

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5725712号
(P5725712)

(45) 発行日 平成27年5月27日(2015.5.27)

(24) 登録日 平成27年4月10日(2015.4.10)

(51) Int.Cl.

F 1

C07C 245/14	(2006.01)	C07C 245/14	C S P
C08J 7/12	(2006.01)	C08J 7/12	C E R Z
C09D 5/00	(2006.01)	C08J 7/12	C E Z
C07C 241/02	(2006.01)	C09D 5/00	D
B32B 27/00	(2006.01)	C07C 241/02	

請求項の数 29 (全 96 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-525106 (P2009-525106)
(86) (22) 出願日	平成19年8月22日 (2007.8.22)
(65) 公表番号	特表2010-501536 (P2010-501536A)
(43) 公表日	平成22年1月21日 (2010.1.21)
(86) 國際出願番号	PCT/GB2007/003194
(87) 國際公開番号	W02008/023170
(87) 國際公開日	平成20年2月28日 (2008.2.28)
審査請求日	平成22年8月19日 (2010.8.19)
(31) 優先権主張番号	0616724.1
(32) 優先日	平成18年8月23日 (2006.8.23)
(33) 優先権主張國	英國 (GB)

(73) 特許権者	500056231 アイシス・イノベーション・リミテッド 1 S I S INNOVATION LIM ITED イギリス国、オクスフォード、サマータ ウン、ユワート プレース、ユワート ハ ウス
(74) 代理人	100081422 弁理士 田中 光雄
(74) 代理人	100101454 弁理士 山田 車二
(74) 代理人	100126789 弁理士 後藤 裕子

最終頁に続く

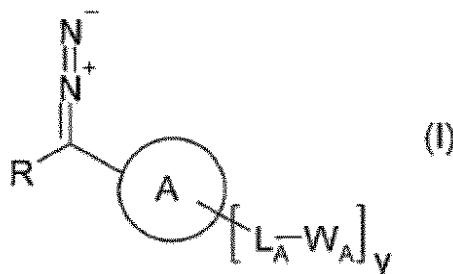
(54) 【発明の名称】 化学変性による表面特性の調整制御

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 基材を以下の式(I)

【化 1】



10

(式中、

A は、アリールまたはヘテロアリール環であり；

y は、1 または 2 であり；

L_A は、- alk -、- アリーレン -、- alk - アリーレン -、- alk - X - アリ
- レン -、- alk - アリーレン - X または - alk - X - アリーレン - X - であり、X
は N (R')₂、O、または S であり、alk は任意に N (R')₂、O、S もしくは A

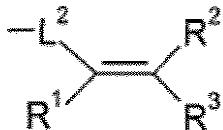
20

リーレンによって割り込まれていてもよい $C_{1 \sim 20}$ アルキレンであり、 R'' は H 、 $C_{1 \sim 6}$ アルキルまたはアリールであり；

W_A は、接着官能基を含有する基であり；

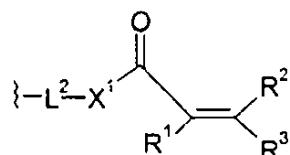
ここで W_A は、 $-L^2-OH$ ； $-L^2-SH$ ； $-L^2-NH_2$ ；脂肪族炭素-炭素二重結合を含む基であって、下記いずれかの式で示される基

【化 2】



10

【化 3】

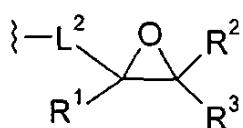


；

エポキシド基であって下記で示される基

20

【化 4】



；

$-L^2-M$ ； $C_{1 \sim 20}$ アルキル、 $C_{3 \sim 20}$ シクロアルキル、 $C_{3 \sim 20}$ ヘテロシクリ

ル、アリールまたはヘテロアリールであり、ここで、前記 $C_{1 \sim 20}$ アルキル、 $C_{3 \sim 20}$

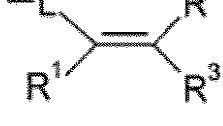
シクロアルキル、 $C_{3 \sim 20}$ ヘテロシクリル、アリールおよびヘテロアリールは、それ

ぞれ、下記、

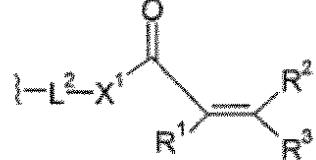
$-L^2-OH$ 、 $-L^2-NH_2$ 、 $-L^2-SH$ 、

30

【化 5】

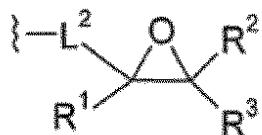


【化 6】



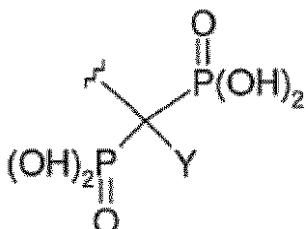
40

【化7】



および $-L^2-M$ からなる群から選択される 1 またはそれ以上の基によって置換された基であり、ここで、前記 C_{1-20} アルキルは、任意に $N(R'')$ 、 O 、 S もしくはアリーレンによって割り込まれていてもよく、ここで、 R'' は、 H 、 C_{1-6} アルキルまたはアリールであり、および、 M は、金属、合金もしくは金属塩に接着可能な基であり、金属、合金もしくは金属塩に接着可能な基は、 $P(=O)(OH)_2$ およびその塩、

【化8】



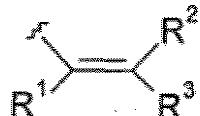
およびその塩、 $-C(=O)OH$ およびその塩、 $-CY(COOH)_2$ およびその塩、 $-S(=O)_2OH$ およびその塩、 $-CY[S(=O)_2OH]_2$ およびその塩、 $-C(=O)NH_2$ 、 $-CY[C(=O)NH_2]_2$ 、 $-S(=O)_2NH_2$ および $-CY[S(=O)_2NH_2]_2$ であり；ここで Y は、 H 、 C_{1-6} アルキル、アリール、 $-OH$ 、 $-SH$ または NH_2 であり； L^2 は、単結合、 C_{1-6} アルキレン、アリーレン、 $-Ar$ レン- C_{1-6} アルキレン-または C_{1-6} アルキレン-アリーレン-であり、前記 C_{1-6} アルキレン基のそれぞれは任意に $N(R'')$ 、 O 、 S またはアリーレンによって割り込まれていてもよく、ここで R'' は、 H 、 C_{1-6} アルキルまたはアリールであり； X^1 は単結合、 O 、 $C(R'')(R''')$ または $N(R'')$ であり、ここで R'' および R''' は、それぞれ独立して、 H 、 C_{1-6} アルキルまたはアリールであり；および、 R^1 、 R^2 および R^3 は、同一であっても異なっていてもよく、それぞれ H 、 C_{1-6} アルキル、アリール、シアノ、アミノ、 C_{1-10} アルキルアミノ、ジ(C_{1-10})アルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリールアルキルアミノ、アミド、ハロ、カルボキシ、エステル、 C_{1-6} アルコキシ、アリールオキシ、 C_{1-10} アルキルチオおよびアリールチオから選択される；または、

W_A は、「接着官能基の前駆体である基」を有する基であって、ここで W_A は、 OH 基；

構造- $NH(R'')$ を有し、 R'' が H 、 C_{1-6} アルキルおよびアリールから選択される基；

下記構造を有する基

【化9】



式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、同一であっても異なっていてもよく、それぞれ H 、 C_{1-6} アルキル、アリール、シアノ、アミノ、 C_{1-10} アルキルアミノ、ジ(C_{1-10})アルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリールアルキルアミノ、アミ

10

20

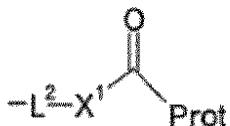
30

40

50

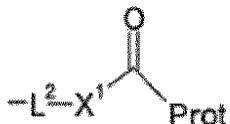
ド、ハロ、カルボキシ、エステル、C₁～₆アルコキシ、アリールオキシ、C₁～₁₀アルキルチオおよびアリールチオから選択される；

【化10】



C₁～₂₀アルキル、C₃～₂₀シクロアルキル、C₃～₂₀ヘテロシクリル、アリールまたはヘテロアリール、但し、前記C₁～₂₀アルキル、C₃～₂₀シクロアルキル、C₃～₂₀ヘテロシクリル、アリールおよびヘテロアリールは、それぞれ、1またはそれ以上

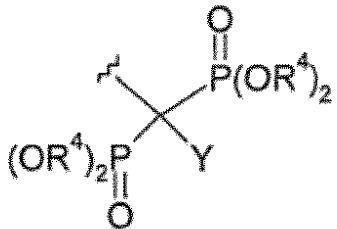
【化11】



によって置換され、ここで、前記C₁～₂₀アルキルは、N(R')、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれていてもよく、ここでR'は、H、C₁～₆アルキルまたはアリールであり、ここで、L²は、単結合、C₁～₆アルキレン、アリーレン、-アリーレン-C₁～₆アルキレン-または-C₁～₆アルキレン-アリーレン-であり、前記C₁～₆アルキレン基のそれぞれは任意にN(R')、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれていてもよく、ここでX¹は、単結合、C(R')(R')（R''）、N(R')またはOであり、R'およびR''は独立してH、C₁～₆アルキルまたはアリールから選択され、Protは7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イルである；または、

-L²-M、C₁～₂₀アルキル、C₃～₂₀シクロアルキル、C₃～₂₀ヘテロシクリル、アリールまたはヘテロアリール、但し、前記C₁～₂₀アルキル、C₃～₂₀シクロアルキル、C₃～₂₀ヘテロシクリル、アリールおよびヘテロアリールは、それぞれ、1またはそれ以上の-L²-Mによって置換され、ここで、C₁～₂₀アルキルは、N(R')、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれていてもよく、ここでR'は、H、C₁～₆アルキルまたはアリールであり、ここで、L²は、単結合、C₁～₆アルキレン、アリーレン、-アリーレン-C₁～₆アルキレン-または-C₁～₆アルキレン-アリーレン-であり、前記C₁～₆アルキレン基のそれぞれは任意にN(R')、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれていてもよく、およびMは、金属、合金もしくは金属塩に接着可能な基の前駆体であり、ここで前駆体がP(=O)(OR⁴)₂または

【化12】



(式中、R⁴はC₁～₆アルキルもしくはアリールであり；YはH、C₁～₆アルキル、アリール、-OH、-SHまたはNH₂である。)のいずれかである基であり；

10

20

30

40

50

Rは、水素、アリールおよびヘテロアリールから選択され；
 但し、Rがアリールまたはヘテロアリールである場合、前記アリールまたはヘテロアリールは非置換であっても、独立してC_{1～6}-アルキル、アリール、シアノ、アミノ、ケト、C_{1～10}アルキルアミノ、ジ(C_{1～10})アルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリールアルキルアミノ、アミド、ヒドロキシ、ハロ、カルボキシ、エステル、C_{1～6}アルコキシ、アリールオキシ、ハロアルキル、チオール、C_{1～10}アルキルチオ、アリールチオ、スルホン酸、スルホニルおよび-L_B-W_Bから選択される一または二つの基で置換されていてもよく、L_BはL_Aに関して上で定義されたとおりであり、L_Aと同一であるかまたは異なっており、W_BはW_Aに関して上で定義されたとおりであり、W_Aと同一であるかまたは異なっている。)

10

の化合物であるカルベン前駆体と接触させる工程；並びに

(b) (i) W_AまたはW_Bが接着官能基を含有する場合、該基材と反応して表面を官能化するように該カルベン前駆体からカルベン反応性中間体を生成し、それによって接着面を有する基材を生じる工程；または

(ii) W_AまたはW_Bが接着官能基の前駆体である基を含有する場合、該基材と反応して表面を官能化するように該カルベン前駆体からカルベン反応性中間体を生成する工程、および(c)前駆体である前記基を接着官能基に転化し、それによって接着面を有する前記基材を生じる工程；のいずれかを包含する、接着面を有する基材の製造方法。

【請求項2】

20

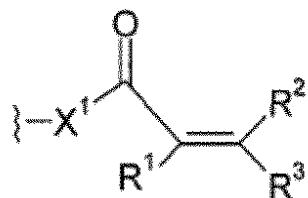
W_AまたはW_Bのいずれかが接着官能基を有する前記基である、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

W_AまたはW_Bのいずれかが、接着官能基の前駆体である基であり、前駆体である基が-OHおよび-NH(R')²（式中、R'はH、C_{1～6}アルキルまたはアリールである。）から選択され、該方法の工程(c)が前記-OHまたは-NH(R')²をHal-C(O)C(R¹)=CR²R³（式中、Halは脱離基であり、R¹、R²およびR³は同一であっても異なっていてもよく、それぞれH、C_{1～6}アルキル、アリール、シアノ、アミノ、C_{1～10}アルキルアミノ、ジ(C_{1～10})アルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリールアルキルアミノ、アミド、ハロ、カルボキシ、エステル、C_{1～6}アルコキシ、アリールオキシ、C_{1～10}アルキルチオおよびアリールチオから選択される。）と反応させる工程を包含し、それによって前記-OHまたは-NH(R')²を以下の構造

30

【化13】



40

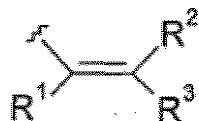
（式中、X¹はOまたはN(R')²である。）

を有する接着官能基に転化する、請求項1に記載の方法。

【請求項4】

W_AまたはW_Bのいずれかが接着官能基の前駆体である基であり、前記前駆体である基が、下記構造：

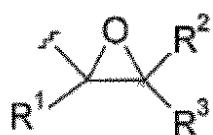
【化14】



式中、R¹、R²およびR³は、同一であっても異なっていてもよく、それぞれH、C₁～₆アルキル、アリール、シアノ、アミノ、C₁～₁₀アルキルアミノ、ジ(C₁～₁₀)アルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリールアルキルアミノ、アミド、ハロ、カルボキシ、エステル、C₁～₆アルコキシ、アリールオキシ、C₁～₁₀アルキルチオおよびアリールチオから選択される；

を含み、該方法の工程(c)が前記脂肪族炭素-炭素二重結合を酸化してエポキシ基を形成し、それによって前記基を、下記構造：

【化15】



10

20

のエポキシド接着官能基に転化する工程を包含する、請求項1に記載の方法。

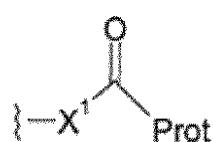
【請求項5】

W_AまたはW_Bのいずれかが接着官能基の前駆体である基を含有する前記基であり、基材と反応して表面を活性化するようにカルベン前駆体からカルベン反応性中間体を生成する工程(b)が前駆体である前記基を接着官能基に転化する工程(c)と組み合わされている、請求項1に記載の方法。

【請求項6】

W_AまたはW_Bのいずれかが以下の構造

【化16】



30

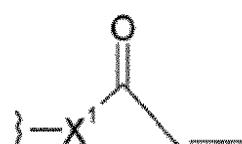
(式中、

X¹は単結合、C(R')₂(R''')₂、N(R')₂またはOであり、ここでR'およびR'''は、独立してH、C₁～₆アルキルまたはアリールから選択され、Protは、7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イルである。)

を有する接着官能基の前駆体である基であり、前駆体である該基が転化される前記接着官能基が以下の構造

40

【化17】

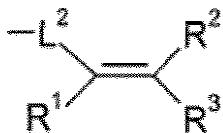


を有する、請求項1～5のいずれか一項に記載の方法。

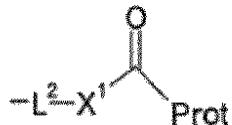
【請求項7】

W_AおよびW_Bが独立して

【化18】



【化19】

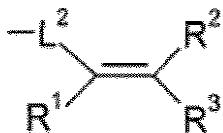


10

、 - L² - O H、 - L² - N H₂、 - L² - S H、 - L² - M、 C₁ ~ ₂ 0 アルキル、 C₃ ~ ₂ 0 シクロアルキル、 C₃ ~ ₂ 0 ヘテロシクリル、アリールおよびヘテロアリールから選択され、

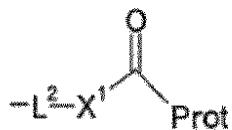
前記 C₁ ~ ₂ 0 アルキル、 C₃ ~ ₂ 0 シクロアルキル、 C₃ ~ ₂ 0 ヘテロシクリル、アリールおよびヘテロアリールはそれぞれ

【化20】



20

【化21】



30

- L² - O H、 - L² - N H₂、 - L² - S H および - L² - M から選択される一以上の基で置換されており、前記 C₁ ~ ₂ 0 アルキルは任意に N (R')' 、 O 、 S またはアリーレンによって割り込まれていてもよく、 R' は請求項 1 において定義されたとおりであり；

X¹ は、単結合、 C (R')' (R')' 、 N (R')' または O であり、 R' は請求項 1 において定義されたとおりであり、 R' は H 、 C₁ ~ ₆ アルキルまたはアリールであり；

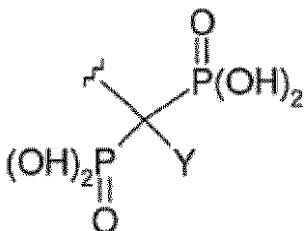
Prot は 7 - オキサビシクロ [2.2.1] ヘプト - 2 - イル であり；

L² は、単結合、 C₁ ~ ₆ アルキレン、アリーレン、 - アリーレン - C₁ ~ ₆ アルキレン - または - C₁ ~ ₆ アルキレン - アリーレン - であり、前記 C₁ ~ ₆ アルキレン基のそれぞれが任意に N (R')' 、 O 、 S またはアリーレンによって割り込まれていてもよく、 R' は請求項 1 において定義されたとおりであり、

R¹ 、 R² および R³ は、同一であっても異なっていてもよく、それぞれ H 、 C₁ ~ ₆ アルキル、アリール、シアノ、アミノ、 C₁ ~ ₁ 0 アルキルアミノ、ジ (C₁ ~ ₁ 0) アルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリールアルキルアミノ、アミド、ハロ、カルボキシ、エステル、 C₁ ~ ₆ アルコキシ、アリールオキシ、 C₁ ~ ₁ 0 アルキルチオおよびアリールチオから選択され；かつ

M は、金属、合金、または金属塩に接着可能である基、および金属、合金または金属塩に接着可能な基の前駆体である基から選択され、該金属、合金、または金属塩に接着可能な基は、 P (=O) (OH) およびその塩、

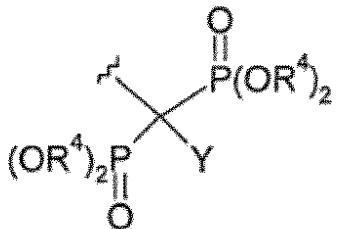
【化22】



およびその塩、 $-C(=O)OH$ およびその塩、 $-CY(COOH)_2$ 、およびその塩、 $-S(=O)_2OH$ およびその塩、 $-CY[S(=O)_2OH]$ 、およびその塩、 $-C(=O)NH_2$ 、 $-CY[C(=O)NH_2]_2$ 、 $-S(=O)_2NH_2$ および $-CY[S(=O)_2NH_2]_2$ から選択され；ここでYは、H、 $C_{1\sim 6}$ アルキル、アリール、 $-OH$ 、 $-SH$ または NH_2 であり；および

該金属、合金または金属塩に接着可能な基の前駆体である基は、 $P(=O)(OR^4)_2$ または

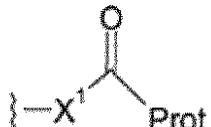
【化23】



(式中、 R^4 は $C_{1\sim 6}$ アルキルもしくはアリールであり；YはH、 $C_{1\sim 6}$ アルキル、アリール、 $-OH$ 、 $-SH$ または NH_2 である。)のいずれかであり；

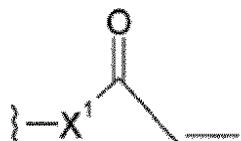
但し、 W_A または W_B が基

【化24】



を含有する場合、該方法の工程(c)が前記基を以下の構造

【化25】



の一つに転化する工程を包含し；

但し W_A または W_B が該金属、合金または金属塩に接着可能な基の前駆体である基を含有する場合、該方法の工程(c)が前駆体である前記基を構造 $-P(=O)(OH)_2$ または

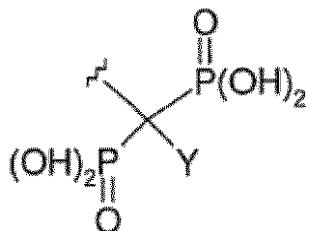
10

20

30

40

【化26】

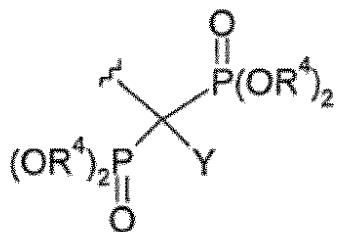


(式中、 Y は、 H 、 $\text{C}_{1\sim 6}$ アルキル、アリール、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ または NH_2 である。)を有する対応するホスホン酸基に転化する工程を包含する、請求項1に記載の方法。
10

【請求項8】

W_A または W_B が、 $-\text{L}^2-\text{M}$ 、 $\text{C}_{1\sim 20}$ アルキル、 $\text{C}_{3\sim 20}$ シクロアルキル、 $\text{C}_{3\sim 20}$ ヘテロシクリル、アリールまたはヘテロアリールを含み、但し、前記 $\text{C}_{1\sim 20}$ アルキル、 $\text{C}_{3\sim 20}$ シクロアルキル、 $\text{C}_{3\sim 20}$ ヘテロシクリル、アリールおよびヘテロアリールは、それぞれ、1またはそれ以上の $-\text{L}^2-\text{M}$ によって置換され、ここで、 $\text{C}_{1\sim 20}$ アルキルは、 $\text{N}(\text{R}')$ 、 O 、 S またはアリーレンによって割り込まれていてもよく、ここで R' は、 H 、 $\text{C}_{1\sim 6}$ アルキルまたはアリールであり、ここで、 L^2 は、単結合、 $\text{C}_{1\sim 6}$ アルキレン、アリーレン、 $-\text{アリーレン}-\text{C}_{1\sim 6}$ アルキレン-または $-\text{C}_{1\sim 6}$ アルキレン-アリーレン-であり、前記 $\text{C}_{1\sim 6}$ アルキレン基のそれぞれは任意に $\text{N}(\text{R}')$ 、 O 、 S またはアリーレンによって割り込まれていてもよく、および、 M は、 $\text{P}(=\text{O})(\text{OR}^4)_2$ または

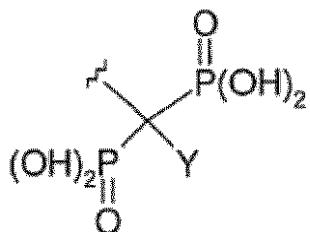
【化27】



20

30

のいずれかであり、該方法の工程(c)が前記基を構造 $-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$ または
【化28】



40

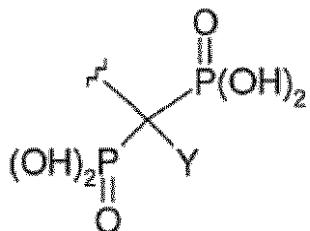
(式中、 R^4 は、 $\text{C}_{1\sim 6}$ アルキルまたはアリールであり、かつ Y は、 H 、 $\text{C}_{1\sim 6}$ アルキル、アリール、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ または NH_2 である。)

を有する対応するホスホン酸基に転化する工程を包含する、請求項1または請求項7に記載の方法。

【請求項9】

(d)構造 $-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$ または

【化29】



(式中、R⁴は、C₁～₆アルキルまたはリールであり、Yは、H、C₁～₆アルキル、アリール、-OH、-SHまたはNH₂である。)を有する前記ホスホン酸基を前記ホスホン酸基の塩に転化する工程

を更に包含する、請求項8に記載の方法。

【請求項10】

前記Mが

- (i) -C(=O)OH;
- (ii) -CY(COOH)₂;
- (iii) -S(=O)₂OH;
- (iv) -CY[S(=O)₂OH]₂;
- (v) -C(=O)NH₂;
- (vi) -CY[C(=O)NH₂]₂;
- (vii) -S(=O)₂NH₂; および
- (viii) -CY[S(=O)₂NH₂]₂

(式中、Yは、H、C₁～₆アルキル、アリール、-OH、-SHまたはNH₂である。)

)

から選択される、請求項1または請求項2に記載の方法。

【請求項11】

金属、合金または金属塩に接着可能である前記基が、構造-C(=O)OH; -CY(COOH)₂; -S(=O)₂OHまたは-CY[S(=O)₂OH]₂(式中、Yは請求項11において定義されたとおりである。)を有する基であり、該方法が更に前記基を前記基の塩に転化する工程を包含する、請求項10に記載の方法。

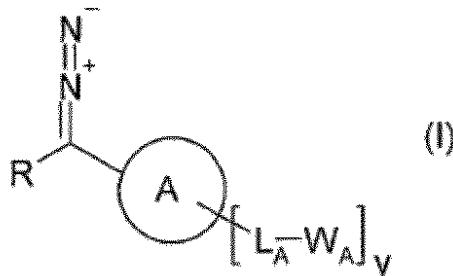
【請求項12】

該塩がカルシウム塩である、請求項9または請求項11に記載の方法。

【請求項13】

以下の式(I)

【化30】



(式中、

Aは、アリールまたはヘテロアリール環であり；

yは、1または2であり；

L_Aは、-alk-、-アリーレン-、-alk-アリーレン-alk-X-アリ

10

20

30

40

50

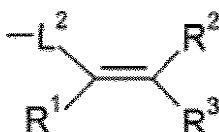
ー^レン - 、 - a l k - アリーレン - X または - a l k - X - アリーレン - X - であり、 X は N (R ' ') 、 O 、 または S であり、 a l k は、 任意に N (R ' ') 、 O 、 S またはアリーレンによって割り込まれていてもよい C _{1 ~ 20} アルキレンであり、 R ' ' は H 、 C _{1 ~ 6} アルキルまたはアリールであり；

W _A は、 接着官能基または接着官能基の前駆体である基を含有する基であり、

- L ² - S H 、 C _{1 ~ 20} アルキル、 C _{3 ~ 20} シクロアルキル、 C _{3 ~ 20} ヘテロシクリル、 アリール、 ヘテロアリールから選択され、 前記 C _{1 ~ 20} アルキル、 C _{3 ~ 20} シクロアルキル、 C _{3 ~ 20} ヘテロシクリル、 アリールおよびヘテロアリールがそれぞれ - L ² - O H 、 L ² - N H ₂ もしくは - L ² - S H によって置換されており、 前記 C _{1 ~ 20} アルキルが任意に N (R ' ') 、 O 、 S もしくはアリーレンによって割り込まれていてもよく、 R ' ' が H 、 C _{1 ~ 6} アルキルもしくはアリールであり、 L ² が単結合、 C _{1 ~ 6} アルキレン、 アリーレン、 - アリーレン - C _{1 ~ 6} アルキレン - もしくは - C _{1 ~ 6} アルキレン - アリーレン - であり、 前記 C _{1 ~ 6} アルキレン基のそれが任意に N (R ' ') 、 O 、 S もしくはアリーレンによって割り込まれていてもよい基であるか；

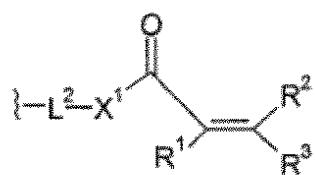
複数の - O H 、 - N H ₂ もしくは - S H 部分を含有する基であって、 前記基が、 C _{1 ~ 20} アルキル、 C _{3 ~ 20} シクロアルキル、 C _{3 ~ 20} ヘテロシクリル、 アリールまたはヘテロアリールを含み、 但し、 前記 C _{1 ~ 20} アルキル、 C _{3 ~ 20} シクロアルキル、 C _{3 ~ 20} ヘテロシクリル、 アリールおよびヘテロアリールは、 それぞれ、 1 またはそれ以上の - L ² - O H 、 - L ² - N H ₂ または - L ² - S H 基によって置換され、 ここで、 C _{1 ~ 20} アルキルは、 N (R ' ') 、 O 、 S またはアリーレンによって割り込まれていてもよく、 ここで R ' ' は、 H 、 C _{1 ~ 6} アルキルまたはアリールであり、 ここで、 L ² は、 単結合、 C _{1 ~ 6} アルキレン、 アリーレン、 - アリーレン - C _{1 ~ 6} アルキレン - または - C _{1 ~ 6} アルキレン - アリーレン - であり、 前記 C _{1 ~ 6} アルキレン基のそれは任意に N (R ' ') 、 O 、 S またはアリーレンによって割り込まれていてもよく、 ここで R ' ' は、 H 、 C _{1 ~ 6} アルキルまたはアリールである、 であるか；

少なくとも 1 つの脂肪族炭素 - 炭素二重結合を含有する基であって、 前記基が、
【化 3 1】



30

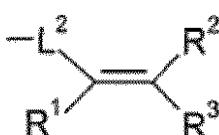
【化 3 2】



40

C _{1 ~ 20} アルキル、 C _{3 ~ 20} シクロアルキル、 C _{3 ~ 20} ヘテロシクリル、 アリールまたはヘテロアリールであり、 ここで、 前記 C _{1 ~ 20} アルキル、 C _{3 ~ 20} シクロアルキル、 C _{3 ~ 20} ヘテロシクリル、 アリールおよびヘテロアリールは、 それぞれ、 下記、

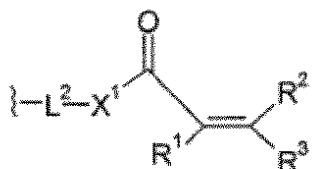
【化 3 3】



および

50

【化34】

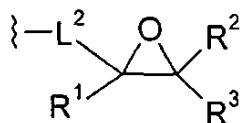


からなる群から選択される1またはそれ以上の基によって置換された基であり、ここで、
前記C_{1～20}アルキルは、任意にN(R')'、O、Sもしくはアリーレンによって割
り込まれてもよく、ここで、R'は、H、C_{1～6}アルキルまたはアリールであり
、および、L²は、単結合、C_{1～6}アルキレン、アリーレン、-アリーレン-C_{1～6}
アルキレン-または-C_{1～6}アルキレン-アリーレン-であり、ここで、前記C_{1～6}
アルキレン基のそれぞれは任意にN(R')'、O、Sまたはアリーレンによって割り込
まれてもよく、ここでR'は、H、C_{1～6}アルキルまたはアリールであり；X¹
は単結合、O、C(R')'(R')'またはN(R')'であり、ここでR'およ
びR'は、それぞれ独立して、H、C_{1～6}アルキルまたはアリールであり；および
、R¹、R²およびR³は、同一であっても異なっていてもよく、それぞれH、C_{1～6}
アルキル、アリール、シアノ、アミノ、C_{1～10}アルキルアミノ、ジ(C_{1～10})アル
キルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリールアルキルアミノ、アミド、
ハロ、カルボキシ、エステル、C_{1～6}アルコキシ、アリールオキシ、C_{1～10}アルキ
ルチオおよびアリールチオから選択される、であるか；

10

少なくとも1つのエポキシド基を含有する基であって、前記基が

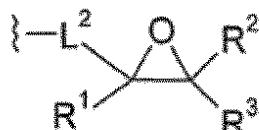
【化35】



C_{1～20}アルキル、C_{3～20}シクロアルキル、C_{3～20}ヘテロシクリル、アリール
またはヘテロアリールであり、ここで、前記C_{1～20}アルキル、C_{3～20}シクロアル
キル、C_{3～20}ヘテロシクリル、アリールおよびヘテロアリールは、それぞれ、1また
はそれ以上の、式

30

【化36】



の基によって置換されており、ここで前記C_{1～20}アルキルは、任意にN(R')'、
O、Sもしくはアリーレンによって割り込まれてもよく、ここで、R'は、H、C
1～6アルキルまたはアリールであり、および、L²は、単結合、C_{1～6}アルキレン、
アリーレン、-アリーレン-C_{1～6}アルキレン-または-C_{1～6}アルキレン-アリ
ーレン-であり、ここで、前記C_{1～6}アルキレン基のそれぞれは任意にN(R')'、O
、Sまたはアリーレンによって割り込まれてもよく、ここでR'は、H、C_{1～6}
アルキルまたはアリールであり；および、R¹、R²およびR³は、同一であっても異な
ついてもよく、それぞれH、C_{1～6}アルキル、アリール、シアノ、アミノ、C_{1～1}
0アルキルアミノ、ジ(C_{1～10})アルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミ
ノ、アリールアルキルアミノ、アミド、ハロ、カルボキシ、エステル、C_{1～6}アルコキ

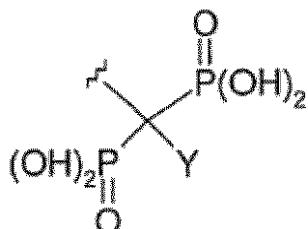
40

50

シ、アリールオキシ、C₁～C₁₀アルキルチオおよびアリールチオから選択される、であるか；

- L²-M、C₁～C₂₀アルキル、C₃～C₂₀シクロアルキル、C₃～C₂₀ヘテロシクリル、アリールまたはヘテロアリール、但し、前記C₁～C₂₀アルキル、C₃～C₂₀シクロアルキル、C₃～C₂₀ヘテロシクリル、アリールおよびヘテロアリールは、それぞれ、1またはそれ以上の-L²-Mによって置換され、ここで、C₁～C₂₀アルキルは、N(R')、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれていてもよく、ここでR'は、H、C₁～C₆アルキルまたはアリールであり、ここで、L²は、単結合、C₁～C₆アルキレン、アリーレン、-アリーレン-C₁～C₆アルキレン-または-C₁～C₆アルキレン-アリーレン-であり、前記C₁～C₆アルキレン基のそれぞれは任意にN(R')、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれていてもよく、R'は、H、C₁～C₆アルキルまたはアリールであり；ここでMは、-P(=O)(OH)₂およびその塩、

【化37】

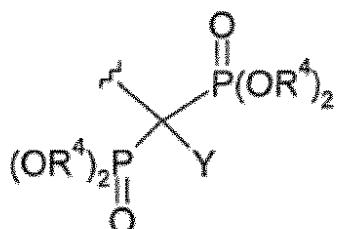


10

20

およびその塩、-C(=O)OHおよびその塩、-CY(COOH)₂およびその塩、-S(=O)₂OHおよびその塩、-CY[S(=O)₂OH]₂およびその塩、-C(=O)NH₂、-CY[C(=O)NH₂]₂、-S(=O)₂NH₂、-CY[S(=O)₂NH₂]₂、-P(=O)(OR⁴)₂、および

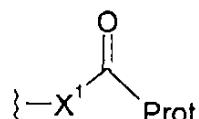
【化38】



30

(式中、R⁴はC₁～C₆アルキルもしくはアリールであり；YはH、C₁～C₆アルキル、アリール、-OH、-SHまたはNH₂である。)のいずれかである；または

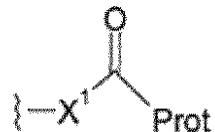
【化39】



40

C₁～C₂₀アルキル、C₃～C₂₀シクロアルキル、C₃～C₂₀ヘテロシクリル、アリールまたはヘテロアリール、但し、前記C₁～C₂₀アルキル、C₃～C₂₀シクロアルキル、C₃～C₂₀ヘテロシクリル、アリールおよびヘテロアリールは、それぞれ、少なくとも1つの

【化40】



によって置換され、ここで、前記 $\text{C}_{1 \sim 20}$ アルキルは、N(R'')、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれていてもよく、ここで R'' は、H、 $\text{C}_{1 \sim 6}$ アルキルまたはアリールであり、ここで、 L^2 は、単結合、 $\text{C}_{1 \sim 6}$ アルキレン、アリーレン、-アリーレン- $\text{C}_{1 \sim 6}$ アルキレン-または- $\text{C}_{1 \sim 6}$ アルキレン-アリーレン-であり、前記 $\text{C}_{1 \sim 6}$ アルキレン基のそれぞれは任意にN(R''')、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれていてもよく、ここで、 X^1 は単結合、C(R''')(R'''')、N(R''')もしくはOであり、 R'' および R''' は独立してH、 $\text{C}_{1 \sim 6}$ アルキルまたはアリールから選択され、P r o t は7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イルであり、

