

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 12 月 13 日(13.12.2012)



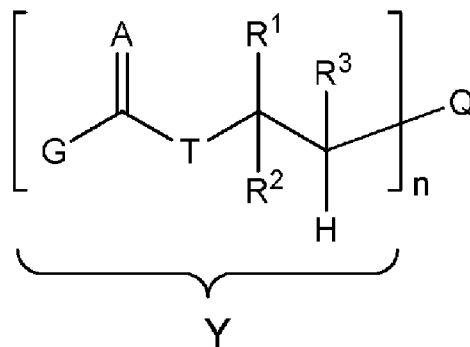
(10) 国際公開番号
WO 2012/169507 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 83/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/064509
- (22) 国際出願日: 2012 年 6 月 6 日(06.06.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-129733 2011 年 6 月 10 日(10.06.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1060031 東京都港区西麻布 2 丁目 2 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 稲垣 由夫 (INAGAKI Yoshio) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 林 直之 (HAYASHI Naoyuki) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス (SIKS & Co.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 8 番 7 号 京橋日殖ビル 8 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: PLASMA POLYMERIZABLE COMPOSITION, PLASMA POLYMERIZED FILM USING SAME, STRUCTURE, AND SURFACE MODIFICATION METHOD

(54) 発明の名称: プラズマ重合性組成物、これを用いたプラズマ重合膜、構造体及び表面改質方法



(1)

(57) Abstract: Provided is a novel plasma polymerizable composition. This plasma polymerizable composition contains at least a compound represented by general formula (1). In the formula, n represents an integer of 1-4; A represents an oxygen atom or the like; G represents a C₆-C₁₈ aryl group or the like; T represents a CR⁵R⁶ group, an oxygen atom, a sulfur atom or an NR⁴ group; Q represents a C₆-C₁₈ aryl group, an acyl group, a carbamoyl group, an alkylcarbonyl group or the like; and each of R¹-R⁴ represents a hydrogen atom or a specific substituent. In this connection, when n is 2 or more, the plurality of units Y may be the same as or different from each other.

(57) 要約: 新規なプラズマ重合性組成物の提供。一般式(1)で表される化合物を少なくとも含有するプラズマ重合性組成物である。nは1~4の整数を; Aは、酸素原子等を; Gは、C₆~C₁₈のアリール等を; Tは、CR⁵R⁶、酸素原子、硫黄原子、又はNR⁴を; Qは、C₆~C₁₈のアリール、アシル、カルバモイル、またはアルキルカルボニル等を; R¹~R⁴は、水素原子又は所定の置換基を表わし; nが2以上の場合、複数の単位Yは互いに同一であっても、異なってもよい。



WO 2012/169507 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

プラズマ重合性組成物、これを用いたプラズマ重合膜、構造体及び表面改質方法

技術分野

[0001] 本発明は、プラズマ重合性組成物、これを用いた構造体及び表面改質方法に関する。また、本発明は、前記プラズマ重合性組成物の被膜を有する構造体、及び前記プラズマ重合性組成物を利用した表面改質方法にも関する。

背景技術

[0002] 従来、有機被膜が、物品の表面の改質に利用されている。有機被膜は、一般的には、重合性モノマーまたは架橋基を有するポリマーと、重合開始剤とを含有する重合性組成物を光照射又は加熱することにより、重合架橋してポリマーの網目構造を構築することにより形成される。しかし、重合性モノマーの不安定性（腐食性、保存時の重合進行）、原料である重合性組成物の取り扱い性、重合開始剤を共存させた状態での保存ができない等、従来の有機被膜形成については、種々の問題があった。

[0003] 一方、プラズマを利用した表面改質方法が知られている。しかし、従来のプラズマを利用した表面改質方法では、モノマーを気化させるので、使用されるモノマーには、分子量や分子構造などの制約がある。また、パターン状の被膜形成や、多孔質体内部への被膜形成には適さず、表面改質の適用範囲にも制約がある。

[0004] 従来、プラズマ照射は真空または高温で行われるため、バッチ処理が主体であり、大がかりな装置を必要とするため、生産性の観点からも実用的ではなかった。また、高温や放電に曝されるため、有機材料表面の分解劣化が避けられないという問題があった。1987年に、希ガス中に間欠放電をすることにより、比較的低温のプラズマを大気圧下で発生させることができるようになり（例えば、非特許文献1参照）、該大気圧プラズマを基板の表面処

理に応用する技術が開示された。

[0005] 中低温プラズマ照射を利用した表面処理方法については、特許文献 1 ～ 3 に記載がある。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平 6－1 8 2 1 9 5 号公報
 特許文献2：特開 2 0 0 8－6 0 1 1 5 号公報
 特許文献3：特開 2 0 0 9－2 5 6 0 4 号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki, S. Okazaki, Proceedings of the 8th International Symposium on Plasma Chemistry, Aug. 31–Sept. 4, 1987, Tokyo(International Union of Pure and Applied Chemistry, Tokyo, 1987), p 1839.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

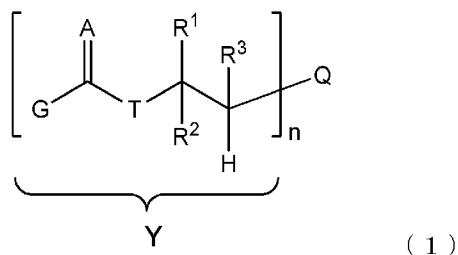
[0008] 本発明は、表面改質及び有機被膜の形成等に有用な、プラズマ重合性組成物、並びにこれを用いた構造体及び表面改質方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。

[1] 下記一般式 (1) で表される化合物を少なくとも含有するプラズマ重合性組成物：

[化1]



[0010] 式中

n は 1 ～ 4 の整数を表わし；

A は、酸素原子、硫黄原子、 NR^4 、又は $\text{C}(\text{CN})_2$ を表わし；

G は、水素原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ のアルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ のアリール、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ のヘタリール、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ のアルコキシ、又は $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ のアリールオキシを表わし；

T は、 CR^5R^6 、酸素原子、硫黄原子、又は NR^4 を表わし；

Q は、n が 1 の場合は、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ のアリール、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ のヘタリール、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ のアシル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ のカルバモイル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{30}$ のアルコキシカルボニル、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{18}$ のアリールオキシカルボニル、カルボキシル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ のスルホニル、シアノ、及び $\text{CR}^7=\text{C}(\text{CN})_2$ から選択されるいずれかの基を表わし、n が 2 以上の場合は、これらから選択されるいずれかの基から水素原子を取り去ることによって誘導される n 価の基を表わし；

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、及び R^6 はそれぞれ、水素原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ のアルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ のアリール、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ のヘタリール、ハロゲン原子、シアノ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ のスルホニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ のアシル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{18}$ のアルケニル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{18}$ のアルキニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ のアルコキシ、又は $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ のアリールオキシを表わし；

R^4 は、水素原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ のアルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ のアリール、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ のヘタリール、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ のスルホニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ のアシル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{30}$ のアルケニル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{30}$ のアルキニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ のアルコキシ、又は $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ のアリールオキシを表わし；

R^7 は、水素原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ のアルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ のアリール、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ のヘタリール、ハロゲン、シアノ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ のスルホニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ のアシル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{30}$ のアルケニル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{30}$ のアルキニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ のアルコキシ、又は $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ のアリールオキシを表わし；

n が 2 以上の場合、複数の単位 Y は互いに同一であっても、異なってもよい。

[0011] [2] 式(1)中、

Aは、酸素原子、硫黄原子、 NR^4 、又は $\text{C}(\text{CN})_2$ を表わし；

Gは、 $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ のアルキル、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{12}$ のアリール、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ のヘタリール、 $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ のアルコキシ、又は $\text{C}_6\sim\text{C}_8$ のアリールオキシを表わし；

Tは、 CR^5R^6 、又は酸素原子を表わし；

Qは、nが1の場合は、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{14}$ のアリール、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{14}$ のヘタリール、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{18}$ のアシル、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{18}$ のカルバモイル、 $\text{C}_2\sim\text{C}_{19}$ のアルコキシカルボニル、 $\text{C}_7\sim\text{C}_{15}$ のアリールオキシカルボニル、 $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ のスルホニル、又はシアノを表わし、nが2以上の場合は、これらから選択されるいずれかの基から水素原子を取り去ることによって誘導されるn価の基を表わし；

R^1 、 R^2 、及び R^3 はそれぞれ、水素原子、又は $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ のアルキルを表わし；

R^4 は、水素原子、 $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ のアルキル、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{12}$ のアリール、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ のヘタリール、 $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ のアルコキシ、又は $\text{C}_6\sim\text{C}_{12}$ のアリールオキシを表わし；

R^5 及び R^6 はそれぞれ、水素原子、 $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ のアルキル、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{12}$ のアリール、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ のヘタリール、 $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ のアルコキシ、又は $\text{C}_6\sim\text{C}_{12}$ のアリールオキシを表わす；

[1]のプラズマ重合性組成物。

[0012] [3] 式(1)中、

Aは、酸素原子；

Gは、 $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ のアルキル、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{12}$ のアリール、又は $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ のアルコキシを表わし；

Tは、 CH_2 、又は酸素原子を表わし；

Qは、nが1の場合は、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{14}$ のアリール、 $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ のアシル、 $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ のカルバモイル、 $\text{C}_2\sim\text{C}_9$ のアルコキシカルボニル、 $\text{C}_7\sim\text{C}_{13}$ のアリールオキシカルボニル、又はシアノを表わし、nが2以上の場合は、これらから選択されるいずれかの基から水素原子を取り去ることによって誘導されるn

価の基を表わし；

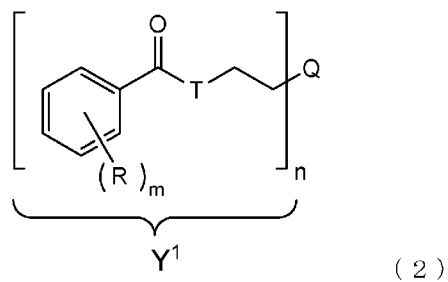
R^1 、 R^2 、及び R^3 はそれぞれ、水素原子、又はメチルを表わし；

R^4 は、水素原子、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル、 $C_6 \sim C_{12}$ のアリール、又は $C_1 \sim C_8$ のアルコキシを表わす；

[1] のプラズマ重合性組成物。

[0013] [4] 前記化合物が、下記一般式(2)で表される化合物である[1]～[3]のいずれかのプラズマ重合性組成物：

[化2]

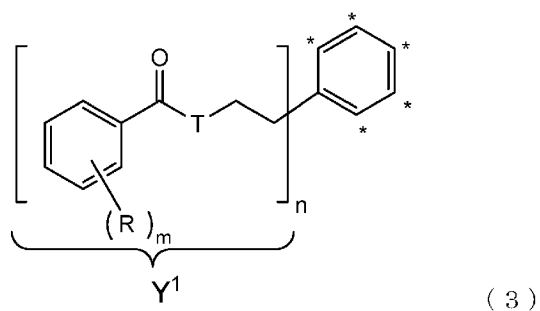


式(2)中、

n 、 T 及び Q は、式(1)中のそれぞれと同義であり； n が2以上の場合、複数の Y^1 は互いに同一であっても、異なってもよく； R は置換基を表わし、 m は0～5の整数であり、 m が2以上の場合、複数の R は互いに同一であっても異なってもよい。

