

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5901515号
(P5901515)

(45) 発行日 平成28年4月13日 (2016. 4. 13)

(24) 登録日 平成28年3月18日 (2016. 3. 18)

(51) Int. Cl. F I
CO8F 220/00 (2006.01) CO8F 220/00
CO8F 2/48 (2006.01) CO8F 2/48
CO9D 11/02 (2014.01) CO9D 11/02

請求項の数 19 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2012-501217 (P2012-501217)	(73) 特許権者	390009128
(86) (22) 出願日	平成22年2月25日 (2010. 2. 25)		エボニック レーム ゲゼルシャフト ミ
(65) 公表番号	特表2012-521453 (P2012-521453A)		ット ベシュレンクテル ハフツング
(43) 公表日	平成24年9月13日 (2012. 9. 13)		Evonik Roehm GmbH
(86) 国際出願番号	PCT/EP2010/052384		ドイツ連邦共和国 ダルムシュタット キ
(87) 国際公開番号	W02010/108752		ルシェンアレー (番地なし)
(87) 国際公開日	平成22年9月30日 (2010. 9. 30)		Kirschentallee, D-64
審査請求日	平成25年2月22日 (2013. 2. 22)		293 Darmstadt, Germ
(31) 優先権主張番号	102009001775.5		any
(32) 優先日	平成21年3月24日 (2009. 3. 24)	(74) 代理人	100099483
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 久野 琢也
		(74) 代理人	100061815
			弁理士 矢野 敏雄
		(74) 代理人	100112793
			弁理士 高橋 佳大

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 (メタ) アクリレートポリマー並びに前記ポリマーを、ポリマーに結合された紫外線開始剤として又は紫外線硬化性樹脂への添加剤として用いる使用

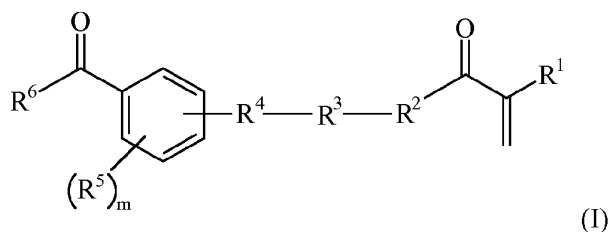
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の a) 及び b)

a) 0 . 1 ~ 99 . 9 質量 % の、一般式 (I)

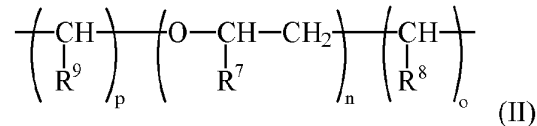
【化 1】



[式中、

R¹ は、水素又はメチルを意味し、R² は、酸素を表し、R³ は、一般式 I I

【化 2】



の基を表し、前記式中、

R^7 、 R^8 、 R^9 は、互いに無関係に、水素又はメチルであり、

n は、0から200までの整数であり、

o 及び p は、互いに独立して、0から2までの整数であり、その際、 n と o と p との合計が0である場合については、 R^3 は、結合であり、

R^4 は、結合、酸素、 NH 、 $\text{O}-\text{CO}-\text{O}$ 、 $\text{NH}-\text{CO}-\text{O}$ 、又は $\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}$ であり、

R^5 は、水素、ハロゲン又は1から20個の炭素原子を有する基を表し、前記基は、場合により酸素、窒素及び/又は硫黄で置換されており、その際、 m は、1から5までの整数を表し、かつ

R^6 は、フェニルを表す]の少なくとも1種の化合物、及び

b) 99.9~0.1質量%の、前記a)とは異なり前記a)と共重合可能な1種もしくは複数種の(メタ)アクリレートモノマー、

を有する混合物の重合によって得られ、その際、成分a)及びb)は、一緒になって、混合物の重合可能な成分の100質量%である(メタ)アクリレートポリマーを含む光開始剤であって、

前記(メタ)アクリレートポリマーは、1000g/モル以上から20000g/モル以下までの範囲の分子量の質量平均MWを有することを特徴とし、前記MWは、ゲル透過クロマトグラフィーによってポリメチルメタクリレート標準に対して測定され、

前記(メタ)アクリレートポリマーは、連鎖調節剤の存在下での重合によって得られ、かつ

前記連鎖調節剤が2-エチルヘキシルチオグリコレート及び/又はペンタエリトリットテトラチオグリコレートであり、成分a)及びb)の全質量に対して0.05~5質量%の量で存在する、前記光開始剤。

【請求項2】

R^1 がメチルであることを特徴とする、請求項1に記載の光開始剤。

【請求項3】

R^4 が結合を表すことを特徴とする、請求項1又は2に記載の光開始剤。

【請求項4】

$p = o =$ ゼロであり、かつ n が1と20との間の整数であることを特徴とする、請求項1から3までのいずれか1項に記載の光開始剤。

【請求項5】

R^7 が水素であることを特徴とする、請求項4に記載の光開始剤。

【請求項6】

$p = o = n =$ ゼロであることを特徴とする、請求項1から3までのいずれか1項に記載の光開始剤。

【請求項7】

全ての R^5 が水素であることを特徴とする、請求項1から6までのいずれか1項に記載の光開始剤。

【請求項8】

成分b)がメチルメタクリレートであることを特徴とする、請求項1から7までのいずれか1項に記載の光開始剤。

【請求項9】

成分b)が、エステル基中に3~5個の炭素原子を有する(メタ)アクリレートから選

10

20

30

40

50

扱されるモノマーであることを特徴とする、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の光開始剤。

【請求項 1 0】

成分 b) がブチルメタクリレートであることを特徴とする、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の光開始剤。

【請求項 1 1】

成分 b) がメチルメタクリレート及び n - ブチルメタクリレートを有するモノマーの混合物であることを特徴とする、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の光開始剤。

【請求項 1 2】

分子量の質量平均 MW が、1 0 0 0 g / モル以上から 1 0 0 0 0 g / モル以下までの範囲にあることを特徴とする、請求項 1 から 1 1 までのいずれか 1 項に記載の光開始剤。

10

【請求項 1 3】

分子量の質量平均 MW が 5 0 0 0 g / モル未満であることを特徴とする、請求項 1 から 1 2 までのいずれか 1 項に記載の光開始剤。

【請求項 1 4】

(メタ)アクリレートポリマーは懸濁重合又はパール重合によって得られる、請求項 1 から 1 3 までのいずれか 1 項に記載の光開始剤。

【請求項 1 5】

重合反応のための紫外線開始剤としての、請求項 1 から 1 4 までのいずれか 1 項に記載の光開始剤の使用。

20

【請求項 1 6】

反応性希釈剤中での、請求項 1 5 に記載の光開始剤の使用。

【請求項 1 7】

多価(メタ)アクリレート中での、請求項 1 6 に記載の使用。

【請求項 1 8】

トリプロピレングリコールジアクリレート中の 2 0 ~ 5 0 パーセント溶液(質量 / 質量)としての、請求項 1 7 に記載の使用。

【請求項 1 9】

低分子量アミン、ポリマーのアミン及び重合可能なアミンからなる群から選択される促進剤と組み合わせての、請求項 1 から 1 4 までのいずれか 1 項に記載の光開始剤の使用。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、ポリマーに結合された光開始剤としてもしくは紫外線硬化性樹脂において使用するための、(メタ)アクリレートポリマー、好ましくはベンゾフェノン含有の(メタ)アクリレートポリマーを記載している。

【0 0 0 2】

従来技術

ベンゾフェノン及び低分子量のベンゾフェノン誘導体は、広く知られた光開始剤である。照射に際して、エチレン性不飽和モノマーの重合又は架橋をもたらさうラジカルが形成される。

40

【0 0 0 3】

Carlini 他は、Polymer, 1983, Vol. 24, May, 第 599 頁以降において、側鎖にベンゾフェノン発色団を含むポリマー及びその高効率な光開始剤としての使用について報告している。アクリルオキシベンゾフェノンと、メチルアクリレート、メチルアクリレート又は 1 - アクリルオキシ - 2 - エトキシエタンとのコポリマーが開示されている。記載されるコポリマーは、約 1 0 ~ 9 0 モル%のアクリルオキシベンゾフェノン単位を有し、それは重合の光開始のために適している。想定される光開始剤の分子量の厳密な特定は、前記の公開公報では行われていない。

【0 0 0 4】

50

しかしながら、Carlini 他によって記載される製造方法（60 での AIBN を用いた重合）に基づき、当業者には、ただちに、ポリマーの分子量がかなり高くなければならず、かつ少なくとも 60000 の MW が得られるであろうことは明らかである。

