

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 18 年 11 月 16 日 (2006.11.16)

【公表番号】特表 2006-514709 (P2006-514709A)

【公表日】平成 18 年 5 月 11 日 (2006.5.11)

【年通号数】公開・登録公報 2006-018

【出願番号】特願 2005-500825 (P2005-500825)

【国際特許分類】

C 0 8 F 2/50 (2006.01)

G 0 3 F 7/029 (2006.01)

G 0 3 F 7/027 (2006.01)

G 0 3 F 7/004 (2006.01)

【F I】

C 0 8 F 2/50

G 0 3 F 7/029

G 0 3 F 7/027

G 0 3 F 7/004 5 0 3 Z

【手続補正書】

【提出日】平成 18 年 9 月 20 日 (2006.9.20)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) (1) 酸またはラジカル開始化学反応を受けることができる少なくとも 1 つの反応性種と、

(2) (i) 2 つ以上の光子の吸収によって達成可能である少なくとも 1 つの電子励起状態を有する半導体ナノ粒子の少なくとも 1 つのタイプと、

(ii) 前記半導体ナノ粒子の前記励起状態と相互作用して少なくとも 1 つの反応開始種を形成することができる組成物と、の光化学的に有効な量を含む光開始剤系と、を含む多光子活性化可能な光反応性組成物を提供する工程と、

(b) 前記多光子活性化可能な光反応性組成物を、少なくとも 2 つの光子の吸収を起こすために十分な光で照射し、それによって前記組成物が前記光に露光されるところで少なくとも 1 つの酸またはラジカル開始化学反応を誘導する工程と、を含む、多光子光増感方法。

【請求項 2】

(a) (1) ラジカル開始化学反応を受けることができる少なくとも 1 つの硬化性種と、

(2) (i) 2 つ以上の光子の同時吸収によって達成可能である少なくとも 1 つの電子励起状態を有するコア／シェル半導体ナノ粒子の少なくとも 1 つのタイプと、

(ii) 前記半導体ナノ粒子の前記励起状態と相互作用して少なくとも 1 つの反応開始種を形成することができる組成物と、の光化学的に有効な量を含む光開始剤系と、を含む多光子活性化可能な光反応性組成物を提供する工程と、

(b) 前記多光子活性化可能な光反応性組成物を、少なくとも 2 つの光子の同時吸収を起こすために十分な光で照射し、それによって前記組成物が前記光に露光されるところで少なくとも 1 つのラジカル開始化学反応を誘導する工程と、

を含む、多光子光増感方法。

【請求項 3】

前記半導体ナノ粒子の前記励起状態と相互作用して少なくとも 1 つの反応開始種を形成することができる前記組成物が、(a) 前記半導体ナノ粒子のアップ変換電子発光バンドと重なる電子吸収バンドを有する少なくとも 1 つの一光子光開始剤、または (b) 少なくとも 1 つの電子供与体化合物および / または少なくとも 1 つの電子受容体化合物を含む、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

請求項 1 または 2 に記載の方法によって調製された組成物。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の組成物を含む物品。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0136

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0136】

この発明に対する様々な改良及び変更が、この発明の範囲及び精神から逸脱することなく実施できることは、当業者には明らかであろう。この発明は、本明細書に示した具体的な実施態様及び実施例によって不当に制限することを意図するものではなく、これらの実施例及び実施態様は例として示されるにすぎず、本発明の範囲は、本明細書に記載した特許請求の範囲によってのみ制限されることを意図することが理解されなければならない。

本発明の態様及び本発明に関連する態様としては、以下のものがある。

本発明は、その第一の態様として、

(a) (1) 酸またはラジカル開始化学反応を受けることができる少なくとも 1 つの反応性種と、

(2) (i) 2 つ以上の光子の吸収によって達成可能である少なくとも 1 つの電子励起状態を有する半導体ナノ粒子の少なくとも 1 つのタイプと、

(ii) 前記半導体ナノ粒子の前記励起状態と相互作用して少なくとも 1 つの反応開始種を形成することができる組成物と、の光化学的に有効な量を含む光開始剤系と、を含む多光子活性化可能な光反応性組成物を提供する工程と、