[0014] [5] 前記化合物が、下記一般式(3)～(6)のいずれかで表される化合物である[1]～[4]のいずれかのプラズマ重合性組成物：

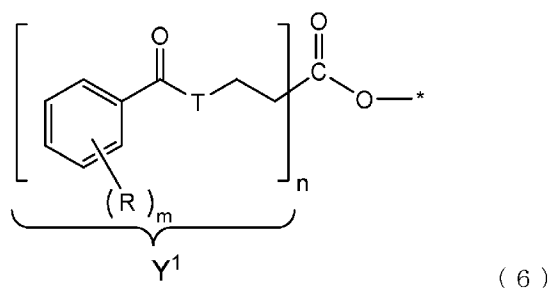
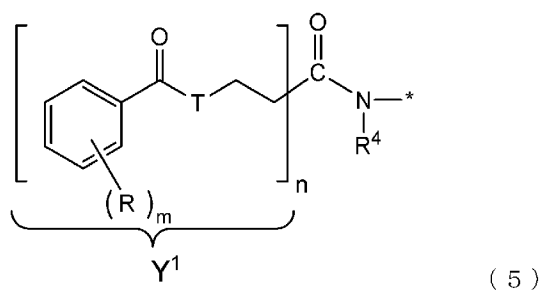
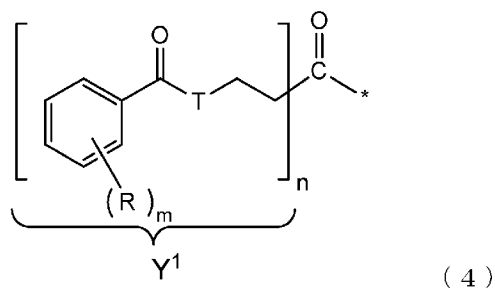
[化3]



式(3)中、

n 及び T は、式 (1) 中のそれぞれと同義であり；n が 2 以上の場合、複数の Y¹ は互いに同一であっても、異なってもよく；n が 1 の場合、1 以上の * の位置に置換基を有していてもよく、また他の環と縮合していてもよく、n が 2 以上の場合、1 以上の * の位置に、直接又は連結基を介して単位 Y¹ が結合し；R は置換基を表わし、m は 0～5 の整数であり、m が 2 以上の場合、複数の R は互いに同一であっても異なってもよい；

[0015] [化4]



[0016] 式 (4) ～ (6) 中、

n、T 及び R⁴ は、式 (1) 中のそれぞれと同義であり；n が 2 以上の場合、複数の Y¹ は互いに同一であっても、異なってもよく；n が 1 の場合、* の位置に水素原子、C₁～C₃₀ のアルキル、又は C₆～C₁₈ のアリールを有し、n が 2 以上の場合、* の位置に、直接又は連結基を介して単位 Y¹ が結合し

；Rは置換基を表わし、mは0～5の整数であり、mが2以上の場合、複数のRは互いに同一であっても異なってもよい。

[0017] [6] [1]～[5]のいずれかのプラズマ重合性組成物のプラズマ重合膜。

[7] [1]～[5]のいずれかのプラズマ重合性組成物のプラズマ重合膜を、少なくとも表面の一部に有する構造体。

[8] 多孔質体である[7]の構造体。

[9] 管状体、平面状、又は帯状である[7]又は[8]の構造体。

[10] [1]～[5]のいずれかのプラズマ重合性組成物を表面に配置すること、及び

前記プラズマ重合性組成物にプラズマを照射すること、
を含む表面改質方法。

[11] 大気圧プラズマを不活性ガス気流中で照射する[10]の方法。

[12] 不活性ガスのプラズマを照射する[10]又は[11]の方法。

[13] 不活性ガスが、ヘリウム、アルゴン、又は窒素ガスである[11]又は[12]の方法。

[14] プラズマの照射を常温で行う[10]～[13]のいずれかの方法。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、有機被膜等の形成に有用な、プラズマ重合性組成物、並びにこれを用いた構造体及び表面改質方法を提供することができる。

本発明のプラズマ重合性組成物、並びにこれを用いた表面改質方法を利用することにより、従来の有機被膜形成の諸問題、重合性モノマーの不安定性（腐食性、保存時の重合進行）、原料である重合性組成物の取り扱い性、重合開始剤を共存させた状態での保存ができない等の諸問題を解決することができる。

[0019] また、本発明のプラズマ重合性組成物は、重合開始剤が存在しなくても、プラズマ照射によって重合反応が進行するので、重合開始剤の分解物がない

、またはその量が軽減された被膜等を形成可能であり、重合開始剤の分解物に起因する被膜の劣化などの悪影響を軽減することができる。

[0020] また、本発明の表面改質方法は、材料を選択することにより、表面疎水化及び表面親水化のいずれも可能である。また、プラズマによりモノマーを気化させることを要さず、あらかじめ本発明のプラズマ重合性組成物及びプラズマ重合性モノマーを塗布等により配置した箇所を選択的に表面処理できるので、親水/疎水等、性質が互いに異なる2以上の領域のパターンを形成することにも有用である。さらに、メンブレンフィルターなど多孔質体内部の面等、従来被膜形成が困難であった面の表面処理としても有用である。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明について詳細に説明する。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限值および上限値として含む範囲を意味する。

また、本明細書中、「プラズマ重合膜」の用語は、自己支持性のある膜、及び支持体上に形成される層及び被膜のいずれも含む意味で用いられる。

また、本明細書中、「プラズマ重合性組成物」の用語は、プラズマ照射により重合開始・進行する性質をいうものとし、一般的な光重合及び熱重合における重合性能とは無関係である。

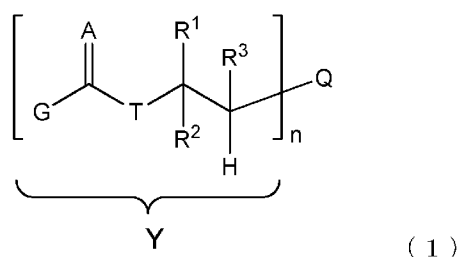
また、本明細書中、「一般式(1)で表される化合物を少なくとも含有するプラズマ重合性組成物」とは、少なくとも1種の式(1)の化合物のみからなる組成物、及び少なくとも1種の式(1)の化合物とともに、重合開始剤、連鎖移動剤等の添加剤を1種以上含む組成物を含む意味で用いるものとする。

[0022] 1. プラズマ重合性組成物

本発明は、下記一般式(1)で表される化合物を少なくとも含有するプラズマ重合性組成物に関する。下記式(1)で表される化合物は、プラズマ照射によって重合開始する性質を有する。一般的な光重合性及び熱重合性を示さないもので、保存・取り扱いが容易である。また、重合開始剤がなくても重

合開始が可能であるので、重合開始剤の分解物が存在することによる弊害を軽減できる。従って、不純物の混入を排除し、純度の高い膜の形成に有用である。前記式（１）の化合物が、プラズマ照射により重合開始することの詳細なメカニズムについては不明であるが、プラズマによる衝撃により式中の A が 1 電子を失って、A 上に不対電子が生じ、これが、A の近傍に位置する、 γ 位（Q と R³ とが結合した炭素原子）に結合した水素原子を引き抜くことにより式（１）の化合物が解裂し、Q-CR³=CR¹R² という構造の重合性モノマーを生成し、このモノマーがプラズマの作用により重合するのであると推測している。

[0023] [化5]



[0024] 式中

n は 1 ～ 4 の整数を表わし；

A は、酸素原子、硫黄原子、NR⁴、又は C(CN)₂ を表わし；

G は、水素原子、C₁～C₃₀ のアルキル、C₆～C₁₈ のアリール、C₁～C₁₈ のヘタリール、C₁～C₃₀ のアルコキシ、又は C₆～C₁₈ のアリールオキシを表わし；

T は、CR⁵R⁶、酸素原子、硫黄原子、又は NR⁴ を表わし；

Q は、n が 1 の場合は、C₆～C₁₈ のアリール、C₁～C₁₈ のヘタリール、C₁～C₃₀ のアシル、C₁～C₃₀ のカルバモイル、C₂～C₃₀ のアルコシカルボニル、C₇～C₁₈ のアリールオシカルボニル、カルボキシル、C₁～C₁₈ のスルホニル、シアノ、及び CR⁷=C(CN)₂ から選択されるいずれかの基を表わし、n が 2 以上の場合は、これらから選択されるいずれかの基から水素原子を取り去ることによって誘導される n 個の基を表わし；

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、及び R^6 はそれぞれ、水素原子、 $C_1 \sim C_{30}$ のアルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ のアリール、 $C_1 \sim C_{18}$ のヘタリール、ハロゲン原子、シアノ、 $C_1 \sim C_{30}$ のスルホニル、 $C_1 \sim C_{30}$ のアシル、 $C_2 \sim C_{30}$ のアルケニル、 $C_2 \sim C_{30}$ のアルキニル、 $C_1 \sim C_{30}$ のアルコキシ、又は $C_6 \sim C_{18}$ のアリールオキシを表わし；

R^4 は、水素原子、 $C_1 \sim C_{30}$ のアルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ のアリール、 $C_1 \sim C_{18}$ のヘタリール、 $C_1 \sim C_{18}$ のスルホニル、 $C_1 \sim C_{30}$ のアシル、 $C_2 \sim C_{30}$ のアルケニル、 $C_2 \sim C_{30}$ のアルキニル、 $C_1 \sim C_{30}$ のアルコキシ、又は $C_6 \sim C_{18}$ のアリールオキシを表わし；

R^7 は、水素原子、 $C_1 \sim C_{30}$ のアルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ のアリール、 $C_1 \sim C_{18}$ のヘタリール、ハロゲン、シアノ、 $C_1 \sim C_{30}$ のスルホニル、 $C_1 \sim C_{30}$ のアシル、 $C_2 \sim C_{30}$ のアルケニル、 $C_2 \sim C_{30}$ のアルキニル、 $C_1 \sim C_{30}$ のアルコキシ、又は $C_6 \sim C_{18}$ のアリールオキシを表わし；

n が2以上の場合、複数の単位 Y は互いに同一であっても、異なってもよい。

[0025] 式(1)中、好ましくは、

A は、酸素原子、硫黄原子、 NR^4 、又は $C(CN)_2$ を表わし；

G は、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル、 $C_6 \sim C_{12}$ のアリール、 $C_1 \sim C_{12}$ のヘタリール、 $C_1 \sim C_8$ のアルコキシ、又は $C_6 \sim C_8$ のアリールオキシを表わし；