【0005】

US 5,900,472 号 A は、光開始剤として使用するための共重合可能なベンゾフェノン誘導体を記載している。2 個～4 個の（メタ）アクリレート基を有するベンゾフェノン誘導体が表示され、並びに、多価のベンゾフェノン誘導体と（メタ）アクリレートとの反応により照射作用下で得られる紫外線硬化性の塗膜が考えられる。US 5,900,472 号 A によれば、多価のベンゾフェノン誘導体を使用して得られる塗膜は、それが "ブリード" の傾向をあまり示さない限りは、そのときまで知られていた公知の光開始剤を有する塗膜を凌駕する。今日まで、消費されない光開始剤は、この現象の傾向にあり、これは、その使用をわずかな可能性に限定する。

10

【0006】

公知の光開始剤が食品包装、例えば Tetrapak（登録商標）などの包装の使用のための添加剤として使用されるべきであれば、当然、ベンゾフェノンなどのマイグレーションの可能性がある光開始剤は絶対に許容されない。その他にも、ベンゾフェノン又は US 5,900,472 号 A の生成物の場合には悪臭の問題もありうる。

【0007】

Carlini 他によるポリマーに結合されたベンゾフェノンは、印刷インキの粘度に悪影響を及ぼしうる。高すぎる粘度は、反応動力学を妨げ、かつ印刷インキの不完全な硬化又は遅延された硬化をもたらすことがある。

20

【0008】

課題

冒頭に挙げられかつ議論された先行技術に鑑み、本発明の課題は、（メタ）アクリレートポリマー、好ましくはベンゾフェノン誘導体もしくはベンゾフェノ誘導体を含むポリマーであって、ポリマーの光開始剤として及び／又は光重合可能な樹脂への添加剤として使用するのに適した前記ポリマーを挙げることであった。

【0009】

該ポリマーは、簡単な基本構造単位から簡単な方法で得られるべきである。

【0010】

その他に、該ポリマーはできる限り反応性であるべきであり、かつ光開始剤として使用する際にできる限り完全に反応すべきである。

30

【0011】

前記の新規ポリマーは、また、その反応性に関して使用でき又は制御できるべきである。

【0012】

更に、前記ポリマーは、その使用後にできる限りほとんどブリードもしくはマイグレーションしないべきである。従って、前記ポリマーは、できる限り持続的に例えば得られる塗膜もしくは被覆に組み込まれているべきである。

【0013】

新規の光開始剤は、とりわけ、紫外線硬化性の印刷インキへの添加剤としても、とりわけ食品包装の印刷のためにも適しているべきである。

40

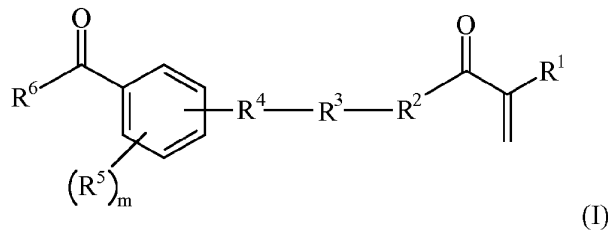
【0014】

解決手段

本発明の課題又は本発明の課題の部分態様は、以下の a) 及び b)

a) 0.1 ~ 99.9 質量%の、一般式 (I)

【化 1】



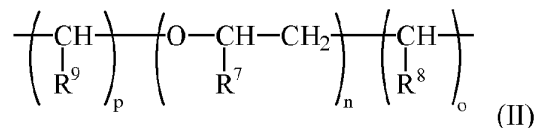
[式中、

R^1 は、水素又はメチルを意味し、

R^2 は、酸素又はNHを表し、

R^3 は、一般式 I I

【化 2】



の基を表し、前記式中、

R^7 、 R^8 、 R^9 は、互いに無関係に、水素又はメチルであり、

n は、0から200までの整数であり、

o 及び p は、互いに独立して、0から2までの整数であり、その際、 n と o と p との合計が0である場合については、 R^3 は、結合であり、

R^4 は、結合、酸素、NH、O-CO-O、NH-CO-O、NH-CO-NH又は硫黄であり、

R^5 は、水素、ハロゲン又は1から20個の炭素原子を有する基を表し、前記基は、場合により酸素、窒素及び/又は硫黄で置換されており、その際、 m は、1から5までの整数を表し、かつ

R^6 は、アリール基又はヘテロシクリル基を表す]の少なくとも1種の(メタ)アクリレート、及び

b) 99.9~0.1質量%の、前記a)とは異なり前記a)と共重合可能な1種もしくは複数種のエチレン性不飽和モノマー、

を有する混合物の重合によって得られ、その際、成分a)及びb)は、一緒になって、混合物の重合可能な成分の100質量%である(メタ)アクリレートポリマーであって、1000g/モル以上から50000g/モル以下までの範囲の分子量の質量平均MWを有することを特徴とし、前記MWは、ゲル透過クロマトグラフィーによってポリメチルメタクリレート標準に対して測定される前記(メタ)アクリレートポリマーによって解決される。

【0015】

かかるポリマーは、光開始剤として又は紫外線硬化性樹脂の硬化に際しての添加剤として、極めて好ましい被覆又は塗膜を設けることを可能にする。特に、紫外線硬化性印刷インキの成分としての前記ポリマーは、食品包装から包装された食品中へのマイグレーションの傾向にない。本発明によるポリマーに結合された光開始剤は、極めて十分に臭いが無い。さらに、印刷インキで使用する場合に、印刷インキの粘度は、通常印刷インキに添加される量によって影響されないか又はほんの少しだけしか影響されないの、硬化動力学の妨げにならない。それは改めて、本発明による光開始剤を有する印刷インキを存在する標準的印刷装置で使用することを可能にする。

【0016】

発明の詳細な説明

モノマー組成物は、一般式(I)の1種もしくは複数種の(メタ)アクリレートa)を

10

20

30

40

50

含む。モノマー混合物の(メタ)アクリレート a) の割合は、重合可能な成分の全質量 (a) と b) との合計) に対して 0.1 ~ 99.9 質量% の範囲にある。

【0017】

適宜、式 (I) のモノマーは、それぞれ重合性成分の全質量 (a) と b) との合計) に対して、0.5 ~ 50 質量% の範囲で、特に 2.0 ~ 35.0 質量% の範囲の量で、殊に好ましくは 5.0 ~ 30.0 質量% の量でモノマー混合物中に存在する。

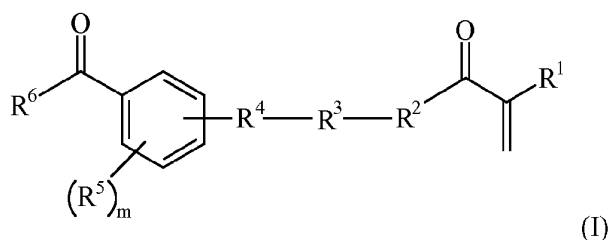
【0018】

本発明の範囲において、(メタ)アクリレートという表記とは、メタクリレート又はアクリレートも、メタクリレートとアクリレートとの混合物も表すと解される。

【0019】

モノマー a) は、一般式

【化3】



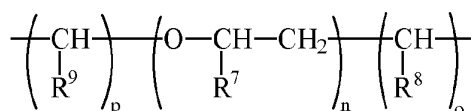
[式中、

R^1 は、水素又はメチルを意味し、

R^2 は、酸素又は NH を表し、

R^3 は、一般式 I I

【化4】



の基を表し、前記式中、

R^7 、 R^8 、 R^9 は、互いに独立して、水素又はメチルであり、

n は、0 から 200 までの整数であり、

o 及び p は、互いに独立して、0 から 2 の整数であり、その際、 n と o と p との合計が 0 である場合について、 R^3 は結合であり、

R^4 は、結合、酸素、NH、O - CO - O、NH - CO - O、HN - CO - NH 又は硫黄であり、

R^5 は、水素、ハロゲン又は 1 から 20 個の炭素原子を有する基を表し、前記基は場合により酸素、窒素及び / 又は硫黄で置換されており、その際、 m は、1 から 5 までの整数を表し、かつ

R^6 は、アリール基又はヘテロシクリル基を表し、前記基は適宜隣接するカルボニル基と結合して配置されている] の少なくとも 1 種の化合物である。

【0020】

本発明の方法の適切な一別形においては、基 R^1 は、メチル基を表す。

【0021】

特に好ましい更なる一変法においては、式 (I) で示され、基 R^2 が酸素を表す化合物が使用される。

【0022】

特に適切には、また、式 (I) で示され、 R^1 がメチル基を表し、かつ R^2 が酸素を表す

10

20

30

40

50

化合物である。前記の組み合わせにおいて、メタクリロイル基が該当する。

【 0 0 2 3 】

この例で示されるように、更なる詳細な説明の過程でも、好ましい又は適切な変法の組み合わせ及び並べ替えは、特に式 (I) で示され、特に好ましい基及び / 又は適切な基を有する化合物の使用に関して、ともに本発明に属し、開示されているものと見なされるべきである。

