

【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2区分

【発行日】平成18年1月5日(2006.1.5)

【公表番号】特表2005-502622(P2005-502622A)

【公表日】平成17年1月27日(2005.1.27)

【年通号数】公開・登録公報2005-004

【出願番号】特願2003-510639(P2003-510639)

【国際特許分類】

C 07 D 295/22	(2006.01)
C 08 F 4/00	(2006.01)
C 08 F 10/00	(2006.01)
C 08 F 12/00	(2006.01)
C 08 F 118/00	(2006.01)
C 08 F 122/00	(2006.01)
C 08 F 136/00	(2006.01)

【F I】

C 07 D 295/22	Z
C 08 F 4/00	
C 08 F 10/00	5 1 0
C 08 F 12/00	5 1 0
C 08 F 118/00	5 1 0
C 08 F 122/00	5 1 0
C 08 F 136/00	5 1 0

【手続補正書】

【提出日】平成17年5月30日(2005.5.30)

【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

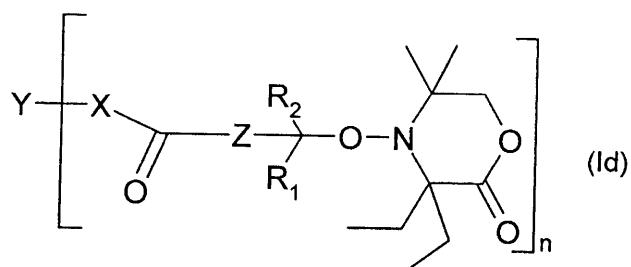
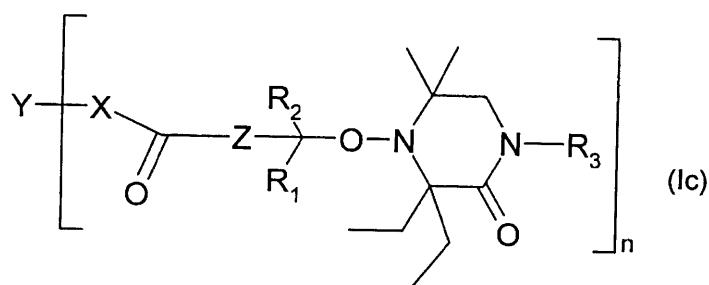
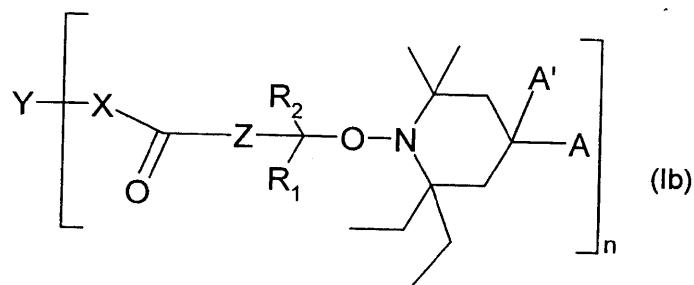
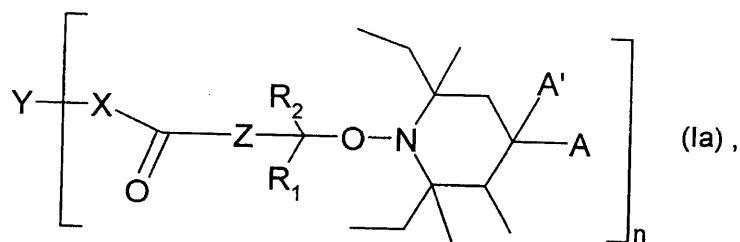
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

式Ia、Ib、Ic又はId

【化1】



{式中、

$R_1$  及び  $R_2$  は互いに独立して水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基又はフェニル基を表し；

$R_3$  は水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、OH により置換された炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、又は未置換の又は OH、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ないし 8 のアルコキシ基又は炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基により置換されたフェニル基を表し；

