

【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】令和 1 年 11 月 7 日 (2019.11.7)

【公表番号】特表 2018-534249 (P2018-534249A)

【公表日】平成 30 年 11 月 22 日 (2018.11.22)

【年通号数】公開・登録公報 2018-045

【出願番号】特願 2018-514367 (P2018-514367)

【国際特許分類】

C 0 7 F 7/30 (2006.01)

C 0 8 F 4/16 (2006.01)

C 0 7 C 63/00 (2006.01)

【 F I 】

C 0 7 F 7/30 C S P C

C 0 8 F 4/16

C 0 7 C 63/00 A

【手続補正書】

【提出日】令和 1 年 9 月 25 日 (2019.9.25)

【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】

一般式 (I) によるアシルゲルマニウム化合物であって、



式中、変数は以下の意味を有する：

A r は、R 基で m 回置換されていてよく、環中に 1 個または複数のヘテロ原子を含有することができる、6 ~ 18 個の環炭素原子を有する単環式または多環式炭化水素基であり、ここで、

m は 0 ~ 6 の整数であり、A r 中の置換可能な水素原子の数より大きいことはあり得ず、R は、ハロゲン、 $N R^1_2$ 、OH、 $O S i R^2_3$ 、 $(C = O) R^3$ 、CN、 $N O_2$ 、 $C F_3$ 、 $C O O R^4$ 、または、直鎖状、分枝状もしくは環状であってよく、1 個もしくは複数の O 原子で介在されていてよく、ラジカル重合性基を含有することができる $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル、-アルケニル、-アルコキシもしくは -アルケノキシ基、または = O であり、ここで、

$R^1 \sim R^3$ は、互いに独立に、それぞれの場合、H、または直鎖状もしくは分枝状 $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル基であり、

R^4 は、H、直鎖状もしくは分枝状 $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル基、または $S i R^5_3$ であり、ここで、

R^5 は、直鎖状または分枝状 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル基である、アシルゲルマニウム化合物。

【請求項 2】

前記変数が以下の意味を有する：

A r は、R で m 回置換されていてよい芳香族 $C_6 \sim C_{10}$ 基であり、

m は 1 ~ 3 の整数であり、

R は、Cl、 $N R^1_2$ 、 $O S i R^2_3$ 、 $(C = O) R^3$ 、CN、 $N O_2$ 、 $C F_3$ 、 $C O O R^4$ 、または、直鎖状、分枝状もしくは環状であってよく、1 個もしくは複数の O 原子で

介在されていてよく、ラジカル重合性基、好ましくはビニル、メタクリレート、(メタ)アクリルアミドもしくはN-アルキルアクリルアミドを含有することができる $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、-アルケニル、-アルコキシもしくは-アルケノキシ基であり、ここで、非環状基の場合、前記ラジカル重合性基は好ましくは末端にあり、ここで、 $R^1 \sim R^3$ は、互いに独立に、それぞれの場合、H、または直鎖状もしくは分枝状 $C_1 \sim C_8$ -アルキル基であり、 R^4 は、H、直鎖状もしくは分枝状 $C_1 \sim C_8$ -アルキル基、または $Si(R^5)_3$ であり、 R^5 は、直鎖状または分枝状 $C_1 \sim C_5$ アルキル基である、請求項1に記載のアシルゲルマニウム化合物。

【請求項3】

前記変数が以下の意味を有する：

Arは、Rでm回置換されていてよいフェニル基、ピリジル基、ナフチル基、アントリル基、アントラキノニル基であり、ここで、

mは1～3の整数であり、

Rは、 NR^1_2 、CN、 NO_2 、 CF_3 、好ましくは直鎖状であり、末端のラジカル重合性基、好ましくはビニル、アクリレート、メタクリレートを有することができる $C_1 \sim C_3$ -アルキル基または $C_1 \sim C_3$ -アルコキシ基であり、ここで、

R^1 は、H、または好ましくは直鎖状 $C_1 \sim C_3$ -アルキル基である、

請求項1または2に記載のアシルゲルマニウム化合物。

【請求項4】

組成物の全質量に対して、0.001～5wt%の、請求項1～3のいずれか一項に記載の式(I)のアシルゲルマニウム化合物および少なくとも1つの重合性結合剤を含有する組成物。