【 0 0 2 4 】

本発明による方法の更なる適切な一別形において、式 (I) で示され、式中、 R^3 及び / 又は R^4 が、重合性のエチレン性不飽和官能基のスペーサーを介した結合がエチレンオキシド基もしくはプロピレンオキシド基の形で行われるように選択される。この目的のためには、基 R^3 を、指数 $n + o + p$ の合計が 0 超であるように選択することが好ましい。特に適切には、 o 及び p は 0 が選択される一方で、 n は 0 より大きい整数であり、特に適切には 5 より大きく、なおもより好ましくは 10 より大きい。

【 0 0 2 5 】

基 $R^7 \sim R^9$ は、適切な一別形において、それが全体として水素であるように選択される。

【 0 0 2 6 】

しかし大きな関心が持たれているのは、また、式 (I) で示され、基 $R^7 \sim R^9$ が全体としてメチルを表す化合物である。

【 0 0 2 7 】

特に良好な一変法は、式 (I) で示され、その式中、 R^1 がメチルを表し、 R^2 が酸素を表し、 R^4 が結合を表し、 p 及び o が 0 であり、 R^7 が水素を表し、かつ指数 n が 1 ~ 50 の範囲の、特に好ましくは 2 ~ 20 の、なおもより好ましくは 5 ~ 10 の範囲の整数を意味する化合物の使用に際して達成される。

【 0 0 2 8 】

R^5 は、水素、ハロゲン又は 1 から 20 個の炭素原子を有する基であり、前記基は、場合により酸素、窒素及び / 又は硫黄で置換されており、その際、 m は、1 ~ 4 を表す。

【 0 0 2 9 】

本発明の特に適切な変法は、式 (I) で示され、全ての 4 つの R^5 が水素を表す化合物を使用する。

【 0 0 3 0 】

基 R^6 は、アリール基又はヘテロシクリル基である。特に適切には、 R^6 は、アリール基である。特に好ましくは、 R^6 は、フェニル基である。

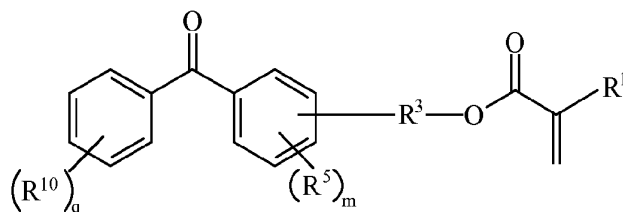
【 0 0 3 1 】

基の断片 - R^4 - R^3 - R^2 - と芳香族化合物との結合は、該芳香族化合物上のカルボニル官能基に対して o 位、 m 位又は p 位で行うことができる。好ましくはパラ結合、従って 1 - 4 結合である。

【 0 0 3 2 】

本発明の特に適切な一別形において、モノマー a) は、一般式 (I)

【 化 5 】



(I')

[式中、 R^1 、 R^3 及び R^5 並びに m は、式 (I) で上述した意味を採りうる] の少なくとも 1 種のベンゾフェノン (メタ) アクリレートである。

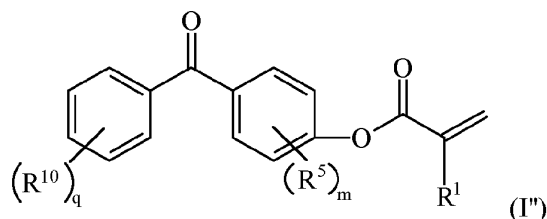
【 0 0 3 3 】

R^{10} は、 R^5 とは独立して、 R^5 の意味を取りうる。すなわち、 R^{10} は、水素、ハロゲン又は1～20個の炭素原子を有する基を表し、前記基は、場合により酸素、窒素及び/又は硫黄で置換されており、その際、 q は、1～5を表す。

【 0 0 3 4 】

殊に好ましい本発明の一実施態様は、化合物 a) として、一般式 (I) の化合物に相当する化合物が使用される方法に向けられる。その際、モノマー a) は、一般式 I

【 化 6 】



10

[式中、 R^1 、 R^5 及び R^{10} 並びに m 及び q は、既に式 (I) 及び (I) で示した意味を有する] の少なくとも1種のベンゾフェノン (メタ) アクリレートである。

【 0 0 3 5 】

ハロゲンとは、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素の残基を表す。

【 0 0 3 6 】

1～20個の炭素原子を有する基には、排他的でないリストにおいて、とりわけ、 C_1 ～ C_{20} -アルキル、 C_2 ～ C_{20} -アルケニル、 C_2 ～ C_{20} -アルキニル、アリール又はヘテロシクリルが該当し、その際、前記アリール基もしくはヘテロシクリル基は、非置換であるか又は3個までの、フッ素の場合にはまた同一もしくは異なる基の最大数まで備えられていてよく、かつ上述のアルキル基、アルケニル基又はアルキニル基においては、1もしくは複数の、好ましくは3個までの隣接していない飽和炭素単位が、ヘテロ原子単位、例えば酸素又は硫黄によって置き換えられていてよく、かつその際、更に3～6個の場合により上述のように変性された炭化水素基は、環を形成してよく、かつこれらの炭化水素基は、示された選択枝で又はそれをなくして、場合により1もしくは複数の、好ましくは3個までの、ハロゲンの場合には、同一もしくは異なる基の最大数までで一連のハロゲン、好ましくはフッ素、アリール、アリールオキシ、アリールチオ、 C_3 ～ C_8 -シクロアルコキシ、 C_3 ～ C_8 -シクロアルキルチオ、ヘテロシクリル、ヘテロシクリルオキシ又は C_1 ～ C_2 -アルコキシカルボニルで置換されていてよく、その際、脂環式の、芳香族の又は複素環式の環系は、同様に挙げられる置換基のもとで非置換であるか、又は3個までの、フッ素の場合にはまた同一もしくは異なる置換基の最大数までが備えられていてよい。

20

30

【 0 0 3 7 】

表現 " C_1 ～ C_{20} -アルキル" とは、1～20個の炭素原子を有する非分枝鎖状もしくは分枝鎖状の炭化水素基を表し、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、1-ブチル基、2-ブチル基、2-メチルプロピル基又は t -ブチル基並びに例えばペンチル基、2-メチルブチル基、1,1-ジメチルプロピル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基又は1,1,3,3-テトラメチルブチル基並びに例えばノニル基、1-デシル基、2-デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、ペンタデシル基もしくはエイコシル基を表す；

表現 " C_2 ～ C_{20} -アルケニル" とは、例えばビニル基、アリル基、2-メチル-2-プロペニル基又は2-ブテニル基並びに例えば2-ペンテニル基、2-デセニル基又は2-エイコセニル基を表す；

表現 " C_2 ～ C_{20} -アルキニル" とは、例えばエチニル基、プロパルギル基、2-メチル-2-プロビニル基又は2-ブチニル基並びに例えば2-ペンチニル基又は2-デシニル基を表す；

表現 "アリール" とは、好ましくは6～14個の、特に6～12個の炭素原子を有する同素

40

50

環式の芳香族基、例えばフェニル、ナフチル又はビフェニリル、好ましくはフェニルを表す。

【0038】

表現"アリールオキシ"とは、例えばフェノキシ基又は1 - もしくは2 - ナフチルオキシ基を表す；

表現"アリールチオ"とは、例えばフェニルチオ基又は1 - もしくは2 - ナフチルチオ基を表す；

表現" $C_3 \sim C_8$ - シクロアルコキシ"とは、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基又はシクロオクチル基であって、酸素を介して結合されている基を表す；

表現" $C_3 \sim C_8$ - シクロアルキルチオ"とは、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基又はシクロオクチル基であって、硫黄原子を介して結合されている基を表す。

【0039】

表現"ヘテロシクリル"とは、複素芳香族又は複素脂肪族の環系を表し、その際、"複素芳香族の環系"とは、アリール基であって、少なくとも1つのCH基がNによって置き換えられており、かつ/又は少なくとも2つの隣接したCH基がS、NHもしくはOによって置き換えられている基を表し、例えばチオフエン、フラン、ピロール、チアゾール、オキサゾール、イミダゾール、イソチアゾール、イソキサゾール、ピラゾール、1, 3, 4 - オキサジアゾール、1, 3, 4 - チアジアゾール、1, 3, 4 - トリアゾール、1, 2, 4 - オキサジアゾール、1, 2, 4 - チアジアゾール、1, 2, 4 - トリアゾール、1, 2, 3 - トリアゾール、1, 2, 3, 4 - テトラゾール、ベンゾ[b]チオフエン、ベンゾ[b]フラン、インドール、ベンゾ[c]チオフエン、ベンゾ[c]フラン、イソインドール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾイソキサゾール、ベンゾイソチアゾール、ベンゾピラゾール、ベンゾチアジアゾール、ベンゾトリアゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフエン、カルバゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、1, 3, 5 - トリアジン、1, 2, 4 - トリアジン、1, 2, 4, 5 - トリアジン、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、1, 8 - ナフチリジン、1, 5 - ナフチリジン、1, 6 - ナフチリジン、1, 1 - ナフチリジン、フタラジン、ピリドピリミジン、プリン、プテリジン又は4H - キノリジンの基を表す；表現"複素脂肪族の環系"とは、シクロアルキル基であって、少なくとも1つの炭素単位がO、S又は基NRによって置き換えられており、かつRが水素、 $C_1 \sim C_4$ - アルキル又はアリールを意味する基を表す；