$X$  が O、S、 $NR_4$  を表すか又は、 $Z$  が  $-O-CH_2-$  である場合は、 $X$  は付加的に直接結合を表し；

$R_4$  は水素原子又は炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基を表し；

$Z$  は直接結合を表し、並びに  $R_1$  が水素原子を表し及び  $R_2$  がフェニル基を表す場合は、 $Z$  は付加的に  $-O-CH_2-$  を表し；

$Y$  は、2 ないし 20 個の  $-OH$ 、 $-SH$  及び / 又は  $-NR_5H$  基 (式中、 $R_5$  は水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基又はフェニル基を表す。) を有するポリオール、

ポリアミン、ポリアミノアルコール、ポリアミノチオール、ポリヒドロキシチオール、ポリアミノヒドロキシチオール又はポリチオールから誘導される基を表すか；

又はXが直接結合を表し及びZが-O-CH<sub>2</sub>-である場合は、Yは2ないし20個のカルボキシル官能基を有するポリカルボン酸から誘導される基を表し、

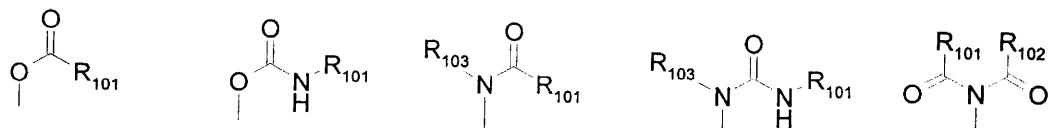
A及びA'は一緒になって=Oを表すか；又は

A'は水素原子を表し；及び

Aは水素原子、-O-R<sub>100</sub>（式中、R<sub>100</sub>は水素原子、中断されていないか又は1個又はそれ以上の酸素原子により中断された炭素原子数1ないし18のアルキル基を表す。）、NHR<sub>100</sub>、NR<sub>100</sub>R<sub>103</sub>又はシアノエチル基を表すか；

又は基

【化2】



を表し、

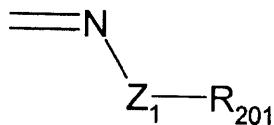
R<sub>101</sub>は水素原子、-COOH、-COO（炭素原子数1ないし4のアルキル）基、-COO-フェニル基、-COOベンジル基、炭素原子数1ないし8のアルコキシ基、炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数2ないし4のアルケニル基、OH、-COOH、-COO（炭素原子数1ないし4のアルキル）基により置換された炭素原子数1ないし18のアルキル基又は炭素原子数2ないし4のアルケニル基、1個又はそれ以上の酸素原子により中断されていてもよい炭素原子数2ないし18のアルキル基、未置換のシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、フェニル基又はナフチル基を表すか；又は炭素原子数1ないし4のアルキル基、-COOH又は-COO（炭素原子数1ないし4のアルキル）基により置換されたシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、フェニル基又はナフチル基を表し、

R<sub>102</sub>は水素原子、炭素原子数1ないし18のアルキル基を表すか又はR<sub>101</sub>及びR<sub>102</sub>は窒素原子と一緒にになって不飽和結合を有していてもよいか又はベンゼン環に融合されてもよい5員環を形成し；

R<sub>103</sub>は水素原子又は炭素原子数1ないし18のアルキル基を表すか；又は

A及びA'は一緒になって基

【化3】



（式中、Z<sub>1</sub>はO、NR<sub>202</sub>を表すか又はR<sub>201</sub>がアルキル基もしくはアリール基を表す場合は、Z<sub>1</sub>は付加的に直接結合を表し；

R<sub>202</sub>はH、炭素原子数1ないし18のアルキル基又はフェニル基を表し；

R<sub>201</sub>はH、未置換の又は1個又はそれ以上のOH、炭素原子数1ないし8のアルコキシ基、カルボキシ基、炭素原子数1ないし8のアルコキシカルボニル基、炭素原子数5ないし12のシクロアルキル基又は炭素原子数5ないし12のシクロアルケニル基により置換されていてもよい直鎖の又は枝分れした炭素原子数1ないし18のアルキル基又は炭素原子数3ないし18のアルケニル基；

