

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5421533号
(P5421533)

(45) 発行日 平成26年2月19日(2014.2.19)

(24) 登録日 平成25年11月29日(2013.11.29)

(51) Int.Cl.

F I

B05D 7/24	(2006.01)	B05D 7/24	303E
B05D 5/04	(2006.01)	B05D 5/04	
C07C 69/738	(2006.01)	B05D 7/24	302Z
C07C 323/62	(2006.01)	C07C 69/738	CSPZ
C07D 295/18	(2006.01)	C07C 323/62	

請求項の数 7 (全 86 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-547451 (P2007-547451)
 (86) (22) 出願日 平成17年12月12日(2005.12.12)
 (65) 公表番号 特表2008-523987 (P2008-523987A)
 (43) 公表日 平成20年7月10日(2008.7.10)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2005/056683
 (87) 国際公開番号 W02006/067061
 (87) 国際公開日 平成18年6月29日(2006.6.29)
 審査請求日 平成20年12月10日(2008.12.10)
 (31) 優先権主張番号 04106822.2
 (32) 優先日 平成16年12月22日(2004.12.22)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 396023948
 チバ ホールディング インコーポレーテッド
 Ciba Holding Inc.
 スイス国, 4057 バーゼル, クリベツクシュトラーセ 141
 (74) 代理人 100078662
 弁理士 津国 肇
 (74) 代理人 100113653
 弁理士 東田 幸四郎
 (74) 代理人 100116919
 弁理士 齋藤 房幸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 強接着性コーティングの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

無機又は有機基材上への強接着性コーティングの製造方法であって、

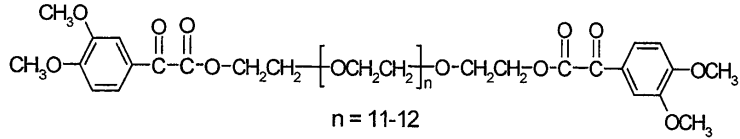
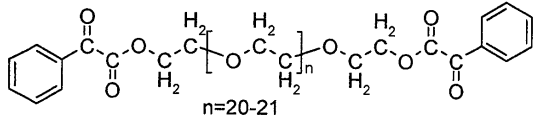
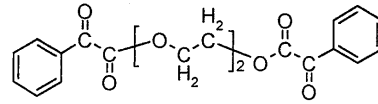
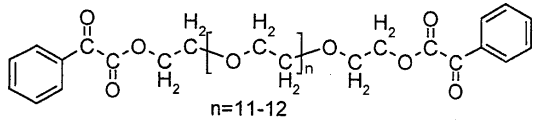
a) 無機又は有機基材上に、低温プラズマ処理、コロナ放電処理、オゾン化、又は紫外線照射、又は火炎処理を行い、

b) 1種以上の光開始剤、又は光開始剤と少なくとも1個のエチレン性不飽和基を含有するモノマー若しくはノ及びオリゴマーとの混合物、あるいは前述の物質の溶液、懸濁液、又はエマルションを、無機又は有機基材に塗布し、そして

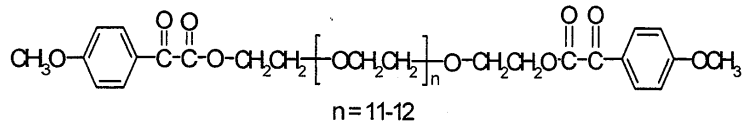
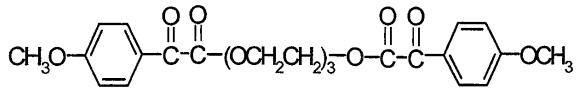
c) 場合により、適切な方法を用いて、これら前述の物質を乾燥するか、かつ/又は電磁波を照射し、

工程 b) において、

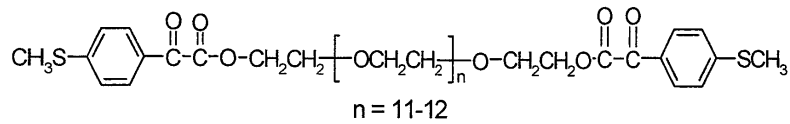
【化 1】

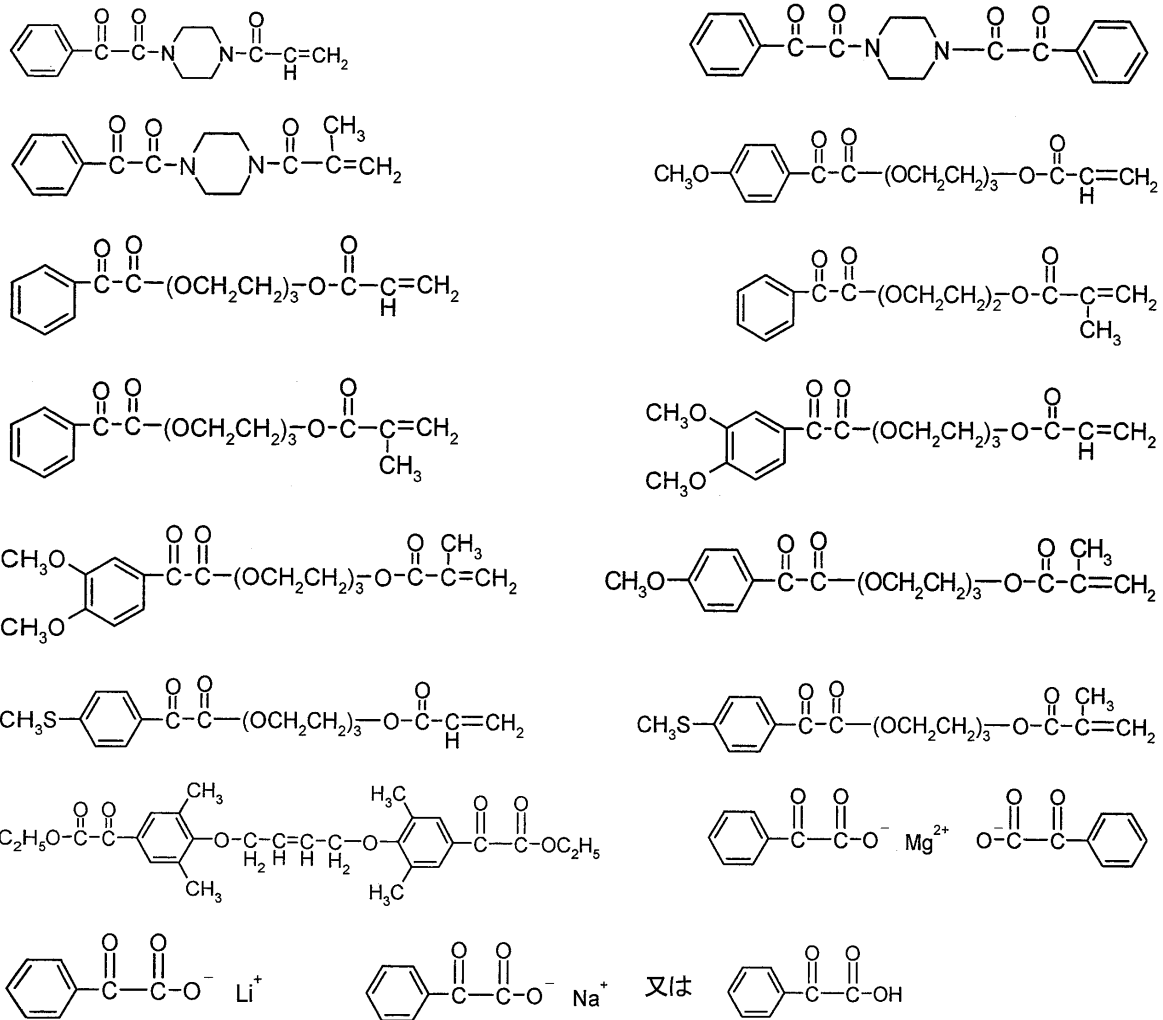


10



20





の光開始剤を少なくとも1種用いることを特徴とする、方法。

30

【請求項2】

d) 更なるコーティングを塗布し、そして乾燥又は硬化させる、請求項1記載の方法。

【請求項3】

更なるコーティングd)が、

d1) UV/VIS放射線若しくは電子ビームで硬化する、少なくとも1種の重合性モノマー、又はエチレン性不飽和のモノマー若しくはオリゴマーを含む、溶剤又は水系の組成物；あるいは

d2) 溶剤又は水系の通常の乾燥コーティング；あるいは

d3) 金属層

である、請求項2記載の方法。

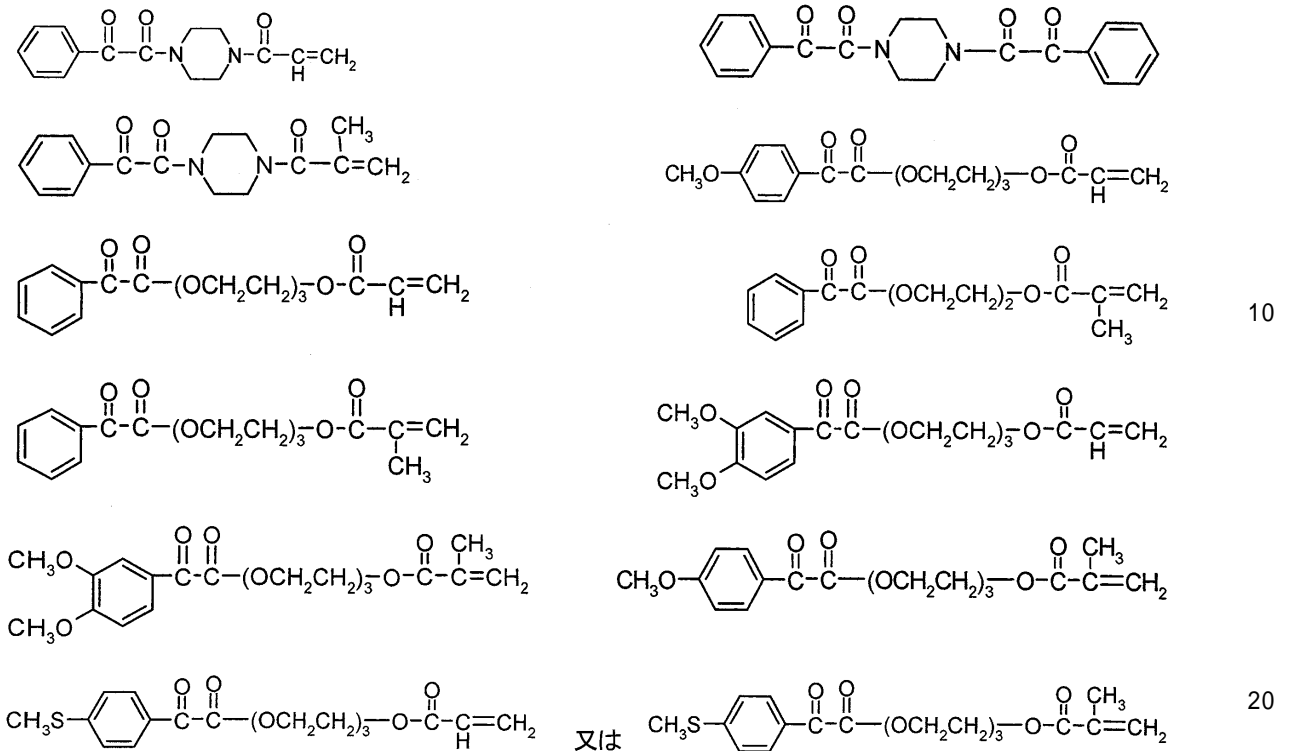
40

【請求項4】

工程b)において、光開始剤(1種又は複数種)又はそのモノマー若しくはオリゴマーとの混合物を、1種以上の液体と組み合わせて、溶液、懸濁液、及びエマルションの形態で用いる、請求項1~3のいずれか1項記載の方法。

【請求項5】

【化2】



の化合物。

【請求項6】

方法の工程b)における、光開始剤又は複数の光開始剤の濃度が、全配合物に基づいて0.0001~100%である、請求項1~4のいずれか1項記載の方法。

【請求項7】

請求項1~4のいずれか1項記載の方法により得た、強接着性コーティング。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、無機又は有機基材上へ強く接着するコーティングの製造方法であって、無機又は有機基材上で、低温プラズマ処理、コロナ放電処理、オゾン化、紫外線照射、又は火炎処理を実施し、無機又は有機基材に1種以上の光開始剤を常圧で塗布し、次いで光開始剤でそのようにしてプレコーティングされた基材を最終コーティング、印刷インクなどでコーティングする方法に関する。本発明はまた、新規な光開始剤に関する。

【0002】

コーティング(例えば仕上げ剤、ペイント、離型層、印刷インク、又は接着剤)の、無機又は有機基材、特に非極性基材、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、又はフッ素含有ポリオレフィン上への、接着特性は、多くの場合不十分である。そのため、満足な結果を実現するためには、追加処理を実施しなければならない。特別の下塗りコーティング、いわゆるプライマーを最初に塗布し、その後初めてそれに望ましいコーティングを塗布することにより、接着性を改良することができる。

40

【0003】

更なる可能性が、コーティングする基材をプラズマ処理又はコロナ処理にさらし、次いでそれらをコーティングすることであり、例えばアクリラートモノマーを用いるグラフトプロセスを、これら2つの操作の間に実施することが可能である(J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 31, 1307-1314(1993))。

50

【0004】

真空条件下と常圧下の両方での、低温プラズマの発生及び有機又は無機薄層のプラズマアシステッド蒸着が、ここしばらくの間公知になっている。基本的な原理及び適用が、例えば、H. Suhr, Plasma Chem. Plasma Process 3(1), 1, (1983)により記載されている。

【0005】

プラスチック表面をプラズマ処理に付すことができ、この結果、後続の塗布した仕上げ剤がプラスチック基材への改良された接着性を示すことも公知である。これは、H. J. Jacobaschらにより、Farbe + Lack 99 (7), 602-607 (1993)に、真空条件下での低温プラズマについて、そしてJ. Friedrichらにより、Surf. Coat. Technol. 59, 371-6 (1993)に、低温プラズマがコロナ放電へ変化する、真空中から常圧条件までの範囲のプラズマについて記載されている。

10

【0006】

初めに言及した種類に類似の方法が、WO 00/24527から公知である。その方法には、真空中での光開始剤の即時蒸着及びグラフトによる基材のプラズマ処理が記載されている。しかし、蒸着は、真空装置の使用を必要とし、蒸着速度が低いために、あまり有効ではなく、そして高い処理量を有する工業用途に適切でないということが欠点である。類似の方法が、WO 03/064061に開示されている。

【0007】

当技術分野において、実際に容易に実施することができ、そして装置の点からあまり高価でなく、それによってそれらの基材の後続のコーティングが改良される、基材の前処理の方法が必要とされている。

20

【0008】

コーティングする基材に、基材をプラズマ処理（低圧及び/又は常圧プラズマ）、コロナ処理、又は火炎処理に付した後に、特定の光開始剤を塗布し、このように処理した基材を場合により乾燥し、照射することにより、特に良好な接着性を有するコーティングが得られることが、今や見出された。得られたコーティングは、驚くべきことに良好な接着性を示す。

【0009】

したがって、本発明は、無機又は有機基材上への強接着性コーティングの製造方法であって、

30

a) 無機又は有機基材上に、低温プラズマ処理、コロナ放電処理、オゾン化、又は紫外線照射、又は火炎処理を行い、

b) 1種以上の光開始剤、又は光開始剤と少なくとも1個のエチレン性不飽和基を含有するモノマー若しくは/及びオリゴマーとの混合物、あるいは前述の物質の溶液、懸濁液、又はエマルジョンを、無機又は有機基材に塗布し、そして

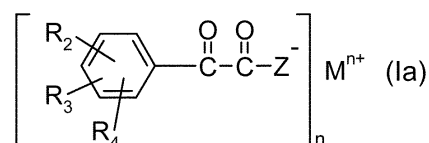
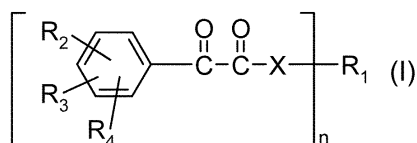
c) 場合により、適切な方法を用いて、これら前述の物質を乾燥し、及び/又は電磁波を照射し、

工程b)において、式I又はIa:

【0010】

【化28】

40



【0011】

〔式中、nは、1～4の数であり；

Xは、O、S、又はNR₅であり；

Zは、O又はSであり；

nが1である場合、R₁は、水素、C₁～C₅₀アルキル、C₂～C₂₄アルケニル、C₃～C₂₅

50

シクロアルキル； 1個以上のX₂で中断されたC₂～C₂₅₀アルキル； 1個以上のX₂で中断されたC₂～C₂₄アルケニル； 1個以上のX₂で中断されたC₃～C₂₅シクロアルキル（ここで前記基C₁～C₅₀アルキル、C₂～C₂₄アルケニル、C₃～C₂₅シクロアルキル； 1個以上のX₂で中断されたC₂～C₂₅₀アルキル； 1個以上のX₂で中断されたC₂～C₂₄アルケニル； 1個以上のX₂で中断されたC₃～C₂₅シクロアルキルは； 場合により1個以上のAで置換されている）であるか；

又はR₁は、場合によりA₁で置換されているフェニルであるか；

又は、XがNR₅である場合、R₅及びR₁は、N-原子と一緒にあって、場合によりN-原子のほかに別の基NR₅を含んでいる環を形成していてもよく；

nが2である場合、R₁は、二価の結合基であり；

nが3である場合、R₁は、三価の結合基であり；

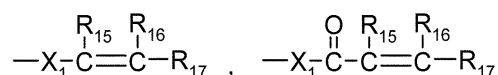
nが4である場合、R₁は、四価の結合基であり；

Mは、n価のカチオンであり；

Aは、

【0012】

【化29】



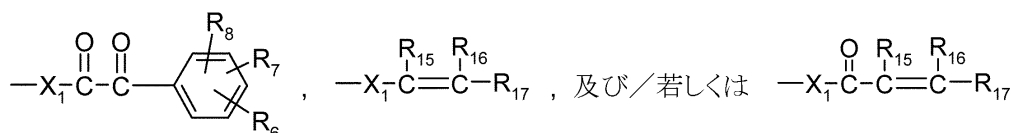
【0013】

、OR₉、SR₉、NR₁₀R₁₁、ハロゲン、非置換フェニル、又は1個以上のC₁～C₂₄アルキル、C₃～C₂₅シクロアルキル、C₂～C₂₄アルケニル、C₂～C₂₄アルキニル、フェニル、OR₉、SR₉、COR₉、COOR₉、OCOR₉、CON₁₀R₁₁、OCONR₁₀R₁₁、

1、

【0014】

【化30】



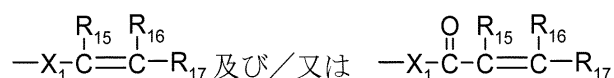
【0015】

で置換されたフェニルであり；

A₁は、C₁～C₂₄アルキル、1個以上のX₂で中断されたC₂～C₂₄アルキル； C₂～C₂₄アルケニル、1個以上のX₂で中断されたC₂～C₂₄アルケニル； C₃～C₂₅シクロアルキル； 1個以上のX₂で中断されたC₃～C₂₅シクロアルキル（ここで前記基C₁～C₂₄アルキル、1個以上のX₂で中断されたC₂～C₂₄アルキル、C₂～C₂₄アルケニル； 1個以上のX₂で中断されたC₂～C₂₄アルケニル； C₃～C₂₅シクロアルキル； 及び1個以上のX₂で中断されたC₃～C₂₅シクロアルキルは； 場合により1個以上のC₂～C₂₄アルキニル、フェニル、OR₉、SR₉、-COR₉、COOR₉、

【0016】

【化31】



【0017】

で置換されている）であるか；

あるいはA₁は、

【0018】

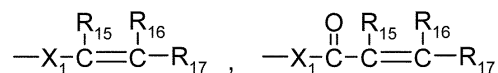
10

20

30

40

【化32】



【0019】

、OR₉、SR₉、NR₁₀R₁₁、非置換フェニル、又は1個以上のC₁~C₂₄アルキル、C₂~C₂₄アルケニル、C₃~C₂₅シクロアルキル、C₂~C₂₄アルキニル、フェニル、OR₉、SR₉、COR₉、COOR₉、OCOR₉、CON₁₀R₁₁、CONR₁₀R₁₁、

【0020】

【化33】



10

【0021】

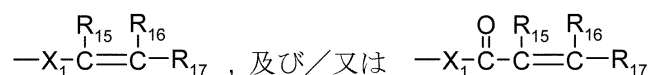
で置換されたフェニルであり；

R₂、R₃、及びR₄は、互いに独立に、水素、ハロゲン、CN、C₁~C₂₄アルキル、1個以上のX₂で中断されたC₂~C₂₄アルキル；C₂~C₂₄アルケニル、1個以上のX₂で中断されたC₂~C₂₄アルケニル；C₃~C₂₅シクロアルキル；1個以上のX₂で中断されたC₃~C₂₅シクロアルキル（ここで前記基C₁~C₂₄アルキル、1個以上のX₂で中断されたC₂~C₂₄アルキル、C₂~C₂₄アルケニル、1個以上のX₂で中断されたC₂~C₂₄アルケニル、C₃~C₂₅シクロアルキル、及び1個以上のX₂で中断されたC₃~C₂₅シクロアルキルは；場合により1個以上のC₂~C₂₄アルキニル、フェニル、ハロゲン、OR₉、SR₉、NR₁₀R₁₁、COR₉、COOR₉、OCOR₉、N(R₅)COR₉、CON(R₅)R₉、

20

【0022】

【化34】



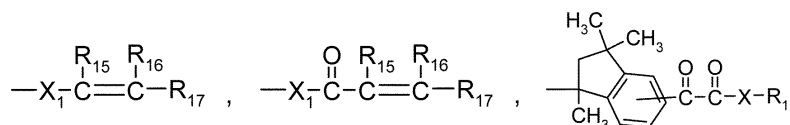
【0023】

で置換されている)であるか；

あるいはR₂、R₃、及びR₄は、

【0024】

【化35】



30

【0025】

、OR₉、SR₉、NR₁₀R₁₁、COR₉、COOR₉、OCOR₉、N(R₅)COR₉、CON(R₅)R₉、非置換フェニル、又は1個以上のOR₉、SR₉、NR₁₀R₁₁、COR₉、COOR₉、OCOR₉、N(R₅)COR₉、CONR₁₀R₁₁、CONR₁₀R₁₁、C₁~C₂₄アルキル、C₂~C₂₄アルケニル、C₃~C₂₅シクロアルキル、C₂~C₂₄アルキニル、フェニル、