(b) 前記多光子活性化可能な光反応性組成物を、少なくとも 2 つの光子の吸収を起こすために十分な光で照射し、それによって前記組成物が前記光に露光されるところで少なくとも 1 つの酸またはラジカル開始化学反応を誘導する工程と、を含む、多光子光増感方法に関する。

本発明は、その第二の態様として、前記第一の態様において、前記反応性種が硬化性種である多光子光増感方法に関する。

本発明は、その第三の態様として、前記第二の態様において、前記硬化性種が、モノマー、オリゴマー、反応性ポリマー、およびそれらの混合物からなる群から選択される多光子光増感方法に関する。

本発明は、その第四の態様として、前記第三の態様において、前記硬化性種が、付加重合性モノマーおよびオリゴマー、付加架橋性ポリマー、カチオン重合性モノマーおよびオリゴマー、カチオン架橋性ポリマー、およびそれらの混合物からなる群から選択される多光子光増感方法に関する。

本発明は、その第五の態様として、前記第一の態様において、前記反応性種が非硬化性種である多光子光増感方法に関する。

本発明は、その第六の態様として、前記第一の態様において、前記反応性種がラジカル開始化学反応を受けることができる多光子光増感方法に関する。

本発明は、その第七の態様として、前記第一の態様において、前記半導体ナノ粒子が、I V 族、I I I - V 族、I I - V I 族、および I - V I I 族の半導体からなる群から選択

される半導体を含む多光子光増感方法に関する。

本発明は、その第八の態様として、前記第七の態様において、前記半導体がⅢⅤ族またはⅡⅢ-ⅤⅢ族半導体である多光子光増感方法に関する。

本発明は、その第九の態様として、前記第八の態様において、前記半導体がⅡⅢ-ⅤⅢ族半導体である多光子光増感方法に関する。

本発明は、その第十の態様として、前記第九の態様において、前記半導体が亜鉛またはカドミウムを含む多光子光増感方法に関する。

本発明は、その第十一の態様として、前記第一の態様において、前記半導体ナノ粒子が約1.5 nm～約50 nmの範囲の平均直径を有する多光子光増感方法に関する。

本発明は、その第十二の態様として、前記第一の態様において、前記半導体ナノ粒子が、前記半導体の励起子ボア半径以下の平均半径を有する多光子光増感方法に関する。

本発明は、その第十三の態様として、前記第一の態様において、前記半導体ナノ粒子が、前記ナノ粒子と前記反応性種とを相溶化させるのに役立つ表面に付着または表面に結合した有機基を有する多光子光増感方法に関する。

本発明は、その第十四の態様として、前記第一の態様において、前記半導体ナノ粒子がコア/シェル半導体ナノ粒子である多光子光増感方法に関する。

本発明は、その第十五の態様として、前記第一の態様において、前記半導体ナノ粒子が、2つ以上の光子の同時吸収によって達成可能である少なくとも1つの電子励起状態を有する多光子光増感方法に関する。

本発明は、その第十六の態様として、前記第一の態様において、前記半導体ナノ粒子の前記励起状態と相互作用して少なくとも1つの反応開始種を形成することができる前記組成物が、(a)前記半導体ナノ粒子のアップ変換電子発光バンドと重なる電子吸収バンドを有する少なくとも1つの一光子光開始剤、または(b)少なくとも1つの電子供与体化合物および/または少なくとも1つの電子受容体化合物を含む多光子光増感方法に関する。

本発明は、その第十七の態様として、前記第十六の態様において、前記一光子光開始剤が、フリーラジカル源を生成するフリーラジカル光開始剤および紫外線または可視線に露光された時に酸を生成するカチオン性光開始剤からなる群から選択される多光子光増感方法に関する。

本発明は、その第十八の態様として、前記第十七の態様において、前記フリーラジカル光開始剤が、アセトフェノン、ベンゾフェノン、アリールグリオキサレート、アシルホスフィンオキシド、ベンゾインエーテル、ベンジルケタール、チオキサントン、クロロアルキルトリアジン、ビスイミダゾール、トリアシルイミダゾール、ピリリウム化合物、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、メルカプト化合物、キノン、アゾ化合物、有機過酸化物、およびそれらの混合物からなる群から選択され、前記カチオン性光開始剤が、オニウムカチオンと金属またはメタロイドのハロゲン含有錯アニオンとを有するメタロセン塩、有機金属錯カチオンと金属またはメタロイドのハロゲン含有錯アニオンとを有するメタロセン塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、およびそれらの混合物からなる群から選択される多光子光増感方法に関する。

