$ ), 2972 (C-H), 2959 (C-H), 2922 (C-H), 2984 (C-H), 2855 ( $\text{OCH}_2$ ), 1714 (C=O), 1626 (C=C), 1336 (C-O), 1192 (C-O), 1144 (C-O), 816 (C-Cl)、融点44.4 - 48.3

## 【0058】

実施例1で得られた1,4-ブタンジオールビス[ - (クロロメチルアクリレート) ]の化学式を以下に示す。

## 【0059】

## 【化12】



30

## 【0060】

## &lt; 実施例 2 &gt;

実施例1で得た1,4-ブタンジオールビス[ - (クロロメチルアクリレート) ] (0.118 g, 0.400 mmol) のクロロホルム (0.3 mL) 溶液に、トリエチルアミン (0.10 g, 1.0 mmol) と1,10-デカンジチオール (83 mg, 0.50 mmol) のクロロホルム (0.50 mL) 溶液をゆっくり滴下した。時間毎に適量を採取し、メタノールに沈殿させ、沈殿物の分子量の変化をサイズ排除クロマトグラフィーにより測定した。図4に反応時間と分子量の相関を示す。反応開始から15分後の数平均分子量  $M_n$  は18000であり、1時間後には22000に達し、一定となった。このことから、重合は少なくとも1時間以内には完結することが確認できた。

40

## 【0061】

< 実施例 3 ; 1,10-デカンジチオールとの重縮合による不飽和ポリエステル合成 >

50

実験例 2 と同様にして反応溶液を調製し、1 時間攪拌した。その後、反応溶液に - (クロロメチル) アクリル酸メチル (16 mg, 0.12 mmol) のクロロホルム (0.4 mL) 溶液を加え、3 時間攪拌した。反応溶液をメタノール (50 mL) に滴下し、析出した沈殿を吸引濾過によりガラスフィルター上に回収した後、真空乾燥して、不飽和ポリエステル (153 mg, 収率 89.5%) を得た。

【0062】

得られた不飽和ポリエステルの同定結果を図 5 及び以下に示す。

$^1\text{H}$  NMR スペクトル (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 26 °C) : / ppm 6.19 (d,  $J = 1.1$  Hz, 2 H, CHH=), 5.64 (d,  $J = 1.1$  Hz, 2 H, CHH=), 4.24 - 4.21 (m, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.37 (d,  $J = 0.6$  Hz, 4 H,  $\text{C}=\text{CCH}_2\text{S}$ ), 2.44 (t,  $J = 7.2$  Hz, 4 H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.82 - 1.79 (m, 4 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.61 - 1.54 (m, 4 H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.39 - 1.27 (12 H, 3, 4, 5, 6, 7, 8 -  $\text{CH}_2$ ) .  
 $M_n = 17000$ ,  $M_w / M_n = 2.05$

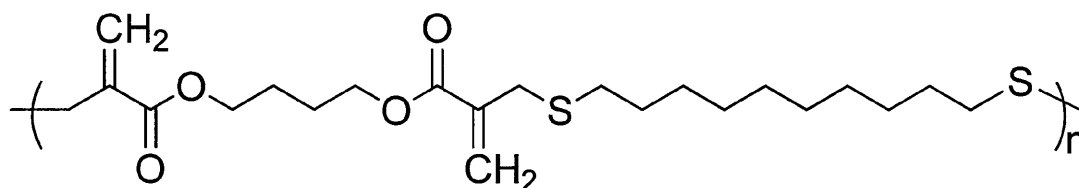
10

【0063】

実施例 3 で得られた不飽和ポリエステルの化学式を以下に示す。

【0064】

【化 13】



20

【0065】

< 実施例 4 ; 2, 3 - ジチオエリトリオールとの重縮合による不飽和ポリエステルの合成 >

実施例 2 の 1, 10 - デカンジチオールを 2, 3 - ジチオエリトリオール (61 mg, 0.40 mmol) とし、他は同様にして反応溶液を調製し、24 時間攪拌した。1 M 塩酸 (5 mL) で反応溶液を洗浄し、有機層を減圧濃縮後、真空乾燥して、不飽和ポリエステル (137 mg, 収率 91.9%) を得た。

30

【0066】

得られた不飽和ポリエステルの同定結果を図 6 及び以下に示す。

$^1\text{H}$  NMR スペクトル (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 26 °C) : / ppm 6.22 (s, 2 H, CHH=), 5.72 (s, 2 H, CHH=), 4.24 (br, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.73 - 3.68 (m, 2 H, CHOH), 3.43 (d,  $J = 6.0$  Hz, 4 H,  $=\text{CCH}_2\text{S}$ ), 2.84 (dd,  $J_1 = 14$  Hz,  $J_2 = 2.8$  Hz, 2 H,  $\text{SCHHCH}$ ), 2.60 (dd,  $J_1 = 14$  Hz,  $J_2 = 8.0$  Hz, 2 H,  $\text{SCHHCH}$ ), 1.82 - 1.80 (m,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ) .  
 $M_n = 12000$ ,  $M_w / M_n = 1.43$