未置換の又は1個又はそれ以上の炭素原子数1ないし8のアルキル基、ハロゲン原子、OH、炭素原子数1ないし8のアルコキシ基、カルボキシ基、炭素原子数1ないし8のアルコキシカルボニル基により置換されていてもよいフェニル基、炭素原子数7ないし9のフ

エニルアルキル基又はナフチル基；又は

- C ( O ) - 炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、又は炭素原子数 3 ないし 9 の不飽和カルボン酸の若しくは炭素原子数 7 ないし 15 の芳香族カルボン酸のアシル部分；

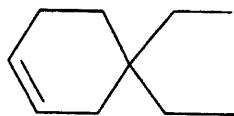
式中の  $M e^+$  が  $= H^+$ 、アンモニウム又はアルカリ金属カチオンを表すところの  $- SO_3^- M e^+$ 、 $- PO(O^- M e^+)_2$ 、 $- P(O)(OR_2)_2$ 、 $- SO_2 R_2$ 、 $- CO - NH - R_2$ 、 $- CONH_2$ 、 $COOR_2$ 、又は  $Si(Me)_3$  を表す) を表すか；又は

A は、 $O - Y_1$  を表し及び A' は 4 位においてケタール構造を形成する  $O - Y_2$ ；

[式中、 $Y_1$  及び  $Y_2$  は独立して炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基、炭素原子数 3 ないし 12 のアルケニル基、炭素原子数 3 ないし 12 のアルキニル基、炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基、炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基を表すか；又は

$Y_1$  及び  $Y_2$  は一緒に二価基  $- C(R_{301})(R_{302}) - CH(R_{303}) -$ 、 $- CH(R_{301}) - CH_2 - C(R_{302})(R_{303}) -$ 、 $- CH(R_{302}) - CH_2 - C(R_{301})(R_{303}) -$ 、 $- CH_2 - C(R_{301})(R_{302}) - CH(R_{303}) -$ 、 $o$  - フェニレン、1, 2 - シクロヘキシリデン、 $- CH_2 - CH = CH - CH_2 -$  又は

【化 4】



(式中、 $R_{301}$  は水素原子、炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基、 $COOH$ 、 $COO -$  (炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル) 基又は  $CH_2OR_{304}$  を表し；

$R_{302}$  及び  $R_{303}$  は独立して水素原子、メチル基、エチル基、 $COOH$  又は  $COO -$  (炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル) 基を表し；

$R_{304}$  は水素原子、炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基、ベンジル基、又は炭素原子数 18 までの脂肪族、脂環式又は芳香族モノカルボン酸から誘導された 1 価アシル残基を表す。) のうちの一つを形成する。] を表す。} で表される化合物。