表現"ヘテロシクリルオキシ"とは、上述の複素環式の基であって、酸素原子を介して結合されている基を表す；

$C_1 \sim C_2$ - アルコキシカルボニルとは、メトキシカルボニル基又はエトキシカルボニル基を表す。

【0040】

既に挙げられるように、本発明の好ましい実施態様において、該組成物は、 R^1 がメチルであることを特徴とする。

【0041】

特に関心が持たれているのは、また、 R^2 が酸素である組成物である。

【0042】

特に関心が持たれているのは、また、 R^4 が結合である組成物である。

【0043】

特に関心が持たれているのは、また、 $p = o = 0$ であり、かつnが1から20の間の整数である組成物である。前記の場合については、 R^7 が水素である場合に特に適切である。

【0044】

選択的には、また、 $p = o = n = 0$ である場合が特に好ましい。

【 0 0 4 5 】

特に関心が持たれているのは、また、全ての R^5 が水素である組成物である。

【 0 0 4 6 】

特に関心が持たれているのは、また、 R^6 がフェニルである組成物である。

【 0 0 4 7 】

殊に適切には、成分 a) として、本発明による組成物のためのポリマー B) の作成のためにメタクリロイルオキシベンゾフェノン又はベンゾフェノンメタクリレートが使用される。

【 0 0 4 8 】

式 (I)、(I) 及び (I) の化合物は、購入できるか、又は文献公知の方法により製造される。製造のための考えられる方法には、例えば (メタ) アクリレートと、相応のアルコール又はアルコール前駆体化合物との反応が該当する。

10

【 0 0 4 9 】

前記モノマー組成物は、更に、a) と共重合できるが、これとは異なる 1 種もしくは複数種のエチレン性不飽和のコモノマー b) を含む。該コモノマーの割合は、重合可能な成分の質量 (a) + b) の質量の合計) に対して、99.9 ~ 0.01 質量%、特に 50.0 ~ 99.5 質量%、適切には 65.0 ~ 98.0 質量%、特に好ましくは 70.0 ~ 35.0 質量% の範囲にある。

【 0 0 5 0 】

この関連で好適なコモノマー b) は、例えば式 (I I I)

20

【 化 7 】



[式中、 R^{1*} 及び R^{2*} は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、CN、1 ~ 20 個の、好ましくは 1 ~ 6 個の、特に好ましくは 1 ~ 4 個の炭素原子を有し、それが 1 ~ (2 n + 1) 個のハロゲン原子で置換されていてよく、n がアルキル基の炭素原子の数である直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキル基 (例えば CF_3)、2 ~ 10 個の、好ましくは 2 ~ 6 個の、特に好ましくは 2 ~ 4 個の炭素原子を有し、それが 1 ~ (2 n - 1) 個のハロゲン原子、好ましくは塩素で置換されていてよく、n がアルキル基の炭素原子の数である、不飽和の直鎖状もしくは分枝鎖状のアルケニル基もしくはアルキニル基 (例えば $CH_2 = CCl -$)、3 ~ 8 個の炭素原子を有し、それが 1 ~ (2 n - 1) 個のハロゲン原子、好ましくは塩素で置換されていてよく、n がシクロアルキル基の炭素原子の数であるシクロアルキル基、6 ~ 24 個の炭素原子を有し、それが 1 ~ (2 n - 1) 個のハロゲン原子、好ましくは塩素及び / 又は 1 ~ 6 個の炭素原子を有するアルキル基で置換されていてよく、n がアリール基の炭素原子の数であるアリール基、 $C(=Y^*)R^{5*}$ 、 $C(=Y^*)NR^{6*}R^{7*}$ 、 $Y^*C(=Y^*)R^{5*}$ 、 SOR^{5*} 、 SO_2R^{5*} 、 OSO_2R^{5*} 、 $NR^{8*}SO_2R^{5*}$ 、 PR^{5*}_2 、 $P(=Y^*)R^{5*}_2$ 、 $Y^*PR^{5*}_2$ 、 $Y^*P(=Y^*)R^{5*}_2$ 、 NR^{8*}_2 であって追加の R^{8*} 基、アリール基もしくはヘテロシクリル基で第四級化されていてよいものからなる群から選択され、その際、 Y^* は、 NR^{8*} 、S もしくは O、好ましくは O であってよく、 R^{5*} は、1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキル基、1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキルチオ、 OR^{15} (R^{15} は、水素又はアルカリ金属である)、1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルコキシ、アリールオキシ又はヘテロシクリルオキシであり、 R^{6*} 及び R^{7*} は、独立して、水素又は 1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキル基であるか、又は R^{6*} 及び R^{7*} は、一緒になって、2 ~ 7 個の、好ましくは 2 ~ 5 個の炭素原子を有するアルキレン基を形成してよく、その際、それらは 3 ~ 8 員の、好ましくは 3 ~ 6 員の環を形成し、かつ R^{8*} は、水素、1 ~ 20 個の炭素原子を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキル基もしくは

30

40

50

はアリール基であり、その際、 R^{3*} 及び R^{4*} は、独立して、水素、ハロゲン（好ましくはフッ素もしくは塩素）、1～6個の炭素原子を有するアルキル基及び $COOR^{9*}$ からなる群から選択され、その際、 R^{9*} は、水素、アルカリ金属又は1～40個の炭素原子を有するアルキル基であり、又は R^{1*} 及び R^{3*} は、一緒になって、式 $(CH_2)_n$ の基（前記基は、1～2n個のハロゲン原子又は $C_1 \sim C_4$ -アルキル基で置換されていてよい）又は式 $C(=O)-Y^*-C(=O)$ の基を形成してよく、その際、n は、2～6、好ましくは3又は4であり、かつ Y^* は、上記定義の通りであり、かつ基 R^{1*} 、 R^{2*} 、 R^{3*} 及び R^{4*} の少なくとも2個は、水素又はハロゲンである]に相当する。

【0051】

これには、とりわけ、アリール（メタ）アクリレート、例えばベンジルメタクリレート、又はフェニルメタクリレート（その際、前記アリール基は、それぞれ非置換もしくは4置換までされていてよい）；ハロゲン化されたアルコールのメタクリレート、例えば2,3-ジブロモプロピルメタクリレート、4-ブロモフェニルメタクリレート、1,3-ジクロロ-2-プロピルメタクリレート、2-ブromoエチルメタクリレート、2-ヨードエチルメタクリレート、クロロメチルメタクリレート；ビニルハロゲン化物、例えば塩化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン及びフッ化ビニリデン；ビニルエステル、例えば酢酸ビニル；スチレン、側鎖中でアルキル置換基で置換されたスチレン、例えば -メチルスチレン及び -エチルスチレン、環上でアルキル置換基で置換されたスチレン、例えばビニルトルエン及びp-メチルスチレン、ハロゲン化スチレン、例えばモノクロロスチレン、ジクロロスチレン、トリブモスチレン及びテトラブモスチレン；複素環式のビニル化合物、例えば2-ビニルピリジン、3-ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、3-エチル-4-ビニルピリジン、2,3-ジメチル-5-ビニルピリジン、ビニルピリミジン、ビニルピペリジン、9-ビニルカルバゾール、3-ビニルカルバゾール、4-ビニルカルバゾール、1-ビニルイミダゾール、2-メチル-1-ビニルイミダゾール、N-ビニルピロリドン、2-ビニルピロリドン、N-ビニルピロリジン、3-ビニルピロリジン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルブチロラクタム、ビニルオキサラン、ビニルフラン、ビニルチオフェン、ビニルチオラン、ビニルチアゾール及び水素化ビニルチアゾール、ビニルオキサゾール及び水素化ビニルオキサゾール；ビニルエーテル及びイソプレニルエーテル；マレイン酸及びマレイン酸誘導体、例えばマレイン酸無水物、メチルマレイン酸無水物、マレインイミド、メチルマレインイミド；フマル酸及びフマル酸誘導体；アクリル酸及び（メタ）アクリル酸；ジエン、例えばジビニルベンゼン、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、例えば3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3,4-ジヒドロキシブチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2,5-ジメチル-1,6-ヘキサンジオール（メタ）アクリレート、1,10-デカンジオール（メタ）アクリレート；カルボニル含有メタクリレート、例えば2-カルボキシエチルメタクリレート、カルボキシメチルメタクリレート、オキサゾリジニルエチルメタクリレート、N-（メタクリロイルオキシ）ホルムアミド、アセトニルメタクリレート、N-メタクリロイルモルホリン、N-メタクリロイル-2-ピロリジノン、N-（2-メタクリロイルオキシエチル）-2-ピロリジノン、N-（3-メタクリロイルオキシプロピル）-2-ピロリジノン、N-（2-メタクリロイルオキシペンタデシル）-2-ピロリジノン、N-（3-メタクリロイルオキシヘプタデシル）-2-ピロリジノン；グリコールジメタクリレート、例えば1,4-ブタンジオールメタクリレート、2-ブトキシエチルメタクリレート、2-エトキシエトキシメチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート；エーテルアルコールのメタクリレート、例えばテトラヒドロフルフリルメタクリレート、ビニルオキシエトキシエチルメタクリレート、メトキシエトキシエチルメタクリレート、1-ブトキシプロピルメタクリレート、1-メチル-（2-ビニルオキシ）エチルメタクリレート、シクロヘキシルオキシメチルメタクリレート、メトキシメトキシエチルメタクリレート、ベンジルオキシメチルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、2-ブトキシエチルメタクリレート、2-エトキシエトキシメチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、アリル

