

【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26年4月3日(2014.4.3)

【公表番号】特表2013-520523(P2013-520523A)  
 【公表日】平成25年6月6日(2013.6.6)  
 【年通号数】公開・登録公報2013-028  
 【出願番号】特願2012-553183(P2012-553183)  
 【国際特許分類】

C 0 8 G 65/22 (2006.01)

C 0 8 F 2/50 (2006.01)

【 F I 】

C 0 8 G 65/22

C 0 8 F 2/50

【手続補正書】

【提出日】平成26年2月12日(2014.2.12)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0002】

紫外(UV)放射線によるコーティングの硬化は、硬化プロセスに關与する化学反応を開始させる効率的な方法を必要とする。UV光での照射時のラジカル化学種の発生によるポリマー材料の架橋は、医療デバイスコーティング用のヒドロゲルを生成するために広く用いられている。同様に、ペイントおよびラッカー業界は、光開始剤が多くの場合に用いられる、アクリレートのUV開始硬化を利用している。これらの2つの例は、コーティング処方箋におけるUV活性成分が今までは比較的低い分子量の分子に依存している、UV硬化性コーティングの多様性を例示している。UV活性成分は、硬化材料の表面に部分的に自由に拡散し、それによってこれらの物質が環境に曝される状態にする。より高い分子量の光開始剤、特にポリマー光開始剤は、マトリックスを通してのより長い拡散時間をもたらすと思われる、匹敵してより高い固有粘度を有する。従って、表面へのUV活性物質の移行は、より低い分子量光開始剤とは対照的にポリマー光開始剤が使用されるときに減少する。ポリマー光開始剤の主題についての科学および特許出版物が乏しいことは、そのようなポリマーの開発が新規用途につながり、そして表面への物質の無視できるほどの(negligible)移行を材料に提供するなど、既存ニーズに対する解決策を提示することを示唆する。下記で考察される利用可能な文献は、ポリアルキルエーテル主鎖を有する光開始剤に關連する研究に焦点を絞り、ポリマー光開始剤の分野内の先行研究を概説している。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0045】

ポリマー主鎖(光開始剤セグメント)ポリマー主鎖は、一般式 - (R<sub>2</sub>(A<sub>2</sub>)<sub>m</sub> - O)<sub>o</sub> - (R<sub>3</sub>(A<sub>3</sub>)<sub>n</sub> - O)<sub>p</sub> - (式中、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は25個以下の炭素原子を有する任意のアルキレン基から選択することができ、分枝状と直鎖状の両方のアルキレンおよびシクロアルキレン基を含む)のポリアルキルエーテルセグメントからなる。スペース

一基の例となる、非限定的なアルキレン基としては、ノルマル、第二、イソおよびネオ結合異性体での、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレンが挙げられる。スペーサー基の例となる、非限定的なシクロアルキレン基としては、シクロプロピレン、シクロブチレン、シクロペンチレンおよびシクロヘキシレンが挙げられる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0059

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0059】

スペーサー基は、もしあれば、 $R'_{1}$ 、 $R'_{2}$ 、 $R'_{3}$ および $R'_{4}$ と同じ官能基から、ならびにさらに $-(CH_2CH_2O)_t-$ （ここで、 $t$ は0~100の任意の整数であることができる）などの、アルキレンエーテルから主としてなる基から選択されてもよい。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0063】

(3)の類似物への代替ルートは、ヒドロキシアルキルフェノンが米国特許第5,744,512号明細書に記載されているようにイソブチリル(isobutyryl)クロリドとのフリーデル-クラフツ反応で形成される、スキーム4に例示される。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0072

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0072】

ポリアルキルオキシド誘導光開始剤ポリアルキルオキシド誘導光開始剤の製造のための一般スキームは、ポリマーがアシクリックジエン メタセシス(acyclic diene metathesis)重合(ADMET)反応によって合成される、スキーム9において示される。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0076

