

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-39970  
(P2001-39970A)

(43) 公開日 平成13年2月13日 (2001.2.13)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 7 D 313/04		C 0 7 D 313/04	
C 0 8 G 63/08		C 0 8 G 63/08	

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-182758(P2000-182758)  
(22) 出願日 平成12年6月19日 (2000.6.19)  
(31) 優先権主張番号 99201957:0  
(32) 優先日 平成11年6月17日 (1999.6.17)  
(33) 優先権主張国 欧州特許庁 (E P)

(71) 出願人 591001248  
ソルヴェイ  
ベルギー国 ベー1050 ブリュッセル リ  
ューデュ プランス アルペール 33  
(72) 発明者 アンリー ヴォーテイエール  
ベルギー ベー7090 ブレイン レ コム  
ト リュ ルイ カタラ 19  
(72) 発明者 ジャン ピエール ラテル  
ベルギー ベー4020 リエジ リュ サン  
ヴァンサン 44  
(74) 代理人 100059959  
弁理士 中村 稔 (外9名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 環状エステルケトン化合物、その合成方法及びポリ (エステルケトン) ポリマーの調製法

(57) 【要約】

【課題】 重合してポリ (エステルケトン) ポリマーを形成しうる新規モノマーとして有用な改良された化合物であって、一工程法を用い高収率で出発物質から直接合成しうるモノマー化合物を提供すること。

【解決手段】 出発物質 (環状ジケトン、例えば1,4-シクロヘキサジオン) の酸化を含む一工程法により、単純かつ容易に高収率でポリ (エステルケトン) ポリマー、特にポリ (2-オキセパン-1,5-ジオン) (PKCL) の製造用モノマーとして有用な新規環状エステルケトン化合物、特に2-オキセパン-1,5-ジオン (KCL) を合成した。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 未置換オキセパン-ジオンであることを特徴とするポリマーの製造用モノマーとして有用な環状エステルケトン化合物。

【請求項2】 前記未置換オキセパン-ジオンが2-オキセパン-1,5-ジオンである請求項1記載の化合物。

【請求項3】 未置換シクロヘキサンジオンの酸化を特徴とするモノマー化合物の合成法。

【請求項4】 前記未置換シクロヘキサンジオンが1,4-シクロヘキサンジオンである請求項3記載の方法。

【請求項5】 前記未置換シクロヘキサンジオンの酸化のために過酸またはアルデヒドを使用する請求項3または4記載の方法。

【請求項6】 前記過酸が過安息香酸またはクロロ過酸である請求項5記載の方法。

【請求項7】 前記クロロ過酸がm-クロロ過安息香酸である請求項6記載の方法。

【請求項8】 環状エステルケトンの重合を特徴とするポリ(エステルケトン)ポリマーの調製法。

【請求項9】 前記環状エステルケトンが未置換オキセパン-ジオンである請求項8記載の方法。

【請求項10】 前記未置換オキセパン-ジオンが2-オキセパン-1,5-ジオンである請求項9記載の方法。

【請求項11】 請求項8乃至10のいずれかに記載の重合法により得られるポリ(エステルケトン)ポリマー。

【請求項12】 2-オキセパン-1,5-ジオンと1種以上のその他のモノマーとの共重合により得られる請求項11記載のポリマー。

【請求項13】 前記1種以上のその他のモノマーがε-CLを含む請求項12記載のポリマー。

【請求項14】 約5乃至約80質量%のKCLを含む請求項12または13記載のポリマー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリマーの製造用モノマーとして有用な新規環状エステルケトン化合物、その合成方法及びポリ(エステルケトン)ポリマーの調製法及びそのようにして得られたポリ(エステルケトン)ポリマーに関する。近年、現存するポリマーの代わりに使用しうる生物分解性及び非毒性ポリマーの開発に強く心が奪われている。そのような目的に有用であるためには、ポリマーは代用されるポリマーのその他の性質も持っていなければならない。そのような性質には、とりわけ、透過性、生物混和性、生物接着性の促進及び薬剤に結合させるための反応性が含まれる。この点に関しては、ラクトンから誘導された種々の脂肪族ポリエステルが関心を引きつけた。ラクトンから誘導された脂肪族ポリエステル、特にε-カプロラクトンから誘導されたものがこの点に関して特に興味がある。ε-カプロラク

トンから誘導されたポリマー(そのようなポリマーは本明細書においてはPε-CLと呼ぶ)は、ほとんど市販されていない生物分解性ポリマーの一であり、その生物混和性、透過性及び生物分解性に関してはよく知られている。Pε-CLはまた種々のその他のポリマー(例えばPVC)と混和性であるというめずらしい性質を有するので、応力亀裂抵抗性、光沢及び接着性が不十分であるようなその他のポリマーの不足している性質が改善されたポリマーブレンド/アロイ(例えば、コポリマー)を形成しうる。

【0002】Pε-CLは、プラスチック袋中及びフィルム及び包装材料中のビニルポリマー及びその他のある種のポリマーの代替品として特に望ましい。しかしながら、融点が約60°Cで比較的低いので、そのような用途におけるそのようなポリマーに代わってPε-CLを使用する可能性は、20°C以上の昇温が必要な場合には非常に限定される。前述の問題を解決するために、新規ポリマーである、融点が約150°Cでガラス転移温度が約41°Cのポリ(2-オキセパン-1,5-ジオン)(PKCLとして知られており、本明細書においてはPKCLと呼ぶ)が合成された。このポリマーは、開始剤としてアルミニウムイソプロポキシド[Al(OiPr)<sub>3</sub>]を用いた、十分に制御された“リビング”開環重合反応において1,4,8-トリオキサスピロ[4,6]-9-ウンデカノン(TOSUOとして知られている)モノマーから形成されたポリTOSUOを、Ph<sub>3</sub>CBF<sub>4</sub>及びCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>を用い25°Cで1時間反応させることにより形成される。TOSUOは、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中40°Cにおいて3-クロロペルオキシ安息香酸(m-CPBA)により1,4-シクロヘキサンジオンモノエチレンアセタールを酸化させることによりBaeyer-Villiger反応により合成される。不幸なことに、TOSUOの合成法は、ケテンの機能を遮蔽する第一工程及びアセタールの機能の遮蔽をはずす第二工程の別々の工程を必要とするので、複雑であり、合成に必要な費用及び時間が増大する。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】したがって、重合してポリ(エステルケトン)ポリマーを形成しうる新規モノマーとして有用な改良された化合物であって、一工程法を用い高収率で出発物質から直接合成しうるモノマー化合物を提供する必要があることが分かる。更に、モノマー化合物からポリ(エステルケトン)ポリマーを形成する方法を提供する必要性、並びにそのようにして得られたポリ(エステルケトン)ポリマーを提供する必要性があることも分かる。重合してポリ(エステルケトン)、特にポリ(オキセパン-ジオン)、更に特にポリ(2-オキセパン-1,5-ジオン)(PKCL)のようなポリ(未置換オキセパン-ジオン)を形成しうる新規モノマーとして有用な新規環状エステルケトン化合物であって、PKCLの製造においてTOSUOの代わりに使用しうる化合物を提供することが本発明の第一の主要な目的であ