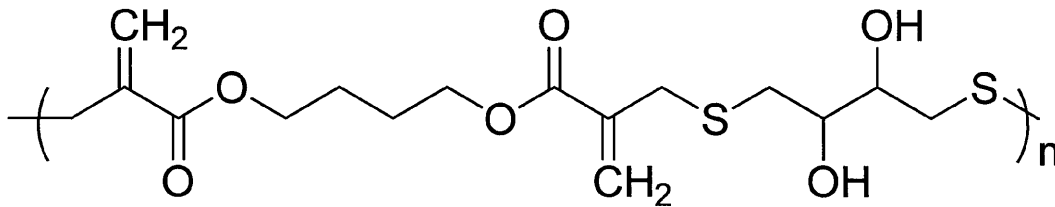
40

【0067】

実施例 4 で得られた不飽和ポリエステルの化学式を以下に示す。

【0068】

## 【化14】



## 【0069】

<実施例5；2，3-ブタンジチオールとの重縮合による不飽和ポリエステル合成>

10

実施例2の1，10-デカンジチオールを2，3-ブタンジチオール（49mg，0.40mmol）とし、他は同様にして反応溶液を調製し、24時間撹拌した。1M塩酸（5mL）で反応溶液を洗浄し、有機層を減圧濃縮後、真空乾燥して、不飽和ポリエステル（0.120g，収率87.0%）を得た。

## 【0070】

得られた不飽和ポリエステルの同定結果を図7及び以下に示す。

$^1\text{H}$  NMRスペクトル（400MHz， $\text{CDCl}_3$ ，26℃）： / ppm 6.20（d， $J=0.8\text{Hz}$ ，0.67H，CHH=），6.19（d， $J=0.8\text{Hz}$ ，1.33H，CHH=），5.72（d， $J=0.8\text{Hz}$ ，0.67H，CHH=），5.69（d， $J=0.8\text{Hz}$ ，1.33H，CHH=），4.23（t， $J=3.2\text{Hz}$ ，OCH<sub>2</sub>），3.46 and 3.45（s， $J=5.6\text{Hz}$ ，1.33H，CH<sub>2</sub>S），3.41 and 3.40（d， $J=3.6\text{Hz}$ ，2.67H，CH<sub>2</sub>S），3.01-2.96（m，0.67H，CH），2.92-2.84（m，1.33H，CH），1.81（quin， $J=3.2\text{Hz}$ ，OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>），1.32（d， $J=6.8\text{Hz}$ ，2H，CH<sub>3</sub>），1.25（d， $J=6.8\text{Hz}$ ，4H，CH<sub>3</sub>）。

20

$M_n = 12000$ ， $M_w / M_n = 1.84$

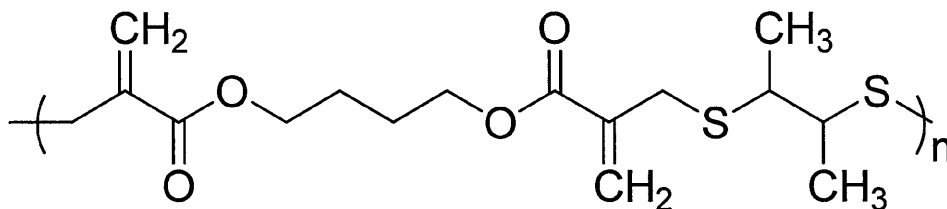
## 【0071】

実施例5で得られた不飽和ポリエステルの化学式を以下に示す。

## 【0072】

## 【化15】

30



## 【0073】

<実施例6；4，4-チオビスベンゼンチオールとの重縮合による不飽和ポリエステルの合成>

40

実施例2の1，10-デカンジチオールを4，4-チオビスベンゼンジチオール（100mg，0.40mmol）とし、他は同様にして反応溶液を調製し、24時間撹拌した。1M塩酸（5mL）で反応溶液を洗浄し、有機層を減圧濃縮後、真空乾燥して、不飽和ポリエステル（0.183g，収率97.3%）を得た。

## 【0074】

得られた不飽和ポリエステルの同定結果を図8及び以下に示す。

$^1\text{H}$  NMRスペクトル（400MHz， $\text{CDCl}_3$ ，26℃）： / ppm 7.23（dd， $J_1=10.4\text{Hz}$ ， $J_2=8.2\text{Hz}$ ，8H，Ar-H），6.17（s，2H，CHH=），5.58（s，2H，CHH=），4.23（br，4H，OCH<sub>2</sub>），3.75（s，4H，CH<sub>2</sub>S），1.80（br，4H，OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>）。

50

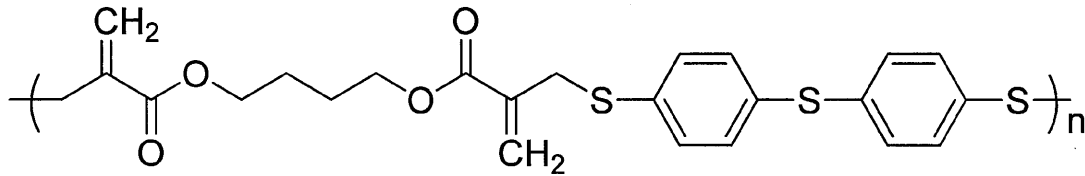
$M_n = 8200$ ,  $M_w / M_n = 1.84$

【0075】

実施例6で得られた不飽和ポリエステルを以下に示す。

【0076】

【化16】



10

【0077】

<実施例7；3,6-ジオキサ-1,8-オクタジチオールとの重縮合による不飽和ポリエステル合成>

実施例2の1,10-デカンジチオールを3,6-ジオキサ-1,8-オクタジチオール(74mg, 0.41mmol)とし、他は同様にして反応溶液を調製し、1時間撹拌した。反応溶液に-(クロロメチル)アクリル酸メチル(19mg, 0.14mmol)のクロロホルム(0.4mL)溶液を加え、3時間撹拌した。反応溶液をメタノール(50mL)に滴下し、析出した沈殿を遠心分離により回収後、真空乾燥して、不飽和ポリエステル(137mg, 収率84%)を得た。

