

【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22年7月15日(2010.7.15)

【公表番号】特表2010-510348(P2010-510348A)

【公表日】平成22年4月2日(2010.4.2)

【年通号数】公開・登録公報2010-013

【出願番号】特願2009-537136(P2009-537136)

【国際特許分類】

C 0 8 F 8/00 (2006.01)

C 0 8 F 10/10 (2006.01)

C 0 8 F 8/12 (2006.01)

A 6 1 L 29/00 (2006.01)

A 6 1 L 15/16 (2006.01)

A 6 1 L 31/00 (2006.01)

A 6 1 L 24/00 (2006.01)

【 F I 】

C 0 8 F 8/00

C 0 8 F 10/10

C 0 8 F 8/12

A 6 1 L 29/00 Q

A 6 1 L 29/00 R

A 6 1 L 29/00 P

A 6 1 L 15/01

A 6 1 L 31/00 Z

A 6 1 L 25/00 A

【手続補正書】

【提出日】平成22年5月27日(2010.5.27)

【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

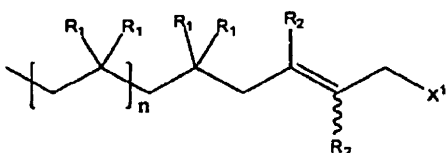
【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

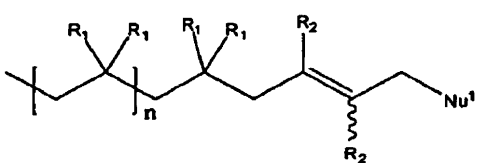
【請求項1】

式(IIIc)の化合物



(IIIc)

を反応させて、X¹をNu¹で求核置換する段階を含む、式(IIIe)の化合物の合成方法：



(IIIe)

式中、

R₁は、それぞれの場合に、独立にHまたはC1-C4アルキル、アルコキシまたは置換もしくは

は無置換アリールであり；

R_2 は、それぞれの場合に、独立にH、 X^2 、 $-CH_2X^2$ 、 $-CHX^2_2$ 、 $-CX^2_3$ 、 $-C \equiv N$ 、または $-NO_2$ であり；

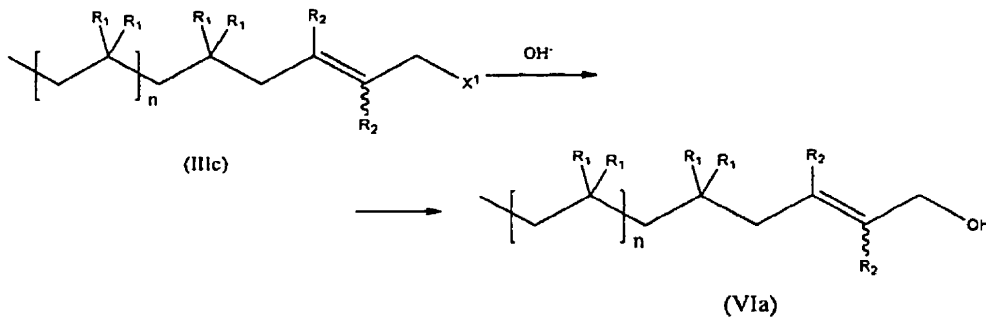
n は2以上の整数であり；

X^1 および X^2 は、それぞれの出現時に、独立にハロゲンであり；かつ

Nu^1 は N_3^- 、 \underline{HC}_2CH_2-O- 、 $HO-$ 、 R^aO- 、チミン、 $-CH_2-C(O)OH$ から選択され、ここで R^a はC1-C12アルキルまたはポリマーもしくはコポリマー断片である。