る。出発物質から一工程で容易に得られるような化合物を提供することが本発明の更なる目的である。本発明の環状エステルケトン化合物が、出発物質から一工程で容易に得られる方法を提供することが本発明の第二の主要な目的である。改良されたポリ(エステルケトン)ポリマーを提供することが本発明の第三の主要な目的である。ポリ(エステルケトン)ポリマーの調製法を提供することが本発明の第四の主要な目的である。

#### 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の教示によれば、ポリ(エステルケトン)ポリマー、特にポリ(オキセパン-ジオン)、更に特にポリ(2-オキセパン-1,5-ジオン)(PKCL)のようなポリ(未置換オキセパン-ジオン)の製造用モノマーとして有用な新規環状エステルケトン化合物が開示されている。これらの化合物はまた、その出発物質から、出発物質(特に、飽和環状ジケトン)のような環状ジケトン、更に特に、例えば1,4-シクロヘキサジオンのような未置換シクロヘキサジオンのようなシクロヘキサジオン)の酸化(特に、モノ酸化)を含む一工程方法を用い高収率で合成するのに単純で容易である。更に正確には、例えばPKCLの製造においてモノマーとして有用な新規環状エステルケトンが開示されている。好ましくは、これらの環状エステルケトンは、適するオキセパン-ジオン、つまり未置換オキセパン-ジオンから選択される。最も好ましい未置換オキセパン-ジオンは2-オキセパン-1,5-ジオン(本明細書においてはKCLと呼ぶ)である。

【0005】未置換オキセパン-ジオン(特にKCL)は、とりわけ良好な保存寿命と解釈される長期間の安定性のために、モノマーとして使用するのに特に魅力的な化合物である。この点に関しては、未置換オキセパン-ジオン(特にKCL)の保存寿命は、野外の周囲温度において少なくとも3ヶ月である。更に、それらは不活性窒素雰囲気中-20℃においては3ヶ月以上実質的に分解せずに保存しうる。そのような長期間の安定性は、これらの化合物が大量に調製されうるといふ点で重要であり、そのような経済的な規模で誘導されるという利点を有する。

【0006】未置換オキセパン-ジオン(特にKCL)は更に、それらが出発物質の酸化により一工程反応で容易に合成されうるといふために特に有用である。本発明の別の面においては、本発明の新規環状エステルケトン化合物、特に2-オキセパン-1,5-ジオン(KCL)が、出発物質から直接一工程で容易にかつ単純に調製されうるといふ合成法が開示されている。未置換オキセパン-ジオン(特にKCL)を合成するための本発明の方法によれば、これらの(モノマー)化合物が容易にかつ単純に出発物質から直接一工程で調製される。換言すれば、本発明の(モノマー)化合物(更に特に、2-オキセパン-1,5-ジオン)は、本発明の方法により得られる。

【0007】特に、本発明の方法は、環状ジケトンの(エステルへの)酸化(例えば、モノ酸化)により本発明による環状エステルケトンモノマーを製造することを含む。好ましくは、これらの環状ジケトンは飽和環状ジケトンである。未置換シクロヘキサジオンのようなシクロヘキサジオンが特に好ましい。1,4-シクロヘキサジオン(KCLの合成に使用される)が最も好ましい。当業者には容易に分かるように(そして決定しうるように)、本発明の方法に使用する出発物質の濃度は、所望の本発明の(モノマー)化合物を得るのに必要に応じて変化しうる。

【0008】しかしながら、本発明の方法には0.01M以上の出発物質を使用するであろうと考えられる。好ましくは、本発明の方法には0.06M以上の出発物質が使用されるであろう。約0.14M以上の出発物質の使用も好ましい。約0.17M以上の出発物質の使用も更にまた好ましい。約0.2M以上の出発物質の使用が最も好ましい。この点に関しては、本発明の方法において0.33M、0.55M、0.85M及び0.99Mの濃度の出発物質を使用することが特に好ましい。本明細書において、(例えば、出発物質、酸化剤、触媒、開始剤等)の濃度を言及する場合に、“M”という記号はモル濃度(溶液1リットル当たりの物質のモル数)を表すために使用される。

【0009】好ましくは、本発明に有用な環状ジケトンは、好ましくは過酸である酸化剤により(エステルに)酸化(モノ酸化)される。これは特に、1,4-シクロヘキサジオンが環状ジケトンであり、所望の化合物(すなわち、モノマー)が2-オキセパン-1,5-ジオン(KCL)である場合である。この点に関しては、過酸が過安息香酸またはクロロ過酸であるのが好ましい。この点に関しては、クロロ過酸がクロロ過安息香酸であるのが特に好ましい。クロロ過安息香酸はm-クロロ過安息香酸であるのが最も好ましい。選択される過酸は、当業者により決定されうるといふ仕事に適するものであればいずれでもよい。しかしながら、KCLの合成に1,4-シクロヘキサジオンが使用される場合には、m-クロロ過安息香酸を使用するのが最も好ましいと考えられる。出発物質を酸化(モノ酸化)するのに使用する酸化剤は“現場で”発生してもよいと考えられる。これは特に、酸化剤が過酸である場合である。酸化剤(例えば、過酸)を“現場で”発生させるためには、酸素(O<sub>2</sub>)と現場で反応しうるアルデヒドを提供することが考えられる。