10

20

30

40

50

オキシメチルメタクリレート、1 - エトキシブチルメタクリレート、メトキシメチルメタクリレート、1 - エトキシエチルメタクリレート、エトキシメチルメタクリレート及びエトキシ化(メタ)アクリレートであって、好ましくは1 ~ 20個の、特に2 ~ 8個のエトキシ基を有するもの；アミノアルキル(メタ)アクリレート及びアミノアルキル(メタ)アクリレートアミド、例えばN - (3 - ジメチルアミノプロピル)メタクリルアミド、ジメチルアミノプロピルメタクリレート、3 - ジエチルアミノペンチルメタクリレート、3 - ジブチルアミノヘキサデシル(メタ)アクリレート；(メタ)アクリル酸のニトリル及び別の窒素含有のメタクリレート、例えばN - (メタクリロイルオキシエチル)ジイソブチルケチミン、N - (メタクリロイルオキシエチル)ジヘキサデシルケチミン、メタクリロイルアミドアセトニトリル、2 - メタクリロイルオキシエチルメタクリルシアナミド、シアノメチルメタクリレート；複素環式の(メタ)アクリレート、例えば2 - (1 - イミダゾリル)エチル(メタ)アクリレート、2 - (4 - モルホリニル)エチル(メタ)アクリレート及び1 - (2 - メタクリロイルオキシエチル) - 2 - ピロリドン；オキシラニルメタクリレート、例えば2, 3 - エポキシブチルメタクリレート、3, 4 - エポキシブチルメタクリレート、10, 11 - エポキシウンデシルメタクリレート、2, 3 - エポキシシクロヘキシルメタクリレート、10, 11 - エポキシヘキサデシルメタクリレート；並びにグリシジルメタクリレートが該当する。

【0052】

特に適したモノマーb)には、とりわけ、メタクリレート、アクリレート、スチレン及び上述の群の2種以上の成分を含む混合物が該当する。(メタ)アクリレートのための例は、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、フェニルエチル(メタ)アクリレート、3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、メチル - もしくはエチルトリグリコールメタクリレート、ブチルジグリコールメタクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート並びにジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート及びその高級同族体、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート及びその高級同族体、1, 3 - 及び1, 4 - ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1, 12 - ドデカンジオールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、3 ~ 10モルのエチレンオキシドを有するエトキシ化トリメチロールプロパンのトリ(メタ)アクリレート、2 ~ 20モルのエチレンオキシド、好ましくは2 ~ 10モルのエチレンオキシドを有するエトキシ化ビスフェノールAのジ(メタ)アクリレート及び/又は1 ~ 15個のエチレンオキシド単位を有するポリエチレングリコールジメタクリレート及びアリル(メタ)アクリレートである。他の例は、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリルアミド、N - メチロール(メタ)アクリルアミド、マレイン酸及びコハク酸とヒドロキシエチルメタクリレートとのモノエステル並びにヒドロキシエチル(メタ)アクリレートのリン酸エステルであり、その割合は大抵は副次的なものである。

【0053】

更に、本発明によるポリマーの作成のために、複数種のモノマーb)を使用できることは自明である。例えば、本発明によるポリマーは、互いに異なる種類b)のモノマーの2種以上の重合によっても得ることができる。

【0054】

本発明にとって特に関心が持たれるのは、成分b)が(メタ)アクリレートモノマーか

ら選択されることを特徴とするポリマーである。この場合に、成分 b) がメチルメタクリレートであることが殊に好ましい。

【 0 0 5 5 】

更なる一実施態様においては、成分 b) が n - ブチルメタクリレートを有することが好ましい。

【 0 0 5 6 】

特定の本発明によるポリマーは、また、3 ~ 5 個の炭素原子をエステル基中に有する (メタ) アクリレートから選択される成分 b) を使用しても得られる。これには、とりわけプロピルメタクリレート、n - ブチルメタクリレート、t - ブチルメタクリレート及び n - ペンチルメタクリレートが該当する。上述のモノマーのうち、n - ブチルメタクリレ

10

【 0 0 5 7 】

特定の本発明によるポリマーは、同様に、b) がメチルメタクリレート及び n - ブチルメタクリレートを有するモノマーの混合物であることによって優れている。

【 0 0 5 8 】

殊に好ましい本発明によるポリマーは、ベンゾフェノンメタクリレート、メチルメタクリレート及び n - ブチルメタクリレートの共重合によって得られる。

【 0 0 5 9 】

本発明によるポリマーは、ラジカル重合によって得られる。慣用のフリーラジカル重合は、とりわけ、ウールマンの工業化学事典、第 6 版 (U l l m a n n s E n c y c l o p e d i a o f I n d u s t r i a l C h e m i s t r y , S i x t h E d i t i o n) に詳細に説明されている。

20

【 0 0 6 0 】

本発明の範囲において、重合は、ラジカル重合のための少なくとも 1 種の重合開始剤を使用して開始される。それには、とりわけ、当業界で広く知られるアゾ開始剤、例えば 2 , 2 - アゾビスイソブチロニトリル、2 , 2 - アゾビス (2 , 4 - ジメチルバレロニトリル) 及び 1 , 1 - アゾビスシクロヘキサノカルボニトリル、有機ペルオキシド、例えばジクミルペルオキシド、ジアシルペルオキシド、例えばジラウロイルペルオキシド、ペルオキシジカーボネート、例えばジイソプロピルペルオキシジカーボネート、ペルエステル、例えば t - ブチルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノエートなどが該当する。

30

【 0 0 6 1 】

本発明の目的のために殊に適した重合開始剤は、特に以下の化合物：メチルエチルケトンペルオキシド、アセチルアセトンペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド、t - ブチルペル - 2 - エチルヘキサノエート、ケトンペルオキシド、t - ブチルペルオクトエート、メチルイソブチルケトンペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、t - ブチルペルオキシベンゾエート、t - ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、2 , 5 - ビス (2 - エチルヘキサノイル - ペルオキシ) - 2 , 5 - ジメチルヘキサン、t - ブチルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、t - ブチルペルオキシ - 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサノエート、ジクミルペルオキシド、1 , 1 - ビス (t - ブチルペルオキシ) シクロヘキサン、1 , 1 - ビス (t - ブチルペルオキシ) - 3 , 3 , 5 - トリメチルシクロヘキサン、クミルヒドロペルオキシド、t - ブチルヒドロペルオキシド、ビス (4 - t - ブチルシクロヘキシル) - ペルオキシジカーボネート、2 , 2 - アゾビスイソブチロニトリル、2 , 2 - アゾビス (2 , 4 - ジメチルバレロニトリル) 、 1 , 1 - アゾビスシクロヘキサノカルボニトリル、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、t - アミルペルオキシピバレート、ジ - (2 , 4 - ジクロロベンゾイル) ペルオキシド、t - ブチルペルオキシピバレート、2 , 2 - アゾビス (2 - アミジノプロパン) ジヒドロクロリド、ジ (3 , 5 , 5 - トリメチル - ヘキサノイル) ペルオキシド、ジオクタノイルペルオキシド、ジデカノイルペルオキシド、2 , 2 - アゾビス (N , N - ジメチレンイソブチルアミジン) 、ジ (2 - メチルベンゾイル) ペルオキシド、ジメチル - 2 , 2 - アゾビスイソブチレート、2 , 2 - アゾビス (2 - メチルブチロニトリル

40

50

)、2,5-ジメチル-2,5-ジ(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)ヘキサン、4,4'-アゾビス(シアノペンタン酸)、ジ(4-メチルベンゾイル)ペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、t-アミルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルペルオキシ-イソブチレート並びに上述の重合開始剤の混合物である。

【0062】

本発明によるポリマーは、塊状でも又は溶液中でも得ることができる。しかしながら、懸濁重合法による重合、いわゆるパール重合によってそれを得ることが好ましい。直接的な懸濁重合法では、水不溶性のモノマーが水中に機械的攪拌によって懸濁される。該重合は、モノマー小滴中で"油溶性の"開始剤の添加によって開始される。小滴の接合(とそれによる懸濁液の凝固)は、例えばBa₂SO₄、ポリ(ビニルアルコール)などの"保護コロイド"(=懸濁剤)によって抑えられる。重合の完了後に、該ポリマーは、小さい小球(50~400 μm)の形で水中に分散されて存在する。この"水冷された塊状重合"では、熱の問題は生じず、有機溶剤をポリマー生成物から除去する必要はない。こうして得られる"パール重合体"は、しばしば造粒せずに更に加工することができる。