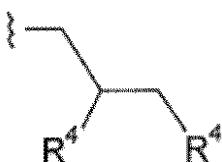
Rは、アリールおよびヘテロアリールから選択され、

前記アリールまたはヘテロアリールは非置換であっても、独立して $\text{C}_{1 \sim 6}$ アルキル、アリール、シアノ、アミノ、ケト、 $\text{C}_{1 \sim 10}$ アルキルアミノ、ジ($\text{C}_{1 \sim 10}$)アルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリールアルキルアミノ、アミド、ヒドロキシ、ハロ、カルボキシ、エステル、 $\text{C}_{1 \sim 6}$ アルコキシ、アリールオキシ、ハロアルキル、チオール、 $\text{C}_{1 \sim 10}$ アルキルチオ、アリールチオ、スルホン酸、スルホニルおよび- L_B - W_B から選択される一または二つの基で置換されていてもよく、 L_B は L_A に関する上で定義されたとおりであり、 L_A と同一であるかまたは異なっており、 W_B は W_A に関する上で定義されたとおりであり、 W_A と同一であるかまたは異なっている。) のカルベン前駆体化合物。

【請求項14】

前記複数の-OH、-NH₂ もしくは-SH部分を含有する基が、ポリオール、ポリチオール、もしくは下記構造：

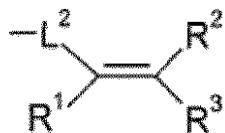
【化41】



(式中、各 R^4 は、同一であっても異なっていてもよく、OH、NH₂ またはSHである。) の基である、請求項13に記載の化合物。

【請求項15】

W_A および W_B が独立して
【化42】



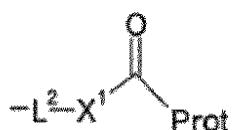
10

20

30

40

【化43】

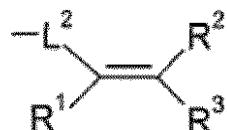


、 - L^2 - SH、 - L^2 - M、 $C_{1 \sim 20}$ アルキル、 $C_{3 \sim 20}$ シクロアルキル、 $C_{3 \sim 20}$ ヘテロシクリル、 アリールおよびヘテロアリールから選択され、

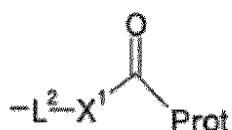
前記 $C_{1 \sim 20}$ アルキル、 $C_{3 \sim 20}$ シクロアルキル、 $C_{3 \sim 20}$ ヘテロシクリル、 アリールおよびヘテロアリールは、それぞれ

10

【化44】



【化45】



20

、 - L^2 - OH、 - L^2 - NH₂、 - L^2 - SH および - L^2 - M から選択される—以上の基で置換されており、前記 $C_{1 \sim 20}$ アルキルは任意に N (R')' 、 O 、 S またはアリーレンによって割り込まれていてもよく、 R' は請求項 13 において定義されたとおりであり；

X¹ は、単結合、 C (R')' (R')'' 、 N (R')' または O であり、 R' は請求項 13 において定義されたとおりであり、 R'' は H 、 $C_{1 \sim 6}$ アルキルまたはアリールであり；

Prot は、 7 - オキサビシクロ [2.2.1] ヘプト - 2 - イル であり；

30

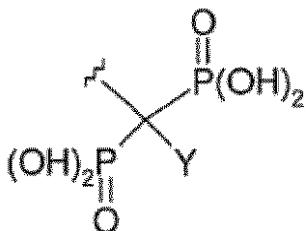
L^2 は、単結合、 $C_{1 \sim 6}$ アルキレン、アリーレン、 - アリーレン - $C_{1 \sim 6}$ アルキレン - または - $C_{1 \sim 6}$ アルキレン - アリーレン - であり、前記 $C_{1 \sim 6}$ アリーレン基のそれぞれは任意に N (R')' 、 O 、 S またはアリーレンによって割り込まれていてもよく、 R' は請求項 1 において定義されたとおりであり；

R¹ 、 R² および R³ は、同一であっても異なっていてもよく、それぞれ H 、 $C_{1 \sim 6}$ アルキル、アリール、シアノ、アミノ、 $C_{1 \sim 10}$ アルキルアミノ、ジ ($C_{1 \sim 10}$) アルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリールアルキルアミノ、アミド、ハロ、カルボキシ、エステル、 $C_{1 \sim 6}$ アルコキシ、アリールオキシ、 $C_{1 \sim 10}$ アルキルチオおよびアリールチオから選択され；かつ

M は、金属、合金、または金属塩に接着可能である基および金属、合金または金属塩に接着可能である基の前駆体である基から選択され、 M は、 - P (= O) (O H)₂ および その塩、

40

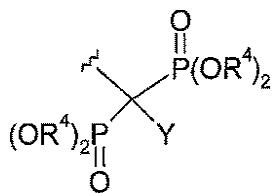
【化46】



およびその塩、 $-\text{C}(\text{=O})\text{OH}$ およびその塩、 $-\text{CY}(\text{COOH})_2$ 、およびその塩、 $-\text{S}(\text{=O})_2\text{OH}$ およびその塩、 $-\text{CY}[\text{S}(\text{=O})_2\text{OH}]_2$ 、およびその塩、 $-\text{C}(\text{=O})\text{NH}_2$ 、 $-\text{CY}[\text{C}(\text{=O})\text{NH}_2]_2$ 、 $-\text{S}(\text{=O})_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{CY}[\text{S}(\text{=O})_2\text{NH}_2]_2$ 、 $-\text{P}(\text{=O})(\text{OR}^4)_2$ 、および

10

【化47】



(式中、 R^4 は $\text{C}_{1\sim 6}$ アルキルまたはアリールであり、 Y は H 、 $\text{C}_{1\sim 6}$ アルキル、アリール、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ または NH_2 である。)である、請求項13または請求項14に記載の化合物。

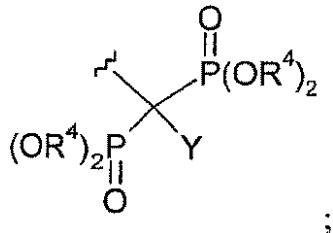
20

【請求項16】

 M が

- (a) $-\text{P}(\text{=O})(\text{OR}^4)_2$;
- (b)

【化48】



30

- (c) $-\text{C}(\text{=O})\text{OH}$;
- (d) $-\text{CY}(\text{COOH})_2$;
- (e) $-\text{S}(\text{=O})_2\text{OH}$;
- (f) $-\text{CY}[\text{S}(\text{=O})_2\text{OH}]_2$;
- (g) $-\text{C}(\text{=O})\text{NH}_2$;
- (h) $-\text{CY}[\text{C}(\text{=O})\text{NH}_2]_2$;
- (i) $-\text{S}(\text{=O})_2\text{NH}_2$; および
- (j) $-\text{CY}[\text{S}(\text{=O})_2\text{NH}_2]_2$

40

(式中、 R^4 は $\text{C}_{1\sim 6}$ アルキルまたはアリールであり；かつ Y は H 、 $\text{C}_{1\sim 6}$ アルキル、アリール、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ または NH_2 である。)から選択される、請求項14または請求項15に記載の化合物。

【請求項17】

(a) 基材を請求項13～16のいずれか一項において定義されたとおりの化合物であるカルベン前駆体に接触させる工程；および

(b) 該基材と反応して表面を官能化させ、それによって官能化面を有する前記基材を生じるように、カルベン反応性中間体を該カルベン前駆体から生成する工程

50

を包含する、官能化面を有する基材の製造方法。

【請求項 18】

式(I)の該カルベン前駆体化合物が

[4-(ジアゾ(フェニル)メチル)フェニル]メタノール、7-オキサ-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸-4-(ジアゾ(フェニル)メチル)-ベンジルエステル、1-(アリルオキシメチル)-4-(ジアゾ(フェニル)メチル)ベンゼンおよび[4-(ジアゾ(フェニル)メチル)-ベンジル]ホスホン酸ジエチルエステルから選択される、請求項1もしくは請求項7に記載の方法または請求項13もしくは請求項15に記載の化合物。

【請求項 19】

10

該基材が、ポリマー、無機材料、顔料、ナノ粒子、微粒子、テキスタイル、紙、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂を含有する、請求項1~12、17および18のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 20】

更に、

前記基材の該接着面、またはその一部を、被着体に、前記基材の前記被着体への接着を引き起こす条件下で接触させる工程

を包含する、請求項1~12および17~19のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 21】

20

該被着体が、ポリマー、無機材料、顔料、ナノ粒子、微粒子、テキスタイル、紙、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、生体細胞または生体組織を含有する、請求項20に記載の方法。

【請求項 22】

該ポリマーが、ポリオレフィン、ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリアクリレート、ポリアクリル酸、ポリアミド、ポリイミド、ポリスチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリグリコシド、ポリペプチド、ポリカーボネート、ポリエーテル、ポリケトン、ゴム、ポリスルホン、ポリウレタン、ポリビニル、セルロースおよびブロックコポリマーから選択され、該ナノ粒子がC₆₀またはナノチューブである、請求項19または請求項21に記載の方法。

【請求項 23】

30

該無機材料が、シリカ、アルミナ、チタニア、ガラス、炭素同素体、金属塩、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属以外の金属、またはアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属以外金属の合金から選択される、請求項19または請求項21に記載の方法。

【請求項 24】

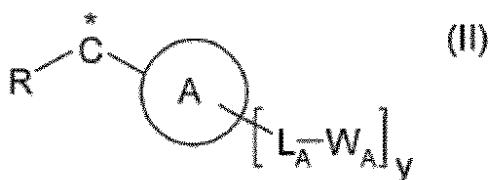
請求項1~12および17~23のいずれか一項に記載の方法によって得られる、基材。

【請求項 25】

以下の式(II)

【化49】

40



(式中、

*は、式(II)の基の基材への取り付け点であり；

Aは、アリールまたはヘテロアリール環であり；

yは、1または2であり；

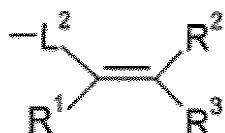
50

L_A は、- alk -、- アリーレン -、- alk - アリーレン -、- alk - X - アリーレン -、- alk - アリーレン - X または - alk - X - アリーレン - X であり、X は N (R')' 、O、または S であり、alk は、任意に N (R')' 、O、S またはアリーレンによって割り込まれていてもよい C_{1~20} アルキレンであり、R' は H、C_{1~6} アルキルまたはアリールであり；

但し、R がアリールまたはヘテロアリールである場合、前記アリールまたはヘテロアリールは非置換であっても、独立して C_{1~6} アルキル、アリール、シアノ、アミノ、ケト、C_{1~10} アルキルアミノ、ジ(C_{1~10}) アルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリールアルキルアミノ、アミド、ヒドロキシ、ハロ、カルボキシ、エステル、C_{1~6} アルコキシ、アリールオキシ、ハロアルキル、チオール、C_{1~10} アルキルチオ、アリールチオ、スルホン酸、スルホニルおよび - L_B - W_B から選択される—または二つの基で置換されていてもよく、L_B は L_A に関して上で定義されたとおりであり、L_A と同一であるかまたは異なっている。)；および

W_A および W_B は、独立して、

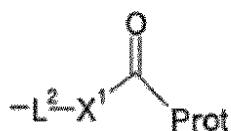
【化 5 0】



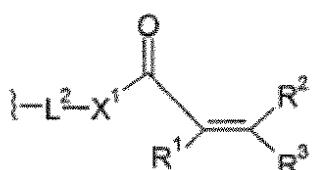
10

20

【化 5 1】

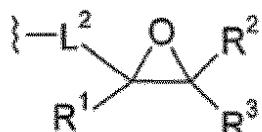


【化 5 2】



30

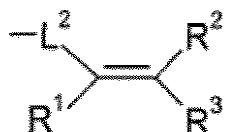
【化 5 3】



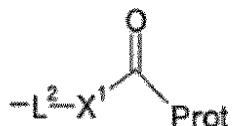
40

- L² - OH ; - L² - NH₂ ; - L² - SH ; - L² - M、C_{1~20} アルキル、C_{3~20} シクロアルキル、C_{3~20} ヘテロシクリル、アリールおよびヘテロアリールから選択され、ここで、前記 C_{1~20} アルキル、C_{3~20} シクロアルキル、C_{3~20} ヘテロシクリル、アリールおよびヘテロアリールは、それぞれ、

【化54】

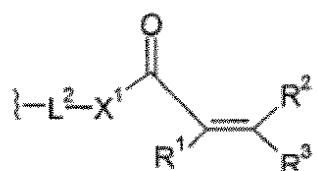


【化55】



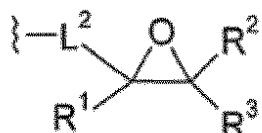
10

【化56】



20

【化57】



-L²-OH、-L²-NH₂、-L²-SHおよび-L²-Mからなる群から選択される 30
1またはそれ以上の基によって置換された基であり、ここで、前記C_{1～20}アルキル
は、任意にN(R')、O、Sもしくはアリーレンによって割り込まれていてもよく、
ここで、R'は、H、C_{1～6}アルキルまたはアリールであり；および
X¹は、単結合、C(R')(R')'、N(R')またはOであり、R'は
H、C_{1～6}アルキルまたはアリールであり、R'(')はH、C_{1～6}アルキルまたはア
リールであり；

P r o tは、7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イルであり；

L²は、単結合、C_{1～6}アルキレン、アリーレン、-アリーレン-C_{1～6}アルキレ
ン-または-C_{1～6}アルキレン-アリーレン-であり、前記C_{1～6}アリーレン基のそ
れぞれは任意にN(R')、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれていてもよく
、R'はH、C_{1～6}アルキルまたはアリールであり；

R¹、R²およびR³は、同一であっても異なっていてもよく、それぞれH、C_{1～6}アルキル、アリール、シアノ、アミノ、C_{1～10}アルキルアミノ、ジ(C_{1～10})アルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリールアルキルアミノ、アミド、ハロ、カルボキシ、エステル、C_{1～6}アルコキシ、アリールオキシ、C_{1～10}アルキルチオおよびアリールチオから選択され；および、

Mが

(i)-P(=O)(OR⁴)₂；

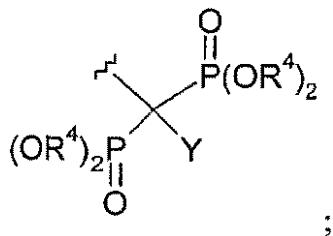
(ii)-P(=O)(OH)₂またはその塩；

(iii)

40

50

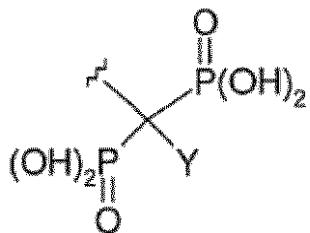
【化 5 8】



;

(i v)
【化 5 9】

10

またはその塩；(v) - C (= O) OH またはその塩；

20

(v i) - CY (COOH)₂ またはその塩；(v i i) - S (= O)₂ OH またはその塩；(v i i i) - CY [S (= O)₂ OH]₂ またはその塩；(i x) - C (= O) NH₂ ;(x) - CY [C (= O) NH₂]₂ ;(x i) - S (= O)₂ NH₂ ; および(x i i) - CY [S (= O)₂ NH₂]₂

(式中、 R^4 は $\text{C}_{1 \sim 6}$ アルキルまたはアリールであり；かつ Y は、 H 、 $\text{C}_{1 \sim 6}$ アルキル、アリール、 $- \text{OH}$ 、 $- \text{SH}$ または NH_2 である。) から選択される；

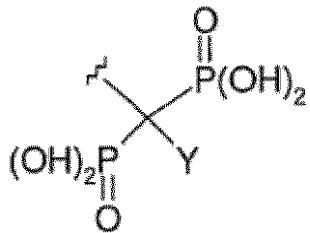
の一以上の基で官能化されている官能化面を有する基材。

30

【請求項 2 6】

M が以下の構造 $- \text{P} (= \text{O}) (\text{OH})_2$ 、 $- \text{C} (= \text{O}) \text{OH}$ 、 $- \text{CY} (\text{COOH})_2$ 、
 $- \text{S} (= \text{O})_2 \text{OH}$ 、 $- \text{CY} [\text{S} (= \text{O})_2 \text{OH}]_2$ および

【化 6 0】



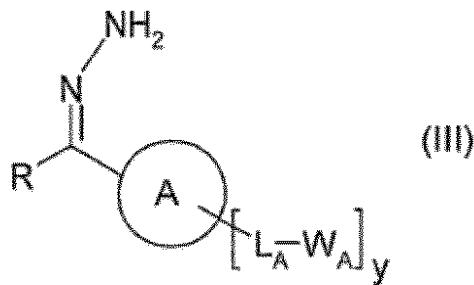
40

のいずれか一つを有する基のカルシウム塩である、請求項 2 5 に記載の基材。

【請求項 2 7】

式 (I I I)

【化61】



10

式中、

Aは、アリールまたはヘテロアリール環であり；

yは、1または2であり；

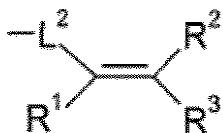
L_A は、-alk-、-アリーレン-、-alk-アリーレン-、-alk-X-アリーレン-、-alk-アリーレン-Xまたは-alk-X-アリーレン-Xであり、Xは、N(R'')、O、またはSであり、 alk は、任意にN(R'')、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれていてもよいC_{1~20}アルキレンであり、 R'' は、H、C_{1~6}アルキルまたはアリールであり；

W_A は、接着官能基または接着官能基の前駆体である基を有する基であり、ここで W_A は、

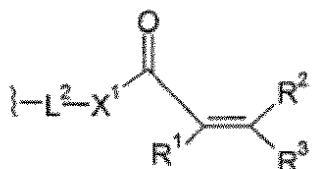
-L²-SH、C_{1~20}アルキル、C_{3~20}シクロアルキル、C_{3~20}ヘテロシクリル、アリール、ヘテロアリールから選択され、前記C_{1~20}アルキル、C_{3~20}シクロアルキル、C_{3~20}ヘテロシクリル、アリールおよびヘテロアリールがそれぞれ-L²-OH、L²-NH₂もしくは-L²-SHによって置換されており、前記C_{1~20}アルキルが任意にN(R'')、O、Sもしくはアリーレンによって割り込まれていてもよく、R''がH、C_{1~6}アルキルもしくはアリールであり、L²が単結合、C_{1~6}アルキレン、アリーレン、-アリーレン-C_{1~6}アルキレンもしくは-C_{1~6}アルキレン-アリーレンであり、前記C_{1~6}アルキレン基のそれが任意にN(R'')、O、Sもしくはアリーレンによって割り込まれていてもよい基であるか；

複数の-OH、-NH₂もしくは-SH部分を含有する基であって、前記基が、C_{1~20}アルキル、C_{3~20}シクロアルキル、C_{3~20}ヘテロシクリル、アリールまたはヘテロアリールを含み、但し、前記C_{1~20}アルキル、C_{3~20}シクロアルキル、C_{3~20}ヘテロシクリル、アリールおよびヘテロアリールは、それぞれ、1またはそれ以上の-L²-OH、-L²-NH₂または-L²-SH基によって置換され、ここで、C_{1~20}アルキルは、N(R'')、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれてもよく、ここでR''は、H、C_{1~6}アルキルまたはアリールであり、ここで、L²は、単結合、C_{1~6}アルキレン、アリーレン、-アリーレン-C_{1~6}アルキレンまたは-C_{1~6}アルキレン-アリーレンであり、前記C_{1~6}アルキレン基のそれは任意にN(R'')、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれていてもよく、ここでR''は、H、C_{1~6}アルキルまたはアリールである、であるか；

少なくとも1つの脂肪族炭素-炭素二重結合を含有する基であって、前記基が、
【化62】



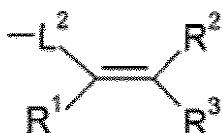
【化63】



C₁～₂₀アルキル、C₃～₂₀シクロアルキル、C₃～₂₀ヘテロシクリル、アリール
またはヘテロアリールであり、ここで、前記C₁～₂₀アルキル、C₃～₂₀シクロアル
キル、C₃～₂₀ヘテロシクリル、アリールおよびヘテロアリールは、それぞれ、下記、

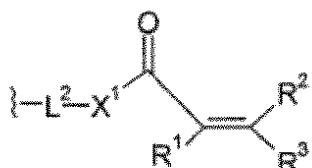
10

【化64】



および

【化65】



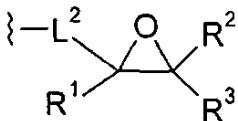
20

からなる群から選択される1またはそれ以上の基によって置換された基であり、ここで、
前記C₁～₂₀アルキルは、任意にN(R')、O、Sもしくはアリーレンによって割
り込まれてもよく、ここで、R'は、H、C₁～₆アルキルまたはアリールであり
、および、L²は、単結合、C₁～₆アルキレン、アリーレン、-アリーレン-C₁～₆
アルキレン-または-C₁～₆アルキレン-アリーレン-であり、ここで、前記C₁～₆
アルキレン基のそれぞれは任意にN(R')、O、Sまたはアリーレンによって割り込
まれてもよく、ここでR'は、H、C₁～₆アルキルまたはアリールであり；X¹
は単結合、O、C(R')(R')'またはN(R')であり、ここでR'およびR'は、それぞれ独立して、H、C₁～₆アルキルまたはアリールであり；および
、R¹、R²およびR³は、同一であっても異なっていてもよく、それぞれH、C₁～₆
アルキル、アリール、シアノ、アミノ、C₁～₁₀アルキルアミノ、ジ(C₁～₁₀)ア
ルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリールアルキルアミノ、アミド、
ハロ、カルボキシ、エステル、C₁～₆アルコキシ、アリールオキシ、C₁～₁₀アルキ
ルチオおよびアリールチオから選択される、であるか；

30

少なくとも1つのエポキシド基を含有する基であって、前記基が

【化66】



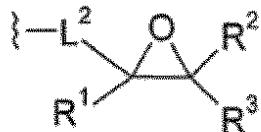
40

C₁～₂₀アルキル、C₃～₂₀シクロアルキル、C₃～₂₀ヘテロシクリル、アリール
またはヘテロアリールであり、ここで、前記C₁～₂₀アルキル、C₃～₂₀シクロアル
キル、C₃～₂₀ヘテロシクリル、アリールおよびヘテロアリールは、それぞれ、1また

50

はそれ以上の、式

【化67】



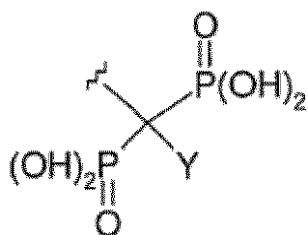
の基によって置換されており、ここで前記 C_{1～20} アルキルは、任意に N(R')'、O、S もしくはアリーレンによって割り込まれていてもよく、ここで、R' ' は、H、C_{1～6} アルキルまたはアリールであり、および、L² は、単結合、C_{1～6} アルキレン、アリーレン、-アリーレン-C_{1～6} アルキレン-または-C_{1～6} アルキレン-アリーレン-であり、ここで、前記 C_{1～6} アルキレン基のそれぞれは任意に N(R')'、O、S またはアリーレンによって割り込まれていてもよく、ここで R' ' は、H、C_{1～6} アルキルまたはアリールであり；および、R¹、R² および R³ は、同一であっても異なっていてもよく、それぞれ H、C_{1～6} アルキル、アリール、シアノ、アミノ、C_{1～10} アルキルアミノ、ジ(C_{1～10}) アルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリールアルキルアミノ、アミド、ハロ、カルボキシ、エステル、C_{1～6} アルコキシ、アリールオキシ、C_{1～10} アルキルチオおよびアリールチオから選択される、であるか；

10

-L²-M、C_{1～20} アルキル、C_{3～20} シクロアルキル、C_{3～20} ヘテロシクリル、アリールまたはヘテロアリール、但し、前記 C_{1～20} アルキル、C_{3～20} シクロアルキル、C_{3～20} ヘテロシクリル、アリールおよびヘテロアリールは、それぞれ、1 またはそれ以上の -L²-M によって置換され、ここで、C_{1～20} アルキルは、N(R')'、O、S またはアリーレンによって割り込まれていてもよく、ここで R' ' は、H、C_{1～6} アルキルまたはアリールであり、ここで、L² は、単結合、C_{1～6} アルキレン、アリーレン、-アリーレン-C_{1～6} アルキレン-または-C_{1～6} アルキレン-アリーレン-であり、前記 C_{1～6} アルキレン基のそれぞれは任意に N(R')'、O、S またはアリーレンによって割り込まれていてもよく、R' ' は、H、C_{1～6} アルキルまたはアリールであり；ここで M は、-P(=O)(OH)₂ およびその塩、

20

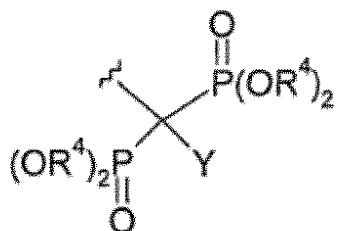
【化68】



およびその塩、-C(=O)OH およびその塩、-CY(COOH)₂ およびその塩、-S(=O)₂OH およびその塩、-CY[S(=O)₂OH]₂ およびその塩、-C(=O)NH₂、-CY[C(=O)NH₂]₂、-S(=O)₂NH₂、-CY[S(=O)₂NH₂]₂、-P(=O)(OR⁴)₂、および

40

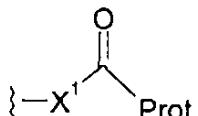
【化69】



(式中、 R^4 は $\text{C}_{1 \sim 6}$ アルキルもしくはアリールであり； Y は H 、 $\text{C}_{1 \sim 6}$ アルキル、アリール、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ または NH_2 である。) のいずれかである；または

10

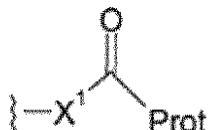
【化70】



$\text{C}_{1 \sim 20}$ アルキル、 $\text{C}_{3 \sim 20}$ シクロアルキル、 $\text{C}_{3 \sim 20}$ ヘテロシクリル、アリールまたはヘテロアリール、但し、前記 $\text{C}_{1 \sim 20}$ アルキル、 $\text{C}_{3 \sim 20}$ シクロアルキル、 $\text{C}_{3 \sim 20}$ ヘテロシクリル、アリールおよびヘテロアリールは、それぞれ、少なくとも 1 つの

20

【化71】



によって置換され、ここで、前記 $\text{C}_{1 \sim 20}$ アルキルは、 $\text{N}(\text{R}'')$ 、 O 、 S またはアリーレンによって割り込まれていてもよく、ここで R'' は、 H 、 $\text{C}_{1 \sim 6}$ アルキルまたはアリールであり、ここで、 L^2 は、単結合、 $\text{C}_{1 \sim 6}$ アルキレン、アリーレン、 $-\text{アリーレン-C}_{1 \sim 6}$ アルキレン - または $-\text{C}_{1 \sim 6}$ アルキレン - アリーレン - であり、前記 $\text{C}_{1 \sim 6}$ アルキレン基のそれぞれは任意に $\text{N}(\text{R}'')$ 、 O 、 S またはアリーレンによって割り込まれていてもよく、ここで、 X^1 は単結合、 $\text{C}(\text{R}'')(\text{R}'''')$ 、 $\text{N}(\text{R}'')$ もしくは O あり、 R'' および R''' は独立して H 、 $\text{C}_{1 \sim 6}$ アルキルまたはアリールから選択され、 Prot は $7\text{-オキサビシクロ[2.2.1]} \text{ヘプト-2-イル}$ であり；

30

R は、アリールおよびヘテロアリールから選択され、

但し、前記アリールまたはヘテロアリールは、非置換であっても、独立して、 $\text{C}_{1 \sim 6}$ アルキル、アリール、シアノ、アミノ、ケト、 $\text{C}_{1 \sim 10}$ アルキルアミノ、ジ($\text{C}_{1 \sim 10}$)アルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリールアルキルアミノ、アミド、ヒドロキシ、ハロ、カルボキシ、エステル、 $\text{C}_{1 \sim 6}$ アルコキシ、アリールオキシ、ハロアルキル、チオール、 $\text{C}_{1 \sim 10}$ アルキルチオ、アリールチオ、スルホン酸、スルホニルおよび $-\text{L}_B$ - W_B から選択される - または二つの基で置換されていてもよく、 L_B は、 L_A に関して上で定義されたとおりであり、 L_A と同一であるかまたは異なっており、 W_B は W_A に関して上で定義されたとおりであり、 W_A と同一であるかまたは異なるっている。)

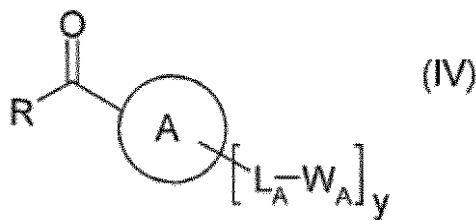
40

の化合物の製造方法であって、

式(IV)

50

【化72】



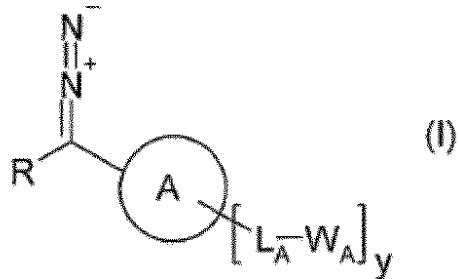
(式中、R、A、 L_A 、 W_A 、およびyは、上で定義されたとおりである。) の化合物を熱の存在下においてヒドラジンで処理する工程を包含する、製造方法。

10

【請求項28】

式(I)

【化73】



20

(式中、

Aは、アリールまたはヘテロアリール環であり；

yは、1または2であり；

L_A は、-alk-、-アリーレン-、-alk-アリーレン-、-alk-X-アリーレン-、-alk-アリーレン-Xまたは-alk-X-アリーレン-Xであり、Xは、N(R')'、O、またはSであり、alkは、任意にN(R')'、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれていてもよいC_{1~20}アルキレンであり、R'は、H、C_{1~6}アルキルまたはアリールであり；

30

W_A は、接着官能基または接着官能基の前駆体である基を含有する基であり、ここでWAは、

-L²-SH、C_{1~20}アルキル、C_{3~20}シクロアルキル、C_{3~20}ヘテロシクリル、アリール、ヘテロアリールから選択され、前記C_{1~20}アルキル、C_{3~20}シクロアルキル、C_{3~20}ヘテロシクリル、アリールおよびヘテロアリールがそれぞれ-L²-OH、L²-NH₂もしくは-L²-SHによって置換されており、前記C_{1~20}アルキルが任意にN(R')'、O、Sもしくはアリーレンによって割り込まれていてもよく、R'がH、C_{1~6}アルキルもしくはアリールであり、L²が単結合、C_{1~6}アルキレン、アリーレン、-アリーレン-C_{1~6}アルキレン-もしくは-C_{1~6}アルキレン-アリーレン-であり、前記C_{1~6}アルキレン基のそれぞれが任意にN(R')'、O、Sもしくはアリーレンによって割り込まれていてもよい基であるか；

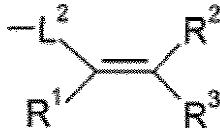
40

複数の-OH、-NH₂もしくは-SH部分を含有する基であって、前記基が、C_{1~20}アルキル、C_{3~20}シクロアルキル、C_{3~20}ヘテロシクリル、アリールまたはヘテロアリールを含み、但し、前記C_{1~20}アルキル、C_{3~20}シクロアルキル、C_{3~20}ヘテロシクリル、アリールおよびヘテロアリールは、それぞれ、1またはそれ以上の-L²-OH、-L²-NH₂または-L²-SH基によって置換され、ここで、C_{1~20}アルキルは、N(R')'、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれてい

50

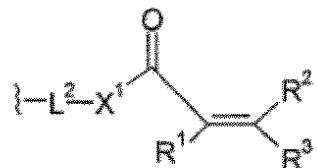
てもよく、ここで R'' は、H、C_{1～6}アルキルまたはアリールであり、ここで、L²は、単結合、C_{1～6}アルキレン、アリーレン、-アリーレン-C_{1～6}アルキレン-または-C_{1～6}アルキレン-アリーレン-であり、前記C_{1～6}アルキレン基のそれぞれは任意にN(R'')、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれていてもよく、ここでR''は、H、C_{1～6}アルキルまたはアリールである、であるか；

少なくとも1つの脂肪族炭素-炭素二重結合を含有する基であって、前記基が、
【化74】



10

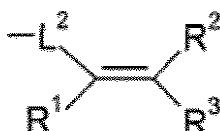
【化75】



20

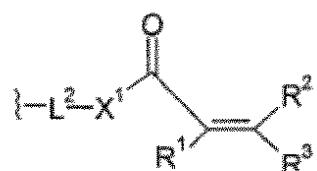
C_{1～20}アルキル、C_{3～20}シクロアルキル、C_{3～20}ヘテロシクリル、アリールまたはヘテロアリールであり、ここで、前記C_{1～20}アルキル、C_{3～20}シクロアルキル、C_{3～20}ヘテロシクリル、アリールおよびヘテロアリールは、それぞれ、下記、

【化76】



および

【化77】



30

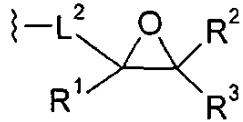
からなる群から選択される1またはそれ以上の基によって置換された基であり、ここで、前記C_{1～20}アルキルは、任意にN(R'')、O、Sもしくはアリーレンによって割り込まれていてもよく、ここで、R''は、H、C_{1～6}アルキルまたはアリールであり、および、L²は、単結合、C_{1～6}アルキレン、アリーレン、-アリーレン-C_{1～6}アルキレン-または-C_{1～6}アルキレン-アリーレン-であり、ここで、前記C_{1～6}アルキレン基のそれぞれは任意にN(R'')、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれていてもよく、ここでR''は、H、C_{1～6}アルキルまたはアリールであり；X¹は単結合、O、C(R'')(R'')またはN(R'')であり、ここでR''およびR'''は、それぞれ独立して、H、C_{1～6}アルキルまたはアリールであり；および、R¹、R²およびR³は、同一であっても異なっていてもよく、それぞれH、C_{1～6}アルキル、アリール、シアノ、アミノ、C_{1～10}アルキルアミノ、ジ(C_{1～10})アルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリールアルキルアミノ、アミド、

40

50

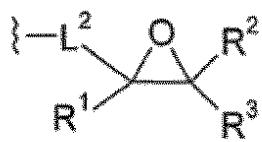
ハロ、カルボキシ、エステル、C_{1～6}アルコキシ、アリールオキシ、C_{1～10}アルキルチオおよびアリールチオから選択される、であるか；

少なくとも1つのエポキシド基を含有する基であって、前記基が
【化78】



C_{1～20}アルキル、C_{3～20}シクロアルキル、C_{3～20}ヘテロシクリル、アリールまたはヘテロアリールであり、ここで、前記C_{1～20}アルキル、C_{3～20}シクロアルキル、C_{3～20}ヘテロシクリル、アリールおよびヘテロアリールは、それぞれ、1またはそれ以上の、式

【化79】



の基によって置換されており、ここで前記C_{1～20}アルキルは、任意にN(R')、O、Sもしくはアリーレンによって割り込まれていてもよく、ここで、R'は、H、C_{1～6}アルキルまたはアリールであり、および、L²は、単結合、C_{1～6}アルキレン、アリーレン、-アリーレン-C_{1～6}アルキレン-または-C_{1～6}アルキレン-アリーレン-であり、ここで、前記C_{1～6}アルキレン基のそれぞれは任意にN(R')、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれていてもよく、ここでR'は、H、C_{1～6}アルキルまたはアリールであり；および、R¹、R²およびR³は、同一であっても異なっていてもよく、それぞれH、C_{1～6}アルキル、アリール、シアノ、アミノ、C_{1～10}アルキルアミノ、ジ(C_{1～10})アルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリールアルキルアミノ、アミド、ハロ、カルボキシ、エステル、C_{1～6}アルコキシ、アリールオキシ、C_{1～10}アルキルチオおよびアリールチオから選択される、であるか；