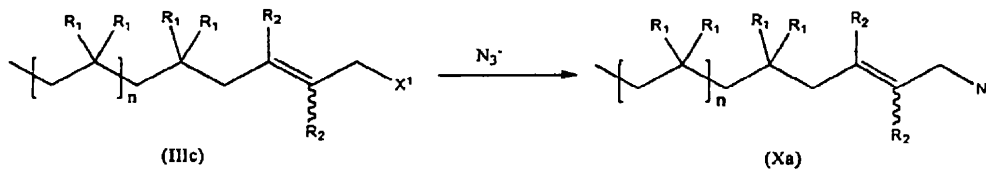
【請求項2】

式(IIIc)の化合物を以下のスキームに従って反応させ、 X^1 を $-OH$ で求核置換する、請求項1記載の方法：



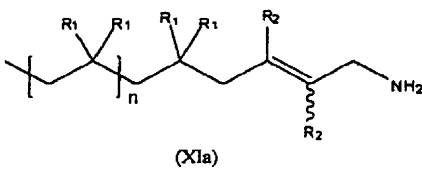
【請求項3】

式(IIIc)の化合物を以下のスキームに従って反応させ、 X^1 を N_3^- で求核置換する、請求項1記載の方法：



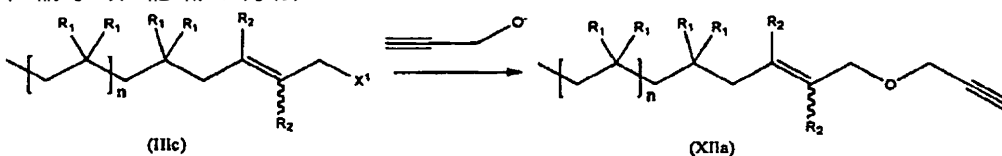
【請求項4】

式(Xa)の化合物を還元して式(XIa)の化合物を生成する段階をさらに含む、請求項3記載の方法：



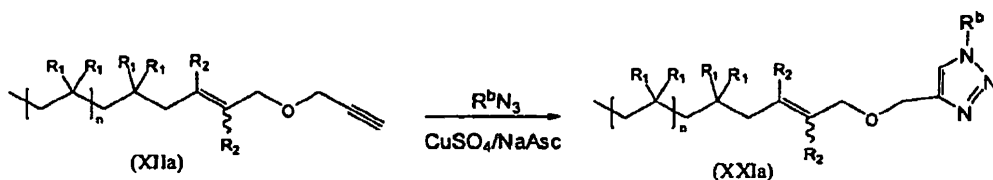
【請求項5】

式(IIIc)の化合物を以下のスキームに従って反応させ、 X^1 を $-OCH_2CCH$ で求核置換する、請求項1記載の方法：



【請求項6】

式(XIa)の化合物を以下のスキームに従って R^bN_3 と反応させ、式(XXIa)の化合物を得る段階をさらに含む、請求項5記載の方法：



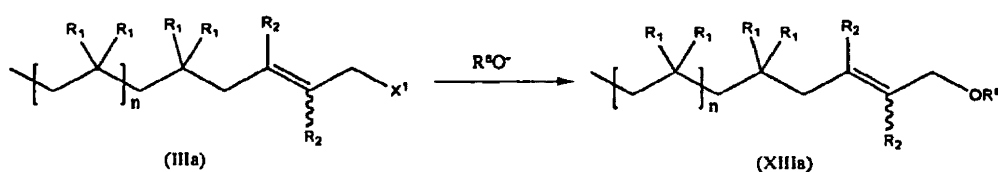
式中、 R^b は置換されていてもよいアルキル、置換されていてもよいアリール、置換されていてもよいヘテロアリールまたはポリマーもしくはコポリマー断片である。

【請求項 7】

R^b が、それぞれハロゲン、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NH}_2$ によって置換されていてもよい、直鎖もしくは分枝アルキル $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n=1\sim 100$)、またはフェニル、ベンジル、チオフェニル、またはPEGである、請求項6記載の方法。