【0010】そのような場合の例は、出発物質へのベンズアルデヒド(PhCHO)及び酸素の添加である。そのような場合には、酸素がベンズアルデヒドと反応して過酸化剤(過安息香酸)を発生し、次いでそれが出発物質を酸化させる。別の例としては、p-、o-またはm-クロロベンズアルデヒドのいずれかと酸素を出発物質に添加して、それぞれp-、o-またはm-クロロ過安息香酸を発生さ

せる例がある。そのような場合には、アルデヒドはそれだけで添加し、酸素はそのような目的のための当業者に公知であるいずれかの公知の装置を使用することにより反応媒体に吹き込む。

【0011】当業者には容易に分かるように（そして決定しうるように）、本発明の方法に使用する過酸、あるいは過酸の“現場”発生が望ましい場合にはアルデヒド及び酸素の濃度は、使用する出発物質、過酸等に依存して変化する。それにもかかわらず、本発明の方法に使用する出発物質1モル/リットル(M)当たり、1モル/リットル(M)以上の過酸が使用されるであろうと考えられる。好ましくは、本発明の方法に使用する出発物質1.0M当たり、1.1M以上の過酸が使用されるであろう。出発物質1.0M当たり、約2.0M以上の過酸を使用することが更に好ましい。出発物質1.0M当たり、約3.0M以上の過酸を使用することが更に好ましい。本発明の方法において、出発物質1.0M当たり約3.0M以下の過酸を使用することが更に好ましい。

【0012】本発明の新規モノマー化合物の合成法においては、出発物質の酸化が実施される条件及び時間は、使用する出発物質、所望のモノマー化合物及び/またはその濃度にしたがって、当業者により決定されるように最適化されうる。しかしながら、時間に関しては、出発物質の酸化は少なくとも約10分間実施されるであろうと考えられる。更に、出発物質の酸化は約48時間まで実施されるであろうと考えられる。しかしながら、所望に応じてあるいは必要に応じて、10分以下及び/または48時間以上方法を実施しうことは理解されるべきである。

【0013】温度に関しては、出発物質の酸化が約0℃以上の温度で実施されるであろうと考えられる。更に、出発物質の酸化は約120℃以下の温度で実施されるであろうと考えられる。しかしながら、所望に応じてあるいは必要に応じて、0℃以下及び/または120℃以上の温度で方法を実施しうことは理解されるべきである。好ましい作業条件は、約20乃至約80℃の温度において約1時間乃至約24時間出発物質の酸化を実施することであろうと考えられる。約40℃において出発物質の酸化を実施することが特に好ましい。

【0014】本発明の方法にしたがってモノマー化合物を形成するための環状ジケトンの酸化は溶媒の存在下で実施されるのが更に好ましい。本発明のモノマーを合成するために選択される溶媒はまた、当業者により決定される仕事に適するものであればいずれでもよい。この点に関しては、ジクロロメタン及び1,2-ジクロロエタンが特に好ましい。最後に、本発明の方法による環状ジケトンの酸化、特に未置換シクロヘキサジオン（更に好ましくは1,4-シクロヘキサジオン）の酸化が触媒の作用下で実施されるのが好ましいことは注目される。この点に関して有用な触媒の例は、Ni(acac)<sub>2</sub>、Ni(dmp)

<sub>2</sub>（ビス（ジピバロイルメタノタ）ニッケル(II)を意味する）(Yamada, T.; Takahashi, K.; Kato, K.; Takai, T.; Inoki, S.; Mukaiyama, T. Chem. Lett. 1991, 641を参照されたい)、Ni(OAc)<sub>2</sub>、Cu(OAc)<sub>2</sub> (Bohm, C.; Schlingloff, G.; Weickhardt, K. Tetrahedron Lett. 1993, 34, 3405を参照されたい)、ヘテロポリオキソメタレート (Hamamoto, M.; Nakayama, K.; Nishiyama, Y.; Ishii, Y. J. Org. Chem. 1993, 58, 6421を参照されたい)、酸化鉄(III)、酸化コバルト(III) (Li, X.; Wang, F.; Zhang, H.; Wang, C.; Song, G. Synth. Commun. 1996, 26, 1613を参照されたい)である。この点に関しては、触媒は酸化鉄(III)であるのが好ましい。

【0015】本発明の方法に使用する触媒及びその濃度は、当業者に容易に理解されるように種々の因子に依存して変化するであろう。本発明の更に別の面においては、ポリマー、特にポリ（オキセパン-ジオン）のようなポリエステルケトン、好ましくはポリ（未置換オキセパン-ジオン）、更に好ましくはPε-CLの代わりに使用しうるPKCLを調製するための重合法が開示されている。この方法は、本発明の環状エステルケトン化合物、特にオキセパン-ジオン、更に特に未置換オキセパン-ジオン、及び最も特に2-オキセパン-1,5-ジオンの重合を特徴とする。この方法は、所望に応じて、及び当業者により容易に決定されうるように、溶液重合法または塊状重合法のいずれでもよい。

【0016】本発明の重合法においては、環状エステルケトン（特に未置換オキセパン-ジオンのようなオキセパン-ジオン、特に2-オキセパン-1,5-ジオン）の重合は、当業者に公知のいずれかの種類の開始剤により促進しうる。都合のよいエネルギーの空いているp、dまたはf軌道を含む金属、例えば、Mg、Ti、Zr、Zn、Sn、Al、Y、La、Hf及びSmのような希土類原子の金属アルコキシドが特に魅力的である。好ましくは、本発明の重合法においては開始剤としてアルミニウムイソプロポキシド [Al(OiPr)<sub>3</sub>] が使用される。