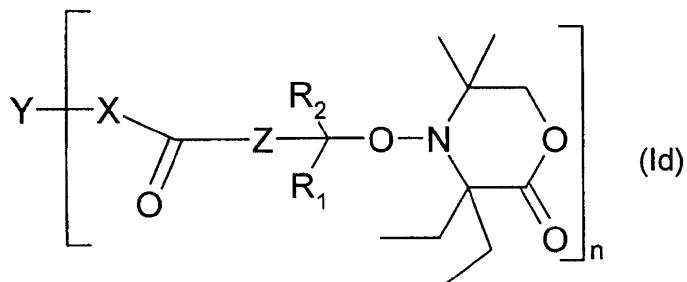
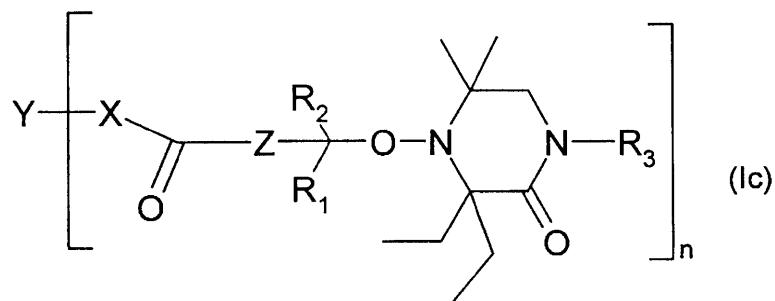
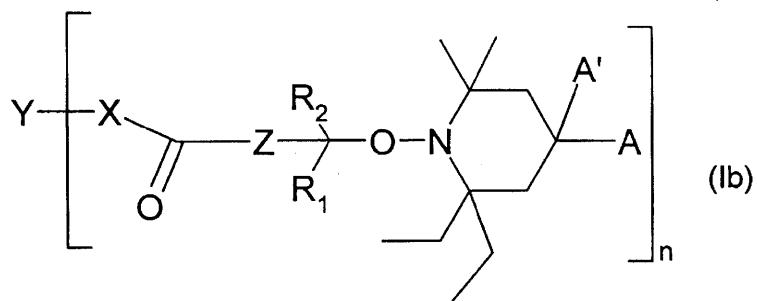
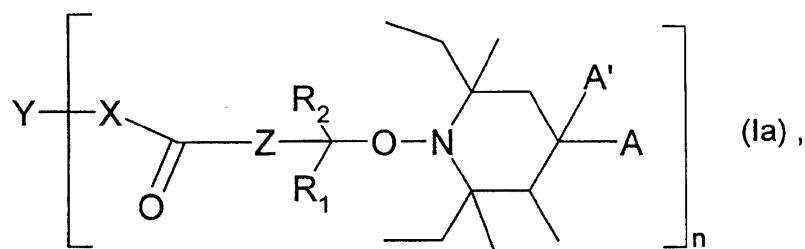
【請求項 2】

n は 2 ないし 10 の数である請求項 1 記載の式 I a、I b、I c 又は I d で表される化合物。

【請求項 3】

- a ) 少なくとも 1 種のエチレン性不飽和モノマー又はオリゴマー、及び
- b ) 式 I a、I b、I c 又は I d

【化5】



{式中、

$R_1$  及び  $R_2$  は互いに独立して水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基又はフェニル基を表し；

$R_3$  は水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、OH により置換された炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、又は未置換の又は OH、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ないし 8 のアルコキシ基又は炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基により置換されたフェニル基を表し；

$X$  は O、S、NR<sub>4</sub> を表すか又は、Z が -O-CH<sub>2</sub>- である場合は、X は付加的に直接結合を表し；

$R_4$  は水素原子又は炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基を表し；

Z は直接結合を表し並びに  $R_1$  が水素原子を表し及び  $R_2$  がフェニル基を表す場合は、Z

は付加的に - O - CH<sub>2</sub> - を表し；

Yは、2ないし20個の-OH、-SH及び/又は-NR<sub>5</sub>H基(式中、R<sub>5</sub>が水素原子、炭素原子数1ないし18のアルキル基又はフェニル基を表す。)を有するポリオール、ポリアミン、ポリアミノアルコール、ポリアミノチオール、ポリヒドロキシチオール、ポリアミノヒドロキシチオール又はポリチオールから誘導される基を表すか；

又はXが直接結合を表し及びZが-O-CH<sub>2</sub>-である場合は、Yは2ないし20個のカルボキシル官能基を有するポリカルボン酸から誘導される基を表し；

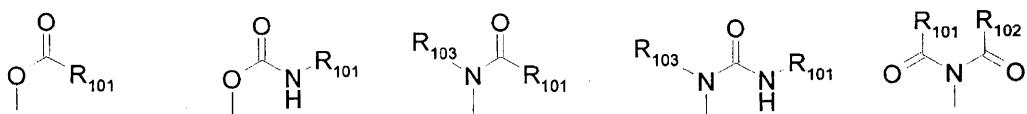
A及びA'は一緒にになって=Oを表すか；又は

A'は水素原子を表し；及び

Aは水素原子、-O-R<sub>100</sub>(式中、R<sub>100</sub>は水素原子、中断されていないか又は1個又はそれ以上の酸素原子により中断された炭素原子数1ないし18のアルキル基を表す。)、NHR<sub>100</sub>、NR<sub>100</sub>R<sub>103</sub>又はシアノエチル基を表すか；