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0076】

重合実施例1：ポリ-コ-エチレンオキシド-(4-(オキシラン-2-イルメトキシ)フェニル)(フェニル)メタノンの合成

重合の前に、(4-(オキシラン-2-イルメトキシ)フェニル)(フェニル)メタノンを真空下に注意深く乾燥させ、次に窒素下に乾燥丸底フラスコに移した。重合のための開始剤は、乾燥THFを丸底フラスコ中へ凝縮させることによって調製した。ナフタレンおよびカリウムをアルゴン雰囲気下に溶解させ、溶液を1日攪拌して暗緑色溶液を得た。ピフェニルメタンを加え、生じた溶液を3日間攪拌して深赤色開始剤溶液を得た。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0078

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0078】

(4-(オキシラン-2-イルメトキシ)フェニル)(フェニル)メタノン(0.8g、3ミリモル)を、窒素下に反応フラスコへ量り取り、フラスコをナトリウム-カリウム合金上で少なくとも24時間乾燥させた。THF(250mL)、引き続きエチレンオキシド(11.1g、0.252モル)を反応フラスコ中へ凝縮させた。その後、開始剤溶液を、アルゴンリンスした注射器で加えた。反応フラスコを、60℃恒温水浴に3~5日間セットした。沈澱が反応中に形成した場合には、それを反応液から濾過した。反応液を、減圧によって反応溶媒の一部を取り去ることによって濃縮した。ポリマー(1)を冷ジエチルエーテルから沈澱させ、40℃で少なくとも24時間乾燥させた。収率：32重量%。MW 34000、PD 1.5(GPCによって測定されるように)。<sup>1</sup>H-NMR(CDC1<sub>3</sub>、300K、500MHz)：7.85-7.79(m、2H)、7.78-7.73(m、2H)、7.61-7.53(m、1H)、7.51-7.43(m、2H)、7.02-6.95(m、2H)、4.24-4.18(m、2H)、3.93-3.82(m、4H)、3.80-3.35(m、243H)。ベンゾフェノン対エチレンオキシドの比はこのように約1：61である。

## 【手続補正8】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0082

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0082】

重合は、トルエン(60mL)、カリウムt-ブトキシド(56mg)、トリイソブチルアルミニウム(ヘキサン中1M、1.4mL)、エチレンオキシドガス(26g)および4-(オキシラン-2-イルメトキシ)フェニル(フェニル)メタノン(1.3g)を使用して行った。反応の収量は9.1gのターゲットポリマー(2)であった。<sup>1</sup>H-NMR(CDC1<sub>3</sub>、300K、300MHz)：7.94-6.64(m、9H)、4.30-3.00(m、121H)。ベンゾフェノン対エチレンオキシドの比はこのように約1：29である。

## 【手続補正9】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0083

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0083】

硬化実施例：実施例1からのポリ-コ-エチレンオキシド-(4-(オキシラン-2-イルメトキシ)フェニル)(フェニル)メタノンの硬化

未処理のポリ-コ-エチレンオキシド-(4-(オキシラン-2-イルメトキシ)フェニル)(フェニル)メタノン(1)のオブラートを、流動計中の2つのプレート(平行プレート配置、底部プレートは石英ガラスプレートである)間に置いた。プレート間の距離を0.3mmに、温度を120℃にセットした。測定は、1%の固定歪みおよび1Hzの一定周波数で行った。損失および貯蔵弾性率が安定化したとき、UVランプのスイッチを入れ、こうしてランプからのファイバーによって流動計の底部プレートを通して試料を照射した。損失および貯蔵弾性率を次に、UVランプが試料を照射しながら、時間の関数として追跡した。上記のような測定の例示的な結果を図4に示す。

## 【手続補正10】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0086

## 【補正方法】変更

【補正の内容】

【0086】

図5から理解されるように、ポリマーは実際にUV照射に応答するが、弾性率の初期値は固体を示唆する（減衰係数は1より低い）。UV照射への露光時に試料は、貯蔵および損失弾性率の両方の増加を示し、架橋が起こりつつあることを示唆する。

【手続補正11】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項3】

前記スパーサー基が、アルキレン、シクロアルキレン、アリーレン、およびアルキレンエーテル基からなる群から選択される、請求項2に記載のポリアルキルエーテル光開始剤。