【0017】当業者には容易に分かるように（そして決定しうるように）、本発明の方法に使用する開始剤の濃度は、それにより得られるのが望ましいポリマーを得るのに必要に応じて変化する。この点に関しては、使用する開始剤の濃度は、それにより得られるポリマーの所望の分子量により決定される。本発明の重合法においては、重合は当業者に公知のいずれかの種類の触媒により促進しうる。アルコール、アミン、チオール及び水のようなプロトン種の存在下における、都合のよいエネルギーの空いているp、dまたはf軌道を含む金属、例えば、Mg、Ti、Zr、Zn、Sn、Al、Y、La、Hf及びSmのような希土類原子の金属酸化物、ハライドまたはカルボシレートが特に魅力的である。

【0018】そのような重合法は、触媒としてSn[OC(O)-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>（本明細書においては

錫オクトエートと呼ぶ)を使用するのが更に好ましい。当業者には容易に分かるように(そして決定しうるように)、本発明の方法に使用する触媒の濃度は、それにより得られるのが望ましいポリマーを得るのに必要に応じて変化しうる。更に、本発明の重合法においては、重合は、非極性乃至中程度の極性溶媒の溶液中、及び無溶媒中で、いずれかの種類の前述の触媒/開始剤の使用により更に促進しうると考えられる。

【0019】本発明の重合方法において使用する作業条件及び時間は、使用する方法、その際使用する出発物質の濃度、所望のポリマー及び/またはその量にしたがって、当業者により容易に決定及び最適化されうる。しかしながら、本発明の重合方法は0°C以上の温度で実施されると考えられる。更に、重合は20°C以上の温度で実施されると考えられる。更にこの点に関しては、重合は約180°C以下の温度で実施されると考えられる。更に、重合は約120°C以下の温度で実施されると考えられる。しかしながら、当業者には容易に理解されるように、所望に応じてあるいは必要に応じて、本発明の方法は約0°C以下及び/または180°C以上の温度で実施されうるとは理解されるべきである。

【0020】本発明の更に別の面においては、本発明の重合法により得られる(及び得られた)ポリ(エステルケトン)ポリマーが開示されている。本発明によるポリ(エステルケトン)ポリマー、特にポリ(未置換オキセパンジオン)ポリマーのようなポリ(オキセパンジオン)ポリマー、好ましくはPKCLは、フィルム、包装材料及び厨芥袋において特にPVCに代わる特に有用なポリマーである。この点に関しては、ポリ(エステルケトン)ポリマーの融点が約156°Cで、ガラス転移温度が約41°Cであることが注目される。したがって、これらのポリマーは、Pε-CLが低融点(約60°C)のために使用できない幅広い種類の用途に使用しうる。

【0021】特に記述しない限り、本明細書において“ポリマー”及び“ポリマー樹脂”という用語は、ホモポリマー、コポリマー、ターポリマー等及びそのブレンド及びアロイを言及するのに使用され、それらを含む。特に記述しない限り、本明細書において“コポリマー”という用語は、2種類の異なるモノマーから形成されているポリマーを言及し、ブロック、グラフト、ランダム及び交互ポリマー、及びそのブレンド及びアロイを含む。この点に関しては、コポリマーを構成するポリマーは、2種類以上の異なるモノマーを同時に同一反応器中で重合させて(通常共重合と呼ぶ)形成してもよいし、相互に反応性があってもなくても別々に形成して混合してもよい。

【0022】所望であれば、本発明のポリ(エステルケトン)ポリマーは、1種類以上のその他のモノマーと重合するかまたは(例えば、ジブチル錫酸化物のようなエステル交換触媒の存在下で混合することにより)個々に合

成したポリマーを(相互に化学的反応性があってもなくても)混合することによりコポリマー(限定するわけではないがターポリマーを含む)として形成しうる。本発明の好ましいポリ(エステルケトン)コポリマーは、KCLと1種類以上のその他のモノマーとのコポリマーである。好ましくは、1種類以上のその他のモノマーにはε-CLが含まれる。KCLと組み合わせうる(ランダムまたは逐次的コモノマー分布)その他のモノマー/ポリマーには、限定するわけではないが、置換または未置換のラクチド、グリコシド、β-, γ-, δ-及びε-ラクトン及びそれらのポリマーが含まれる。

【0023】この点に関しては、KCL及びε-CLのコポリマーが特に好ましいと考えられる。好ましくは、そのようなP(KCL-ε-CL)コポリマーは約1質量%以上のKCLを含む。そのようなP(KCL-ε-CL)コポリマーは約5質量%以上のKCLを含むのが更に好ましい。この点に関しては、そのようなP(KCL-ε-CL)コポリマーは約8質量%以上のKCLを含むのが最も好ましい。更に、そのようなP(KCL-ε-CL)コポリマーは約99質量%以下のKCLを含むのが好ましい。そのようなP(KCL-ε-CL)コポリマーは約80質量%以下のKCLを含むのが更に好ましい。この点に関しては、そのようなP(KCL-ε-CL)コポリマーは約50質量%以下のKCLを含むのが最も好ましい。

【0024】本発明の方法により提供された本発明によるPKCLコポリマー[特にP(KCL-ε-CL)ランダムコポリマー]は、融点が高く(約80乃至約150°C)、ガラス転移温度が低い(約-20乃至約35°C)。前述のように本発明の新規環状エステルケトン(モノマー)化合物、その合成法、本発明のポリ(エステルケトン)ポリマー及びその調製法について記載したが、以下の実施例は説明のためのみに提供するのであって、本発明の範囲を限定するつもりはない。