40

【0026】

【化36】



【0027】

50

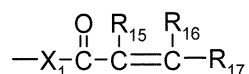
で置換されたフェニルであるか；

あるいは R_2 及び R_3 は、一緒になって $C_1 \sim C_6$ アルキレンを形成するか、又は R_2 及び R_3 は一緒になって、これらが結合したフェニル環に縮合したベンゼン環を形成し；

R_5 は、 n が 1 である場合の R_1 について示した意味の一つを有するか；又は R_5 は、

【0028】

【化37】



【0029】

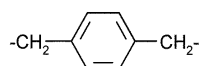
であり；

X_1 は、直接結合、O、S、又は NR_{12} であり；

X_2 は、O、S、 NR_{12} 、CO、COO、OCO、 $CONR_{12}$ 、 $NR_{12}CO$ 、 $OCONR_{12}$ 、 $NR_{12}COO$ 、 $NR_{12}CONR_{13}$ 、SO、 SO_2 、 $CR_{12}=CR_{13}$ 、C=C、 $N=C-R_{12}$ 、 $R_{12}C=N$ 、

【0030】

【化38】



【0031】

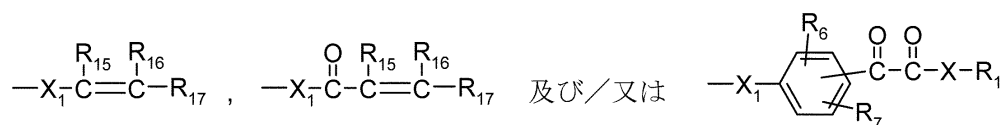
、フェニレン；又は A_1 で置換されたフェニレンであり；

R_6 、 R_7 、及び R_8 は、互いに独立に、 R_2 、 R_3 、及び R_4 について示したのと同じ意味を有し；

R_9 、 R_{10} 、及び R_{11} は、互いに独立に、水素、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル；1個以上の X_2 で中断された $C_2 \sim C_{24}$ アルキル； $C_2 \sim C_{24}$ アルケニル；1個以上の X_2 で中断された $C_2 \sim C_{24}$ アルケニル； $C_3 \sim C_{25}$ シクロアルキル；1個以上の X_2 で中断された $C_3 \sim C_{25}$ シクロアルキル（ここで前記基 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル；1個以上の X_2 で中断された $C_2 \sim C_{24}$ アルキル； $C_2 \sim C_{24}$ アルケニル；1個以上の X_2 で中断された $C_2 \sim C_{24}$ アルケニル； $C_3 \sim C_{25}$ シクロアルキル；及び1個以上の X_2 で中断された $C_3 \sim C_{25}$ シクロアルキルは；場合により1個以上の $C_2 \sim C_{24}$ アルキニル、フェニル、ハロゲン、CN、 OR_{12} 、 SR_{12} 、 $COOR_{12}$ 、

【0032】

【化39】



【0033】

1個以上で置換されている）であるか；

あるいは R_9 、 R_{10} 、及び R_{11} は、互いに独立に、非置換フェニル、又は1個以上の $COOR_{12}$ 、 $COOR_{12}$ 、 $OCOR_{12}$ 、 $CONR_{13}R_{14}$ 、 $OCONR_{13}R_{14}$ 、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{24}$ アルケニル、 $C_3 \sim C_{25}$ シクロアルキル、 $C_2 \sim C_{24}$ アルキニル、フェニル、 OR_{12} 、 SR_{12} 、

【0034】

【化40】



【0035】

10

20

30

40

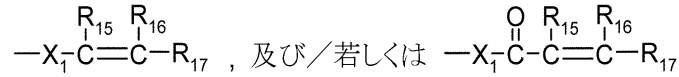
50

で置換されたフェニルであるか；

あるいは R_9 、 R_{10} 、及び R_{11} は、互いに独立に、非置換フェニル - $C_1 \sim C_4$ - アルキル、又は1個以上の COR_{12} 、 $COOR_{12}$ 、 $OCOR_{12}$ 、 $CONR_{13}R_{14}$ 、 $OCONR_{13}R_{14}$ 、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、 $C_3 \sim C_{25}$ シクロアルキル、 $C_2 \sim C_{24}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{24}$ アルキニル、フェニル、 OR_{12} 、 SR_{12} 、

【0036】

【化41】



10

【0037】

で置換されたフェニル - $C_1 \sim C_4$ アルキルであり；

R_{12} 、 R_{13} 、及び R_{14} は、互いに独立に、水素、フェニル、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル；1個以上の X_3 で中断された $C_2 \sim C_{24}$ アルキル； $C_2 \sim C_{24}$ アルケニル；1個以上の X_3 で中断された $C_2 \sim C_{24}$ アルケニル； $C_3 \sim C_{25}$ シクロアルキル；1個以上の X_3 で中断された $C_3 \sim C_{25}$ シクロアルキル（ここで前記基、フェニル、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル；1個以上の X_3 で中断された $C_2 \sim C_{24}$ アルキル； $C_2 \sim C_{24}$ アルケニル；1個以上の X_3 で中断された $C_2 \sim C_{24}$ アルケニル； $C_3 \sim C_{25}$ シクロアルキル；及び1個以上の X_3 で中断された $C_3 \sim C_{25}$ シクロアルキルは、場合により1個以上のOH又はハロゲンで置換されている）であり； X_3 は、O、S、又は NR_5 であり；そして

20

R_{15} 、 R_{16} 、及び R_{17} は、互いに独立に、水素、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、 $CH_2 - COOH$ 、 $COOH$ 、又はフェニルである）の光開始剤を少なくとも1種用いることを特徴とする方法に関する。

【0038】

本発明は、更に、

d) 更なるコーティング、例えばインク、ラッカー、又は金属層、又は接着性層、又は離型層を塗布し、そして乾燥又は硬化させる、

上記した方法に関する。

【0039】

本方法は、実施が簡単であり、単位時間当りの高い処理量を可能にする。

30

【0040】

本発明による方法では、プラズマ、コロナ、オゾン化、紫外線、また火炎で前処理した基材に、光開始剤若しくは複数の光開始剤、又はその溶剤若しくはモノマー中の溶液若しくは分散液を塗布した後、用いた任意の溶剤を蒸発させて除去するための任意の乾燥工程の後、光開始剤の固定工程をUV/VIS光に露光することより実施する。本明細書の文脈において、用語「乾燥」は、両方の変法、溶剤の除去と光開始剤の固定の両方を含む。

【0041】

上記の好ましい方法の工程c)において、乾燥、すなわち溶剤の除去は、任意である。例えば、溶剤を用いない場合、その工程は省くことができる。

【0042】

工程c)では、電磁波、特にUV/VIS放射線を照射することによる光開始剤の固定を行なわなければならない。

40

【0043】

上記の方法における方法の工程b)は、常圧下で行うのが好ましい。

【0044】

方法の工程b)において、光開始剤と、モノマー又は/及びオリゴマーとの混合物を用いる場合、1種以上の光開始剤と1種以上のモノマーとの混合物の使用が好ましい。

【0045】

真空条件下でプラズマを得る適切な方法は、文献にしばしば記載されている。電気エネルギーはインダクター又はコンデンサー手段により結合することができる。直流でも交流

50

でもよく、交流の周波数は、数kHzからMHz範囲までの範囲にわたることができる。マイクロ波範囲（GHz）での供給電力も可能である。

【0046】

プラズマの発生及び維持の原理は、例えば、上述したH. Suhrによる論文に記載されている。

【0047】

主要なプラズマガスとして、例えば、He、アルゴン、キセノン、N₂、O₂、H₂、CO₂、スチーム、又は空気を用いることができる。

【0048】

本発明による方法は、電気エネルギーの結合についてそれ自体感受性はない。

10

【0049】

本方法はバッチ的に、例えば回転ドラムで行っても、フィルム、ファイバー、又は織布の場合、連続的に行ってもよい。このような方法は公知であり、従来技術に記載されている。

【0050】

本方法はコロナ放電条件下で実施することもできる。コロナ放電は常圧条件下で発生し、用いるイオン化ガスは空気が最も多い。しかし、他のガス及び混合物も、例えばCOATING Vol. 2001, No. 12, 426, (2001)に記載されているように、原理的に可能である。コロナ放電におけるイオン化ガスとしての空気の利点は、操作を外側に開かれた装置中で実施することができることであり、例えば、フィルムを連続的に放電電極の間を通して引くことができる。このようなプロセス装置は公知であり、例えばJ. Adhesion Sci. Technol. Vol 7, No. 10, 1105, (1993)に記載されている。三次元加工物は、プラズマジェットを用いて、例えば、ロボットの補助を伴って輪郭を追いながら、処理することができる。

20

【0051】

基材の火炎処理は当業者に公知である。例えばフィルムの火炎処理用の、対応する工業用装置が市販されている。このような処理では、フィルムを、冷却された円筒形のローラー上を、通常は円筒形のローラーの全長に沿って平行に配置された一連のバーナーからなる火炎処理装置を通過して運ぶ。詳細を、火炎処理装置の製造会社のパンフレット（例えばesse CI, flame treaters, Italy）に見ることができる。選択するパラメータは、処理する特定の基材により決定される。例えば、火炎温度、火炎強度、滞留時間、基材とバーナーの間の距離、燃焼ガスの性質、空気圧力、湿度を、対象の基材に適合させる。火炎ガスとして、例えば、メタン、プロパン、ブタン、又はブタン70%及びプロパン30%の混合物を使用することができる。

30

【0052】

オゾン化プロセスは、当業者に公知であり、例えばUllmans Encyclopedia of Industrial Research, Wiley-VCH Verlag GmbH 2002, chapter "Ozone"に；又はR.N. Jagtap, Popular Plastics and Packaging, August 2004により記載されている。

【0053】

紫外線の照射は、工程c)又はd)について後述するように行う。

【0054】

本発明による方法では、工程a)において、プラズマ、コロナ、又は火炎処理が好ましい。工程a)において、コロナ処理が特に好ましい。

40

【0055】

処理する無機又は有機基材は、任意の固体状であってよい。基材は、織布、ファイバー、フィルム、又は三次元加工物の形態であるのが好ましい。基材は、例えば、熱可塑性、ゴム弾性、本質的に架橋されているか、若しくは架橋されたポリマー、金属、金属酸化物、セラミック材料、ガラス、皮革、又は生地とすることができる。

【0056】

プラズマ -、コロナ -、又は火炎 - 処理の形での基材の前処理は、例えば、ファイバー又はフィルムの押出直後に、並びにフィルム延伸の直後に実施することができる。

50

【 0 0 5 7 】

基材は、供給者によりコロナ、プラズマ、又は火炎ですでに前処理されていてもよい。このような基材は、本発明による方法の工程 b) により配合物を塗布する前に、再びコロナプラズマ又は火炎で処理するのが有利である。すなわち、例えば供給者による基材の先行処理に関係なく、本発明による方法の全ての工程 a) ~ c)、又は a) ~ d) それぞれを実施する。

【 0 0 5 8 】

無機又は有機基材は、好ましくは熱可塑性、ゴム弾性、本質的に架橋されているか、若しくは架橋されたポリマー、セラミック材料若しくはガラス、又は金属、特に熱可塑性、ゴム弾性、本質的に架橋されているか、若しくは架橋されたポリマーである。

10

【 0 0 5 9 】

熱可塑性、ゴム弾性、本質的に架橋されているか、又は架橋されたポリマーの例を次いで示す。

【 0 0 6 0 】

1 . モノ - 及びジ - オレフィンのポリマー、例えばポリプロピレン、例えば二軸延伸ポリプロピレン (B O P P)、ポリイソブチレン、ポリブテン - 1、ポリ - 4 - メチルペンテン - 1、ポリイソプレン又はポリブタジエン、並びにシクロオレフィンの、例えばシクロペンテン又はノルボルネンの重合体；並びにポリエチレン (架橋していてもよい)、例えば高密度ポリエチレン (H D P E)、高分子量の高密度ポリエチレン (H D P E - H M W)、超高分子量の高密度ポリエチレン (H D P E - U H M W)、中密度ポリエチレン (M D P E)、低密度ポリエチレン (L D P E)、及び直鎖状低密度ポリエチレン (L L D P E)、(V L D P E)、及び (U L D P E)。

20

【 0 0 6 1 】

前述のバラグラフにおいて例として述べた、ポリオレフィン、すなわちモノ - オレフィンのポリマー、特にポリエチレン及びポリプロピレンは、種々の方法により、特に次の方法：

a) フリーラジカル重合 (通常高い圧力及び高い温度で) により；
b) 通常 I V b、V b、V I b、又は V I I I 族の金属を 1 個以上含有する触媒により製造することができる。これらの金属は通常、 - 又は - 配位のいずれかが可能な配位子、例えば酸化物、ハロゲン化物、アルコラート、エステル、エーテル、アミン、アルキル、アルケニル及びノ又はアリールを 1 つ以上有する。このような金属錯体は、フリーであっても、又はキャリヤに、例えば活性化塩化マグネシウム、塩化チタン (I I I)、酸化アルミニウム、又は酸化ケイ素に固定されていてもよい。このような触媒は重合媒体に可溶性でも不溶性でもよい。触媒は、それ自体で重合中に活性であってもよく、あるいは、例えば金属アルキル、金属水素化物、金属アルキルハライド、金属アルキル酸化物、又は金属アルキルオキサンで、金属は I a、I I a 及びノ又は I I I a 族の元素であるような別の活性化剤を用いてもよい。活性化剤は、例えば、別のエステル、エーテル、アミン、又はシリルエーテル基で変性されていてもよい。このような触媒系を通常、フィリップス、スタンダードオイルインディアナ、チグラー (- ナッタ)、T N Z (デュポン)、メタロセン、又はシングルサイト触媒 (S S C) と呼ぶ。

30

40

【 0 0 6 2 】

2 . 1) で述べたポリマーの混合物、例えばポリプロピレンとポリイソブチレンの混合物、ポリプロピレンとポリエチレンの (例えば P P / H D P E、P P / L D P E) 混合物、及び種々のタイプのポリエチレン混合物 (例えば L D P E / H D P E)。

【 0 0 6 3 】

3 . モノ - 及びジ - オレフィンの互いの又は他のビニルモノマーとのコポリマー、例えばエチレン / プロピレンコポリマー、直鎖状低密度ポリエチレン (L L D P E) 及びその低密度ポリエチレン (L D P E) との混合物、プロピレン / ブテン - 1 コポリマー、プロピレン / イソブチレンコポリマー、エチレン / ブテン - 1 コポリマー、エチレン / ヘキセンコポリマー、エチレン / メチルペンテンコポリマー、エチレン / ヘブテンコポリマー、エ

50

チレン/オクテンコポリマー、プロピレン/ブタジエンコポリマー、イソブチレン/イソブレンコポリマー、エチレン/ - アルキルアクリレートコポリマー、エチレン/アルキルメタクリレートコポリマー、エチレン/酢酸ビニルコポリマー及びその一酸化炭素とのコポリマー、又はエチレン/アクリル酸コポリマー及びその塩(イオノマー)、並びにエチレンのプロピレン及びジエンとのターポリマー、例えばヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、又はエチリデンノルボルネン；並びにこのようなコポリマーの互いの又は1)で述べたポリマーとの混合物、例えばポリプロピレン - エチレン/プロピレンコポリマー、LDPE - エチレン/酢酸ビニルコポリマー、LDPE - エチレン/アクリル酸コポリマー、LLDPE - エチレン/酢酸ビニルコポリマー、LLDPE - エチレン/アクリル酸コポリマー、及び交互又はランダム構造のポリアルキレン - 一酸化炭素コポリマー、並びにこれらの他のポリマー、例えばポリアミドとの混合物。

10

【0064】

4. その水素化変性体(例えば粘着付与剤樹脂)並びにポリアルキレン及びスターチの混合物を含む炭化水素樹脂(例えばC₅~C₉)。

【0065】

5. ポリスチレン、ポリ(p-メチルスチレン)、ポリ(-メチルスチレン)。

【0066】

6. スチレン又は -メチルスチレンとジエン又はアクリル誘導体とのコポリマー、例えばスチレン/ブタジエン、スチレン/アクリロニトリル、スチレン/アルキルメタクリレート、スチレン/ブタジエン/アルキルアクリレート及びメタクリレート、スチレン/無水マレイン酸、スチレン/アクリロニトリル/アクリル酸メチル；スチレンコポリマーと、別のポリマー、例えばポリアクリレート、ジエンポリマー又はエチレン/プロピレン/ジエンターポリマーとからなる衝撃強さの高い混合物；並びにスチレンのブロックコポリマー、例えばスチレン/ブタジエン/スチレン、スチレン/イソブレン/スチレン、スチレン/エチレン - ブチレン/スチレン、又はスチレン/エチレン - プロピレン/ - スチレン。

20

【0067】

7. スチレン又は -メチルスチレンのグラフトコポリマー、例えばポリブタジエンへのスチレン、ポリブタジエン/スチレン又はポリブタジエン/アクリロニトリルコポリマーへのスチレン、ポリブタジエンへのスチレン及びアクリロニトリル(又はメタクリロニトリル)；ポリブタジエンへのスチレン、アクリロニトリル、及びメタクリル酸メチル；ポリブタジエンへのスチレン及び無水マレイン酸；ポリブタジエンへのスチレン、アクリロニトリル、及び無水マレイン酸又はマレイン酸イミド；ポリブタジエンへのスチレン及びマレイン酸イミド、ポリブタジエンへのスチレン及びアルキルアクリレート又はアルキルメタクリレート、エチレン/プロピレン/ジエンターポリマーへのスチレン及びアクリロニトリル、ポリアルキルアクリレート又はポリアルキルメタクリレートへのスチレン及びアクリロニトリル、アクリレート/ブタジエンコポリマーへのスチレン及びアクリロニトリル、並びにこれらと6)で述べたコポリマーとの混合物、例えば、いわゆるABS、MBS、ASA、又はAESポリマーとして公知のもの。

30

【0068】

8. ハロゲン含有ポリマー、例えばポリクロロブレン、塩素化ゴム、イソブチレン/イソブレンの塩素化及び臭素化コポリマー(ハロブチルゴム)、塩素化又はクロロスルホン化ポリエチレン、エチレンと塩素化エチレンのコポリマー、エピクロロヒドリンホモ及びコポリマー、特にハロゲン含有ビニル化合物のポリマー、例えばポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン；並びにこれらのコポリマー、例えば塩化ビニル/塩化ビニリデン、塩化ビニル/酢酸ビニル、又は塩化ビニリデン/酢酸ビニル。

40

【0069】

9. , - 不飽和酸から誘導したポリマー及びその誘導体、例えばポリアクリレート及びポリメタクリレート、又はポリメチルメタクリレート、ポリアクリルアミド、及びブチ

50

ルアクリラートで耐衝撃変性したポリアクリロニトリル。

【 0 0 7 0 】

10 . 9) で記載したモノマーの互いの又は他の不飽和モノマーとのコポリマー、例えばアクリロニトリル/ブタジエンコポリマー、アクリロニトリル/アルキルアクリラートコポリマー、アクリロニトリル/アルコキシアルキルアクリラートコポリマー、アクリロニトリル/ハロゲン化ビニルコポリマー、又はアクリロニトリル/アルキルメタクリラート/ブタジエンターポリマー。

【 0 0 7 1 】

11 . 不飽和アルコール及びアミン又はそのアシル誘導体若しくはアセタールから誘導したポリマー、例えばポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ステアラート、ベンゾアート、又はマレアート、ポリビニルブチラール、ポリアリルフタラート、ポリアリルメラミン；及びこれらのポイント1で述べたオレフィンとのコポリマー。

10

【 0 0 7 2 】

12 . 環状エーテルのホモ及びコポリマー、例えばポリアルキレングリコール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、又はこれらのビスグリシジルエーテルとのコポリマー。

【 0 0 7 3 】

13 . ポリアセタール、例えばポリオキシメチレン、並びにコモノマー、例えばエチレンオキシドを含有するポリオキシメチレン；熱可塑性ポリウレタン、アクリラート、又はMBSで変性したポリアセタール。

20

【 0 0 7 4 】

14 . ポリフェニレンオキシド及びスルフィド並びにこれらのスチレンポリマー又はポリアミドとの混合物。

【 0 0 7 5 】

15 . 一方の末端ヒドロキシル基を有するポリエーテル、ポリエステル、及びポリブタジエンと、他方の脂肪族又は芳香族ポリイソシアナートから誘導されたポリウレタン、及びその初期生成物。

【 0 0 7 6 】

16 . ジアミンとジカルボン酸及び/又はアミノカルボン酸又は対応するラクタムから誘導されたポリアミド及びコポリアミド、例えばポリアミド4、ポリアミド6、ポリアミド6/6、6/10、6/9、6/12、4/6、12/12、ポリアミド11、ポリアミド12、m-キシレン、ジアミン及びアジピン酸から誘導された芳香族ポリアミド；ヘキサメチレンジアミンと、イソ-及び/又はテレ-フタル酸と、場合により改質剤としてエラストマーとから製造されたポリアミド、例えばポリ-2,4,4-トリメチルヘキサメチレンテレフタルアミド又はポリ-m-フェニレンイソフタルアミド。上述のポリアミドと、ポリオレフィン、オレフィンコポリマー、イオノマー、又は化学結合若しくはグラフトしたエラストマーとのブロックコポリマー；又はポリエーテルとの、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、又はポリテトラメチレングリコールとのブロックコポリマー。更に、EPDM又はABSで変性したポリアミド又はコポリアミド；及び加工中に縮合したポリアミド(RIMポリアミド系)。

30

40

【 0 0 7 7 】

17 . ポリ尿素、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエステルイミド、ポリヒダントイン、及びポリベンゾイミダゾール。

【 0 0 7 8 】

18 . ジカルボン酸及びジアルコールから及び/又はヒドロキシカルボン酸又は対応するラクトンから誘導されたポリエステル、例えばポリエチレンテレフタラート、ポリブチレンテレフタラート、ポリ-1,4-ジメチロールシクロヘキサントテレフタラート、ポリヒドロキシベンゾアート、並びにヒドロキシル末端基を有するポリエーテルから誘導されたブロックポリエーテルエステル；並びにポリカルボナート又はMBSで変性したポリエステル。