T は、 CR^5R^6 、又は酸素原子を表わし；

Q は、 n が1の場合は、 $C_6 \sim C_{14}$ のアリール、 $C_1 \sim C_{14}$ のヘタリール、 $C_1 \sim C_8$ のアシル、 $C_1 \sim C_{18}$ のカルバモイル、 $C_2 \sim C_{19}$ のアルコキシカルボニル、 $C_7 \sim C_{15}$ のアリールオキシカルボニル、 $C_1 \sim C_8$ のスルホニル、又はシアノを表わし、 n が2以上の場合は、これらから選択されるいずれかの基から水素原子を取り去ることによって誘導される n 個の基を表わし；

R^1 、 R^2 、及び R^3 はそれぞれ、水素原子、又は $C_1 \sim C_8$ のアルキルを表わし；

R^4 は、水素原子、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル、 $C_6 \sim C_{12}$ のアリール、 $C_1 \sim C_{12}$

のヘタリール、 $C_1 \sim C_8$ のアルコキシ、又は $C_6 \sim C_{12}$ のアリールオキシを表わし；

R^5 及び R^6 はそれぞれ、水素原子、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル、 $C_6 \sim C_{12}$ のアリール、 $C_1 \sim C_{12}$ のヘタリール、 $C_1 \sim C_8$ のアルコキシ、又は $C_6 \sim C_{12}$ のアリールオキシを表わす。

[0026] 式(1)中、特に好ましくは、

Aは、酸素原子；

Gは、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル、 $C_6 \sim C_{12}$ のアリール、又は $C_1 \sim C_8$ のアルコキシを表わし；

Tは、 CH_2 、又は酸素原子を表わし；

Qは、nが1の場合は、 $C_6 \sim C_{14}$ のアリール、 $C_1 \sim C_8$ のアシル、 $C_1 \sim C_8$ のカルバモイル、 $C_2 \sim C_9$ のアルコキシカルボニル、 $C_7 \sim C_{13}$ のアリールオキシカルボニル、又はシアノを表わし、nが2以上の場合、これらから選択されるいずれかの基から水素原子を取り去ることによって誘導されるn価の基を表わし；

R^1 、 R^2 、及び R^3 はそれぞれ、水素原子、又はメチルを表わし；

R^4 は、水素原子、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル、 $C_6 \sim C_{12}$ のアリール、又は $C_1 \sim C_8$ のアルコキシを表わす。

[0027] 前記 $C_1 \sim C_{30}$ のアルキル（好ましくは $C_1 \sim C_{18}$ 、より好ましくは $C_1 \sim C_8$ のアルキル）は、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよく（以下の各基に含まれるアルキル基についても同様である）、その例には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、t-ブチル、シクロヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシルなどが含まれる。

[0028] 前記 $C_6 \sim C_{18}$ のアリール（好ましくは $C_6 \sim C_{14}$ 、より好ましくは $C_6 \sim C_{12}$ のアリール）の例には、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチルなどが含まれる。

[0029] 前記 $C_1 \sim C_{18}$ のヘタリール（好ましくは $C_1 \sim C_{12}$ のヘタリール）の例には、2-ピリジル、4-ピリジル、ピラジン-2-イル、ピリミジン-2-イル、

ピリミジン-4-イル、1, 3, 5-トリアジン-2-イル、イミダゾール-2-イル、2-チエニル、2-フリル、ベンゾチアゾール-2-イルなどが含まれる。

[0030] 前記 $C_1 \sim C_{30}$ のアルコキシ（好ましくは $C_1 \sim C_{18}$ 、より好ましくは $C_1 \sim C_8$ のアルコキシ）の例には、メトキシ、エトキシ、プロピオキシ、ブトキシなどが含まれる。

[0031] 前記 $C_6 \sim C_{18}$ のアリールオキシ（好ましくは $C_6 \sim C_{12}$ のアリールオキシ）の例には、フェノキシ、*t*-ブチロキシ、シクロヘキシロキシ、オクチロキシ、2-エチルヘキシロキシなどが含まれる。

[0032] 前記 $C_1 \sim C_{30}$ のアシル（好ましくは $C_1 \sim C_{18}$ 、より好ましくは $C_1 \sim C_8$ のアシル）の例には、カルボニルに水素原子が結合したホルミル、カルボニルに $C_1 \sim C_{18}$ のアルキルが結合した、アセチル及びピバロイル等のアルキルカルボニル、及びカルボニルに $C_6 \sim C_{18}$ のアリールが結合したベンゾイル等のアリールカルボニルが含まれる。さらに、カルボニルに、 NR^4 （ R^4 の定義については、上記の通りである）が結合した置換もしくは無置換のカルバモイルも含まれる。

[0033] 前記 $C_1 \sim C_{30}$ のカルバモイル（好ましくは $C_1 \sim C_{18}$ 、より好ましくは $C_1 \sim C_8$ のカルバモイル）の例には、カルバモイルに水素原子が結合した無置換カルバモイル、Nに1つもしくは2つの $C_1 \sim C_{18}$ のアルキルがそれぞれ結合した、N-メチルカルバモイル基、N-エチルカルバモイル、N, N-ジメチルカルバモイル、N, N-ジエチルカルバモイル等のモノ又はジアルキル置換カルバモイル、並びにNに1つもしくは2つの $C_6 \sim C_{18}$ のアリールが結合したN-フェニルカルバモイル等のモノ又はジアリール置換カルバモイルが含まれる。

[0034] 前記 $C_2 \sim C_{30}$ のアルコキシカルボニル（好ましくは $C_2 \sim C_{19}$ 、より好ましくは $C_2 \sim C_9$ のアルコキシカルボニル）の例には、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、*tert*-ブトキシカルボニル、*n*-オクタデシルオキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル、2-メトキシエトキシカ

ルボニル、2-ヒドロキシエトキシカルボニル、2-ヒドロキシプロピルオキシカルボニル、ラウリルオキシカルボニルが含まれる。

[0035] 前記C₇～C₁₈のアリールオキシカルボニル（好ましくはC₇～C₁₅、より好ましくはC₇～C₁₃のアリールオキシカルボニル）の例には、フェノキシカルボニル、ナフトキシカルボニル、2, 5-ビス-tert-ペンチルフェノキシカルボニルが含まれる。

[0036] 前記C₁～C₃₀のスルホニル（好ましくはC₁～C₁₈、より好ましくはC₁～C₈のスルホニル）の例には、メタンスルホニル、エタンスルホニル、オクタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、パラトルエンスルホニルなどが含まれる。

[0037] 前記ハロゲン原子の例には、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が含まれる。

[0038] 前記C₂～C₃₀のアルケニル（好ましくはC₂～C₁₈、より好ましくはC₂～C₈のアルケニル）の例には、エテニル、プロペニル、ブテニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニルなどが含まれる。

[0039] 前記C₂～C₃₀のアルキニル（好ましくはC₂～C₁₈、より好ましくはC₂～C₈のアルキニル）の例には、エチニル、プロパルギルなどが含まれる。

[0040] これらの基は可能であれば置換基を有していてもよい。置換基の例には、下記の置換基群Sが含まれる。

置換基群S：

ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アルキル基（好ましくは炭素原子数1～30、より好ましくは炭素原子数1～10のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基）、シクロアルキル基（好ましくは炭素原子数3～30、より好ましくは炭素原子数3～10の置換又は無置換のシクロアルキル基、例えば、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、4-n-ドデシルシクロヘキシル基）、ビスシクロア

ルキル基（好ましくは炭素原子数5～30、より好ましくは炭素原子数5～10の置換又は無置換のビスクロアルキル基、つまり、好ましくは炭素原子数5～30、より好ましくは炭素原子数5～10のビスクロアルカンから水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビスクロ[1. 2. 2]ヘプタン-2-イル、ビスクロ[2. 2. 2]オクタン-3-イル）、アルケニル基（好ましくは炭素原子数2～30、より好ましくは炭素原子数2～10の置換又は無置換のアルケニル基、例えば、ビニル基、アリル基）、シクロアルケニル基（好ましくは炭素原子数3～30、より好ましくは炭素原子数3～10の置換又は無置換のシクロアルケニル基、つまり、好ましくは炭素原子数3～30、より好ましくは炭素原子数3～10のシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、2-シクロペンテン-1-イル、2-シクロヘキセン-1-イル）、ビスクロアルケニル基（置換又は無置換のビスクロアルケニル基、好ましくは炭素原子数5～30、より好ましくは炭素原子数5～10の置換又は無置換のビスクロアルケニル基、つまり二重結合を一個持つビスクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-1-イル、ビスクロ[2. 2. 2]オクト-2-エン-4-イル）、アルキニル基（好ましくは炭素原子数2～30、より好ましくは炭素原子数2～10の置換又は無置換のアルキニル基、例えば、エチニル基、プロパルギル基）、アリール基（好ましくは炭素原子数6～30、より好ましくは炭素原子数6～10の置換又は無置換のアリール基、例えばフェニル基、p-トリル基、ナフチル基）、ヘテロ環基（好ましくは5又は6員の置換又は無置換の、芳香族又は非芳香族のヘテロ環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基であり、より好ましくは炭素原子数3～30、より好ましくは炭素原子数3～10の5又は6員の芳香族のヘテロ環基である。例えば、2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基）、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基（好ましくは炭素原子数1～30、より好ましくは炭素原子数1～10の置換又は無

置換のアルコキシ基、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、tert-ブトキシ基、n-オクチルオキシ基、2-メトキシエトキシ基)、アリールオキシ基(好ましくは炭素原子数6~30、より好ましくは炭素原子数6~10の置換又は無置換のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-tert-ブチルフェノキシ基、3-ニトロフェノキシ基、2-テトラデカノイルアミノフェノキシ基)、シリルオキシ基(好ましくは炭素原子数3~20、より好ましくは炭素原子数3~10のシリルオキシ基、例えば、トリメチルシリルオキシ基、tert-ブチルジメチルシリルオキシ基)、ヘテロ環オキシ基(好ましくは炭素原子数2~30、より好ましくは炭素原子数2~10の置換又は無置換のヘテロ環オキシ基、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基)、アシルオキシ基(好ましくはホルミルオキシ基、炭素原子数2~30、より好ましくは炭素原子数2~10の置換又は無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素原子数6~30、より好ましくは炭素原子数6~10の置換又は無置換のアリールカルボニルオキシ基、例えば、ホルミルオキシ基、アセチルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ステアロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、p-メトキシフェニルカルボニルオキシ基)、カルバモイルオキシ基(好ましくは炭素原子数1~30、より好ましくは炭素原子数1~10の置換又は無置換のカルバモイルオキシ基、例えば、N,N-ジメチルカルバモイルオキシ基、N,N-ジエチルカルバモイルオキシ基、モルホリノカルボニルオキシ基、N,N-ジー-n-オクチルアミノカルボニルオキシ基、N-n-オクチルカルバモイルオキシ基)、アルコキシカルボニルオキシ基(好ましくは炭素原子数2~30、より好ましくは炭素原子数2~10の置換又は無置換アルコキシカルボニルオキシ基、例えばメトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基、n-オクチルカルボニルオキシ基)、アリールオキシカルボニルオキシ基(好ましくは、炭素原子数7~30、より好ましくは炭素原子数7~10の置換又は無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基、例えば、フェノキ