【0025】

#### 【実施例】実施例1

##### KCLモノマー化合物の合成

KCLモノマーの試料を以下のようにして調製した。隔壁及び三方コック及びその上にガス排気バルブが設けられている冷却ジャケットを具備する二口ガラス反応器に以下のものを添加した。0.17Mの1,4-シクロヘキサジオン(98質量%) (ALDRICH)、0.5Mのベンズアルデヒド(99質量%、使用前に蒸留した) (ALDRICH)、0.001667MのFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.999質量%、100メッシュ) (ACROS)及び60mlの1,2-ジクロロエタン(J.T.BAKER 8042)(分析(GC)最低値99.5質量%)(使用直前に分子篩(4Å) (ALDRICH)上で乾燥させた)。次いで反応器を40°Cの油浴中で6時間電磁攪拌しながら、溶液を飽和させるように毛細管から反応媒体中に酸素を吹き込んだ。6時間後に酸素の吹き込みを中止し、反応器を開く前にその温度を20°Cに低下させた。

【0026】回転フィルムエバポレータ (BUCHI水浴B-480) を用い、減圧下で溶媒を蒸発させた後、沈殿物を回収した。次いで回収した粗生成物を分析し、 $^1\text{H-NMR}$ により2-オキセパン-1,5-ジオンへの変換を決定した。得られた2-オキセパン-1,5-ジオン (KCL) の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルは、25°CにおいてBruker AN400超伝導電磁システムを用いFTモードで、 $\text{CDCl}_3$ 中400MHzで記録した。この分析結果は、沈殿物が29質量%の1,4-シクロヘキサジオン及び71質量%のKCLを含むことを示した。

#### 【0027】実施例2

##### KCLモノマー化合物の合成

各試料において、0.17Mの1,4-シクロヘキサジオン (本明細書においては“ジオン”と呼ぶ場合もある)；150mlの1,2-ジクロロエタンを使用し、反応時間は以下のように変化させたこと以外は、実施例1に記載したのと同一の成分を用い、同一の方法に従って更に

3種類のKCLモノマーの試料を調製した。これらの追加の3種類の試料のうち第一の試料 (試料2A) においては、反応は酸素を添加しながら3時間実施し、これらの追加の3種類の試料のうち第二の試料 (試料2B) においては、反応は酸素を添加しながら6時間実施し、かつこれらの追加の3種類の試料のうち第三の試料 (試料2C) においては、反応は酸素を添加しながら16時間実施した。各試料においては、ジオンの酸化は150mlの $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 及び $\text{PhCHO}$  / [ジオン] = 3 / 1；[ジオン] $_0$  = 0.17Mの存在下40°Cで実施した。反応後、生成したKCLを回収し、その量を実施例1に記載したように $^1\text{H-NMR}$ により決定した。これらの結果は以下のとおりである。

#### 【0028】

##### 【表1】

試料	時間 (時間)	KCL への転化率
試料 2A	3	10%
試料 2B	6	37%
試料 2C	16	75%

【0029】反応の開始時のジオンの量の効果は、“現場で”発生する酸化剤 (過安息香酸) の量を制限する酸素の吹き付けに帰した (実施例1及び2Bを比較されたい)。反応時間が長いほど反応器に導入される酸素の量が増大する。しかしながら、ラクトンの濃度は、反応媒体へのその分解により限定される。

#### 【0030】実施例3

##### KCLモノマー化合物の合成

以下のようにして更に2種類のKCLモノマーの試料を調製した。純度70~75% (過酸中) のm-クロロ過安息香酸 (m-CPBA) を得た (ACROS)。このm-CPBAを、pH=7.5の滷液が得られるまでリン酸緩衝液 (pH=7.5) で洗浄した。次いで残存した過酸を減圧下周囲温度で48時間乾燥させた。(Vogel's, Textbook of Practical Organic Chemistry, 5<sup>th</sup> Edition, p.457)。ガスクロマトグラフィーにより分析すると、この精製m-CPBAは99%以上の純度を有した。ガスクロマトグラフィーは、長さ30m (内径0.32mm、フィルム1 $\mu\text{m}$ ) のカラムDB5を具備するVARIAN STAR 3400 CXクロマトグラフで実施した。m-CPBAをジクロロメタンに溶解させた。0.06Mの1,4-シクロヘキサジオン (98質量%) (ALDRICH)、及び0.715Mの精製m-CPBA (ACROS) を500mlの反応器に入れた。その後、使用直前に分子篩 (ALDRICH) 上で乾燥させた200mlの市販のジクロロメタン (99.5質量%) (ACROS) を反応器に添加し、溶液を40°Cで16時間還流させた。

【0031】減圧下で溶媒を蒸発させた後、沈殿物を回収し、250mlのジエチルエーテルを用いた洗浄を3回

実施し、滷過して一定質量になるまで減圧下で乾燥させた。次いで、2-オキセパン-1,5-ジオン (KCL) の収率を計算するために回収した乾燥生成物を秤量し、得られたKCLの純度を $^1\text{H-NMR}$ で決定した。純度を決定するために得た2-オキセパン-1,5-ジオン (KCL) の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルは、25°CにおいてBruker AN400超伝導電磁システムを用いたFTモードで、 $\text{CDCl}_3$ 中400MHzで記録した。2-オキセパン-1,5-ジオンに関して約56%の収率 (ジオン出発物質のモル数に対するモル数) が計算され、得られたKCL生成物の $^1\text{H-NMR}$ による分析によれば、2-オキセパン-1,5-ジオンの純度は約90%であることが示された。

#### 【0032】実施例4

##### KCLモノマー化合物の合成

以下のようにして更に6種類のKCLモノマーの試料を調製した。純度70~75% (過酸中) のm-クロロ過安息香酸 (m-CPBA) を得た (ACROS)。このm-CPBAを、pH=7.5の滷液が得られるまでリン酸緩衝液 (pH=7.5) で洗浄した。(Vogel's, Textbook of Practical Organic Chemistry, 5<sup>th</sup> Edition, p.457) 次いで残存した過酸を減圧下周囲温度で48時間乾燥させた。各試料について、19.8mMの1,4-シクロヘキサジオン (98質量%) (ALDRICH) 及び22.6mMの精製m-CPBAを50mlの反応器に入れた。その後、使用直前に分子篩 (ALDRICH) 上で乾燥させた市販のジクロロメタン (ACROS) (最低純度99.5質量%) を、各試料の得られた溶液が以下の1,4-シクロヘキサジオン濃度となるような量だけ反応器に添加した。試料4A-0.14M；