20

【0078】

得られた不飽和ポリエステルの同定結果を図9及び以下に示す。

$^1\text{H NMR}$ スペクトル(400MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 26): /ppm 6.21(d,  $J = 0.8\text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CHH} =$ ), 5.68(d,  $J = 0.8\text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CHH} =$ ), 4.24-4.21(m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.65(t,  $J = 6.6\text{ Hz}$ , 4H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.61(s, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.43(d,  $J = 0.8\text{ Hz}$ , 4H,  $\text{C}=\text{CCH}_2\text{S}$ ), 2.65(t,  $J = 6.6\text{ Hz}$ , 4H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.83-1.78(m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ).

$M_n = 17000$ ,  $M_w / M_n = 2.08$

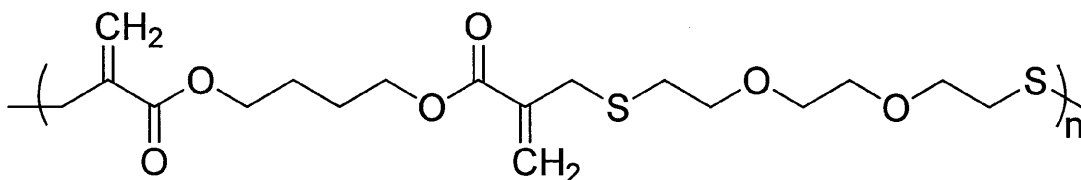
30

【0079】

実施例7で得られた不飽和ポリエステルの化学式を以下に示す。

【0080】

【化17】



40

【0081】

<実施例8；ビスフェノールAとの界面重合による不飽和ポリエステルの合成>

約0.6Mの水酸化ナトリウム水溶液(1.5mL)にビスフェノールA(94mg, 0.41mmol)を溶かし、塩化ベンジルトリエチルアンモニウム(20mg, 88mmol)を加えた。ここに1,4-ブタンジオールビス[(クロロメチルアクリレート)](0.122g, 0.413mmol)のジクロロメタン(0.80mL)溶液を加えて24時間激しく撹拌した。反応溶液にジクロロメタン(10mL)と蒸留水(10mL)を加え、有機層を濃縮し、残渣を真空乾燥して不飽和ポリエステル(0.137g, 収率73.7%)を得た。

50



$M_n = 2800$ ,  $M_w / M_n = 1.56$

【0082】

<実施例9；ビスフェノールAとの溶液重合による不飽和ポリエステル合成>

ビスフェノールA (91 mg, 0.40 mmol)、1,4-ブタンジオールビス[ - (クロロメチルアクリレート) ] (0.120 g, 0.407 mmol)、炭酸カリウム (0.141 g, 1.02 mmol) をはかり取り、アセトニトリル (0.80 mL) を加えて24時間激しく攪拌した。反応液に蒸留水 (5 mL) を加えて洗浄し、有機層を濃縮、残渣を真空乾燥して不飽和ポリエステル (0.178 g, 収率97.8%) を得た。

$M_n = 19000$ ,  $M_w / M_n = 1.95$

10

【0083】

<実施例10；ビスフェノールAとの溶液重合による不飽和ポリエステル合成>

ビスフェノールA (91 mg, 0.40 mmol)、1,4-ブタンジオールビス[ - (クロロメチルアクリレート) ] (0.118 g, 0.400 mmol)、トリエチルアミン (0.105 g, 1.03 mmol) をクロロホルム (0.80 mL) に溶解し24時間攪拌した。蒸留水 (5 mL) を加えて反応を停止し、有機層を濃縮し、残渣を真空乾燥して不飽和ポリエステル (0.168 g, 収率93.3%) を得た。

$M_n = 32000$ ,  $M_w / M_n = 1.98$

【0084】

得られた不飽和ポリエステルの同定結果を図10及び以下に示す。

20

<sup>1</sup>H NMRスペクトル (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 26 °C) : / ppm 7.13 (d, J = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 6.81 (d, J = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 6.37 (d, J = 1.2 Hz, 2H, CHH=), 5.99 (d, J = 1.2 Hz, 2H, CHH=), 4.71 (s, 4H, CH<sub>2</sub>S), 4.24 (br, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.80 (br, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.62 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