シカルボニルオキシ基、p-メトキシフェノキシカルボニルオキシ基、p-n-ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ基)、アミノ基(好ましくは、アミノ基、炭素原子数1~30、より好ましくは炭素原子数1~10の置換又は無置換のアルキルアミノ基、炭素原子数6~30、より好ましくは炭素原子数6~10の置換又は無置換のアニリノ基、例えば、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基、N-メチルーアニリノ基、ジフェニルアミノ基)、アシルアミノ基(好ましくは、ホルミルアミノ基、炭素原子数1~30、より好ましくは炭素原子数1~10の置換又は無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素原子数6~30、より好ましくは炭素原子数6~10の置換又は無置換のアリールカルボニルアミノ基、例えば、ホルミルアミノ基、アセチルアミノ基、ピバロイルアミノ基、ラウロイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基)、アミノカルボニルアミノ基(好ましくは、炭素原子数1~30、より好ましくは炭素原子数1~10の置換又は無置換のアミノカルボニルアミノ基、例えば、カルバモイルアミノ基、N, N-ジメチルアミノカルボニルアミノ基、N, N-ジエチルアミノカルボニルアミノ基、モルホリノカルボニルアミノ基)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素原子数2~30、より好ましくは炭素原子数2~10の置換又は無置換アルコキシカルボニルアミノ基、例えば、メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、tert-ブトキシカルボニルアミノ基、n-オクタデシルオキシカルボニルアミノ基、N-メチルーメトキシカルボニルアミノ基)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは、炭素原子数7~30、より好ましくは炭素原子数7~10の置換又は無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基、例えば、フェノキシカルボニルアミノ基、p-クロロフェノキシカルボニルアミノ基、m-n-オクチルオキシフェノキシカルボニルアミノ基)、スルファモイルアミノ基(好ましくは、炭素原子数0~30、より好ましくは炭素原子数0~10の置換又は無置換のスルファモイルアミノ基、例えば、スルファモイルアミノ基、N, N-ジメチルアミノスルホニルアミノ基、N-n-オクチルアミノスルホニルアミ

ノ基)、アルキルおよびアリールスルホニルアミノ基(好ましくは炭素原子数1~30、より好ましくは炭素原子数1~10の置換又は無置換のアルキルスルホニルアミノ、炭素原子数6~30、より好ましくは炭素原子数6~10の置換又は無置換のアリールスルホニルアミノ基、例えば、メチルスルホニルアミノ基、ブチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基、2,3,5-トリクロロフェニルスルホニルアミノ基、p-メチルフェニルスルホニルアミノ基)、

[0041]メルカプト基、アルキルチオ基(好ましくは、炭素原子数1~30、より好ましくは炭素原子数1~10の置換又は無置換のアルキルチオ基、例えばメチルチオ基、エチルチオ基、n-ヘキサデシルチオ基)、アリールチオ基(好ましくは炭素原子数6~30、より好ましくは炭素原子数6~10の置換又は無置換のアリールチオ基、例えば、フェニルチオ基、p-クロロフェニルチオ基、m-メトキシフェニルチオ基)、ヘテロ環チオ基(好ましくは炭素原子数2~30、より好ましくは炭素原子数2~10の置換又は無置換のヘテロ環チオ基、例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ基、1-フェニルテトラゾール-5-イルチオ基)、スルファモイル基(好ましくは炭素原子数0~30、より好ましくは炭素原子数0~10の置換又は無置換のスルファモイル基、例えば、N-エチルスルファモイル基、N-(3-ドデシルオキシプロピル)スルファモイル基、N,N-ジメチルスルファモイル基、N-アセチルスルファモイル基、N-ベンゾイルスルファモイル基、N-(N'フェニルカルバモイル)スルファモイル基)、スルホ基及びその塩、アルキルおよびアリールスルフィニル基(好ましくは、炭素原子数1~30、より好ましくは炭素原子数1~10の置換又は無置換のアルキルスルフィニル基、6~30、より好ましくは炭素原子数6~10、より好ましくは炭素原子数6~10の置換又は無置換のアリールスルフィニル基、例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、p-メチルフェニルスルフィニル基)、アルキルおよびアリールスルホニル基(好ましくは、炭素原子数1~30、より好ましくは炭素原子数1~10の置換又は無

置換のアルキルスルホニル基、炭素原子数6～30、より好ましくは炭素原子数6～10の置換又は無置換のアリールスルホニル基、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、フェニルスルホニル基、p-メチルフェニルスルホニル基)、アシル基(好ましくはホルミル基、炭素原子数2～30、より好ましくは炭素原子数2～10の置換又は無置換のアルキルカルボニル基、炭素原子数7～30、より好ましくは炭素原子数7～10の置換又は無置換のアリールカルボニル基、例えば、アセチル基、ピバロイルベンゾイル基)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは、炭素原子数7～30、より好ましくは炭素原子数7～10の置換又は無置換のアリールオキシカルボニル基、例えば、フェノキシカルボニル基、o-クロロフェノキシカルボニル基、m-ニトロフェノキシカルボニル基、p-tert-ブチルフェノキシカルボニル基)、アルコキシカルボニル基(好ましくは、炭素原子数2～30、より好ましくは炭素原子数2～10の置換又は無置換アルコキシカルボニル基、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基、n-オクタデシルオキシカルボニル基)、カルバモイル基(好ましくは、炭素原子数1～30、より好ましくは炭素原子数1～10の置換又は無置換のカルバモイル基、例えば、カルバモイル基、N-メチルカルバモイル基、N,N-ジメチルカルバモイル基、N,N-ジー-n-オクチルカルバモイル基、N-(メチルスルホニル)カルバモイル基)、アリールおよびヘテロ環アゾ基(好ましくは炭素原子数6～30、より好ましくは炭素原子数6～10の置換又は無置換のアリールアゾ基、炭素原子数3～30、より好ましくは炭素原子数3～10の置換又は無置換のヘテロ環アゾ基、例えば、フェニルアゾ基、p-クロロフェニルアゾ基、5-エチルチオ-1,3,4-チアジアゾール-2-イルアゾ基)、イミド基(好ましくは、N-スクシンイミド基、N-フタルイミド基)、ホスフィノ基(好ましくは炭素原子数2～30、より好ましくは炭素原子数2～10の置換又は無置換のホスフィノ基、例えば、ジメチルホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基、メチルフェノキシホスフィノ基)、ホスフィニル基(好ましくは炭素

原子数 2～30、より好ましくは炭素原子数 2～10 の置換又は無置換のホスフィニル基、例えば、ホスフィニル基、ジオクチルオキシホスフィニル基、ジエトキシホスフィニル基)、ホスフィニルオキシ基(好ましくは、炭素原子数 2～30、より好ましくは炭素原子数 2～10 の置換又は無置換のホスフィニルオキシ基、例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ基、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ基)、ホスフィニルアミノ基(好ましくは、炭素原子数 2～30、より好ましくは炭素原子数 2～10 の置換又は無置換のホスフィニルアミノ基、例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ基、ジメチルアミノホスフィニルアミノ基)、及びシリル基(好ましくは、炭素原子数 3～30、より好ましくは炭素原子数 3～10 の置換又は無置換のシリル基、例えば、トリメチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、フェニルジメチルシリル基)。

[0042] 上記の置換基の中で、水素原子を有するものは、これを取り去りさらに上記の基で置換されていてもよい。そのような官能基の例としては、アルキルカルボニルアミノスルホニル基、アリールカルボニルアミノスルホニル基、アルキルスルホニルアミノカルボニル基、アリールスルホニルアミノカルボニル基が挙げられる。その例としては、メチルスルホニルアミノカルボニル基、p-メチルフェニルスルホニルアミノカルボニル基、アセチルアミノスルホニル基、ベンゾイルアミノスルホニル基が挙げられる。

[0043] 上記の置換基の中でより好ましいものは、フッ素原子、塩素原子、低級アルキル基(メチル基、エチル基など)、フェニル基、低級アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基など)、アルカンスルホニル基(メタンスルホニル、トルエンスルホニルなど)である。

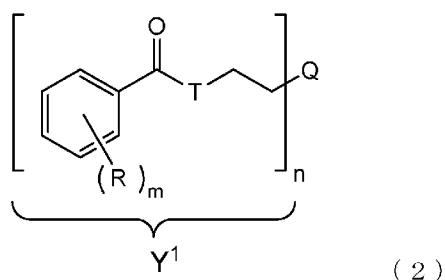
[0044] また、前記式(1)中、nは1～4であり、即ち、前記式(1)の化合物は、nが2～4の単位Yを2以上含む多量体であってもよい。複数の単位Yは、互いに同一であっても異なってもよい。nは1又は2であるのがより好ましい。

[0045] 前記式(1)の化合物の中でも、 γ -アリールケトン、 β -ケトエステル

、及びβ-アリールエステル等の構造（具体的には、γ位に少なくとも1個の水素原子と不飽和結合性基を有する構造等）を有するケトン類等のカルボニル化合物が好ましい。

[0046] 前記式（1）の化合物の例には、下記一般式（2）で表される化合物が含まれる。

[0047] [化6]



[0048] 式（2）中、

n、T及びQは、式（1）中のそれぞれと同義であり；nが2以上の場合、複数のY¹は互いに同一であっても、異なってもよく；Rは置換基を表わし、mは0～5の整数であり、mが2以上の場合、複数のRは互いに同一であっても異なってもよい。

[0049] 式（2）中、n、T及びQは、式（1）中のそれぞれと同義であり、好ましい範囲も同様である。Tは酸素原子又は－CH₂－であるのが好ましい。Qは、nが1の場合は、C₆～C₁₈（好ましくはC₆～C₁₄、より好ましくはC₆～C₁₂）のアリール、又はC₁～C₃₀のアシル（好ましくはC₁～C₁₈、より好ましくはC₁～C₈）のアシルであって、カルボニルに水素原子が結合したホルミル、カルボニルにC₁～C₁₈のアルキルが結合した、アセチル及びピバロイル等のアルキルカルボニル、及びカルボニルにC₆～C₁₈のアリールが結合したベンゾイル等のアリールカルボニルが含まれる）、C₁～C₃₀（好ましくはC₁～C₁₈、より好ましくはC₁～C₈）のカルバモイル、C₂～C₃₀（好ましくはC₂～C₁₉、より好ましくはC₂～C₉）のアルコキシカルボニル、又はC₇～C₁₈（好ましくはC₇～C₁₅、より好ましくはC₇～C₁₃）のアリールオキシカルボニルであるのが好ましく；前者がより好ましい。