試料4B-0.2M; 試料4C-0.33M; 試料4D-0.55M; 試料4E-0.85M; 及び試料4F-0.99M。次いで、各試料の溶液を40°Cで4時間還流させた。減圧下で溶媒を蒸発させた後、沈殿物を回収し、40mlのジエチルエーテルを用いた洗浄を3回実施し、濾過して一定質量になるまで減圧下で乾燥させた。次いで、2-オキセパン-1,5-ジオンの収率を計算するために回収した乾燥生成物を秤量した。収率の結果は以下のとおりであった。

【0033】  
【表2】

試料	濃度	収率
試料 4A	0.14M	47%
試料 4B	0.2M	54%
試料 4C	0.33M	56%
試料 4D	0.55M	60%
試料 4E	0.85M	58%
試料 4F	0.99M	58%

#### 【0034】実施例5

##### KCLの精製

実施例3に記載したようにして得られたKCL 7.42gを、減圧下で予熱した2リットルの二口ガラス反応器に入れた。次いで、1500mlのトルエン (ACROS) (CaH<sub>2</sub>上で還流することにより予め乾燥させ、使用直前に減圧蒸留した) を毛細管により反応器に添加した。次いで2gのCaH<sub>2</sub>を窒素雰囲気下で攪拌しながら導入し、溶液を激しく攪拌しながら周囲温度に16時間保持した。次いで溶液を窒素雰囲気下でPYREXフィルター (多孔性: 17~40µm) により濾過し、減圧下で加熱することにより予め状態調節した別の2リットルの反応器に移した。次いでトルエンの一部 (1000ml) を減圧下で蒸発させ、一晚6°Cに再冷却すると、KCLは不溶性となった。デカンテーションした後、残存する溶媒を窒素雰囲気下で毛細管から除去した。次いで回収されたKCLを周囲温度及び減圧下で24時間乾燥させて回収した。

【0035】次いで2-オキセパン-1,5-ジオン (KCL) の収率を計算するために回収した乾燥生成物を秤量し、得られたKCLの純度を<sup>1</sup>H-NMRにより決定し、毛細管融点測定装置 (ELECTROTHERMAL 9100) を用いて融点を測定した。純度を決定するために得た2-オキセパン-1,5-ジオン (KCL) の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルは、Bruker AN400超伝導電磁システムを用いたFTモードで、CDCl<sub>3</sub>中400MHzで記録した。2-オキセパン-1,5-ジオンに関して約70%の収率 (導入されたKCLのモル数に対するモル数) が計算され、2-オキセパン-1,5-ジオン (KCL) 生成物の<sup>1</sup>H-NMRによる分析によれば、純度は約98%であることが示された。更に、そのようにして得られたKCLについて約110~112°Cの融点が決定された。

#### 【0036】実施例6

##### KCLモノマーの長期安定性

実施例3に記載したようにして合成したKCLモノマーを減圧下で24時間乾燥させた。このようにして得られた

KCLモノマーの試料を、空気雰囲気中及び自然光中周囲温度で3ヶ月貯蔵した。次いでこのようにして得られたKCLモノマーの別の試料を窒素雰囲気下-20°Cで3ヶ月貯蔵した。貯蔵期間の後、各試料を実施例3に記載したようにして<sup>1</sup>H-NMRにより、また実施例3に記載したようにしてガスクロマトグラフィーにより分析した。これらの分析によれば、いずれの試料もKCLモノマーが分解した形跡は示されなかった。

#### 【0037】実施例7

##### KCLの単独重合

次いで、実施例1に記載したようにして得られたKCLを、PKCLを製造するために錫オクトエートの存在下で重合させた。三方コック及びゴム隔壁を具備し、その上にガス排気バルブが設けられた反応管を、(Bunsenバーナーにより減圧下に) 予め3回状態調節した。その後、窒素雰囲気下で、実施例1に記載したようにして得られたKCL 2.5mMを反応管に添加した。次いで、製造業者により提供されたSn(Oct)<sub>2</sub> (TEGOKAT 129, TH. GOLDSMITH AG) の0.05Mトルエン (ACROS) (CaH<sub>2</sub>上で還流することにより予め乾燥させ、使用直前に減圧蒸留した) 溶液1mlを毛細管より反応器に添加した。次いで反応管を約100°Cの油浴中に攪拌しながら保持した。16時間後に反応を停止した。紙で濾過することによりポリマーPKCLを反応環境から回収し、メタノールで十分に洗浄した。次いでこのようにして得られたポリマーを、一定質量になるまで減圧下で乾燥させた。PKCLの収率は (モノマーの質量に関して) 約95%であった。

【0038】次いで、前述のようして得られたPKCLを、<sup>1</sup>H-NMR (実施例1に記載した)、DSC (インジウムで検量し、製造業者の指示に従ってDupont 910 Differential Scanning Calorimeter thermal analyzerを使用した) 及び熱重量分析 (TGA) (窒素雰囲気下でDupont TGA 51熱重量分析計を用いて実施した (加熱速度=10°C/分)) により特性決定した。DSC分析によれば、そ

のようにして得られたPKCLは約156°Cの特に高い融点 ( $T_m$ ) ( $\Delta H_m = 9.0 \text{ J/g}$ ) 及び約32°Cのガラス転移温度 ( $T_g$ ) を有した。TGA分析によれば、約198°Cの温度で5質量%の損失が示された。分解温度は約220°Cであることが決定された。