【請求項 8】

式(IIIc)の化合物を以下のスキームに従って反応させ、 X^1 を $-\text{OR}^a$ で求核置換する、請求項1記載の方法：



式中、 R^a はC1-C12アルキルまたはポリマーもしくはコポリマー断片である。

【請求項 9】

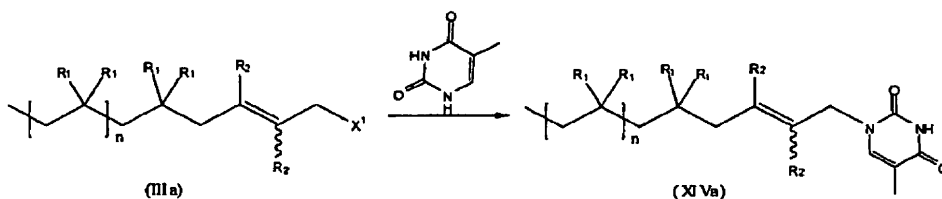
R^a がPEG断片である、請求項8記載の方法。

【請求項 10】

R^a がメチル、エチルまたはポリエチレンオキシド断片である、請求項8記載の方法。

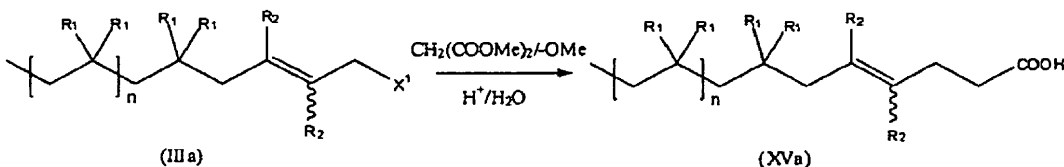
【請求項 11】

式(IIIc)の化合物を以下のスキームに従って反応させ、 X^1 をチミンで求核置換する、請求項1記載の方法：



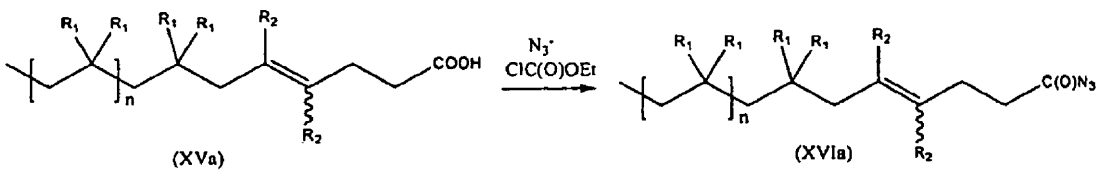
【請求項 12】

式(IIIc)の化合物を以下のスキームに従って反応させ、 X^1 を $-\text{CH}_2-\text{COOH}$ で求核置換する、請求項1記載の方法：



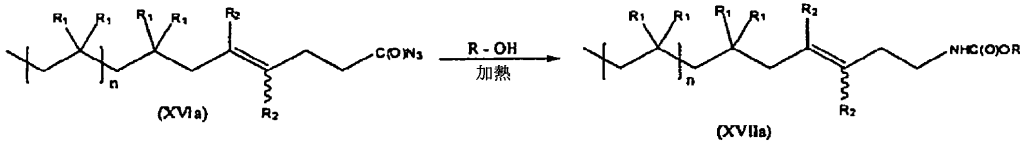
【請求項 13】

式(XVa)の化合物を以下のスキームに従ってアジドと反応させ、式(XVIa)の化合物を生成する段階をさらに含む、請求項12記載の方法：



【請求項 14】

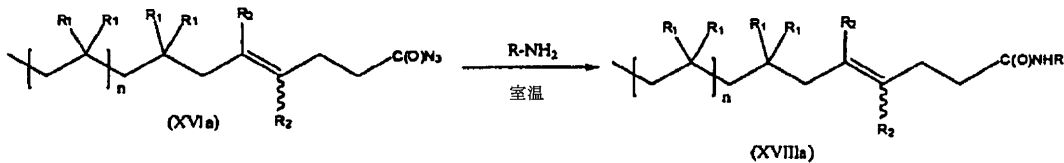
式 (XVIa) の化合物をアルコール R-OH と反応させ、式 (XVIIa) の化合物を生成する段階をさらに含む、請求項 13 記載の方法：