[0050] n が 2 以上の場合、 $C_6 \sim C_{18}$ （好ましくは $C_6 \sim C_{14}$ 、より好ましくは $C_6 \sim C_{12}$ ）のアリールから水素原子を取り去ることによって誘導される n 個の基、又は $C_1 \sim C_{30}$ のアシル（好ましくは $C_1 \sim C_{18}$ 、より好ましくは $C_1 \sim C_8$ ）のアシルであって、カルボニルに水素原子が結合したホルミル、カルボニルに $C_1 \sim C_{18}$ のアルキルが結合した、アセチル及びピバロイル等のアルキルカルボニル、及びカルボニルに $C_6 \sim C_{18}$ のアリールが結合したベンゾイル等のアリールカルボニルが含まれる）、 $C_1 \sim C_{30}$ （好ましくは $C_1 \sim C_{18}$ 、より好ましくは $C_1 \sim C_8$ ）のカルバモイル、 $C_2 \sim C_{30}$ （好ましくは $C_2 \sim C_{19}$ 、より好ましくは $C_2 \sim C_9$ ）のアルコキシカルボニル、又は $C_7 \sim C_{18}$ （好ましくは $C_7 \sim C_{15}$ 、より好ましくは $C_7 \sim C_{13}$ ）のアリールオキシカルボニルから水素原子を取り去ることによって誘導される n 個の基であるのが好ましい。前者の場合、水素原子はアリールそのものから取り去られ、該アリールに直接、他の Y^1 が結合していてもよいし、アリールが置換基を有し、該置換基から水素原子が取り去られ、当該置換基を介して他の Y^1 が結合していてもよい。アリール基の置換基は、上記置換基群 S から選択することができる。アシル、カルバモイル、アルキルオキシカルボニル及びアリールオキシカルボニルについても同様であり、例えば、ホルミルであれば、水素原子はホルミルから取り去られ、カルボニルに直接、他の Y^1 が結合していてもよいし、アルキルカルボニル、アリールカルボニル、アルキル置換もしくはアリール置換のカルバモイル、又はアルキルもしくはアリールオキシカルボニルであれば、アルキルもしくはアリールから水素原子が取り去られ、当該アルキレンもしくはアリーレンを介して他の Y^1 が結合していてもよい。

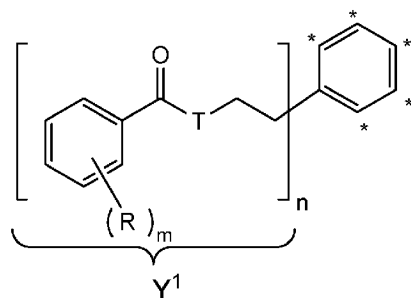
[0051] また、 n が 2 以上の場合、複数の Y^1 は互いに同一であっても、異なってもよい。

[0052] R は置換基を表わし、 m は 0 ～ 5 の整数であり、 m が 2 以上の場合、複数の R は互いに同一であっても異なってもよい。置換基 R は、上記置換基群 S から選択することができる。

[0053] 前記式 (1) の化合物の例には、下記一般式 (3) で表される化合物が含

まれる。

[0054] [化7]



(3)

[0055] 式(3)中、

n 及び T は、式(1)中のそれぞれと同義であり； n が2以上の場合、複数の Y^1 は互いに同一であっても、異なってもよく； n が1の場合、1以上の*の位置に置換基を有していてもよく、また他の環と縮合していてもよく、 n が2以上の場合、1以上の*の位置に、直接又は連結基を介して単位 Y^1 が結合し； R は置換基を表わし、 m は0～5の整数であり、 m が2以上の場合、複数の R は互いに同一であっても異なってもよい。

[0056] 式(3)中、 n 及び T は、式(1)中のそれぞれと同義であり、好ましい範囲も同様である。 T は酸素原子又は $-CH_2-$ であるのが好ましい。

[0057] 式(3)中、 R は置換基を表わし、 m は0～5の整数であり、 m が2以上の場合、複数の R は互いに同一であっても異なってもよい。置換基 R は、上記置換基群 S から選択することができる。

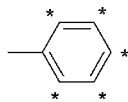
[0058] n が1の場合、1以上の*の位置に置換基を有していてもよく、また他の環と縮合していてもよい。*の位置に結合する置換基は、上記置換基群 S から選択することができる。中でも、アルコキシ基、アシルオキシ基、ハロゲン原子、スルホ基 ($-SO_3H$) 及びその塩（例えば、 Na 等のアルカリ金属の塩）が好ましい。また、縮合する環は芳香環であっても非芳香環であってもよく、またヘテロ環であっても炭化水素環であってもよい。好ましい縮合環としては、ベンゼン環が挙げられる。

[0059] また、 n が2以上の場合、1以上の*の位置に、直接又は連結基を介して単位 Y^1 が結合する。前記連結基としては、上記置換基群 S から選択するいず

れかの置換基から、水素原子または置換基を 1 以上取り去った、2 価以上の基が挙げられる。中でも、 $-SO_2-$ 、 $>C=O$ 、フェニレン等が好ましい。

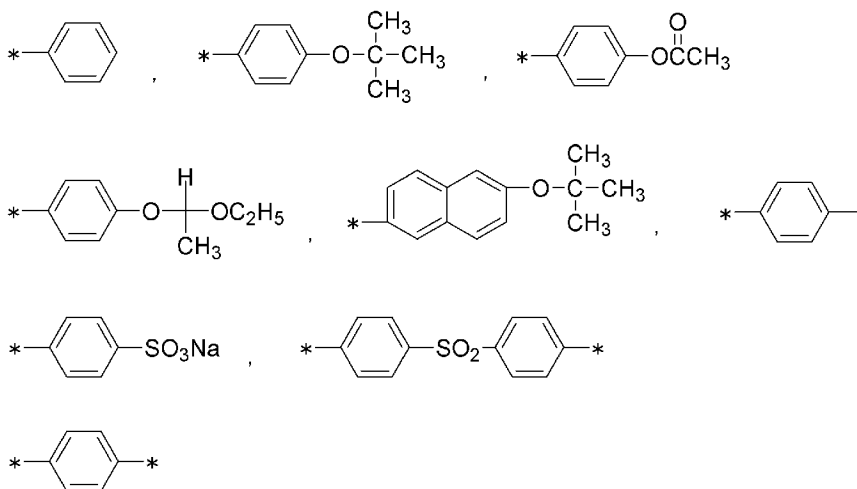
[0060] 以下に、式 (1) 及び (2) 中の Q、並びに式 (3) 中の

[化8]



[0061] の例を示すが、以下の例に限定されるものではない。なお、*は、単位 Y 又は Y¹ と結合する位置を示す。

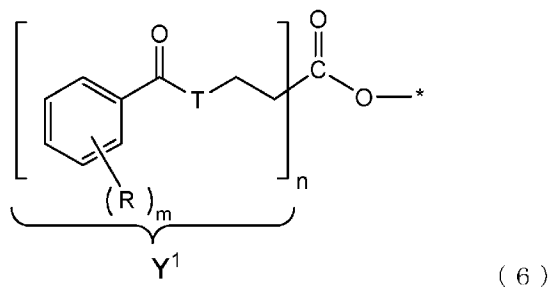
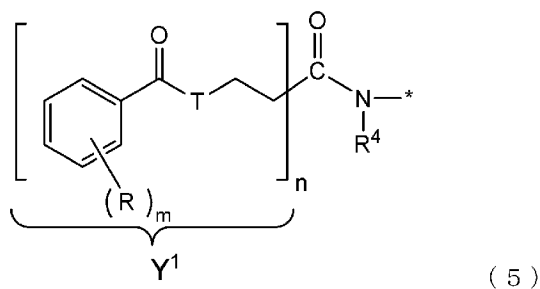
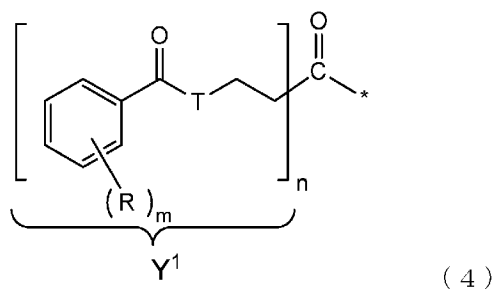
[0062] [化9]



[0063] また、前記式 (1) の化合物の例には、下記一般式 (4) ~ (6) で表される化合物も含まれる。

[0064]

[化10]



[0065] 式(4)～(6)中、

n、T及びR⁴は、式(1)中のそれぞれと同義であり；nが2以上の場合、複数のY¹は互いに同一であっても、異なってもよく；nが1の場合、*の位置に水素原子、C₁～C₃₀のアルキル基、又はC₆～C₁₈のアリール基を有し、nが2以上の場合、*の位置に、直接又は連結基を介して単位Y¹が結合し；Rは置換基を表わし、mは0～5の整数であり、mが2以上の場合、複数のRは互いに同一であっても異なってもよい。

[0066] 式(4)～(6)中、n及びTは、式(1)中のそれぞれと同義であり、好ましい範囲も同様である。Tは酸素原子又は－CH₂－であるのが好ましい。

[0067] 式(4)～(6)中、Rは置換基を表わし、mは0～5の整数であり、m

が2以上の場合、複数のRは互いに同一であっても異なってもよい。置換基Rは、上記置換基群Sから選択することができる。

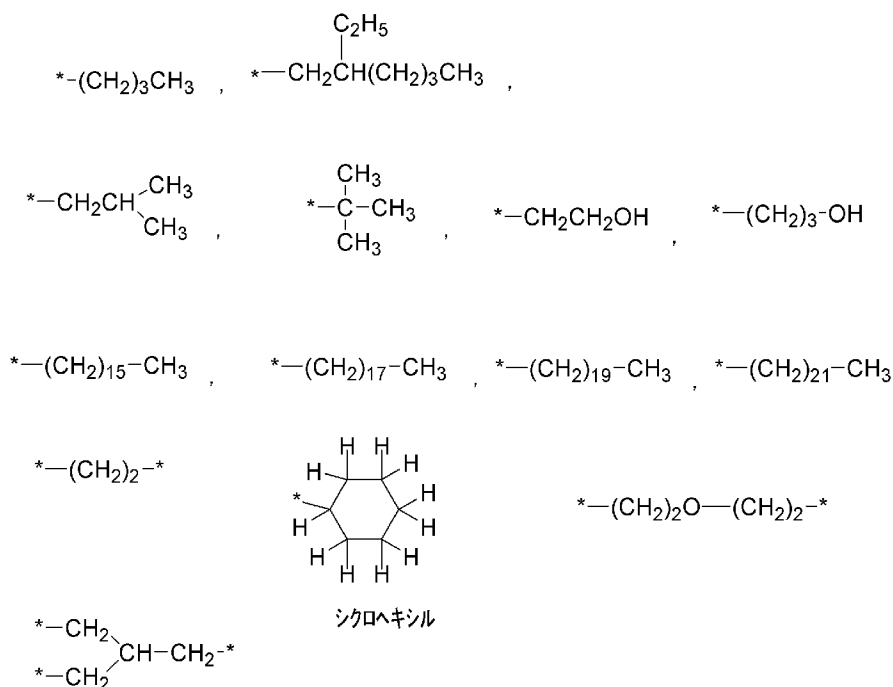
[0068] nが1の場合、*の位置に結合するアルキル又はアリールは、上記置換基群Sから選択される置換基（例えばヒドロキシ）を有していてもよい。また、アルキルの1つの炭素原子もしくは隣接しない2以上の炭素原子は、酸素原子によって置換されていてもよい。