50

【 0 0 7 9 】

19．ポリカルボナート及びポリエステルカルボナート。

【 0 0 8 0 】

20．ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、及びポリエーテルケトン。

【 0 0 8 1 】

21．一方ではアルデヒドと、他方ではフェノール類、尿素、又はメラミンとから誘導された架橋ポリマー、例えばフェノール - ホルムアルデヒド、尿素 - ホルムアルデヒド、及びメラミン - ホルムアルデヒド樹脂。

【 0 0 8 2 】

22．乾燥及び非乾燥アルキド樹脂。

10

【 0 0 8 3 】

23．飽和及び不飽和ジカルボン酸と多価アルコールとのコポリエステルから、及び架橋剤としてビニル化合物から誘導された不飽和ポリエステル樹脂、並びにハロゲンを含むこれらの難燃性変性種。

【 0 0 8 4 】

24．置換アクリル酸エステルから、例えばエポキシアクリラート、ウレタンアクリラート、又はポリエステルアクリラートから誘導された架橋性アクリル樹脂。

【 0 0 8 5 】

25．メラミン樹脂、尿素樹脂、イソシアナート、イソシアヌラート、ポリイソシアナート、又はエポキシ樹脂で架橋したアルキド樹脂、ポリエステル樹脂、及びアクリラート樹脂。

20

【 0 0 8 6 】

26．脂肪族、脂環式、複素環、又は芳香族グリシジル化合物から誘導した架橋エポキシ樹脂、例えばビスフェノール - A ジグリシジルエーテル、ビスフェノール - F ジグリシジルエーテルを、通常の硬化剤、例えば無水物又はアミンを用いて、促進剤を伴って又は伴わずに架橋した生成物。

【 0 0 8 7 】

27．天然ポリマー、例えばセルロース、天然ゴム、ゼラチン、又はこれらのポリマー同族体化学変性誘導体、例えば酢酸、プロピオン酸、及び酪酸セルロース、並びにセルロースエーテル、例えばメチルセルロース；並びにコロホニウム樹脂及び誘導体。

30

【 0 0 8 8 】

28．上述したポリマーの混合物（ポリブレンド）、例えばPP/EPDM、ポリアミド/EPDM又はABS、PVC/EVA、PVC/ABS、PVC/MBS、PC/ABS、PBT/ABS、PC/ASA、PC/PBT、PVC/CPE、PVC/アクリラート、POM/熱可塑性PUR、PC/熱可塑性PUR、POM/アクリラート、POM/MBS、PPO/HIPS、PPO/PA6.6及びコポリマー、PA/HDPE、PA/PP、PA/PPO、PBT/PC/ABS、又はPBT/PET/PC。

【 0 0 8 9 】

基材は、純粋な化合物、又は上で示した成分少なくとも1種を含有する化合物の混合物とすることができる。

40

【 0 0 9 0 】

基材は、例えば同時押出、コーティング、ラミネーション、スパッタリングなどにより得られる、上で示した成分少なくとも1種を含有する多層構造であってもよい。

【 0 0 9 1 】

基材は、三次元物品のトップ層又はバルク材料とすることができる。

【 0 0 9 2 】

場合により、基材を、本発明の方法の工程に先立って化学的に又は物理的に前処理することができる。

【 0 0 9 3 】

基材は、例えば、例えば自動車、トラック、船、航空機、機械ハウジングなどからの、

50

例えばバンパー、ボディ部品、又は他の加工物のようなプラスチック製品とすることができ、あるいは基材は、例えば建物の内側又は外側からのプラスチック製品とすることができる。これらの例は、記載した方法の他の適用を決して限定するものではない。

【0094】

基材は、例えば商業印刷領域、枚葉紙又は巻取印刷、ポスター、カレンダー、定型書式 (forms)、ラベル、包装箱、テープ、クレジットカード、ファニチャープロファイル (furniture profile) などに用いられるようなものとしてすることができる。基材は、非食品領域での使用に限定されない。基材は、例えば、栄養の分野で使用される材料、例えば食品のパッケージ；化粧品、薬剤などであってもよい。

【0095】

基材を本発明の方法により前処理した場合には、例えば、通常互いに適合性の乏しい基材を互いに接着するように結合させるか、又は積層することも可能である。

【0096】

基板は、例えば、DOW、ExxonMobil、Avery、UCB、BASF、Innovia、Klocke Gruppe、Rafalac、Treofanなどのようなメーカーにより、カタログ又はインターネットに公表されているラベル及びフィルムが好ましい。

【0097】

本発明の文脈内で、紙は、本質的に架橋されているポリマー、特に厚紙の形態であることも理解されるはずであり、これは更に例えばTeflon (登録商標) でコーティングされていてもよい。このような基材は、例えば、市販されている。

【0098】

熱可塑性、架橋させた、又は本質的に架橋されているプラスチックは、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリアクリレート、ポリカルボナート、ポリエステル、ポリスチレン、又はアクリル/メラミン、アルキド樹脂、若しくはポリウレタンの表面コーティングが好ましい。

【0099】

ポリカルボナート、ポリエステル、ポリエチレン、及びポリプロピレンが、純粋な化合物として、又は多層系の主要化合物として特に好ましい。

【0100】

プラスチックは、例えば、フィルム、射出成形品、押出加工物、ファイバー、フェルト、又は織布の形態としてもよい。

【0101】

無機基材として、特にガラス、セラミック材料、金属酸化物、及び金属が考えられる。それらは、好ましくは層の形態で、又は好ましくは平均粒径 $10\text{ nm} \sim 2000\text{ }\mu\text{m}$ を有する粉末の形態である、ケイ酸塩及び半金属又は金属酸化物ガラスとすることができる。粒子は緻密であっても多孔質であってもよい。酸化物及びケイ酸塩の例は、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 MgO 、 NiO 、 WO_3 、 Al_2O_3 、 La_2O_3 、シリカゲル、クレイ、及びゼオライトである。好ましい無機基材は、金属のほかに、シリカゲル、酸化アルミニウム、酸化チタン、及びガラス、並びにこれらの混合物である。

【0102】

金属基材として、特にFe、Al、Ti、Ni、Mo、Cr、及びスチール合金が考えられる。

【0103】

本発明による方法で使用に適切な光開始剤は、前記定義の式 I 又は I a である。式 I 又は I a の前記光開始剤が、工程 b) において特に適切であり必須である。

【0104】

異なる基における、式 I 及び I a で定義された置換基の意味を、以下に説明する。

【0105】

$\text{C}_1 \sim \text{C}_{50}$ アルキルは、直鎖状又は分岐状であり、例えば、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{24}$ 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ -、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{14}$ -、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ -、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ -、又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルである。例

10

20

30

40

50

は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*s*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、2,4,4-トリメチルペンチル、2-エチルヘキシル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、イコシル、ペンタデシルである。

【0106】

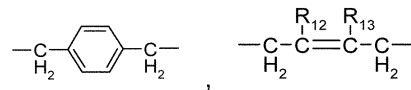
$C_1 \sim C_{24}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{14}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、及び $C_1 \sim C_4$ アルキルは、対応するC-原子数までの $C_1 \sim C_{50}$ アルキルについて上で示したのと同じ意味を有する。

【0107】

1個以上の X_2 で中断された、すなわちO、S、 NR_{12} 、CO、COO、OCO、CONR₁₂、NR₁₂CO、OCONR₁₂、NR₁₂COO、NR₉COR₁₀、SO、SO₂、CR₁₂=CR₁₃、C=C、N=C-R₁₂、R₁₂C=N、フェニレン；及び/又はA₁で置換されたフェニレンにより、例えば、1~125回、例えば1~120、1~100、1~80、1~60、1~50、1~30、1~20、1~15、1~12、1~7回、又は1回若しくは2回中断された $C_2 \sim C_{250}$ アルキル。このアルキルは、直鎖状又は分岐状である。これにより、構造単位、例えば、-CH₂-O-CH₂-、

【0108】

【化42】



【0109】

、-CH₂-S-CH₂-、-CH₂-N(CH₃)₂-CH₂-、-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-、-[CH₂CH₂O]_y-、-[CH₂CH₂O]_y-CH₂-（式中、y=1~60）、-(CH₂CH₂O)₇CH₂CH₂-、-CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH(CH₃)-、又は-CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₂CH₂-を生成する。中断するO-原子は非連続である。 X_2 がOである場合、中断されたアルキルの構造単位は、従来の多様な鎖長のポリエチレングリコール若しくはポリプロピレングリコール、又はポリテトラヒドロフランから誘導してもよい。市販されているポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、及びポリテトラヒドロフラン、例えば、MW35000までのポリエチレングリコール、MW35000までのポリプロピレングリコール、及びMW50000までのポリテトラヒドロフランから誘導される構造が好ましい。

【0110】

中断された $C_2 \sim C_{250}$ アルキルは、例えば $C_2 \sim C_{200}$ -、 $C_2 \sim C_{180}$ -、 $C_2 \sim C_{150}$ -、 $C_2 \sim C_{125}$ -、 $C_2 \sim C_{100}$ -、 $C_2 \sim C_{80}$ -、 $C_2 \sim C_{50}$ -、 $C_2 \sim C_{24}$ アルキルである。1個以上の X_2 で中断された $C_2 \sim C_{200}$ -、 $C_2 \sim C_{180}$ -、 $C_2 \sim C_{150}$ -、 $C_2 \sim C_{125}$ -、 $C_2 \sim C_{100}$ -、 $C_2 \sim C_{80}$ -、 $C_2 \sim C_{50}$ -、 $C_2 \sim C_{24}$ アルキルは、対応するC-原子数までの、1個以上の X_2 で中断された $C_2 \sim C_{250}$ アルキルについて示したのと同じ意味を有する。類似の意味を、 X_3 で中断された $C_2 \sim C_{24}$ アルキルに対して適用する。

【0111】

互いに組み合わせたいずれかの定義が、連続するO-原子をもたらず場合、本明細書の文脈における式I及びIaの化合物では、これらは除外するべきである。

【0112】

$C_2 \sim C_{24}$ アルケニル基は、モノ又はポリ不飽和、直鎖状又は分岐状であり、例えば $C_2 \sim C_{12}$ -、 $C_2 \sim C_{10}$ -、 $C_2 \sim C_8$ -、 $C_2 \sim C_6$ -、又は $C_2 \sim C_4$ アルケニルである。例はアリル、メタリル、ビニル、1,1-ジメチルアリル、1-ブテニル、3-ブテニル、2-ブテニル、1,3-ペンタジエニル、5-ヘキセニル、又は7-オクテニル、特にアリル又はビニルである。

【0113】

1個以上の X_2 で中断された $C_2 \sim C_{24}$ アルケニルは、1個以上のアルキレン単位が不飽

10

20

30

40

50

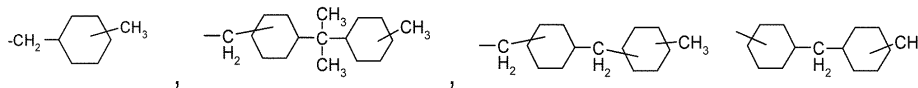
和単位で置換された、中断されたアルキルについて述べたのと類似の単位を生成する、すなわち、中断されたアルケニルは、モノ - 又はポリ不飽和及び直鎖状又は分岐状である。類似の意味を、 X_3 で中断された $C_2 \sim C_{24}$ アルケニルに対して適用する。

【0114】

$C_3 \sim C_{25}$ シクロアルキルは、例えば $C_4 \sim C_{12}$ -、 $C_5 \sim C_{10}$ シクロアルキルである。例は、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル、シクロ - ドデシル、特にシクロペンチル及びシクロヘキシル、好ましくはシクロヘキシルである。本明細書の文脈において、 $C_3 \sim C_{25}$ シクロアルキルは、少なくとも1個の環を含むアルキルとしても理解される。例えばメチル - シクロペンチル、メチル - 又はジメチルシクロヘキシル、

【0115】

【化43】

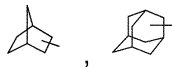


【0116】

、並びに架橋又は縮合環構造、例えば

【0117】

【化44】



【0118】

、などもこの用語によりカバーすることを意味する。

【0119】

$C_2 \sim C_{24}$ アルキニル基は、モノ又はポリ不飽和、直鎖状又は分岐状であり、例えば $C_2 \sim C_8$ -、 $C_2 \sim C_6$ -、又は $C_2 \sim C_4$ アルキニルである。例は、エチニル、プロピニル、ブチニル、1 - ブチニル、3 - ブチニル、2 - ブチニル、ペンチニル、ヘキシニル、2 - ヘキシニル、5 - ヘキシニル、オクチニルなどである。

【0120】

フェニル - $C_1 \sim C_4$ - アルキルは、例えばベンジル、フェニルエチル、 - メチルベンジル、フェニルブチル、又は - ジメチルベンジル、特にベンジルである。

【0121】

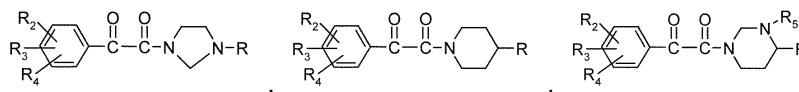
置換フェニルは、1 ~ 4回、例えば1回、2回、又は3回、特に1回置換されている。置換基は、例えば、フェニル環の2 -、3 -、4 -、2, 4 -、2, 6 -、2, 3 -、2, 5 -、2, 4, 6 -、2, 3, 4 -、2, 3, 5 - 位にある。

【0122】

Xが NR_5 である場合、 R_5 及び R_1 は、N - 原子と一緒にあって、場合によりN - 原子のほかに別の基 NR_5 を含んでいてもよい環を形成していてもよく、例えば次の構造：

【0123】

【化45】



【0124】

(式中、Rは、例えば前記定義の基Aであり、 R_2 、 R_3 、 R_4 は前記定義の通りである)などを形成する。nが2である場合、例えば、上述の定義により記載された架橋構造：

【0125】

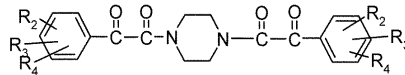
10

20

30

40

【化46】



【0126】

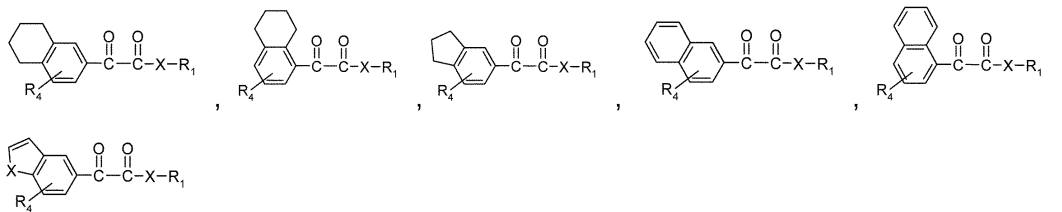
。

【0127】

R_2 及び R_3 が一緒になって $C_1 \sim C_6$ アルキレンを形成するか、又は R_2 及び R_3 が一緒になって、これらが結合したフェニル環に縮合したベンゼン環を形成する場合、例えば次の種類の構造：

【0128】

【化47】



【0129】

(式中、 R_4 、 X 、及び R_1 は、前記定義の通りである) が包含される。

【0130】

ハロゲンは、フッ素、塩素、臭素、及びヨウ素、特にフッ素、塩素、及び臭素、好ましくはフッ素及び塩素である。

【0131】

アルキルがハロゲンにより1回以上置換されるなら、アルキル基上に例えば1~3個又は1又は2個のハロゲン置換基がある。

【0132】

n 価のカチオンとしての M は、例えば M_1 (一価のカチオン)、 M_2 (二価のカチオン)、 M_3 (三価のカチオン)、又は M_4 (四価のカチオン) である。

【0133】

M は、例えば酸化状態 + 1 の金属カチオン、例えば Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 、「オニウム」カチオン、例えばアンモニウム、ホスホニウム、ヨードニウム、又はスルホニウムカチオン、酸化状態 + 2 の金属カチオン、例えば Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、酸化状態 + 3 の金属カチオン、例えば Al^{3+} 、酸化状態 + 4 の金属カチオン、例えば Sn^{4+} 又は Ti^{4+} である。

【0134】

オニウムカチオンの例は、アンモニウム、テトラ - アルキルアンモニウム、トリ - アルキル - アリール - アンモニウム、ジ - アルキル - ジ - アリール - アンモニウム、トリ - アリール - アルキル - アンモニウム、テトラ - アリール - アンモニウム、テトラ - アルキル - ホスホニウム、トリ - アルキル - アリール - ホスホニウム、ジ - アルキル - ジ - アリール - ホスホニウム、トリ - アリール - アルキル - ホスホニウム、テトラ - アリール - ホスホニウムである。例えば $N^+R_{18}R_{19}R_{20}R_{21}$ 又は $P^+R_{18}R_{19}R_{20}R_{21}$ (式中、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} は、互いに独立に、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、フェニル； OH 又はフェニルで置換された $C_1 \sim C_{20}$ アルキル； OH 又は $C_1 \sim C_4$ アルキルで置換されたフェニルである)。

【0135】

M_1 は、例えば、酸化状態 + 1 の金属カチオン、 $N^+R_{18}R_{19}R_{20}R_{21}$ 又は $P^+R_{18}R_{19}R_{20}R_{21}$ (式中、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} は、互いに独立に、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、フェニル； OH 又はフェニルで置換された $C_1 \sim C_{20}$ アルキル； OH 又は $C_1 \sim C_4$ アル

10

20

30

40

50

キルで置換されたフェニルである)である。

【0136】

M_1 は、好ましくは Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 、 $N^+R_{18}R_{19}R_{20}R_{21}$ 、又は $P^+R_{18}R_{19}R_{20}R_{21}$ ；特に Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 $N^+R_{18}R_{19}R_{20}R_{21}$ 、又は $P^+R_{18}R_{19}R_{20}R_{21}$ である。

【0137】

M_2 は、例えば酸化状態 + 2 の金属カチオン；例えば Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} であり、 M_2 は、好ましくは Mg^{2+} 又は Ca^{2+} である。

【0138】

M_3 は、酸化状態 + 3 の金属カチオン；例えば Al^{3+} であり；
 M_4 は、酸化状態 + 4 の金属カチオン；例えば Sn^{4+} 又は Ti^{4+} である。

10

【0139】

上で示した基の定義の例は、特許請求の範囲から見て、具体例であり限定するものではない。

【0140】

本発明の文脈において、用語「及び/又は」あるいは「又は/及び」は、定義された選択肢（置換基）の一つだけではなく、定義された選択肢（置換基）のいくつかを一緒に、すなわち異なる選択肢（置換基）の混合物も存在してよいことを表すということの意味する。

【0141】

用語「少なくとも」は、1 又は 2 以上、例えば 1 又は 2 又は 3、好ましくは 1 又は 2 を定義することを意味する。

20

【0142】

用語「場合により置換されている」は、言及する基が未置換であるか置換されていることを意味する。

【0143】

本明細書及び請求項全体にわたって、文脈が別に必要としない限り、用語「含む (comprise)」、又は「含む (comprises)」若しくは「含んでいる (comprising)」のような変形は、示した整数若しくは工程又は整数若しくは工程の群が含まれることを意味するが、他の整数若しくは工程又は整数若しくは工程の群の全てが除外されることは意味しないことが理解されるであろう。

30

【0144】

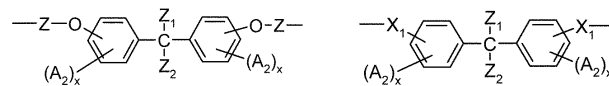
n が 2 である場合、 R_1 は、二価の結合基として、例えば $C_1 \sim C_{50}$ アルキレン； X_2 で中断された $C_2 \sim C_{50}$ アルキレン； $C_2 \sim C_{50}$ アルケニレン； X_2 で中断された $C_2 \sim C_{50}$ アルケニレン； $C_4 \sim C_{25}$ シクロアルキレン； X_2 で中断された $C_3 \sim C_{25}$ シクロアルキレン；フェニレン、ピフェニレン（ここで前記 $C_1 \sim C_{50}$ アルキレン； X_2 で中断された $C_2 \sim C_{50}$ アルキレン； $C_2 \sim C_{50}$ アルケニレン； X_2 で中断された $C_2 \sim C_{50}$ アルケニレン； $C_4 \sim C_{25}$ シクロアルキレン； X_2 で中断された $C_3 \sim C_{25}$ シクロアルキレン；フェニレン、及びピフェニレンは、場合により 1 個以上の A_2 で置換されている）であるか；

あるいは、 n が 2 である場合、 R_1 は、 Z 、 $CO-Z-CO$ 、

40

【0145】

【化48】



【0146】

であるか；

あるいは、 n が 2 でありかつ X が NR_5 である場合、 R_1 は R_5 と一緒になって、ヘテロ原子として 2 個の N - 原子を含む脂肪族環を形成し；

50

x は、0 ~ 3 の整数、好ましくは0又は1、特に0であり；

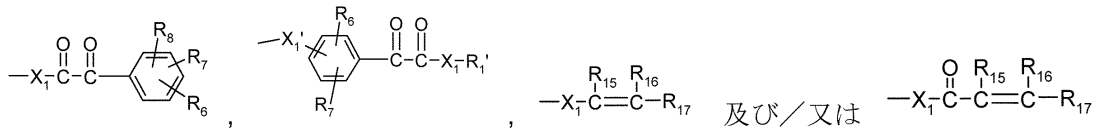
Z は、 $C_2 \sim C_{250}$ アルキレン；Oで中断された $C_2 \sim C_{250}$ アルキレン（ここで $C_2 \sim C_{250}$ アルキレン及びOで中断された $C_2 \sim C_{250}$ アルキレンの両方は、場合により A_2 で置換されている）であり；

Z_1 及び Z_2 は、互いに独立に、水素又は $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、好ましくはH又は $C_1 \sim C_4$ アルキル、特にH又はメチルであり；

A_2 は、 OR_9 、 SR_9 、 $NR_{10}R_{11}$ 、 $COOR_9$ 、 COR_9 、 $OCOR_9$ 、 $CONR_{10}R_{11}$ 、 $OCONR_{10}R_{11}$ 、 CN 、ハロゲン、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル、フェニル、フェニル- $C_1 \sim C_4$ アルキル； $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、ハロゲン、 CN 、 OR_{12} 、 SR_{12} 、又は $NR_{13}R_{14}$ で置換されたフェニルであるか；又は A_2 は、