10

【0063】

本発明によるポリマーの製造のための重合は、連鎖移動剤の存在もしくは不在のいずれにおいても実施することができる。好ましくは、重合は、連鎖移動剤の存在下で、又はここで挙げられる調節剤の存在下で実施される。連鎖移動剤としては、ラジカル重合について説明される典型的な種、例えば当業者に公知のものを使用してよい。

20

【0064】

特に、メルカプタン、例えばn-ブチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、2-エチルヘキシルチオグリコレート又はペンタエリトリットテトラチオグリコレートの使用が推奨され、その際、該連鎖移動剤は、それぞれエチレン性不飽和化合物の全質量に対して、好ましくは0.05~5.0質量%の量で、有利には0.1~2.0質量%の量で、特に有利には0.2~1.0質量%の量で使用される。この関連で、当業者は、専門文献、特に刊行物のH. Rausch-Puntigam、T. Voelkerによる"アクリル化合物及びメタクリル化合物(Acryl- und Methacrylverbindungen)" Springer, Heidelberg, 1967; Houben-Weylの"有機化学の手法(Methoden der organischen Chemie)" XIV/1巻, 第66頁以降, Georg Thieme, Heidelberg, 1961及びKirk-Othmerの"化学技術事典(Encyclopedia of Chemical Technology)" 第1巻, 第296頁以降, J. Wiley, New York, 1978を参照することができる。本発明の範囲において、2-エチルヘキシルチオグリコレート又はペンタエリトリットテトラチオグリコレートを、連鎖移動剤又は調節剤として使用することは殊に好ましい。これらは、好ましい一実施態様においては、成分a)及びb)の全質量に対して、0.05~5質量%の量で使用される。

30

【0065】

本発明によるベンゾフェノン(メタ)アクリレート含有コポリマーの分子量は重要である。分子量の質量平均MWは、1000 g/モル以上から50000 g/モル以下までの範囲にある。MWが1000 g/モル未満である場合に、光開始剤により臭いがつきまとうことがある。更に、マイグレーションの安全性は場合によっては十分ではない。MWが50000 g/モルを上回る場合に、印刷インキの粘度は、公知の後続の問題を伴って、高くなりすぎるため、硬化過程の反応動力学が妨げられるか、又はしかしながら例えば反応性希釈剤(モノマー)を印刷インキ配合物に添加することが必要となる。本発明の範囲において、モノマー、重合開始剤、連鎖移動剤及び場合により溶剤の量は、好ましくは、分子量の質量平均が、1000と20000 g/モルとの範囲で、好ましくは1000と10000 g/モルとの範囲で、有利には1500から10000 g/モル未満までの範囲で、適切には2000~3500 g/モルの範囲で、特に2500~3500 g/モル

40

50

の範囲で得られるように選択される。分子量が5000g / モル未満であることも特に好ましい。前記値は、それぞれ分子量の質量平均 (Mw) に対するものである。

【0066】

分子量は、公知の方法に従って測定することができる。例えば、ゲル透過クロマトグラフィー、また"サイズ排除クロマトグラフィー (SEC)"としても知られるものを使用できる。同様に、浸透圧式方法、例えば"蒸気相浸透圧法 (Vapour Phase Osmometry)"が分子量の測定のために使用できる。上述の方法は、例えばP. J. Floryによる"ポリマー化学の原理 (Principles of Polymer Chemistry)" Cornell University Press (1953)、第VII章、266 - 316並びに"マクロ分子、ポリマー科学への導入 (Macromolecules, an Introduction to Polymer Science)", F. A. Bovey and F. H. Winslow, Editors, Academic Press (1979)、296 - 312並びにW. W. Yau、J. J. Kirkland及びD. D. Blyによる"最近のサイズ排除液体クロマトグラフィー (Modern Size Exclusion Liquid Chromatography)", John Wiley and Sons, New York, 1979に記載されている。好ましくは、本願で紹介されたポリマーの分子量の測定のためには、ゲル透過クロマトグラフィーが使用される。ポリメチルアクリレート標準に対して測定される。

10

【0067】

本発明によるポリマーに結合されたベンゾフェノンのガラス転移温度は、規定の範囲にわたり変動してよい。ガラス転移温度は、DSCによってDIN EN ISO 6721 - 2に従って測定して、適宜、 $T_g > 40$ である。 T_g が40 未満である場合に、より多量のポリマーに結合された開始剤は、印刷インキ又は塗膜で使用する際にそれらの硬度に悪影響を及ぼす。好ましくは、本発明の範囲において、ガラス転移温度 T_g は、50 超、なおもより好ましくは60 超である。

20

【0068】

本発明によるポリマーを得るための重合は、常圧で、減圧で又は過圧で実施できる。また重合温度は重要ではない。しかしながら一般に、その温度は、 $-20 \sim 200$ の範囲、好ましくは $0 \sim 180$ の範囲、より好ましくは $50 \sim 180$ の範囲、特に好ましくは $50 \sim 130$ の範囲、特に $60 \sim 120$ の範囲にある。

30

【0069】

重合は、好ましくは一定の反応温度で実施され、それは、重合反応全体の間、好ましくは ± 20 未満だけ、特に好ましくは ± 10 未満だけ、特に ± 5 未満だけ、望ましい温度だけ変動する。

【0070】

このために、重合容器は、好ましくは生ずる重合熱ができる限り迅速かつ良好に排出できる媒体で取り囲まれる。温度変動を更に低下させるためには、温度上昇のために、重合開始剤の添加速度を短時間高め、そして温度低下のために、重合開始剤の添加速度を短時間低めることで、重合容器中の温度を重合開始剤の添加速度によって制御することがとても適切と見なされている。

40

【0071】

更に、適切には、エチレン性不飽和化合物を含む反応混合物を反応容器中に初充填し、該反応混合物を最適な反応媒体を使用しつつ望ましい重合温度で、反応混合物が所望の重合温度を有するまで温度調節し、重合を重合開始剤の添加もしくは配量によって開始させ、そして重合開始剤の添加直後にもしくは重合開始剤の配量の開始直後に、温度調節媒体の温度を、予め調節された温度に対して、好ましくは $2 \sim 10$ だけ、特に $5 \sim 10$ だけ低下させるように実施される。

【0072】

本発明によるコポリマーは、特に適宜、重合反応のための紫外線開始剤として使用できる。この場合に、該ポリマーが反応性希釈剤中の溶液として存在する場合に特に好ましい

50

ことがある。反応性希釈剤とは、この関連においては、一方でポリマーに結合された紫外線開始剤を溶かすことができ、かつ他方ではポリマーの紫外線開始剤によって引き起こされる重合反応の間に反応に関与し、かつ製造されるべきポリマー中に重合導入される媒体を表す。本発明によるポリマーの使用のための殊に好適な反応性希釈剤は、例えば多価（メタ）アクリレートを含む。該当する多価（メタ）アクリレートには、とりわけジアクリレート又はトリアクリレートが数えられる。殊に好ましくは、例えばトリプロピレングリコールジアクリレートである。使用準備ができた溶液の濃度は、紫外線開始剤の所望の反応性に応じて軽く所望の使用目的に適合させることができる。10～70パーセント（質量／質量）の範囲の濃度が好ましいと判明した。特に、好ましくはトリプロピレングリコールジアクリレート中の20～50パーセント溶液（質量／質量）が好ましい。

10

【0073】

開始／架橋の速度は、特に好ましくは、促進剤アミンと組み合わせて使用することによって更に向上でき、又は所望の目標速度に適合することができる。

【0074】

本発明の特定の一実施形態においては、本発明によるベンゾフェノン含有のポリマーは、アミンと組み合わせて一緒に使用され、その際、該アミンは、低分子量アミン、ポリマーのアミン及び重合可能なアミンの群から選択される。

【0075】

特に好適なのは、NDEA（N-メチル-ジエタノールアミン）又はDMAEMA（2-ジエチルアミノエチルメタクリレート）と一緒に使用することである。

20

【0076】

好ましくは、本発明によるポリマーに結合された開始剤は、成功裏に紫外線硬化性樹脂への添加剤としても、特に印刷インキへの添加剤としても使用することができる。

【0077】

本発明の範囲で好ましい印刷インキの組成は、A.)着色剤と、B.)紫外線硬化性バインダーと、C.)慣用の助剤、例えばレオロジー、乾燥、光沢並びに表面硬度に影響する剤と、D.)本発明のポリマーに結合された開始剤A.)ないしD.)からの質量の合計に対して0.1～30質量%を含む。