#### 【0039】実施例8

##### KCLの単独重合

三方コック及びゴム隔壁を具備する反応管に、実施例3に記載したようにして得られたKCL 0.8gを導入した。Sn(Oct)<sub>2</sub> (TEGOKAT 129, Th. Goldschmidt AG) の0.05Mトルエン (CaH<sub>2</sub>上で予め乾燥させ蒸留した) 溶液1.25mlを反応器に入れた。次いで、トルエンを減圧下で蒸発させた。反応管を約100°Cに保持した油浴中に攪拌しながら保持した。2時間後に反応を停止した。紙で濾過することによりポリマーPKCLを回収し、メタノールで十分に洗浄した。次いでこのようにして得られたポリマーを、一定質量になるまで減圧下で乾燥させた。PKCLの収率は(モノマーの質量に関して)約98%であった。得られたPKCLは、約156°Cの高融点 ( $T_m$ ) 及び約35°Cのガラス転移温度 ( $T_g$ ) を有した。

#### 【0040】実施例9

##### KCLの単独重合

三方コック及びゴム隔壁を具備する反応管を、(Bunsenバーナーにより減圧下に) 予め3回状態調節した。その後、窒素雰囲気下で、実施例5に記載したようにして得られた精製KCL 0.6g、Sn(Oct)<sub>2</sub> (TEGOKAT 129, TH. GOLDSMITH AG) の0.08M溶液0.1ml及び0.9mlのトルエン (ACROS) (CaH<sub>2</sub>上で還流することにより予め乾燥させ、使用直前に減圧蒸留した) を毛細管より反応器に添加した。反応管を90°Cに保持した油浴中に攪拌しながら保持した。6時間後に反応を停止した。紙で濾過することにより反応環境中に沈殿したポリマーPKCLを回収し、製造業者から供給されたままのメタノール (LAB CHEMISTRY 1340分析: 99質量%) で十分に洗浄した。次いでこのようにして得られたポリマーを、一定質量になるまで減圧下で乾燥させた。PKCLの収率は(モノマーの質量に関して)約90%であった。

#### 【0041】実施例10

##### 広角X線散乱 (WAXS) によるPKCLの特性決定

TOSUOモノマー (Macromolecules 1997, 30, 406-409に記載されたようにして得られた) 及び実施例7に記載したようにして得られたPKCLポリマーを用いて得られたPKCLの試料をWAXSにより分析した。粉末WAXS図は、受容スリットの後に位置するグラフィートモノクロメータを具備するPhilips goniometer PW 1050、Philips generator PW 1130 (40kV-20mA、 $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) におけるNiフィルターCu $\alpha$ 放射線) 及びPhilips Proportional Detector PW 1352を有する回折計で記録した。この分析結果によれば、両方のモノマーから得られたPKCL

は、100/40/10の相対強度の主要な3個のピークを有することが示された。TOSUOから得られたPKCLに関しては、それぞれ4.1、3.4及び2.8Åにおいて、KCLから得られたPKCLに関しては、それぞれ4.1、3.4及び2.8Åにおいて検出された。

#### 【0042】実施例11

##### $\epsilon$ -CLとの共重合

次いで、実施例1に記載したようにして得られたKCLを、100°Cにおいて錫オクトエートの存在下で16時間 $\epsilon$ -CLと共重合させ、KCLのモル分率が0.29であるP(KCL- $\epsilon$ -CL)コポリマーを製造した。三方コック及びゴム隔壁を具備する反応管を、(Bunsenバーナーにより減圧下に) 予め3回状態調節した。その後、窒素雰囲気下で、2mMのKCL (実施例1に記載したようにして得た)、3.6mMの $\epsilon$ -CL (ACROS) (CaH<sub>2</sub>上で還流することにより予め乾燥させ、使用直前に減圧蒸留した)、Sn(Oct)<sub>2</sub> (TEGOKAT 129, TH. GOLDSMITH AG) の0.05M溶液0.1mlを0.9mlのトルエン (ACROS) (CaH<sub>2</sub>上で還流することにより予め乾燥させ、使用直前に減圧蒸留した) に溶解させたものを毛細管より反応器に添加し、モノマー供給材料中のKCLモル分率 $f_{KCL}$ が0.36になるようにした。反応管を約100°Cの油浴中に攪拌しながら保持した。16時間後に反応を停止した。製造業者から供給されたままのメタノール (LAB CHEMISTRY 1340分析: 99質量%) 中に沈殿させることにより、反応環境中からコポリマーを回収した。

【0043】次いで、このようにして得られたポリマーを一定質量になるまで減圧下で乾燥させた。P(KCL- $\epsilon$ -CL)の収率は(モノマーの質量に関して)約92%であった。次いで前述のようにして得られたP(KCL- $\epsilon$ -CL)を、<sup>1</sup>H-NMR (実施例1に記載した)、サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) (Hewlett-Packard 1037A屈折率検出計を具備するHewlett-Packard 1090液体クロマトグラフィー及び、Macromolecules, 1997, 30, 1947-1954に記載された報告書を用いTHF中で実施した)、DSC (インジウムで検量し、製造業者の指示に従ってDupont 910 Differential Scanning Calorimeter thermal analyzerを使用した) 及び熱重量分析 (TGA) (窒素雰囲気下でDupont TGA 51熱重量分析計を用いて実施した (加熱速度=10°C/分)) により特性決定した。<sup>1</sup>H-NMRによれば、コポリマー中のKCLモル分率 $f_{KCL}$ は0.29であった。また、SECによれば、P(KCL- $\epsilon$ -CL)コポリマーの数平均分子量は約5200であり、多分散性指数は2.6であることが見いだされた。更に、DSC分析によれば、P(KCL- $\epsilon$ -CL)コポリマーは約77°C及び約90°Cの2つの融点 ( $T_m$ ) 及び約3°Cのガラス転移温度 ( $T_g$ ) を有することが見いだされた。

#### 【0044】実施例12

##### $\epsilon$ -CLとの共重合

三方コック及びゴム隔壁を具備する反応管を、(Bunsen



バーナーにより減圧下に) 予め3回状態調節した。その後、窒素雰囲気下で、0.32gの精製KCL(実施例5に記載したようにして得られた)を反応管に添加した。次いで0.52gの $\epsilon$ -CL(ACROS)(CaH<sub>2</sub>上で還流することにより予め乾燥させ、使用直前に減圧蒸留した)を、この場合も(Bunsenバーナーにより減圧下に)予め3回状態調節した皮下注射用シリンジで反応管に添加した。更に、Sn(Oct)<sub>2</sub>(TEGOKAT 129, TH. GOLDSMITH AG)の0.003M溶液4.6mlを0.9mlのトルエン(ACROS)(CaH<sub>2</sub>上で還流することにより予め乾燥させ、使用直前に減圧蒸留した)に溶解させたものを、この場合も皮下注射用シリンジで反応管に添加した。