又は基

【化6】



を表し、

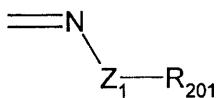
R<sub>101</sub>は水素原子、-COOH、-COO(炭素原子数1ないし4のアルキル)基、-COO-フェニル基、-COOベンジル基、炭素原子数1ないし8のアルコキシ基、炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数2ないし4のアルケニル基、OH、-COOH、-COO(炭素原子数1ないし4のアルキル)基により置換された炭素原子数1ないし18のアルキル基又は炭素原子数2ないし4のアルケニル基、1個又はそれ以上の酸素原子により中断されてもよい炭素原子数2ないし18のアルキル基、未置換のシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、フェニル基又はナフチル基を表すか；又は炭素原子数1ないし4のアルキル基、-COOH又は-COO(炭素原子数1ないし4のアルキル)基により置換されたシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、フェニル基又はナフチル基を表し、

R<sub>102</sub>は水素原子、炭素原子数1ないし18のアルキル基を表すか又はR<sub>101</sub>及びR<sub>102</sub>は窒素原子と一緒にになって不飽和結合を有してもよいか又はベンゼン環に融合されてもよい5員環を形成し；

R<sub>103</sub>は水素原子又は炭素原子数1ないし18のアルキル基を表すか；又は

A及びA'は一緒にになって基

【化7】



(式中、Z<sub>1</sub>はO、NR<sub>202</sub>を表すか又はR<sub>201</sub>がアルキル基もしくはアリール基を表す場合は、Z<sub>1</sub>は付加的に直接結合を表し；

R<sub>202</sub>はH、炭素原子数1ないし18のアルキル基又はフェニル基を表し；

R<sub>201</sub>はH、未置換の又は1個又はそれ以上のOH、炭素原子数1ないし8のアルコキシ基、カルボキシ基、炭素原子数1ないし8のアルコキシカルボニル基、炭素原子数5ないし12のシクロアルキル基又は炭素原子数5ないし12のシクロアルケニル基により置換されてもよい直鎖の又は枝分れした炭素原子数1ないし18のアルキル基又は炭素原子数3ないし18のアルケニル基；

未置換の又は1個又はそれ以上の炭素原子数1ないし8のアルキル基、ハロゲン原子、OH、炭素原子数1ないし8のアルコキシ基、カルボキシ基、炭素原子数1ないし8のアル

コキシカルボニル基により置換されていてもよいフェニル基、炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基又はナフチル基；又は

- C (O) - 炭素原子数1ないし18のアルキル基、又は炭素原子数3ないし9の，  
- 不飽和カルボン酸の若しくは炭素原子数7ないし15の芳香族カルボン酸のアシル部分；

式中の  $M e^+$  が =  $H^+$ 、アンモニウム又はアルカリ金属カチオンを表すところの -  $SO_3^- M e^+$ 、 -  $PO(O^- M e^+)_2$ 、 -  $P(O)(OR_2)_2$ 、 -  $SO_2 R_2$ 、 -  $CO - NH - R_2$ 、  
-  $CONH_2$ 、  $COOR_2$ 、又は  $Si(Me)_3$  を表す) を表すか；又は

A は、  $O - Y_1$  を表し及び A' は 4 位においてケタール構造を形成する  $O - Y_2$ ；

[ 式中、  $Y_1$  及び  $Y_2$  は独立して炭素原子数1ないし12のアルキル基、炭素原子数3ないし12のアルケニル基、炭素原子数3ないし12のアルキニル基、炭素原子数5ないし8のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基、炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基を表すか；又は