-L²-M、C_{1～20}アルキル、C_{3～20}シクロアルキル、C_{3～20}ヘテロシクリル、アリールまたはヘテロアリール、但し、前記C_{1～20}アルキル、C_{3～20}シクロアルキル、C_{3～20}ヘテロシクリル、アリールおよびヘテロアリールは、それぞれ、1またはそれ以上の-L²-Mによって置換され、ここで、C_{1～20}アルキルは、N(R')、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれていてもよく、ここでR'は、H、C_{1～6}アルキルまたはアリールであり、ここで、L²は、単結合、C_{1～6}アルキレン、アリーレン、-アリーレン-C_{1～6}アルキレン-または-C_{1～6}アルキレン-アリーレン-であり、前記C_{1～6}アルキレン基のそれぞれは任意にN(R')、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれていてもよく、R'は、H、C_{1～6}アルキルまたはアリールであり；ここでMは、-P(=O)(OH)₂およびその塩、

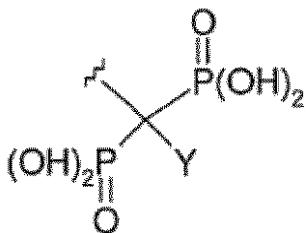
10

20

30

40

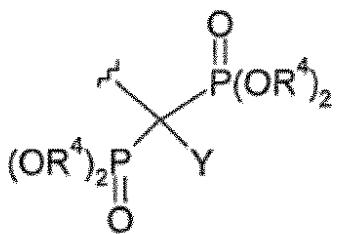
【化 8 0】



およびその塩、 $-C(=O)OH$ およびその塩、 $-CY(COOH)_2$ 、およびその塩、 $-S(=O)_2OH$ およびその塩、 $-CY[S(=O)_2OH]$ 、およびその塩、 $-C(=O)NH_2$ 、 $-CY[C(=O)NH_2]_2$ 、 $-S(=O)_2NH_2$ 、 $-CY[S(=O)_2NH_2]_2$ 、 $-P(=O)(OR^4)_2$ 、および

10

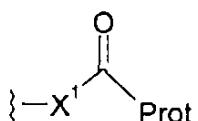
【化 8 1】



20

(式中、 R^4 は $C_{1\sim 6}$ アルキルもしくはアリールであり；YはH、 $C_{1\sim 6}$ アルキル、アリール、 $-OH$ 、 $-SH$ または NH_2 である。)のいずれかである；または

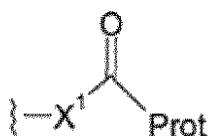
【化 8 2】



30

$C_{1\sim 20}$ アルキル、 $C_{3\sim 20}$ シクロアルキル、 $C_{3\sim 20}$ ヘテロシクリル、アリールまたはヘテロアリール、但し、前記 $C_{1\sim 20}$ アルキル、 $C_{3\sim 20}$ シクロアルキル、 $C_{3\sim 20}$ ヘテロシクリル、アリールおよびヘテロアリールは、それぞれ、少なくとも1つの

【化 8 3】



40

によって置換され、ここで、前記 $C_{1\sim 20}$ アルキルは、N(R')、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれていてもよく、ここで R'' は、H、 $C_{1\sim 6}$ アルキルまたはアリールであり、ここで、L²は、単結合、 $C_{1\sim 6}$ アルキレン、アリーレン、-アリーレン- $C_{1\sim 6}$ アルキレン-または $-C_{1\sim 6}$ アルキレン-アリーレン-であり、前記 $C_{1\sim 6}$ アルキレン基のそれぞれは任意にN(R'')、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれていてもよく、ここで X^1 は単結合、 $C(R'')(R''')$ 、 $N(R'')$ またはOであり、 R'' および R''' は独立してH、 $C_{1\sim 6}$ アルキルまたはアリールから選択され、Protは $\text{7-オキサビシクロ}[2.2.1]\text{ヘプト}-2-\text{イル}$ であり、

50

R は、アリールおよびヘテロアリールから選択され；

前記アリールまたはヘテロアリールは、非置換であっても、独立して C₁ ~ C₆ アルキル、アリール、シアノ、アミノ、ケト、C₁ ~ C₁₀ アルキルアミノ、ジ(C₁ ~ C₁₀) アルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリールアルキルアミノ、アミド、ヒドロキシ、ハロ、カルボキシ、エステル、C₁ ~ C₆ アルコキシ、アリールオキシ、ハロアルキル、チオール、C₁ ~ C₁₀ アルキルチオ、アリールチオ、スルホン酸、スルホニルおよび - L_B - W_B から選択される一または二つの基で置換されていてもよく、L_B は L_A に関して上で定義されたとおりであり、L_A と同一であるかまたは異なっており、W_B は W_A に関して上で定義されたとおりであり、W_A と同一であるかまたは異なっている。) のカルベン前駆体化合物の製造方法であって、

10

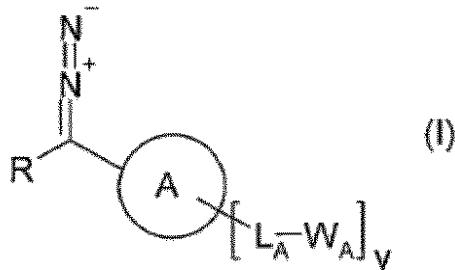
請求項 27 において定義されたとおりの式(III)の化合物を酸化して式(I)のカルベン前駆体化合物を製造する工程を包含する、

製造方法。

【請求項 29】

式(I)：

【化 84】



20

(式中、

A は、アリールまたはヘテロアリール環であり；

y は、1 または 2 であり；

L_A は、- alk - 、 - アリーレン - 、 - alk - アリーレン - 、 - alk - X - アリーレン - 、 - alk - アリーレン - X または - alk - X - アリーレン - X - であり、X は N(R')₂ 、 O 、または S であり、 alk は任意に N(R')₂ 、 O 、 S もしくはアリーレンによって割り込まれていてもよい C₁ ~ C₂₀ アルキレンであり、 R' は H 、 C₁ ~ C₆ アルキルまたはアリールであり；

30

W_A は、接着官能基または接着官能基の前駆体である基を含有する基であり；

R は、アリールおよびヘテロアリールから選択され、

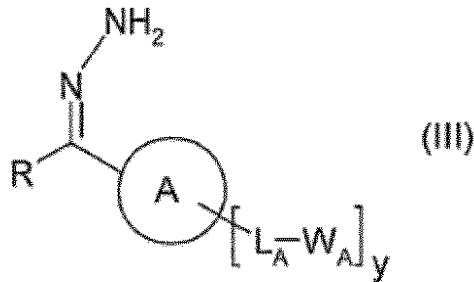
前記アリールまたはヘテロアリールは非置換であっても、独立して C₁ ~ C₆ アルキル、アリール、シアノ、アミノ、ケト、C₁ ~ C₁₀ アルキルアミノ、ジ(C₁ ~ C₁₀) アルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリールアルキルアミノ、アミド、ヒドロキシ、ハロ、カルボキシ、エステル、C₁ ~ C₆ アルコキシ、アリールオキシ、ハロアルキル、チオール、C₁ ~ C₁₀ アルキルチオ、アリールチオ、スルホン酸、スルホニルおよび - L_B - W_B から選択される一または二つの基で置換されていてもよく、L_B は L_A に関して上で定義されたとおりであり、L_A と同一であるかまたは異なっており、W_B は W_A に関して上で定義されたとおりであり、W_A と同一であるかまたは異なっており、

40

W_A または W_B のいずれかが - OH および - NH(R')₂ から選択される基であり、R' が H 、 C₁ ~ C₆ アルキルまたはアリールである。) のカルベン前駆体化合物であって、但し、該化合物が 4,4' - ビス(N-アセチル-2-アミノエチル)ジフェニルジアゾメタンでも、1 - {2 - [4 - (ジアゾ-フェニル-メチル) - ベンジルオキシ] - エチル} - 3 - フェニルウレアでもない化合物の製造方法であって、

50

式(III)
【化85】

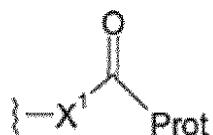


(式中、R、A、 L_A 、 W_A 、およびyは、式(I)の化合物に関して上で定義されたとおりである。)の化合物を酸化して前記式(I)のカーボネート前駆体化合物を製造する工程を包含し；

該方法が更に、前記-OHまたは-NH(R')をHal-C(O)-Prot(式中、Halは脱離基であり、Protは7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イルである)と反応させて式(I)の化合物であって、 W_A または W_B のいずれかが以下の構造

【化86】

20



(式中、 X^1 は、N(R')またはOであり、かつR'、およびProtは上で定義されたとおりである。)を有する官能基である化合物を生成する工程を包含する、カルベン前駆体化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、反応性中間体としてアリールカルベンを使用する接着面を有する基材の製造方法に関する。この方法は、基材が別の材料に接着する能力を調整することを可能にする。分散性、疎水性、親水性、疎油性および親水性を含む他の表面特性、も更に本発明の適用によって所望のとおり制御される。本発明は、特に、別の材料に接着可能な高分子または無機基材の製造方法に関する。本発明は、更に、本発明の方法における使用に関するカルベン前駆体化合物、本発明の方法によって製造される基材およびある前駆化合物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

40

現代の技術および製品は、特性が所望の特定の用途に入念に調整された最新の材料の使用に大きく依存する。これらの特性は、一種類の均質材料で達成されることは滅多になく、ある材料を別の材料にコーティングまたはラミネートし、その特性がそれぞれの成分の所望の特性を兼ね合わせるコンポジットを生ずることによって容易に得られる。基材のバルク(例えば機械的強度)の特性を変えずにポリマーの表面特性を変えるので、ナノ層表面変性の達成が特に重要である。ハイブリッドの性質を有するそのようなコンポジット材料は、航空、自動車、衛生、コンピューティング、および消費財工業にデバイスまたは製品の良好な機能に重要な成分として頻繁に広く応用される。しかしながら、そのような高付加価値プラスチックおよびポリマー材料は、それぞれのポリマー・ハイブリッドを個々にデザインし、光学的性質に関して試験することを必要とするので、製造するのに高価であ

50

り、下流の開発および製造コストがそれらの導入に対する大きなバリアを示す。

【0003】

ポリマーは、その広い入手可能性および低コストでよく知られており、おびただしい製品用途に使用してきた。しかしながら、ある分野における優れた性能が別の分野においてより低いかまたは望ましいよりも低い性能によって損なわれることが非常に一般的である。ある用途におけるポリマー材料の性能は、特に脆性、可撓性、色、熱安定性、光安定性、耐溶剤性および生体適合性を含む多くの特性に依存する。これらの特性が望ましいかまたは要求されるが、これらのマクロな特性は望ましくないかまたは好適でない表面特性によって損なわれる所以、ポリマーの性能に欠陥がしばしば生じる。代わりに、新規表面特性がポリマーに導入されるようにポリマー表面の確実な変性方法が得られる場合、実質的に有用である。従って、ポリマーの好ましいバルク特性を維持し、更に表面特性を調節してある用途に合わせるように、マクロの特性および表面特性を独立して操作することが可能であることが高度に有利であり、このアプローチはいくらか注目を集めています。一般的な方法としては研磨およびサンドブラスト、化学処理、および表面活性化が挙げられる。後者の中で、多様な技術が開発してきた。原子衝撃、プラズマ処理、イオンインプランテーション、レーザー処理、電子ビーム、および溶接が全てよく知られている。工業用途において有効であり広く使用されているが、これらの技術の多くでの欠点は、高い操作コストおよび大きなインフラ要求であり、このことは広範囲の用途に不適当にする。ポリマー表面変性は化学表面処理を用いて報告してきた（例えば反応性ヒドロキシル基含有硬化工ポキシポリマーをトリクロロトリアジンで、次にイミノ二酢酸またはイミダゾールによって化学的に変性し、銅の電気化学的析出を高める。）。

【0004】

ポリマー材料の接着は、多様な用途の中で特に重要である。なぜなら、このことがポリマーと環境との表面相互作用の性質を決定するからである。接着に関するいくつかの重要な原因因子（例えば官能基の密度および表面トポグラフィー）が報告されている。接着は、更に、ファイバー - ポリマーコンポジット材料および同時押出においても重要である。しかしながら、界面効果を決定する因子の理解が進みつつあるが、この知識を好ましい表面特性のデザインに使用することはいまだに初期段階にある。接着特性の変更に関する一つのアプローチは、バルクポリマーそれ自体を変性することである。例えばオオトウワタ（Asclepias syriaca）からの植物抽出物の存在下において重合されるアクリレートは、重合工程が減速するが、改良された接着特性を示す。アクリロビニルポリマー（acrylovinylic polymer）における架橋、続くコロナ放電またはコールドプラズマ処理が接着を改良しうる。このアプローチの重要な重大な欠点は、表面変性を達成するためにポリマーの全バルク特性が変わることであり、このことは、必要とされるバルク特性を犠牲として表面特性の強化が成り立つ場合、極めて望ましくない。物理的処理を使用する表面のグラフト化は様々な特性を変えるが、上で論じたように、コストおよびインフラ要求によって制限される。ポリイミドポリマーのスルホン化または水酸化物による化学的前処理は、メタライゼーション（銀）を促進するが、これは表面の化学分解によって達成される。

【0005】

表面変性ポリマーの多様な用途は、食品包装から殺菌作用の組み込みにまで至る。細菌付着の変更が研究されており、例えばポリエチレンオキシドおよびポリプロピレンオキシドで変性されたポリスチレンは、表皮ぶどう球菌（*Staphylococcus epidermidis*）に対するアンチ接着効果を示す。殺菌作用の組み込みおよびバイオフィルム形成の防止が可能であることが示されており、その反対、生体適合性の改良、が可能であることも示されている。重要な更なる用途は、プリント回路板およびエレクトロニクス技術に関連性のあるポリマー表面のメタライゼーションである。

【0006】

特に、表面エネルギーの低いポリマー、例えばポリエチレンおよびポリプロピレン、の使用の増加の傾向は、ポリマー、例えばポリスチレン、PVCおよびテフロン（商標）、

の、より毒性の低い代替物への交換を要求する規制の枠組み；有利なポリマー原材料費；成形および形成容易化；包装用途への好適性；並びに環境的およびリサイクル配慮を含む多くの因子によって推進させられている。しかしながら、PPPおよびPEは、低い表面エネルギーが溶媒による濡れを抑制するので、通常表面活性でないことが指摘されている。従って、多くの用途におけるこれらのポリマーの重要な利点 - 不活性性 - がそれらの重要な制限になりうる。なぜならこの不活性性が新規のポリマー機能を開発されることを妨げるからである。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従って、基材、例えばポリマー材料、の接着特性を変更する改良されたシステムを開発することへの継続的必要性がある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

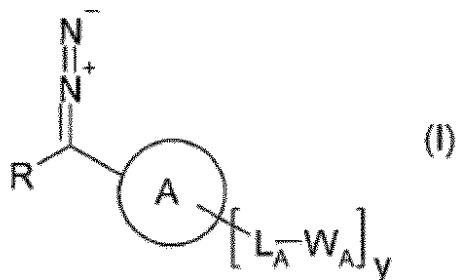
表面に接着特性を付与するように基材の表面を官能化させる方法を発明した。従って、生じる官能化表面は、種々の材料に接着可能である。基材の別の表面特性、例えば疎水性、親水性、疎油性、親油性および分散性、も更にこの方法を使用して所望のとおり制御または変更されうる。この方法は、有機材料および無機材料を含む多種多様の基材に適用可能である。

【0009】

従って、本発明は、

(a) 基材を、以下の式(I)

【化1】



(式中、

Aは、アリールまたはヘテロアリール環であり；

yは、1、2、3、4または5であり；

L_Aは、単結合、-alk-、-アリーレン-、-alk-アリーレン-、-X-alk-、-X-alk-X-、-X-アリーレン-X-、-X-alk-アリーレン-、-alk-アリーレン-X-、-alk-アリーレン-X-アリーレン-X-または-X-alk-X-アリーレン-X-アリーレン-X-であり、XはN(R')、O、またはSであり、alkは任意にN(R')、O、Sもしくはアリーレンによって割り込まれていてもよいC_{1～20}アルキレンであり、R'はH、C_{1～6}アルキルまたはアリールであり；

W_Aは、接着官能基または接着官能基の前駆体である基を含有する基であり；

Rは、水素、アリール、ヘテロアリール、C_{1～10}アルコキシ、アリールオキシ、ジ(C_{1～10})アルキルアミノ、アルキルアリールアミノ、ジアリールアミノ、C_{1～10}アルキルチオ、アリールチオおよびCR'从3から選択され、各R'は独立して、ハロゲン原子、アリール、ヘテロアリール、C_{3～7}シクロアルキル、C_{5～7}ヘテロシクリルおよびC_{1～6}アルキルから選択され、C_{1～6}アルキルは任意にN(R')、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれていてもよく、R'は上で定義されたとおりであ

10

20

30

40

50

り；

但し、Rがアリールまたはヘテロアリールである場合、前記アリールまたはヘテロアリールは非置換であっても、独立してC_{1~6}-アルキル、アリール、シアノ、アミノ、ケト、C_{1~10}アルキルアミノ、ジ(C_{1~10})アルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリールアルキルアミノ、アミド、ヒドロキシ、ハロ、カルボキシ、エステル、C_{1~6}アルコキシ、アリールオキシ、ハロアルキル、チオール、C_{1~10}アルキルチオ、アリールチオ、スルホン酸、スルホニルおよび-L_B-W_Bから選択される一、二、三、四または五つの基で置換されていてもよく、L_BはL_Aに関して上で定義されたとおりであり、L_Aと同一であるかまたは異なっており、W_BはW_Aに関して上で定義されたとおりであり、W_Aと同一であるかまたは異なっている。)

10

の化合物であるカルベン前駆体と接触させる工程；並びに

(b) (i) W_AまたはW_Bが接着官能基を含有する場合、基材と反応して表面を官能化するようにカルベン前駆体からカルベン反応性中間体を生成し、それによって接着面を有する基材を生じる工程；または

(ii) W_AまたはW_Bが接着官能基の前駆体である基を含有する場合、基材と反応して表面を官能化するようにカルベン前駆体からカルベン反応性中間体を生成する工程、および(c)前駆体である前記基を接着官能基に転化し、それによって接着面を有する前記基材を生じる工程

を包含する、接着面を有する基材の製造方法を提供する。

【0010】

20

工程(b)において、カルベン反応性中間体は、典型的には、電磁波照射、超音波照射または熱照射によって生成される。典型的には、カルベン反応性中間体は、熱照射によって、例えば加熱によって、生成される。

【0011】

本発明の方法によって基材表面に導入される接着官能基は、支持体の別の材料への接着を補助するように、それ自体、別の材料(本明細書中「被着体」という。)の表面と相互作用可能である。異なる接着官能基は異なる被着体と相互作用可能である。従って、適切な接着官能基を選択することによって当該基材を特定の被着体に所望のように接着しうる。

【0012】

30

更に、適切な接着官能基を選択することによって、分散性、疎水性、親水性、疎油性および親油性を含む基材のある別の表面特性を所望のとおり変更しても制御してもよい。

【0013】

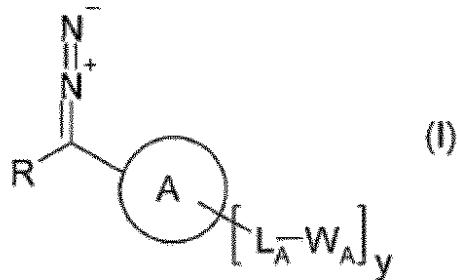
本発明の方法は、大きな経済的利点および技術的バルク利点を提供する。第一に、これらに限定されるわけではないが、天然ポリマー、合成ポリマーおよび無機固体を含むさまざまな基材、並びにそのような基材に接着されるさまざまな被着体に適用可能である。第二に、基材の表面のみが変性される。官能性が基材の表面に限定されるという事実は、バルクの基材が事実上変化せず、従って機械的強度を含む基材のバルク特性が表面に付与される接着特性によって影響されないままであるので、有利である。このことは、接着によって形成されるコンポジット材料における個々の材料特性を保持することが重要である用途に特に重要である。

40

【0014】

本発明は、更に、以下の式(I)

【化2】



10

(式中、

Aは、アリールまたはヘテロアリール環であり；

yは、1、2、3、4または5であり；

L_A は、単結合、-alk-、-アリーレン-、-alk-アリーレン-、-X-alk-、
 -X-alk-X-、-X-アリーレン-、X-アリーレン-X-、-X-alk-
 -アリーレン-、-alk-X-アリーレン-、-alk-アリーレン-X、-X-alk-
 -アリーレン-、-alk-X-アリーレン-X-または-X-alk-X-アリ-
 レン-X-であり、XはN(R')'、O、またはSであり、alkは、任意にN(R')'、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれていてもよいC_{1~20}アルキレン
 20 であり、R'はH、C_{1~6}アルキルまたはアリールであり；

 W_A は、接着官能基または接着官能基の前駆体である基を含有する基であり；

Rは、アリール、ヘテロアリール、C_{1~10}アルコキシ、アリールオキシ、ジ(C_{1~10})アルキルアミノ、アルキルアリールアミノ、ジアリールアミノ、C_{1~10}アルキルチオ、アリールチオおよびCR'3から選択され、各R'は、独立して、ハロゲン原子、アリール、ヘテロアリール、C_{3~7}シクロアルキル、C_{5~7}ヘテロシクリルおよびC_{1~6}アルキルから選択され、C_{1~6}アルキルは任意にN(R')'、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれていてもよく、R'は上で定義されたとおりであり、但し、RはCF₃でなく；

但し、Rがアリールまたはヘテロアリールである場合、前記アリールまたはヘテロアリールは非置換であっても、独立してC_{1~6}アルキル、アリール、シアノ、アミノ、ケト、C_{1~10}アルキルアミノ、ジ(C_{1~10})アルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリールアルキルアミノ、アミド、ヒドロキシ、ハロ、カルボキシ、エステル、C_{1~6}アルコキシ、アリールオキシ、ハロアルキル、チオール、C_{1~10}アルキルチオ、アリールチオ、スルホン酸、スルホニルおよび-L_B-W_Bから選択される一、二、三、四または五つの基で置換されていてもよく、L_BはL_Aに関して上で定義されたとおりであり、L_Aと同一であるかまたは異なっており、W_BはW_Aに関して上で定義されたとおりであり、W_Aと同一であるかまたは異なっており、

但し、4,4'-ビス(N-アセチル-2-アミノエチル)ジフェニルジアゾメタンでも、1-{2-[4-(ジアゾ-フェニル-メチル)-ベンジルオキシ]-エチル}-3-フェニルウレアでも、4-([N-エチル-N-フェニル-2-アミノエチル]オキシメチル)フェニルフェニルジアゾメタンでも、ビス-4,4'-N,N-ジメチルアミノジフェニルジアゾメタンでも、4-([3,4-ジメトキシフェニル]オキシメチル)フェニルフェニルジアゾメタンでも、4-([3-N,N-ジエチルアミノフェニル]オキシメチル)フェニルフェニルジアゾメタンでも、4-([N-エチル-N-フェニル-2-アミノエチル]オキシメチル)フェニルフェニルジアゾメタンでも、ビス-4,4'-tert-ブチルエステルジフェニルジアゾメタンでもない。)

のカルベン前駆体化合物を提供する。

【0015】

本発明は、更に、(a)基材を上で定義されたような式(I)のカルベン前駆体化合物 50

と接触させる工程；および(b)基材と反応して表面を官能化するようにカルベン前駆体からカルベン反応性中間を生成し、それによって官能化面を有する前記基材を生じる工程を包含する、官能化面を有する基材の製造方法を提供する。

【0016】

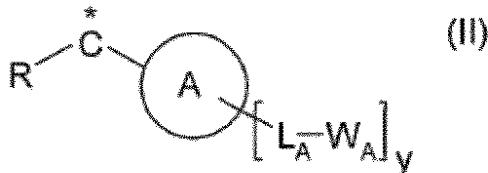
本発明は、更に、上で定義されたような接着面を有する基材の製造に関する本発明の方法によって得られる基材も提供する。その上、更に、本発明は、上で定義されたような官能化面を有する基材の製造に関する本発明の方法によって得られる基材も提供する。

【0017】

本発明は、更に、以下の式(II)

【化3】

10



(式中、

*は、式(II)の基の基材への取り付け点であり；

Aは、アリールまたはヘテロアリール環であり；

20

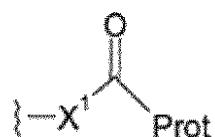
yは、1、2、3、4または5であり；

L_A は、単結合、-alk-、-アリーレン-、-alk-アリーレン-、-X-alk-、-X-alk-X-、-X-アリーレン-、X-アリーレン-X-、-X-alk-アリーレン-、-alk-X-アリーレン-、-alk-アリーレン-X-または-X-alk-X-アリーレン-X-であり、XはN(R')'、O、またはSであり、alkは、任意にN(R')'、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれていてもよいC_{1~20}アルキレンであり、R'はH、C_{1~6}アルキルまたはアリールであり；

W_A は、OH、NH₂、SH、M、脂肪族炭素-炭素二重結合含有基、エポキシ基含有基、および以下の構造

30

【化4】



を有する基から選択される官能基を含有する基であり、 X^1 は単結合、C(R')'(R')'、N(R')'またはOであり、R'は上で定義されたとおりであり、R'、'はH、C_{1~6}アルキルまたはアリールであり；

Protは、-CH=CH₂基の前駆体である保護基であり；

40

Mは、金属、合金または金属塩に接着可能な基であるか、またはMは、金属、合金または金属塩に接着可能な基の前駆体である基であり；

Rは、水素、アリール、ヘテロアリール、C_{1~10}アルコキシ、アリールオキシ、ジ(C_{1~10})アルキルアミノ、アルキルアリールアミノ、ジアリールアミノ、C_{1~10}アルキルチオ、アリールチオおよびCR'₃から選択され、各R'は、独立して、ハロゲン原子、アリール、ヘテロアリール、C_{3~7}シクロアルキル、C_{5~7}ヘテロシクリルおよびC_{1~6}アルキルから選択され、C_{1~6}アルキルは任意にN(R')'、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれていてよく、R'は上で定義されたとおりであり；

但し、Rがアリールまたはヘテロアリールである場合、前記アリールまたはヘテロアリ

50

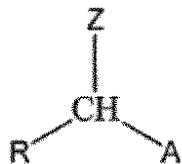
ールは非置換であっても、独立して C_{1~6} アルキル、アリール、シアノ、アミノ、ケト、C_{1~10} アルキルアミノ、ジ(C_{1~10})アルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリールアルキルアミノ、アミド、ヒドロキシ、ハロ、カルボキシ、エステル、C_{1~6} アルコキシ、アリールオキシ、ハロアルキル、チオール、C_{1~10} アルキルチオ、アリールチオ、スルホン酸、スルホニルおよび-L_B-W_B から選択される一、二、三、四または五つの基で置換されていてもよく、L_B は L_A に関して上で定義されたとおりであり、L_A と同一であるかまたは異なっており、W_B は W_A に関して上で定義されたとおりであり、W_A と同一であるかまたは異なっている。) の一以上の基で官能化されている官能化面を有する基材を提供する。

【0018】

10

式(II)の基の基材への取り付け点は「*」で示される。従って、上で定義された官能化面を有する本発明の基材において、「*」で印を付けられた炭素原子が基材に結合する。当業者が理解するように、各種の異なるモードの式(II)の基の基材への結合は、その炭素原子を介して可能である。例えば、「*」で印を付けられた炭素原子と基材の原子「Z」ととの間の結合は、以下のように、単一の共有結合であってもよく、この場合、この炭素原子は更に別の原子(例えば水素原子)にも結合している。

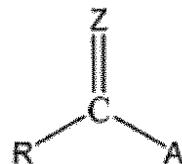
【化5】



20

代わりに、「*」で印を付けられた炭素原子と基材の原子「Z」ととの間の結合は、以下のように、二重結合であってもよい。

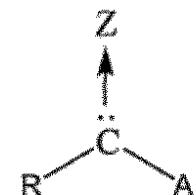
【化6】



30

代わりに、「*」で印を付けられた炭素原子と基材の原子「Z」ととの間の結合は、以下のように、両方の電子が炭素原子によって提供される供与結合(更に配位結合としても知られている。)であってもよい。

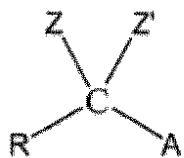
【化7】



40

代わりに、式(II)の基の「*」で印を付けられた炭素原子は、以下のように、基材の二つの原子「Z」および「Z'」に結合していて、「*」で印を付けられた炭素原子と原子ZおよびZ'との間の結合が両方とも単結合であってもよい。

【化8】

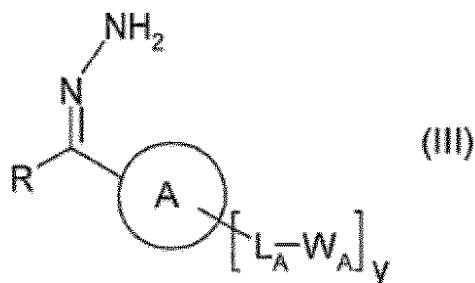


【0019】

本発明は、更に、式(III)

10

【化9】



20

(式中、

Aは、アリールまたはヘテロアリール環であり；

yは、1、2、3、4または5であり；

L_A は、単結合、-alk-、-アリーレン-、-alk-アリーレン-、-X-alk-、-X-alk-X-、-X-アリーレン-、X-アリーレン-X-、-X-alk-アリーレン-、-alk-X-アリーレン-、-alk-アリーレン-X-または-X-alk-X-アリーレン-X-であり、Xは、N(R')₂、O、またはSであり、alkは、任意にN(R')₂、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれていてもよいC_{1~20}アルキレンであり、R'は、H、C_{1~6}アルキルまたはアリールであり；

30

 W_A は、接着官能基または接着官能基の前駆体である基を含有する基であり；

Rは、アリール、ヘテロアリール、C_{1~10}アルコキシ、アリールオキシ、ジ(C_{1~10})アルキルアミノ、アルキルアリールアミノ、ジアリールアミノ、C_{1~10}アルキルチオ、アリールチオおよびCR'₃から選択され、各R'は、独立して、ハロゲン原子、アリール、ヘテロアリール、C_{3~7}シクロアルキル、C_{5~7}ヘテロシクリルおよびC_{1~6}アルキルから選択され、C_{1~6}アルキルは任意にN(R')₂、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれてもよく、R'は、上で定義されたとおりであり、但し、RはCF₃でなく；

30

但し、Rがアリールまたはヘテロアリールである場合、前記アリールまたはヘテロアリールは、非置換であっても、独立してC_{1~6}アルキル、アリール、シアノ、アミノ、ケト、C_{1~10}アルキルアミノ、ジ(C_{1~10})アルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリールアルキルアミノ、アミド、ヒドロキシ、ハロ、カルボキシ、エステル、C_{1~6}アルコキシ、アリールオキシ、ハロアルキル、チオール、C_{1~10}アルキルチオ、アリールチオ、スルホン酸、スルホニルおよび-L_B-W_Bから選択される一、二、三、四または五つの基で置換されていてもよく、L_BはL_Aに関して上で定義されたとおりであり、L_Aと同一であるかまたは異なっており、W_BはW_Aに関して上で定義されたとおりであり、W_Aと同一であるかまたは異なっており；かつ

40

但し、4,4'-ビス(N-アセチル-2-アミノエチル)ベンゾフェノンヒドラゾンでも、1-{2-[4-(ヒドラゾノ-フェニル-メチル)-ベンジルオキシ]-エチル

50

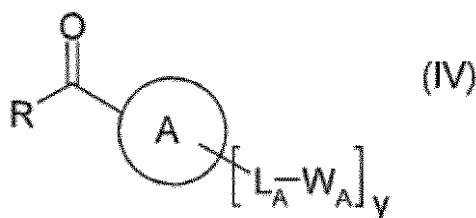
} - 3 - フェニルウレアでも、4 , 4 - ビス - N , N - ジメチルアミノベンゾフェノンヒドラゾンでも、4 - ([3 , 4 - ジメトキシフェニル] オキシメチル) ベンゾフェノンヒドラゾンでも、4 - ([3 - N , N - ジエチルアミノフェニル] オキシメチル) ベンゾフェノンヒドラゾンでも、4 - ([N - エチル - N - フェニル - 2 - アミノエチル] オキシメチル) ベンゾフェノンヒドラゾンでも、4 , 4 ' - ビス - t e r t - ブチルエステルベンゾフェノンヒドラゾンでもない化合物である。)

の化合物の製造方法であって、

式 (I V)

【化 1 0】

10



(式中、R、A、 L_A 、 W_A 、およびyは、上で定義されたとおりである。)

の化合物を熱の存在下においてヒドラジンで処理する工程

を包含する製造方法も提供する。

20

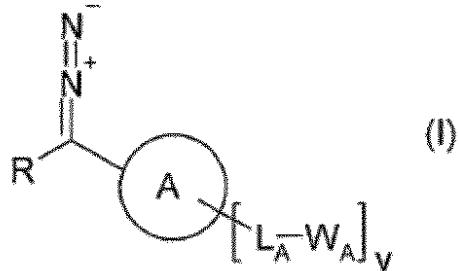
【0020】

生じる式 (I I I) の化合物は、次に式 (I) のカルベン前駆体化合物に転化されうる。

【0021】

従って、本発明は、更に、式 (I)

【化 1 1】



30

(式中、R、A、 L_A 、 W_A 、およびyは、本発明のカルベン前駆体化合物に対して上で定義されたとおりである。)

のカルベン前駆体化合物の製造方法であって、上で定義された式 (I I I) の化合物を酸化する工程を包含する方法を提供する。

40

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】図1は、実施例13のAlamarBlue（商標）細胞増殖研究の結果の棒グラフであり、5日目、8日目および13日目における対照Hybond-Nポリマー膜(C)、ホスホン酸で官能化されたHybond-N膜(18)およびホスホン酸カルシウム塩で官能化されたHybond-N膜(19)(x軸)の平均相対蛍光強度(relative fluorescent unit, RFU)値(y軸)を示している。クロスハッチをつけられたバーは5日目の、斑点のつけられたバーは8日目の、ソリッドバーは13日目の結果を示す。

【0023】

50

発明の詳細な説明

以下の置換基の定義づけは、それらが本発明の方法に関して定義されても、化合物に関して定義されても、基材に関して定義されても、本明細書中で定義される式(I)の化合物、式(II)の基並びに式(III)および(IV)の化合物に対して当てはまる。

【0024】

$C_{1\sim 20}$ アルキル基は、非置換または置換、直鎖または分枝鎖飽和炭化水素基である。典型的には、これは、 $C_{1\sim 10}$ アルキル、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニルもしくはデシル、または $C_{1\sim 6}$ アルキル、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチルもしくはヘキシル、または $C_{1\sim 4}$ アルキル、例えばメチル、エチル、i-プロピル、n-プロピル、t-ブチル、s-ブチルもしくはn-ブチルである。 $C_{1\sim 6}$ アルキル基が置換されている場合、典型的には、非置換 $C_{1\sim 6}$ アルキル、アリール（本明細書中で定義されるとおりのアリール）、シアノ、アミノ、 $C_{1\sim 10}$ アルキルアミノ、ジ($C_{1\sim 10}$)アルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリールアルキルアミノ、アミド、ヒドロキシ、ハロ、カルボキシ、エステル、ケト、 $C_{1\sim 6}$ アルコキシ、アリールオキシ、ハロアルキル、スルホン酸、スルフィドリル（すなわち、チオール、-SH）、 $C_{1\sim 10}$ アルキルチオ、アリールチオおよびスルホニルから選択される一以上の置換基を有する。置換アルキル基の例としては、ハロアルキル、ヒドロキシアルキル、アミノアルキル、アルコキシアルキルおよびアルカリール基が挙げられる。用語アルカリールは、本明細書中、少なくとも一つの水素原子（例えば1、2、3）がアリール基で置換されている $C_{1\sim 20}$ アルキル基に関連する。そのような基の例としては、これらに限定されるわけではないが、ベンジル（フェニルメチル，PhCH₂-）、ベンズヒドリル（Ph₂CH-）、トリチル（トリフェニルメチル，Ph₃C-）、フェネチル（フェニルエチル，Ph-CH₂CH₂-）、スチリル（Ph-CH=CH-）、シンナミル（Ph-CH=CH-CH₂-）が挙げられる。
。