【請求項5】

重合性結合剤として、少なくとも1つのラジカル重合性モノマーおよび/またはプレポリマーを含有する、請求項4に記載の組成物。

【請求項6】

結合剤として、少なくとも1つの単官能性もしくは多官能性(メタ)アクリレートまたはその混合物を含有する、請求項5に記載の組成物。

【請求項7】

それぞれの場合、前記組成物の全質量に対して、

0.001～5wt%の式(I)のアシルゲルマニウム化合物、

10～99.9wt%の重合性結合剤、

0～85wt%のフィラー

を含有する、請求項4～6の一項に記載の組成物。

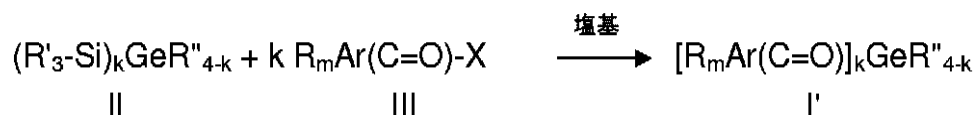
【請求項8】

ラジカル重合の開始剤としての、式(I)によるアシルゲルマンの使用。

【請求項9】

式I'の(アリールアシル) $_k$ (アルキル) $_{4-k}$ ゲルマン($k=1 \sim 4$)の調製のための方法であって、式(R'_3Si) $_kGeR''_{4-k}$ (II)の(トリアルキルシリル)ゲルマンが、塩基の存在下で、アリールアシルハライド(III)と反応させられてI'、

【化8】



(式中、

R' は、1～6個のC原子を有するアルキル基であり、

R'' は、1 ~ 12 個の C 原子を有するアルキル基であり、
 X は F、Cl、Br または I であり、
 k は 1 ~ 4 の整数であり、
 R は、請求項 1、2 または 3 に与えられた意味を有する）
 を形成する、方法。

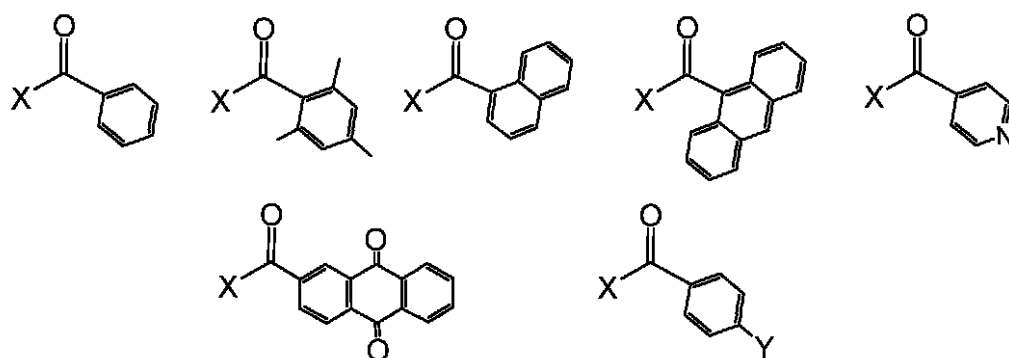
【請求項 10】

アルカリ金属アルコレート、アルカリ金属アミドまたはアルカリ金属有機化合物が塩基として使用される、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

以下の化合物：

【化 9】



X = Cl, F; Y = CN, NO₂, NMe₂, CF₃, OH, OMe

の 1 つが式 III のアールアシルハライドとして使用される、請求項 9 または 10 に記載の方法。

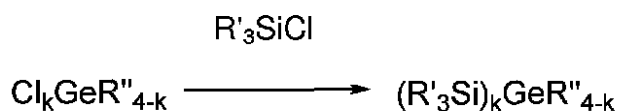
【請求項 12】

トリメチルシリルゲルマン (R'₃Si)_kGeR''_{4-k} (II) が、最初に前記塩基と反応させられて (R'₃Si)_{k-1}R''_{4-k}GeM (ここで、M は金属イオンである) を形成し、次いで、(R'₃Si)_{k-1}R''_{4-k}GeM が前記式 (III) のアシルハライドで式 (I) の化合物へ転換させられる、請求項 9 ~ 11 の一項に記載の方法。

【請求項 13】

式 (II) の化合物が、式 Cl_kGeR''_{4-k} (IV) の塩化ゲルマニウムを式 R'₃SiCl (V) のトリアルキルシリルクロリドと反応させることによって調製される：

【化 10】



請求項 9 ~ 12 の一項に記載の方法。

【請求項 14】

式 (Me₃Si)_kGeR''_{4-k} (II') のトリメチルシリルゲルマンが、最初にカリウム tert - ブチレート (KOtBu) と反応させられ、次いで式 (III) のアシルハライド (X = F または Cl) と反応させられる、請求項 9 ~ 13 の一項に記載の方法。

【請求項 15】

式 (I) の化合物を得るために、式 (R'₃Si)₄Ge のテトラ (トリアルキルシリル) ゲルマンが、塩基の存在下で、式 (III) のアシルハライドと反応させられる、請求