本発明は、その第十九の態様として、前記第一の態様において、前記半導体ナノ粒子の前記励起状態と相互作用して少なくとも1つの反応開始種を形成することができる前記組成物が、(1)前記半導体ナノ粒子のアップ変換電子発光バンドと重なる電子吸収バンドを有する少なくとも1つの一光子光増感剤と、(2)(i)前記一光子光増感剤の電子励起状態に電子を供与できる、前記一光子光増感剤と異なった少なくとも1つの電子供与体化合物、および(ii)前記一光子光増感剤の電子励起状態から電子を受容することによって光増感され、少なくとも1つのフリーラジカルおよび/または酸の形成をもたらすことができる少なくとも1つの電子受容体化合物のどちらかまたは両方と、を含む多光子光増感方法に関する。

本発明は、その第二十の態様として、前記第十九の態様において、前記電子供与体化合物と前記電子受容体化合物との両方を含む多光子光増感方法に関する。

本発明は、その第二十一の態様として、前記第十九の態様において、前記一光子光増感剤が約250～約800ナノメートルの波長の範囲内の光を吸収することができ、2-メチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンを増感することができる多光子光増感方法に関する。

本発明は、その第二十二の態様として、前記第十九の態様において、前記一光子光増感剤が、ケトン、クマリン染料、キサンテン染料、アクリジン染料、チアゾール染料、チアジン染料、オキサジン染料、アジン染料、アミノケトン染料、ポルフィリン、芳香族多環式炭化水素、p置換アミノスチリルケトン化合物、アミノトリアリールメタン、メロシアニン、スクアリリウム染料、シアニン染料、ピリジニウム染料、およびそれらの混合物からなる群から選択される多光子光増感方法に関する。

本発明は、その第二十三の態様として、前記第十九の態様において、前記一光子光増感剤が、キサンテン染料、シアニン染料、ケトン、ケトクマリン、アミノアリールケトン、p置換アミノスチリルケトン化合物、およびそれらの混合物からなる群から選択される多光子光増感方法に関する。

本発明は、その第二十四の態様として、前記第十九の態様において、前記一光子光増感剤が、ローズベンガル、3-メチル-2-[(1E,3E)-3-(3-メチル-1,3-ベンゾチアゾール-2(3H)-イリデン)プロプ-1-エニル]-1,3-ベンゾチアゾール-3-イウムヨージド、カンファキノ、グリオキサール、ピアセチル、3,3,6,6-テトラメチルシクロヘキサジオン、3,3,7,7-テトラメチル-1,2-シクロヘプタンジオン、3,3,8,8-テトラメチル-1,2-シクロオクタンジオン、3,3,18,18-テトラメチル-1,2-シクロオクタデカンジオン、ジピバロイル、ベンジル、フリル、ヒドロキシベンジル、2,3-ブタンジオン、2,3-ペンタンジオン、2,3-ヘキサジオン、3,4-ヘキサジオン、2,3-ヘプタンジオン、3,4-ヘプタンジオン、2,3-オクタンジオン、4,5-オクタンジオン、1,2-シクロヘキサジオン、およびそれらの混合物からなる群から選択される多光子光増感方法に関する。

本発明は、その第二十五の態様として、前記第十六または第十九の態様において、前記電子供与体化合物が、ゼロより大きくp-ジメトキシベンゼンの酸化ポテンシャル以下である酸化ポテンシャルを有する多光子光増感方法に関する。

本発明は、その第二十六の態様として、前記第十六または第十九の態様において、前記電子供与体化合物が、標準飽和カロメル電極に対して約0.3～2ボルトの酸化ポテンシャルを有する多光子光増感方法に関する。

本発明は、その第二十七の態様として、前記第十六または第十九の態様において、前記電子供与体化合物が、アミン、アミド、エーテル、尿素、スルフィン酸およびそれらの塩、フェロシアン化物の塩、アスコルビン酸およびその塩、ジチオカルバミド酸およびその塩、キサンテートの塩、エチレンジアミンテトラ酢酸の塩、(アルキル)_n(アリール)_mボレート(n+m=4)の塩、S_nR₄化合物(各Rが独立に、アルキル、アラルキル、アリール、およびアルカリール基からなる群から選択される)、フェロセン、およびそれらの混合物からなる群から選択される多光子光増感方法に関する。