【0025】

$C_{3\sim 20}$ シクロアルキル基は、更にシクリル基でもある非置換または置換アルキル基である。すなわち、炭素環式化合物の炭素環の脂環式環原子から水素原子を取り外すことによって得られる一価部分であって、3~20個の炭素原子（3~20個の環原子を含む。）を有する部分である（特に規定がない限り。）。従って、用語、「シクロアルキル」は、サブクラス、シクロアルキエニル（cyclic alkylene）およびシクロアルキニル（cyclic alkynyl）を含む。好ましくは、各環は3~7個の環原子を有する。 $C_{3\sim 20}$ シクロアルキル基の群の例としては、シクロアルキル、 $C_{3\sim 15}$ シクロアルキル、 $C_{3\sim 10}$ シクロアルキル、 $C_{3\sim 7}$ シクロアルキルが挙げられる。 $C_{3\sim 20}$ シクロアルキル基が置換されている場合、典型的には、非置換 $C_{1\sim 6}$ アルキル、アリール（本明細書中で定義されるとおりである。）、シアノ、アミノ、 $C_{1\sim 10}$ アルキルアミノ、ジ($C_{1\sim 10}$)アルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリールアルキルアミノ、アミド、ヒドロキシ、ハロ、カルボキシ、エステル、ケト、 $C_{1\sim 6}$ アルコキシ、アリールオキシ、ハロアルキル、スルホン酸、スルフィドリル（すなわち、チオール、-SH）、 $C_{1\sim 10}$ アルキルチオ、アリールチオおよびスルホニルから選択される一以上の置換基を有する。

【0026】

$C_{3\sim 20}$ シクロアルキル基の例としては、これらに限定されるわけではないが、以下の化合物から誘導される基が挙げられる。

飽和单環炭化水素化合物：

シクロプロパン(C_3)、シクロブタン(C_4)、シクロヘンタン(C_5)、シクロヘキサン(C_6)、シクロヘプタン(C_7)、メチルシクロプロパン(C_4)、ジメチルシクロプロパン(C_5)、メチルシクロブタン(C_5)、ジメチルシクロブタン(C_6)、メチルシクロヘンタン(C_6)、ジメチルシクロヘンタン(C_7)、メチルシクロヘキサ

ン (C₇)、ジメチルシクロヘキサン (C₈)、メンタン (C₁₀)；

不飽和單環炭化水素化合物：

シクロプロパン (C₃)、シクロブテン (C₄)、シクロペニテン (C₅)、シクロヘキセン (C₆)、メチルシクロプロパン (C₄)、ジメチルシクロプロパン (C₅)、メチルシクロブテン (C₅)、ジメチルシクロブテン (C₆)、メチルシクロペニテン (C₆)、ジメチルシクロペニテン (C₇)、メチルシクロヘキセン (C₇)、ジメチルシクロヘキセン (C₈)；

飽和多環炭化水素化合物：

ツヅラン (C₁₀)、カララン (C₁₀)、ピナン (C₁₀)、ボルナン (C₁₀)、ノルカララン (C₇)、ノルピナン (C₇)、ノルボルナン (C₇)、アダマンタン (C₁₀)、デカリソ (デカヒドロナフタレン) (C₁₀)；不飽和多環式炭化水素化合物：カンフェン (C₁₀)、リモネン (C₁₀)、ピネン (C₁₀)；

芳香環を有する多環炭化水素化合物：

インデン (C₉)、インダン (例えは2,3-ジヒドロ-1H-インデン) (C₉)、テトラリン (1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン) (C₁₀)、アセナフテン (C₁₂)、フルオレン (C₁₃)、フェナレン (C₁₃)、アセフェナントレン (C₁₅)、アセアントレン (C₁₆)、コラントレン (C₂₀)

【0027】

C_{3~20}ヘテロシクリル基は、水素原子を複素環化合物の環原子から取り外すことによって得られる非置換または置換一価部分であり、この部分は3~20個の環原子を有し（他に特に規定がなければ）、そのうち1~10個が環ヘテロ原子である一価部分である。好ましくは、各環は3~7個の環原子を有し、そのうち1~4個が環ヘテロ原子である。C_{3~20}ヘテロシクリル基が置換されている場合、典型的には、非置換C_{1~6}アルキル、アリール（本明細書中で定義されるとおりである。）、シアノ、アミノ、C_{1~10}アルキルアミノ、ジ(C_{1~10})アルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリールアルキルアミノ、アミド、ヒドロキシ、ハロ、カルボキシ、エステル、ケト、C_{1~6}アルコキシ、アリールオキシ、ハロアルキル、スルホン酸、スルフヒドリル（すなわち、チオール、-SH）、C_{1~10}アルキルチオ、アリールチオおよびスルホニルから選択される一以上の置換基を有する。

【0028】

ヘテロシクリル基の群の例としては、C_{3~20}ヘテロシクリル、C_{5~20}ヘテロシクリル、C_{3~15}ヘテロシクリル、C_{5~15}ヘテロシクリル、C_{3~12}ヘテロシクリル、C_{5~12}ヘテロシクリル、C_{3~10}ヘテロシクリル、C_{5~10}ヘテロシクリル、C_{3~7}ヘテロシクリル、C_{5~7}ヘテロシクリル、およびC_{5~6}ヘテロシクリルが挙げられる。

【0029】

(非芳香族) 単環C_{3~20}ヘテロシクリル基の例としては、これらに限定されるわけではないが、以下のものから誘導されるものが挙げられる。

N₁：アジリジン (C₃)、アゼチジン (C₄)、ピロリジン (テトラヒドロピロール) (C₅)、ピロリン (例えは、3-ピロリン、2,5-ジヒドロピロール) (C₅)、2H-ピロールまたは3H-ピロール (イソピロール、イソアゾール) (C₅)、ピペリジン (C₆)、ジヒドロピリジン (C₆)、テトラヒドロピリジン (C₆)、アゼピン (C₇)；

O₁：オキシラン (C₃)、オキセタン (C₄)、オキソラン (テトラヒドロフラン) (C₅)、オキソール (ジヒドロフラン) (C₅)、オキサン (テトラヒドロピラン) (C₆)、ジヒドロピラン (C₆)、ピラン (C₆)、オキセピン (C₇)；

S₁：チイラン (C₃)、チエタン (C₄)、チオラン (テトラヒドロチオフェン) (C₅)、チアン (テトラヒドロチオピラン) (C₆)、チエパン (C₇)；

O₂：ジオキソラン (C₅)、ジオキサン (C₆)、およびジオキセパン (C₇)；

O₃：トリオキサン (C₆)；

10

20

30

40

50

N_2 : イミダゾリジン (C_5)、ピラゾリジン (ジアゾリジン) (C_5)、イミダゾリジン (C_5)、ピラゾリン (ジヒドロピラゾール) (C_5)、ピペラジン (C_6) ;

N_1O_1 : テトラヒドロオキサゾール (C_5)、ジヒドロオキサゾール (C_5)、テトラヒドロイソオキサゾール (C_5)、ジヒドロイソオキサゾール (C_5)、モルホリン (C_6)、テトラヒドロオキサジン (C_6)、ジヒドロオキサジン (C_6)、オキサジン (C_6) ;

N_1S_1 : チアゾリン (C_5)、チアゾリジン (C_5)、チオモルホリン (C_6) ;

N_2O_1 : オキサジアジン (C_6) ;

O_1S_1 : オキサチオール (C_5) およびオキサチアン (チオキサン) (C_6) ; 並びに、

$N_1O_1S_1$: オキサチアジン (C_6)

【0030】

更にアリール基でもある $C_{3 \sim 20}$ ヘテロシクリル基の例を、以下にヘテロアリール基として記述する。

【0031】

アリール基は、典型的には環部分に 6 ~ 14 個の炭素原子、好ましくは 6 ~ 10 個の炭素原子を含む、置換または非置換単環または二環芳香族基である。例としては、フェニル、ナフチル、インデニルおよびインダニル基が挙げられる。アリール基は、非置換または置換である。上で定義されるアリール基が置換されている場合、典型的には、非置換 $C_1 \sim C_6$ アルキル (アラルキル基を形成する)、非置換アリール、シアノ、アミノ、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキルアミノ、ジ ($C_1 \sim C_{10}$) アルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリールアルキルアミノ、アミド、ヒドロキシ、ハロ、カルボキシ、エステル、ケト、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、アリールオキシ、ハロアルキル、スルフヒドリル (すなわち、チオール、-SH)、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキルチオ、アリールチオ、スルホン酸およびスルホニルから選択される一以上の置換基を有する。典型的には、0、1、2 または 3 個の置換基を有する。本明細書中で使用される用語アラルキルは、少なくとも一つの水素原子 (例えば、1、2、3) が $C_1 \sim C_6$ アルキル基で置換されたアリール基に関連する。そのような基の例としては、これらに限定されるわけではないが、(トルエンからの)トリル、(キシレンからの)キシリル、(メシチレンからの)メシチル、および(クメンからの)クメニル (またはクミル)、および(ジュレンからの)ジュリルが挙げられる。

【0032】

代わりに、環原子は、ヘテロアリール基におけるように、一以上のヘテロ原子を含んでいてもよい。ヘテロアリール基は、典型的には一以上のヘテロ原子を含む環部分に 6 ~ 10 個の原子を含む、置換または非置換単環または二環複素芳香族基である。ヘテロアリール基は、一般的に、O、S、N、P、Se および Si から選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含む 5 員環または 6 員環である。例えば、1、2 または 3 個のヘテロ原子を含みうる。ヘテロアリール基の例としては、ピリジル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダジニル、フラニル、チエニル、ピラゾリジニル、ピロリル、オキサゾリル、オキサジアゾリル、イソオキサゾリル、チアジアゾリル、チアゾリル、イソチアゾリル、イミダゾリル、ピラゾリル、キノリルおよびイソキノリルが挙げられる。ヘテロアリール基は、例えば上でアリールに関して明らかにしたように、非置換であっても置換されていてもよい。典型的には、0、1、2 または 3 個の置換基を有する。

【0033】

$C_{1 \sim 20}$ アルキレン基は、二つの水素原子を、脂肪族であっても脂環式であってもよく、飽和していても部分的に不飽和であっても完全に不飽和であってもよい 1 ~ 20 個の炭素原子を有する炭化水素化合物 (他に特に規定がなければ) の同一の炭素原子から取り外すかまたは二つの異なる炭素原子のそれこれから一つ取り外すことによって得られる非置換または置換二座部分である。従って、用語「アルキレン」は、サブクラス、アルケニレン、アルキニレン、シクロアルキレン等を含み、これらを以下で論じる。典型的には、 $C_{1 \sim 10}$ アルキレン、例えば $C_{1 \sim 6}$ アルキレンである。好ましくは $C_{1 \sim 4}$ アルキレ

10

20

30

40

50

ン、例えばメチレン、エチレン、i - プロピレン、n - プロピレン、t - プチレン、s - ブチレンまたはn - ブチレンである。更にペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレンおよびそれらの各種分枝異性体であってもよい。アルキレン基は、非置換であっても上でアルキルに関して明らかにしたように置換されていてもよい。

【0034】

本明細書中、接頭語（例えば、C_{1~4}、C_{1~7}、C_{1~20}、C_{2~7}、C_{3~7}等）は、炭素原子の数、すなわち炭素原子の数の範囲を示す。例えば、本明細書中、用語、「C_{1~4}アルキレン」は、1~4個の炭素原子を有するアルキレン基に関する。アルキレン基の群の例としては、C_{1~4}アルキレン（「低級アルキレン（lower alkylene）」）、C_{1~7}アルキレン、C_{1~10}アルキレンおよびC_{1~20}アルキレンが挙げられる。10

【0035】

直鎖飽和C_{1~7}アルキレン基の例としては、これらに限定されるわけではないが、- (CH₂)_n-（式中、nは1~7の整数である。）、例えば-CH₂-（メチレン）、-CH₂CH₂-（エチレン）、-CH₂CH₂CH₂-（プロピレン）、および-CH₂CH₂CH₂CH₂-（ブチレン）が挙げられる。

【0036】

分枝飽和C_{1~7}アルキレン基の例としては、これらに限定されるわけではないが、-CH(CH₃)-、-CH(CH₃)CH₂-、-CH(CH₃)CH₂CH₂-、-CH(CH₃)CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH(CH₃)CH₂-、CH₂CH(CH₃)CH₂CH₂-、CH₂CH(CH₃)CH₂CH₂CH₂-、-CH(CH₂CH₃)-、-CH(CH₂CH₃)CH₂-、および-CH₂CH(CH₂CH₃)CH₂-が挙げられる。20

【0037】

直鎖部分不飽和C_{1~7}アルキレン基の例としては、これらに限定されるわけではないが、-CH=CH-（ビニレン）、-CH=CH-CH₂-、-CH₂-CH=CH₂-、-CH=CH-CH₂-CH₂-、-CH=CH-CH₂-CH₂-CH₂-、-CH=CH-CH=CH-、-CH=CH-CH=CH-CH₂-、-CH=CH-CH=CH-CH₂-CH₂-、-CH=CH-CH=CH-CH₂-CH₂-CH₂-、および-CH=CH-CH₂-CH₂-CH=CH-が挙げられる。30

【0038】

分枝部分不飽和C_{1~7}アルキレン基の例としては、これらに限定されるわけではないが、-C(CH₃)=CH-、-C(CH₃)=CH-CH₂-、および-CH=CH-CH(CH₃)-が挙げられる。

【0039】

脂環式飽和C_{1~7}アルキレン基の例としては、これらに限定されるわけではないが、シクロペンチレン（例えば、シクロペント-1,3-イレン）、およびシクロヘキシレン（例えば、シクロヘキサ-1,4-イレン）が挙げられる。

【0040】

脂環式部分不飽和C_{1~7}アルキレン基の例としては、これらに限定されるわけではないが、シクロペンテニレン（例えば、4-シクロペンテン-1,3-イレン）、シクロヘキセニレン（例えば、2-シクロヘキセン-1,4-イレン；3-シクロヘキセン-1,2-イレン；2,5-シクロヘキサジエン-1,4-イレン）が挙げられる。40

【0041】

アリーレン基は、二つの水素原子を、芳香族化合物の二つの異なる芳香環原子のそれから一つ取り外すことによって得られる、5~14個の環原子を有する（他に特に規定がなければ）非置換または置換二座部分である。典型的には、各環は、5~7個または5~6個の環原子を有する。アリーレン基は、例えば上でアリールに関して明らかにされたように、非置換であっても置換されていてもよい。

【0042】

本明細書中、接頭語（例えばC_{5~20}、C_{6~20}、C_{5~14}、C_{5~7}、C_{5~}50

₆ 等)は、炭素原子であれヘテロ原子であれ、環原子の数、すなわち環原子の数の範囲を示す。例えば、本明細書中で使用される用語「C₅ ~ ₆ アリーレン」は、5 ~ 6 個の環原子を有するアリーレン基に関連する。アリーレン基の群の例としては、C₅ ~ ₂ 0 アリーレン、C₆ ~ ₂ 0 アリーレン、C₅ ~ ₁ 4 アリーレン、C₆ ~ ₁ 4 アリーレン、C₆ ~ ₁ 0 アリーレン、C₅ ~ ₁ 2 アリーレン、C₅ ~ ₁ 0 アリーレン、C₅ ~ ₇ アリーレン、C₅ ~ ₆ アリーレン。C₅ アリーレン、およびC₆ アリーレンが挙げられる。

【0043】

環原子は、「カルボアリーレン基」(例えば、C₆ ~ ₂ 0 カルボアリーレン、C₆ ~ ₁ 4 カルボアリーレンまたはC₆ ~ ₂ 0 カルボアリーレン)におけるように、全て炭素原子であってもよい。

10

【0044】

環ヘテロ原子を有さないC₆ ~ ₂ 0 アリーレン基(すなわち、C₆ ~ ₂ 0 カルボアリーレン基)の例としては、これらに限定されるわけではないが、アリール基に関して上で論じられた化合物から誘導される基(例えばフェニレン)、および更に互いに結合している複数のアリール基から誘導される基(例えば、フェニレン - フェニレン(ジフェニレン)およびフェニレン - フェニレン - フェニレン(トリフェニレン))が挙げられる。

【0045】

代わりに、環原子は、「ヘテロアリーレン基」(例えばC₅ ~ ₁ 0 ヘテロアリーレン)におけるような一以上のヘテロ原子を含んでいてもよい。

【0046】

C₅ ~ ₁ 0 ヘテロアリーレン基の例としては、これらに限定されるわけではないが、ヘテロアリール基に関して上で論じられた化合物から誘導される基が挙げられる。

20

【0047】

本明細書中で使用される用語、エステル(またはカルボキシレート、カルボン酸エステルまたはオキシカルボニル)は、式-C(=O)OR(式中、Rはエステル置換基、例えばC₁ ~ ₆ アルキル基、C₃ ~ ₂ 0 ヘテロシクリル基、またはアリール基(典型的にはフェニル基)である。)の基を示す。エステル基の例としては、これらに限定されるわけではないが、-C(=O)OCH₃、-C(=O)OCH₂CH₃、-C(=O)OC(CH₃)₃、および-C(=O)OPhが挙げられる。

【0048】

30

本明細書中で使用される用語、アミノは、式-NH₂の基を示す。用語C₁ ~ ₁ 0 アルキルアミノは、式-NHR'(式中、R'は、先に定義されたようなC₁ ~ ₁ 0 アルキル基、好ましくはC₁ ~ ₆ アルキル基である。)の基を示す。用語、ジ(C₁ ~ ₁ 0)アルキルアミノは、式-NR'R''(式中、R'およびR''は、同一であるかまたは異なっており、先に定義されたようなC₁ ~ ₁ 0 アルキル基、好ましくはC₁ ~ ₆ アルキル基を示す。)の基を示す。用語、アリールアミノは、式-NHR'(式中、R'は、先に定義されたようなアリール基、好ましくはフェニル基である。)の基を示す。用語、ジアリールアミノは、式-NR'R''(式中、R'およびR''は、同一であるかまたは異なっており、先に定義されたようなアリール基、好ましくはフェニル基を示す。)の基を示す。用語アリールアルキルアミノは、式-NR'R''(式中、R'はC₁ ~ ₁ 0 アルキル基、好ましくはC₁ ~ ₆ アルキル基であり、かつR''はアリール基、好ましくはフェニル基である。)の基を示す。

40

【0049】

C₁ ~ ₁ 0 アルキルチオ基は、チオ基に取り付けられた前記C₁ ~ ₁ 0 アルキル基、好ましくはC₁ ~ ₆ アルキル基である。アリールチオ基は、チオ基に取り付けられたアリール基、好ましくはフェニル基である。

【0050】

C₁ ~ ₁ 0 アルコキシ基は、酸素原子に取り付けられた前記C₁ ~ ₁ 0 アルキル基である。C₁ ~ ₆ アルコキシ基は、酸素原子に取り付けられた前記C₁ ~ ₆ アルキル基である。C₁ ~ ₄ アルコキシ基は、酸素原子に取り付けられたC₁ ~ ₄ アルキル基である。C₁

50

~₄ アルコキシ基の例としては、-O Me (メトキシ)、-O Et (エトキシ)、-O (n Pr) (n-プロポキシ)、-O (i Pr) (イソプロポキシ)、-O (n Bu) (n-ブトキシ)、-O (s Bu) (sec-ブトキシ)、-O (i Bu) (イソブトキシ)、および-O (t Bu) (tert-ブトキシ)が挙げられる。アリールオキシ基は、酸素原子に取り付けられたアリール基、好ましくはフェニル基である。アリールオキシ基の例は、-OPh (フェノキシ)である。

【0051】

本明細書中で使用される用語「ホスホン酸」は、式-P(=O)(OH)₂の基を示す。当業者に理解されるように、ホスホン酸基は（例えば本発明において接着官能基として使用される場合）、プロトン化形態および脱プロトン化形態（例えば、-P(=O)(OH)₂、-P(=O)(O⁻)₂および-P(=O)(OH)(O⁻)）、並びに塩の形態（例えば-[P(=O)(OH)(O⁻)]X⁺、-[P(=O)(O⁻)₂]²⁻X⁺または-[P(=O)(O⁻)₂]Z²⁺、式中、X⁺は一価のカチオンであり、Z²⁺はジカチオンである。）において存在しうる。典型的には、X⁺は、アルカリ金属カチオンまたはカチオン性アルカリ土類金属一水酸化物である。従って、X⁺は、例えば、Na⁺、K⁺、[CaOH]⁺または[MgOH]⁺である。典型的には、X⁺は、[CaOH]⁺である。典型的には、Z²⁺は、アルカリ土類金属ジカチオンである。従って、Z²⁺は、例えば、Ca²⁺またはMg²⁺である。典型的には、Z²⁺はCa²⁺である。

【0052】

本明細書中で使用される用語「スルホン酸」は、式-S(=O)₂OHの基を示す。当業者によって理解されるように、スルホン酸基は（例えば、本発明において接着官能基として使用される場合）、プロトン化された形態および脱プロトン化された形態（例えば、-S(=O)₂OHおよび-S(=O)₂O⁻）、並びに塩の形態（例えば、-S(=O)₂O⁻X⁺、式中、X⁺は一価のカチオンである。）において存在しうる。典型的には、X⁺は、アルカリ金属カチオンまたはカチオン性アルカリ土類金属一水酸化物である。従って、X⁺は、例えばNa⁺、K⁺、[CaOH]⁺または[MgOH]⁺である。

【0053】

本明細書中で使用される用語「カルボキシ」、「カルボキシリ」および「カルボン酸」は、それぞれ式-C(=O)OH、または-COOHの基を示す。当業者によって理解されるように、カルボン酸基は（例えば、本発明において接着官能基として用いられる場合）、プロトン化形態および脱プロトン化形態（例えば-C(=O)OHおよび-C(=O)O⁻）、並びに塩の形態（例えば、-C(=O)O⁻X⁺、式中、X⁺は一価のカチオンである。）において存在しうる。典型的には、X⁺は、アルカリ金属カチオンまたはカチオン性アルカリ土類金属一水酸化物である。従って、X⁺は、例えばNa⁺、K⁺、[CaOH]⁺または[MgOH]⁺である。

【0054】

本明細書中で使用される用語「カルボキシリアミド」は、式-C(O)NH₂の基を示す。

【0055】

本明細書中で使用される用語「スルホンアミド」は、式-S(O)₂NH₂の基を示す。

【0056】

本明細書中で定義されたC₁~₂₀アルキレンおよびC₁~₂₀アルキル基は、一以上のヘテロ原子もしくはヘテロ基、例えばS、OもしくはN(R')²（式中、R'はH、C₁~₆アルキルまたはアリール（典型的にはフェニル）である。）または一以上のアリーレン（典型的にはフェニレン）基によって割り込まれていないかまたは割り込まれている。従って、本明細書中で使用される語句「任意に割り込まれていてもよい」は、上で定義された、隣接炭素原子間でヘテロ原子（例えば酸素または硫黄）によって、ヘテロ基（例えばN(R')²（式中、R'はH、アリールまたはC₁~₆アルキル））によ

10

20

30

40

50

つて、もしくはアリーレン基によって割り込まれていないかまたは割り込まれている C₁ ~ C₂₀ アルキル基またはアルキレン基を示す。例えば、C₁ ~ C₂₀ アルキル基（例えば n-ブチル）は、ヘテロ基 N(R')によって以下のように割り込まれてもよい： - C H₂ N(R') C H₂ C H₂ C H₃、 - C H₂ C H₂ N(R') C H₂ C H₃、または - C H₂ C H₂ C H₂ N(R') C H₃。同様に、アルキレン基（例えば、n-ブチレン）は、ヘテロ基 N(R')によって以下のように割り込まれてもよい： - C H₂ N(R') C H₂ C H₂ C H₂ -、 - C H₂ C H₂ N(R') C H₂ C H₂ -、または - C H₂ C H₂ C H₂ N(R') C H₂ -。

【0057】

他に特に規定がなければ、上で挙げられた置換基は、それらの置換基のよく知られたイオン、塩および溶媒和物の形態で存在する。例えば、カルボン酸、カルボキシまたはカルボキシリル基（または式 - COOH もしくは - (= O) OH への言及は、更に、それらのアニオン（カルボキシレート）の形態 (- COO⁻）、塩または溶媒和物も含む。同様に、アミノ基への言及は、アミノ基のプロトン化形態 (- N⁺ HR¹ R²)、塩または溶媒和物（例えば塩酸塩）を含む。同様に、ヒドロキシリル基への言及は、更にそれらのアニオニンの形態 (- O⁻)、または塩もしくは溶媒和物も含む。

【0058】

本明細書中で使用される用語「Prot」は、- CH=CH₂ 基の前駆体である保護基を意味する。従って、Prot は、化学反応によって - CH=CH₂ 基に転化されることが可能な任意の保護基、すなわち - CH=CH₂ 基が化学反応によって置換される任意の保護基である。- CH=CH₂ の前駆体である保護基「Prot」の例としては、7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル；有機金属基、例えば鉄またはコバルト含有有機金属基；および 1,2-二酸化基材 (1,2-dioxygenated substrates) が挙げられる。典型的には、Prot は、7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イルである。Prot が 7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イルである場合、- O-C(=O)-Prot 基は、加熱によって - O-C(=O)-CH=CH₂ 基に容易に転化される（以下の実施例 4 参照。）。

【0059】

本発明は、接着面を有する基材の製造方法を提供する。本明細書中で使用される用語「接着面」は、接着剤の役割を果たすことが可能な基材の表面を示す。接着剤の役割を果たすことが可能な基材の表面は、「被着体」として知られる別の材料の表面への接着が可能な結果、基材と被着体とが結合する、基材の表面である。

【0060】

理論に縛られることを望まないが、接着面の被着体の表面への取り付けは、接着面と被着体との間の物理的相互作用（例えば、接着剤と被着体との間の静電気引力、またはそれらの相互溶解性による親和による。）によるか、接着面と被着体との間の機械的相互作用（例えば機械的連結による。）によるか、または接着面と被着体との化学結合（例えば共有結合、イオン結合、水素結合または別の非共有結合）の形成による。

【0061】

接着面を有する基材の製造方法において使用される式(I)のカルベン前駆体化合物において、W_A および、存在する場合、W_B は、(i) 接着官能基、または(ii) 接着官能基の前駆体である基のどちらかを含有する基である。

【0062】

本明細書中で使用される用語「接着官能基」は、基材の被着体への接着を促進するためには被着体の表面と相互作用可能な官能基を示す。あるタイプの接着官能基は、あるタイプの被着体と、被着体への共有もしくは非共有化学結合、または「架橋」の形成によって、相互作用可能である。従って、典型的には、接着官能基と被着体の表面との間に共有結合が形成されるかまたは非共有相互作用が起こる。非共有相互作用の例は、静電またはイオン性相互作用、水素結合およびファンデルワールス力である。一様において、用語「接着官能基」は、被着体と共有結合または非共有化学相互作用の形成が可能な基である。別

10

20

30

40

50

の態様において、用語「接着官能基」は、被着体と共有またはイオン相互作用の形成が可能な基である。接着官能基と被着体との間の化学結合の形成メカニズムとしては、フリーラジカル架橋、イオン架橋および求核架橋が挙げられる。典型的には、接着官能基、例えばヒドロキシル、アミノおよびチオール、は、求核架橋およびイオン架橋反応に使用され、脂肪族炭素-炭素二重結合を含有する基は典型的にはフリーラジカル架橋に使用される。

【0063】

あるタイプの接着官能基は、基材と被着体との接着を補助するようにあるタイプの被着体と相互作用可能である。従って、適切な接着官能基を選択することによって、問題の基材が所望のとおり特定の被着体に接着しうる。

10

【0064】

接着官能基の中には、分散性、疎水性、親水性、疎油性および親水性を含む基材のある表面特性を変更する能力があるものもある。接着官能基は、例えば、基材に特定溶媒への特定の分散性を付与するように特定の溶媒と相互作用しうる。同様に、接着官能基は、特定の親水性または疎水性を基材に付与するように水と相互作用しうる。従って、適切な接着官能基を選択することによって、基材の分散性、疎水性、親水性、疎油性および/または親油性を所望のとおり制御しうる。

【0065】

従って、接着面を有する基材の製造に関する本発明の方法の一態様において、この方法は、望ましい分散性、疎水性、親水性、疎油性および/または親油性を有する基材の製造に好適である。

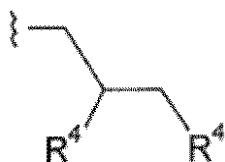
20

【0066】

本発明において用いられる接着官能基としては、OH、NH₂およびSHが挙げられる。従って、W_AまたはW_Bは、典型的には、少なくとも一つのOH、NH₂またはSH基を含有する基である。従って、W_AまたはW_Bは、単一のOH、NH₂またはSH基であっても複数のOH、NH₂またはSH部分を含む基であってもよい。従って、W_AまたはW_Bは、ポリオールであってもポリチオールであっても複数のアミノ基を含む基であってもよい。典型的には、W_AまたはW_Bは、-L²-OH、-L²-NH₂、-L²-SH、C_{1~20}アルキル、C_{3~20}シクロアルキル、C_{3~20}ヘテロシクリル、アリールまたはヘテロアリールであり、前記C_{1~20}アルキル、C_{3~20}シクロアルキル、C_{3~20}ヘテロシクリル、アリールおよびヘテロアリールは、それぞれ-L²-OH、-L²-NH₂または-L²-SHによって置換されており、前記C_{1~20}アルキルは任意にN(R')₂、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれていてもよく、R'はH、C_{1~6}アルキルまたはアリールであり、L²は単結合、C_{1~6}アルキレン、アリーレン、-アリーレン-C_{1~6}アルキレン-または-C_{1~6}アルキレン-アリーレン-であり、前記C_{1~6}アルキレン基のそれぞれは任意にN(R')₂、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれていてもよい。従って、一態様において、W_AまたはW_Bは、以下の構造

30

【化12】



40

(式中、各R⁴は、同一であっても異なっていてもよく、OH、NH₂またはSHである。)の基である。ヒドロキシル、アミノまたはチオール接着官能基を含有するそのような基は、求核架橋およびイオン架橋反応に使用されうる。従って、ヒドロキシル、アミノまたはチオール接着官能基は、不飽和結合を含有する被着体(例えば、アルケン、アルキン

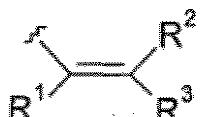
50

またはエノールエーテルであるかまたはこれらを含有する被着体)またはアルキルハライド、エポキシド、アルキルトシレートもしくは同等の官能性を含有する被着体への基材の接着に使用されうる。そのような同等の官能性は、当業者に明らかである。

【0067】

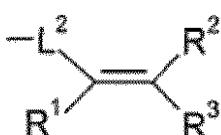
本発明において用いられる別の接着官能基は、脂肪族炭素-炭素二重結合を含む基である。従って、W_AまたはW_Bは、典型的には、少なくとも一つの脂肪族炭素-炭素二重結合を含有する基である。従って、W_AまたはW_Bは、単一の脂肪族炭素-炭素二重結合を含有する基、例えばビニル基、アクリロニトリル基またはアクリレート基、であっても、複数の脂肪族炭素-炭素二重結合を含有する基であってもよい。従って、W_AまたはW_Bは、ポリエン、例えばビニルノルボルネンまたはエチリデンノルボルネンから誘導される基、を含有してもよい。W_AまたはW_Bは、一以上の以下の構造

【化13】



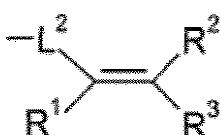
(式中、R¹、R²およびR³は、同一であっても異なっていてもよく、それぞれH、C_{1～6}アルキル、アリール、シアノ、アミノ、C_{1～10}アルキルアミノ、ジ(C_{1～10})アルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリールアルキルアミノ、アミド、ハロ、カルボキシ、エステル、C_{1～6}アルコキシ、アリールオキシ、C_{1～10}アルキルチオおよびアリールチオから選択される。典型的には、R¹は、Hまたはシアノである。典型的には、R²およびR³は、独立して、H、C_{1～6}アルキルおよびアリールから選択される。より典型的には、R²およびR³は、それぞれHである。)の基を含有する基であってもよい。典型的には、W_AまたはW_Bは、

【化14】



、C_{1～20}アルキル、C_{3～20}シクロアルキル、C_{3～20}ヘテロシクリル、アリールまたはヘテロアリールであり、前記C_{1～20}アルキル、C_{3～20}シクロアルキル、C_{3～20}ヘテロシクリル、アリールおよびヘテロアリールはそれぞれ

【化15】



(式中、R¹、R²およびR³は上で定義されたとおりである。)によって置換されており、前記C_{1～20}アルキルは任意にN(R')²、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれていてもよく、R'はH、C_{1～6}アルキルまたはアリールであり、L²は単結合、C_{1～6}アルキレン、アリーレン、-アリーレン-C_{1～6}アルキレン-または-C_{1～6}アルキレン-アリーレン-であり、前記C_{1～6}アルキレン基のそれぞれは任意にN(R')²、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれていてもよい。一以上の脂肪族炭素-炭素二重結合を含有するそのような基は、基材を炭素中心のラジカルおよびヘテロ原子中心(例えばO-、N-またはS-中心)のラジカルを含むラジカルに付着せるように、フリーラジカル架橋反応に使用されうる。被着体が求電子ユニット、例えばカルボカチオン、または求核原子、例えばO、NまたはS、を含む場合、そのような基は、

10

20

30

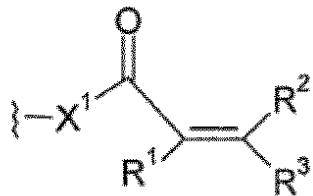
40

50

イオン性条件下における基材の被着体へのカップリング (coupling) にも使用されうる。

【0068】

W_A または W_B は、一以上の以下の構造
【化16】

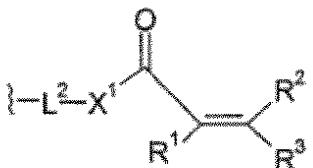


10

(式中、 X^1 は単結合、O、C(R'')(R''') またはN(R'') であり、 R'' および R''' は、独立してH、 $C_{1~6}$ アルキルまたはアリールから選択され、 R^1 、 R^2 および R^3 は、同一であっても異なっていてもよく、それぞれH、 $C_{1~6}$ アルキル、アリール、シアノ、アミノ、 $C_{1~10}$ アルキルアミノ、ジ($C_{1~10}$)アルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリールアルキルアミノ、アミド、ハロ、カルボキシ、エステル、 $C_{1~6}$ アルコキシ、アリールオキシ、 $C_{1~10}$ アルキルチオおよびアリールチオから選択される。典型的には R^1 はHまたはシアノである。典型的には、 R^2 および R^3 は、独立してH、 $C_{1~6}$ アルキルおよびアリールから選択される。より典型的には、 R^2 および R^3 はそれぞれHである。)の基を含有する基であってもよい。典型的には、 W_A または W_B は、

20

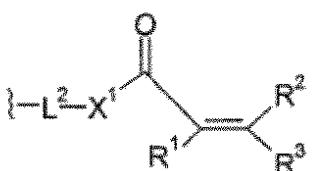
【化17】



30

、 $C_{1~20}$ アルキル、 $C_{3~20}$ シクロアルキル、 $C_{3~20}$ ヘテロシクリル、アリールまたはヘテロアリールであり、前記 $C_{1~20}$ アルキル、 $C_{3~20}$ シクロアルキル、 $C_{3~20}$ ヘテロシクリル、アリールおよびヘテロアリールは、それぞれ

【化18】



40

によって置換されており、 X^1 、 R^1 、 R^2 および R^3 は上で定義されたとおりであり、前記 $C_{1~20}$ アルキルは任意にN(R'')、O、S またはアリーレンによって割り込まれていてもよく、 R'' はH、 $C_{1~6}$ アルキルまたはアリールであり、 L^2 は単結合、 $C_{1~6}$ アルキレン、アリーレン、-アリーレン- $C_{1~6}$ アルキレン- または- $C_{1~6}$ アルキレン-アリーレン- であり、前記 $C_{1~6}$ アルキレン基のそれぞれは任意にN(R'')、O、S またはアリーレンによって割り込まれていてもよい。そのような基は、基材が炭素中心ラジカルおよびヘテロ原子中心(例えば、O-、N- または S- 中心ラジカル)ラジカルを含むラジカルに接着するようにフリー-ラジカル架橋反応に使用されうる。被着体が求核原子、例えばO、N または S を含む場合、そのような基は、更にイオン