【0078】

特に好適な印刷インキの別形は、本発明によれば

30

- A) 10～40質量%の着色剤；
- B) 10～50質量%のバインダー；
- C1) 20～80質量%の溶剤もしくは希釈剤
- C2) 0～10質量%のC1)とは異なる慣用の助剤、及び
- D) 0.5～25質量%の、本発明によるポリマーに結合された紫外線開始剤／架橋剤を含む。

【0079】

特に、成分A.)ないしD.)を以下の量：

- A) 約20質量%；
- B) 29～40質量%；
- C1) 約15質量%；
- C2) 9～26質量%、及び
- D) 10～16質量%

40

で含む組成物が好ましい。

【0080】

特定の一組成物は、

- 33～39質量%の反応性希釈剤；
- 15質量%のチキソトロピーペースト；
- 20質量%の艶消しペースト；
- 3質量%のホワイト用の光開始剤；

50

【 0 0 8 1 】

【 0 0 8 2 】

10

【 0 0 8 3 】

30

【 0 0 8 4 】

50

チルケトンもしくはシクロヘキサンで変性、エチルアセテート、2-プロパノール、1-メタクリル-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、水、アセトン、ベンジン、例えば脂環式化合物、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、エトキシプロピルアセテート、イソプロピルアセテート、メトキシプロピルアセテート、メチルエチルケトン、メトキシプロピルケトン、1-プロパノール、プロピルアセテート、プロピレングリコール、ジアセトンアルコール、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン、トルエン及び/又はキシレンが数えられる。

【0085】

好適な助剤には、とりわけ充填剤、例えば炭酸カルシウム (Kreide PW18)、酸化アルミニウム水和物 (PW24)、硫酸バリウム (PW21 - Schwerspat)、二酸化ケイ素 (シリカ SiO₂ PW27)、ケイ酸アルミニウム (Kaolin PW19) 又はケイ酸マグネシウム (Talkum PW26) 又は前記の充填剤の2種以上の混合物、ワックス、例えば天然ワックス、例えばカルナウバロウ又はオゾケライトワックス、合成ワックス、例えばPEワックス、酸化されたカルボキシ基含有PEワックス、フッ素化ワックス、PTFEワックス、石油ワックス、パラフィンゲル、セレシンワックス、脂肪酸アミド、例えばオレイン酸アミド又はステアリン酸アミド、可塑剤、例えば天然由来 (ヒマシ油、エポキシ化大豆油) もしくは合成由来の生成物、例えばフタル酸エステル (ジブチルフタレート (DBP)、ジイソブチルフタレート (DiBP)、ジオクチルフタレート (DOP)、ジイソオクチルフタレート (DiDP)、ジシクロヘキシルフタレート、ジイソノニルフタレート)、アビエチン酸塩、安息香酸塩、アジピン酸塩、セバシン酸塩、リン酸塩及び/又はアルキド樹脂、乾燥剤、例えば液状乾燥剤、例えば油溶性の金属セッケン (オクタノエート、樹脂酸塩、ナフテン酸塩、タル酸塩、リノール酸塩)、例えば乾式ペースト (油中の無機塩の分散液; アマニ油ワニス中でMg塩を磨砕)、乾燥を遅延する酸化防止剤、例えばオキシム、置換フェノール、芳香族アミン及びナフトール、湿潤剤、例えば無機湿潤剤、例えば酸、特に脂肪酸の塩、カチオン性湿潤剤、例えば第四級アンモニウム化合物、非イオン性湿潤剤、例えばエトキシ化アルキルフェノール並びに両性湿潤剤、例えばアルキルジメチルベタイン、中和剤、例えばアクリレート、アンモニアもしくはアミノアルコール、殺菌剤及び殺細菌剤、架橋剤、例えばポリイソシアネート又はポリアクリジン、D) とは異なる光開始剤、抑泡剤、錯形成剤及び別の添加剤が数えられる。

【図面の簡単な説明】

【0086】

【図1】図1は、本発明の原理的な試験構成を示している。

【図2】図2は、第2表に特徴付けられたポリマーの光開始剤を37.5質量%使用したトリプロピレングリコールジアクリレートの重合に関する温度/時間の推移を示している。

【図3】図3は、第2表に特徴付けられたポリマーの光開始剤を37.5質量%使用してMDEA (BPMA / MDEA = 1 / 2モラー) (MDEA = N-メチル-ジエタノールアミン) を添加したトリプロピレングリコールジアクリレートの重合に関する温度/時間の推移を示している。

【0087】

以下の実施例を、本発明の更なる説明のために用いる。

【0088】

(メタ) アクリレートポリマー、好ましくはベンゾフェノン含有のポリマーの製造例及び比較例1~11

重合の一般的な実施

攪拌モーターと金属羽根型攪拌機を有する2LのRettag反応器、還流冷却器、N₂切り換え、水浴サーモスタット並びに加熱エレメントからなる装置において、それぞれ約500gのパール重合体について以下の量を設定する。

【0089】

具体的な数値は例9に関連する。

【 0 0 9 0 】

実験 1 から 8 並びに 1 0 及び 1 1 についての量は、第 1 表に示される比率に相応して変更している。

【 0 0 9 1 】

相比 H_2O : モノマー = 2 . 0 : 1

モノマー相 :

MMA 300 . 0 g = モノマーの 60 %

nBMA 75 . 0 g = モノマーの 20 %

BPMA¹ 100 . 0 g = モノマーの 10 %

調節剤² 25 . 0 g = モノマーの 10 %

開始剤³ 0 . 5 g = モノマーの 0 . 10 %

水相 :

蒸留水 941 . 5 g

$Al_2(SO_4)_3 \cdot 14 H_2O$ 10 . 0 g = モノマーの 2 . 0 %

ソーダ溶液 (10 %) 44 . 0 g = 硫酸アルミニウムに対して 4 . 4 倍量

補助分散剤⁴ (1 %) 10 . 0 g = 硫酸アルミニウムの 100 %

補助分散剤⁵ (1 %) 10 . 0 g = 硫酸アルミニウムの 100 %

¹ 4 - ヒドロキシベンゾフェノンメタクリレート

² ペンタエリトリットテトラチオグリコレート

³ アゾ - ビス (イソブチロニトリル)

⁴ C15 パラフィンスルホネート、Na 塩、例えば乳化剤 K30 (Bayer)

⁵ ポリエチレングリコール、分子量 = > 5000、例えば Polywachs 5000 / 6000 (ヘキスト)

【 0 0 9 2 】

重合は以下のように行われる。全水量及び硫酸アルミニウムを、攪拌及び窒素の切り換えをしつつ 80 に加熱する。所定の温度に達したら、一気にソーダ溶液を添加して水酸化アルミニウムを沈殿させる。引き続き補助分散剤の添加を 1 % 溶液として行う。次いで水相の pH 値を調べる。これは 5 . 5 である。引き続きモノマー溶液を一回で (バッチ形態で) 添加する。温度最大後に、さらに 90 で 1 時間にわたり後攪拌する。引き続き、40 に冷却し、そして 50 % 硫酸 20 ml で酸性化させる。該バッチを更に冷却し、円

【 0 0 9 3 】

試験 1 ~ 11 についてのバッチ比並びに重合で得られた結果は、以下の第 1 表及び第 2 表に列挙する。

【 0 0 9 4 】

第 1 表

【表 1】

	MMA	n-BMA	4-ヒドロキシ ベンゾフェノン メタクリレート	ペンタエリトリット テトラチオグリコレート	特性決定		
					Tg [°C]	KGV V50 [μm]	
						US あり	US なし
例1	65	20	10	5	70	106	111
例2	55	20	20	5	73	110	116
例3	35	20	40	5	70	151	153
例4	52	20	20	8	55	110	125
例5	52	20	20	10	45	108	117
例6	58	20	20	2	84	82	/
例7	60	20	20	0	94	120	/
例8	62	20	10	8	55	59,6	/
例9	60	20	10	10	44	75,2	/
	MMA	n-BMA	4-ヒドロキシ ベンゾフェノン メタクリレート	2-エチルヘキシル チオグリコレート			
例10	52	20	20	8	44	74	/
	MMA	n-BMA	DMAEMA	ペンタエリトリット テトラチオグリコレート			
例11	65	20	10	5	66	253	/

【0095】

MMA：メチルメタクリレート

n-BMA：n-ブチルメタクリレート

DMAEMA：2-ジメチルアミノエチルメタクリレート

KGV：粒度分布

US：超音波

【0096】

KGV測定は、Malvern社のMastersizer 2000によって行った（超音波を使用もしくは不使用で）。

【0097】

ガラス温度の測定は、EN ISO 11357に従って行った。特に、ガラス転移温度Tg（本発明の範囲では、“ガラス温度”と同義）の測定は、ISO 11357-2に定められた方法に従って行った。

【0098】

本発明による（メタ）アクリレートポリマーの質量平均分子量Mwは、疎水性ポリマーについてのSEC（サイズ排除クロマトグラフィー）によって測定した。その際に、以下を特徴とする後続の測定システムを使用した：