本発明は、その第二十八の態様として、前記第二十七の態様において、前記電子供与体化合物が、1つ以上のジュロリジニル部分を含有するアミン、アルキルアリールボレート塩、芳香族スルフィン酸の塩、4-ジメチルアミノ安息香酸、エチル4-ジメチルアミノベンゾエート、3-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノベンゾイン、4-ジメチルアミノベンズアルデヒド、4-ジメチルアミノベンゾニトリル、4-ジメチルアミノフェネチルアルコール、1,2,4-トリメトキシベンゼン、およびそれらの混合物からなる群から選択される多光子光増感方法に関する。

本発明は、その第二十九の態様として、前記第十六または第十九の態様において、前記組成物が前記電子供与体化合物を含有しない多光子光増感方法に関する。

本発明は、その第三十の態様として、前記第十六または第十九の態様において、前記電子受容体化合物が、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ジアゾニウム塩、アジニウム塩、

クロロメチル化トリアジン、トリアリールイミダゾリルダイマー、およびそれらの混合物からなる群から選択される多光子光増感方法に関する。

本発明は、その第三十一の態様として、前記第三十の態様において、前記電子受容体化合物が、ヨードニウム塩、クロロメチル化トリアジン、トリアリールイミダゾリルダイマー、スルホニウム塩、ジアゾニウム塩、およびそれらの混合物からなる群から選択される多光子光増感方法に関する。

本発明は、その第三十二の態様として、前記第三十一の態様において、前記電子受容体化合物が、アリールヨードニウム塩、クロロメチル化トリアジン、2, 4, 5 - トリフェニルイミダゾリルダイマー、およびそれらの混合物からなる群から選択される多光子光増感方法に関する。

本発明は、その第三十三の態様として、前記第一の態様において、前記半導体ナノ粒子の前記励起状態と相互作用して少なくとも1つの反応開始種を形成することができる前記組成物が、前記反応性種と異なっている多光子光増感方法に関する。

本発明は、その第三十四の態様として、前記第一の態様において、前記組成物が、前記反応性種を約5重量% ~ 約99.79重量%、前記半導体ナノ粒子を約0.01重量% ~ 約10重量%、および前記半導体ナノ粒子の前記励起状態と相互作用して少なくとも1つの反応開始種を形成することができる組成物を約0.1重量% ~ 約15重量%で含む多光子光増感方法に関する。

本発明は、その第三十五の態様として、前記第一の態様において、前記照射が、少なくとも2つの光子の同時吸収を起こすのに十分な光による多光子光増感方法に関する。

本発明は、その第三十六の態様として、(a)(1)ラジカル開始化学反応を受けることができる少なくとも1つの硬化性種と、

(2)(i)2つ以上の光子の同時吸収によって達成可能である少なくとも1つの電子励起状態を有するコア/シェル半導体ナノ粒子の少なくとも1つのタイプと、

(ii)前記半導体ナノ粒子の前記励起状態と相互作用して少なくとも1つの反応開始種を形成することができる組成物と、の光化学的に有効な量を含む光開始剤系と、を含む多光子活性化可能な光反応性組成物を提供する工程と、

(b)前記多光子活性化可能な光反応性組成物を、少なくとも2つの光子の同時吸収を起こすために十分な光で照射し、それによって前記組成物が前記光に露光されるところで少なくとも1つのラジカル開始化学反応を誘導する工程と、を含む、多光子光増感方法に関する。

本発明は、その第三十七の態様として、前記第三十六の態様において、前記半導体ナノ粒子の前記励起状態と相互作用して少なくとも1つの反応開始種を形成することができる前記組成物が、(a)前記半導体ナノ粒子のアップ変換電子発光バンドと重なる電子吸収バンドを有する少なくとも1つの一光子光開始剤、または(b)少なくとも1つの電子供与体化合物および/または少なくとも1つの電子受容体化合物を含む多光子光増感方法に関する。

本発明は、その第三十八の態様として、前記第一、二または三十六の態様の多光子光増感方法によって調製された組成物に関する。

本発明は、その第三十九の態様として、前記第三十八の態様の組成物を含む物品に関する。