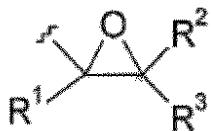
50

性条件下において基材の被着体へのカップリングにも使用されうる。加えてX¹がOである場合、そのような基は特にアクリレートコーティング接着に使用されうる。

【0069】

本発明において用いられる別の接着官能基は、エポキシ基である。従って、W_AまたはW_Bは、典型的には、少なくとも一つのエポキシ基を含有する基である。従って、W_AまたはW_Bは、単一のエポキシ基を含有する基であっても複数のエポキシ基を含有する基であってもよい。W_AまたはW_Bは、一以上の以下の構造

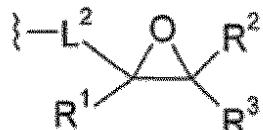
【化19】



10

(式中、R¹、R²およびR³は、同一であっても異なっていてもよく、それぞれH、C_{1～6}アルキル、アリール、シアノ、アミノ、C_{1～10}アルキルアミノ、ジ(C_{1～10})アルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリールアルキルアミノ、アミド、ハロ、カルボキシ、エステル、C_{1～6}アルコキシ、アリールオキシ、C_{1～10}アルキルチオおよびアリールチオから選択される。典型的には、R¹、R²およびR³は、独立してH、C_{1～6}アルキルおよびアリールから選択される。より典型的には、R¹、R²およびR³は、それぞれHである。)の基を含有する基であってもよい。典型的には、W_AまたはW_Bは、

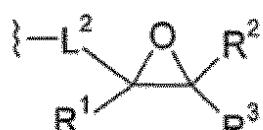
【化20】



20

、C_{1～20}アルキル、C_{3～20}シクロアルキル、C_{3～20}ヘテロシクリル、アリールまたはヘテロアリールであり、前記C_{1～20}アルキル、C_{3～20}シクロアルキル、C_{3～20}ヘテロシクリル、アリールおよびヘテロアリールはそれぞれ

【化21】



30

によって置換されており、前記C_{1～20}アルキルは、任意にN(R')²、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれていてもよく、R'はH、C_{1～6}アルキルまたはアリールであり、R¹、R²およびR³は上で定義されたとおりであり、L²は単結合、C_{1～6}アルキレン、アリーレン、-アリーレン-C_{1～6}アルキレン-または-C_{1～6}アルキレン-アリーレン-であり、前記C_{1～6}アルキレン基のそれぞれは任意にN(R')²、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれていてもよく、R'は上で定義されたとおりである。一以上のエポキシ基を含有するそのような基は、求核原子、例えばO、NもしくはS、を含む基を含有する被着体、または別の求核種、例えばカルボアニオン(またはカルボアニオンの有機金属誘導体)もしくはエノレート(またはエノレートの同等物)を含有する被着体に基材を接着させるように、酸性または塩基性条件下において操作される求核架橋反応に使用されうる。

40

50

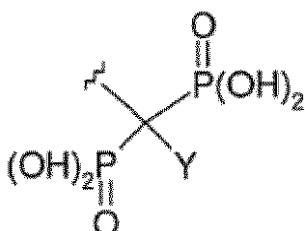
【0070】

本発明において用いられる別の接着官能基は、金属または合金に接着可能な基である。本発明において用いられる更に別の接着官能基は、金属イオンまたは金属塩に接着可能な基である。従って、 W_A または W_B は、典型的には、少なくとも一つの「M」で示される基であって、金属か合金か金属イオンもしくは塩に接着可能な基を含有する基である。従って、 W_A または W_B は、单一の「M」基を含有する基であっても複数の「M」基を含有する基であってもよい。典型的には、 W_A または W_B は、 $-L^2-M$ 、 C_{1-20} アルキル、 C_{3-20} シクロアルキル、 C_{3-20} ヘテロシクリル、アリールまたはヘテロアリールであり、前記 C_{1-20} アルキル、 C_{3-20} シクロアルキル、 C_{3-20} ヘテロシクリル、アリールおよびヘテロアリールは、それぞれ $-L^2-M$ によって置換されており、前記 C_{1-20} アルキルは任意に $N(R')$ 、O、S またはアリーレンによって割り込まれていてもよく、 R' は H、 C_{1-6} アルキルまたはアリールであり、 L^2 は単結合、 C_{1-6} アルキレン、アリーレン、-アリーレン- C_{1-6} アルキレン-または $-C_{1-6}$ アルキレン-アリーレン-であり、前記 C_{1-6} アルキレン基のそれぞれは任意に $N(R')$ 、O、S またはアリーレンによって割り込まれていてもよく、M は上で定義されたとおりである。金属か、合金か、金属イオンまたは塩のいずれかに接着可能な基「M」は、典型的には、基材が金属塩、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属以外の金属、またはアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属以外の任意の金属の合金に接着するように使用される。典型的には、金属塩はカルシウム塩である。典型的には、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属以外の金属または合金は、Al、Cu、Pb、Au、Ag、Pt、Pd、Sn、Pb およびこれらの金属の合金から選択される。金属としては、更に、第 I V 族(第 14 族)元素、例えば Ge、Si、Pb および C 並びにこれらの元素の合金が挙げられる。プリント回路基板およびエレクトロニクス技術関連ポリマー表面のメタライゼーション。従って、そのような金属または合金の基材への接着は、エレクトロニクス産業、例えばプリント回路基板の製造、に役に立ちうる。

【0071】

典型的には、M は一以上のホスホン酸基を含有する基である。従って、 W_A または W_B は、典型的には、少なくとも一つのホスホン酸基を含有する基である。従って、 W_A または W_B は、单一のホスホン酸基を含有する基であっても複数のホスホン酸基を含有する基、例えばビス-ホスホン酸基またはポリホスホン酸基、であってもよい。好適な M 基としては、 $P(=O)(OH)_2$ および

【化22】



(式中、Y は H、 C_{1-6} アルキル、アリール、-OH、-SH または NH₂ である。) が挙げられる。典型的には、 W_A または W_B は、 $-L^2-P(=O)(OH)_2$ 、 C_{1-20} アルキル、 C_{3-20} シクロアルキル、 C_{3-20} ヘテロシクリル、アリールまたはヘテロアリールであり、前記 C_{1-20} アルキル、 C_{3-20} シクロアルキル、 C_{3-20} ヘテロシクリル、アリールおよびヘテロアリールは、それぞれ $-L^2-P(=O)(OH)_2$ によって置換されており、前記 C_{1-20} アルキルは任意に $N(R')$ 、O、S またはアリーレンによって割り込まれていてもよく、 L^2 は単結合、 C_{1-6} アルキレン、アリーレン、-アリーレン- C_{1-6} アルキレン-または $-C_{1-6}$ アルキレン-アリーレン-であり、前記 C_{1-6} アルキレン基のそれぞれは任意に $N(R')$ 、O、S またはアリーレンによって割り込まれていてもよい。ホスホン酸部分を含有する基は金属接

10

20

30

40

50

着に使用されても、イオン交換反応またはイオン性架橋反応を介する接着に使用されてもよい。

【0072】

あるいは、Mは一以上のスルホン酸基を含有する基である。従って、W_AまたはW_Bは、典型的には、少なくとも一つのスルホン酸基を含有する基である。従って、W_AまたはW_Bは、单一のスルホン酸基を含有する基であっても複数のスルホン酸基を含有する基、例えばビス・スルホン酸基またはポリスルホン酸基、であってもよい。好適なM基としては、-S(=O)₂(OH)および-CY[S(=O)₂(OH)]₂(式中、YはH、C_{1～6}アルキル、アリール、-OH、-SHまたはNH₂である。)が挙げられる。典型的には、W_AまたはW_Bは、-L²-S(=O)₂(OH)、C_{1～20}アルキル、C_{3～20}シクロアルキル、C_{3～20}ヘテロシクリル、アリールまたはヘテロアリールであり、前記C_{1～20}アルキル、C_{3～20}シクロアルキル、C_{3～20}ヘテロシクリル、アリールおよびヘテロアリールは、それぞれ-L²-S(=O)₂(OH)によって置換されており、前記C_{1～20}アルキルは任意にN(R')、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれていてもよく、L²は単結合、C_{1～6}アルキレン、アリーレン、-アリーレン-C_{1～6}アルキレン-または-C_{1～6}アルキレン-アリーレン-であり、前記C_{1～6}アルキレン基のそれぞれは任意にN(R')、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれていてもよい。スルホン酸部分を含有する基は、金属接着に使用されても、イオン交換反応もしくはイオン性架橋反応を介する接着に使用されてもよい。

【0073】

あるいは、Mは、一以上のカルボン酸基を含有する基である。従って、W_AまたはW_Bは、典型的には、少なくとも一つのカルボン酸基を含有する基である。従って、W_AまたはW_Bは、单一のカルボン酸基を含有する基であっても複数のカルボン酸基を含有する基、例えばビス・カルボン酸基もしくはポリカルボン酸基、であってもよい。好適なM基としては、-C(=O)OHおよび-CY(COOH)₂(式中、YはH、C_{1～6}アルキル、アリール、-OH、-SHもしくはNH₂である。)が挙げられる。典型的には、W_AまたはW_Bは、-L²-COOH、C_{1～20}アルキル、C_{3～20}シクロアルキル、C_{3～20}ヘテロシクリル、アリールまたはヘテロアリールであり、前記C_{1～20}アルキル、C_{3～20}シクロアルキル、C_{3～20}ヘテロシクリル、アリールおよびヘテロアリールはそれぞれ-L²-COOHによって置換されており、前記C_{1～20}アルキルは任意にN(R')、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれていてもよく、L²は単結合、C_{1～6}アルキレン、アリーレン、-アリーレン-C_{1～6}アルキレン-または-C_{1～6}アルキレン-アリーレン-であり、前記C_{1～6}アルキレン基のそれぞれは任意にN(R')、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれていてもよい。カルボン酸部分を含有する基は、金属接着、またはイオン交換反応もしくはイオン性架橋反応を介する接着に使用される。

【0074】

一以上のホスホン酸、スルホン酸またはカルボン酸基を含有する上記段落において定義された接着官能基は、生体細胞もしくは組織への基材の接着に使用されうる。細胞または組織への基材の接着は、再生医療用途、細胞培養に関する用途および別の医療用途に役立つ。理論によって縛られることを望まないが、酸性接着官能基は、基材の表面の自由エネルギーを変更して表面がより親水性になるのに役立つと考えられる。その親水性の増加は、基材をより生体適合性にし、従って、より生体組織および細胞に誘引性にする。このことは細胞または組織への基材の接着を促進する。

【0075】

細胞または組織への基材の付着は、典型的には、ホスホン酸、スルホン酸またはカルボン酸基が金属対イオンとの塩の形態で、特にカルシウム塩の形態で、存在する場合に促進される。従って、一態様において、W_AまたはW_Bは、ホスホン酸基の塩、スルホン酸基の塩またはカルボン酸基の塩である基を含有する。典型的には、塩はカルシウム塩である。従って、W_AまたはW_Bは、ホスホン酸基のカルシウム塩、スルホン酸基のカルシウム

塩またはカルボン酸基のカルシウム塩である基を含有しうる。より典型的には、W_AまたはW_Bは、ホスホン酸基のカルシウム塩である基を含有する。ホスホン酸、スルホン酸またはカルボン酸基のカルシウム塩の使用は、対応するフリーの酸基の使用と比較して、細胞または組織への基材の接着の促進を達成しうる。従って、上で定義された好適な基「M」としては、以下の構造：-P(=O)(OH)₂；-C(Y)[P(=O)(OH)₂]₂；-C(=O)OH；-CY(COOH)₂；-S(=O)₂OHおよび-CY[S(=O)₂OH]₂（式中、YはH、C_{1～6}アルキル、アリール、-OH、-SHまたはNH₂である。）のいずれかの基の塩、典型的にはカルシウム塩、が挙げられる。従つて、W_AまたはW_Bは、典型的には、-L²-M、C_{1～20}アルキル、C_{3～20}シクロアルキル、C_{3～20}ヘテロシクリル、アリールまたはヘテロアリールであり、前記C_{1～20}アルキル、C_{3～20}シクロアルキル、C_{3～20}ヘテロシクリル、アリールおよびヘテロアリールは、それぞれ-L²-Mによって置換されており、前記C_{1～20}アルキルは任意にN(R')、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれてもよく、L²は単結合、C_{1～6}アルキレン、アリーレン、-アリーレン-C_{1～6}アルキレン-または-C_{1～6}アルキレン-アリーレン-であり、前記C_{1～6}アルキレン基のそれぞれは任意にN(R')、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれてもよく、Mは以下の構造：-P(=O)(OH)₂；-C(Y)[P(=O)(OH)₂]₂；-C(=O)OH；-CY(COOH)₂；-S(=O)₂OHおよび-CY[S(=O)₂OH]₂（式中、YはH、C_{1～6}アルキル、アリール、-OH、-SHまたはNH₂である。）のいずれか一つを有する基の塩、典型的にはカルシウム塩、から選択される。典型的には、Mは-P(=O)(OH)O⁻[CaOH]⁺または-C(Y){P(=O)(OH)O⁻[CaOH]⁺}₂である。より典型的には、Mは-P(=O)(OH)O⁻[CaOH]⁺である。

【0076】

ホスホン酸、スルホン酸またはカルボン酸基はよく知られた方法を使用して、例えば適切な塩基を用いる処理によって、対応する塩の形態に転化されうる。例えば、ホスホン酸基、スルホン酸基またはカルボン酸基は、水酸化カルシウムを用いる処理によってそれらの基のカルシウム塩に転化されうる。接着面を有する基材の製造に関する本発明の方法の一態様において、Mは、構造-P(=O)(OH)₂；-C(Y)[P(=O)(OH)₂]₂；-C(=O)OH；-CY(COOH)₂；-S(=O)₂OHまたは-CY[S(=O)₂OH]₂（式中、YはH、C_{1～6}アルキル、アリール、-OH、-SHまたはNH₂である。）を有する基であり、この方法は、更に、前記基を前記基の塩に転化する工程を包含する。典型的には、塩は、カルシウム塩である。より典型的には、Mは-P(=O)(OH)₂であり、塩は-P(=O)(OH)O⁻[CaOH]⁺である。

【0077】

代わりに、Mは一以上のスルホンアミド基を含有する基であってもよい。従つて、W_AまたはW_Bは、典型的には、少なくとも一つのスルホンアミド基を含有する基である。従つて、W_AまたはW_Bは、单一のスルホンアミド基を含有する基であっても複数のスルホンアミド基を含有する基、例えばビス-スルホンアミド基またはポリスルホンアミド基、であってもよい。好適なM基としては、-S(=O)₂NH₂および-CY[S(=O)₂NH₂]₂（式中、YはH、C_{1～6}アルキル、アリール、-OH、-SHまたはNH₂である。）が挙げられる。典型的には、W_AまたはW_Bは、-L²-S(=O)₂NH₂、C_{1～20}アルキル、C_{3～20}シクロアルキル、C_{3～20}ヘテロシクリル、アリールまたはヘテロアリールであり、前記C_{1～20}アルキル、C_{3～20}シクロアルキル、C_{3～20}ヘテロシクリル、アリールおよびヘテロアリールは、それぞれ-L²-S(=O)₂NH₂によって置換されており、前記C_{1～20}アルキルは任意にN(R')、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれてもよく、L²は単結合、C_{1～6}アルキレン、アリーレン、-アリーレン-C_{1～6}アルキレン-または-C_{1～6}アルキレン-アリーレン-であり、前記C_{1～6}アルキレン基のそれぞれは任意にN(R')、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれてもよい。スルホンアミド部分を含有す

る基は、金属接着に、またはイオン交換反応もしくはイオン性架橋反応を介する接着に使用されうる。

【0078】

あるいは、Mは一以上のカルボキシルアミド基を含有する基である。従って、W_AまたはW_Bは、典型的には、少なくとも一つのカルボキシルアミド基を含有する基である。従って、W_AまたはW_Bは、單一カルボキシルアミド基を含有する基であっても、複数のカルボキシルアミド基を含有する基、例えばビス・カルボキシルアミド基もしくはポリ(カルボキシルアミド)基、であってもよい。好適なM基としては、-C(=O)NH₂および-CY[C(=O)NH₂]₂(式中、YはH、C_{1~6}アルキル、アリール、-OH、-SHまたはNH₂である。)が挙げられる。典型的には、W_AまたはW_Bは、-L²-C(=O)NH₂、C_{1~20}アルキル、C_{3~20}シクロアルキル、C_{3~20}ヘテロシクリル、アリールまたはヘテロアリールであり、前記C_{1~20}アルキル、C_{3~20}シクロアルキル、C_{3~20}ヘテロシクリル、アリールおよびヘテロアリールは、それぞれ-L²-C(=O)NH₂によって置換されており、前記C_{1~20}アルキルは任意にN(R')₂、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれていてもよく、L²は単結合、C_{1~6}アルキレン、アリーレン、-アリーレン-C_{1~6}アルキレン-または-C_{1~6}アルキレン-アリーレン-であり、前記C_{1~6}アルキレン基のそれぞれは任意にN(R')₂、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれていてもよい。カルボキシルアミド部分を含有する基は、金属接着に、またはイオン交換反応もしくはイオン性架橋反応を介する接着に使用されうる。

10

20

【0079】

接着面を有する基材の製造方法において使用される式(I)のカルベン前駆体化合物において、W_Aまたは、存在する場合、W_Bは、接着官能基の前駆体である基を含有しうる。

【0080】

本明細書中で使用される用語「接着官能基の前駆体である基」は、接着官能基に転化されうる基を示す。従って、接着官能基の前駆体である基は、接着官能基の保護バージョンであり、その基の脱保護が対応する接着保護基を生じる。代わりに(または加えて)、接着官能基の前駆体である基は、单一合成工程において接着官能基に転化されうる基である。

30

【0081】

典型的には、W_Aまたは、存在する場合、W_Bは、接着面を有する基材の製造に関する本発明の方法の工程(b)の間(すなわち、基材との反応に関してカルベン反応性中間体が生成する工程の間)に接着官能基を保護することが必要である場合、接着官能基の前駆体である基を含有する。次に、一旦カルベン反応性中間体と基材との間の反応が完了すると、接着官能基の前駆体である基は、対応する接着官能基に転化されうる。

【0082】

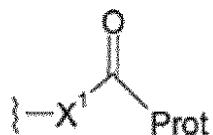
あるいは、接着官能基の前駆体である基は、本発明の方法の工程(b)の間に、対応する接着官能基に転化されてもよい。従って、接着面を有する基材の製造に関する本発明の方法の一態様において、W_AまたはW_Bのいずれかは、接着官能基の前駆体である基を含有し、基材と反応して表面を官能化させるようにカルベン前駆体からカルベン反応性中間体を生成する工程(b)は、前駆体である前記基を接着官能基に転化する工程(c)と組み合わされている。

40

【0083】

本発明において用いられる接着官能基の前駆体である基は、以下の構造

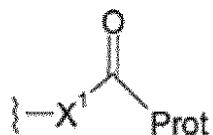
【化 2 3】



(式中、 X^1 は単結合、 $C(R'')$ (R''')、 $N(R'')$ または O であり、 R'' および R''' は独立してH、 $C_{1~6}$ アルキルまたはアリールから選択され、 $Prot$ は $-CH=CH_2$ の前駆体である保護基である。)を有する基である。従って、 W_A または W_B は、典型的には、構造

10

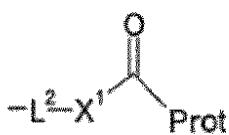
【化 2 4】



(式中、 X^1 および $Prot$ は上で定義されたとおりである。)を有する少なくとも一つの基を含有する基である。従って、 W_A または W_B は、構造 $-X^1-C(=O)-Prot$ を有する単一の基であっても構造 $-X^1-C(=O)-Prot$ を有する複数の基を含む基であってもよい。典型的には、 W_A または W_B は、

20

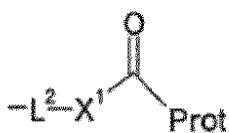
【化 2 5】



、 $C_{1~20}$ アルキル、 $C_{3~20}$ シクロアルキル、 $C_{3~20}$ ヘテロシクリル、アリールまたはヘテロアリールであり、前記 $C_{1~20}$ アルキル、 $C_{3~20}$ シクロアルキル、 $C_{3~20}$ ヘテロシクリル、アリールおよびヘテロアリールはそれぞれ

【化 2 6】

30

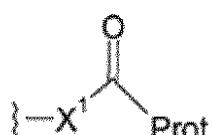


によって置換されており、前記 $C_{1~20}$ アルキルは任意に $N(R'')$ 、 O 、 S またはアリーレンによって割り込まれていてもよく、 R'' はH、 $C_{1~6}$ アルキルまたはアリールであり、 L^2 は単結合、 $C_{1~6}$ アルキレン、アリーレン、-アリーレン- $C_{1~6}$ アルキレン-または- $C_{1~6}$ アルキレン-アリーレン-であり、前記 $C_{1~6}$ アルキレン基のそれぞれは任意に $N(R'')$ 、 O 、 S またはアリーレンによって割り込まれてもよい。

40

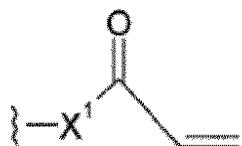
【0084】

【化 2 7】



を含有するそのような基は、以下の構造

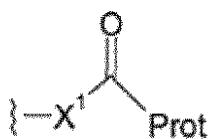
【化 2 8】



(式中、 X^1 は上で定義されたとおりである。)を有する接着官能基に転化されうる。従って、典型的には、接着面を有する基材の製造に関する本発明の方法において、 W_A または W_B のいずれかは、構造

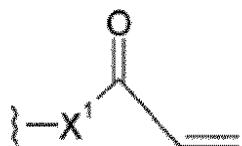
【化 2 9】

10



(式中、 X^1 および P r o t は上で定義されたとおりである。)を有する基を含有し、本発明の工程(c)は前記基を構造

【化 3 0】



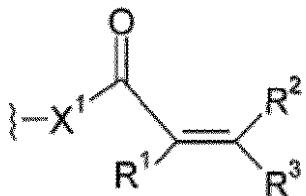
20

(式中、 X^1 は上で定義されたとおりである。)を有する接着官能基に転化する工程を包含する。典型的には、転化は、電磁波照射、超音波照射または熱照射によって達成させられる。より典型的には、転化は、熱照射によって、例えば加熱によって、達成させられる。典型的には、工程(b)および(c)は、基材との反応にカルベン反応性中間体が生成させられる工程(b)の間に接着官能基への転化が行われるように組み合わされる。

【0085】

接着官能基の前駆体として用いられてもよい別の基としては、-OHおよび-NH(R'') (式中、 R'' はH、 $\text{C}_{1\sim 6}$ アルキルまたはアリールから選択される。)が挙げられる。そのような基は以下の構造

【化 3 1】



30

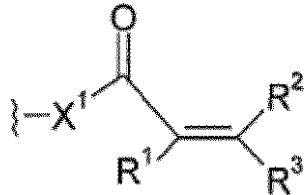
(式中、 X^1 はOまたはN(R'')である。)の基に転化されうる。従って、接着面を有する基材の製造に関する本発明の方法の一態様において、 W_A または W_B のいずれかは、接着官能基の前駆体である基であって、-OHおよび-NH(R'') (式中、 R'' はH、 $\text{C}_{1\sim 6}$ アルキルまたはアリールから選択される。)から選択される前駆体である基を含有し、この方法の工程(c)は、前記-OHまたは-NH(R'')を $\text{Hal}-\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{R}^1)=\text{CR}^2\text{R}^3$ (式中、 Hal は好適な脱離基であり、 R^1 、 R^2 および R^3 は、同一であっても異なっていてもよく、それぞれH、 $\text{C}_{1\sim 6}$ アルキル、アリール、シアノ、アミノ、 $\text{C}_{1\sim 10}$ アルキルアミノ、ジ($\text{C}_{1\sim 10}$)アルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリールアルキルアミノ、アミド、ハロ、カルボキシ、エステル、 $\text{C}_{1\sim 6}$ アルコキシ、アリールオキシ、 $\text{C}_{1\sim 10}$ アルキルチオおよびアリー

40

50

ルチオから選択される。)と反応させ、それによって前記-OHまたは-NH(R')を以下の構造

【化32】



10

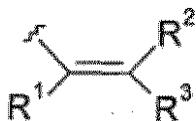
(式中、X¹はOまたはN(R')である。)を有する接着官能基に転化する工程を包含する。典型的には、R¹はHまたはシアノである。典型的には、R²およびR³はそれぞれHである。典型的には、Halはハロ基、例えばCl、BrまたはIである。代わりに、Halは別の好適な脱離基であって、前記-OHまたは-NH(R')をHal-C(O)C(R¹)=CR²R³と反応させるために、ハロ基、例えばCl、BrまたはI、と機能的に同等である脱離基であってもよい。

【0086】

接着官能基の前駆体として用いられる別の基としては、脂肪族炭素-炭素二重結合を含有する基が挙げられる。そのような基の脂肪族炭素-炭素二重結合は、(それぞれ)エポキシド接着官能基に転化されうる。従って、接着面を有する基材の製造に関する本発明の方法の一態様において、W_AまたはW_Bのいずれかは、接着官能基の前駆体である基であって、脂肪族炭素-炭素二重結合を含む前駆体である基を含有し、本発明の工程(c)は、前記脂肪族炭素-炭素二重結合を酸化してエポキシ基を形成し、それによって前記前駆体である基をエポキシド接着官能基に転化する工程を包含する。典型的には、接着官能基の前駆体である基は、以下の構造

20

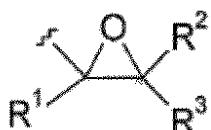
【化33】



30

(式中、R¹、R²およびR³は、同一であっても異なっていてもよく、それぞれH、C_{1～6}アルキル、アリール、シアノ、アミノ、C_{1～10}アルキルアミノ、ジ(C_{1～10})アルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリールアルキルアミノ、アミド、ハロ、カルボキシ、エステル、C_{1～6}アルコキシ、アリールオキシ、C_{1～10}アルキルチオおよびアリールチオから選択される。)の基であり、前記エポキシド接着官能基は以下の構造

【化34】



40

の基である。典型的には、R¹、R²およびR³は、独立してH、C_{1～6}アルキルおよびアリールから選択される。より典型的には、R¹、R²およびR³は、それぞれHである。

【0087】

接着官能基の前駆体として用いられる別の基としては、金属、合金または金属イオンもしくは塩に接着可能な基の前駆体である基(本明細書中「M」という。)が挙げられる。

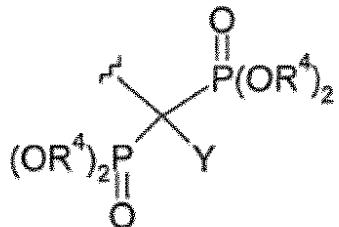
50

従って、典型的には、本発明のカルベン前駆体化合物の W_A または W_B のいずれかは、金属、合金、または金属塩もしくはイオンに接着可能な基の前駆体である基を含有する。従って、 W_A または W_B は、典型的には、金属、合金または金属イオンもしくは塩に接着可能な基の前駆体である少なくとも一つの基（「M」という。）を含有する基である。従つて、 W_A または W_B は、単一の「M」基を含有する基であっても複数の「M」基を含有する基であってもよい。典型的には、 W_A または W_B は、- L^2 - M、 $C_{1~20}$ アルキル、 $C_{3~20}$ シクロアルキル、 $C_{3~20}$ ヘテロシクリル、アリールまたはヘテロアリールであり、前記 $C_{1~20}$ アルキル、 $C_{3~20}$ シクロアルキル、 $C_{3~20}$ ヘテロシクリル、アリールおよびヘテロアリールは、それぞれ - L^2 - M によって置換されており、前記 $C_{1~20}$ アルキルは任意に N(R'')、O、S またはアリーレンによって割り込まれていてもよく、 R'' は H、 $C_{1~6}$ アルキルまたはアリールであり、 L^2 は単結合、 $C_{1~6}$ アルキレン、アリーレン、-アリーレン- $C_{1~6}$ アルキレン-または - $C_{1~6}$ アルキレン-アリーレン-であり、前記 $C_{1~6}$ アルキレン基のそれぞれは任意に N(R'')、O、S またはアリーレンによって割り込まれていてもよい。
10

【0088】

典型的には、金属、合金または金属塩に接着可能な基の前駆体である前記基 M は、P(=O)(OR⁴)₂ または

【化35】



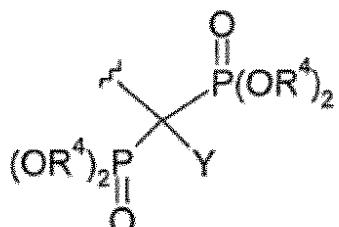
20

(式中、 R^4 は $C_{1~6}$ アルキルまたはアリールであり、Y は H、 $C_{1~6}$ アルキル、アリール、-OH、-SH または NH₂ である。) のいずれかである。それらの基は、対応するホスホン酸基に転化されうる。必要であれば、生じるホスホン酸基は、それらのホスホン酸基の塩（例えば、カルシウム塩）に転化されうる。
30

【0089】

接着面を有する基材の製造に関する本発明の方法の一態様において、 W_A または W_B のいずれかは金属、合金または金属塩に接着可能な基の前駆体である基を含有し、この方法の工程 (c) は、前駆体である前記基を、金属、合金または金属塩に接着可能な基に転化する工程を包含する。典型的には、金属、合金または金属塩に接着可能な基の前駆体である前記基は、P(=O)(OR⁴)₂ または

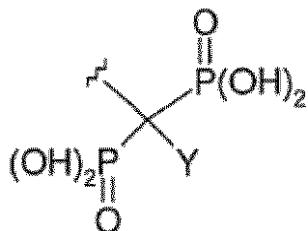
【化36】



40

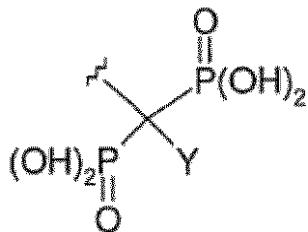
のいずれかであり、この方法の工程 (c) は、前駆体である前記基を、構造 - P(=O)(OH)₂ または

【化37】



(式中、R⁴はC₁～₆アルキルまたはアリールであり、YはH、C₁～₆アルキル、アリール、-OH、-SHまたはNH₂である。)を有する対応するホスホン酸基に転化する工程を包含する。この方法は、更に、(d)構造-P(=O)(OH)₂または

【化38】



10

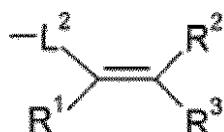
20

(式中、R⁴はC₁～₆アルキルまたはアリールであり、YはH、C₁～₆アルキル、アリール、-OH、-SHまたはNH₂である。)を有する前記ホスホン酸基を前記ホスホン酸基の塩に転化する工程を包含してもよい。典型的には、前記塩はカルシウム塩である。より典型的には、前記ホスホン酸基は構造-P(=O)(OH)₂を有し、前記塩は構造-P(=O)(OH)O⁻[CaOH]⁺を有する。

【0090】

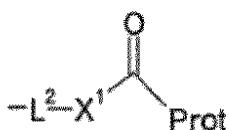
典型的には、式(I)の本発明の化合物において、W_AおよびW_Bは、独立して

【化39】



30

【化40】

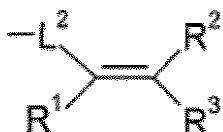


40

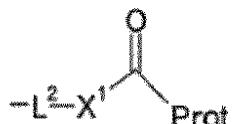
、-L²-OH、-L²-NH₂、-L²-SH、-L²-M、C₁～₂0アルキル、C₃～₂0シクロアルキル、C₃～₂0ヘテロシクリル、アリールおよびヘテロアリールから選択され、

前記C₁～₂0アルキル、C₃～₂0シクロアルキル、C₃～₂0ヘテロシクリル、アリールおよびヘテロアリールは、それぞれ

【化41】



【化42】



10

、 - L² - OH、 - L² - NH₂、 - L² - SH および - L² - M から選択される一以上の基によって置換されており、前記 C₁ ~ ₂₀ アルキルは任意に N(R')'、O、S またはアリーレンによって割り込まれていてもよく、R' は請求項 1 において定義されるとおりであり、

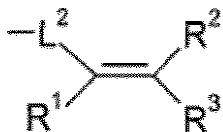
X¹ は単結合、C(R')'(R''')'、N(R')' または O であり、R''' は請求項 1 において定義されるとおりであり、R''' は H、C₁ ~ ₆ アルキルまたはアリールであり、

Prot は - CH = CH₂ 基の前駆体である保護基であり、

20

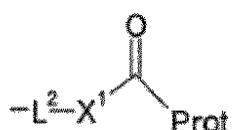
L² は単結合、C₁ ~ ₆ アルキレン、アリーレン、- アリーレン - C₁ ~ ₆ アルキレン - または - C₁ ~ ₆ アルキレン - アリーレン - であり、前記 C₁ ~ ₆ アルキレンのそれぞれ任意に N(R')'、O、S またはアリーレンによって割り込まれていてもよく、R' は請求項 1 において定義されるとおりであり、但し L² が単結合である場合、基

【化43】



30

【化44】



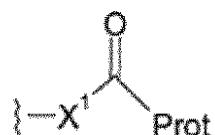
、 - L² - OH、 - L² - NH₂ および - L² - SH は X に直接結合せず、

R¹、R² および R³ は、同一であっても異なっていてもよく、それぞれ H、C₁ ~ ₆ アルキル、アリール、シアノ、アミノ、C₁ ~ ₁₀ アルキルアミノ、ジ(C₁ ~ ₁₀) アルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリールアルキルアミノ、アミド、ハロ、カルボキシ、エステル、C₁ ~ ₆ アルコキシ、アリールオキシ、C₁ ~ ₁₀ アルキルチオおよびアリールチオから選択され、かつ

40

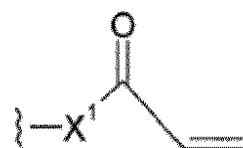
M は金属、合金、または金属塩に接着可能な基、並びに金属、合金または金属塩に接着可能な基の前駆体である基から選択される。そのような化合物は、接着面を有する基材の製造に関する本発明の方法において使用され、但し、W_A または W_B が基

【化45】



を含有する場合、この方法の工程(c)は前記基を以下の構造

【化46】



10

の一つに転化する工程を包含し；

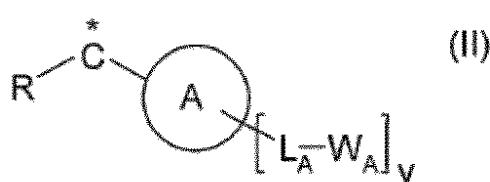
但し、 W_A または W_B が金属、合金または金属塩に接着可能な基の前駆体である基を含有する場合、この方法の工程(c)は前駆体である前記基を金属、合金または金属塩に接着可能な基に転化する工程を包含する。典型的には、 R^1 は H またはシアノである。典型的には、 R^2 および R^3 は、独立して H、C_{1~6} アルキルおよびアリールから選択される。より典型的には、 R^2 および R^3 はそれぞれ H である。

【0091】

20

官能化面を有する本発明の基材は、一以上の以下の式(I1)

【化47】



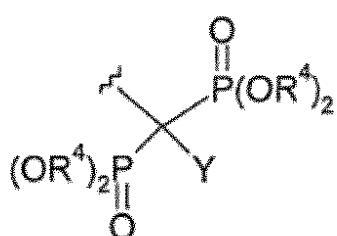
(式中、R、*、A、 L_A 、 W_A および y は上で定義されたとおりである。)の基で官能化されている。

30

【0092】

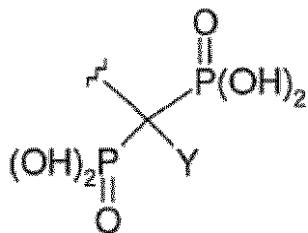
官能化面を有する本発明の基材において、基 W_A および W_B は、一以上の接着官能基または接着官能基の前駆体である一以上の基を含有する。 W_A または W_B が接着官能基の前駆体である基を含有する場合、当然のことながら、基材はその基を対応する接着官能基に転化するために処理される。官能化面を有する本発明の基材の一態様において、M は $-P(O=O)(OR^4)_2$; $-P(OH)(OH)_2$ またはそれらの塩；