項 9 ～ 1 4 の一項に記載の方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0093

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0093】

表 3 の結果は、光開始剤として本発明によるテトラ（ベンゾイル）ゲルマン T B G e を有する複合材料ペースト K 1 および K 3 が、同一モル濃度の光開始剤を有する公知のジ（ベンゾイル）ゲルマン D B E G e をもとにした参照ペースト K 4 および K 5 と比較して（K 1 を K 4 と、または K 2 を K 5 と比較する）、硬化後、改善された強度およびより高い弾性率を有する複合材料をもたらすことを証明している。

本発明の実施形態において、例えば以下の項目が提供される。

（項目 1）

一般式（I）によるアシルゲルマニウム化合物であって、



式中、変数は以下の意味を有する：

Ar は、R 基で m 回置換されていてよく、環中に 1 個または複数のヘテロ原子を含有することができる、6 ～ 18 個の環炭素原子を有する単環式または多環式炭化水素基であり、ここで、

m は 0 ～ 6 の整数であり、Ar 中の置換可能な水素原子の数より大きいことはあり得ず、

R は、ハロゲン、 NR^1_2 、OH、 $OSiR^2_3$ 、 $(C=O)R^3$ 、CN、 NO_2 、 CF_3 、 $COOR^4$ 、または、直鎖状、分枝状もしくは環状であってよく、1 個もしくは複数の O 原子で介在されていてよく、ラジカル重合性基を含有することができる $C_1 \sim C_{20}$

- アルキル、- アルケニル、- アルコキシもしくは - アルケノキシ基、または = O であり、ここで、

$R^1 \sim R^3$ は、互いに独立に、それぞれの場合、H、または直鎖状もしくは分枝状 $C_1 \sim C_{12}$ - アルキル基であり、

R^4 は、H、直鎖状もしくは分枝状 $C_1 \sim C_{12}$ - アルキル基、または SiR^5_3 であり、ここで、

R^5 は、直鎖状または分枝状 $C_1 \sim C_{10}$ - アルキル基である、

アシルゲルマニウム化合物。

（項目 2）

前記変数が以下の意味を有する：

Ar は、R で m 回置換されていてよい芳香族 $C_6 \sim C_{10}$ 基であり、

m は 1 ～ 3 の整数であり、

R は、Cl、 NR^1_2 、 $OSiR^2_3$ 、 $(C=O)R^3$ 、CN、 NO_2 、 CF_3 、 $COOR^4$ 、または、直鎖状、分枝状もしくは環状であってよく、1 個もしくは複数の O 原子で介在されていてよく、ラジカル重合性基、好ましくはビニル、メタクリレート、（メタ）

アクリルアミドもしくは N - アルキルアクリルアミドを含有することができる $C_1 \sim C_{10}$ - アルキル、- アルケニル、- アルコキシもしくは - アルケノキシ基であり、ここで、非環状基の場合、前記ラジカル重合性基は好ましくは末端にあり、ここで、

$R^1 \sim R^3$ は、互いに独立に、それぞれの場合、H、または直鎖状もしくは分枝状 $C_1 \sim C_8$ - アルキル基であり、

R^4 は、H、直鎖状もしくは分枝状 $C_1 \sim C_8$ - アルキル基、または SiR^{10}_3 であり、

R^5 は、直鎖状または分枝状 $C_1 \sim C_5$ アルキル基である、

項目 1 に記載のアシルゲルマニウム化合物。

（項目 3）

前記変数が以下の意味を有する：

$A r$ は、 R で m 回置換されてよいフェニル基、ピリジル基、ナフチル基、アントリル基、アントラキノニル基であり、ここで、

m は 1 ～ 3 の整数であり、

R は、 $N R^1_2$ 、 $C N$ 、 $N O_2$ 、 $C F_3$ 、好ましくは直鎖状であり、末端のラジカル重合性基、好ましくはビニル、アクリレート、メタクリレートを有することができる $C_1 \sim C_3$ -アルキル基または $C_1 \sim C_3$ -アルコキシ基であり、ここで、

R^1 は、 H 、または好ましくは直鎖状 $C_1 \sim C_3$ -アルキル基である、

項目 1 または 2 に記載のアシルゲルマニウム化合物。

(項目 4)

組成物の全質量に対して、0.001 ～ 5 wt % の、項目 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の式 (I) のアシルゲルマニウム化合物および少なくとも 1 つの重合性結合剤を含有する組成物。

(項目 5)

重合性結合剤として、少なくとも 1 つのラジカル重合性モノマーおよび/またはプレポリマーを含有する、項目 4 に記載の組成物。

(項目 6)

結合剤として、少なくとも 1 つの単官能性もしくは多官能性 (メタ) アクリレートまたはその混合物を含有する、項目 5 に記載の組成物。

(項目 7)