カラム：

5本のSDVカラム 8×300mmもしくは8×50mm（マインツのPSS社製）

1本の溶剤ピーク分離カラム 8×100mm（Shodex社製）

【表2】

番号	タイプ		寸法
プレカラム	SDV 100 Å	10μ	8 x 50 mm
1	SDV LinL	10μ	8 x 300 mm
2	SDV LinL	10μ	8 x 300 mm
3	SDV 100 Å	10μ	
4	SDV 100 Å	10μ	8 x 300 mm
5	KF-800D		8 x 100 mm

10

【0099】

装置：

Agilent 1100シリーズ ポンプ G1310A

Agilent 1100シリーズ オートサンプラー G1313A

Agilent 1100シリーズ UVデテクター G1314A

Agilent 1100シリーズ RIデテクター G1362A

Agilent 1100シリーズ コントロールモジュール G1323B

Techlab カラムオープン K-5

カラムオープン：

調温35

溶出剤：

テトラヒドロフラン、それは永続的に蒸留され、ヘリウムでガス処理し、ポンプ循環させる

流速：

1ml / 分

注入容量：

100μl

検出：

RI： 調温35 アテニュエーション 250000nRIU / 1V

UV： 波長239nm アテニュエーション 500mAU / 1V

オフセット：

0.175ml（UVシグナルとRIシグナルとの間の時間オフセット）

EDV：

PSS WinGPCソフトウェア

試料溶液の濃度：

2g / l（Mw > 10⁶ : 1g / l ... 0.25g / l）

標準：

PMMA（例えばPSS（マインツ）社製及びPolymer Laboratories社製）

標準溶液の濃度（狭い分布）：

1g / l（Mw > 10⁶ : 0.5g / l、MW > 2 * 10⁶ : 0.25g / l）

内部標準：

o - ジクロロベンゼン = > 1.5mlのオートサンプラーバイアルあたり1滴

校正曲線：

20

30

40

50

内部標準 = 49 . 40 ml で

【 0 1 0 0 】

第 2 表 :

【 表 3 】

特性決定				
	Mn	Mw	D	PETG
例2	7470	12100	1,62	5
例4	4890	7330	1,5	8
例5	3950	5670	1,43	10
例6	18300	32100	1,75	2
例7	394000	2060000	5,22	0
				EHTG
例10	3130	6010	1,92	8

10

20

【 0 1 0 1 】

P E T G = ペンタエリトリットテトラチオグリコレート

E H T G = 2 - エチルヘキシルチオグリコレート

【 0 1 0 2 】

重合時間測定 :

ポリマー溶液を、試験管内で 20 g まで秤量した。試験管中央に、細い管を蓋で固定した。その細い管中に、ジエチレングリコールをキャリアー液体として約 6 cm まで満たした。温度計を真ん中の細い管中に配置し、そして試料をランプから 2 . 5 cm の間隔で置いた。そこから 1 mW / cm² の照射出力が生ずる。原理的な試験構成は、添付の図 1 に示されている。

30

【 0 1 0 3 】

紫外線重合時間測定の実施のために、第 2 表からの全てのポリマーを、すなわち B P M A 含量 (= 4 - ヒドロキシベンゾフェノンメタクリレート) 20 % を有するポリマーを引き合いに出した (例 2、例 4 ~ 7 及び例 10)。

【 0 1 0 4 】

重合時間測定に際して得られた結果を、添付の図 2 及び 3 に示す。これらの図面においては、以下のことが示されている。

【 0 1 0 5 】

図 2 は、第 2 表に特徴付けられたポリマーの光開始剤を 37 . 5 質量 % 使用したトリプロピレングリコールジアクリレートの重合に関する温度 / 時間の推移を示している。

40

【 0 1 0 6 】

図 3 は、第 2 表に特徴付けられたポリマーの光開始剤を 37 . 5 質量 % 使用して M D E A (B P M A / M D E A = 1 / 2 モラー) (M D E A = N - メチル - ジエタノールアミン) を添加したトリプロピレングリコールジアクリレートの重合に関する温度 / 時間の推移を示している。

【 0 1 0 7 】

最初の試験列 (図 2) において、以下の結果が得られた。U V - P Z は、個々の重合で達成された最高温度を表す。

【 0 1 0 8 】

【表 4】

ポリマーPIの調節剤含量	UV-PZ	
	T [°C]	t [分]
10% ペンタエリトリットテトラチオグリコレート	56,03	78,50
8% ペンタエリトリットテトラチオグリコレート	57,12	82,67
5% ペンタエリトリットテトラチオグリコレート	53,25	94,33
2% ペンタエリトリットテトラチオグリコレート	49,30	108,83
8% エチルヘキシルチオグリコレート	60,25	89,50

10

【0109】

図2から上述の値と組み合わせて、調節剤含量が高まると、従って分子量が下がると、反応の促進が起こることが認識される。

【0110】

第二の試験列（図3）において、以下の結果が得られた。

【0111】

【表 5】

ポリマーPIの調節剤含量	UV-PZ	
	T [°C]	t [分]
10% ペンタエリトリットテトラチオグリコレート	73,22	12,00
8% ペンタエリトリットテトラチオグリコレート	75,35	11,50
5% ペンタエリトリットテトラチオグリコレート	76,25	9,67
2% ペンタエリトリットテトラチオグリコレート	77,16	10,33
8% エチルヘキシルチオグリコレート	84,08	8,00

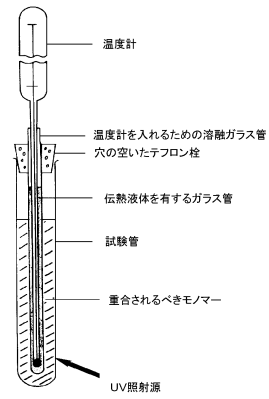
20

【0112】

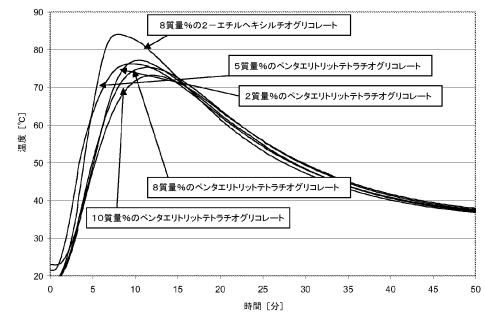
MDEAを添加した場合に重合は、全体としてかなりの規模で促進されることが認識される。

30

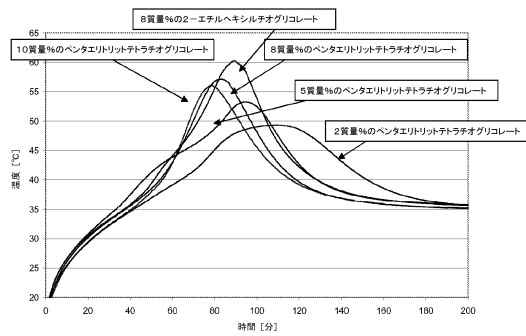
【図 1】



【図 3】



【図 2】



 フロントページの続き

- (74)代理人 100114292
弁理士 来間 清志
- (74)代理人 100128679
弁理士 星 公弘
- (74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
- (74)代理人 100156812
弁理士 篠 良一
- (74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (72)発明者 ゲロルト シュミット
ドイツ連邦共和国 アシャッフエンブルク ロートエッカーシュトラッセ 8 2
- (72)発明者 ラインホルト マーティン
ドイツ連邦共和国 パート ケーニヒ ニーダー - キンツィガー シュトラッセ 4 2
- (72)発明者 パトリック ハルトマン
ドイツ連邦共和国 ビュッテルボルン オーバードルフ 2 9
- (72)発明者 ヴォルフガング クレッセ
ドイツ連邦共和国 マインツ トゥホルスキーヴェーク 2 6
- (72)発明者 ヨアヒム クネーベル
ドイツ連邦共和国 アルスパッハ - ヘーンライン アルスパッハー シュトラッセ 1 1

審査官 藤井 勲

- (56)参考文献 特開平 1 0 - 2 7 9 8 5 9 (J P , A)
特表平 1 1 - 5 0 9 3 2 9 (J P , A)
特表 2 0 0 2 - 5 0 6 0 9 6 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 3 6 3 2 2 6 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 0 4 0 9 3 7 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 2 2 5 9 9 0 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 3 4 2 2 0 8 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 0 4 7 7 5 6 (J P , A)
特表 2 0 0 8 - 5 0 8 4 1 0 (J P , A)
特開 2 0 1 0 - 2 0 9 1 8 3 (J P , A)
C. Carlini et al. , Polymers containing side-chain benzophenone chromophores: a new class of highly efficient polymerization photoinitiators , POLYMER , Vol 24 , 599-606
- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 F 2 / 0 0 - 2 4 6 / 0 0
C 0 8 F 3 0 1 / 0 0
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)