【0147】

【化49】



【0148】

であり；

X_2 は、上で示した意味の一つを有し；

R_1' は、nが1である場合、 R_1 について示した意味の一つを有し；そして

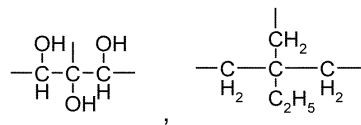
X_1' は、上で X_1 について示した意味の一つを有する。

【0149】

nが3である場合、 R_1 は、三価の結合基として、例えばアルカントリイル、例えばO Hで置換されていてもよく、例えば

【0150】

【化50】



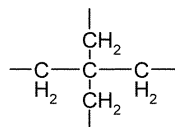
【0151】

などであり；

nが4である場合、 R_1 は、四価の結合基として、例えばアルカンテトライル、例えば

【0152】

【化51】



【0153】

などである。

【0154】

$C_1 \sim C_{50}$ アルキレンは、 $C_1 \sim C_{50}$ アルカンジイル、例えば $C_1 \sim C_{25}$ -、 $C_1 \sim C_{12}$ -、 $C_1 \sim C_8$ -、 $C_1 \sim C_4$ アルキレンを意味する。前記アルキレンは、直鎖状又は分岐状である。例は、メチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、2, 4, 4-トリメチルペンチレン、2-エチルヘキシレン、オクチレン、ノニレン、デシレン、ドデシレン、テトラデシレン、ペンタデシレン、ヘキサデシレン、オクタデシレン、イコシレン、ペンタデシレンである。 $C_1 \sim C_{25}$ -、 $C_1 \sim C_{12}$ -、 $C_1 \sim C_8$ -、 $C_1 \sim C_4$ アルキレンは、対応するC-原子数までの $C_1 \sim C_{50}$ ア

10

20

30

40

50

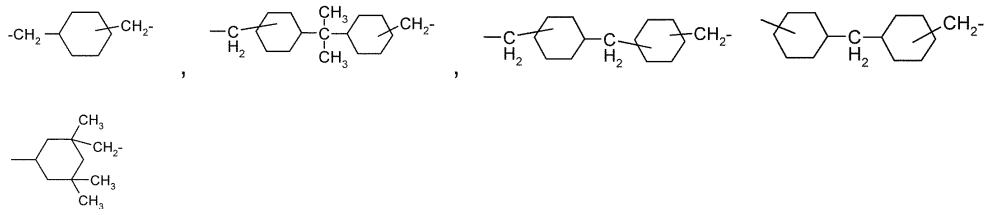
ルキレンについて上で示したのと同じ意味を有する。

【0155】

$C_3 \sim C_{25}$ シクロアルキレン ($C_3 \sim C_{25}$ シクロアルキルジイル) は、例えば $C_4 \sim C_{25}$ -、 $C_4 \sim C_{12}$ -、 $C_5 \sim C_{10}$ シクロアルキレンである。例は、シクロプロピレン、シクロペンチレン、シクロヘキシレン、シクロオクチレン、シクロドデシレン、特にシクロペンチレン及びシクロヘキシレン、好ましくはシクロヘキシレンである。本明細書の文脈において、 $C_3 \sim C_{25}$ シクロアルキレンは、少なくとも1個の環を含むアルキレン (アルカンジイル) としても理解される。例えばメチル - シクロペンチレン、メチル -、又はジメチルシクロヘキシレン、

【0156】

【化52】

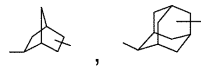


【0157】

、並びに架橋又は縮合環構造、例えば

【0158】

【化53】



【0159】

、なども、この用語によりカバーすることを意味する。

【0160】

他の基の意味は上述の通りである。

【0161】

n は、好ましくは、1又は2である。

【0162】

好ましい基 R_1 は、A で置換される。

【0163】

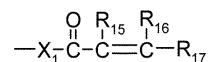
R_1 は、特に、 X_2 、特にOで中断された $C_2 \sim C_{50}$ アルキル、例えば $C_2 \sim C_{24}$ - 又は $C_2 \sim C_{12}$ アルキルである。

【0164】

A は、例えば OR_9 、 $NR_{10}R_{11}$ 、又は

【0165】

【化54】

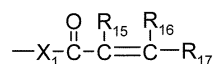


【0166】

である。好ましくは、A は、アクリル基

【0167】

【化55】



10

20

30

40

50

【0168】

である。

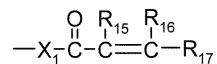
【0169】

R_2 、 R_3 、及び R_4 の1つが水素以外である場合、基は、例えばフェニル環の4 - 又は3 - 又は2 - 位、好ましくはフェニル環の4 - 又は2 - 位に、特に4 - 位にある。 R_2 、 R_3 、及び R_4 の2つが水素以外である場合、基は、フェニル環の例えば3, 4 -、2, 4 -、2, 6 -、好ましくは3, 4 - 又は2, 4 -、特に3, 4 - 位にある。 R_2 、 R_3 、及び R_4 の全てが、水素以外である場合、基は、例えばフェニル環の3, 4, 5 -、2, 4, 6 -、又は2, 3, 4 - 位、特に2, 4, 6 -、又は3, 4, 5 - 位にある。 R_2 、 R_3 、及び R_4 は、互いに独立に、例えば水素、 OR_9 、 SR_9 、 NR_{10} 、 R_{11} 、又は

10

【0170】

【化56】



【0171】

、好ましくは OR_9 である。

【0172】

R_2 、 R_3 、及び R_4 について示したのと同じ定義を、 R_6 、 R_7 、及び R_8 に適用する。

【0173】

20

X_1 は、例えば直接結合、O、又は NR_{12} 、好ましくは直接結合又はOである。

【0174】

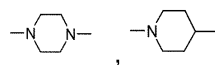
X_2 は、例えばO、 NR_{12} 、又はS、好ましくはOである。

【0175】

R_5 は、例えば水素、 $C_1 \sim C_{50}$ -、 $C_1 \sim C_{12}$ -、又は $C_1 \sim C_4$ アルキルであるか、又は R_1 と一緒にあってかつN - 原子と一緒にあって、場合によりN - 原子のほかに別の基 NR_5 を含んでいる環を形成し；好ましくは前記環は6個の原子を含み、例えば

【0176】

【化57】



30

【0177】

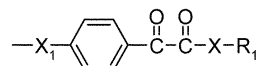
である。特に R_5 は、水素であるか、又は R_1 及びN - 原子と一緒にあって環を形成する。

【0178】

R_9 は、例えば水素、 $C_1 \sim C_{24}$ -、 $C_1 \sim C_{12}$ -、又は $C_1 \sim C_4$ アルキル、又は $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル、又は基

【0179】

【化58】



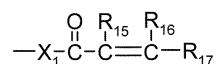
40

【0180】

であるか、あるいは R_9 は、フェニル - $C_1 \sim C_4$ アルキル、特に、

【0181】

【化59】



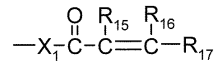
【0182】

50

で置換されたベンジルである。R₉が、フェニル - C₁ ~ C₄アルキル、特に、

【0183】

【化60】



【0184】

で置換されたベンジルである場合、X₁は好ましくは直接結合である。

【0185】

R₁₀及びR₁₁は、互いに独立に、例えば水素、C₁ ~ C₁₂ - 又はC₁ ~ C₄アルキル、好ましくは水素又はメチルである。 10

【0186】

R₁₅、R₁₆、及びR₁₇は、例えばC₁ ~ C₁₂アルキル又は水素、特にC₁ ~ C₄アルキル、例えばメチル、又は水素である。

【0187】

本発明による方法の工程b)における光開始剤として、特に式I又はIaの化合物：

(式中、nは、1又は2の数であり；

Xは、O又はNR₅であり；

Zは、Oであり；

nが1である場合、R₁は、水素、C₁ ~ C₅₀アルキル、1個以上のX₂で中断されたC₂ ~ C₅₀アルキル；C₂ ~ C₂₄アルケニル、1個以上のX₂で中断されたC₂ ~ C₂₄アルケニル (ここで前記基C₁ ~ C₅₀アルキル、1個以上のX₂で中断されたC₂ ~ C₅₀アルキル、C₂ ~ C₂₄アルケニル、及び1個以上のX₂で中断されたC₂ ~ C₂₄アルケニルは、場合により1個以上のAで置換されている)であるか； 20

あるいは、XがNR₅である場合、R₅及びR₁は、N - 原子と一緒にあって、場合によりN - 原子のほかに別の基NR₅を含んでいる環を形成していてもよく；

nが2である場合、二価の結合基として、R₁はC₁ ~ C₅₀アルキレン又はX₂で中断されたC₂ ~ C₂₅₀アルキレンであるか；あるいは、

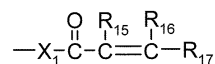
nが2でありかつXがNR₅である場合、R₁はR₅と一緒にあって、ヘテロ原子として2個のN - 原子を含む脂肪族環を形成し； 30

Mは、n価のカチオンであり；

Aは、

【0188】

【化61】



【0189】

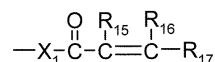
、OR₉、又はNR₁₀R₁₁であり；

R₂、R₃、及びR₄は、互いに独立に、水素、C₁ ~ C₂₄アルキル、OR₉、SR₉、又はNR₁₀R₁₁であり； 40

R₅は、nが1である場合R₁について示した意味の一つを有するか；又はR₅は、

【0190】

【化62】



【0191】

であり；

X₁は、直接結合又はOであり； 50

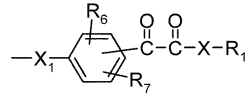
X_2 は O であり ;

R_6 及び R_7 は、 R_2 、 R_3 、及び R_4 について示した意味の一つを有し ;

R_9 、 R_{10} 、及び R_{11} は、互いに独立に、水素、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{24}$ アルケニル ;

【 0 1 9 2 】

【 化 6 3 】



10

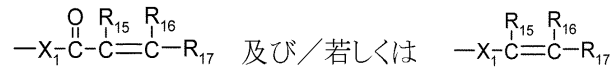
【 0 1 9 3 】

で置換された $C_2 \sim C_{24}$ アルケニルであるか ;

あるいは R_9 、 R_{10} 、及び R_{11} は、互いに独立に、非置換フェニル - $C_1 \sim C_4$ - アルキル ; 又は

【 0 1 9 4 】

【 化 6 4 】



【 0 1 9 5 】

で置換されたフェニル - $C_1 \sim C_4$ - アルキルであり ; そして

R_{15} 、 R_{16} 、及び R_{17} は、互いに独立に、水素又は $C_1 \sim C_{24}$ アルキルである) が対象となる。

【 0 1 9 6 】

本発明の方法では、式 I の化合物が好ましい。

【 0 1 9 7 】

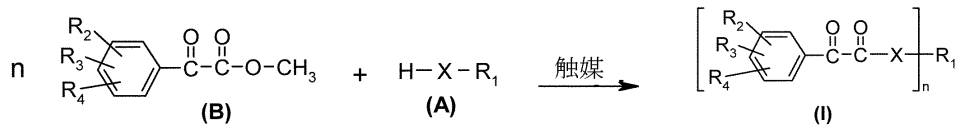
本発明による方法の一つの実施態様では、オキシ - フェニル - 酢酸 1 - メチル - 2 - [2 - (2 - オキシ - 2 - フェニル - アセトキシ) - プロポキシ] - エチルエステルを、前記方法の工程 b) において使用しない。

【 0 1 9 8 】

I . 式 I の化合物は、例えば、アルコール、チオール、又はアミン、例えばジオール (A) と、アリアルグリオキサリ酸モノエステル (B)、例えば対応するメチル又はエチルエステルとを、例えば、触媒の存在下で反応させることにより製造することができる :

【 0 1 9 9 】

【 化 6 5 】



40

【 0 2 0 0 】

(R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 X 及び n は、前記定義の通りである) 。

【 0 2 0 1 】

用いる触媒は、このような反応に対して当業者によく知られる触媒、酵素、不均質又は均質な触媒、例えば塩基触媒、例えばナトリウムメチラート、酸触媒、例えば p - トルエンスルホン酸、金属錯体、例えばジブチルスズオキシドなどの一つである。

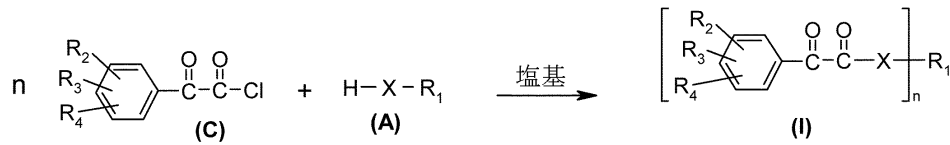
【 0 2 0 2 】

II . 式 I の化合物を得るための別の可能性は、アリアルグリオキサリ酸ハロゲン化物 (C)、好ましくは塩化物と、アルコール、チオール、又はアミン、例えばジオール (A) との (場合により塩基触媒) 反応 :

50

【 0 2 0 3 】

【 化 6 6 】



【 0 2 0 4 】

(R₁、 R₂、 R₃、 R₄、 X、 及び n は、 前記定義の通りである) である。

【 0 2 0 5 】

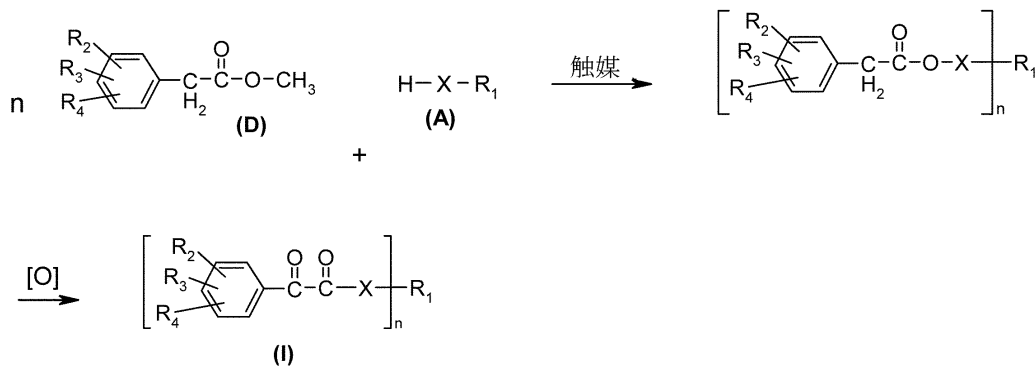
このような反応に用いる塩基は、当業者によく知られている。塩基水溶液は使用するべきではない。適切な塩基の例は、例えば炭酸塩、第三級アミン塩基、例えばトリエチルアミン、又はピリジンである。

【 0 2 0 6 】

III. 式 I の化合物を、例えば、アルコール、チオール、又はアミン (A) と、対応するアリール酢酸エステル (D) とを、触媒の存在下で反応させ、続いて酸化させることにより：

【 0 2 0 7 】

【 化 6 7 】



【 0 2 0 8 】

(R₁、 R₂、 R₃、 R₄、 X、 及び n は、 前記定義の通りである) 得ることもできる。

【 0 2 0 9 】

使用することができる触媒の例は、I で述べたものである。酸化工程は、例えば J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1993), 323 又は Synthesis (1994), 915 に記載されているように行うことができる。

【 0 2 1 0 】

IV. 式 I の化合物の別の適切な製造方法は、例えば、対応するヒドロキシ置換アリール酢酸エステル (E) と、アルコール、チオール、又はアミン (A) との反応及び後続の酸化：

【 0 2 1 1 】

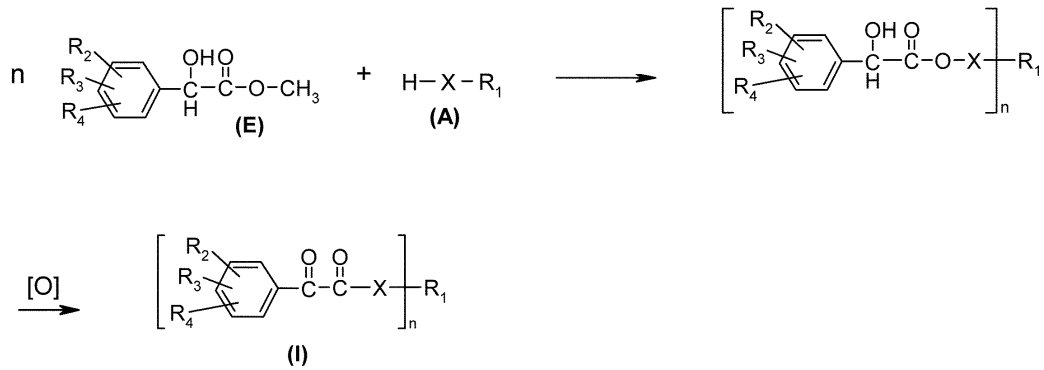
10

20

30

40

【化68】



10

【0212】

(R₁、R₂、R₃、R₄、X、及びnは、前記定義の通りである)である。

【0213】

酸化は、例えばJ. Chem. Soc. Chem. Comm. (1994), 1807に記載されている方法により実施することができる。

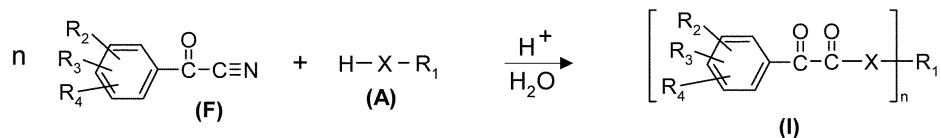
【0214】

V. 式Iの化合物の更なる製造の選択肢は、アリールカルボン酸シアニド(F)と、アルコール、チオール、又はアミン(A)との酸触媒反応：

20

【0215】

【化69】



【0216】

(R₁、R₂、R₃、R₄、X、及びnは、前記定義の通りである)である。

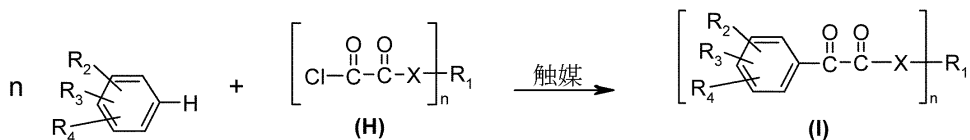
【0217】

VI. 式Iの化合物は、例えば、アリールと、対応するオキシカルボン酸塩化物(H)との、フリーデル-クラフツ触媒、例えば塩化アルミニウムの存在下でのフリーデル-クラフツ反応：

30

【0218】

【化70】



40

【0219】

(R₁、R₂、R₃、R₄、X、及びnは、前記定義の通りである)により得ることもできる。

【0220】

用いることができる触媒は、当業者によく知られ、フリーデル-クラフツ反応に一般的な触媒であり、例は、塩化スズ、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、塩化チタン、又は酸性白土である。

【0221】

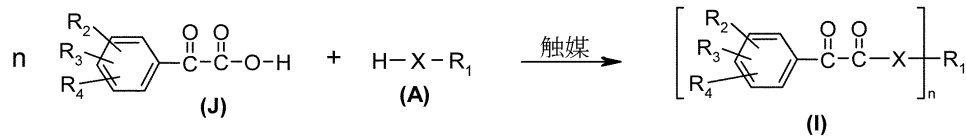
VII. 式Iの化合物は、例えば、アルコール、チオール、又はアミン、例えばジオール(A)と、アリールグリオキサル酸(J)とを、例えば、触媒の存在下で反応させるこ

50

とにより：

【0222】

【化71】



【0223】

(R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 X 、及び n は、前記定義の通りである。 X は、好ましくは O である)製造することができる。

10

【0224】

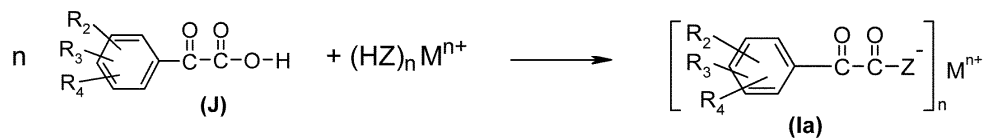
用いる触媒は、エステル化反応に対して当業者によく知られる触媒、酵素、不均質又は均質な触媒、例えばイオン交換樹脂、酸、例えばメタンスルホン酸、 p -トルエンスルホン酸、硫酸、塩酸などの一つである。例えば実施例10及び12を参照。

【0225】

VIII. 式Iaの化合物は、例えば、アルカリ金属水酸化物又はアルカリ土類金属水酸化物などと、アリアルグリオキサル酸(J)との、好ましくは溶剤として水中での反応：

【0226】

【化72】



20

【0227】

あるいはアリアルグリオキシル酸エステルと、上述した金属水酸化物とのエステルけん化により製造することができる。 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 Z 、 M 、及び n は、前記定義の通りである。 Z は、好ましくは O である。

【0228】

$n = 2$ の式I又はIaの「不斉」化合物、すなわち R_2 、 R_3 、 R_4 、及び R_6 、 R_7 、 R_8 が、異なる定義を有するものの製造において、反応は適切な異なる前駆物質を、賢明には1:1の比で用いて行う。

30

【0229】

一般に、反応I、III、IV、及びVIIは、溶剤を用いず、溶剤として働く、液体である反応成分の一種、例えばジオールを用いて行うことができる。しかし、不活性溶剤中で反応を行うことも可能である。適切な溶剤の例は、例えば脂肪族又は芳香族炭化水素、例えばアルカン及びアルカン混合物、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、又はキシレンである。しかし、これらの溶剤の沸点は、反応中に形成するアルコールのそれよりも高温であるべきである。

40

【0230】

上で示した他の合成は、不活性溶剤中で行うのが賢明である。適切な例は上で示したものである。

【0231】

反応I、III、及びIVの場合、反応中に形成したアルコールを、反応混合物から除去することを確実にするのが賢明である。これは、例えば蒸留により行う。

【0232】

反応は、出発材料及び用いる溶剤に応じて異なる温度で実施する。対応する反応に必要な温度及び他の反応条件は、一般に公知であり、当業者によく知られている。

【0233】

50

反応生成物は、一般的な、通常の方法により、例えば結晶化、蒸留、又はクロマトグラフィにより分離及び精製することができる。

【0234】

式 I 又は I a の化合物を合成するのに必要な出発材料の製造は、一般に公知であり、当業者によく知られている。出発材料 (B)、(C)、(D)、及び (F) (式中、 R_2 、 R_3 及び $R_4 = H$) は、実際には市販品を入手できる。

【0235】

例えば、アリールグリオキサリル酸エステル (B) は、例えば、アリールと、対応するオキソカルボン酸メチルエステル塩化物とからのフリーデル - クラフツ反応により、あるいはアリールグリオキサリル酸塩化物 (C) をアルコールでエステル化することにより得られる。