[0069] また、nが2以上の場合、*の位置に、直接又は連結基を介して単位Y¹が結合する。前記連結基としては、上記置換基群Sから選択するいずれかの置換基から、水素原子または置換基を1以上取り去った、2価以上の基が挙げられる。中でも、直鎖、分岐鎖もしくは環状のC₁~C₃₀アルキル（好ましくはC₁~C₁₈、より好ましくはC₁~C₈のアルキル）から1以上の水素原子を取り去ったアルキレン等が好ましい。アルキレンの1つの炭素原子もしくは隣接しない2以上の炭素原子は、酸素原子によって置換されていてもよい。また、前記アルキレンは置換基を有していてもよく、ヒドロキ等が好ましい。

[0070] 以下に、式(4)~(6)中の*に結合する、置換基もしくは連結基の例を挙げるが、以下の例に限定されるものではない。式中の*が、前記式(4)~(6)中の*に結合する位置を示す。式中に*が複数存在する場合は、一つは、前記式(4)~(6)中の*に結合する位置を示し、その他は、単位Y¹と結合する位置を示す。

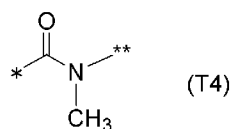
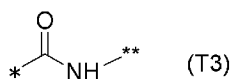
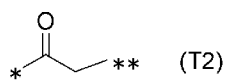
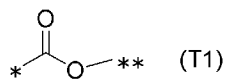
[0071]

[化11]



[0072] また、以下に、上記式（１）中の $-\text{C} = (\text{A}) - \text{T}-$ 、並びに上記式（２）～（６）中の $-\text{C} = (\text{O}) - \text{T}-$ の部分構造の例を挙げるが、以下の例に限定されるものではない。 $*$ は式（１）中の G 、並びに式（２）及び（３）中のフェニル基に結合する位置を示し； $**$ は式（１）～（３）中のエテニレン鎖に結合する位置を示す。中でも、 $\text{T}1$ 及び $\text{T}2$ が好ましい。

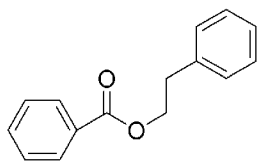
[0073] [化12]



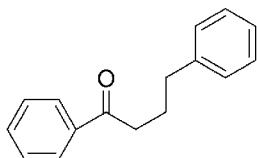
[0074] 以下に、前記式（１）で表わされる化合物の具体例を示すが、以下の具体

例に限定されるものではない。

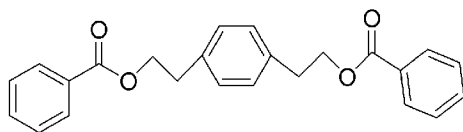
[0075] [化13]



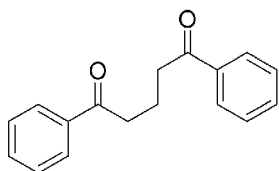
化合物1



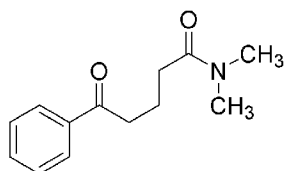
化合物2



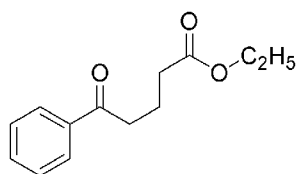
化合物3



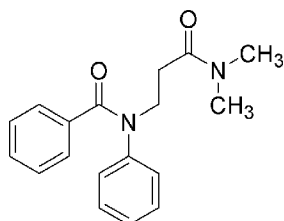
化合物4



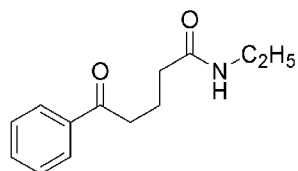
化合物5



化合物6

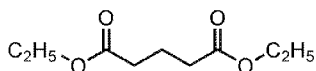


化合物7

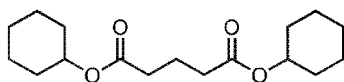


化合物8

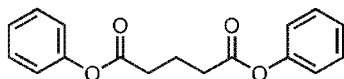
[化14]



化合物9



化合物10



化合物11

[0076] 上記化合物は、市販されている試薬を出発原料として、種々の反応（例えば、アシル化、エステル化、アルキル化）等を利用して、合成することができる。

[0077] 本発明のプラズマ重合性組成物は、前記式（1）の化合物を1種含有していても、2種以上含有していてもよい。発明の効果を損なわない範囲で他の添加剤（例えば、重合開始剤及び連鎖移動剤等）を含んでいてもよいが、前記化合物が主成分であるのが好ましく、組成物（但し塗布液等、溶媒を含む組成物の態様では、溶媒は除く）中、20質量%以上であるのが好ましく、50質量%以上であるのがより好ましい。

[0078] 前記組成物を、塗布液として調製してもよい。溶媒については特に制限はない。有機溶媒を用いることができ、使用可能な有機溶媒の例には、アミド（例、N，N-ジメチルホルムアミド）、スルホキシド（例、ジメチルスルホキシド）、ヘテロ環化合物（例、ピリジン）、炭化水素（例、トルエン、ヘキサン）、アルキルハライド（例、クロロホルム、ジクロロメタン）、エステル（例、酢酸エチル、酢酸ブチル）、ケトン（例、アセトン、メチルエチルケトン）、エーテル（例、テトラヒドロフラン、1，2-ジメトキシエタン、t-ブチルメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル）、アルコール（メタノール、エタノール、プロピレングリコール、グリセリン、2，2，3，3-テトラフルオロ-1-プロパノール）が含まれる。アルキルハライド及びケトンが好ましい。二種類以上の有機溶媒を併用してもよい。

[0079] 2. プラズマ重合膜、及びそれを有する構造体

本発明は、本発明のプラズマ重合性組成物からなるプラズマ重合膜にも関する。前記組成物は、重合開始剤がなくても重合開始が可能であるので、重合開始剤の分解物が含まれない、又はその量を軽減することができる。従って、不純物の混入が排除され、純度の高い膜の形成に有用である。式（１）の化合物から適当な化合物を選択することにより、例えば、高純度であることが要求される、有機トランジスタ、及び有機ＥＬ等を構成する有機薄膜として利用することができる。

[0080] また、本発明のプラズマ重合膜は、式（１）の化合物から適当な化合物を選択することにより、疎水性又は親水性の膜として形成することができる。これらの膜を、多孔質体、管状体、平面状、又は帯状等、種々の構造体の表面の少なくとも一部に形成することにより、該構造体に疎水性又は親水性をもたせることができる。さらに、元々親水性の表面の一部に疎水性の膜を形成し、又は元々疎水性の表面の一部に親水性の膜を形成することで、親水／疎水のパターンを表面に形成して、構造体の表面に機能を持たせることもできる。また、親水／疎水のみならず、式（１）の化合物を選択することで、光学的性質等が互いに異なる複数の領域のパターンを形成することもできる。

[0081] また、本発明は、本発明のプラズマ重合性組成物からなる膜を、少なくとも表面の一部に有する構造体、及び本発明のプラズマ重合性組成物のプラズマ重合膜を、少なくとも表面の一部に有する構造体にも関する。前者の態様では、前記組成物は未重合の状態、製造、保管、搬送、販売等され、ユーザーにおいて、プラズマ照射により重合膜が形成され、種々の用途に用いることができる。本発明の重合性組成物は、プラズマ照射以外の光や熱の供与では、重合を開始しないので、かかる形態での保管、搬送、販売等が可能である。後者の態様では、前記組成物はプラズマ照射により重合膜となっていて、それによって発現された性質（例えば、疎水性、撥水性、親油性、光反射性、光散乱性）を有する。

[0082] 前記構造体の形状については特に制限はない。管状体、平面状、又は帯状

のいずれの形態であってもよい。また、多孔質体等、細孔を有する構造体であってもよく、該細孔の内面に膜を形成してもよい。また、材質についても特に制限はなく、有機材料、無機材料、及びこれらのハイブリッド材料からなるいずれの構造体を用いることができる。具体的には、ガラス、金属、有機高分子、無機高分子、有機－無機ハイブリッド材料、繊維等を用いることができる。また、上記プラズマ重合膜を形成する面は、平面及び曲面のいずれであってもよく、また微細な凹凸のある面であってもよい。具体的には、前記重合膜を形成する構造体の例には、濾紙、メンブランフィルター、樹脂製チューブ、織物、綿、フェルト、羽毛等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0083] 前記プラズマ重合膜の厚みについては特に制限はない。用途に応じて選択することができる。一般的には、5 nm～5 0 0 0 nmであるのが好ましく、1 0 nm～3 0 0 nmであるのがより好ましい。

[0084] 前記プラズマ重合膜の形成方法については、下記の表面改質方法と同様であり、好ましいプラズマ照射条件等についても同様である。

[0085] 3. 表面改質方法

本発明は、種々の物品等の構造体の表面改質方法にも関する。本発明の表面改質方法は、

本発明のプラズマ重合性組成物を表面に配置すること、及び
前記プラズマ重合性組成物にプラズマを照射すること、
を含む表面改質方法である。

[0086] まず、本発明の重合性組成物を、支持体等の構造体の表面の少なくとも一部に配置する。一例では、本発明の重合性組成物を塗布液として調製し、該塗布液を表面の少なくとも一部に塗布する。一般的な塗布方法により行うことができ、例えば、スピコート法、押し出しコーティング法、ダイレクトグラビアコーティング法、リバースグラビアコーティング法、ダイコーティング法により実施できる。また、インクジェットを利用してもよい。用途に応じて、ストライプや格子等のパターン状に塗布してもよい。また、前記重

合性組成物を浸漬液として調製し、構造体を該液に浸漬して、塗膜を形成してもよい。

[0087] 次に、形成された塗膜にプラズマ照射して、重合反応を開始及び進行させる。大気圧近傍の条件下で生成された大気圧プラズマを利用するのが好ましい。例えば、非平衡プラズマジェット、交流パルス放電による低温プラズマなどを用いることができ、いずれも大気圧近傍の条件下で生成されたプラズマを用いるのが好ましい。

[0088] プラズマ照射には、種々の大気圧プラズマ装置を用いることができる。例えば、誘電体で覆われた電極間に大気圧近傍の圧力の不活性気体を通じつつ間欠放電を行うことにより低温プラズマを発生させることができる装置等が好ましく、いずれの装置も用いることができ、使用目的等に応じて種々の変型例を選択できる。より具体的には、特開2008-60115公報において、基盤プラズマ処理に用いられる装置、特開2004-228136公報に記載の常圧プラズマ装置、特開2006-21972公報、特開2007-188690公報、及び国際公開WO2005/062338、WO2007/024134、WO2007/145513などの明細書に記載のプラズマ装置などが挙げられる。また、大気圧プラズマ装置は市販品としても入手可能であり、例えば、アリオス（株）のATMP-1000、株式会社ハイデン研究所の大気圧プラズマ装置、（株）魁半導体のS5000型大気圧低温プラズマジェット装置、（株）ウェルのMyPL100、ILP-1500、積水化学工業（株）のRD550 など、現在上市されている大気圧プラズマ装置もまた好適に使用しうる。しかし、プラズマの不均一な集中（ストリーマ）を避けて塗膜へのダメージを軽減するために、例えば、WO/2005/062338およびWO2007/024134の各明細書に記載された、放電部への通電をパルス制御素子経由で行なうなどの電気回路の工夫をした装置を用いることが好ましい。