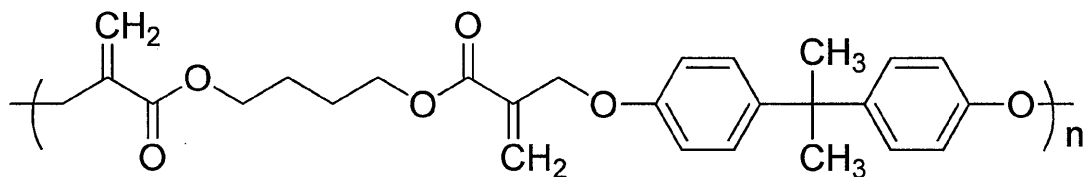
【0085】

実施例10で得られた不飽和ポリエステルの化学式を以下に示す。

【0086】

【化18】

30



【0087】

<実施例11；Na<sub>2</sub>Sとの溶液重合による不飽和ポリエステル合成>

硫化ナトリウム九水和物 (96 mg, 0.040 mmol) のジメチルホルムアミド (0.20 mL) 溶液に、1,4-ブタンジオールビス[ - (クロロメチルアクリレート) ] (117 mg, 0.395 mmol) のジメチルホルムアミド (0.6 mL) 溶液をゆっくり滴下した。反応溶液を20時間攪拌した。反応溶液を蒸留水 (50 mL) に滴下し、生成した沈殿をデカンテーションにより回収後、真空乾燥してポリマー (64 mg, 収率59.3%) を得た。

40

$M_n = 3200$ ,  $M_w / M_n = 2.40$

【0088】

<実施例12；プロピルアミンとの溶液重合による不飽和ポリエステル合成>

1,4-ブタンジオールビス[ - (クロロメチルアクリレート) ] (118 mg, 0.400 mmol) のクロロホルム (0.80 mL) 溶液に、プロピルアミン (23.6 mg, 0.407 mmol)、トリエチルアミン (0.122 g, 1.21 mmol) を

50

加えて24時間撈拌した。反応液に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液(10 mL)を加えた後、クロロホルム(30 mL)でポリマーを抽出した。有機層を濃縮し、残渣を真空乾燥して不飽和ポリエステル(108 mg、収率85.0%)を得た。

$M_n = 990$ ,  $M_w / M_n = 1.86$

【0089】

<実施例13; プロピルアミンとの溶液重合による不飽和ポリエステルの合成>

1,4-ブタンジオールビス[ - (クロロメチルアクリレート) ] (0.119 g, 0.403 mmol) の1,4-ジオキサン(0.3 mL)溶液に、プロピルアミン(24 mg, 0.41 mmol)、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデカ-7-エン(156 mg, 1.02 mmol)の1,4-ジオキサン(0.50 mL)溶液を滴下して24時間撈拌した。反応液に蒸留水(10 mL)を加え、ジクロロメタン(30 mL)で抽出した後、蒸留水(30 mL)で洗浄した。有機層を濃縮し、残渣を真空乾燥して不飽和ポリエステル(103 mg, 収率90.3%)を得た。

$M_n = 2000$ ,  $M_w / M_n = 1.88$

【0090】

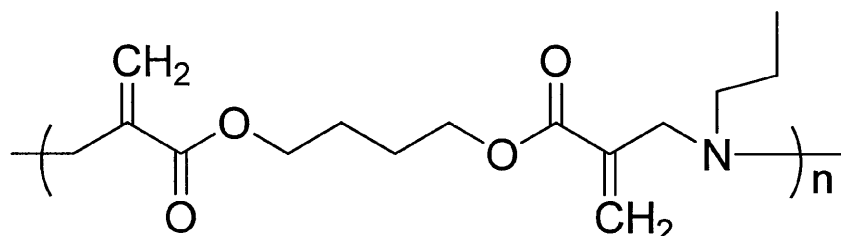
得られた不飽和ポリエステルの同定結果を図11に示す。

【0091】

実施例13で得られた不飽和ポリエステルの化学式を以下に示す。

【0092】

【化19】



【0093】

<実施例14; チオールのマイケル付加反応による不飽和ポリエステルの化学修飾>

実施例3と同様の操作で不飽和ポリエステルを合成し、単離精製したポリマー(86 mg)のクロロホルム(0.8 mL)溶液を調製した。トリエチルアミン(11 mg, 0.11 mmol)およびベンジルメルカプタン(75 mg, 0.60 mmol)のアセトニトリル(0.4 mL)溶液をポリマー溶液に滴下し、24時間撈拌した。反応溶液をヘキサン(50 mL)に滴下し、析出した沈殿をデカンテーションにより回収後、真空乾燥して機能化ポリエステル(0.118 g、収率87%)を得た。<sup>1</sup>H NMRスペクトルのO-メチレン基に対する残存ビニリデン基の信号強度から求めた反応度は82%であった。