式中、R は C1-C12 アルキル である。

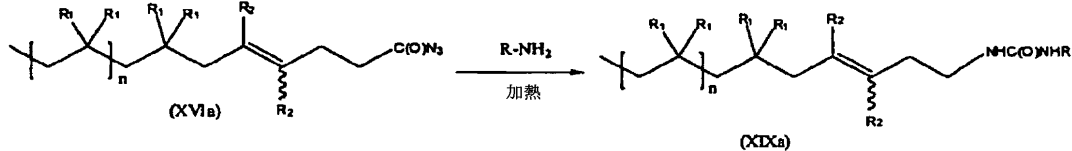
【請求項 15】

式 (XVIa) の化合物を式 R-NH₂ のアミンと反応させ、式 (XVIIIa) の化合物を生成する段階をさらに含む、請求項 13 記載の方法：



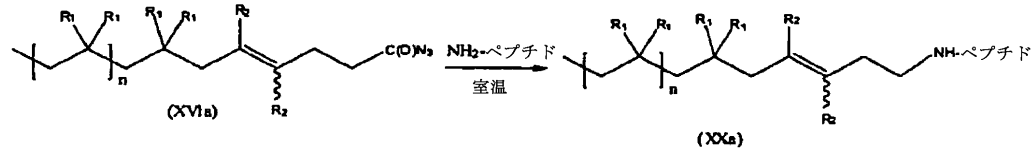
【請求項 16】

式 (XVIa) の化合物を式 R-NH₂ のアミンと反応させ、式 (XIXa) の化合物を生成する段階をさらに含む、請求項 13 記載の方法：



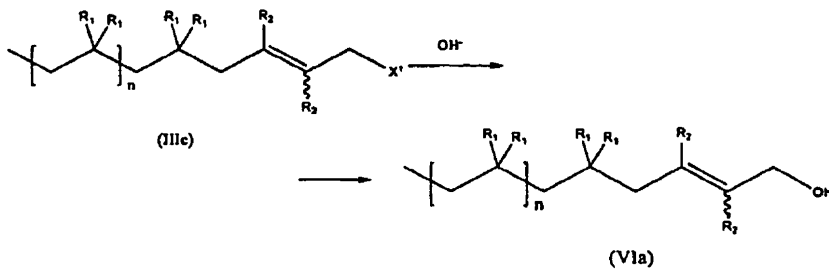
【請求項 17】

式 (XVIa) の化合物をペプチドと反応させ、式 (XXa) の化合物を生成する段階をさらに含む、請求項 13 記載の方法：



【請求項 18】

ハロゲン化エンドキャップ基を有する式 (IIIc) のエンドキャップポリマーを塩基存在下で加水分解し、それにより式 (VIa) の化合物を生成する段階



を含む、式 (VI) のヒドロキシル官能性ポリマーの合成方法：

式中、

R_1 は、それぞれの場合に、独立に H または C1-C4 アルキル、アルコキシまたは置換もしくは無置換アリールであり；

R_2 は、それぞれの場合に、独立に H、 X^2 、 $-CH_2X^2$ 、 $-CHX^2_2$ 、 $-CX^2_3$ 、 $-C N$ 、または $-NO_2$ であり；

n は 2 以上の整数であり；かつ

X^1 および X^2 は、それぞれの出現時に、独立にハロゲンである。

【請求項 19】

式 (IIIc) のポリマーがポリイソブチレンである、請求項 18 記載の方法。

【請求項 20】

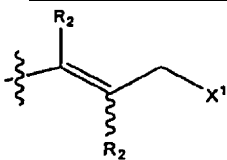
式 (IIIc) のポリマーが C_4 - C_7 イソモノオレフィンポリマーである、請求項 18 記載の方法。