なお、本発明における「大気圧プラズマ」における「大気圧近傍の圧力」とは、70kPa以上130kPa以下の範囲を指し、好ましくは90kPa

a 以上 1 1 0 k P a 以下の範囲である。

[0089] 大気圧プラズマの生成時に用いられる放電ガスとしては、大気等の混合気体を用いることもできるが、不活性気体である H e 及び A r 等の希ガス、あるいは窒素ガス (N ₂) を用いることが好ましく、 H e または N ₂ が特に好ましい。プラズマを前記塗膜表面に適用することで、プラズマにより塗膜中の式 (1) の化合物が重合、硬化して、硬化膜である有機薄膜が形成される。塗膜表面へのプラズマを適用することにより速やかに重合反応が開始し、進行する。なお、プラズマ照射による重合では、プラズマに含まれる活性種 (例えばラジカル) が塗膜表面に付着し、表面から重合 (例えばラジカル重合) が開始する。

[0090] なお、プラズマ処理はバッチ方式でも、他の工程とつなげてインライン方式で行ってもよい。

[0091] 塗膜表面へのダメージを抑制するという観点からは、プラズマ作用部位と放電部位とを離すこと、または、放電回路の工夫によりプラズマの局所的集中 (ストリーマ) の発生を抑制して、均一なプラズマを発生させること、が有効であり、特に後者は、大面積にわたる均一なプラズマ処理ができる点で好ましい。前者としては、放電により生じたプラズマを不活性気体の気流により塗膜表面まで搬送して接触させる方式が好ましく、特にいわゆるプラズマジェット方式が好ましい。この場合プラズマを含む不活性ガスを搬送する経路 (導通管) は、ガラス、磁器、有機高分子などの誘電体であることが好ましい。後者としては、 W O / 2 0 0 5 / 0 6 2 3 3 8 および W O 2 0 0 7 / 0 2 4 1 3 4 号明細書に記載の、パルス制御素子経由で誘電体により覆われた電極に通電することによりストリーマが抑制された均一なグロープラズマを発生させる方式が好ましい。

[0092] プラズマを含む不活性ガスの供給ノズルから塗膜表面までの距離は 0 . 0 1 m m ~ 1 0 0 m m であることが好ましく、 1 m m ~ 2 0 m m であることがより好ましい。

不活性ガスによる搬送方式の場合でも、 W O 2 0 0 9 / 0 9 6 7 8 5 号明

細書に記載の方式と同様にインライン方式でプラズマを塗膜表面に適用する。即ち、塗布法により有機薄膜形成用の塗膜を形成し、塗布工程の川下側に不活性ガスとプラズマとを表面に適用しうる吹き出しノズルなどを設けることで、連続的に有機薄膜の形成が可能となる。

不活性気体を用いるプラズマ発生方式の場合、プラズマが直接塗膜中に存在するプラズマ重合性化合物に直接働きかけることで重合、硬化反応が効率よく開始、進行するために、通常は、酸素阻害抑制を目的として不活性ガス雰囲気の開鎖系環境を必要とする重合反応を、開放系で行っても、酸素阻害の影響を受け難く良好な硬化性を達成しうるという利点を有する。

[0093] なお、重合反応時における酸素由来の化学種の取り込みを減少させるといった観点からは、プラズマ処理を施す領域に、不活性気体を十分に供給するか、その領域を不活性ガスで充満させてもよい。このような不活性ガスによるプラズマの搬送を行う際には、プラズマ点灯以前からプラズマ発生部位に不活性ガスを流しておき、プラズマ消灯後にも不活性ガスを流し続けることが好ましい。

[0094] プラズマ処理後の不活性ガスについては、プラズマの寿命が短時間であることから、特段の処理を行わず排気してもよいが、処理領域の近傍に吸気口を設けて処理済みの不活性ガスを回収してもよい。

[0095] プラズマ照射時の温度は、プラズマ照射される塗膜中の材料の特性に応じて任意の温度を選択できるが、大気圧低温プラズマを照射することによってもたらされる温度上昇が小さいほうが、ダメージを軽減できるので好ましい。前記プラズマ適用領域をプラズマ発生装置から離間させることで、その効果がより向上する。

[0096] 前記方法において、大気圧低温プラズマを選択して照射することで、プラズマからの熱エネルギーの供給を軽減でき、塗膜の温度上昇を抑制することができる。プラズマ照射されることによる塗膜の温度上昇は、50℃以下が好ましく、40℃以下がより好ましく、20℃以下が特に好ましい。

プラズマ照射時の温度は、プラズマ照射される塗膜中の材料の耐え得る温

度以下であることが好ましく、一般的には、 -196°C 以上 150°C 未満が好ましく、 -21°C 以上 100°C 以下がより好ましい。特に好ましくは、環境温度雰囲気下である室温（ 25°C ）近傍である。

[0097] 前記方法により、構造体の表面の少なくとも一部に本発明の組成物のプラズマ重合膜が形成され、それにより表面改質される。一例では、プラズマ重合膜が形成された面が疎水化され、撥水性を付与することができる。元々、親水性の表面に前記プラズマ重合膜を形成すれば、親水性領域と疎水性領域とのパターンを構造体の表面に形成でき、それによる機能発現が期待できる。

[0098] 本発明の表面改質方法は、塗装の前処理、フィルムベース上に有機溶剤を用いて多層塗布する際に各層表面の撥液防止処理、および隣接層の混合防止処理、湿式法有機半導体デバイス構築時の塗布性改良処理および塗布液の所定位置への誘導処理、表面保護膜の形成処理、防汚加工処理、種々の輸液管の内壁に高分子皮膜を形成し、通過する流体中の物質の付着性を制御処理、多孔質濾材に対する細孔内の表面改質、クロマトグラフィー用固定相の表面改質法、織物の撥水加工処理など、種々の用途に有用である。

実施例

[0099] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、試薬、物質と割合、操作等は本発明の趣旨から逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下の具体例に制限されるものではない。

[0100] [実施例]

下記に示す式（１）の化合物１を、濾紙に点着した後、ノズル先端より 6 mm の距離で５分間窒素プラズマを照射した。なお照射時の温度は、室温（ 25 度程度）であった。酢酸エチル浴に浸漬して洗い、風乾した。

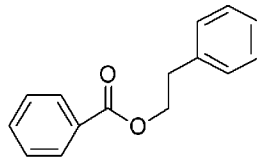
化合物１を化合物２、３、４、５、及び６にそれぞれ変更して、それぞれ濾紙に点着した後、ノズル先端より 6 mm の距離で５分間窒素プラズマを照射した。なお照射時の温度は、室温（ 25 度程度）であった。酢酸エチル浴

に浸漬して洗い、風乾した。

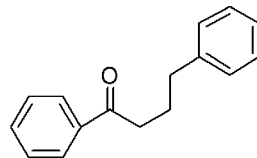
[0101] これらのサンプルについて、純水を点着すると、水滴が盛り上がり、徐々に吸収された。プラズマ処理無しでは、水滴は点着と同時に吸収された。

なお、いずれのサンプルについても、プラズマ照射条件を、ノズル先端より 4 mm の距離で 5 分間、ノズル先端より 3 mm の距離で 1 分間に変更してそれぞれ実施したサンプルをさらに作製して、同様に撥水性を評価したが、同様の結果が得られた。

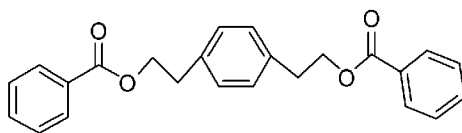
[0102] [化15]



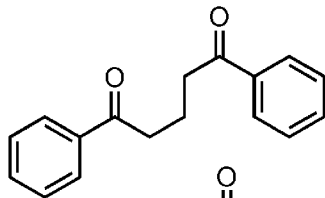
化合物1：フェネチルベンゾエート



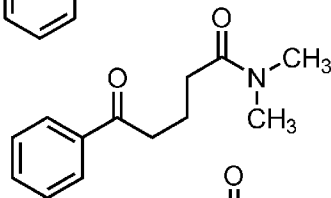
化合物2：1,4-ジフェニル-1-ブタノン



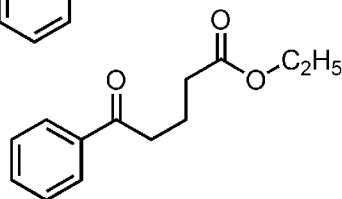
化合物3：1,4-ビス(2-ベンゾイルオキシエチルベンゼン)



化合物4



化合物5



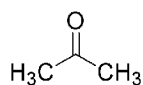
化合物6

[0103] [比較例]

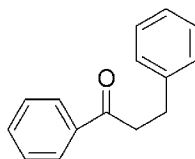
前記式(1)の化合物に代えて、下記の比較化合物1～4をそれぞれ用いた

以外は、同様にして、それぞれを含浸させた濾紙にプラズマ照射を行った。

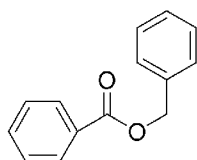
[0104] [化16]



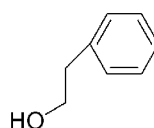
比較化合物1: アセトン



比較化合物2: 1,3-ジフェニル-1-プロパノン



比較化合物3: ベンジルベンゾエート



比較化合物4: フェネチルアルコール

[0105] 比較化合物1については、プラズマ照射時に揮発してしまい、プラズマ処理部は撥水性にならなかった。

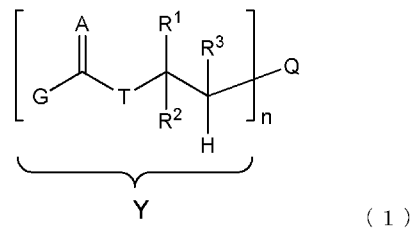
比較化合物2～4についても、揮発はしていないものの、撥水性を示さず、プラズマ重合が開始しなかったことが理解できる。

実施例と同様に、プラズマ照射条件を変更したが、結果は同様であった。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表される化合物を少なくとも含有するプラズマ重合性組成物：

[化1]



式中

n は 1 ～ 4 の整数を表わし；

A は、酸素原子、硫黄原子、 NR^4 、又は $\text{C}(\text{CN})_2$ を表わし；

G は、水素原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ のアルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ のアリール、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ のヘタリール、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ のアルコキシ、又は $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ のアリールオキシを表わし；

T は、 CR^5R^6 、酸素原子、硫黄原子、又は NR^4 を表わし；

Q は、 n が 1 の場合は、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ のアリール、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ のヘタリール、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ のアシル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ のカルバモイル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{30}$ のアルコキシカルボニル、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{18}$ のアリールオキシカルボニル、カルボキシル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ のスルホニル、シアノ、及び $\text{CR}^7=\text{C}(\text{CN})_2$ から選択されるいずれかの基を表わし、 n が 2 以上の場合は、これらから選択されるいずれかの基から水素原子を取り去ることによって誘導される n 価の基を表わし；