【0094】

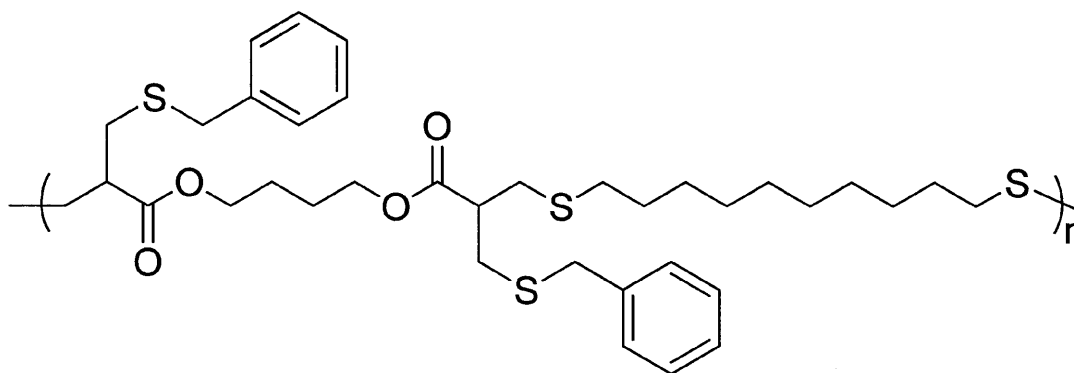
得られた不飽和ポリエステルの同定結果を図12に示す。

【0095】

実施例14で得られた不飽和ポリエステルの化学式を以下に示す。

【0096】

【化 2 0】



10

【0097】

< 実施例 15 ; One - Pot でのチオールマイケル付加反応による不飽和ポリエステル  
の化学修飾 >

実施例 3 と同様にして反応溶液を調製し、1 時間撹拌した。その後、反応溶液に - (クロロメチル) アクリル酸メチル ( 16 mg , 0 . 12 mmol ) のクロロホルム ( 0 . 4 mL ) 溶液を加えて 3 時間撹拌し、末端チオール基を反応させた。反応溶液にベンジルメルカプタン ( 0 . 191 g , 1 . 50 mmol ) のアセトニトリル ( 0 . 6 mL ) 溶液を滴下し、24 時間撹拌した。反応溶液をヘキサンに滴下し、生成した沈殿を回収してクロロホルム ( 10 mL ) に溶かし、蒸留水 ( 30 mL ) で洗浄した。有機層を濃縮し、残渣を真空乾燥して機能化ポリエステル ( 0 . 114 g , 収率 42 . 1 % ) を得た。<sup>1</sup>H NMR スペクトルにおいてビニリデン基の信号が観測されなかったことから、反応が定量的に進行したことがわかった。

20

【0098】

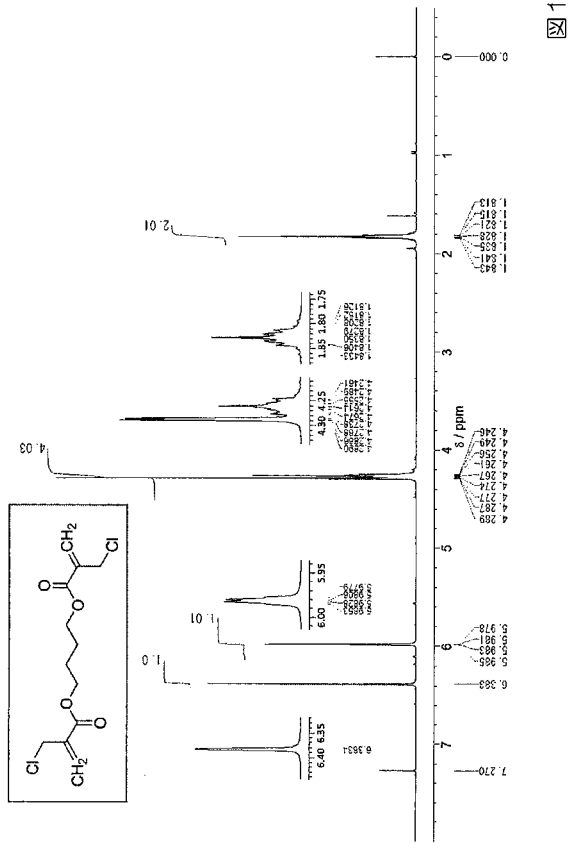
得られた不飽和ポリエステルの同定結果を図 13 に示す。

【0099】

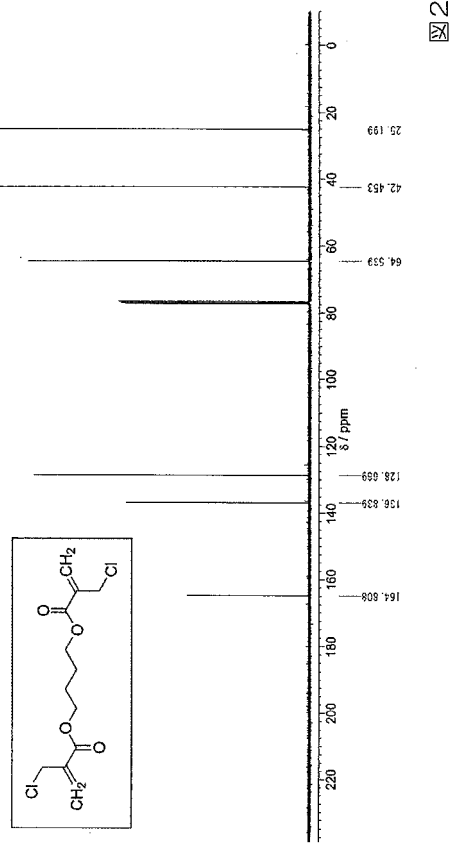
上記に記載した通り、本発明の化合物は種々の求核モノマーと効率よく反応し、重合活性を有するビニル基を有する不飽和ポリエステルエステルを得ることができた。さらに、室温条件で 1 時間以内という短時間で重合することができ、生成ポリマーを One - Pot で化学修飾することも可能であった。