【0045】次いでトルエンを減圧下で蒸発させ、反応管を120℃の油浴中で攪拌しながら4時間保持した。4時間後に反応を停止した。次いで得られた粘性の溶液を2mlのテトラヒドロフラン(純度99質量%) (ACRO

S)で希釈した。P(KCL- $\epsilon$ -CL)を、製造業者から供給されたままの冷たいメタノール(LAB CHEMISTY 1340分析:99質量%)20mlで沈殿させた。次いでこのようにして得られたポリマーを、一定質量になるまで減圧下で乾燥させた。P(KCL- $\epsilon$ -CL)の収率は(モノマーの質量に関して)約84%であった。

#### 【0046】実施例13

##### $\epsilon$ -CLとの共重合

KCL、 $\epsilon$ -CL及びSn(Oct)<sub>2</sub>の量が以下の表3に示される量であること以外は実施例11に記載したようにして更に3種類のP(KCL- $\epsilon$ -CL)コポリマーを調製した。次いでこれらのコポリマーを回収し、実施例12に記載したようにして分析した。これらの分析結果を以下の表3に示す。

#### 【0047】

【表3】

KCL量	$\epsilon$ -CL量	Sn(Oct) <sub>2</sub> 0.05M量	収率	f <sub>KCL</sub>	T <sub>g</sub>	T <sub>m</sub>
0.294g	0.3ml	1ml	85%	0.41	6℃	78℃及び94℃
0.183g	0.125ml	0.5ml	95%	0.50	9℃	86℃及び103℃
0.467g	0.15ml	1ml	88%	0.77	5℃	96℃及び132℃

#### 【0048】実施例14

##### $\epsilon$ -CLとの共重合

三方コック及びゴム隔壁を具備する反応管を、(Bunsenバーナーにより減圧下に)予め3回状態調節した。その後、窒素雰囲気下で、0.06gの精製KCL(実施例5に記載したようにして得られた)を反応管に添加した。KCLモノマーは、トルエン(3×7ml)(CaH<sub>2</sub>上で予め乾燥させ減圧蒸留した)を用い3回共沸蒸留することにより精製し、次いで0.52gの $\epsilon$ -CL(ACROS)(CaH<sub>2</sub>上で予め乾燥させ減圧蒸留した)を、この場合も(Bunsenバーナーにより減圧下に)予め3回状態調節した皮下注射用シリンジで反応管に添加した。3mlのトルエン(CaH<sub>2</sub>上で予め乾燥させ減圧蒸留した)を、90℃の油浴中に攪拌しながら10分保持した反応管に入れた。次いで、2回昇華させてから窒素雰囲気下でトルエン(CaH<sub>2</sub>上で予め乾燥させ減圧蒸留した)に溶解させたAl(OiPr)<sub>3</sub>の0.11M溶液0.4mlを皮下注射用シリンジで反応管に添加した。反応管を90℃の油浴中で攪拌しながら4時間保持した。4時間後に反応を停止した。次いで得られた粘性の溶液を2mlのテトラヒドロフラン(ACROS)で希釈した。次いでコポリマーを、20mlの冷たいメタノール(Lab Chemistry、99質量%)中に沈殿させた。次いでこのようにして得られたポリマーを、一定質量になるまで減圧下で乾燥させた。P(KCL- $\epsilon$ -CL)の収率は(モノマーの質量に関して)約97%であった。

#### 【0049】実施例15

##### $\epsilon$ -CLとの共重合

三方コック及びゴム隔壁を具備する反応管を、(Bunsenバーナーにより減圧下に)予め3回状態調節した。その後、窒素雰囲気下で、0.32gの精製KCL(実施例5に記載したようにして得られた)を反応管に添加した。次いで、0.52gのCaH<sub>2</sub>上で予め乾燥させ減圧蒸留した $\epsilon$ -CL(ACROS)を、この場合も(Bunsenバーナーにより減圧下に)予め3回状態調節した皮下注射用シリンジで反応管に添加した。Sn(Oct)<sub>2</sub>(TEGOKAT 129, Th. Goldschmidt AG)の0.003Mトルエン溶液2ml及び1-フェニル-2-プロパノール(SIGMA-ALDRICH; 分析; 98%)の0.06Mトルエン溶液0.25ml(いずれの場合もトルエンはCaH<sub>2</sub>上で予め乾燥させ減圧蒸留した)を、皮下注射用シリンジで反応管に添加した。

【0050】次いでトルエンを減圧下で蒸発させ、120℃の油浴中に攪拌しながら1時間保持した。4時間後に反応を停止した。次いで得られた粘性の溶液を2mlのテトラヒドロフラン(ACROS)で希釈した。次いでコポリマーを、20mlの冷たいメタノール(Lab Chemistry、99質量%)中に沈殿させた。次いでこのようにして得られたポリマーを、一定質量になるまで減圧下で乾燥させた。P(KCL- $\epsilon$ -CL)の収率は(モノマーの質量に関して)約84%であった。本明細書において本発明の本質を説明するために本発明の特定の実施態様が示され記載されているが、これは本明細書に開示されている発明を単に説明するためであり、限定するわけではないことは理解されるべきである。

フロントページの続き

(72)発明者 フィリップ レコアント  
ベルギー ベー4000 クワント リュ ジ  
ュリアン ド アンドリモン 15

(72)発明者 ロベール ジェローム  
ベルギー ベー4845 サルト ジャレイ  
リュ アレクサンドル ボーペン 4  
(72)発明者 フィリップ デュボワ  
ベルギー ベー4260 シプレ リュ グラ  
ンデ 1