【化48】



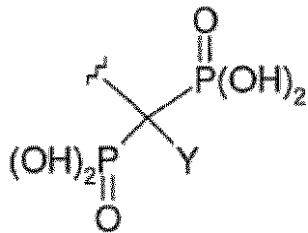
40

【化49】



またはそれらの塩； - C (= O) OH またはそれらの塩； - CY (COOH)₂ またはそれらの塩； - S (= O)₂ OH またはそれらの塩； - CY [S (= O)₂ OH]₂ またはそれらの塩； - C (= O) NH₂ ; - CY [C (= O) NH₂]₂ ; - S (= O)₂ NH₂ ; および - CY [S (= O)₂ NH₂]₂ から選択され、 R⁴ は C₁ ~₆ アルキルまたはアリールであり、 Y は H 、 C₁ ~₆ アルキル、アリール、 - OH 、 - SH または NH₂ である。一態様において、 M は、以下の構造： - P (= O) (OH)₂ 、 - C (= O) OH 、 - CY (COOH)₂ 、 - S (= O)₂ OH 、 - CY [S (= O)₂ OH]₂ および

【化50】

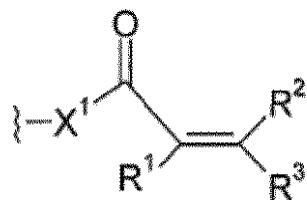


のいずれか一つを有する基のカルシウム塩である。典型的には、カルシウム塩は - P (= O) (OH) O⁻ [CaOH]⁺ である。

【0093】

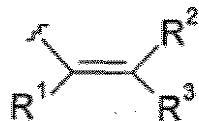
典型的には、官能化面を有する本発明の基材の脂肪族炭素 - 炭素二重結合を含む前記基は、

【化51】



および

【化52】



(式中、 R¹ 、 R² および R³ は、同一であっても異なっていてもよく、それぞれ H 、 C₁ ~₆ アルキル、アリール、シアノ、アミノ、 C₁ ~₁₀ アルキルアミノ、ジ (C₁ ~₁₀) アルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリールアルキルアミノ、アミド、ハロ、カルボキシ、エステル、 C₁ ~₆ アルコキシ、アリールオキシ、 C₁ ~₁₀ アルキルチオおよびアリールチオから選択され、 X' は単結合、 O 、 N (R') また

10

20

30

40

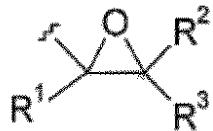
50

は C (R ') (R '') であり、 R ' および R '' は独立して H、 C₁ ~ ₆ アルキルおよびアリールから選択される。) から選択される。

【0094】

典型的には、官能化面を有する本発明の基材のエポキシ基を含む前記基は、以下の構造

【化53】



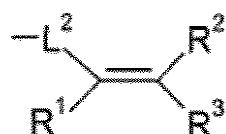
10

(式中、 R¹、 R² および R³ は、同一であっても異なっていてもよく、それぞれ H、 C₁ ~ ₆ アルキル、アリール、シアノ、アミノ、C₁ ~ ₁₀ アルキルアミノ、ジ(C₁ ~ ₁₀) アルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリールアルキルアミノ、アミド、ハロ、カルボキシ、エステル、C₁ ~ ₆ アルコキシ、アリールオキシ、C₁ ~ ₁₀ アルキルチオおよびアリールチオから選択される。) を有する。

【0095】

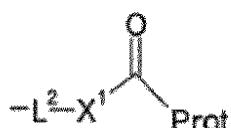
より典型的には、官能化面を有する本発明の基材の W_A および W_B は、独立して

【化54】



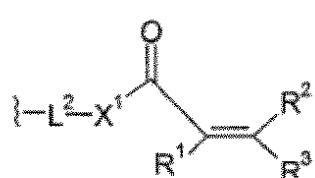
20

【化55】

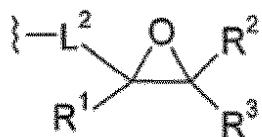


30

【化56】



【化57】



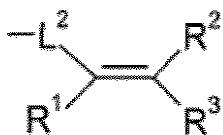
40

、 - L² - OH、 - L² - NH₂、 - L² - SH、 - L² - M、 C₁ ~ ₂₀ アルキル、 C₃ ~ ₂₀ シクロアルキル、 C₃ ~ ₂₀ ヘテロシクリル、アリールおよびヘテロアリールから選択され、

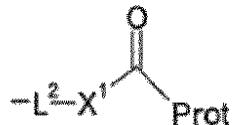
前記 C₁ ~ ₂₀ アルキル、 C₃ ~ ₂₀ シクロアルキル、 C₃ ~ ₂₀ ヘテロシクリル、アリールおよびヘテロアリールはそれぞれ

50

【化 5 8】

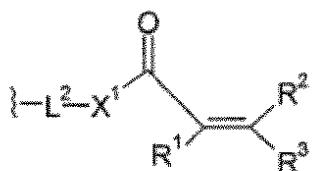


【化 5 9】



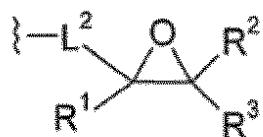
10

【化 6 0】



20

【化 6 1】



、 - L² - OH、 - L² - NH₂、 - L² - SH および - L² - M から選択される一以上の基によって置換されており、前記 C₁ ~ ₂ ₀ アルキルは任意に N (R¹)、 O、 S またはアリーレンによって割り込まれていてもよく、 R¹ は上で定義されたとおりであり

30

X¹ は単結合、 C (R¹) (R²)、 N (R¹) または O であり、 R¹ および R² は上で定義されたとおりであり、

Prot は - CH = CH₂ 基の前駆体である保護基であり、

L² は単結合、 C₁ ~ ₆ アルキレン、アリーレン、 - アリーレン - C₁ ~ ₆ アルキレン - または - C₁ ~ ₆ アルキレン - アリーレン - であり、前記 C₁ ~ ₆ アルキレン基のそれぞれ任意に N (R¹)、 O、 S またはアリーレンによって割り込まれていてもよく、 R¹ は請求項 1 において定義されるとおりであり、

R¹、 R² および R³ は、同一であっても異なっていてもよく、それぞれ H、 C₁ ~ ₆ アルキル、アリール、シアノ、アミノ、 C₁ ~ ₁ ₀ アルキルアミノ、ジ (C₁ ~ ₁ ₀) アルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリールアルキルアミノ、アミド、ハロ、カルボキシ、エステル、 C₁ ~ ₆ アルコキシ、アリールオキシ、 C₁ ~ ₁ ₀ アルキルチオおよびアリールチオから選択され、

40

M は上で定義されたとおりである。典型的には、 R¹ は H またはシアノである。典型的には、 R² および R³ は、独立して、 H、 C₁ ~ ₆ アルキルおよびアリールから選択される。より典型的には、 R² および R³ は、それぞれ H である。

【0096】

接着面を有する基材の製造に関する本発明の方法において使用される式 (I) のカルベン前駆体化合物は、典型的には、以下の化合物：

1 - { 2 - [4 - (ジアゾ - フェニル - メチル) - ベンジルオキシ] - エチル } - 3 -

50

フェニルウレア、4 - ([N - エチル - N - フェニル - 2 - アミノエチル] オキシメチル) フェニルフェニルジアゾメタン、ビス - 4 , 4 ' - N , N - ジメチルアミノジフェニルジアゾメタン、4 - ([3 , 4 - ジメトキシフェニル] オキシメチル) フェニルフェニルジアゾメタンおよび4 - ([3 - N , N - ジエチルアミノフェニル] オキシメチル) フェニルフェニルジアゾメタンのそれぞれ以外である。

【0097】

接着面を有する基材の製造に関する本発明の方法において使用される式(I)のカルベン前駆体化合物、対応する本発明の基材、および式(II)の基で官能化されている本発明の基材において、-L_A-W_Aおよび、存在する場合、-L_A-W_Bは、典型的には、-NMe₂以外である。 10

【0098】

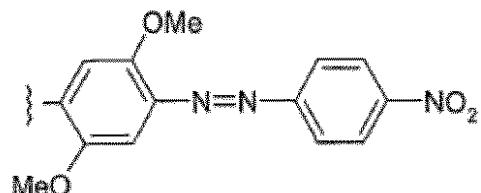
典型的には、-L_A-W_Aおよび、存在する場合、-L_A-W_Bは、-N=N-Ar^P(式中、Ar^Pは、非置換または置換フェニル基である。)以外である。典型的には、Ar^Pは、

【化62】



20

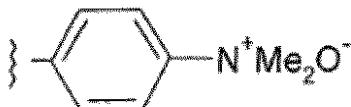
【化63】



30

または

【化64】



40

である。

【0099】

典型的には、-L_A-W_Aおよび、存在する場合、-L_A-W_Bは、-CH₂OR^Q(式中、R^QはN-エチル-N-フェニル-2-アミノエチル、3,4-ジメトキシフェニルまたは3-N,N-ジメチルアミノフェニルである。)以外である。

【0100】

典型的には、-L_A-W_Aおよび、存在する場合、-L_A-W_Bは、-N⁺Me₂O⁻

50

以外である。

【0101】

典型的には、 $-L_A-W_A$ および、存在する場合、 $-L_A-W_B$ は、 $-CH_2O(CH_2)_2N(H)C(O)N(H)Ph$ 以外である。

【0102】

典型的には、 $-L_A-W_A$ および、存在する場合、 $-L_A-W_B$ は、 $-CH_2O(CH_2)_2N(Ph)CH_2CH_3$ 以外である。

【0103】

より典型的には、 $-L_A-W_A$ および、存在する場合、 $-L_A-W_B$ は、以下の部分：

$-CH_2OR^{QQ}$ (式中、 R^{QQ} は N - エチル - N - フェニル - 2 - アミノエチル、3 10
, 4 - ジメトキシフェニルまたは 3 - N, N - デミチルアミノフェニルである。);

$-NMe_2$;

$-N^+Me_2O^-$;

$-CH_2O(CH_2)_2N(H)C(O)N(H)Ph$;

$-CH_2O(CH_2)_2N(Ph)CH_2CH_3$; および

$-N=N-Ar^P$ (式中、 Ar^P は、非置換または置換フェニル基である。)

のそれ以外である。

【0104】

典型的には、 Ar^P は：

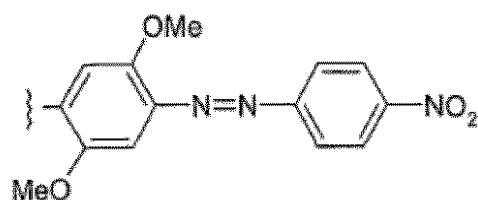
【化65】

20



【化66】

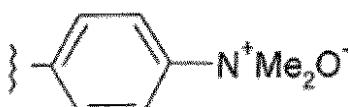
30



または

【化67】

40



である。

【0105】

典型的には、 $-L_A-W_A$ および、存在する場合、 $-L_A-W_B$ は、水素以外である。

50

【0106】

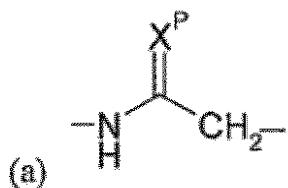
典型的には、 $-L_A - W_A$ および、存在する場合、 $-L_A - W_B$ は、水素以外かつ Q^P 以外であり、

Q^P は $N(Z_1^P)(Z_2^P)$ および $CH_2 - V^P - (W^P - R^P)_a$ から選択され； Z_1^P および Z_2^P は、独立して、非置換もしくは置換アリール、非置換もしくは置換ヘテロアリール、非置換もしくは置換 $C_{1~10}$ アルコキシ、非置換もしくは置換 $C_{1~10}$ アルキルアミノ、非置換もしくは置換ジ($C_{1~10}$)アルキルアミノ、非置換もしくは置換 $C_{1~10}$ アルキルチオ、および非置換もしくは置換であり、かつ、任意に $N(R^2P)$ 、 O または S によって割り込まれていてもよい $C_{1~10}$ アルキルから選択され、 R^2P は H または $C_{1~6}$ アルキルであり；

V^P は $C_{1~10}$ アルキレン、 $-O-C_{1~10}$ アルキレン-、 $-C_{1~10}$ アルキレン-O- または $-O-C_{1~10}$ アルキレン-O- であり；

W^P は以下の式 (a) ~ (c)

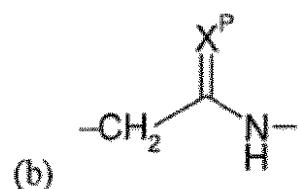
【化68】



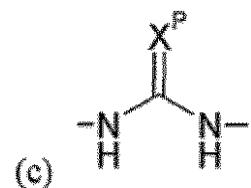
10

20

【化69】



【化70】



30

(式中、 X^P は O 、 S または NH_2^+ である。) の一つの官能基であり；

R^P は H 、非置換もしくは置換 $C_{1~6}$ アルキル、非置換もしくは置換アリールおよび非置換もしくは置換ヘテロアリールから選択され；かつ

a は 1、2 または 3 である。

【0107】

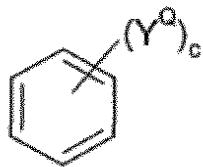
典型的には、 $-L_A - W_A$ および、存在する場合、 $-L_A - W_B$ は、水素以外かつ $-CH_2OR^Q$ 以外であり；

R^Q は Ar^{1Q} または $(CH_2)_bN(R^{1Q})(R^{2Q})$ であり；

Ar^{1Q} は

40

【化71】



であり；

Y^Q は $C_{1 \sim 4}$ アルコキシまたは $N(R^{3Q})(R^{4Q})$ であり；

R^{3Q} および R^{4Q} は、同一であっても異なっていてもよく、 $C_{1 \sim 4}$ アルキルであり

；

c は 0 または 1 ~ 3 の整数であり；

R^{1Q} は $C_{1 \sim 4}$ アルキルであり；

R^{2Q} はフェニルであり；かつ

b は 1 ~ 4 の整数である。

【0108】

より典型的には、 $-L_A-W_A$ および、存在する場合、 $-L_A-W_B$ は、水素以外かつ Q^P 以外かつ $-CH_2OR^Q$ 以外であり、 Q^P および R^Q は上で定義されたとおりである。

【0109】

式(I)のカルベン前駆体化合物、対応する本発明の基材、および式(II)の基で官能化されている本発明の基材の更に典型的な特徴を以下に示す。

【0110】

典型的には、A はアリールである。より典型的には、A はフェニルである。

【0111】

典型的には、R は非置換もしくは置換アリール、非置換もしくは置換ヘテロアリール、H、 CF_3 および tert - ブチルから選択される。より典型的には、R は非置換もしくは置換フェニル、H、 CF_3 および tert - ブチルから選択される。より典型的には、R は非置換もしくは置換フェニルである。

【0112】

ジアゾ化合物およびその誘導カルベンの反応性は、芳香環上に電子供与基または電子吸引基を含むことによって変更される。加えて、ジアゾ化合物およびその誘導カルベンの溶解性は、ある親水性または親油性の基を芳香環上に含むことによって変更される。従って、A または R (R が置換アリール、例えば置換フェニル、または置換ヘテロアリールである場合。) に好適な置換基としては、 $C_{1 \sim 6}$ アルキル、アリール、シアノ、アミノ、ケト、 $C_{1 \sim 10}$ アルキルアミノ、ジ($C_{1 \sim 10}$)アルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリールアルキルアミノ、アミド、ヒドロキシ、ハロ、カルボキシ、エステル、 $C_{1 \sim 6}$ アルコキシ、アリールオキシ、ハロアルキル、チオール、 $C_{1 \sim 10}$ アルキルチオ、アリールチオ、スルホン酸、およびスルホニルが挙げられる。より典型的には、A または R (R が置換アリール、例えば置換フェニル、または置換ヘテロアリールである場合。) に関する置換基は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、 $-CN$ 、 $-NH_2$ 、ケト、 $-C(=O)NH_2$ 、 $-OH$ 、ハロ、 $-COOH$ 、 $-COOMe$ および $-SH$ から選択される。

【0113】

$-L_A-W_A$ 基および $-L_B-W_B$ 基は、それが結合しているアリールまたはヘテロアリール環上の任意の可能な位置を占めうる。従って、パラメータ「y」が 1 である場合、A は環の任意の位置において $-L_A-W_A$ によって一置換され、例えば A がフェニル基である場合、任意の位置 2、3、4、5 および 6 において置換される。パラメータ「y」が 2 である場合、A は任意の二つの位置において $-L_A-W_A$ によって二置換され、例えば A がフェニル基である場合、2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4- また

10

20

30

40

50

は3, 5-二置換でありうる。パラメータ「y」が3である場合、Aは任意の三つの位置において-L_A-W_Aによって三置換され、例えばAがフェニル基である場合、2, 3, 4-、2, 4, 5-または3, 4, 5-三置換でありうる。同様に、Rがアリールまたはヘテロアリールである場合、前記アリールまたはヘテロアリールは環の任意の位置において-L_B-W_Bによって一置換されうる。その場合、Rがフェニル基である場合、任意の位置2, 3, 4, 5および6において置換されうる。代わりに、前記アリールまたはヘテロアリールRは環の任意の位置において-L_B-W_Bによって二置換されうる。その場合、Rがフェニル基である場合、2, 3-, 2, 4-、2, 5-、2, 6-、3, 4-または3, 5-二置換でありうる。代わりに、前記アリールまたはヘテロアリールRは環の任意の位置において-L_B-W_Bによって三置換されてもよい。その場合、Rがフェニル基である場合、2, 3, 4-、2, 4, 5-または3, 4, 5-三置換でありうる。

【0114】

典型的には、yは1である。

【0115】

典型的には、Rがアリールまたはヘテロアリールである場合、前記アリールまたはヘテロアリールは-L_B-W_Bによって置換されていない。しかしながら、前記アリールまたはヘテロアリールが-L_B-W_Bによって置換されている場合、前記アリールまたはヘテロアリールRは、典型的には-L_B-W_Bによって一置換されている。

【0116】

典型的には、L_Aは単結合または置換もしくは非置換であり、かつ、任意にN(R',)、O、Sもしくはアリーレンによって割り込まれていてもよいC_{1~20}アルキレンであり、R'はH、C_{1~6}アルキルまたはアリールである。より典型的には、L_Aは単結合または任意にOによって割り込まれていてもよいC_{1~6}アルキレンである。例えば、L_Aは単結合、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレンまたはヘキシレンであり、前記エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレンまたはヘキシレンは割り込まれていなくても单一の酸素原子によって割り込まれていてもよい。L_Aはメチレンまたは-C_{H2}-O-C_{H2}-でありうる。

【0117】

典型的には、本明細書中で使用されるL²は、単結合または置換されているかもしくは非置換であり、かつ、任意にN(R',)、O、Sもしくはアリーレンによって割り込まれていてもよいC_{1~6}アルキレンであり、R'はH、C_{1~6}アルキルまたはアリールである。より典型的には、L²は単結合または非置換であり、かつ、割り込まれていないかもしくは单一の酸素原子によって割り込まれているC_{1~6}アルキレンである。更により典型的には、L²は単結合、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレンまたはヘキシレンである。

【0118】

典型的には、本明細書中で使用されるR'は、H、メチル、エチルまたはフェニルである。より典型的には、R'はHである。

【0119】

典型的には、本明細書中で使用されるR''は、H、メチル、エチルまたはフェニルである。より典型的には、R''はHである。

【0120】

典型的には、式(I)のカルベン前駆体化合物は、

[4-(ジアゾ(フェニル)メチル)フェニル]メタノール；
7-オキサ-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸-4-(ジアゾ(フェニルメチル)-ベンジルエステル；
1-(アリルオキシメチル)-4-(ジアゾ(フェニル)メチル)ベンゼン；および
[4-(ジアゾ-フェニル-メチル)-ベンジル]ホスホン酸ジエチルエステル
から選択される。

【0121】

10

20

30

40

50

従って、典型的には、官能化面を有する基材の製造に関する本発明の方法は、

(a) 基材を、

[4 - (ジアゾ (フェニル) メチル) フェニル] メタノール ;

7 - オキサ - ピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 - カルボン酸 - 4

- (ジアゾ - フェニルメチル) - ベンジルエステル ;

1 - (アリルオキシメチル) - 4 - (ジアゾ (フェニル) メチル) ベンゼン ;

および

[4 - (ジアゾ - フェニル - メチル) - ベンジル] ホスホン酸ジエチルエステル

から選択されるカルベン前駆体と接触させる工程、並びに

10

(b) 基材と反応して表面を官能化させ、それによって官能化面を有する前記基材を生じるためにカルベン前駆体からカルベン反応性中間体を生成する工程を包含する。

【 0122 】

接着面を有する基材の製造に関する本発明の方法は、基材を複数の異種カルベン前駆体と、典型的には同時に、反応させる工程を包含しうる。二以上の異種カルベン前駆体との同時の反応は、典型的には、表面が異種カルベン官能基のランダム混合物で官能化されている基材の生成をもたらす。

【 0123 】

従って、一様において、接着面を有する基材の製造に関する本発明の方法は、更に、

20

(a') 基材を、本明細書中で定義される式 (I) の化合物であつて、工程 (a) において使用されるカルベン前駆体と異なる化合物である更なるカルベン前駆体と接触させる工程；および

(b') 基材と反応して表面を官能化させるためにカルベン反応性中間体を更なるカルベン前駆体から生成する工程を包含する。

【 0124 】

典型的には、工程 (b') は、

(i') 前記更なるカルベン前駆体の W_A または W_B が接着官能基を含有する場合、基材と反応して表面を官能化させるために更なるカルベン前駆体からカルベン反応性中間体を生成する工程；かまたは

30

(ii') 前記更なるカルベン前駆体における W_A または W_B が接着官能基の前駆体を含有する場合、基材と反応して表面を官能化させるために更なるカルベン前駆体からカルベン反応性中間体を生成する工程、および (c') 前駆体である前記基を接着官能基に転化させる工程

のいずれかを包含する。

【 0125 】

典型的には、工程 (a) および (a') は同時に起こる。典型的には、工程 (b) および (b') におけるカルベン反応性中間体の生成は、同時に起こる。

【 0126 】

本発明によって処理される基材は、上で定義された式 (I) のジアリールカルベン前駆体から生成されるカルベン反応性中間体との反応が可能な任意の天然または合成基材であつてよい。

40

【 0127 】

典型的には、基材は、これらに限定されるわけではないが、セルロース、ポリグリコシド、ポリペプチド、ポリアクリレート、ポリアクリル酸、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリエーテル、ポリケトン、ポリオレフィン、ゴム、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリウレタン、ポリビニルおよびそれらのコポリマーを含む天然または合成ポリマーであるかまたはそれらを含有する。

【 0128 】

50

基材がポリマーを含有する場合、ポリマー基材の分子量は、最終製品の特定の用途に従って選択されうる。

【0129】

一態様において、基材は、ポリエステル、ポリアクリレート、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリイミド、ポリスルホンおよびエポキシ樹脂から選択される。典型的には、ポリオレフィンは、エチレン、プロピレン、スチレン、P E T (ポリエチレンテレフタレート) またはE P D M (エチレンプロピレンジエンモノマー) のホモポリマーまたはコポリマーである。

【0130】

ポリマーは、ホモポリマーであってもコポリマー(例えばブロックコポリマー)であつてもよい。従って、同一であるかまたは異なるモノマーユニットから誘導されうる。

【0131】

ポリマーは、例えば別の有機または無機材料の添加によって、変性されうる。従って、基材は、ポリマーと無機材料との両方、例えばポリマーと無機材料、例えば無機充填剤、との混合物、を含有しうる。基材は、例えば、前記のポリマー一種類以上と本明細書中に示される無機材料一種類以上との混合物を含有しうる。このタイプの変性ポリマーは、例えば半導体応用における使用に好適である。ポリマーをコーティングまたは結合剤として半導体に使用する場合、例えばそれらの異なる熱挙動のために、技術的問題が生じうる。ポリマーに無機充填剤を含むことは、ポリマーの熱特性を変更することに役立ち、半導体との使用に、より好適にする。

【0132】

一態様において、基材は、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂であるかまたはそれを含有する。

【0133】

基材は、これらに限定されるわけではないが、金属、合金、または金属塩、シリカ、ガラス、アルミナ、チタニア、および炭素の同素体、例えばダイヤモンド、ダイヤモンド様炭素、グラファイト、フラーレンおよびナノチューブを含む無機材料であつてもそれを含有してもよい。

【0134】

一態様において、基材は金属または合金であり、金属はアルカリ金属やアルカリ土類金属以外の任意の金属である。典型的には、アルカリ金属やアルカリ土類金属以外の金属や合金は、A l、C u、P b、A u、A g、P t、P d およびS n から選択される。金属としては、更に、第 I V 族(第 1 4 族)元素、例えばG e およびS i、も挙げられる。ポリマー表面のメタライゼーションは、プリント回路基板およびエレクトロニクス技術に関連する。従って、そのような金属または合金の別の材料への接着は、エレクトロニクス産業において、例えばプリント回路基板の製造において、使用されうる。あるいは、基材は金属の塩である。典型的には、金属塩はカルシウム塩である。

【0135】

典型的には、基材は、ナノ粒子または微粒子であるかまたはそれを含有する。より典型的には、基材は、ナノ粒子または微粒子である高分子量材料であるかまたはそれを含有する。

【0136】

本明細書中で使用される用語「微粒子」は、そのサイズがマイクロメートル(μ m)単位で測定される微細粒子を意味する。典型的には、微粒子の平均径は1 μ m ~ 1 0 0 0 μ m である。より典型的には、微粒子の平均径は1 μ m ~ 5 0 0 μ m、例えば1 μ m ~ 2 5 0 μ m である。最も典型的には、微粒子の平均径は1 μ m ~ 1 0 0 μ m である。

【0137】

本明細書中で使用される用語「ナノ粒子」は、そのサイズがナノメートル(n m)単位で測定される微細粒子を意味する。典型的には、ナノ粒子の平均径は1 n m ~ 1 0 0 0 n m である。より典型的には、ナノ粒子の平均径は5 n m ~ 5 0 0 μ m、例えば5 μ m ~ 2

10

20

30

40

50

50 μm である。最も典型的には、ナノ粒子の平均径は 5 μm ~ 100 μm である。従って、一態様において、基材は C₆₀ であるかまたはそれを含有する。別の態様において、基材は、ナノチューブであるかまたはそれを含有する。典型的には、ナノチューブは、カーボンナノチューブである。しかしながら、ナノチューブは、炭素以外の原子を含有しうる。

【0138】

一態様において、基材は、顔料であるか、またはこれを含有する。顔料は、天然物質または合成物質からつくられる任意の着色剤である。

【0139】

典型的には、基材は、ナノ粒子または微粒子であるか、またはこれを含有し、ナノ粒子または微粒子は顔料であるか、またはこれを含有する。 10

【0140】

一態様において、基材は、テキスタイルであるか、またはこれを含有する。

【0141】

別の態様において、基材は、紙であるか、またはこれを含有する。

【0142】

基材は、任意の二種類以上の上で列挙された材料を含有してもよい。

【0143】

本発明によって処理される基材は、任意の好適な物理形態で存在する。従って、基材は、フィルム、層、シートまたはボードの形態で存在しうる。代わりに、基材は、パウダーの形態で存在しても、ペレット、ビーズ、粒子、ナノ粒子または微粒子の形態で存在してもよい。ペレット、ビーズまたは粒子は、マクロ粒子、すなわち裸眼で見える、であっても、微細粒子であってもよい。従って、粒子は、微粒子であってもナノ粒子であってもよい。 20

【0144】

接着面を有する基材の製造に関する本発明の方法の工程 (a) において、基材は式 (I) の化合物であるカルベン前駆体と接触させられる。典型的には、基材は、ディップコーティング、スプレーコーティング、ローリング、プリンティングまたは同時押出によってカルベン前駆体と接触させられる。ディップコーティング、スプレーコーティング、ローリング、プリンティングまたは同時押出は、溶液または別の形態で行われうる。従って、ディップコーティング、スプレーコーティング、ローリング、プリンティングまたは同時押出は、カルベン前駆体の溶液を使用して、またはニートカルベン前駆体 (neat carbene precursor) を使用して行われうる。同様に、ディップコーティング、スプレーコーティング、ローリング、プリンティングまたは同時押出は、ニート基材を使用して、または基材の好適な溶液を使用して行われうる。 30

【0145】

典型的には、ニート基材は、基材の表面上にカルベン前駆体を含有するコーティングを形成するように、ニートカルベン前駆体もしくはカルベン前駆体の溶液にディップされるかまたはニートカルベン前駆体もしくはカルベン前駆体をスプレーされる。代わりに、ニートカルベン前駆体またはその溶液を、基材の表面上へのプリンティングによって、またはローリングによって、基材に適用してもよい。別の態様において、基材とカルベン前駆体は、基材とカルベン前駆体との同時押出によって接触させられる。 40

【0146】

接着面を有する基材の製造に関する本発明の方法の工程 (b) において、生成カルベン中間体は、基材と反応して表面を官能化する。本明細書中、用語「表面」は、基材の表面の全体または基材の表面の一部のみのいずれかを意味する。

【0147】

カルベン反応性中間体は、典型的には、熱プロセスによってかつ / または照射プロセスによって生成させられる。典型的には、カルベン反応性中間体は、熱照射によって、例えば加熱によって、生成させられる。この熱は、外部から適用されうるが、更に、別のプロ 50

セス、例えば押出、の結果として存在してもよい。代わりに、カルベン反応性中間体は、電磁照射によって、例えばUV、マイクロ波またはレーザー照射によって、生成させられても、超音波照射によって生成させられてもよい。レーザーおよびUV照射を含むこれらの技術のいくつは、選択的、すなわち基材の表面の一部のみにおける、カルベン反応性中間体の生成に好適である。

【0148】

典型的には、基材の表面の一部のみを官能化する。例えば、表面を、あるエリアのみ変性し、表面官能化の特定の「パターン」を形成する。このように、生じる接着面の二次元形態を制御しうる。このことは、例えば金属の基材への接着がある特定の箇所にのみ望まれる、プリント回路基板のデザインにおいて有用である。

10

【0149】

一態様において、カルベン反応性中間体は、選択的に、すなわち基材の表面のある部分にのみ、生成させられる。このようにして、カルベン反応性中間体が生成させられた表面の特定の部分のみが官能化する。これは、「選択的活性化」として知られており、表面官能化の特定の「パターン」の形成に使用されうる。

【0150】

従って、接着面を有する基材の製造に関する本発明の方法の一態様において、工程(b)における前記カルベン反応性中間体の生成は、基材の表面の一部分のみに行われる。

【0151】

そのような選択的活性化は、表面のある部分のみの照射を伴う「指向性活性化(directed activation)」を使用して達成されうる。そのような指向性活性化は、例えばレーザー書き込みによってまたはUV書き込みによって、達成されうる。

20

【0152】

代わりに、そのような選択的活性化は、次に表面のマスクされていない部分のみの活性化(すなわち、カルベン反応性中間体の生成。)が続く、基材の表面の一部のマスキングによって達成されてもよい。通常、これは、後にマスクの除去および未反応材料を取り除くための表面の洗浄が続く。

【0153】

選択的活性化プロセスは、制御された方法で任意の回数繰り返され、表面官能化の複雑なパターンのビルトアップ(build-up)をもたらす。

30

【0154】

代わりに、基材の表面の一部のみが官能化されるように、工程(a)において基材をカルベン前駆体と接触させる前に表面をマスクしてもよい。再度、このようにしてカルベン反応性中間体は、基材の非マスクエリアのみと接触し、次に反応し、マスクエリアと反応しない。

【0155】

加えて、または代わりに、ケミカルパターニング技術、例えば選択的照射、インクジェットプリントまたはスクリーンプリント(カルベン前駆体化合物がプリント媒体として使用される。)を使用して、カルベン前駆体化合物(従って、カルベン反応性中間体)に暴露され、次に官能化される基材の表面の部分を正確に制御しうる。

40

【0156】

例えば、カルベン前駆体化合物の溶液を基材の表面のある場所のみにインクジェットプリントすることによって、表面のある場所のみカルベン反応性中間体で官能化してもよい。従って、生じる接着面は、被着体がそのパターンのみに接着するように特定の二次元パターンを有する。

【0157】

そのようなケミカルパターニング技術および選択的活性化技術は、一回以上かつ/または互いの組み合わせで行われ、表面変性の複雑なパターンのビルトアップをもたらす。

【0158】

接着面を有する基材の製造に関する本発明の方法の一態様において、工程(a)は、ケ

50

ミカルパターニングを使用して基材を前記カルベン前駆体に接触させる工程を包含する。加えてまたは代わりに、接着面を有する基材の製造に関する本発明の方法は、更に、基材を前記カルベン前駆体に接触させる前に基材をマスキングする工程を包含する。

【0159】

接着面を有する基材の製造に関する本発明の方法の一態様において、この方法は、更に、基材の被着体への接着を引き起こす条件下において、前記基材の接着面、またはその一部、を被着体に接触させる工程を包含する。

【0160】

典型的には、被着体は、ポリマー、無機材料、生体細胞または生体組織を含有する。

【0161】

被着体がポリマーを含有する場合、ポリマーは、典型的には、これらに限定されるわけではないが、セルロース、ポリグリコシド、ポリペプチド、ポリアクリレート、ポリアクリル酸、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリエーテル、ポリケトン、ポリオレフィン、ゴム、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリウレタン、ポリビニルおよびそれらのコポリマーを含む天然ポリマーまたは合成ポリマーである。一態様において、被着体は、ポリエステル、ポリアクリレート、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリスルホンおよびエポキシ樹脂から選択される。典型的には、被着体は、エチレン、プロピレン、スチレン、P E T (ポリエチレンテレフタレート)またはE P D M (エチレンプロピレンジエンモノマー)のホモポリマーまたはコポリマーである。ポリマーは、ホモポリマーであってもコポリマー、例えばブロックコポリマー、であってもよい。従って、同一であるかまたは異なるモノマーユニットから誘導されうる。ポリマーは、例えば別の有機材料または無機材料の添加によって変性されうる。従って、被着体は、ポリマーおよび無機材料の両方、例えばポリマーと無機材料、例えば無機充填剤、との混合物、を含有する。被着体は、例えば、上記ポリマー種類以上と上記無機材料一種類以上との混合物を含有しうる。

【0162】

一態様において、被着体は熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂であるかまたはそれを含有する。

【0163】

被着体は、これらに限定されるわけではないが、金属、合金、または金属塩、シリカ、ガラス、アルミナ、チタニア、および炭素の同素体、例えばダイヤモンド、ダイヤモンド様炭素、グラファイト、フラーレンおよびナノチューブを含む無機材料であってもそれを含有してもよい。

【0164】

一態様において、被着体は、アルカリ金属やアルカリ土類金属以外の任意の金属または合金である。典型的には、アルカリ金属やアルカリ土類金属以外の金属または合金は、A l、C u、P b、A u、A g、P t、P d およびS n から選択される。金属としては、更に、第I V族(第14族)元素、例えばG e およびS i、も挙げられる。ポリマー表面のメタライゼーションは、プリント回路基板およびエレクトロニクス技術に関連する。従って、そのような金属または合金の基材への接着は、エレクトロニクス産業、例えばプリント回路基板の製造、における使用に関連する。

【0165】

典型的には、被着体は、ナノ粒子または微粒子であるかまたはそれを含有する。より典型的には、被着体は、ナノ粒子または微粒子である高分子量材料であるかまたはそれを含有する。

【0166】

従って、一態様において、被着体は、C₆₀であるかまたはそれを含有する。別の態様において、被着体は、ナノチューブであるかまたはそれを含有する。典型的には、ナノチューブは、カーボンナノチューブである。しかしながら、ナノチューブは、炭素以外の原子を含有しうる。