【請求項 21】

X^1 が Cl または Br である、請求項 18 記載の方法。

【請求項 22】

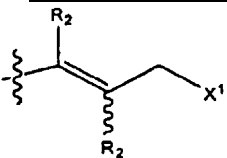
エンドキャップ基



がクロロアリル基である、請求項 18 記載の方法。

【請求項 23】

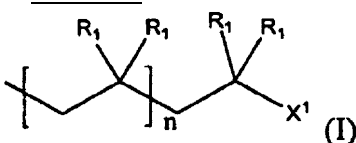
エンドキャップ基



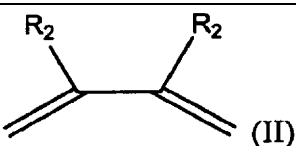
がプロモアリル基である、請求項 18 記載の方法。

【請求項 24】

式 (I)

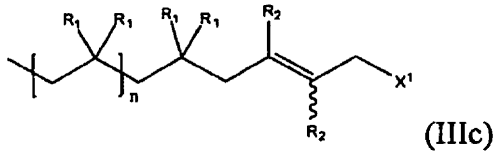


のカチオンリビングポリマーを、エンドキャッピング試薬としての式 (II)



の置換されていてもよい共役ジエンと、ルイス酸存在下、溶媒中で反応させ、

それによって、追加の共役ジエン分子の付加よりも速いハロゲン化により溶媒が停止を引き起こし、それによりハロゲン化エンドキャップ基を有する式 (IIIc)



のエンドキャップポリマーを生成することにより、式 (IIIc) のポリマーを生成する段階をさらに含む、請求項18記載の方法。

【請求項 25】

カチオン重合可能なモノマーを共開始剤存在下で反応させることにより、式 (I) のカチオンリビングポリマーを生成する段階をさらに含む、請求項24記載の方法。

【請求項 26】

共開始剤が、 BCl_3 、 TiCl_4 、およびハロゲン化有機アルミニウムのうち1つまたは複数である、請求項24記載の方法。

【請求項 27】

ハロゲン化による停止が、追加の共役ジエン分子の付加よりも少なくとも10倍速い、請求項24記載の方法。

【請求項 28】

溶媒が、9未満の誘電率を有する少なくとも1つの成分を含む、請求項24記載の方法。

【請求項 29】

溶媒が、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、塩化メチル、塩化n-ブチル、ジクロロメタン、トルエン、およびクロロホルムのうち1つまたは複数から選択される、請求項24記載の方法。