10

【0236】

アリールグリオキサリル酸塩化物 (C) は、例えば、対応する酸を、例えば $SOCl_2$ を用いて塩素化することにより得ることができる。

【0237】

アリールカルボン酸シアニド (F) は、例えば、対応する酸塩化物を $CuCN$ と反応させることにより得ることができる。

【0238】

アリール酢酸メチルエステル (D) の製造は、例えば、アリール - $CH_2 - CN$ とメタノールとの酸触媒反応により可能である。この反応は、例えば、Org. Syn. Coll. Vol. I, 270 に記載されている。対応するアリール - $CH_2 -$ シアニドは、例えば、対応する塩化物から、 $NaCN$ を用いて、例えば、Org. Syn. Coll. Vol. I, 107 及び Org. Syn. Coll. Vol. IV, 576 に開示されているように得ることができる。

20

【0239】

アリール酢酸エチルエステル (D) の合成は、例えば、J. Chem. Soc. Chem. Comm (1969), 515 に見られ、対応するアリール臭化物を、 Li / ジエチルエーテル、 $CuBr$ の存在下で、 $N_2CH_2COOC_2H_5$ と反応させている。別の方法、アリール臭化物と酢酸エチル及び NaH との反応が、例えば、J. Am. Chem. Soc. (1959) 81, 1627 に記載されている。J. Org. Chem. (1968) 33, 1675 は、アリール臭化物と $BrCH_2COOC_2H_5$ とのアリール酢酸エチルエステル (D) を得る Grignard 反応を記載している。

30

【0240】

アルコール、チオール、又はアミン (A) の製造は、当業者によく知られ、広く文献に記載されている。これらの化合物の多数は、市販品を入手できる。

【0241】

本発明の対象は、更に、新規である式 I 及び I a の化合物、特に、後述する実施例 3、4、5、6、7、9、12、13、14、15、16、18、19、20、30、32、33、34、35、36、38、39、40、41、42、43、45、46、47、48、49、50、51、52、53、54、57、60、61、62、63、65、66、67、68、及び 69 の化合物である。

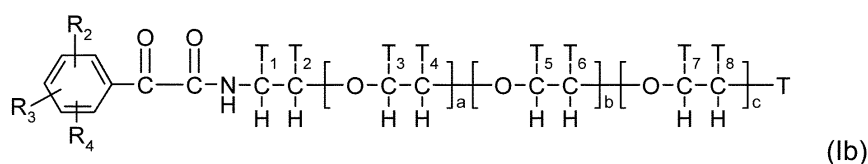
【0242】

本発明の別の実施態様は、式 I b :

40

【0243】

【化73】



【0244】

(式中、 T_1 、 T_2 、 T_3 、 T_4 、 T_5 、 T_6 、 T_7 、 T_8 は、互いに独立に、水素又は $C_1 \sim C_4$

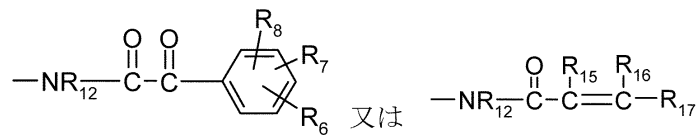
50

アルキルであり；

Tは、 $\text{NR}_{12}\text{COR}_9$ 、 $\text{NR}_{10}\text{R}_{11}$ 、

【0245】

【化74】



【0246】

であり；

a、b、cは、互いに独立に、0～50、好ましくは0～10の整数であり、ここでa + b + cの合計は2以上であり；そして

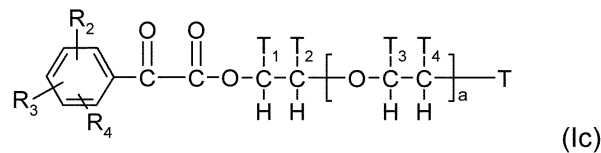
R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{15} 、 R_{16} 、及び R_{17} は、前記定義の通りである)の化合物である。

【0247】

特に式Ic：

【0248】

【化75】



【0249】

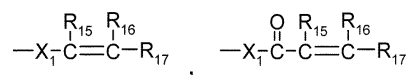
(式中、 T_1 、 T_2 、 T_3 、 T_4 、 T_5 、 T_6 、 T_7 、 T_8 は、互いに独立に、水素又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルであり；

aは、4～50、好ましくは4～20の整数であり；

Tは、

【0250】

【化76】

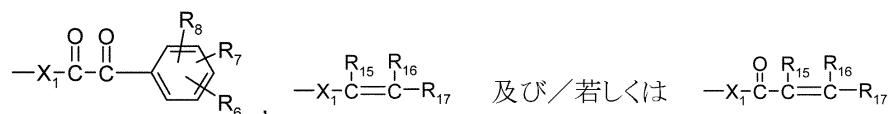


【0251】

、 OR_9 、 SR_9 、 $\text{NR}_{10}\text{R}_{11}$ 、ハロゲン、非置換フェニル、又は1個以上の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{24}$ アルキル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{25}$ シクロアルキル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{24}$ アルケニル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{24}$ アルキニル、フェニル、 OR_9 、 SR_9 、 COR_9 、 COOR_9 、 OCOR_9 、 $\text{CON}_{10}\text{R}_{11}$ 、 $\text{OCONR}_{10}\text{R}_{11}$ 、

【0252】

【化77】



【0253】

で置換されたフェニルであり；

R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 X_1 、 R_{15} 、 R_{16} 、及び R_{17} は、前記定義の通りである)の化合物が対象となる。

【0254】

10

20

30

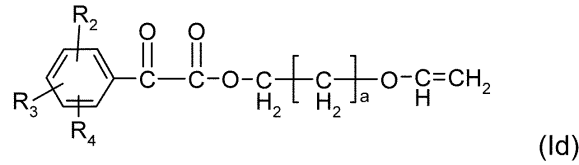
40

50

更に対象となるのは、式 (I d) :

【 0 2 5 5 】

【 化 7 8 】



【 0 2 5 6 】

(式中、 a は、 1 ~ 7、 好ましくは 1 ~ 3 の整数であり ; そして R₂、 R₃、 及び R₄ は、 前記定義の通りである) の化合物である。

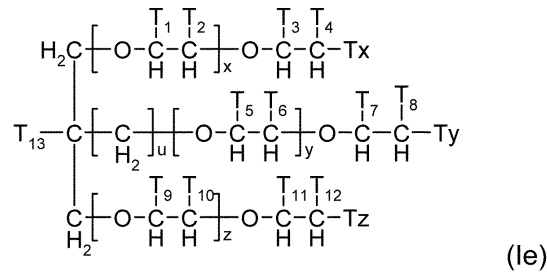
10

【 0 2 5 7 】

本発明の別の対象は、式 I e :

【 0 2 5 8 】

【 化 7 9 】



20

【 0 2 5 9 】

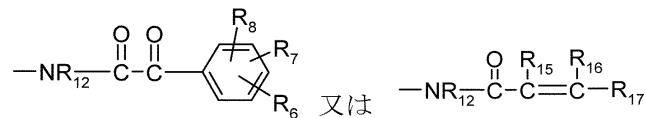
(式中、 T₁、 T₂、 T₃、 T₄、 T₅、 T₆、 T₇、 T₈、 T₉、 T₁₀、 T₁₁、 T₁₂ は、 互いに独立に、 水素又は C₁ ~ C₄ アルキルであり ;

T₁₃ は、 水素又は C₁ ~ C₄ アルキル、 好ましくは水素又はエチルであり ;

T_x、 T_y、 T_z は、 互いに独立に、 NR₁₂COR₉、 NR₁₀R₁₁、

【 0 2 6 0 】

【 化 8 0 】



30

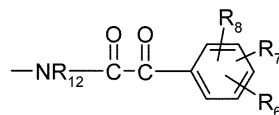
【 0 2 6 1 】

であり ;

ただし、 T_x、 T_y、 又は T_z の少なくとも 1 つは、

【 0 2 6 2 】

【 化 8 1 】



40

【 0 2 6 3 】

であり ;

u は、 0 ~ 10、 好ましくは 0 ~ 1 の整数であり ;

x、 y、 z は、 互いに独立に、 0 ~ 50、 好ましくは 4 ~ 50 の整数であり ; そして

R₆、 R₇、 R₈、 R₉、 R₁₀、 R₁₁、 R₁₂、 R₁₅、 R₁₆、 及び R₁₇ は、 前記定義の通りである) の化合物である。

【 0 2 6 4 】

50

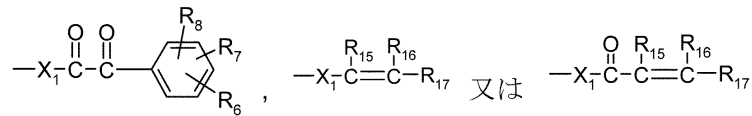
定義された基の特定の意味は、式 I 及び I a の化合物について上で示した通りである。

【0265】

T_1 、 T_2 、 T_3 、 T_4 、 T_5 、 T_6 、 T_7 、 T_8 、 T_9 、 T_{10} 、 T_{11} 、 T_{12} は、好ましくは互いに独立に、水素又はメチルである。 T_{13} は、好ましくは水素又はエチルであり；
式 I c 中の T は、好ましくは、OR₉、

【0266】

【化82】



10

【0267】

(式中、 X_1 は、好ましくはOである)である。

【0268】

式 I、I a、I b、I c、I d、及び I e の化合物は、光開始剤であり、例えば上述した方法で、工程 b) 及び d)、特に工程 b) において使用するのに適切である。

【0269】

式 I b、I c、I d、及び I e の化合物の製造は、式 I の化合物について上述した方法にしたがって実施する。

【0270】

20

本発明による方法における、上述の式 I 又は I a の光開始剤は、単独で又は互いに若しくは別の公知の光開始剤と任意の組合せで用いてもよく、基本的に、電磁波を照射した時に、1種以上のフリーラジカルを形成する任意の化合物及び混合物である。これらは、互いに独立に又は相乗的に作用する、複数の開始剤及び系からなる開始剤系を含む。共開始剤、例えばアミン、チオール、ホウ酸塩、エノラート、ホスフィン、カルボキシラート、及びイミダゾールのほかに、増感剤、例えばアクリジン、キサントゲン、チアジン、クマリン、チオキサントン、トリアジン、及び染料を使用することもできる。このような化合物及び開始剤系の記載を、例えば Crivello J.V., Dietliker K.K., (1999): Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coating, Inks & Paints and in Bradley G. (ed.) Vol. 3: Photoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerisation 2nd Edition, John Wiley & Son Ltdに見ることができる。

30

【0271】

本発明による方法に適切な工程 b) における式 I 又は I a の光開始剤は、不飽和基を有する開始剤でもこのような基を有しない開始剤でもよい。

【0272】

式 I 又は I a の化合物と組み合わせて用いることができる公知の光開始剤は、例えば次の化合物のクラス：ベンゾイン、ベンジルケタール、アセトフェノン、ヒドロキシアルキルフェノン、アミノアルキルフェノン、モノ-及びビス-アシルホスフィンオキシド、モノ-及びビスアシルホスフィンスルフィド、アシルオキシイミノケトン、アルキルアミノ-置換ケトン、例えばミヒラーケトン、ペルオキシ化合物、ジニトリル化合物、ハロゲン化アセトフェノン、他のフェニルグリオキシラート、他のフェニルグリオキサラート二量体、ベンゾフェノン、オキシム及びオキシムエステル、チオキサントン、クマリン、フェロセン、チタノセン、オニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ジアゾニウム塩、ホウ酸塩、トリアジン、ビスイミダゾール、ポリシラン、並びに染料から誘導される化合物及び誘導体である。前記化合物のクラスからの化合物の、互いの組合せ、及び対応する共開始剤系及び/又は増感剤との組合せを使用することもできる。

40

【0273】

このような更なる光開始剤化合物の例は、-ヒドロキシシクロヘキシルフェニル-ケトン又は2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパノン、(4-メチルチオベンゾイル)-1-メチル-1-モルホリノ-エタン、(4-モルホリノ-ベンゾイル)-

50

1 - ベンジル - 1 - ジメチルアミノ - プロパン、(4 - モルホリノ - ベンゾイル) - 1 - (4 - メチルベンジル) - 1 - ジメチルアミノ - プロパン、(3 , 4 - ジメトキシ - ベンゾイル) - 1 - ベンジル - 1 - ジメチルアミノ - プロパン、ベンジルジメチルケタール、(2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) - ジフェニル - ホスフィノキシド、(2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) - エトキシ - フェニル - ホスフィノキシド、ビス(2 , 6 - ジメトキシベンゾイル) - (2 , 4 , 4 - トリ - メチル - ペンタ - 1 - イル) ホスフィノキシド、ビス(2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニル - ホスフィノキシド、ビス(2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) - イソプロピルホスフィノキシド、又はビス(2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) - (2 , 4 - ジペントキシフェニル) - ホスフィノキシド、ジシクロペンタジエニル - ビス(2 , 6 - ジフルオロ - 3 - ピロロ) チタン、1 , 7 - ビス(9 - アクリジニル) ヘプタンのようなビスアクリジン誘導体、オキシムエステル、例えば 1 - フェニル - 1 , 2 - プロパンジオン - 2 - (o - ベンゾイル) オキシム、1 - フェニル - 1 , 2 - プロパンジオン - 2 - (o - エトキシカルボニル) オキシム又は、例えば GB 2339571 及び US2001/0012596 に記載されている他のオキシムエステル；並びにベンゾフェノン、4 - フェニルベンゾフェノン、4 - フェニル - 3 ' - メチルベンゾフェノン、4 - フェニル - 2 ' , 4 ' , 6 ' - トリメチルベンゾフェノン、4 - メトキシベンゾフェノン、4 , 4 ' - ジメトキシベンゾフェノン、4 , 4 ' - ジメチルベンゾフェノン、4 , 4 ' - ジクロロベンゾフェノン、4 , 4 ' - ジメチルアミノベンゾフェノン、4 , 4 ' - ジエチルアミノベンゾフェノン、4 - メチルベンゾフェノン、2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾフェノン、4 - (4 - メチルチオフェニル) - ベンゾフェノン、3 , 3 ' - ジメチル - 4 - メトキシベンゾフェノン、メチル - 2 - ベンゾイルベンゾアート、4 - (2 - ヒドロキシエチルチオ) - ベンゾフェノン、4 - (4 - トリルチオ) ベンゾフェノン、4 - ベンゾイル - N , N , N - トリメチル - ベンゾールメタンアミニウムクロリド、2 - ヒドロキシ - 3 - (4 - ベンゾイルフェノキシ) - N , N , N - トリメチル - 1 - プロパン - アミニウムクロリド水和物、4 - (13 - アクリロイル - 1 , 4 , 7 , 10 , 13 - ペンタオキサトリデシル) - ベンゾフェノン、4 - ベンゾイル - N , N - ジメチル - N - [2 - (1 - オキソ - 2 - プロペニル) オキシ] エチル - ベンゾールメタンアミニウムクロリド；2 , 2 - ジクロロ - 1 - (4 - フェノキシフェニル) - エタノン、4 , 4 ' - ビス(クロロメチル) - ベンゾフェノン、4 - メチルベンゾフェノン、2 - メチルベンゾフェノン、3 - メチルベンゾフェノン、4 - クロロベンゾフェノン；並びに 2 - クロロチオキサントン、2 , 4 - ジエチルチオキサントン、2 - イソプロピルチオキサントン、3 - イソプロピル - チオキサントン、1 - クロロ - 4 - プロポキシチオキサントンである。

【 0 2 7 4 】

更に、不飽和基を有する光開始剤を式 I 又は I a の化合物と組み合わせて用いてもよい。

【 0 2 7 5 】

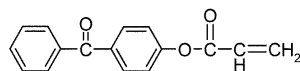
以下に示す出版物は、エチレン性不飽和官能基を有するこのような光開始剤化合物の具体例、及びその製法を提供する。

【 0 2 7 6 】

不飽和のアセト - 及びベンゾ - フェノン誘導体、例えば

【 0 2 7 7 】

【 化 8 3 】



【 0 2 7 8 】

が、例えば US 3 214 492、US 3 429 852、US 3 622 848、及び US 4 304 895 に記載されている。例えば、

【 0 2 7 9 】

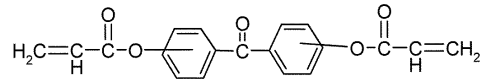
10

20

30

40

【化 8 4】



【 0 2 8 0】

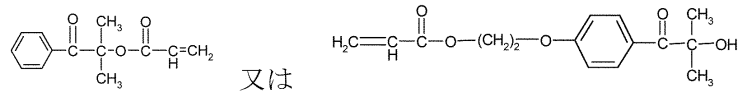
及び更なる共重合性ベンゾフェノン、例えばUCBからの、Ebecryl P36、又は30%トリプロピレングリコールジアクリラートに希釈されたEbecryl P38の形態も適切である。

【 0 2 8 1】

共重合性のエチレン性不飽和アセトフェノン化合物、例えば

【 0 2 8 2】

【化 8 5】



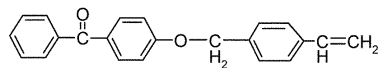
10

【 0 2 8 3】

を、例えばUS 4 922 004に見ることができる。2 - アクリロイル - チオキサントンが、Eur. Polym. J. 23, 985(1987) に公表されている。

【 0 2 8 4】

【化 8 6】



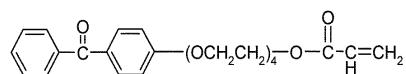
20

【 0 2 8 5】

のような例がDE 2 818 763に記載されている。更なる不飽和のカルボナート基含有光開始剤化合物を、EP 377 191に見ることができる。UCBからのUvecryl (登録商標) P36 (すでに上述した) は、エチレンオキシド単位によってアクリル官能基に結合されたベンゾフェノン:

【 0 2 8 6】

【化 8 7】



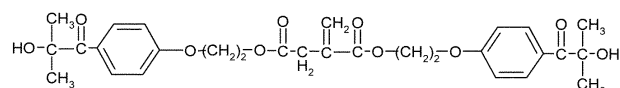
30

【 0 2 8 7】

である (UCBからのTechnical Bulletin 2480/885(1985)又はNew. Polym. Mat. 1, 63(1987)を参照)。

【 0 2 8 8】

【化 8 8】



40

【 0 2 8 9】

が、Chem. Abstr. 128: 283649rに公表されている。

【 0 2 9 0】

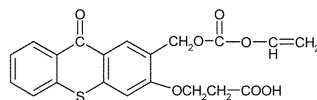
DE 195 01 025は、更なる適切なエチレン性不飽和の光開始剤化合物を示している。例は、4 - ビニルオキシカルボニルオキシベンゾフェノン、4 - ビニルオキシカルボニルオキシ - 4' - クロロベンゾフェノン、4 - ビニルオキシカルボニルオキシ - 4' - メトキシベンゾフェノン、N - ビニルオキシカルボニル - 4 - アミノ - ベンゾフェノン、ビニルオキシカルボニルオキシ - 4' - フルオロベンゾフェノン、2 - ビニルオキシカルボニルオキシ - 4' - メトキシベンゾフェノン、2 - ビニルオキシカルボニルオキシ - 5 - フル

50

オロ - 4' - クロロベンゾフェノン、4 - ビニルオキシカルボニルオキシアセトフェノン、2 - ビニルオキシカルボニルオキシアセトフェノン、N - ビニルオキシカルボニル - 4 - アミノ - アセトフェノン、4 - ビニルオキシカルボニルオキシベンジル、4 - ビニルオキシカルボニルオキシ - 4' - メトキシベンジル、ビニル - オキシカルボニルベンゾインエーテル、4 - メトキシベンゾインビニルオキシカルボニルエーテル、フェニル (2 - ビニルオキシ - カルボニルオキシ - 2 - プロピル) - ケトン、(4 - イソプロピルフェニル) - (2 - ビニルオキシカルボニルオキシ - 2 - プロピル) - ケトン、フェニル - (1 - ビニルオキシカルボニルオキシ) - シクロヘキシルケトン、2 - ビニルオキシカルボニルオキシ - 9 - フルオレノン、2 - (N - ビニルオキシカルボニル) - 9 - アミノフルオレノン、2 - ビニルカルボニルオキシメチルアントラキノン、2 - (N - ビニルオキシ - カルボニル) - アミノアントラキノン、2 - ビニルオキシカルボニルオキシチオキサントン、3 - ビニルカルボニルオキシチオ - キサントン、又は

【0291】

【化89】



【0292】

である。

【0293】

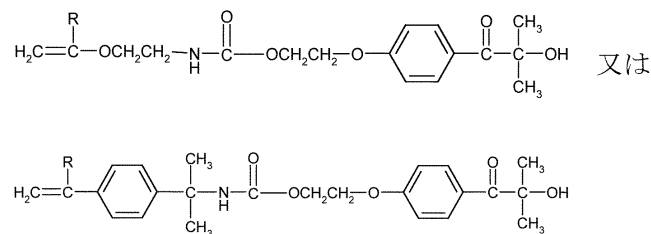
US 4 672 079には、特に2 - ヒドロキシ - 2 - メチル (4 - ビニルプロピオフェノン)、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - p - (1 - メチルビニル) プロピオフェノン、p - ビニルベンゾイルシクロヘキサノール、p - (1 - メチルビニル) ベンゾイル - シクロヘキサノールの製造が開示されている。

【0294】

特開平 2 - 2 9 2 3 0 7 に記載されている、4 - [2 - ヒドロキシ - エトキシ] - ベンゾイル] - 1 - ヒドロキシ - 1 - メチル - エタン (Irgacure (登録商標) 2959、Ciba Spezialitätenchemie) と、アクリロイル又はメタクリロイル基を含有するイソシアナートとの反応生成物、例えば