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、及び R^6 はそれぞれ、水素原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ のアルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ のアリール、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ のヘタリール、ハロゲン原子、シアノ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ のスルホニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ のアシル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{18}$ のアルケニル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{18}$ のアルキニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ のアルコキシ、又は $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ のアリールオキシを表わし；

R^4 は、水素原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ のアルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ のアリール、 C

$C_1 \sim C_{18}$ のヘタリール、 $C_1 \sim C_{30}$ のスルホニル、 $C_1 \sim C_{30}$ のアシル、 $C_2 \sim C_{30}$ のアルケニル、 $C_2 \sim C_{30}$ のアルキニル、 $C_1 \sim C_{30}$ のアルコキシ、又は $C_6 \sim C_{18}$ のアリールオキシを表わし；

R^7 は、水素原子、 $C_1 \sim C_{30}$ のアルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ のアリール、 $C_1 \sim C_{18}$ のヘタリール、ハロゲン、シアノ、 $C_1 \sim C_{30}$ のスルホニル、 $C_1 \sim C_{30}$ のアシル、 $C_2 \sim C_{30}$ のアルケニル、 $C_2 \sim C_{30}$ のアルキニル、 $C_1 \sim C_{30}$ のアルコキシ、又は $C_6 \sim C_{18}$ のアリールオキシを表わし；

n が2以上の場合、複数の単位 Y は互いに同一であっても、異なってもよい。

[請求項2]

式(1)中、

A は、酸素原子、硫黄原子、 NR^4 、又は $C(CN)_2$ を表わし；

G は、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル、 $C_6 \sim C_{12}$ のアリール、 $C_1 \sim C_{12}$ のヘタリール、 $C_1 \sim C_8$ のアルコキシ、又は $C_6 \sim C_8$ のアリールオキシを表わし；

T は、 CR^5R^6 、又は酸素原子を表わし；

Q は、 n が1の場合は、 $C_6 \sim C_{14}$ のアリール、 $C_1 \sim C_{14}$ のヘタリール、 $C_1 \sim C_{18}$ のアシル、 $C_1 \sim C_{18}$ のカルバモイル、 $C_2 \sim C_{19}$ のアルコキシカルボニル、 $C_7 \sim C_{15}$ のアリールオキシカルボニル、 $C_1 \sim C_8$ のスルホニル、又はシアノを表わし、 n が2以上の場合、これらから選択されるいずれかの基から水素原子を取り去ることによって誘導される n 個の基を表わし；

R^1 、 R^2 、及び R^3 はそれぞれ、水素原子、又は $C_1 \sim C_8$ のアルキルを表わし；

R^4 は、水素原子、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル、 $C_6 \sim C_{12}$ のアリール、 $C_1 \sim C_{12}$ のヘタリール、 $C_1 \sim C_8$ のアルコキシ、又は $C_6 \sim C_{12}$ のアリールオキシを表わし；

R^5 及び R^6 はそれぞれ、水素原子、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル、 $C_6 \sim C_{12}$

のアリール、 $C_1 \sim C_{12}$ のヘタリール、 $C_1 \sim C_8$ のアルコキシ、又は
 $C_6 \sim C_{12}$ のアリールオキシを表わす；

請求項 1 に記載のプラズマ重合性組成物。

[請求項3]

式 (1) 中、

A は、酸素原子；

G は、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル、 $C_6 \sim C_{12}$ のアリール、又は $C_1 \sim C_8$ の
 アルコキシを表わし；

T は、 CH_2 、又は酸素原子を表わし；

Q は、 n が 1 の場合は、 $C_6 \sim C_{14}$ のアリール、 $C_1 \sim C_8$ のアシル、
 $C_1 \sim C_8$ のカルバモイル、 $C_2 \sim C_9$ のアルコキシカルボニル、 $C_7 \sim$
 C_{13} のアリールオキシカルボニル、又はシアノを表わし、 n が 2 以
 上の場合は、これらから選択されるいずれかの基から水素原子を取り
 去ることによって誘導される n 価の基を表わし；

R^1 、 R^2 、及び R^3 はそれぞれ、水素原子、又はメチルを表わし；

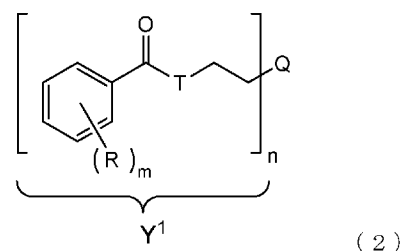
R^4 は、水素原子、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル、 $C_6 \sim C_{12}$ のアリール、又
 は $C_1 \sim C_8$ のアルコキシを表わす；

請求項 1 に記載のプラズマ重合性組成物。

[請求項4]

前記化合物が、下記一般式 (2) で表される化合物である請求項 1 ～
 3 のいずれか 1 項に記載のプラズマ重合性組成物；

[化2]



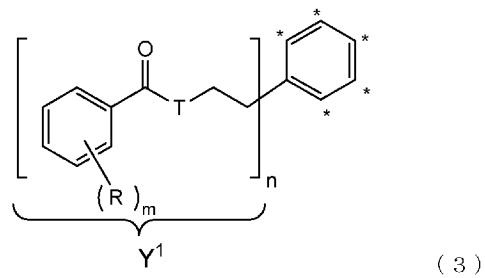
式 (2) 中、

n 、 T 及び Q は、式 (1) 中のそれぞれと同義であり； n が 2 以上の
 場合、複数の Y^1 は互いに同一であっても、異なってもよく； R

は置換基を表わし、 m は0～5の整数であり、 m が2以上の場合、複数の R は互いに同一であっても異なってもよい。

[請求項5] 前記化合物が、下記一般式(3)～(6)のいずれかで表される化合物である請求項1～4のいずれか1項に記載のプラズマ重合性組成物：

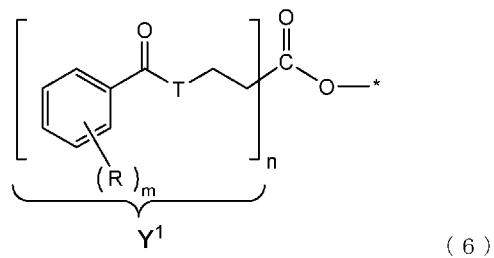
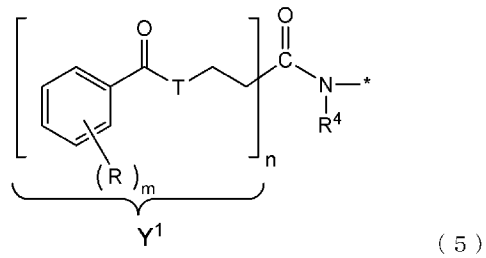
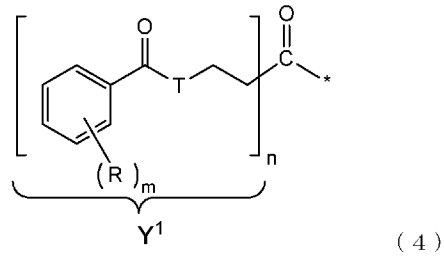
[化3]



式(3)中、

n 及び T は、式(1)中のそれぞれと同義であり； n が2以上の場合、複数の Y^1 は互いに同一であっても、異なってもよく； n が1の場合、1以上の*の位置に置換基を有していてもよく、また他の環と縮合していてもよく、 n が2以上の場合、1以上の*の位置に、直接又は連結基を介して単位 Y^1 が結合し； R は置換基を表わし、 m は0～5の整数であり、 m が2以上の場合、複数の R は互いに同一であっても異なってもよい；

[化4]



式(4)～(6)中、

n 、 T 及び R^4 は、式(1)中のそれぞれと同義であり； n が2以上の場合、複数の Y^1 は互いに同一であっても、異なってもよく； n が1の場合、*の位置に水素原子、 $C_1 \sim C_{30}$ のアルキル、又は $C_6 \sim C_{18}$ のアリールを有し、 n が2以上の場合、*の位置に、直接又は連結基を介して単位 Y^1 が結合し； R は置換基を表わし、 m は0～5の整数であり、 m が2以上の場合、複数の R は互いに同一であっても異なってもよい。

[請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載のプラズマ重合性組成物のプラズマ重合膜。

[請求項7] 請求項1～5のいずれか1項に記載のプラズマ重合性組成物のプラズマ重合膜を、少なくとも表面の一部に有する構造体。

[請求項8] 多孔質体である請求項7に記載の構造体。

- [請求項9] 管状体、平面状、又は帯状である請求項7又は8に記載の構造体。
- [請求項10] 請求項1～5のいずれか1項に記載のプラズマ重合性組成物を表面に配置すること、及び
前記プラズマ重合性組成物にプラズマを照射すること、
を含む表面改質方法。
- [請求項11] 大気圧プラズマを不活性ガス気流中で照射する請求項10に記載の方法。
- [請求項12] 不活性ガスのプラズマを照射する請求項10又は11に記載の方法。
- [請求項13] 不活性ガスが、ヘリウム、アルゴン、又は窒素ガスである請求項11又は12に記載の方法。
- [請求項14] プラズマの照射を常温で行う請求項10～13のいずれか1項に記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/064509

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G83/00 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G83/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA/REGISTRY (STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-64207 A (President of Shimane University), 05 March 2003 (05.03.2003), entire text (Family: none)	1-14
A	JP 4-108836 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 09 April 1992 (09.04.1992), entire text (Family: none)	1-14
A	JP 3-106425 A (Nippon Pillar Packing Co., Ltd.), 07 May 1991 (07.05.1991), entire text (Family: none)	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 July, 2012 (18.07.12)Date of mailing of the international search report
31 July, 2012 (31.07.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/064509

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4-4023 A (NOK Corp.), 08 January 1992 (08.01.1992), entire text (Family: none)	1-14
A	JP 59-102419 A (TDK Corp.), 13 June 1984 (13.06.1984), entire text (Family: none)	1-14
A	JP 2006-100794 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 13 April 2006 (13.04.2006), entire text & US 2006/0040115 A1	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G83/00 (2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G83/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA/REGISTRY (STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2003-64207 A (島根大学長) 2003.03.05, 文献全体 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 4-108836 A (古河電気工業株式会社) 1992.04.09, 文献全体 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 3-106425 A (日本ピラー工業株式会社) 1991.05.07, 文献全体 (ファミリーなし)	1-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.07.2012

国際調査報告の発送日

31.07.2012

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岡▲崎▼ 忠

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

4515

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 4-4023 A (エヌオーケー株式会社) 1992. 01. 08, 文献全体 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 59-102419 A (ティーディーケイ株式会社) 1984. 06. 13, 文献全体 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2006-100794 A (富士写真フイルム株式会社) 2006. 04. 13, 文献全体 & US 2006/0040115 A1	1-14