【0167】

一態様において、被着体は、顔料であるかまたはそれを含有する。顔料は、天然物質または合成物質からつくられる任意の着色料でありうる。

【0168】

典型的には、被着体は、顔料であるかまたはそれを含有するナノ粒子または微粒子であるかまたはそれを含有する。

【0169】

一態様において、被着体は、テキスタイルであるかまたはそれを含有する。

【0170】

別の態様において、被着体は、紙であるかまたはそれを含有する。

10

【0171】

被着体は、任意の二種類以上の上記材料を含有しうる。

【0172】

被着体は、任意の好適な物理形態で存在しうる。従って、被着体は、フィルム、層、シートまたはボードの形態で存在しうる。代わりに、被着体は、パウダーの形態で存在しても、ペレット、ビーズ、粒子、ナノ粒子または微粒子の形態で存在してもよい。ペレット、ビーズまたは粒子は、マクロな粒子である、すなわち、裸眼で見える、かまたは微細粒子である。従って、粒子は微粒子であってもナノ粒子であってもよい。

【0173】

上記のように、あるタイプの接着官能基は、あるタイプの被着体と相互作用可能である。従って、好適な接着官能基を選択することによって、基材を特定の被着体に所望のとおりに接着してもよい（例えば、任意の上記被着体に接着してもよい。）。一般的に、好適な接着官能基は、被着体と物理的に相互作用可能（例えば接着官能基と被着体との間の静電気引力による。）であるかまたは被着体と化学結合（例えば共有結合、イオン結合、水素結合または別の非共有結合）を形成可能である官能基である。典型的には、好適な接着官能基は、被着体それ自体に存在する一以上の化学部分に構造的に類似している。例えば、エポキシまたはアルコール官能基は、基材をエポキシ樹脂被着体に接着させるのに好適であり、アクリレートもしくは別の¹、² -不飽和ケトン基、またはアミン官能基は、基材をポリアクリレート被着体に接着させるのに好適である。以下の表1は、種々の被着体を列挙しており、それぞれの被着体に関して、被着体への接着を補助すると予想される好適な接着官能基のいくつかの例を列挙している。

20

30

表 1

被着体	好適な接着官能基の例
エポキシ樹脂	
ポリアクリレート	
ポリスチリル	
ポリオレフィン	
ポリウレタン	
金属、金属塩、 生体細胞、生体組織	
ポリエステル	
ポリアミド	
ポリカーボネート	
ポリイミド	

10

20

30

【0174】

好適な接着官能基を選択することによって、基材は特定の被着体に所望のとおり接着しうる。従って、接着面を有する基材の製造に関する本発明の方法は、ポリマー、紙、テキスタイルおよび別の材料コンポジット、ハイブリッドおよびラミノートにおける改良された接着を達成するのに使用されうる。

【0175】

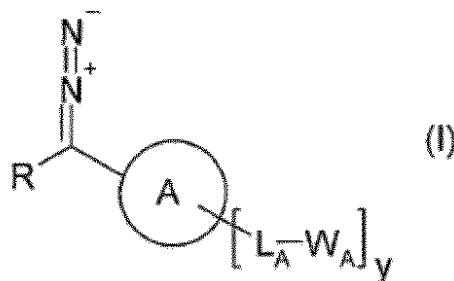
この方法は、更に、熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂の変性にも使用されうる。

【0176】

本発明は、更に、以下の式(I)

【化72】

40



50

(式中、

Aは、アリールまたはヘテロアリール環であり；

y は、1、2、3、4 または 5 であり；

L_A は、単結合、- a1k -、- アリーレン -、- a1k - アリーレン -、- X - a1k -、- X - a1k - X -、- X - アリーレン -、X - アリーレン - X -、- X - a1k - アリーレン -、- a1k - X - アリーレン -、- a1k - アリーレン - X、- X - a1k - X - アリーレン -、- a1k - X - アリーレン - X - または - X - a1k - X - アリーレン - X - であり、X は N (R')' 、O 、または S であり、a1k は任意に N (R')' 、O 、S またはアリーレンによって割り込まれていてもよい C_{1~20} アルキレンであり、R' は H 、C_{1~6} アルキルまたはアリールであり；

10

W_Aは、接着官能基または接着官能基の前駆体である基を含有する基であり、

Rは、水素、アリール、ヘテロアリール、C_{1～10}アルコキシ、アリールオキシ、ジ(C_{1～10})アルキルアミノ、アルキルアリールアミノ、ジアリールアミノ、C_{1～10}アルキルチオ、アリールチオおよびCR'₃から選択され、それぞれのR'は独立して、ハロゲン原子、アリール、ヘテロアリール、C_{3～7}シクロアルキル、C_{5～7}ヘテロシクリルおよびC_{1～6}アルキルから選択され、C_{1～6}アルキルは任意にN(R')₂、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれていてもよく、R''は上で定義されたとおりであり；

但し R がアリールまたはヘテロアリールである場合、前記アリールまたはヘテロアリールは、非置換であっても、独立して C_{1~6} アルキル、アリール、シアノ、アミノ、ケト、C_{1~10} アルキルアミノ、ジ(C_{1~10})アルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリールアルキルアミノ、アミド、ヒドロキシ、ハロ、カルボキシ、エステル、C_{1~6} アルコキシ、アリールオキシ、ハロアルキル、チオール、C_{1~10} アルキルチオ、アリールチオ、スルホン酸、スルホニルおよび -L_B-W_B から選択される一、二、三、四、または五つの基で置換されていてもよく、L_B は L_A に関して上で定義されたとおりであり、L_A と同一であるかまたは異なっており、W_B は W_A に関して上で定義されたとおりであり、W_A と同一であるかまたは異なっており、

20

但し、4, 4' - ビス(N - アセチル - 2 - アミノエチル)ジフェニルジアゾメタンでも、1 - { 2 - [4 - (ジアゾ - フェニル - メチル) - ベンジルオキシ] - エチル } - 3 - フェニルウレアでも、4 - ([N - エチル - N - フェニル - 2 - アミノエチル] オキシメチル) フェニルフェニルジアゾメタンでも、ビス - 4, 4' - N, N - ジメチルアミノジフェニルジアゾメタンでも、4 - ([3, 4 - ジメトキシフェニル] オキシメチル) フェニルフェニルジアゾメタンでも、4 - ([3 - N, N - ジエチルアミノフェニル] オキシメチル) フェニルフェニルジアゾメタンでも 4 - ([N - エチル - N - フェニル - 2 - アミノエチル] オキシメチル) フェニルフェニルジアゾメタンでもない化合物である。) のカルベン前駆体化合物も提供する。

30

【 0 1 7 7 】

典型的には、Rは、アリール、ヘテロアリール、C_{1～10}アルコキシ、アリールオキシ、ジ(C_{1～10})アルキルアミノ、アルキルアリールアミノ、ジアリールアミノ、C_{1～10}アルキルチオ、アリールチオおよびCR'从3から選択され、それぞれのR'は独立してハロゲン原子、アリール、ヘテロアリール、C_{3～7}シクロアルキル、C_{5～7}ヘテロシクリルおよびC_{1～6}アルキルから選択され、C_{1～6}アルキルは任意にN(R')、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれていてもよく、R''は上で定義されたとおりであり、但しRはCF₃でない。

40

【 0 1 7 8 】

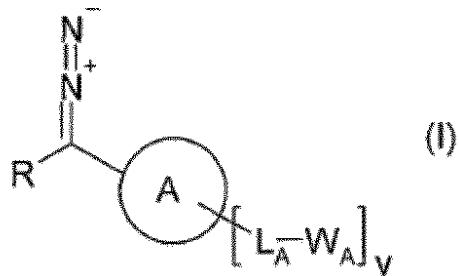
典型的には、式(I)の化合物は4,4'-ビス(N-アセチル-2-アミノエチル)ジフェニルジアゾメタンでも、1-{2-[4-(ジアゾ-フェニル-メチル)-ベンジルオキシ]-エチル}-3-フェニルウレアでも、4-([N-エチル-N-フェニル-2-アミノエチル]オキシメチル)フェニルフェニルジアゾメタンでも、ビス4,4'-N,N-ジメチルアミノジフェニルジアゾメタンでも、4-(「3,4-ジメトキシフェ

ニル]オキシメチル)フェニルフェニルジアゾメタンでも、4-([3-N,N-ジエチルアミノフェニル]オキシメチル)フェニルフェニルジアゾメタンでもビス-4,4'-tert-ブチルエステルジフェニルジアゾメタンでもない。

【0179】

式(I)のジアゾカルベン前駆体化合物は、対応するヒドラゾン化合物を酸化することによって製造される。従って、本発明は、式(I)

【化73】



(式中、

Aは、アリールまたはヘテロアリール環であり；

yは、1、2、3、4または5であり；

L_A は、単結合、-alk-、-アリーレン-、-alk-アリーレン-、-X-alk-、-X-alk-X-、-X-アリーレン-、X-アリーレン-X-、-X-alk-アリーレン-、-alk-X-アリーレン-、-alk-アリーレン-X-または-X-alk-X-アリーレン-X-であり、XはN(R')'、OまたはSであり、alkは任意にN(R')'、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれていてもよいC_{1~20}アルキレンであり、R'はH、C_{1~6}アルキルまたはアリールであり；

W_A は、接着官能基または接着官能基の前駆体である基を含有する基であり；

Rは、水素、アリール、ヘテロアリール、C_{1~10}アルコキシ、アリールオキシ、ジ(C_{1~10})アルキルアミノ、アルキルアリールアミノ、ジアリールアミノ、C_{1~10}アルキルチオ、アリールチオおよびCR'3から選択され、それぞれのR'は独立して、ハロゲン原子、アリール、ヘテロアリール、C_{3~7}シクロアルキル、C_{5~7}ヘテロシクリルおよびC_{1~6}アルキルから選択され、C_{1~6}アルキルは任意にN(R')'、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれていてもよく、R'は上で定義されたとおりであり；

但し、Rがアリールまたはヘテロアリールである場合、前記アリールまたはヘテロアリールは非置換であっても、独立してC_{1~6}アルキル、アリール、シアノ、アミノ、ケト、C_{1~10}アルキルアミノ、ジ(C_{1~10})アルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリールアルキルアミノ、アミド、ヒドロキシ、ハロ、カルボキシ、エステル、C_{1~6}アルコキシ、アリールオキシ、ハロアルキル、チオール、C_{1~10}アルキルチオ、アリールチオ、スルホン酸、スルホニルおよび-L_B-W_Bから選択される一、二、三、四または五つの基によって置換されていてもよく、L_BはL_Aに関して上で定義されたとおりであり、L_Aと同一であるかまたは異なっており、W_BはW_Aに関して上で定義されたとおりであり、W_Aと同一であるかまたは異なっており、

但し、4,4'-ビス(N-アセチル-2-アミノエチル)ジフェニルジアゾメタンでも、1-{2-[4-(ジアゾ-フェニル-メチル)-ベンジルオキシ]-エチル}-3-フェニルウレアでも、4-([N-エチル-N-フェニル-2-アミノエチル]オキシメチル)フェニルフェニルジアゾメタンでも、ビス-4,4'-N,N-ジメチルアミノジフェニルジアゾメタンでも、4-([3,4-ジメトキシフェニル]オキシメチル)フェニルフェニルジアゾメタンでも、4-([3-N,N-ジエチルアミノフェニル]オキ

10

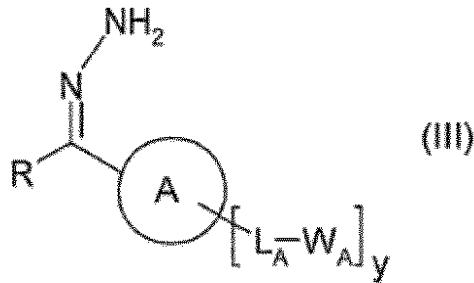
20

30

40

50

シメチル)フェニルフェニルジアゾメタンでもない化合物である。)のカルベン前駆体化合物の製造方法であって、以下の式(III)【化74】



10

(式中、

Aは、アリールまたはヘテロアリール環であり；

yは、1、2、3、4または5であり；

L_A は、単結合、-alk-、-アリーレン-、-alk-アリーレン-、-X-alk-、-X-alk-X-、-X-アリーレン-、X-アリーレン-X-、-X-alk-アリーレン-、-alk-X-アリーレン-、-alk-アリーレン-X-または-X-alk-X-アリーレン-X-であり、XはN(R')'、O、またはSであり、alkは任意にN(R')'、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれていてもよいC_{1~20}アルケンであり、R'はH、C_{1~6}アルキルまたはアリールであり；

20

W_A は、接着官能基または接着官能基の前駆体である基を含有する基であり；

Rは、水素、アリール、ヘテロアリール、C_{1~10}アルコキシ、アリールオキシ、ジ(C_{1~10})アルキルアミノ、アルキルアリールアミノ、ジアリールアミノ、C_{1~10}アルキルチオ、アリールチオおよびCR'3から選択され、それぞれのR'は独立してハロゲン原子、アリール、ヘテロアリール、C_{3~7}シクロアルキル、C_{5~7}ヘテロシリルおよびC_{1~6}アルキルから選択され、C_{1~6}アルキルは任意にN(R')'、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれていてよく、R'は上で定義されたとおりであり；

30

但し、Rは、アリールまたはヘテロアリールであり、前記アリールまたはヘテロアリールは非置換であっても、独立してC_{1~6}アルキル、アリール、シアノ、アミノ、ケト、C_{1~10}アルキルアミノ、ジ(C_{1~10})アルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリールアルキルアミノ、アミド、ヒドロキシ、ハロ、カルボキシ、エステル、C_{1~6}アルコキシ、アリールオキシ、ハロアルキル、チオール、C_{1~10}アルキルチオ、アリールチオ、スルホン酸、スルホニルおよび-L_B-W_Bから選択される一、二、三、四または五つの基で置換されていてよく、L_BはL_Aに関して上で定義されたとおりであり、L_Aと同一であるかまたは異なっており、W_BはW_Aに関して上で定義されたとおりであり、W_Aと同一であるかまたは異なっており；

40

但し、4,4'-ビス(N-アセチル-2-アミノエチル)ベンゾフェノンヒドラゾンでも、1-{2-[4-(ヒドラゾノフェニル-メチル)-ベンジルオキシ]-エチル}-3-フェニルウレアでも、4,4'-ビス-N,N-ジメチルアミノベンゾフェノンヒドラゾンでも、4-([3,4-ジメトキシフェニル]オキシメチル)ベンゾフェノンヒドラゾンでも、4-([3-N,N-ジエチルアミノフェニル]オキシメチル)ベンゾフェノンヒドラゾンでも、4-([N-エチル-N-フェニル-2-アミノエチル]オキシメチル)ベンゾフェノンヒドラゾンでもない化合物である。)

の化合物を酸化して式(I)のカルベン前駆体化合物を生成する工程を包含する、製造方法を提供する。

【0180】

50

任意の好適な酸化剤が使用される。好適な酸化剤としては、金属酸化物、例えば酸化水銀、過酸化ニッケル、または過酸化水素または塩素（漂白剤）が挙げられる。典型的には、酸化剤は、酸化水銀である。より典型的には、この酸化は、塩基、例えば金属水酸化物および硫酸ナトリウム、の存在下において行われる。金属水酸化物は、典型的には、アルカリ金属水酸化物、例えば水酸化カリウム、である。金属水酸化物の飽和溶液が通常使用される。金属水酸化物に使用される溶媒は、好適には極性プロトン性溶媒、例えばアルコール、例えばエタノール、である。式（I I I）の化合物の溶液に使用される溶媒は、好適には極性プロトン性溶媒、例えばテトラヒドロフラン（THF）またはエーテルである。

【0181】

10

典型的には、Rは、アリール、ヘテロアリール、C_{1~10}アルコキシ、アリールオキシ、ジ(C_{1~10})アルキルアミノ、アルキルアリールアミノ、ジアリールアミノ、C_{1~10}アルキルチオ、アリールチオおよびCR'3から選択され、それぞれのR'は独立して、ハロゲン原子、アリール、ヘテロアリール、C_{3~7}シクロアルキル、C_{5~7}ヘテロシクリルおよびC_{1~6}アルキルから選択され、C_{1~6}アルキルは任意にN(R')₂、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれてもよく、R''は上で定義されたとおりであり、但しRはCF₃ではない。

【0182】

典型的には、式（I）の化合物は、4,4'-ビス(N-アセチル-2-アミノエチル)ジフェニルジアゾメタンでも、1-{2-[4-(ジアゾ-フェニル-メチル)-ベンジルオキシ]-エチル}-3-フェニルウレアでも、4-(N-エチル-N-フェニル-2-アミノエチル)オキシメチル)フェニルフェニルジアゾメタンでも、ビス-4,4'-N,N-ジメチルアミノジフェニルジアゾメタンでも、4-(3,4-ジメトキシフェニル)オキシメチル)フェニルフェニルジアゾメタンでも、4-(3-N,N-ジエチルアミノフェニル)オキシメチル)フェニルフェニルジアゾメタンでもビス-4,4'-tert-ブチルエステルジフェニルジアゾメタンでもない。

20

【0183】

従って、典型的には、式（I I I）の化合物は、4,4'-ビス(N-アセチル-2-アミノエチル)ベンゾフェノンヒドラゾンでも、1-{2-[4-ヒドラゾノ-フェニル-メチル]-ベンジルオキシ}-エチル}-3-フェニルウレアでも、4,4'-ビス-N,N-ジメチルアミノベンゾフェノンヒドラゾンでも、4-(3,4-ジメトキシフェニル)オキシメチル)ベンゾフェノンヒドラゾンでも、4-(3-N,N-ジエチルアミノフェニル)オキシメチル)ベンゾフェノンヒドラゾンでも、4-(N-エチル-N-フェニル-2-アミノエチル)オキシメチル)ベンゾフェノンヒドラゾンでも4,4'-ビス-tert-ブチルエステルベンゾフェノンヒドラゾンでもない。

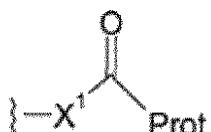
30

【0184】

W_AまたはW_Bが-OHおよび-NH(R'')から選択される基を含む式（I）の化合物は、更に、W_AまたはW_Bが以下の基

【化75】

40



(式中、Protは、-CH=CH₂基の前駆体である保護基であり；X¹はN(R'')またはOであり、R''はH、C_{1~6}アルキルおよびアリールから選択される。)を含有する式（I）の化合物を製造するために誘導体化されてもよい。

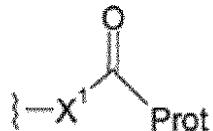
【0185】

従って、式（I）のカルベン前駆体化合物の製造に関する本発明の方法の一態様において、

50

W_A または W_B のいずれかは、-OH および -NH(R'') (式中、 R'' は H、C_{1~6} アルキルおよびアリールから選択される。) から選択される基を含有し、かつ、この方法は、更に、前記-OH または -H(R'') を Hal-C(O)-Prot (式中、Hal は好適な脱離基であり、Prot は -CH=CH₂ 基の前駆体である保護基である。) と反応させて、 W_A または W_B のいずれかが以下の構造

【化76】



10

(式中、 X^1 は、N(R'') または O であり、 R'' および Prot は上で定義されたとおりである。) を有する官能基を含有する式(I)のカルベン前駆体化合物を製造する工程を包含する。典型的には、Hal は、ハロ基、例えば Cl、Br または I、である。代わりに、Hal は、前記-OH または -NH(R'') を Hal-C(O)-Prot と反応させるのに好適な、ハロ基、例えば Cl、Br または I、と同等の官能性の任意の別の脱離基であってもよい。 X^1 が O である場合、好適な脱離基としては、活性エステルを生ずる任意の脱離基が挙げられる。

【0186】

典型的には、反応は、塩基の存在下において行われる。典型的には、塩基はルイス塩基、例えばアルキルアミン、例えばトリエチルアミン、である。反応は、典型的には、室温以下の温度、例えば約 0° において行われる。反応に使用される溶媒は、典型的には、非プロトン性溶媒、例えば炭化水素、である。典型的には、トルエンが溶媒として使用される。

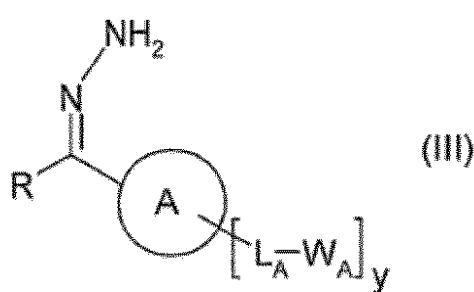
20

【0187】

式(III)のヒドラゾン化合物は、対応するケトン化合物とヒドラジンとを熱および溶媒の存在下において処理することによって製造されうる。従って、本発明は、式(III)

【化77】

30



(式中、

40

A は、アリールまたはヘテロアリール環であり；

y は、1、2、3、4 または 5 であり；

L_A は、単結合、-alk-、-アリーレン-、-alk-アリーレン-、-X-alk-、-X-alk-X-、-X-アリーレン-、X-アリーレン-X-、-X-alk-アリーレン-、-alk-X-アリーレン、-alk-アリーレン-X-、-X-alk-アリーレン-X- または -X-alk-X-アリーレン-X- であり、X は N(R'')、O、または S であり、alk は任意に N(R'')、O、S またはアリーレンによって割り込まれていてもよい C_{1~20} アルキレンであり、 R'' は H、C_{1~6} アルキルまたはアリールであり；

W_A は、接着官能基または接着官能基の前駆体である基を含有する基であり；

50

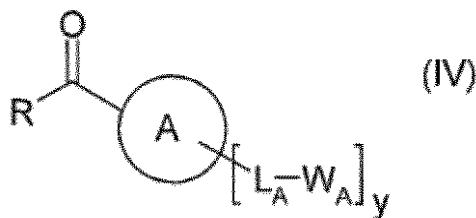
R は、水素、アリール、ヘテロアリール、C₁ ~ C₁₀ アルコキシ、アリールオキシ、ジ(C₁ ~ C₁₀)アルキルアミノ、アルキルアリールアミノ、ジアリールアミノ、C₁ ~ C₁₀ アルキルチオ、アリールチオおよびCR'3から選択され、それぞれのR'は独立してハロゲン原子、アリール、ヘテロアリール、C₃ ~ C₇ シクロアルキル、C₅ ~ C₇ ヘテロシクリルおよびC₁ ~ C₆ アルキルから選択され、C₁ ~ C₆ アルキルは任意にN(R'')、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれていてもよく、R''は上で定義されたとおりであり；

但し、Rがアリールまたはヘテロアリールである場合、前記アリールまたはヘテロアリールは非置換であっても、独立してC₁ ~ C₆ アルキル、アリール、シアノ、アミノ、ケト、C₁ ~ C₁₀ アルキルアミノ、ジ(C₁ ~ C₁₀)アルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリールアルキルアミノ、アミド、ヒドロキシ、ハロ、カルボキシ、エステル、C₁ ~ C₆ アルコキシ、アリールオキシ、ハロアルキル、チオール、C₁ ~ C₁₀ アルキルチオ、アリールチオ、スルホン酸、スルホニルおよび-L_B-W_Bから選択される一、二、三、四または五つの基によって置換されていてもよく、L_BはL_Aに関して上で定義されたとおりであり、L_Aと同一であるかまたは異なっており、W_BはW_Aに関して上で定義されたとおりであり、W_Aと同一であるかまたは異なっており；

但し、4,4'-ビス(N-アセチル-2-アミノエチル)ベンゾフェノンヒドラゾンでも、1-{2-[4-(ヒドラゾノ-フェニル-メチル)-ベンジルオキシ]-エチル}-3-フェニルウレアでも、4,4'-ビス-N,N-ジメチルアミノベンゾフェノンヒドラゾンでも、4-([3,4-ジメトキシフェニル]オキシメチル)ベンゾフェノンヒドラゾンでも、4-([3-N,N-ジエチルアミノフェニル]オキシメチル)ベンゾフェノンヒドラゾンでも、4-([N-エチル-N-フェニル-2-アミノエチル]オキシメチル)ベンゾフェノンヒドラゾンでもない化合物である。)の化合物の製造方法であつて、

熱の存在下において式(IV)

【化78】



(式中、R、A、L_A、W_A、およびyは上で定義されたとおりである。)の化合物をヒドラジンで処理する工程を包含する方法を提供する。

【0188】

典型的には、ヒドラジンは、ヒドラジン水和物の形態で使用される。典型的には、式(IV)の化合物を熱および溶媒の存在下においてヒドラジンで処理する。任意の好適な溶媒、例えば極性プロトン性溶媒、例えばアルコール、が用いられる。典型的には、溶媒はメタノールまたはエタノールである。反応は、加熱しながら、典型的には使用される溶媒の還流温度において、行われる。例えば、溶媒がエタノールである場合、反応は、好適には78以上 の温度において、例えば80の温度において、行われる。

【0189】

典型的には、Rは、アリール、ヘテロアリール、C₁ ~ C₁₀ アルコキシ、アリールオキシ、ジ(C₁ ~ C₁₀)アルキルアミノ、アルキルアリールアミノ、ジアリールアミノ、C₁ ~ C₁₀ アルキルチオ、アリールチオおよびCR'3から選択され、それぞれのR'は独立して、ハロゲン原子、アリール、ヘテロアリール、C₃ ~ C₇ シクロアルキル、C₅ ~ C₇ ヘテロシクリルおよびC₁ ~ C₆ アルキルから選択され、C₁ ~ C₆ アルキルは任意にN(R'')、O、Sまたはアリーレンによって割り込まれていてもよく、R''は上で定義さ

10

20

30

40

50

れたとおりであり、但し R は C_6F_5 ではない。

【0190】

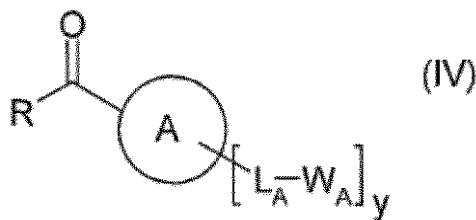
典型的には、式 (III) の化合物は、4, 4' - ピス (N - アセチル - 2 - アミノエチル) ベンゾフェノンヒドラゾンでも、1 - { 2 - [4 - (ヒドラゾノ - フェニル - メチル) ベンジルオキシ] - エチル } - 3 - フェニルウレアでも、4, 4 - ピス - N, N - ジメチルアミノベンゾフェノンヒドラゾンでも、4 - ([3, 4 - ジメトキシフェニル] オキシメチル) ベンゾフェノンヒドラゾンでも、4 - ([3 - N, N - ジエチルアミノフェニル] オキシメチル) ベンゾフェノンヒドラゾンでも、4 - ([N - エチル - N - フェニル - 2 - アミノエチル] オキシメチル) ベンゾフェノンヒドラゾンでも 4, 4' - ピス - t e r t - ブチルエステルベンゾフェノンヒドラゾンでもない。

10

【0191】

式 (IV)

【化79】



20

(式中、R、A、 L_A 、 W_A 、およびyは、上で定義されたとおりである。)のケトン化合物は、市販の出発物質から既知の合成手順を使用して製造されうる。

【0192】

例えば、多くの式 (IV) の化合物が、実施例において概説されるケトン化合物、4 - ヒドロキシメチルベンゾフェノン (3)、4 - (アリルオキシメチル) ベンゾフェノン (9) および 4 - (ベンゾイルベンジル) ホスホン酸ジエチルエステル (14) の合成と同様に製造されうる。それらの化合物のそれぞれは、市販の 4 - メチルベンゾフェノン (1) から出発して合成された。この化合物を臭素化して 4 - プロモメチルベンゾフェノン (2) を生じ、これを次に 4 - ヒドロキシメチルベンゾフェノン (3) (塩基の水溶液を用いる2の処理による。) または 4 - (ベンゾイルベンジル) ホスホン酸ジエチルエステル (14) (トリエチルホスフェートを用いる2の処理による。) のいずれかに転化した。4 - (アリルオキシメチル) ベンゾフェノン (9) を、水酸化ナトリウムおよび臭化アリルを用いる 4 - ヒドロキシメチルベンゾフェノン (3) の処理によって合成した。

30

【0193】

A がフェニルであり R が置換または非置換フェニルである多くの別の式 (IV) のケトン化合物が、ベンゾフェノン (市販されている。) またはベンゾフェノンの置換誘導体から出発して合成されうる。多くのベンゾフェノンの置換誘導体は、市販されており、かつ / または既知の方法を使用して容易に合成される。市販の置換ベンゾフェノン化合物の例は、2 - ヒドロキシベンゾフェノン、4 - ヒドロキシベンゾフェノン、3 - プロモベンゾフェノン、4 - プロモベンゾフェノン、2 - シアノベンゾフェノン、4 - シアノベンゾフェノン、2 - アミノベンゾフェノン、3 - ニトロベンゾフェノン、4 - ニトロベンゾフェノン、および 2 - エチルベンゾフェノンである。従って、A がフェニルであり R が置換フェニル基である式 (IV) の化合物は、対応する置換ベンゾフェノン化合物から出発して合成されうる。代わりに、(置換) ベンゾフェノンシステムは、標準合成アプローチを使用して、例えばフリーデル - クラフツ反応もしくはその変形および同等物によって、または芳香族カルボアニオン同等物のアルデヒドへの添加と続く酸化によって、または好適な置換ジアリールメタンの酸化によって合成されてもよい。

40

【0194】

—以上の - $L_A - W_A$ 基を、実施例における化合物 3、9 および 14 の合成と同様に導

50

入しても、任意の別の好適な手順によって導入してもよい。例えば、一以上的好適な脱離基が、ベンゾフェノンまたは置換ベンゾフェノン化合物の - L_A - W_A 置換が望ましい位置に導入されうる。脱離基は、ハロ基、例えば臭素、でありうる。脱離基は、ベンゾフェノン化合物のフェニル環上に（例えば4-ブロモベンゾフェノンにおけるように）直接導入されてもフェニル環置換基、例えばアルキル基上に（例えば4-メチルベンゾフェノンにおけるように）直接導入されてもよい。一以上の脱離基の導入に続き、脱離基は、一以上の - L_A - W_A 基によって置換されうる。従って、例えば臭素脱離基は、ヒドロキシリ基またはホスホン酸エステル基によって置換されうる。代わりに、一以上の官能基がベンゾフェノンまたは置換ベンゾフェノン化合物の - L_A - W_A 基が望ましい位置に導入されてもよい。次に、官能基を - L_A - W_A 基に転化してもよい。例えば、フェニル環上のアルデヒド置換基をリンイリドで処理（ウィッティッヒ反応）してスチリル基を生じうる。
10

【0195】

R がアリールまたはヘテロアリールであり、かつ、一以上の - L_B - W_B 基が望ましい場合、これらの基は、一以上の - L_A - W_A 基の導入に使用される合成方法と同様に導入されうる。

【0196】

A または R がヘテロアリールである式 (IV) の化合物は、ヘテロアリール環を含むケトン化合物から出発して合成されうる。ヘテロアリール環を含む多くのケトン化合物が市販されており、かつ／または容易に合成される。そのような市販の化合物の例は、2-ベンゾイルピリジン、ジ-2-ピリジルケトンおよび2-ベンゾイルチオフェンである。
20

【0197】

R がアリールやヘテロアリール以外である式 (IV) のケトン化合物は、適切なケトン $R^B C (=O) R^A$ (式中、 R^A はアリールまたはヘテロアリールであり、 R^B は、水素、 C_{1-10} アルコキシ、アリールオキシ、ジ(C_{1-10})アルキルアミノ、アルキルアリールアミノ、ジアリールアミノ、 C_{1-10} アルキルチオ、アリールチオ、および $C_{R'}_3$ から選択され、それぞれの R' は独立して、ハロゲン原子、アリール、ヘテロアリール、 C_{3-7} シクロアルキル、 C_{5-7} ヘテロシクリルおよび C_{1-6} アルキルから選択され、 C_{1-6} アルキルは任意に $N(R')$ 、 O 、 S またはアリーレンによって割り込まれていてもよく、 R' は H 、 C_{1-6} アルキルまたはアリールである。) から出発して合成されうる。そのような市販のケトンの例としては、ベンズアルデヒド、2,2-ジメチルプロピオフェノン（すなわち、tert-ブチルフェニルケトン）および2,2,2-トリフルオロアセトフェノンが挙げられる。
30

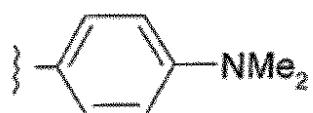
【0198】

本発明の式 (I) のカルベン前駆体化合物において、式 (I) のカルベン前駆体化合物の製造に関する本発明の方法において、および式 (III) の化合物の製造に関する本発明の方法において、- L_A - W_A および、存在する場合、- L_A - W_B は、典型的には - NMe_2 以外である。

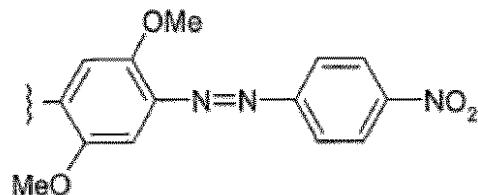
【0199】

典型的には、- L_A - W_A および、存在する場合、- L_A - W_B は、- $N=N-Ar^P$ 以外であり、 Ar^P は非置換または置換フェニル基である。典型的には、 Ar^P は、
40

【化80】



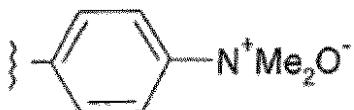
【化81】



10

または

【化82】



である。

20

【0200】

典型的には、 $-L_A - W_A$ および、存在する場合、 $-L_A - W_B$ は、 $-CH_2OR^{QQ}$ 以外であり、 R^{QQ} は N - エチル - N - フェニル - 2 - アミノエチル、3, 4 - ジメトキシフェニルまたは 3 - N, N - ジメチルアミノフェニルである。

【0201】

典型的には、 $-L_A - W_A$ および、存在する場合、 $-L_A - W_B$ は、 $-N^+Me_2O^-$ 以外である。

【0202】

典型的には、 $-L_A - W_A$ および、存在する場合、 $-L_A - W_B$ は、 $-CH_2O(CH_2)_2N(H)C(O)N(H)Ph$ 以外である。

30

【0203】

典型的には、 $-L_A - W_A$ および、存在する場合、 $-L_A - W_B$ は、 $-CH_2O(CH_2)_2N(Ph)CH_2CH_3$ 以外である。

【0204】

典型的には、 $-L_A - W_A$ および、存在する場合、 $-L_A - W_B$ は、水素以外である。

【0205】

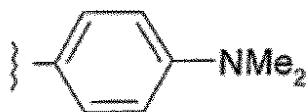
より典型的には、 $-L_A - W_A$ および、存在する場合、 $-L_A - W_B$ は、以下の部分 $-CH_2OR^{QQ}$ (式中、 R^{QQ} は、N - エチル - N - フェニル - 2 - アミノエチル、3, 4 - ジメトキシフェニルまたは 3 - N, N - ジメチルアミノフェニルである。)；

$-NMe_2$ ；
 $-N^+Me_2O^-$ ；
 $-CH_2O(CH_2)_2N(H)C(O)NPh$ ；
 $-CH_2O(CH_2)_2N(Ph)CH_2CH_3$ ；および

$-N=N-Ar^P$ (式中、 Ar^P は非置換または置換フェニル基である。)
のそれぞれ以外である。典型的には、 Ar^P は、

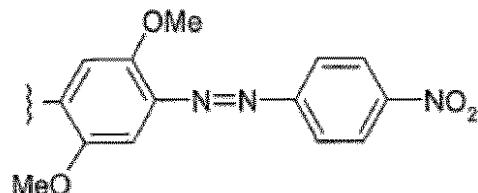
40

【化83】



【化84】

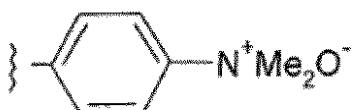
10



または

20

【化85】



である。

【0206】

30

典型的には、 $-L_A-W_A$ および、存在する場合、 $-L_A-W_B$ は、水素以外であり、かつ Q^P 以外であり、

Q^P は、 $N(Z_1^P)(Z_2^P)$ および $CH_2-V^P-(W^P-R^P)_a$ から選択され；

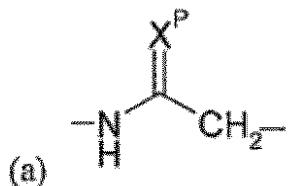
Z_1^P および Z_2^P は、独立して、非置換であるかまたは置換されているアリール、非置換であるかまたは置換されているヘテロアリール、非置換であるかまたは置換されている C_{1-10} アルコキシ、非置換であるかまたは置換されている C_{1-10} アルキルアミノ、非置換であるかまたは置換されているジ(C_{1-10})アルキルアミノ、非置換であるかまたは置換されている C_{1-10} アルキルチオ、および非置換であるかまたは置換されており、かつ任意に $N(R^2P)$ 、 O または S によって割り込まれていてもよい C_{1-10} アルキルから選択され、 R^2P は H または C_{1-6} アルキルであり；