【0295】

【化90】



【0296】

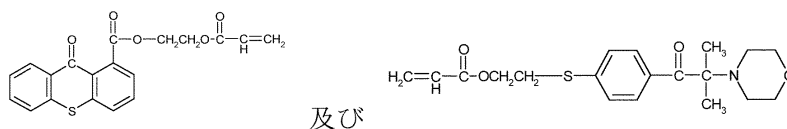
(式中、R = H 又は C H₃) も適切である。

【0297】

別の適切な光開始剤の例は、

【0298】

【化91】



【0299】

である。次の例：

10

20

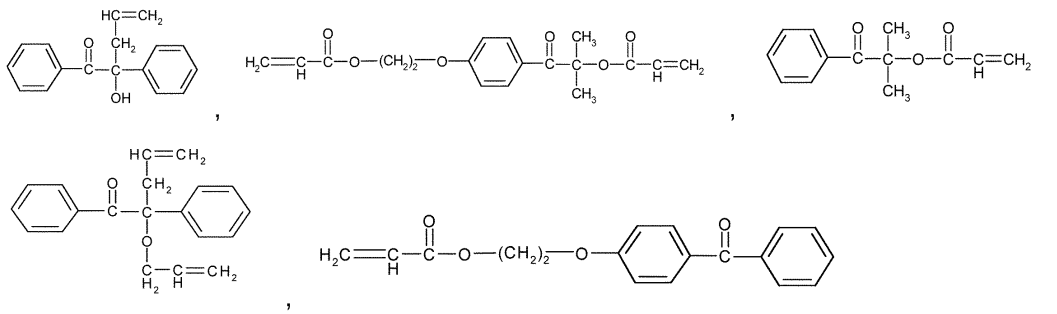
30

40

50

【0300】

【化92】



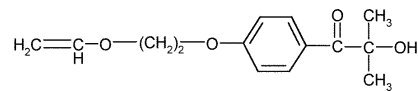
10

【0301】

が、W. BaumerらによりRadcure '86, Conference Proceedings, 4-43 to 4-54に記載されている。G. Wehnerらは、Radtech '90 North Americaに、

【0302】

【化93】

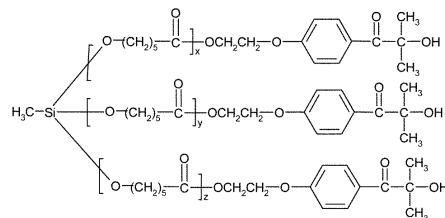


【0303】

を報告している。本発明による方法には、RadTech 2002, North Americaから提供される化合物：

【0304】

【化94】



20

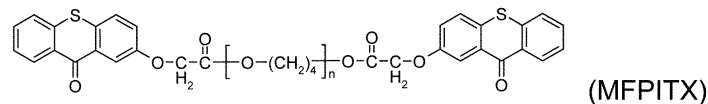
30

【0305】

、(式中、x、y、及びzは、平均3である)(SiMFPI2)、及び

【0306】

【化95】



【0307】

も適切である。

【0308】

このような光開始剤化合物の製造は、当業者に公知であり、すでに多数の出版物に記載されている。

【0309】

例えば、不飽和基を含有する化合物を、4-[2-ヒドロキシエトキシ]-ベンゾイル]-1-ヒドロキシ-1-メチル-エタン(IRGACURE(登録商標)2959、Ciba Specialty Chemicals)と、アクリロイル若しくはメタクリロイル基を含有するイソシアナートとの、又はアクリロイル若しくはメタクリロイル基を含有する他の化合物との反応により製造することができる(例えばUS 4 922 004を参照)。

40

50

【 0 3 1 0 】

場合により式 I の光開始剤と組み合わせて用いる多くの光開始剤が、例えば登録商標 IR GACURE (Ciba Specialty Chemicals)、ESACURE (Fratelli Lamberti)、LUCIRIN (BASF)、VICURE (Stauffer)、GENOCURE、QUANTACURE (Rahn/Great Lakes)、SPEEDCURE (Lambsons)、KAYACURE (Nippon Kayaku)、CYRACURE (Union Carbide Corp.)、DoubleCure (Double Bond)、EBECRYL P (UCB)、FIRSTCURE (First Chemical) などで市販されている。

【 0 3 1 1 】

市販されている不飽和光開始剤は、例えば、4 - (13 - アクリロイル - 1, 4, 7, 10, 13 - ペンタオキサトリデシル) - ベンゾフェノン (Uvecryl P36, UCB)、4 - ベンゾイル - N, N - ジメチル - N - [2 - (1 - オキシ - 2 - プロペニル) オキシ] エチルフェニルメタンアミニウムクロリド (Quantacure ABQ, Great Lakes)、及びいくつかの共重合性の不飽和第三級アミン (Uvecryl P101, Uvecryl P104, Uvecryl P105, Uvecryl P115、UCB Radcure Specialties)、又は共重合性のアミノアクリラート (Photomer 4116及びPhotomer 4182, Ackros; Laromer LR8812、BASF; CN381及びCN386, Cray Valley) である。

【 0 3 1 2 】

本発明による方法では、特に工程 b) において、式 I の飽和か不飽和のいずれかの光開始剤用いることができる。本発明による方法では、当然、異なる光開始剤の混合物、例えば飽和及び不飽和の光開始剤の混合物、並びに式 I の化合物と他の光開始剤の混合物を使用することも可能である。

【 0 3 1 3 】

光開始剤、又は前記当する場合には複数の光開始剤及び/又は共開始剤の混合物を、コロナ -、プラズマ - 又は火炎 - 前処理した基材に、例えば、純粋な形態で、すなわち更なる添加剤を伴わずに、又はモノマー若しくはオリゴマーと組み合わせて、又は溶剤に溶解して塗布する。開始剤又は開始剤混合物は、例えば熔融状であることもできる。開始剤又は開始剤混合物を、例えば、水を用いて分散、懸濁、又は乳化させてもよく、必要なら分散剤を添加する。当然、上述の成分、光開始剤、モノマー、オリゴマー、溶剤、水の任意の混合物を用いることもできる。

【 0 3 1 4 】

適切な分散剤、例えば任意の界面活性化合物、好ましくはアニオン及び非イオン性界面活性剤、並びにポリマーの分散剤は、通常当業者に公知であり、例えば、US 4 965 294及びUS 5 168 087に記載されている。

【 0 3 1 5 】

適切な溶剤は、基本的に、溶液の形態であるかと懸濁液若しくはエマルションの形態であろうと、光開始剤又は光開始剤を、塗布に適切な状態に変えることができる任意の物質である。適切な溶剤は、例えば、アルコール、例えばエタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコールなど、ケトン、例えばアセトン、メチルエチルケトン、アセトニトリル、芳香族炭化水素、例えばトルエン及びキシレン、エステル及びアルデヒド、例えば酢酸エチル、ギ酸エチル、脂肪族炭化水素、例えば石油エーテル、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ハロゲン化炭化水素、例えばジクロロメタン、クロロホルム、又は水、あるいはまた、オイル、天然オイル、ヒマシ油、植物油など、並びに合成オイルである。この記載は決して完全ではなく、単に例として示したものである。アルコール、水、及びエステルが好ましい。

【 0 3 1 6 】

本発明による方法の工程 b) において、場合により用いられる少なくとも 1 個のエチレン性不飽和基を含有するモノマー及び/若しくはオリゴマーは、1 個以上のエチレン性不飽和の二重結合を含有していてもよい。これらは、低い分子量 (モノマー) であっても比較的高分子量 (オリゴマー) であってもよい。二重結合を有するモノマーの例は、アルキル及びヒドロキシアルキルアクリラート及びメタクリラート、例えばメチル、エチル、ブ

10

20

30

40

50

チル、2-エチルヘキシル、及び2-ヒドロキシエチルアクリラート、イソボルニルアクリラート、並びにメチル及びエチルメタクリラートである。他の例は、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-置換(メタ)アクリルアミド、ビニルエステル、例えば酢酸ビニル、ビニルエーテル、例えばイソブチルビニルエーテル、スチレン、アルキル及びハロスチレン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル及び塩化ビニリデン、グリシジル(メタ)アクリラートである。

【0317】

二重結合を2個以上有するモノマーの例は、エチレングリコールジアクリラート、1,6-ヘキサジオールジアクリラート、プロピレングリコールジアクリラート、ジプロピレングリコールジアクリラート、トリプロピレングリコールジアクリラート、ネオペンチルグリコールジアクリラート、ヘキサメチレングリコールジアクリラート及びビスフェノール-Aジアクリラート、4,4'-ビス(2-アクリロイルオキシエトキシ)ジフェニルプロパン、トリメチロールプロパントリアクリラート、ペンタエリスリトールトリアクリラート、ペンタエリスリトールテトラアクリラート、ビニルアクリラート、ジビニルベンゼン、ジビニルスクシナート、ジアリルフタラート、トリアリルホスフェート、トリアリルイソシアヌラート、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌラートトリアクリラート(Sartomer 368; Cray Valley)及びトリス(2-アクリロイルエチル)イソシアヌラート、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコール-モノ-(メタ)アクリラート、ポリエチレングリコール-ジ-(メタ)アクリラート、ビニル(メタ)アクリラート、CN435、SR415、SR9016(Sartomer Company)である。

【0318】

アルコキシル化ポリオールのアクリル酸エステル、例えばグリセロールエトキシラートトリアクリラート、グリセロールプロポキシラートトリアクリラート、トリメチロールプロパンエトキシラートトリアクリラート、トリメチロールプロパンプロポキシラートトリアクリラート、ペンタエリスリトールエトキシラートテトラアクリラート、ペンタエリスリトールプロポキシラートトリアクリラート、ペンタエリスリトールプロポキシラートテトラアクリラート、ネオペンチルグリコールエトキシラートジアクリラート、又はネオペンチルグリコールプロポキシラートジアクリラートを使用することもできる。使用するポリオールのアルコキシル化度は変えてもよい。

【0319】

高分子量(オリゴマー)ポリ不飽和化合物の例は、アクリル化エポキシ樹脂、アクリル化又はビニルエーテル若しくはエポキシ基を含有するポリエステル、ポリウレタン及びポリエーテルである。不飽和オリゴマーの更なる例は、通常マレイン酸、フタル酸、及び1種以上のジオールから製造され、分子量が約500~3000である不飽和ポリエステル樹脂である。更に、ビニルエーテルモノマー及びオリゴマー、並びにポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリビニルエーテル、及びエポキシド主鎖を有するマレアート末端オリゴマーを用いることもできる。特に、WO 90/01512に記載されているような、ビニルエーテル基を持つオリゴマー及びポリマーの組合せが極めて適切であるが、マレイン酸及びビニルエーテルで官能化したモノマーのコポリマーも考えられる。

【0320】

例えば、エチレン性不飽和カルボン酸とポリオール又はポリエポキシドとのエステル、及び鎖又は側基にエチレン性不飽和基を有するオリゴマー、例えば不飽和ポリエステル、ポリアミド、及びポリウレタン及びこれらのコポリマー、アルキド樹脂、ポリブタジエン及びブタジエンコポリマー、ポリイソブレン及びイソブレンコポリマー、側鎖に(メタ)アクリル基を有するポリマー及びコポリマー、並びに1種以上のこのようなポリマーの混合物も適切である。

【0321】

不飽和カルボン酸の例は、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ケイ皮酸、及び不飽和脂肪酸、例えばリノレイン酸又はオレイン酸で

10

20

30

40

50

ある。アクリル酸及びメタクリル酸が好ましい。

【0322】

適切なポリオールは、芳香族及び特に脂肪族及び脂環式のポリオールである。芳香族ポリオールの例は、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、2,2-ジ(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、並びにノボラック及びレゾールである。ポリエポキシドの例は、前記ポリオール、特に芳香族ポリオール及びエピクロロヒドリンをベースとするものである。ポリマー鎖又は側基にヒドロキシル基を含有するポリマー及びコポリマー、例えばポリビニルアルコール及びそのコポリマー、又はポリメタクリル酸ヒドロキシアルキルエステル若しくはそのコポリマーもポリオールとして適切である。更に適切なポリオールは、ヒドロキシル末端基を有するオリゴエステルである。

10

【0323】

脂肪族及び脂環式ポリオールの例は、好ましくは炭素原子数が2~12のアルキレンジオール、例えばエチレングリコール、1,2-又は1,3-プロパンジオール、1,2-、1,3-、又は1,4-ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、オクタジオール、ドデカンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、200~35000、好ましくは200~1500であるポリエチレングリコール、分子量が200~35000、好ましくは200~1500であるポリプロピレングリコール、分子量が200~50000、好ましくは200~2000であるポリテトラヒドロフラン、1,3-シクロペンタンジオール、1,2-、1,3-、又は1,4-シクロヘキサジオール、1,4-ジヒドロキシメチルシクロヘキサン、グリセロール、トリス(ヒドロキシエチル)アミン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、及びソルビトールを含む。

20

【0324】

ポリオールは、1種又は異なる不飽和カルボン酸により、部分的に又は完全にエステル化されていてもよく、部分的なエステル中のフリーヒドロキシル基が変性、例えばエーテル化、又は他のカルボン酸でエステル化されていることが可能である。

【0325】

エステルの例は、トリメチロールプロパントリアクリラート、トリメチロールエタントリアクリラート、トリメチロールプロパントリメタクリラート、トリメチロールエタントリメタクリラート、テトラメチレングリコールジメタクリラート、トリエチレングリコールジメタクリラート、テトラエチレングリコールジアクリラート、ペンタエリスリトールジアクリラート、ペンタエリスリトールトリアクリラート、ペンタエリスリトールテトラアクリラート、ジペンタエリスリトールジアクリラート、ジペンタエリスリトールトリアクリラート、ジペンタエリスリトールテトラアクリラート、ジペンタエリスリトールペンタアクリラート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリラート、トリペンタエリスリトールオクタアクリラート、ペンタエリスリトールジメタクリラート、ペンタエリスリトールトリメタクリラート、ジペンタエリスリトールジメタクリラート、ジペンタエリスリトールテトラメタクリラート、トリペンタエリスリトールオクタメタクリラート、ペンタエリスリトールジイタコナート、ジペンタエリスリトールトリスイタコナート、ジペンタエリスリトールペンタイタコナート、ジペンタエリスリトールヘキサイタコナート、エチレングリコールジアクリラート、1,3-ブタンジオールジアクリラート、1,3-ブタンジオールジメタクリラート、1,4-ブタンジオールジイタコナート、ソルビトールトリアクリラート、ソルビトールテトラアクリラート、ペンタエリスリトール変性トリアクリラート、ソルビトールテトラメタクリラート、ソルビトールペンタアクリラート、ソルビトールヘキサアクリラート、オリゴエステルアクリラート及びメタクリラート、グリセロールジ-及びトリ-アクリラート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリラート、分子量200~1500のポリエチレングリコールのビスアクリラート及びビスメタクリラート、並びにこれらの混合物である。

30

40

【0326】

同一又は異なる不飽和カルボン酸と、アミノ基を好ましくは2~6個、特に2~4個有

50

する芳香族、脂環式、及び脂肪族ポリアミンとのアミドも適切である。このようなポリアミンの例は、エチレンジアミン、1, 2 - 又は 1, 3 - プロピレンジアミン、1, 2 -、1, 3 -、又は 1, 4 - ブチレンジアミン、1, 5 - ペンチレンジアミン、1, 6 - ヘキシレンジアミン、オクチレンジアミン、ドデシレンジアミン、1, 4 - ジアミノ - シクロヘキサン、イソホロンジアミン、フェニレンジアミン、ビスフェニレンジアミン、ジ - アミノエチルエーテル、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、並びにジ (- アミノエトキシ) - 及びジ (- アミノプロポキシ) - エタンである。更なる適切なポリアミンは、側鎖に更なるアミノ基を有してもよいポリマー及びコポリマー並びにアミノ末端基を有するオリゴアミドである。このような不飽和アミドの例は、メチレンビスアクリルアミド、1, 6 - ヘキサメチレンビスアクリルアミド、ジエチレントリアミントリス 10
スメタクリルアミド、ビス (メタクリルアミドプロポキシ) エタン、 - メタクリルアミドエチルメタクリラート、及び N - [(- ヒドロキシエトキシ) エチル] - アクリルアミドである。

【 0 3 2 7 】

具体例は、SARTOMER (登録商標) 259、344、610、603、252 (Cray Valleyにより供給) である。

【 0 3 2 8 】

適切な不飽和ポリエステル及びポリアミドは、例えば、マレイン酸とジオール又はジアミンとから誘導される。マレイン酸は、部分的に他のジカルボン酸で置換されていてもよい。これらは、エチレン性不飽和モノマー、例えばスチレンと共に用いてもよい。ポリ 20
エステル及びポリアミドも、ジカルボン酸及びエチレン性不飽和ジオール又はジアミン、特に、例えば炭素原子数 6 ~ 20 の長鎖を有するものから誘導されうる。ポリウレタンの例は、飽和ジイソシアナート及び不飽和ジオール又は不飽和ジイソシアナート及び飽和ジオールで構成されるものである。

【 0 3 2 9 】

ポリブタジエン及びポリイソブレン及びこれらのコポリマーは公知である。適切なモノマーは、例えば、オレフィン、例えばエチレン、プロペン、ブテン、ヘキセン、(メタ) アクリラート、アクリロニトリル、スチレン、及び塩化ビニルを含む。側鎖に(メタ) アクリラート基を有するポリマーも同様に公知である。例は、ノボラック系エポキシ樹脂と(メタ) アクリル酸との反応生成物；(メタ) アクリル酸でエステル化されたビニルアル 30
アルコール又はこれらのヒドロキシアルキル誘導体のホモ又はコポリマー；及びヒドロキシアルキル(メタ) アクリラートでエステル化された(メタ) アクリラートのホモ及びコポリマーである。

【 0 3 3 0 】

本明細書の文脈において、用語(メタ) アクリラートは、アクリラートとメタクリラートの両方を含む。

【 0 3 3 1 】

モノ - 又はポリエチレン性不飽和化合物として、アクリラート又はメタクリラート化合物を特に用いる。

【 0 3 3 2 】

すでに上述したようなポリ不飽和アクリラート化合物が、特に好ましい。

【 0 3 3 3 】

方法の工程 b) において、例えば、不飽和基を含む式 I の化合物をそのまま用いる。あるいは、例えば、不飽和基を含む式 I の化合物を、不飽和基を持たない別の光開始剤と共に用いる。別の可能性は、不飽和基を持たない式 I の化合物と、不飽和基を含む別の光開始剤とを組み合わせることである。例えば、不飽和基を含まない式 I の化合物を、モノマー又はオリゴマーと共に用いることは、適切である。あるいは、上述した全ての組合せを、モノマー又はオリゴマーと共に使用してもよい。全ての組み合わせを、更に溶剤、例えば水に組み入れることができることは、明らかである。

【 0 3 3 4 】

10

20

30

40

50

本発明はまた、光開始剤又はこれらのモノマー若しくはオリゴマーとの混合物を、1種以上の液体（例えば溶剤、例えば水）と組み合わせて、溶液、懸濁液、及びエマルションの形態で用いる方法に関する。

【0335】

更に対象となるのは、方法の工程b)で用いる光開始剤又は光開始剤の混合物を熔融状で用いる方法である。

【0336】

工程b)及び工程c)における光開始剤の適用後、加工物を保管又は直ちに更に加工することができる。

【0337】

本発明の文脈において、工程c)及びd)で電磁波を用いる。好ましくは、これは、波長範囲150nm~700nmの電磁波であることが理解されるUV/VIS放射線である。250nm~500nmの範囲が好ましい。適切なランプは、当業者に公知であり、市販されている。

【0338】

多数の極めて多様な光源を用いることができる。ポイント光源とプラニフォーム(planiform)ラジエータ(ランプアレイ)の両方が適切である。例は、炭素アークランプ、キセノンアークランプ、適切な場合には、金属ハロゲン化物をドープした中圧、超高圧、高圧、及び低圧水銀ラジエータ(金属ハロゲン化物ランプ)、マイクロ波励起金属蒸気ランプ、エキシマランプ、スーパーアクチニク(superactinic)蛍光管、蛍光ランプ、アルゴン白熱ランプ、フラッシュランプ、写真用フラッドライトランプ、発光ダイオード(LED)、電子ビーム、及びX線である。ランプと放射線照射する基材との距離は、使用目的及びランプのタイプ及び強度により変えることができ、例えば、2cm~150cmとすることができる。レーザ光源、例えばエキシマレーザ、例えばクリプトン-Fレーザ(248nmでの放射線照射に対して)も適切である。可視範囲でのレーザも使用してもよい。

【0339】

すでに述べたように、適切な放射線源の上の記載は、本発明による方法における照射工程c)(光開始剤の固定)、及び方法の工程d)の手順の両方に関するものである。

【0340】

方法の工程c)で用いる放射線の線量は、例えば1~1000mJ/cm²、例えば1~800mJ/cm²、又は例えば、1~500mJ/cm²、例えば5~300mJ/cm²、好ましくは10~200mJ/cm²であるのが有利である。

【0341】

本発明による方法は幅広い圧力範囲で行うことができ、圧力が高くなるにつれて、放電特性は純粋な低温プラズマからコロナ放電に移行し、最終的に約1000~1100mbarの大気圧で純粋なコロナ放電に変化する。

【0342】

本方法は、プロセス圧力10⁻⁶mbarから大気圧(1013mbar)までで、特に10⁻⁴~10⁻²mbarの範囲でプラズマプロセスとして、及び大気圧でコロナプロセスとして実施するのが好ましい。火災処理は、通常大気圧で実施する。

【0343】

本方法は工程a)において、プラズマガスとして不活性ガス、又は不活性ガスと反応性ガスの混合物を用いて実施するのが好ましい。

【0344】

コロナ放電を用いる場合、これは任意のガス雰囲気中で行うことができる。好ましいガスは、単独又は混合物の形態の、空気、炭素含有ガス(例えばCO₂、CO)、窒素含有ガス(例えばN₂、N₂O、NO₂、NO)、酸素含有ガス(例えばO₂、O₃)、水素含有ガス(例えばH₂、HCl、HCN)、硫黄含有ガス(例えばSO₂)、希ガス(例えばHe、Ne、Ar、Kr、Xe)、又は水である。

10

20

30

40

50

【0345】

最も好ましい主要なガスは、単独又は混合物の形態の空気、 N_2 又は CO_2 であり、少量の1種以上のドーパントガス、例えば炭素含有ガス(例えば CO_2 、 CO)、窒素含有ガス(例えば N_2 、 N_2O 、 NO_2 、 NO)、酸素含有ガス(例えば O_2 、 O_3)、水素含有ガス(例えば H_2 、 HCl 、 HCN)、硫黄含有ガス(例えば SO_2)、希ガス(例えば He 、 Ne 、 Ar 、 Kr 、 Xe)、又は水を添加してもよく、ここで少量とは、ドーパントガスの合計が、ガス混合物全体の50%未満、好ましくは40%未満、より好ましくは30%未満、更に好ましくは20%未満、一層好ましくは10%未満であることを意味する。