それぞれの場合、前記組成物の全質量に対して、

0.001 ～ 5 wt % の式 (I) のアシルゲルマニウム化合物、

10 ～ 99.9 wt % の重合性結合剤、

0 ～ 85 wt % のフィラー

を含有する、項目 4 ～ 6 の一項に記載の組成物。

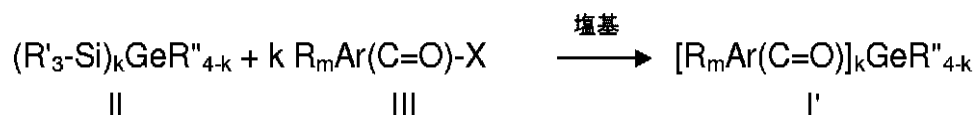
(項目 8)

ラジカル重合の開始剤としての、式 (I) によるアシルゲルマンの使用。

(項目 9)

式 I' の (アリールアシル) $_k$ (アルキル) $_{4-k}$ ゲルマン ($k = 1 \sim 4$) の調製のための方法であって、式 ($R'_3 Si$) $_k Ge R''_{4-k}$ (II) の (トリアルキルシリル) ゲルマンが、塩基の存在下で、アリールアシルハライド (III) と反応させられて I' を

【化 8】



(式中、

R' は、1 ～ 6 個の C 原子を有するアルキル基であり、

R'' は、1 ～ 12 個の C 原子を有するアルキル基であり、

X は F、Cl、Br または I であり、

k は 1 ～ 4 の整数であり、

R は、項目 1、2 または 3 に与えられた意味を有する)

を形成する、方法。

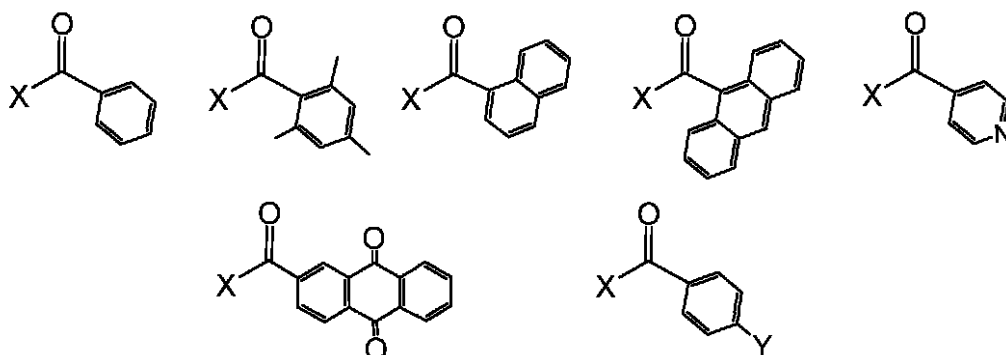
(項目 10)

アルカリ金属アルコレート、アルカリ金属アミドまたはアルカリ金属有機化合物が塩基として使用される、項目 9 に記載の方法。

(項目 11)

以下の化合物：

【化 9】



X = Cl, F; Y = CN, NO₂, NMe₂, CF₃, OH, OMe

の 1 つが式 I I I のアリールアシルハライドとして使用される、項目 9 または 1 0 に記載の方法。

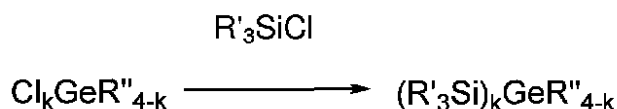
(項目 1 2)

トリメチルシリルゲルマン (R' ₃ S i) _k G e R " _{4 - k} (I I) が、最初に前記塩基と反応させられて (R' ₃ S i) _{k - 1} R " _{4 - k} G e M (ここで、M は金属イオンである) を形成し、次いで、(R' ₃ S i) _{k - 1} R " _{4 - k} G e M が前記式 (I I I) のアシルハライドで式 (I) の化合物へ転換させられる、項目 9 ~ 1 1 の一項に記載の方法。

(項目 1 3)

式 (I I) の化合物が、式 C l _k G e R " _{4 - k} (I V) の塩化ゲルマニウムを式 R' ₃ S i C l (V) のトリアルキルシリルクロリドと反応させることによって調製される：

【化 1 0】



項目 9 ~ 1 2 の一項に記載の方法。

(項目 1 4)

式 (M e ₃ S i) _k G e R " _{4 - k} (I I') のトリメチルシリルゲルマンが、最初にカリウム t e r t - ブチレート (K O t B u) と反応させられ、次いで式 (I I I) のアシルハライド (X = F または C l) と反応させられる、項目 9 ~ 1 3 の一項に記載の方法。

(項目 1 5)

式 (I) の化合物を得るために、式 (R' ₃ S i) ₄ G e のテトラ (トリアルキルシリル) ゲルマンが、塩基の存在下で、式 (I I I) のアシルハライドと反応させられる、項目 9 ~ 1 4 の一項に記載の方法。