30

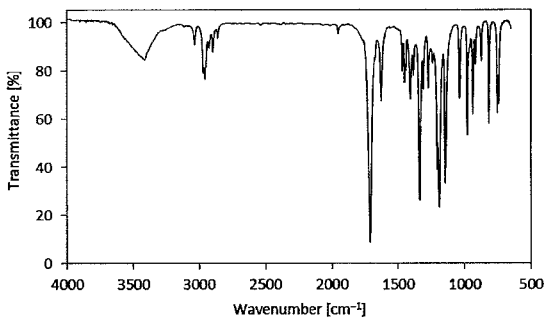
【 図 1 】



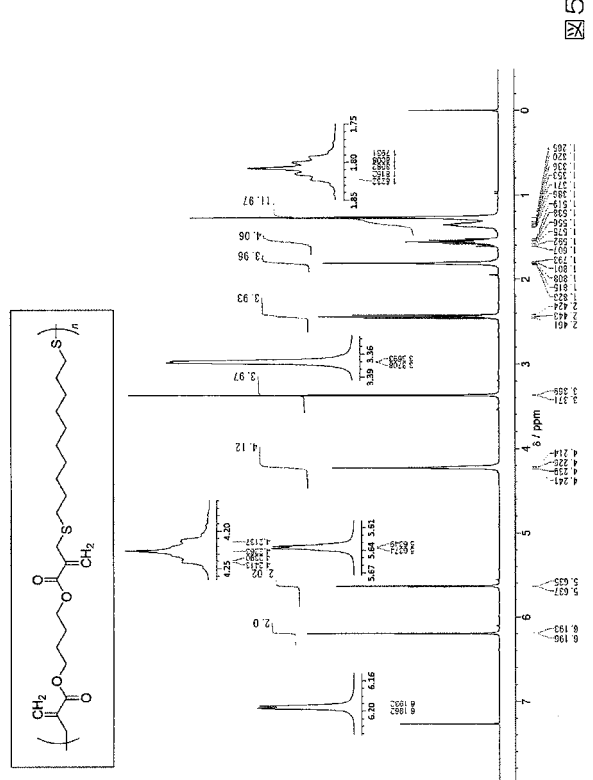
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 5 】



【 図 4 】

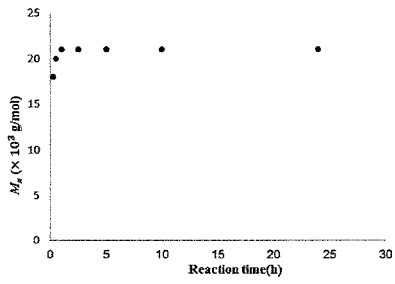
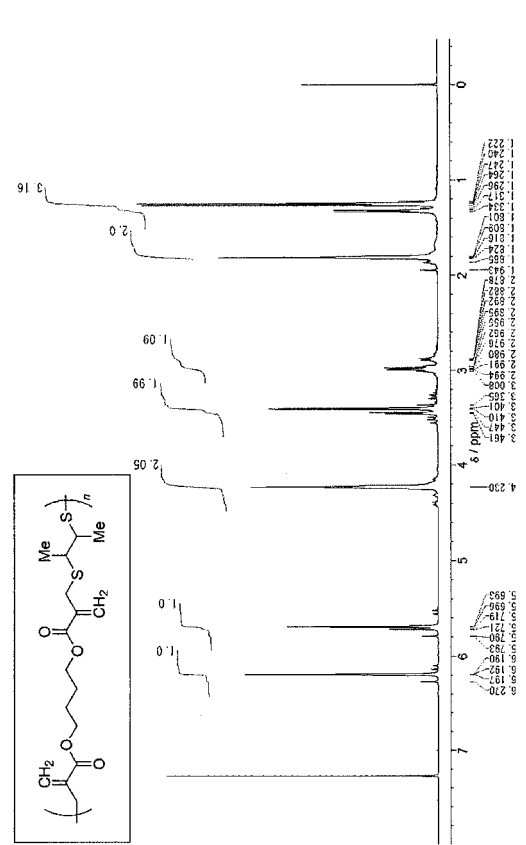