【0346】

最も好ましい主要なガスは、単独又は混合物の形態の空気又は N_2 である。

10

【0347】

最も好ましいドーパントガスは、単独又は混合物の形態の CO_2 、 N_2O 、又は H_2 である。

【0348】

工程b)において塗布した光開始剤(配合物/溶液)層の厚さは、10ミクロンまで、好ましくは例えば単分子層から5ミクロン、特に5nm~1ミクロンである。

【0349】

工程c)を行った後の光開始剤(配合物)の厚さが、1ミクロンまで、例えば単分子層から500nm、特に5nm~200nmの範囲であるのが好ましい。

【0350】

工程a)における無機又は有機基材のプラズマ処理は、1ms~300s、特に10ms~200sの間行うのが好ましい。

20

【0351】

原則的に、プラズマ-、コロナ-、又は火炎-前処理の後、光開始剤をできるだけ早く塗布するのが有利であるが、多くの目的に対して、時間遅延後に反応工程b)を実施するのも許容できる場合がある。しかし、方法の工程b)は、方法の工程a)の直後に又は方法の工程a)の後24時間内に実施するのが好ましい。

【0352】

方法の工程c)を方法の工程b)の直後に又は方法の工程b)の後24時間内に行う方法が対象となる。

30

【0353】

したがって、プラズマ-、コロナ-、又は火炎-前処理の後、方法の工程b)において、前処理した基材に、溶剤及び場合により他の化合物、例えば脱泡剤、乳化剤、界面活性剤、防汚剤、湿潤剤、及び産業において、特にコーティング及びペイント産業において一般的に用いられる他の添加剤を含有するのが好ましい全配合物に基づいて、不飽和基を有する光開始剤例えば、0.0001~100%、例えば0.001~50%、0.01~20%、0.01~10%、0.01~5%、0.1~5%、特に0.1~1%、又は例えば不飽和基を持たない光開始剤例えば、0.0001~99.9999%、例えば0.001~50%、0.01~20%、0.01~10%、0.01~5%、0.1~5%、特に0.1~1%、及びモノマー、例えばアクリラート、メタクリラート、ビニルエーテルなど例えば0.0001~99.9999%、例えば0.001~50%、0.01~20%、0.01~10%、0.01~5%、0.1~5%、特に0.1~1%を塗布することが可能である。

40

【0354】

光開始剤、又はこれらの互いの又はモノマー若しくはオリゴマーとの混合物の塗布は、希釈しない、熔融物、溶液、分散液、懸濁液、又はエマルジョン、エロゾルの形態で、種々の方法で行うことができる。塗布は、蒸着、浸漬、噴霧、コーティング、ブラシ塗布、ナイフ塗布、ローラー塗布、オフセット印刷、グラビア印刷、フレキソ印刷、インクジェット印刷、スクリーン印刷、スピンコーティング、及び流し込みにより行うことができる。光開始剤の互いの及び共開始剤及び増感剤との混合物の場合、全ての可能な混合比を

50

用いることができる。

【0355】

工程b)において、光開始剤(配合物/溶液)を基材の表面全体に塗布することができ、又は選択した領域だけに塗布しすることができる。

【0356】

コーティングを乾燥する多くの適切な方法が公知であり、本特許請求の方法では、工程c)において、並びに工程d)においてこれらを全て使用することができる。例えば、熱ガス、IRラジエータ、マイクロ波及びラジオ周波数ラジエータ、オープン及び熱ローラーを使用することが可能である。例えば、吸収、例えば基材への透過により、乾燥を行うこともできる。これは特に方法の工程c)での乾燥に関する。乾燥を、例えば、0 ~ 300、例えば20 ~ 200の温度で行うことができる。

10

【0357】

方法の工程c)において光開始剤を固定するための(並びに方法の工程d)において配合物を硬化させるための)コーティングの照射は、すでに上で述べたように、用いる光開始剤が吸収することができる波長の電磁波を発する任意の光源を用いて実施することができる。このような光源は、一般に200nm~700nmの範囲で光を発する光源である。電子ビームを用いることもできる場合がある。通常のラジエータ及びランプのほかに、レーザ及びLED(発光ダイオード)を用いることもできる。

【0358】

紫外線の別の光源(UV-ランプに代えて又は加えて)は、例えば、工程a)について上述したようなコロナ処理又はプラズマ処理である。前記コロナ-又はプラズマ処理、特にコロナ処理は、工程c)及び/又はd)において、特にc)において適用することもできる。好ましくは、工程c)において、UV-ランプで照射を実行する。したがって、本発明の文脈において、工程c)による用語「方法の工程c)において光開始剤を固定するためのコーティングの照射」及び「電磁波で照射」は、従来のUV-ランプを介する照射のほかに、プラズマ-又はコロナ処理も包含される。

20

【0359】

コーティングの全領域又はその一部を照射してもよい。部分的な照射は、特定の領域だけを接着性にする場合に有利である。照射は電子ビームを用いて実行することもできる。

【0360】

乾燥及び/又は照射(工程c)及び/又はd)における)を、空気下又は不活性ガス下で実施することができる。不活性ガスとして窒素ガスが考えられるが、他の不活性ガス、例えばCO₂又はアルゴン、ヘリウムなど又はこれらの混合物も使用することができる。適切な系及び装置は、当業者に公知であり、市販されている。

30

【0361】

強接着性コーティングは、更に顔料着色することができる保護層又はカバーとしてだけでなく、例えばレジスト及び印刷版技術におけるイメージ形成コーティングの場合にも重要である。イメージ形成方法については、マスクを介して、又は移動レーザビームを用いる書き込み(レーザダイレクトイメージング(Laser Direct Imaging:LDI))により照射を行うことができる。このような部分的な照射は、塗布したコーティングの一部を、溶剤及び/若しくは水又は機械によって除去する現象又は洗浄工程を続けることができる。

40

【0362】

本発明による方法をイメージ形成コーティング(イメージング)の製造において用いる場合、イメージ形成工程は方法の工程c)で実施することができる。したがって本発明は、方法の工程b)において塗布した、光開始剤又はそのモノマー及び/若しくはオリゴマーとの混合物の、方法の工程c)での照射の後で架橋していない部分を、溶剤及び/又は水を用いる処理により除去するか、並びに/又は機械的に除去する方法にも関する。

【0363】

前処理し光開始剤でコーティング基材を更なる方法の工程d)に付すことができ、これは、乾燥及び/又は硬化後に、工程b)において塗布した光開始剤層を介して基材に強く

50

接着する更なるコーティングを塗布することを意味する。

【0364】

方法の工程 a)、b)、及び c) によるコーティング及び乾燥の直後に、方法の工程 d) を行うことができ、あるいはコーティングされた基材を前処理された形態で保管することもできる。

【0365】

工程 d) において塗布する配合物は、例えば d 1) UV/VIS 又は電子ビームで硬化する通常の光硬化性組成物、又は d 2) 通常のコーティング(このようなコーティングは、例えば、空気中で又は熱的に乾燥する)とすることができる。乾燥は、例えば、更に、吸収によって、例えば基材への透過により行うことができる。

10

【0366】

工程 d) において、工程 a)、b)、及び c) により前処理した基材上に、更に d 3) 金属、ハーフメタル、又は金属酸化物を最後のコーティングとして蒸着してもよい。

【0367】

d 1) 及び d 2) による配合物の塗布は、工程 b) の配合物についての上述の記載と同じ方法で実行することができる。工程 d) による更なるコーティングは、更に金属層であってもよい。

【0368】

d 1) によるコーティングが好ましい。

【0369】

したがって、更なるコーティング d) が、d 1) UV/VIS 放射線又は電子ビームで硬化する、少なくとも 1 種の重合性モノマー、例えばエポキシド又はエチレン性不飽和モノマー又はオリゴマーを含む、溶剤又は水系の組成物；あるいは d 2) 溶剤又は水系の通常の乾燥コーティング、例えば印刷インク又はラッカー；あるいは d 3) 金属層である方法が対象となる。

20

【0370】

UV/VIS 又は電子ビームにより硬化可能な配合物は、例えばラジカル硬化性組成物(d 1.1)、カチオン硬化性組成物(d 1.2)、塩基(d 1.3)の作用で硬化又は架橋する組成物である。

【0371】

工程 d 1.1) において適切なエチレン性不飽和化合物は、1 個以上のエチレン性不飽和二重結合を含むことができ、低分子(モノマー)又は高分子(オリゴマー)、例えば、工程 b) について上述したようなモノマー又はオリゴマーである。

30

【0372】

d 1.1) による組成物は、少なくとも 1 種の不飽和モノマー又はオリゴマーに加えて、UV/VIS 放射線で硬化するための光開始剤及び/又は共開始剤を少なくとも 1 種含むのが好ましい。

【0373】

したがって、本発明の対象は、更に、工程 d 1.1) において、少なくとも 1 種のエチレン性不飽和モノマー及び/又はオリゴマーと、少なくとも 1 種の光開始剤及び/又は共開始剤とを含む光重合性組成物を、工程 a)、b)、及び c) で前処理した基材に塗布し、次いで UV/VIS 放射線又は電子ビーム、好ましくは UV/VIS 放射線で硬化する方法である。

40

【0374】

工程 d 1.1) による光硬化性組成物中の光開始剤として、式 I の化合物を用いてもよいが、当技術分野において公知の全ての他の光開始剤又は光開始剤系も好ましい。

【0375】

適切な化合物の例は、工程 b) に関連して上述した。特に、式 I の化合物以外の記載した化合物が適切である。

【0376】

50

工程 d 1 . 1) による組成物中では、不飽和基を持たない光開始剤を用いるのが好ましい。

【 0 3 7 7 】

方法の工程 d 1 . 1) で用いる組成物は、必ずしも光開始剤を含む必要がなく、 - 例えば、それらは、当業者に公知の、通常の電子ビーム硬化性組成物 (光開始剤を伴わない) としてもよい。光開始剤を含む組成物が好ましい。

【 0 3 7 8 】

組成物を、層厚さ約 0 . 1 μm ~ 約 1 0 0 0 μm、特に約 1 μm ~ 1 0 0 μm で塗布することができる。5 0 μm 未満の低い層厚さの範囲で、顔料着色組成物は例えば印刷インクとも呼ばれる。

10

【 0 3 7 9 】

組成物は、更なる添加剤を、例えば光安定剤、共開始剤及び / 又は増感剤として含んでいてもよい。

【 0 3 8 0 】

共開始剤として、例えば、分光感度をシフトするか広げ、このため光重合の促進を生じさせる増感剤が考えられる。それらは、特に芳香族カルボニル化合物、例えばベンゾフェノン、チオキサントン、特にイソプロピルチオキサントン、アントラキノン及び 3 - アシルクマリン誘導体、ターフェニル、スチリルケトン、並びに 3 - (アロイルメチレン) - チアゾリン、ショウノウキノン、並びにエオシン、ローダミン、及びエリトロシン染料である。

20

【 0 3 8 1 】

本発明によりグラフトした光開始剤層がベンゾフェノン又はベンゾフェノン誘導体からなる場合、例えば、アミンを光増感剤と考えることもできる。

【 0 3 8 2 】

光増感剤の他の例は、次のものである。

【 0 3 8 3 】

1 . チオキサントン類

チオキサントン、2 - イソプロピルチオキサントン、2 - クロロチオキサントン、2 - ドデシルチオキサントン、2 , 4 - ジエチルチオキサントン、2 , 4 - ジメチルチオキサントン、1 - メトキシカルボニルチオキサントン、2 - エトキシカルボニルチオキサントン、3 - (2 - メトキシエトキシカルボニル) - チオキサントン、4 - ブトキシカルボニルチオキサントン、3 - ブトキシカルボニル - 7 - メチルチオキサントン、1 - シアノ - 3 - クロロチオキサントン、1 - エトキシカルボニル - 3 - クロロチオキサントン、1 - エトキシカルボニル - 3 - エトキシチオキサントン、1 - エトキシカルボニル - 3 - アミノチオキサントン、1 - エトキシカルボニル - 3 - フェニルスルフリルチオキサントン、3 , 4 - ジ [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシカルボニル] チオキサントン、1 - エトキシカルボニル - 3 - (1 - メチル - 1 - モルホリノエチル) - チオキサントン、2 - メチル - 6 - ジメトキシメチル - チオキサントン、2 - メチル - 6 - (1 , 1 - ジメトキシベンジル) - チオキサントン、2 - モルホリノメチルチオキサントン、2 - メチル - 6 - モルホリノメチルチオキサントン、N - アリルチオキサントン - 3 , 4 - ジカルボキシイミド、N - オクチルチオキサントン - 3 , 4 - ジカルボキシイミド、N - (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル) - チオキサントン - 3 , 4 - ジカルボキシイミド、1 - フェノキシチオキサントン、6 - エトキシカルボニル - 2 - メトキシチオキサントン、6 - エトキシカルボニル - 2 - メチルチオキサントン、チオキサントン - 2 - ポリエチレングリコール エステル、2 - ヒドロキシ - 3 - (3 , 4 - ジメチル - 9 - オキソ - 9 H - チオキサントン - 2 - イルオキシ) - N , N , N - トリメチル - 1 - プロパンアミノウムクロリド ;

30

40

2 . ベンゾフェノン類

ベンゾフェノン、4 - フェニルベンゾフェノン、4 - メトキシベンゾフェノン、4 , 4 ' - ジメトキシベンゾフェノン、4 , 4 ' - ジメチルベンゾフェノン、4 , 4 ' - ジクロロ

50

ベンゾフェノン、4,4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン、4-(4-メチルチオフェニル)-ベンゾフェノン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、メチル-2-ベンゾイルベンゾアート、4-(2-ヒドロキシエチルチオ)-ベンゾフェノン、4-(4-トリルチオ)ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-N,N,N-トリメチルベンゼンメタンアミニウムクロリド、2-ヒドロキシ-3-(4-ベンゾイルフェノキシ)-N,N,N-トリメチル-1-プロパンアミニウムクロリド水和物、4-(1,3-アクリロイル-1,4,7,10,13-ペンタオキサトリデシル)-ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-N,N-ジメチル-N-[2-(1-オキソ-2-プロベニル)オキシ]エチル-ベンゼンメタンアミニウムクロリド；

10

3. 3-アシルクマリン類

3-ベンゾイルクマリン、3-ベンゾイル-7-メトキシクマリン、3-ベンゾイル-5,7-ジ(プロポキシ)クマリン、3-ベンゾイル-6,8-ジクロロクマリン、3-ベンゾイル-6-クロロクマリン、3,3'-カルボニル-ビス[5,7-ジ(プロポキシ)クマリン]、3,3'-カルボニル-ビス(7-メトキシクマリン)、3,3'-カルボニル-ビス(7-ジエチルアミノクマリン)、3-イソブチロイルクマリン、3-ベンゾイル-5,7-ジメトキシクマリン、3-ベンゾイル-5,7-ジエトキシクマリン、3-ベンゾイル-5,7-ジブトキシクマリン、3-ベンゾイル-5,7-ジ(メトキシエトキシ)-クマリン、3-ベンゾイル-5,7-ジ(アリルオキシ)クマリン、3-ベンゾイル-7-ジメチルアミノクマリン、3-ベンゾイル-7-ジエチルアミノクマリン、3-イソブチロイル-7-ジメチルアミノクマリン、5,7-ジメトキシ-3-(1-ナフトイル)-クマリン、5,7-ジメトキシ-3-(1-ナフトイル)-クマリン、3-ベンゾイルベンゾ[f]クマリン、7-ジエチルアミノ-3-チエノイルクマリン、3-(4-シアノベンゾイル)-5,7-ジメトキシクマリン；

20

4. 3-(アロイルメチレン)-チアゾリン類

3-メチル-2-ベンゾイルメチレン- -ナフトチアゾリン、3-メチル-2-ベンゾイルメチレン-ベンゾチアゾリン、3-エチル-2-プロピオニルメチレン- -ナフトチアゾリン；

5. 他のカルボニル化合物

アセトフェノン、3-メトキシアセトフェノン、4-フェニルアセトフェノン、ベンジル、2-アセチルナフタレン、2-ナフトアルデヒドナフトアルデヒド、9,10-アントラキノン、9-フルオレノン、ジベンゾスベロン、キサントン、2,5-ビス(4-ジエチルアミノベンジリデン)シクロペンタノン、 - (パラ-ジメチルアミノベンジリデン)ケトン類、例えば2-(4-ジメチルアミノ-ベンジリデン)-インダン-1-オン又は3-(4-ジメチルアミノ-フェニル)-1-インダン-5-イル-プロベノン、3-フェニルチオフタルイミド、N-メチル-3,5-ジ(エチルチオ)フタルイミド、N-メチル-3,5-ジ(エチルチオ)フタルイミド。

30

【0384】

それらの添加剤のほかに、組成物が更なる添加剤、特に光安定剤を含むことも可能である。このような更なる添加剤の性質及び量は、対象のコーティングの使用目的により決定され、当業者によく知られている。

40

【0385】

光安定剤として、UV吸収剤、例えばヒドロキシフェニル-ベンゾトリアゾール、ヒドロキシフェニルベンゾフェノン、シュウ酸アミド又はヒドロキシフェニル-s-トリアジンタイプのを添加することができる。このような化合物を、単独で又は混合物の形態で、立体障害アミン(HALS)を使用して又は使用せずに用いることができる。

【0386】

このようなUV吸収剤及び光安定剤の例は、

1. 2-(2'-ヒドロキシフェニル)-ベンゾチアゾール類、例えば2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-ベンゾトリアゾール、2-(3',5'-ジ-tert

50

- ブチル - 2' - ヒドロキシフェニル) - ベンゾトリアゾール、2 - (5' - tert - ブチル - 2' - ヒドロキシフェニル) - ベンゾ - トリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル) - フェニル) - ベンゾトリアゾール、2 - (3', 5' - ジ - tert - ブチル - 2' - ヒドロキシフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (3' - tert - ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (3' - sec - ブチル - 5' - tert - ブチル - 2' - ヒドロキシフェニル) - ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 4' - オクチルオキシフェニル) - ベンゾトリアゾール、2 - (3', 5' - ジ - tert - アミル - 2' - ヒドロキシフェニル) - ベンゾトリアゾール、2 - (3', 5' - ビス(, - ジメチルベンジル) - 2' - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3' - tert - ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - (2 - オクチルオキシカルボニルエチル) フェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾールの混合物、2 - (3' - tert - ブチル - 5' - [2 - (2 - エチルヘキシルオキシ) カルボニルエチル] - 2' - ヒドロキシフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (3' - tert - ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - (2 - メトキシカルボニルエチル) フェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (3' - tert - ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - (2 - オクチルオキシカルボニルエチル) フェニル) - ベンゾトリアゾール、2 - (3' - tert - ブチル - 5' - [2 - (2 - エチルヘキシルオキシ) カルボニルエチル] - 2' - ヒドロキシフェニル) - ベンゾトリアゾール、2 - (3' - ドデシル - 2' - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル) - ベンゾトリアゾール及び2 - (3' - tert - ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - (2 - イソオクチルオキシカルボニルエチル) - フェニル - ベンゾトリアゾール、2, 2' - メチレン - ビス[4 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル) - 6 - ベンゾトリアゾール - 2 - イル - フェノール]; 2 - [3' - tert - ブチル - 5' - (2 - メトキシカルボニルエチル) - 2' - ヒドロキシフェニル] - ベンゾトリアゾールとポリエチレングリコール300とのエステル交換生成物; [R - CH₂CH₂ - COO(CH₂)₃]₂ - (ここで、R = 3' - tert - ブチル - 4' - ヒドロキシ - 5' - 2H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル - フェニル)。

10

20

2. 2 - ヒドロキシベンゾフェノン類、例えば4 - ヒドロキシ、4 - メトキシ、4 - オクチルオキシ、4 - デシルオキシ、4 - ドデシルオキシ、4 - ベンジルオキシ、4, 2', 4' - トリヒドロキシ又は2' - ヒドロキシ - 4, 4' - ジメトキシ誘導体。

30

3. 置換又は非置換の安息香酸のエステル類、例えば4 - tert - ブチル - フェニルサリチラート、フェニルサリチラート、オクチルフェニルサリチラート、ジベンゾイルレゾルシノール、ビス(4 - tert - ブチルベンゾイル)レゾルシノール、ベンゾイルレゾルシノール、3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ安息香酸2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニルエステル、3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ安息香酸ヘキサデシルエステル、3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ安息香酸オクタデシルエステル、3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ安息香酸2 - メチル - 4, 6 - ジ - tert - ブチルフェニルエステル。

40

4. アクリレート類、例えば - シアノ - , - ジフェニルアクリル酸エチルエステル又はイソオクチルエステル、 - メトキシカルボニルケイ皮酸メチルエステル、 - シアノ - - メチル - p - メトキシケイ皮酸メチルエステル又はブチルエステル、 - メトキシカルボニル - p - メトキシケイ皮酸メチルエステル、N - (- メトキシカルボニル - - シアノビニル) - 2 - メチル - インドリン。

5. 立体障害アミン類、例えばビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジル)セバケート、ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジル)スクシナート、ビス(1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチルピペリジル)セバケート、n - ブチル - 3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルマロン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチルピペリジル)エステル、1 - ヒドロキシエチル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ヒドロキシピペリジン及びコハク酸の縮合物、N, N' - ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル

50

- 4 - ピペリジル)ヘキサメチレンジアミン及び4 - tert - オクチルアミノ - 2 , 6 - ジクロロ - 1 , 3 , 5 - s - トリアジンの縮合物、トリス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)ニトリロトリアセタート、テトラキス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - 1 , 2 , 3 , 4 - ブタンテトラオアート、1 , 1' - (1 , 2 - エタンジイル)ビス (3 , 3 , 5 , 5 - テトラメチルピペラジノン)、4 - ベンゾイル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、4 - ステアリルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、ビス (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチルピペリジル) - 2 - n - ブチル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - tert - ブチルベンジル)マロナート、3 - n - オクチル - 7 , 7 , 9 , 9 - テトラメチル - 1 , 3 , 8 - トリアザスピロ [4 . 5]デカン - 2 , 4 - ジオン、ビス (1 - オクチルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジル)セバケート、ビス (1 - オクチルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジル)スクシナート、N , N' - ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)ヘキサメチレンジアミン及び4 - モルホリノ - 2 , 6 - ジクロロ - 1 , 3 , 5 - トリアジンの縮合物、2 - クロロ - 4 , 6 - ジ (4 - n - ブチルアミノ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン及び1 , 2 - ビス (3 - アミノプロピルアミノ)エタンの縮合物、2 - クロロ - 4 , 6 - ジ (4 - n - ブチルアミノ - 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチルピペリジル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン及び1 , 2 - ビス (3 - アミノプロピルアミノ)エタンの縮合物、8 - アセチル - 3 - ドデシル - 7 , 7 , 9 , 9 - テトラメチル - 1 , 3 , 8 - トリアザスピロ [4 . 5]デカン - 2 , 4 - ジオン、3 - ドデシル - 1 - (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)ピロリジン - 2 , 5 - ジオン、3 - ドデシル - 1 - (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル)ピロリジン - 2 , 5 - ジオン。