V^P は、 C_{1-10} アルキレン、 $-O-C_{1-10}-$ アルキレン-、 $-C_{1-10}-O-$ アルキレン- $O-$ または $-O-C_{1-10}-$ アルキレン- $O-$ であり；

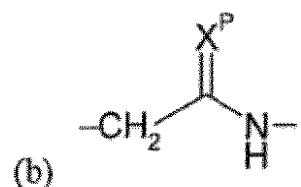
W^P は、以下の式 (a) ~ (c)

40

【化86】

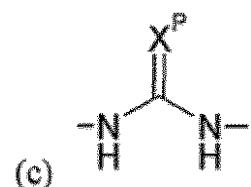


【化87】



10

【化88】



20

(式中、 X^P は、O、Sまたは NH_2^+ である。)の一つの官能基であり；

R^P は、H、非置換であるかまたは置換されている $C_{1 \sim 6}$ アルキル、非置換であるかまたは置換されているアリールおよび非置換であるかまたは置換されているヘテロアリールから選択され；かつ

aは、1、2または3である。

【0207】

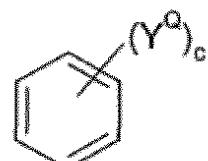
30

典型的には、 $-L_A-W_A$ および、存在する場合、 $-L_A-W_B$ は、水素以外であり、かつ、 $-CH_2OR^Q$ 以外であり、

R^Q は、 Ar^{1Q} または $(CH_2)_bN(R^{1Q})(R^{2Q})$ であり；

Ar^{1Q} は、

【化89】



40

であり；

Y^Q は、 $C_{1 \sim 4}$ アルコキシまたは $N(R^{3Q})(R^{4Q})$ であり；

R^{3Q} および R^{4Q} は、同一であっても異なっていてもよく、 $C_{1 \sim 4}$ アルキルであり；

cは、0または1～3の整数であり；

R^{1Q} は、 $C_{1 \sim 4}$ アルキルであり；

R^{2Q} は、フェニルであり；かつ

bは、1～4の整数である。

【0208】

50

より典型的には、 $-L_A-W_A$ および、存在する場合、 $-L_A-W_B$ は、水素以外かつ Q^P 以外かつ $-CH_2OR^Q$ 以外であり、 Q^P および R^Q は、上で定義されたとおりである。

【0209】

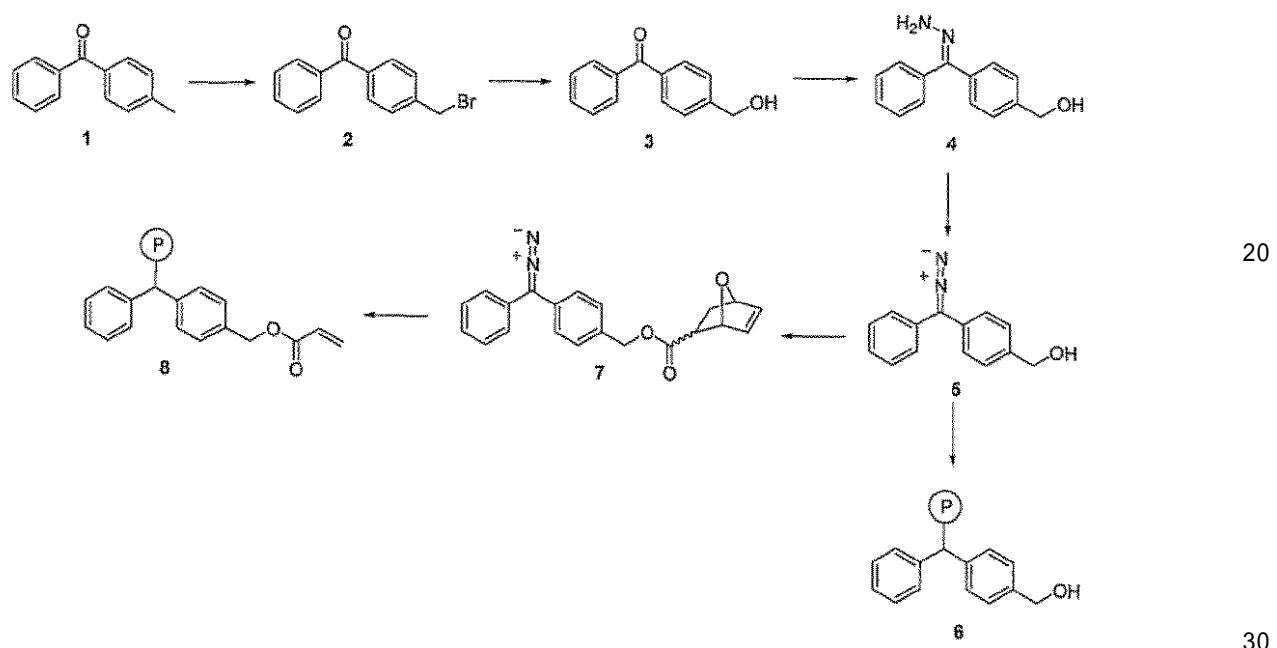
本発明を、更に、以下の実施例において説明する。

【実施例】

【0210】

スキーム 1 に示すように [4-(ジアゾ(フェニル)メチル)フェニル] メタノール(5) および 7-オキサ-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸-4-(ジアゾ-フェニルメチル)-ベンジルエステル(7) を製造し、ポリマーを官能化した。
10

【化90】



スキーム 1

【0211】

比較例 1 : 4 - ブロモメチルベンゾフェノン(2)の製造

4 - メチルベンゾフェノン(1) (15.0 g、76 mmol) と N - ブロモスクシンイミド (14.2 g、80 mmol) とのクロロホルム (100 ml) における攪拌混合物を、100 W 電球がフラスコから 2 cm で輝いた状態で加熱して 18 時間還流した。この反応混合物を冷却し、水で洗浄し、真空中で濃縮した。生じる固体をジエチルエーテルで洗浄して 2 (15.1 g、72%) を白色固体として得た； δ_H ($CDCl_3$) 4.55 (2H, s, CH_2Br) , 7.46 - 7.84 (9H, m, Ar-H)。
40

【0212】

比較例 2 : 4 - ヒドロキシルメチルベンゾフェノン(3)の製造

2 (6.0 g、22 mmol) の 1,4 - ジオキサン (60 ml) と水 (60 ml) との混合物における懸濁液に炭酸カルシウム (10.8 g、110 mmol) を添加した。この混合物を加熱して 18 時間還流し、真空中で濃縮し、DCM と水の間で残留物を分配した。有機相を回収し、 $MgSO_4$ で乾燥し、真空中で濃縮し、次にジエチルエーテルから再結晶して 3 (4.1 g、89%) を白色固体として生じた；M.P. 59 ~ 61 (50)
50

文献値 6.1 ~ 6.4) ; H (C D C 1₃) 3.14 (s , 1 H , C H₂ OH) , 4.7
 5 (s , 2 H , C H₂ OH) , 7.41 - 7.49 (m , 4 H , 3 - , 3' - , 5 - , 5
 ' - H) , 7.54 - 7.58 (m , 1 H , 4' - H) , 7.72 - 7.76 (m , 4 H
 , 2 - , 2' - , 6 - , 6' - H) p p m ; c (C D C 1₃) 64.4 (C H₂ OH)
 , 126.4 (3' - , 5' - C) , 128.3 (3 - , 5 - C) , 130.0 , 130
 . 4 (2 - , 2' - , 6 - , 6' - C) , 132.5 (4' - C) , 136.4 , 137
 . 5 (1 - , 1' - C) , 140.0 (4 - C) , 196.9 (Ar₂ C = O) p p m ;
 m_ax (薄膜) 3406 , 3058 , 2921 , 1655 , 1279 cm⁻¹ ; m/z
 (E S⁺) 211 ([M - H]⁻ 100%) , 183 (45%) 。

【 0213 】

10

実施例 1 : [4 - (ジアゾ (フェニル) メチル) フェニル] メタノール (5) の製造

4 - ヒドロキシメチルベンゾフェノンヒドラゾン (4)

4 - プロモメチルベンゾフェノン (2) を比較例 1 において記述されるように製造した。
 。 4 - プロモメチルベンゾフェノン (2) を比較例 2 において記述されるように 4 - ヒド
 ロキシルメチルベンゾフェノン (3) に転化した。 3 (2.5 g , 12 mmol) のエタ
 ノール (20 ml) 溶液にヒドラジン水和物 (2.9 g , 59 mmol) を添加した。この混合物を加熱して 24 時間還流し、次に真空中で濃縮した。残留物を D C M と水との間
 で分配し、有機相を回収し、濃縮してシス異性体とトランス異性体との混合物である 4 (2
 . 6 g , 98%) を黄色半固体として生じた ; H (C D C 1₃) 2.84 , 3.09
 (2 × b s , 1 H , OH) , 4.51 , 4.61 (2 × s , 2 H , C H₂ OH) , 5.3
 2 (b s , 2 H , N NH₂) , 7.13 - 7.17 (m , 4 H , 3 - , 3' - , 5 - , 5
 ' - H) , 7.30 - 7.43 (m , 5 H , 2 - , 2' - , 4' - , 6 - , 6' - H) p
 p m ; c (C D C 1₃) 64.4 , 64.6 (2 × C H₂ OH) , 126.4 , 126
 . 6 , 127.7 , 128.0 , 128.1 , 128.6 , 128.8 , 128.9 , 1
 29.3 (Ar - C) , 131.8 , 132.7 (2 × 1' - C) , 137.5 , 138
 . 2 (2 × 1 - C) , 141.0 , 141.8 (2 × 4' - C) , 149.2 (C = N)
 p p m ; m_ax (薄膜) 3384 , 2870 , 1583 , 1444 , 1412 , 101
 5 cm⁻¹ ; 測定 (E S⁺) 227.1180 , C₁₄H₁₅N₂O 理論 227.117
 9 。

【 0214 】

30

[4 - (ジアゾ (フェニル) メチル) フェニル] メタノール (5)

酸化水銀 (I I) (2.9 g , 13 mmol) と、硫酸ナトリウム (2.2 g , 15 m
 m o l) と、飽和水酸化カリウムエタノール溶液 (4 ml) との混合物を、4 (2.6 g
 , 11 mmol) のドライ T H F (20 ml) 溶液に添加した。この混合物を暗所で 2 時
 間攪拌し、次にセライトパッドを通して濾過した。濾液の真空中での濃縮が、5 (2.4
 g , 100%) を暗赤色油として生じた ; H (C D C 1₃) 4.69 (s , 2 H , C H
 2 OH) , 7.29 - 7.31 (m , 4 H , 3 - , 3' - , 5 - , 5' - H) , 7.39
 - 7.41 (m , 5 H , 2 - , 2' - , 4' - , 6 - , 6' - H) p p m ; c (C D C
 1₃) 64.8 (C H₂ OH) , 125.1 , 125.2 (3 - , 3' - , 5 - , 5'
 - C) , 125.6 (4' - C) , 127.9 , 129.1 (2 - , 2' - , 6 - , 6'
 - C) , 128.9 , 129.4 (1 - , 1' - C) , 138.2 (4 - C) p p m ; m
 a x (薄膜) 3346 , 2872 , 2038 , 1511 , 1493 cm⁻¹ ; m/z (F
 I⁺) 224 ([M⁺] , 100%) ; 測定 (F I⁺) 224.0949 , C₁₄H₁₂
 N₂O 理論 224.0950 。

【 0215 】

実施例 2 : ヒドロキシポリマー (6) の製造

[4 - (ジアゾ (フェニル) メチル) フェニル] メタノール (5) を実施例 1 において
 記述されるように製造した。5 の T H F 溶液をポリマー上に被覆し、120 に 10 分間
 加熱し、次にアセトンで洗浄してヒドロキシ官能化ポリマー 6 を生じた。

【 0216 】

50

実施例3：7 - オキサ - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 - カルボン酸 - 4 - (ジアゾ - フェニルメチル) - ベンジルエステル (7) の製造

[4 - (ジアゾ (フェニル) メチル) フェニル] メタノール (5) を実施例 1 において記述されるように製造した。ドライトルエン (50 ml) とドライトリエチルアミン (6 . 7 g、66 mmol) における 5 (5 g、22 mmol) の溶液に、0 において、7 - オキサビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 2 - カルボニルクロリド (7 . 0 g、44 mmol) のドライトルエン溶液を添加した。この混合物を 0 において 2 時間攪拌し、次に、飽和炭酸ナトリウム水溶液 (50 ml) でクエンチした。有機相を分離し、MgSO₄ で乾燥して 7 を赤色トルエン溶液として生じた。

【 0217 】

10

実施例4：アクリレートポリマー (8) の製造

7 - オキサ - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 - カルボン酸 - 4 - (ジアゾ - フェニルメチル) - ベンジルエステル (7) を実施例 3 において記述されるように製造した。7 のトルエン溶液をポリマー上に被覆し、120 に 15 分間加熱し、次にアセトンで洗浄してアクリレート官能化ポリマー 8 を生じた。

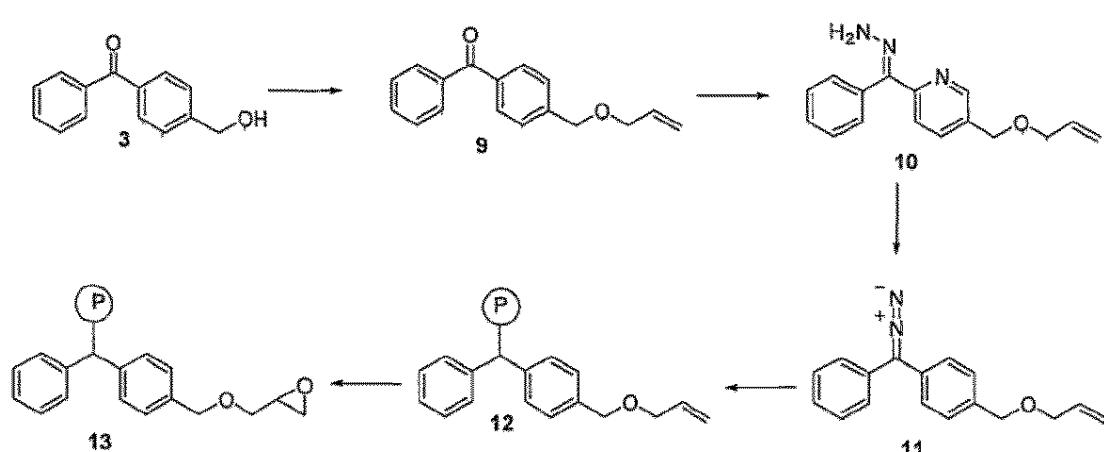
【 0218 】

20

スキーム 2 に示されるように 1 - (アリルオキシメチル) - 4 - (ジアゾ (フェニル) メチル) ベンゼン (11) を製造し、ポリマーを官能化した。

【 化91 】

30



スキーム2

【 0219 】

実施例5：1 - (アリルオキシメチル) - 4 - (ジアゾ (フェニル) メチル) ベンゼン (11) の製造

4 - (アリルオキシメチル) ベンゾフェノン (9)

40

4 - プロモメチルベンゾフェノン (2) を比較例 1 において記述されるように製造した。4 - プロモメチルベンゾフェノン (2) を比較例 2 において記述されるように 4 - ヒドロキシリルメチルベンゾフェノン (3) に転化した。3 (0 . 5 g、3 . 4 mmol) のドライ THF (10 ml) 溶液に水酸化ナトリウム (0 . 3 g、60 % 鉛油分散体、6 . 7 mmol) を添加した。この混合物を 5 分間攪拌し、次に臭化アリル (0 . 8 g、6 . 7 mmol) を添加した。この混合物を 18 時間攪拌し、次に水でクエンチし、真空中で濃縮した。残留物を DCM と水との間で分配し、有機相を回収し、MgSO₄ で乾燥し、濃縮した。鉛油不純物をシリオカプラグ (silicic acid plug) を用いてガソリンで溶出し、次に酢酸エチルで溶出して除去し、9 (0 . 6 g、92 %) を黄色油として生じた； ¹H (CDCl₃) 4 . 08 (dt, 2 H, J = 1 . 4 , 5 . 5 Hz, OCH₂CH)

50

= C H₂) , 4.60 (s, 2H, Ar C H₂ O), 5.24 (ddt, 1H, J = 1.4, 3.2, 10.3 Hz, OCH₂ CH = C H H), 5.34 (ddt, 1H, J = 1.4, 3.2, 17.3 Hz, OCH₂ CH = C H H), 5.88 - 6.08 (m, 1H, OCH₂ CH = C H H), 7.42 - 7.50 (m, 4H, 3-, 3', -, 5-, 5'-H), 7.54 - 7.62 (m, 1H, 4' - H), 7.78 - 7.82 (m, 4H, 2-, 2', -, 6-, 6' - H) ppm; ^c(CDC₁₃) 71.4, 71.3 (Ar C H₂ O, OCH₂ CH = C H₂), 117.3 (OCH₂ CH = C H₂), 127.0, 128.1 (3-, 3', -, 5-, 5' - C), 129.8, 130.1 (2-, 2', -, 6-, 6' - C), 132.2 (4' - C), 134.3 (OCH₂ CH = C H₂), 136.6, 137.5 (1-, 1' - C), 143.1 (4 - C), 196.2 (C = O) ppm; ^m_ax (薄膜) 3061, 2855, 1658, 1609, 1447, 1412, 1278, 1089, 924 cm⁻¹; m/z (EI⁺) 252 ([M⁺], 85%), 222 (100%); 測定 252.1158, C₁₇H₁₆O₂ 理論 252.1150。

【0220】

[(4-(アリルオキシメチル)フェニル)(フェニル)メチレン]ヒドラジン (10)

9 (1.09 g、4.3 mmol) のメタノール (10 ml) 溶液にヒドラジン水和物 (1.08 g、2.0 mmol) を添加した。この混合物を加熱して 48 時間還流し、次に真空中で濃縮した。残留物を DCM と水との間で分配し、有機相を回収し、濃縮して 10 (1.10 g、98%) をシス異性体とトランス異性体との混合物として黄色油として生じた; ¹H(CDC₁₃) 4.03, 4.13 (2 × dt, 2H, J = 1.4, 5.6 Hz, OCH₂ CH = C H₂) 4.52, 4.60 (2 × s, 2H, Ar C H₂ O), 5.20, 5.27 (ddd, 1H, J = 1.4, 3.0, 10.4 Hz, OCH₂ CH = C H H), 5.32, 5.37 (ddd, 1H, J = 1.4, 3.2, 17.3 Hz, OCH₂ CH = C H H), 5.45 (bs, 2H, NNH₂), 5.91 - 6.06 (m, 1H, OCH₂ CH = C H₂), 7.28 - 7.31 (m, 4H, 3-, 3', -, 5-, 5' - H), 7.46 - 7.55 (m, 5H, 2-, 2', -, 4', -, 6-, 6' - H) ppm; ^c(CDC₁₃) 70.1, 71.5, 71.7 (Ar C H₂ O, OCH₂ CH = C H₂), 117.0, 117.3, (OCH₂ CH = C H₂), 126.3, 126.4, 127.4, 128.0, 128.5, 128.7, 129.3 (Ar - C), 134.4, 134.6 (2 × OCH₂ CH = C H₂), 137.7, 138.1, 139.1 (Ar - C), 148.7 (C = N) ppm; ^m_ax (薄膜) 3404, 3289, 3057, 2855, 1612, 1444, 1411, 1277, 1083 cm⁻¹; m/z (ES⁺) 267 ([M + H]⁺, 100%); 測定 (ESI⁺) 267.1492, C₁₇H₁₉N₂O 理論 267.1492。

【0221】

1-(アリルオキシメチル)-4-(ジアゾ(フェニル)メチル)ベンゼン (11) 酸化水銀 (II) (3.1 g、14 mmol) と、硫酸ナトリウム (2.4 g、16 mmol) と、飽和水酸化カリウムエタノール溶液 (3 ml) との混合物に 10 (3.2 g、12 mmol) のドライ THF (20 ml) 溶液を添加した。この混合物を暗所で 2 時間攪拌し、次にセライトパッドを通して濾過した。この濾液の真空中での濃縮が 11 (3.1 g、100%) を暗赤色油として生じた; ¹H(CDC₁₃) 3.90 - 3.94 (m, 2H, OCH₂ CH = C H₂), 4.38 (s, 2H, Ar C H₂ O), 5.05 - 5.26 (m, 2H, OCH₂ CH = C H₂), 5.74 - 5.94 (m, 1H, OCH₂ CH = C H₂), 7.12 - 7.36 (m, 9H, Ar - H) ppm; ^c 71.0, 71.6 (OCH₂ CH = C H₂, Ar C H₂ O), 117.0 (OCH₂ CH = C H₂), 124.9, 125.0, 125.4, 128.5, 129.0 (Ar - C), 129.8, 130.1 (1-, 1' - C), 134.5 (OCH₂ CH = C H₂), 135.6 (4 - C) ppm; ^m_ax (薄膜) 3029, 2855, 2038, 1596, 50

1512, 1494, 1085 cm⁻¹; m/z (FI⁺) 264 ([M]⁺, 70%), 252 (100%), 196 (35%); 測定 (FI⁺) 264.1250, C₁₇H₁₆N₂O 理論 264.1263。

【0222】

実施例6：オレフィンポリマー(12)の製造

1-(アリルオキシメチル)-4-(ジアゾ(フェニル)メチル)ベンゼン(11)を実施例5において記述されるように製造した。11のTHF溶液をポリマー上に被覆し、120℃に15分間加熱し、次にアセトンで洗浄してオレフィン官能化ポリマー12を生じた。

【0223】

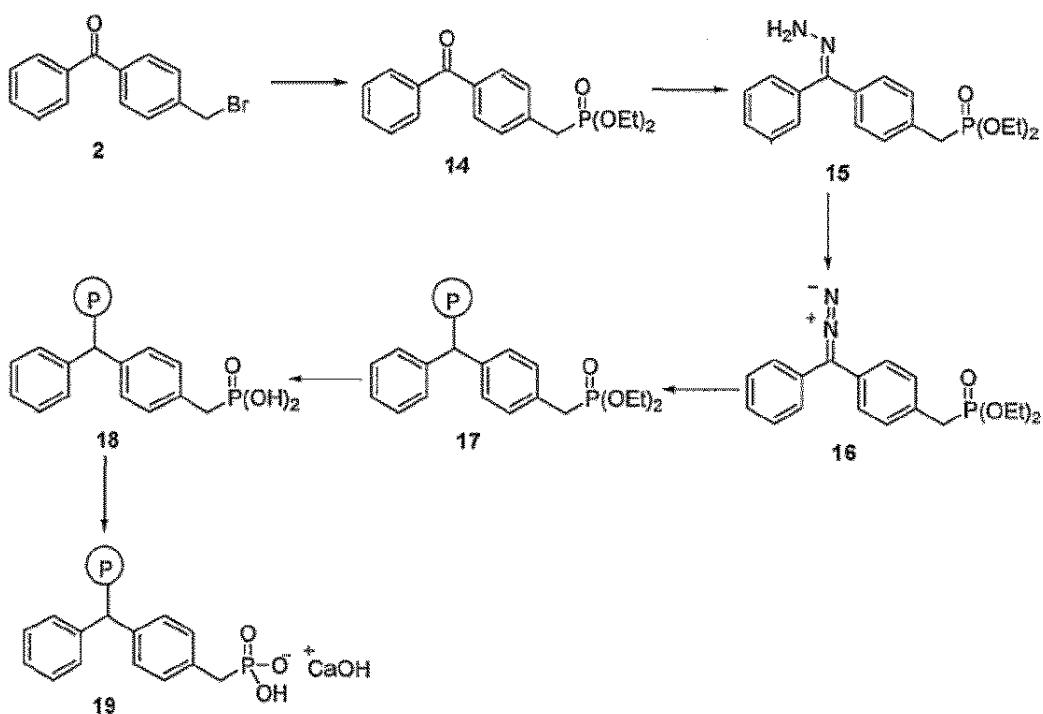
実施例7：エポキシドポリマー(13)の製造

オレフィン官能化ポリマー12を実施例6において記述されるように製造した。オレフィン官能化ポリマー12を含むフラスコにメタクロロ化安息香酸DCM溶液を添加した。このポリマーを20時間浸漬し、次に濾過し、DCMおよび水で洗浄してエポキシド官能化ポリマー13を生じた。

【0224】

スキーム3に示されるように[4-(ジアゾ-フェニル-メチル)-ベンジル]ホスホン酸ジエチルエステル(16)を製造し、ポリマーを官能化した。

【化92】



【0225】

実施例8：[4-(ジアゾ-フェニル-メチル)-ベンジル]ホスホン酸ジエチルエステル(16)の製造

4-(ベンゾイルベンジル)ホスホン酸ジエチルエステル(14)
4-ブロモメチルベンゾフェノン(2)を比較例1において記述されるように製造した。
2(7.8g、28mmol)のトリエチルホスフィット(20ml)溶液を加熱して

10

20

30

40

スキーム3

50

4時間還流し、次に真空中で濃縮した。残留物を65%酢酸エチル：ガソリンで溶出するシリカゲル上のフラッシュクロマトグラフィーによって精製して14(8.1g、86%)を淡黄色油として生じた；_H(CDCl₃)1.24(6H, dt, J_{H-H}=7.1Hz, J_{H-P}=3.6Hz, 2xCH₂CH₃), 3.22(2H, d, J_{H-P}=22.1Hz, ArCH₂P), 4.04(4H, q, J_{H-H}, J_{H-P}=7.1Hz, 2xCH₂CH₃), 7.47-7.78(9H, m, Ar-H)ppm; _c(CDCl₃)16.4(d, J_{C-P}=4.9Hz, 2xCH₂CH₃), 33.9(d, J_{C-P}=137.5Hz, ArCH₂P), 62.3(d, J_{C-P}=7.0Hz, 2xCH₂CH₃), 128.3および129.7(3-, 5-, 3'-, 5'-C), 130.3および132.3(2-, 6-, 2', -6'-C), 132.4(4'-C), 136.1および136.7(1-, 1'-C), 137.5(4-C), 196.2(Ar₂CO)ppm; _P(CDCl₃)26.47ppm; _{max}(薄膜)2984(C-H_{st}), 1657(C=O_{st}), 1278(P=O_{st}), 1026(P-O_{st})cm⁻¹; m/z(ES⁺)333([M+H]⁺5%), 355([M+Na]⁺10%), 391([M+NH₄+MeCN]⁺100%), 687([M₂+Na]⁺30%)。

【0226】

[4-(ヒドラゾノ-フェニル-メチル)-ベンジル]ホスホン酸ジエチルエステル(15)

14(2.2g、6.6mmol)のメタノール(20ml)溶液にヒドラジン水和物(10ml)を添加した。この混合物を加熱して6時間還流し、次に真空中で濃縮した。残留物をDCMと水との間で分配し、有機相を回収し、濃縮して15(2.3g、100%)をシス異性体とトランス異性体との混合物として黄色油として生じた；_H(CDCl₃)1.23(6H, dt, J_{H-H}=7.1Hz, J_{H-P}=3.0Hz, 2xCH₂CH₃), 1.27(6H, dt, J_{H-H}=7.1Hz, J_{H-P}=3.0Hz, 2xCH₂CH₃'), 3.12(2H, d, J_{H-P}=17.6Hz, ArCH₂P), 3.23(2H, d, J_{H-P}=17.6Hz, ArCH₂P'), 4.08(4H, m, 2xCH₂CH₃), 5.44(2H, bs, NH₂), 7.47-7.78(9H, m, Ar-H)ppm; _c(CDCl₃)16.3(d, J_{C-P}=6.0Hz, 2xCH₂CH₃'), 16.4(d, J_{C-P}=6.2Hz, 2xCH₂CH₃'), 33.4(d, J_{C-P}=137.9Hz, ArCH₂P), 33.4(d, J_{C-P}=138.9Hz, ArCH₂P'), 62.1(m, 2xCH₂CH₃), 126.4-138.4(Ar-C), 148.3および148.4(Ar₂CNNH₂)ppm; _P(CDCl₃)26.04, 26.26ppm; _{max}(薄膜)3387(N-H_{st}), 2983(C-H_{st}), 1611(C=N_{st}), 1234(P=O_{st}), 1023(P-O_{st}); m/z(ES⁺)347.16([M+H]⁺60%), 26919([M+Na]⁺60%), 405.28([M+NH₄+MeCN]⁺100%); 測定(ES⁺)347.1541, C₁₈H₂₄N₂O₃P理論347.1525。

【0227】

[4-(ジアゾ-フェニル-メチル)-ベンジル]ホスホン酸ジエチルエステル(16)

酸化水銀(II)(0.21g、0.97mmol)と、硫化ナトリウム(0.16g、1.1mmol)と、飽和水酸化カリウムエタノール溶液(0.2ml)との混合物に15(0.28g、0.81mmol)のドライTHF(20ml)溶液を添加した。この混合物を暗所において1時間攪拌し、次にセライトパッドを通して濾過した。濾液の真空中での濃縮は16(0.25g、89%)を暗赤色油として生じた；_H(CDCl₃)1.28(6H, d, J_{H-H}=7.1Hz, 2xCH₂CH₃), 3.16(2H, d, J_{H-P}=21.7Hz, ArCH₂P), 3.98-4.13(4H, m, 2xCH₂CH₃), 7.15-7.43(9H, m, Ar-H)ppm; _c(CDCl₃)16.4(d, J_{C-P}=6.0Hz, 2xCH₂CH₃), 33.3(d, J_{C-P}=

138.2 Hz, Ar $\text{C}_2\text{H}_2\text{P}$), 62.1 (d, $J_{\text{C}-\text{P}} = 6.8 \text{ Hz}$, $2 \times \text{C}_2\text{H}_2\text{C}$
 H_3), 125.1, 125.2, 125.2, 125.6, 129.1 (Ar - C),
129.4 (4 - C), 130.4 および 130.5 (1 -, 1' - C) ppm; ρ (C
DC1₃) 26.37 ppm; \max (薄膜) 2982 (C - H_{st}), 2039 (C = N = N_{st}), 1248 (P = O_{st}), 1027 (P - O_{st}) cm⁻¹; m/z (ES⁺) 403 ([M + NH₄ + MeCN]⁺ 100%); 測定 (FI⁺) 344.1
778, C₁₈H₂₁N₂O₃P 理論 344.1290。

【0228】

実施例9：ホスホネートエステルポリマー(17)の製造

[4-(ジアゾ-フェニル-メチル)-ベンジル]ホスホン酸ジエチルエステル(16)
10)を実施例8において記述されるように製造した。16のDCM溶液をポリマー上に被覆し、100に10分間加熱し、次にDCMで洗浄して官能化ポリマー17を生じた。

【0229】

実施例10：ホスホン酸ポリマー(18)の製造

ホスホネートエステルポリマー(17)を実施例9に記述されるように製造した。ポリマー-ホスホネートエステル17を含むフラスコに1M塩酸を添加した。混合物を18時間攪拌し、濾過し、このポリマーを水で洗浄してポリマー-ホスホン酸18を生じた。

【0230】

実施例11：ホスホン酸カルシウム塩ポリマー(19)の製造

ポリマー-ホスホン酸18を水酸化カルシウム水溶液に6時間浸漬し、次に水で洗浄して
20ポリマー-ホスホン酸カルシウム塩19を生じた。

【0231】

実施例12：6および8の被覆および接着

処理ポリマー(6または8)のサンプルに要求されるコーティングを添加した。非官能化ポリマーの第二シートをトップに置き、ローラーを使用してラミネートを平らにした。コンポジット材料を(熱および/または光を使用して)硬化し、シートを分離し、テープ試験およびクロスハッチテープ試験を使用して接着に関してコーティングを試験した。

【0232】

表2：6および8のテープ試験およびクロスハッチ試験結果

試験	システム	コーティング	条件	テープ試験	クロスハッチ試験
1	6	Laromer 5000	UV硬化、次に140°C 5分	合格	合格
2	6	カチオン性コーティング混合物1	UV硬化	合格	合格
3	8	アクリレートコーティング混合物2	UV硬化	合格	不合格

【0233】

最後の二つの試験(試験2および3)を、ブランク材料において繰り返し、いずれの場合も結果は不合格であった。経験に基づいて、最初の試験(試験1)もまた、ブランク材料を使用して繰り返すと不合格になるであろう。

【0234】

テープ試験の説明：

処理ポリマーに接着テープのストリップを貼り付けた。いずれの場合も、適切な平滑工
50

ツジを有するツールでこすることによってテープを固定し、次にストリップを迅速に引きはがした。「合格」は、トップラミネート層がしっかりと残っている場合に当てはまる。

【0235】

クロスハッチ試験の説明：

処理ポリマーを鋭い刃でスクラッチして一連の「X」マークをつけ、次に接着テープのストリップを貼り付けた。いずれの場合も、適切な平滑エッジを有するツールでこすることによってテープを固定し、次にストリップを迅速に引きはがした。「合格」は、トップラミネート層がしっかりと残っている場合に当てはまる。

【0236】

テープ試験およびクロスハッチ試験の詳細な説明は、ASTM D3359に提供され 10 おり、これはこれらの試験の適用および実行に関する標準法を記述している。

【0237】

実施例13：MG63ヒト骨肉腫細胞株に対する生体適合性

A l a m a r B l u e 商標 増殖研究：

細胞を $10 \times 10 \text{ mm}$ 膜あたり 5×10^3 個の細胞で植え付け、2週間培養しておいた。このインヴィトロ(in vitro)培養期間内にA l a m a r B l u e 商標 アッセイを5日目、8日目および13日目の時点で行った。この研究を、非変性Hybond-N高分子膜(対照)並びにホスホン酸で官能化されたHybond-N膜(18)およびホスホン酸カルシウム塩で官能化されたHybond-N膜(19)に行った。結果を図1(ここで、対照は「C」と示される。)および以下の表3に示す。ホスホン酸官能化Hybond-N(18)を、実施例9および10において記述されるように、ポリマーとしてHybond-N膜を使用して、製造した。ホスホン酸カルシウム塩官能化Hybond-N(19)を、実施例9、10および11において記述されるように、ポリマーとしてHybond-N膜を使用して、製造した。

【0238】

表3：非変性 Hybond-Nポリマー(対照)および変性Hybond-Nポリマー
(18および19)におけるAlamarBlue商標 増殖研究の結果

時間／日	対照／ (平均RFU値)	18／ (平均RFU値)	19／ (平均RFU値)
5	1233.64	496.07	557.38
8	1962.44	1092.87	1961.33
13	3042.34	3288.06	3896.38

30

40

【図1】

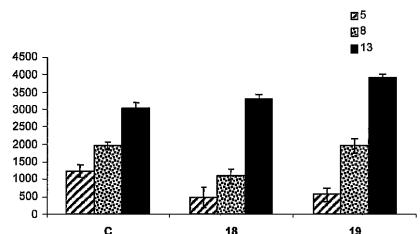


Fig. 1

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

B 32B 27/00

D

(72)発明者 マーク・モロニー

英国オーエックス1・3ティエイ、オックスフォード、マンスフィールド・ロード12番、ユニバ
ーシティ・オブ・オックスフォード、ケミストリー・リサーチ・ラボラトリーエン

(72)発明者 ジョン・ポール・グリフィス

英国オーエックス1・3ティエイ、オックスフォード、マンスフィールド・ロード12番、ユニバ
ーシティ・オブ・オックスフォード、ケミストリー・リサーチ・ラボラトリーエン

審査官 岩井 好子

(56)参考文献 国際公開第2006/075183 (WO, A1)

特表2002-529542 (JP, A)

特開平09-241405 (JP, A)

米国特許第03376278 (US, A)

特表2003-503160 (JP, A)

国際公開第01/004170 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 245/14

C07C 241/02

C08J 7/12

C09D 5/00

B32B 27/00

Caplus / REGISTRY (STN)