【請求項 30】

X^1 がClである、請求項18記載の方法。

【請求項 31】

加水分解を80～120 の温度で実施する、請求項30記載の方法。

【請求項 32】

加水分解を100～150 の温度で実施する、請求項30記載の方法。

【請求項 33】

加水分解を12～36時間の間実施する、請求項30記載の方法。

【請求項 34】

加水分解を1～25重量%の水酸化アルカリ金属の存在下で実施する、請求項30記載の方法。

【請求項 35】

X^1 がClであり、加水分解を80～120 の温度で、12～36時間の間、1～25重量%の水酸化アルカリ金属の存在下で実施する、請求項18記載の方法。

【請求項 36】

水酸化アルカリ金属濃度が1～10重量%であり、加水分解を90～110 で20～28時間実施する、請求項35記載の方法。

【請求項 37】

X^1 がClであり、加水分解を100～150 の温度で、12～36時間の間、1～25重量%の水酸化アルカリ金属の存在下で実施する、請求項18記載の方法。

【請求項 38】

水酸化アルカリ金属濃度が1～10重量%であり、加水分解を120～140 で20～28時間実施する、請求項37記載の方法。

【請求項 39】

X^1 がBrである、請求項18記載の方法。

【請求項40】

加水分解を60～100 の温度で実施する、請求項39記載の方法。

【請求項41】

加水分解を100～150 の温度で実施する、請求項39記載の方法。

【請求項42】

加水分解を1～10時間の間実施する、請求項39記載の方法。

【請求項43】

加水分解を0.5～60重量%の水酸化アルカリ金属の存在下で実施する、請求項40記載の方法。

【請求項44】

X^1 がBrであり、加水分解を60～100 の温度で、12～36時間の間、0.5～60重量%の水酸化アルカリ金属の存在下で実施する、請求項18記載の方法。

【請求項45】

水酸化アルカリ金属濃度が40～60重量%であり、加水分解を55～75 で20～28時間実施する、請求項44記載の方法。

【請求項46】

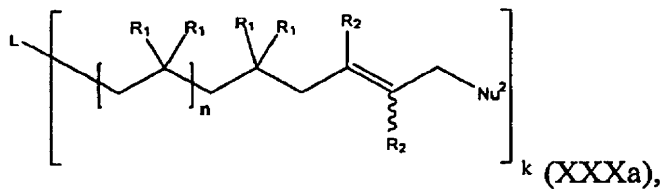
X^1 がBrであり、加水分解を100～150 の温度で、12～36時間の間、0.5～60重量%の水酸化アルカリ金属の存在下で実施する、請求項18記載の方法。

【請求項47】

水酸化アルカリ金属濃度が0.5～1.5重量%であり、加水分解を120～140 で20～28時間実施する、請求項46記載の方法。

【請求項48】

式(XXXa)の官能性ポリマー：



式中

n は2以上の整数であり；

k は1以上の整数であり；

L は開始剤残基であり；

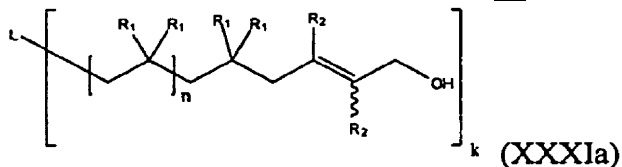
R_1 は、それぞれの場合に、独立にHまたはC1-C4アルキル、アルコキシまたは置換もしくは無置換アリールであり；かつ

R_2 は、それぞれの場合に、独立にHまたは X^2 、 CH_2X^2 、 CHX^2_2 、 $-CX^2_3$ 、 $-C N$ 、 $-NO_2$ であり、ここで X^2 は、それぞれの場合に、独立にハロゲンであり；

Nu^2 は、 N_3 -、 HC_2CH_2-O- 、 $HO-$ 、 R^aO- (R^a はC1-C12アルキルまたはポリマーもしくはコポリマー断片である)、チミン、 $-CH_2-C(O)OH$ 、 $-C(O)N_3$ 、 $-NHC(O)OR$ 、 $-C(O)NHR$ 、 $-NHC(O)NHR$ (R はC1-C12アルキルである)、またはペプチド-NH-から選択される。