$Y_1$  及び  $Y_2$  は一緒に二価基 -  $C(R_{301})(R_{302}) - CH(R_{303}) -$ 、 -  $CH(R_{301}) - CH_2 - C(R_{302})(R_{303}) -$ 、 -  $CH(R_{302}) - CH_2 - C(R_{301})(R_{303}) -$ 、 -  $CH_2 - C(R_{301})(R_{302}) - CH(R_{303}) -$ 、  $O$  - フェニレン、 1, 2 - シクロヘキシリデン、 -  $CH_2 - CH = CH - CH_2 -$  又は

【化8】



( 式中、  $R_{301}$  は水素原子、炭素原子数1ないし12のアルキル基、  $COOH$ 、  $COO$  - (炭素原子数1ないし12のアルキル) 基又は  $CH_2OR_{304}$  を表し；

$R_{302}$  及び  $R_{303}$  は独立して水素原子、メチル基、エチル基、  $COOH$  又は  $COO$  - (炭素原子数1ないし12のアルキル) 基を表し；

$R_{304}$  は水素原子、炭素原子数1ないし12のアルキル基、ベンジル基、又は炭素原子数18までの脂肪族、脂環式又は芳香族モノカルボン酸から誘導された1価アシル残基を表す。) のうちの一つを形成する。] を表す。}

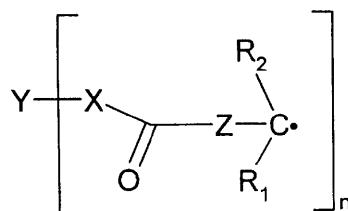
で表される化合物又はその混合物

を含む重合性組成物。

【請求項4】

少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマー又はオリゴマーのラジカル重合によりオリゴマー、コオリゴマー、ポリマー又はコポリマー(ブロック又はランダム)を調製する方法であって、該方法は、重合を開始し得るラジカル

【化9】



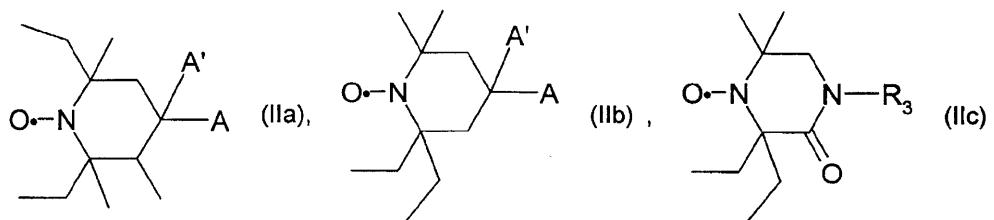
である2種のフリーラジカルを形成する為に  $O - C$  結合の切断を為し得る反応条件下、式 I a、 I b、 I c 又は I d で表される開始剤化合物の存在下において、前記モノマー又はモノマー/オリゴマーを(共)重合することを含む方法。

【請求項5】

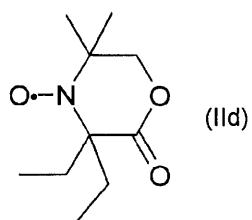
式 I a、 I b、 I c 又は I d で表される化合物の調製方法であって、該方法は、以下の段階；

a) 酸素の不在下において、遷移金属又は遷移金属化合物を用いて、式 I I a、I I b、I I c 又は I I d

【化 1 0】

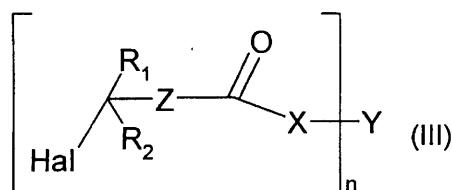


又は



で表される化合物を、ラジカル転移性基 Hal を有する式 III

### 【化 1 1】



で表される化合物と反応させる段階（式中、置換基は請求項 1 において定義されたとおりである。）；

b) 反応混合物に還元段階を受けさせる段階；

c) 生じた混合物を酸水溶液を用いて洗浄し及び生成物を単離する段階からなる方法。