図 3

図 4

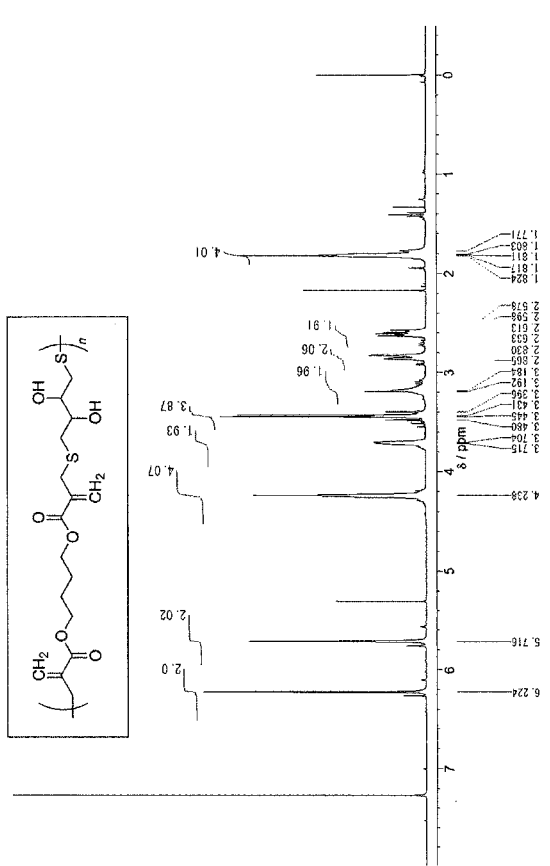
7

【 7 7 】



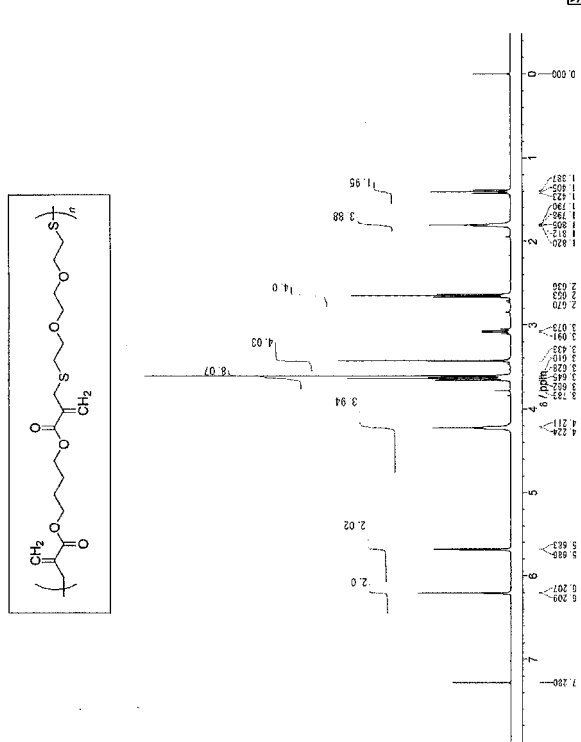
8

【 6 6 】



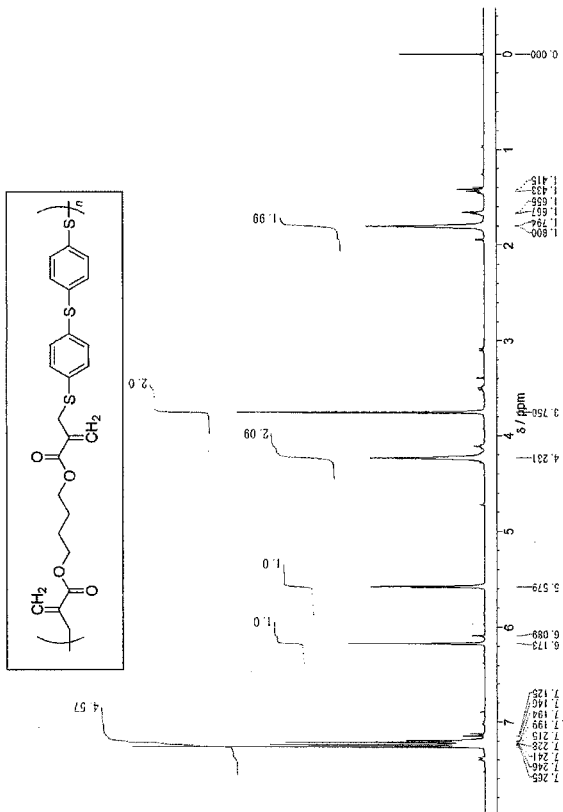
8

【 6 6 】

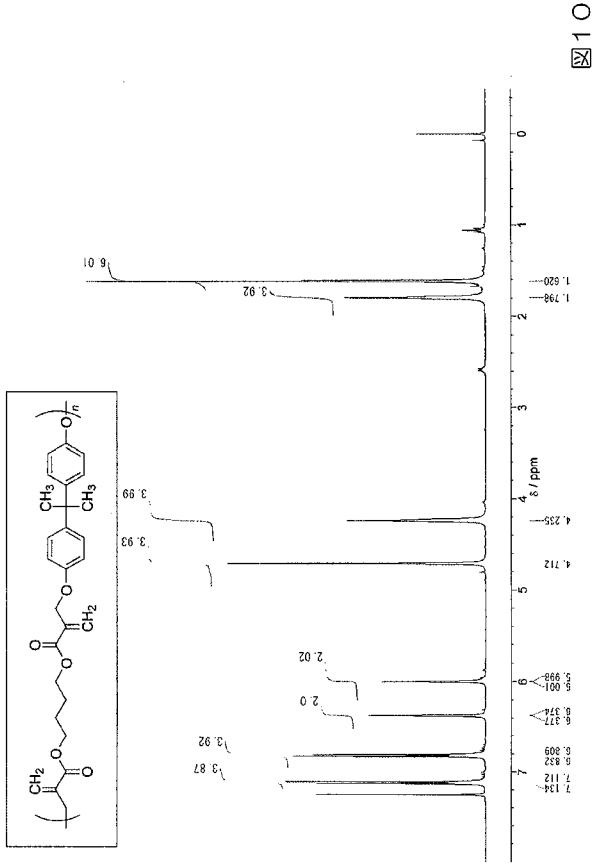


8

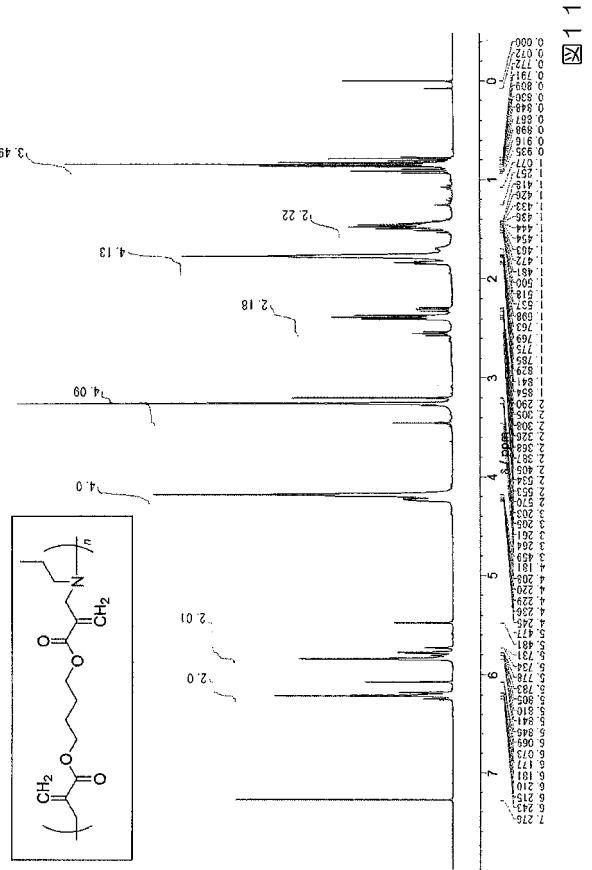
【 8 8 】



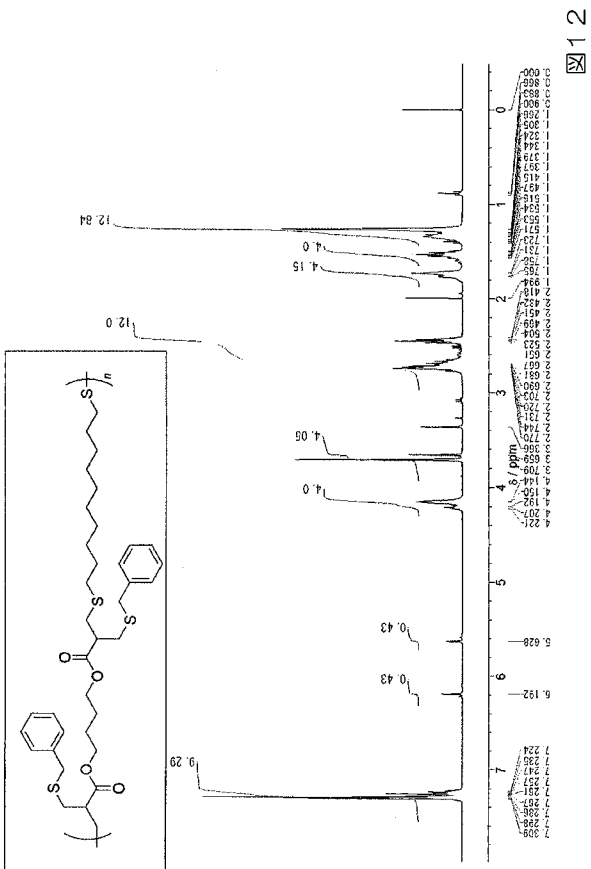