【請求項49】

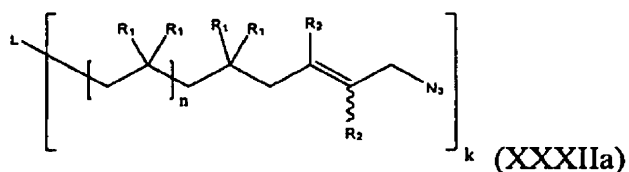
式(XXXIa)で表される、請求項48記載の化合物：



。

【請求項50】

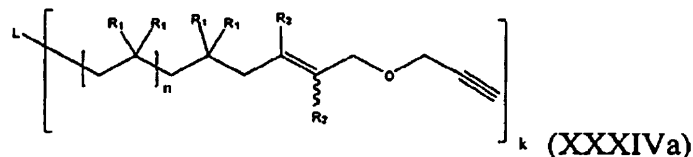
式(XXXIIa)で表される、請求項49記載の化合物：



。

【請求項 5 1】

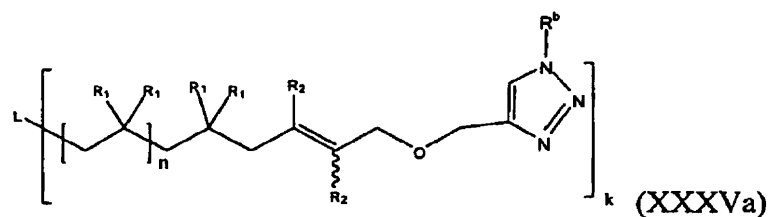
式 (XXXIVa) で表される、請求項48記載の化合物：



。

【請求項 5 2】

式 (XXXVa) で表される、請求項48記載の化合物：



式中、 R^b は置換されていてもよいアルキル、置換されていてもよいアリール、置換されていてもよいヘテロアリールまたはポリマーもしくはコポリマー断片である。

【請求項 5 3】

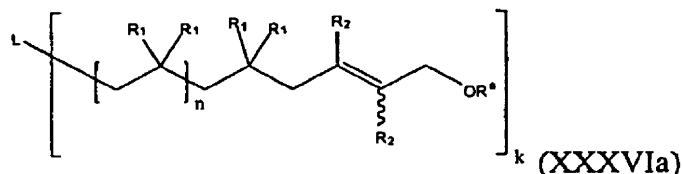
R^b が、それぞれハロゲン、 $-OH$ 、 $-CN$ 、または $-NH_3$ によって置換されていてもよい、直鎖もしくは分枝アルキル C_nH_{2n+1} ($n=1\sim 100$)、またはフェニル、ベンジル、チオフェニル；あるいはPEGである、請求項52記載の化合物。

【請求項 5 4】

R^b がポリマーまたはコポリマーである、請求項52記載の化合物。

【請求項 5 5】

式 (XXXVIa) で表される、請求項48記載の化合物：



式中、 R^a はメチル、エチルまたはポリエチレンオキシド断片である。

【請求項 5 6】

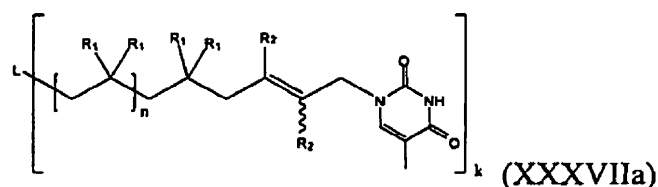
R^a がPEG断片である、請求項48記載の化合物。

【請求項 5 7】

R^a がメチル、エチルまたはポリエチレンオキシド断片である、請求項48記載の化合物。

【請求項 5 8】

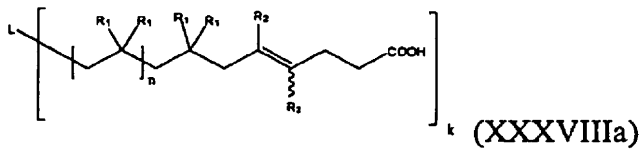
式 (XXXVIIa) で表される、請求項48記載の化合物：



。

【請求項 59】

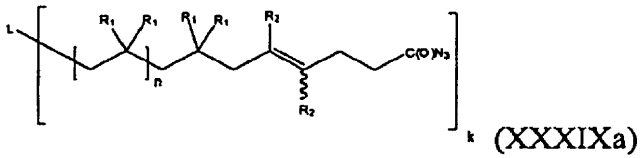
式 (XXXVIIIa) で表される、請求項48記載の化合物：



。

【請求項 60】

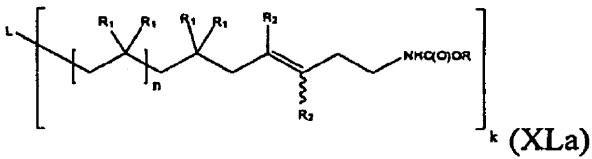
式 (XXXIXa) で表される、請求項48記載の化合物：



。

【請求項 61】

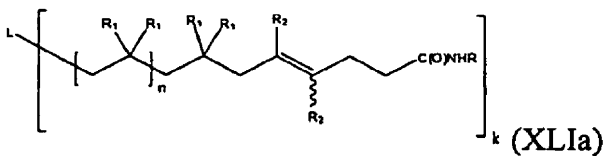
式 (XLa) で表される、請求項48記載の化合物：



式中、RはC1-C12アルキルである。

【請求項 62】

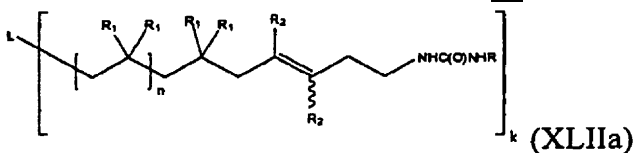
式 (XLIIa) で表される、請求項48記載の化合物：



式中、RはC1-C12アルキルである。

【請求項 63】

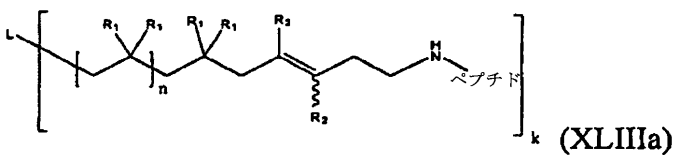
式 (XLIIIa) で表される、請求項48記載の化合物：



式中、RはC1-C12アルキルである。

【請求項 64】

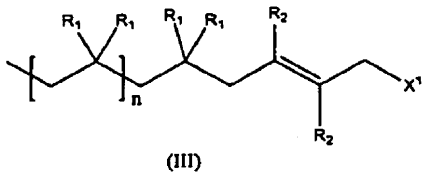
式 (XLIIIa) で表される、請求項48記載の化合物：



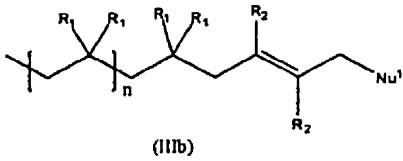
。

【請求項 65】

式 (III) の化合物



を反応させて、 X^1 を Nu^1 で求核置換する段階を含む、式(IIIb)の化合物



の合成方法：

式中、

R_1 は、それぞれの場合に、独立にHまたはC1-C4アルキル、アルコキシまたは置換もしくは無置換アリールであり；

R_2 は、それぞれの場合に、独立にH、 X^2 、 $-CH_2X^2$ 、 $-CHX^2_2$ 、 $-CX^2_3$ 、 $-C^a N$ 、または $-NO_2$ であり；

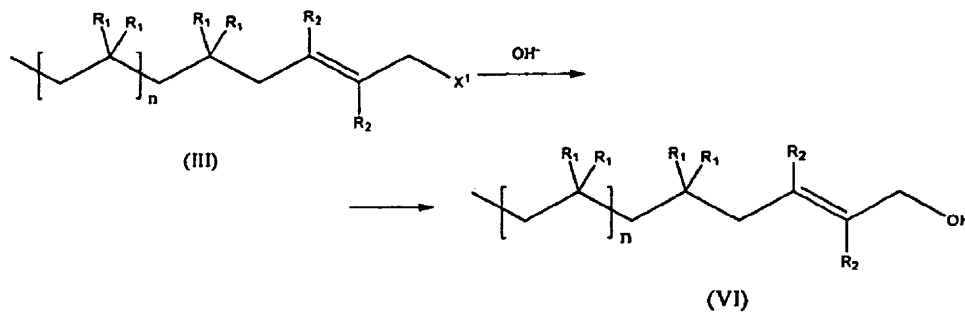
n は2以上の整数であり；

X^1 および X^2 は、それぞれの出現時に、独立にハロゲンであり；かつ

Nu^1 は、 N_3^- 、 HC_2CH_2-O- 、 $HO-$ 、 R^aO- 、チミン、 $-CH_2-C(O)OH$ から選択され、ここで R^a はC1-C12アルキルまたはポリマーもしくはコポリマー断片である。

【請求項66】

ハロゲン化エンドキャップ基を有する式(III)のエンドキャップポリマーを、塩基存在下で加水分解し、それにより式(VI)の化合物を生成する段階



を含む、式(VI)のヒドロキシル官能性ポリマーの合成方法：

式中

R_1 は、それぞれの場合に、独立にHまたはC1-C4アルキル、アルコキシまたは置換もしくは無置換アリールであり；

R_2 は、それぞれの場合に、独立にH、 X^2 、 $-CH_2X^2$ 、 $-CHX^2_2$ 、 $-CX^2_3$ 、 $-C^a N$ 、または $-NO_2$ であり；

n は2以上の整数であり；かつ

X^1 および X^2 は、それぞれの出現時に、独立にハロゲンである。