【 10 】



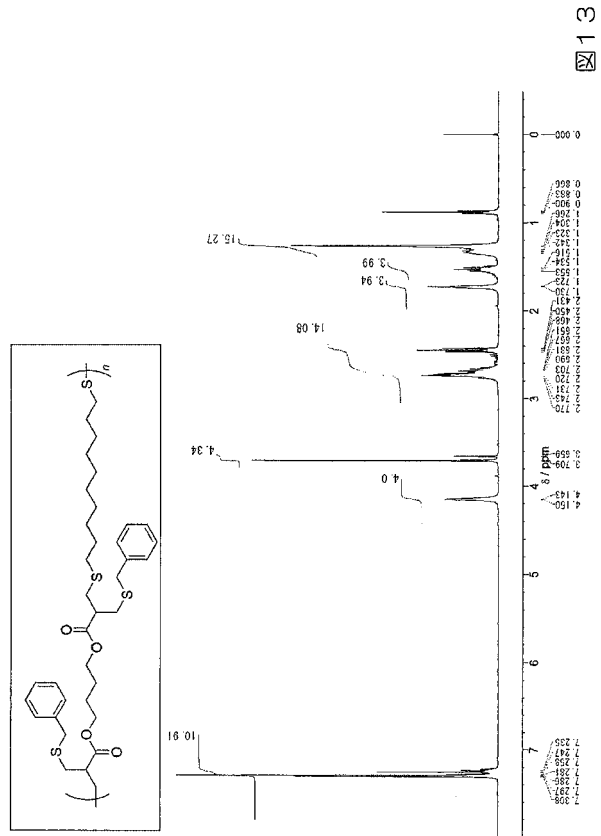
【 11 】



【 12 】



【 13 】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H006 AA01 AB84

4J030 BA04 BA42 BA44 BA48 BA49 BB14 BC08 BD09 BF01

4J043 PA02 PC016 QB15 QB51 RA02 SA05 SA64 SB01 TA32 TA43

TA72 TB01 UA761 UA762 XA04 XA19