10

20

6. シュウ酸ジアミド類、例えば4 , 4' - ジオクチルオキシオキサニリド、2 , 2' - ジエトキシオキサニリド、2 , 2' - ジオクチルオキシ - 5 , 5' - ジ - tert - ブチルオキサニリド、2 , 2' - ジドデシルオキシ - 5 , 5' - ジ - tert - ブチルオキサニリド、2 - エトキシ - 2' - エチルオキサニリド、N , N' - ビス (3 - ジメチルアミノプロピル) オキサニリド、2 - エトキシ - 5 - tert - ブチル - 2' - エチルオキサニリド及び2 - エトキシ - 2' - エチル - 5 , 4' - ジ - tert - ブチルオキサニリドとの混合物、o - 及びp - メトキシ - 並びにo - 及びp - エトキシ - ジ - 置換オキサニリド類の混合物。

30

7. 2 - (2 - ヒドロキシフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン類、例えば2 , 4 , 6 - トリス (2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル) - 4 , 6 - ビス (2 , 4 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - (2 , 4 - ジヒドロキシフェニル) - 4 , 6 - ビス (2 , 4 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 , 4 - ビス (2 - ヒドロキシ - 4 - プロピルオキシフェニル) - 6 - (2 , 4 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル) - 4 , 6 - ビス (4 - メチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - ドデシルオキシフェニル) - 4 , 6 - ビス (2 , 4 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - ヒドロキシ - 3 - ブチルオキシプロピルオキシ)フェニル] - 4 , 6 - ビス (2 , 4 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - ヒドロキシ - 3 - オクチルオキシプロピルオキシ)フェニル] - 4 , 6 - ビス (2 , 4 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - [4 - (ドデシルオキシ/トリデシルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピル)オキシ - 2 - ヒドロキシフェニル] - 4 , 6 - ビス (2 , 4 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン

40

である。

【 0 3 8 7 】

上述した光安定剤のほか、他の安定剤、例えば、ホスファイト類又はホスホナイト類も適切である。

50

【 0 3 8 8 】

8. ホスファイト類及びホスホナイト類、例えばトリフェニルホスファイト、ジフェニルアルキルホスファイト類、フェニルジアルキルホスファイト類、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジステアрил - ペンタエリトリトールジホスファイト、トリス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル)ホスファイト、ジイソデシルペンタエリトリトールジホスファイト、ビス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル)ペンタエリトリトールジホスファイト、ビス(2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メチルフェニル)ペンタエリトリトールジホスファイト、ビス - イソデシルオキシ - ペンタエリトリトールジホスファイト、ビス(2, 4 - ジ - tert - ブチル - 6 - メチルフェニル)ペンタエリトリトールジホスファイト、ビス(2, 4, 6 - トリ - tert - ブチルフェニル)ペンタエリトリトールジホスファイト、トリスステアрилソルビトールトリホスファイト、テトラキス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 4, 4' - ビフェニレンジホスファイト、6 - イソオクチルオキシ - 2, 4, 8, 10 - テトラ - tert - ブチル - 1 2 H - ジベンゾ [d , g] - 1, 3, 2 - ジオキサホスシン、6 - フルオロ - 2, 4, 8, 10 - テトラ - tert - ブチル - 1 2 - メチル - ジベンゾ [d , g] - 1, 3, 2 - ジオキサホスホシン、ビス(2, 4 - ジ - tert - ブチル - 6 - メチルフェニル)メチルホスファイト、ビス(2, 4 - ジ - tert - ブチル - 6 - メチルフェニル)エチルホスファイト。

10

【 0 3 8 9 】

使用用途によって、当技術分野において通常の添加剤、例えば帯電防止剤、流動性向上剤、及び接着向上剤を用いることもできる。

20

【 0 3 9 0 】

適切な光開始剤を選択する場合、組成物を顔料着色してもよく、有色顔料並びに白色顔料を用いることが可能である。

【 0 3 9 1 】

本発明の対象は、更に、方法の工程 d) における照射の後、コーティングの一部を溶剤及び/若しくは水を用いる処理により除去するか、並びに/又は機械的に除去する方法である。

【 0 3 9 2 】

方法の工程 d 1) 又は d 2) で塗布する組成物は、例えば、顔料着色又は非顔料着色表面コーティング、剥離層、インク、インクジェットインク；印刷インク、例えばスクリーン印刷インク、オフセット印刷インク、フレキソ印刷インク；又はオーバープリントワニス；又はプライマー；又は印刷版、オフセット印刷版；粉末コーティング、接着剤、又は補修コーティング、補修ワニス、又は補修パテ組成物である。

30

【 0 3 9 3 】

d 1 . 2) による組成物は、カチオン硬化性成分、及び架橋を開始するための開始剤を含む。カチオン硬化性成分の例は、アルキル - 又はアリアル - 含有カチオンによりあるいはプロトンによりカチオン重合することができる樹脂及び化合物である。その例は、環状エーテル、特にエポキシド及びオキセタン、並びにビニルエーテル及びヒドロキシ含有化合物を含む。ラクトン化合物及び環状チオエーテル並びにビニルチオエーテルも使用することができる。更なる例は、アミノプラスチック又はフェノールのレゾール樹脂を含む。それらは、特にメラミン、尿素、エポキシ、フェノール、アクリル、ポリエステル、及びアルキド樹脂であるが、特に、アクリル、ポリエステル、又はアルキド樹脂とメラミン樹脂との混合物である。それらは、変性表面コーティング樹脂、例えば、アクリル変性ポリエステル及びアルキド樹脂も含む。用語アクリル、ポリエステル、及びアルキド樹脂に含まれる個々のタイプの樹脂の例が、例えば、Wagner, Sarx/Lackkunstharze (Munich, 1971), 86 ~ 123及び229 ~ 238頁に、又はUllmann/Encyclopadie der techn. Chemie, 4th edition, Vol. 15 (1978), 613 ~ 628頁に、又はUllmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Verlag Chemie, 1991, Vol. 18, 360 ff., Vol. A19, 371 ff.に記載されている。表面コーティングは、アミノ樹脂を含むのが好ましい。その例は、エーテル化及び非エ

40

50

ーテル化メラミン、尿素、グアニジン、及びビウレット樹脂を含む。酸触媒作用は、エーテル化アミノ樹脂、例えば、メチル化又はブチル化メラミン樹脂（N - メトキシメチル - 又はN - ブトキシメチル - メラミン）又はメチル化 / ブチル化グリコールウリルを含む表面コーティングの硬化にとって特に重要である。

【0394】

例えば、全ての通常のエポキシド、例えば芳香族、脂肪族、又は脂環式のエポキシ樹脂を使用することができる。それらは、分子中に少なくとも1個の、好ましくは少なくとも2個のエポキシ基を有する化合物である。その例は、脂肪族又は脂環式のジオール又はポリオールのグリシジルエーテル及び - メチルグリシジルエーテル、例えばエチレングリコール、プロパン - 1, 2 - ジオール、プロパン - 1, 3 - ジオール、ブタン - 1, 4 - ジオール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン、又は1, 4 - ジメチロールシクロヘキサンの、又は2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン及びN, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)アニリンの、グリシジルエーテル及び - メチルグリシジルエーテル；ジ - 及びポリ - フェノール類の、例えばレゾルシノールの、4, 4' - ジヒドロキシフェニル - 2, 2 - プロパンの、ノボラックの、又は1, 1, 2, 2 - テトラキス(4 - ヒドロキシフェニル)エタンのグリシジルエーテルである。その例は、フェニルグリシジルエーテル、p - tert - ブチルグリシジルエーテル、o - クレシルグリシジルエーテル、ポリテトラヒドロフラングリシジルエーテル、n - ブチルグリシジルエーテル、2 - エチルヘキシルグリシジルエーテル、C_{12/15}アルキルグリシジルエーテル、及びシクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテルを含む。更なる例は、N - グリシジル化合物、例えばエチレンウレア、1, 3 - プロピレンウレア、若しくは5 - ジメチル - ヒダントインの、又は4, 4' - メチレン - 5, 5' - テトラメチルジヒダントインのグリシジル化合物、あるいはトリグリシジルイソシアヌラートのような化合物を含む。

【0395】

配合物に適切なグリシジルエーテル成分の更なる例は、多価フェノール類と過剰なクロロヒドリン、例えば、エピクロロヒドリンとの反応により得られる多価フェノール類のグリシジルエーテル（例えば2, 2 - ビス(2, 3 - エポキシプロポキシフェノール)プロパンのグリシジルエーテル）である。本発明に関して使用できる、グリシジルエーテルエポキシドの更なる例が、例えば、US 3 018 262に、並びにLee及びNevilleによる"Handbook of Epoxide Resins", McGraw-Hill Book Co., New York(1967)に記載されている。

【0396】

更に、多数の市販されているグリシジルエーテルエポキシド、例えば、グリシジルメタクリラート、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、例えば商品名EPON 828、EPON 825、EPON 1004、及びEPON 1010 (Shell)；DER-331、DER-332、及びDER-334 (Dow Chemical)で入手できるもの；フェノールホルムアルデヒドノボラックの1, 4 - ブタンジオールジグリシジルエーテル、例えばDEN-431、DEN-438 (Dow Chemical)；及びレゾルシノールジグリシジルエーテル；アルキルグリシジルエーテル、例えば、C₈ ~ C₁₀グリシジルエーテル、例えばHELOXY Modifier 7、C₁₂ ~ C₁₄グリシジルエーテル、例えばModifier 8、ブチルグリシジルエーテル、例えばHELOXY Modifier 61、クレシルグリシジルエーテル、例えばHELOXY Modifier 62、p - tert - ブチルフェニルグリシジルエーテル、例えばHELOXY Modifier 65、多官能グリシジルエーテル、例えば1, 4 - ブタンジオールのジグリシジルエーテル、例えばHELOXY Modifier 67、ネオペンチルグリコールのジグリシジルエーテル、例えばHELOXY Modifier 68、シクロヘキサンジメタノールのジグリシジルエーテル、例えばHELOXY Modifier 107、トリメチロールエタントリグリシジルエーテル、例えばHELOXY Modifier 44、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、例えばHELOXY Modifier 48、脂肪族ポリオールのポリグリシジルエーテル、例えばHELOXY Modifier 84 (全てのHELOXYグリシジルエーテルは、Shellから入手できる)が、適切である。

【0397】

アクリル酸エステルのコポリマーを含むグリシジルエーテル、例えば、スチレン - グリ

10

20

30

40

50

シジルメタクリラート又はメタクリル酸メチル - グリシジルアクリラートも適切である。その例は、1 : 1 スチレン / グリシジルメタクリラート、1 : 1 メタクリル酸メチル / グリシジルアクリラート、62.5 : 24 : 13.5 メタクリル酸メチル / アクリル酸エチル / グリシジルメタクリラートを含む。

【0398】

グリシジルエーテル化合物のポリマーは、例えば、他の官能性（それがカチオン硬化を損なわないという条件で）を含むこともできる。

【0399】

市販されている他の適切なグリシジルエーテル化合物は、多官能の液体及び固体のノボラックグリシジルエーテル樹脂、例えばPY 307、EPN 1179、EPN 1180、EPN 1182、及びEC N 9699である。

【0400】

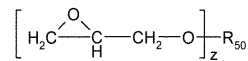
異なるグリシジルエーテル化合物の混合物も使用することができることが理解されるであろう。

【0401】

グリシジルエーテルは、例えば、式X：

【0402】

【化96】



20

【0403】

（式中、zは、1～6の数であり；そしてR₅₀は、一価～六価のアルキル又はアリール基である）の化合物である。

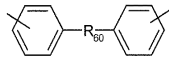
【0404】

例えば、グリシジルエーテル化合物（式中、zが、1、2、又は3の数であり；そしてz = 1である場合、R₅₀は非置換又はC₁～C₁₂アルキル - 置換フェニル、ナフチル、アントラシル、ピフェニリル、C₁～C₂₀アルキル、又は1個以上の酸素原子で中断されたC₂～C₂₀アルキルであるか、あるいは

z = 2である場合、R₅₀は1,3 - フェニレン、1,4 - フェニレン、C₆～C₁₀シクロアルキレン、非置換又は八口 - 置換C₁～C₄₀アルキレン、1個以上の酸素原子で中断されたC₂～C₄₀アルキレン、又は基：

【0405】

【化97】



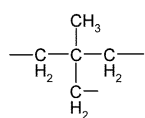
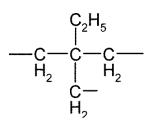
【0406】

であるか、あるいは

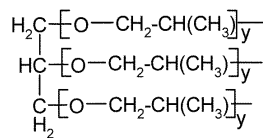
z = 3である場合、R₅₀は、基：

【0407】

【化98】



、又は

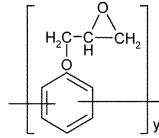


【0408】

であり；

50

y は、1 ~ 10 の数であり；そして R₆₀ は、C₁ ~ C₂₀ アルキレン、酸素、又は
 【0409】
 【化99】



【0410】

である) が好ましい。

【0411】

更なる例は、1分子当たり少なくとも2個のアルコール性及び/又はフェノール性のヒドロキシ基を含有する化合物と、適切なエピクロロヒドリンとの、アルカリ性の条件下での、あるいはまた、後続のアルカリ処理を伴う酸触媒の存在下での反応により得られる、ポリグリシジルエーテル及びポリ(-メチルグリシジル)エーテルである。異なるポリオール混合物も使用してもよい。このようなエーテルは、ポリ(エピクロロヒドリン)を用いて、非環式のアルコール、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール及び高級ポリ(オキシエチレン)グリコール、プロパン-1,2-ジオール及びポリ(オキシプロピレン)グリコール、プロパン-1,3-ジオール、ブタン-1,4-ジオール、ポリ(オキシテトラメチレン)グリコール、ペンタン-1,5-ジオール、ヘキサン-1,6-ジオール、ヘキサン-2,4,6-トリオール、グリセロール、1,1,1-トリメチロール-プロパン、ペンタエリスリトール、及びソルビトールから、脂環式のアルコール、例えばレゾルシトール、キニトール、ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、及び1,1-ビス-(ヒドロキシメチル)シクロヘキサ-3-エンから、並びに芳香核を有するアルコール、例えばN,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アニリン、及びp,p'-ビス(2-ヒドロキシエチル-アミノ)ジフェニルメタンから製造することができる。これらは、単核フェノール類、例えばレゾルシノール及びヒドロキノン、並びに多核フェノール類、例えばビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4,4-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、1,1,2,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-プロパン(ビスフェノールA)、及び2,2-ビス(3,5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパンから製造することもできる。ポリグリシジルエーテル及びポリ(-メチルグリシジル)エーテルの製造に適切な更なるヒドロキシ化合物は、アルデヒド、例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、クロラール、及びフルフラールと、フェノール類、例えば、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、3,5-ジメチルフェノール、4-クロロフェノール、及び4-tert-ブチルフェノールとの縮合により得られるノボラックである。

【0412】

ポリ(N-グリシジル)化合物は、例えば、エピクロロヒドリンと、少なくとも2個のアミノ水素原子を含有するアミン、例えばアニリン、n-ブチルアミン、ビス(4-アミノフェニル)メタン、ビス(4-アミノフェニル)-プロパン、ビス(4-メチルアミノフェニル)メタン、及びビス(4-アミノフェニル)エーテル、スルホン、及びスルホキシドとの反応生成物の脱塩化水素により得ることができる。更なる適切なポリ(N-グリシジル)化合物は、トリグリシジルイソシアヌラート、並びに環状アルキレンウレア、例えばエチレンウレア及び1,3-プロピレンウレア、及びヒダントイン、例えば、5,5-ジメチルヒダントインのN,N'-ジグリシジル誘導体を含む。

【0413】

ポリ(S-グリシジル)化合物も適切である。その例は、ジチオールのジ-S-グリシジル誘導体、例えばエタン-1,2-ジチオール及びビス(4-メルカプトメチルフェニル)エーテルを含む。

10

20

30

40

50

【 0 4 1 4 】

グリシジル基又は -メチルグリシジル基が異なるタイプのヘテロ原子に結合したエポキシ樹脂、例えば 4 - アミノフェノールの N , N , O - トリグリシジル誘導体、サリチル酸又は p - ヒドロキシ安息香酸のグリシジルエーテル/グリシジルエステル、N - グリシジル - N ' - (2 - グリシジルオキシプロピル) - 5 , 5 - ジメチル - ヒダントイン、及び 2 - グリシジルオキシ - 1 , 3 - ビス (5 , 5 - ジメチル - 1 - グリシジルヒダントイン - 3 - イル) プロパンも考えられる。

【 0 4 1 5 】

ビスフェノール類のジグリシジルエーテルが好ましい。その例は、ビスフェノール A のジグリシジルエーテル、例えば ARALDIT GY 250、ビスフェノール F のジグリシジルエーテル、及びビスフェノール S のジグリシジルエーテルを含む。ビスフェノール A のジグリシジルエーテルが特に好ましい。

10

【 0 4 1 6 】

工業的に重要な更なるグリシジル化合物は、カルボン酸、特にジ - 及びポリ - カルボン酸のグリシジルエステルである。その例は、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、テレフタル酸、テトラ - 及びヘキサ - ヒドロフタル酸、イソフタル酸、若しくはトリメリト酸の、二量化脂肪酸のグリシジルエステルである。

【 0 4 1 7 】

グリシジル化合物ではないポリエポキシドの例は、ビニル - シクロヘキサン及びジシクロペンタジエンのエポキシド、3 - (3 ' , 4 ' - エポキシシクロヘキシル) - 8 , 9 - エポキシ - 2 , 4 - ジオキサスピロ - [5 . 5] ウンデカン、3 , 4 - エポキシシクロヘキサンカルボン酸の 3 ' , 4 ' - エポキシシクロヘキシルメチルエステル、(3 , 4 - エポキシシクロヘキシル - メチル 3 , 4 - エポキシシクロヘキサンカルボキシラート)、ブタジエンジエポキシド又はイソプレンジエポキシド、エポキシ化リノール酸誘導体、又はエポキシ化ポリブタジエンである。

20

【 0 4 1 8 】

更なる適切なエポキシ化合物は、例えば、リモネンモノオキシド、エポキシ化大豆油、ビスフェノール - A 及びビスフェノール - F エポキシ樹脂、例えば、Araldit (登録商標) GY 250(A)、Araldit (登録商標) GY 282(F)、Araldit (登録商標) GY 285(F)である。

【 0 4 1 9 】

更なる適切なカチオン重合性の又は架橋性の成分は、例えば、US 3117099、US 4299938、及びUS 4339567にも見ることができる。

30

【 0 4 2 0 】

脂肪族エポキシドの群から、10、12、14、又は16個の炭素原子からなる非分岐鎖を有する一官能の象徴の - オレフィンエポキシドが特に適切である。

【 0 4 2 1 】

現今では多数の異なるエポキシ化合物が市販されているので、バインダーの特性を広く変えることができる。一つの可能な改変は、例えば組成物の使用目的に応じて、異なるエポキシ化合物の混合物を使用すること、並びに柔軟剤及び反応性希釈剤を添加することである。

40

【 0 4 2 2 】

例えば塗布を噴霧により行う場合、塗布を容易にするために、エポキシ樹脂を溶剤で希釈することができるが、エポキシ化合物を無溶剤の状態で使用するのが好ましい。室温で粘稠から固体である樹脂は、熱くして塗布することができる。

【 0 4 2 3 】

全ての通常のビニルエーテル、例えば芳香族、脂肪族、又は脂環式のビニルエーテル、並びにケイ素含有ビニルエーテルも適切である。これらは、分子中に少なくとも1個の、好ましくは少なくとも2個のビニルエーテル基を有する化合物である。本発明による組成物での使用に適切なビニルエーテルの例は、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1 , 4 - シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、4 - ヒドロキシブチルビニルエ

50

ーテル、プロピレンカルボナートのプロペニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、tert - ブチルビニルエーテル、tert - アミルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、2 - エチルヘキシルビニルエーテル、エチレングリコールモノビニルエーテル、ブタンジオールモノビニルエーテル、ヘキサジオールモノビニルエーテル、1, 4 - シクロヘキサジメタノールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、エチレングリコールブチルビニルエーテル、ブタン - 1, 4 - ジオールジビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールメチルビニルエーテル、テトラ - エチレングリコールジビニルエーテル、plur iol-E-200ジビニルエーテル、ポリテトラヒドロフランジビニルエーテル-290、トリメチ 10
 ロールプロパントリビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、(4 - シクロヘキシル - メチレンオキシエテン) - グルタル酸メチルエステル、及び(4 - ブトキシエテン) - イソフタル酸エステルを含む。

【0424】

ヒドロキシ含有化合物の例は、ポリエステルポリオール、例えばポリカプロラクトン又はポリエステルアジペートポリオール、グリコール及びポリエーテルポリオール、ヒマシ油、ヒドロキシ官能ビニル及びアクリル樹脂、セルロースエステル、例えば酢酸酪酸セルロース、及びフェノキシ樹脂を含む。

【0425】

更なるカチオン硬化性配合物は、例えば、EP 119425に見ることができる。所望であれば、カチオン硬化性組成物は、フリーラジカル重合性の成分、例えば上述したようなエチレン性不飽和のモノマー、オリゴマー、又はポリマーを含有することもできる。適切な材料は、少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を含有し、付加重合を受けることができる。

【0426】

配合物が少なくとも1種の光開始剤を含むのが有利である。適切な例は当業者に公知であり、かなりの数で市販されている。

【0427】

代表的な例は、例えばJ.V. Crivello及びK. Dietlikerにより、Photoinitiators for Free Radical Cationic & Anionic Photopolymerisation, 2nd Edition, Vol III, Wiley 30
 に開示されている。例は、過酸化ベンゾイル(例えばUS 4 950 581, column 19, lines 17- 25に記載されているような)、又は芳香族スルホニウム塩(例えばWO 03/008404及びWO 03/072567に開示されているような)、ホスホニウム又はヨードニウム塩、(例えばUS 4 950 581, column 18, line 60 to column 19, line 10, WO 99/35188, WO 98/02493、WO 99/56177、及びUS 6306555に記載されているような)である。更なる適切な開始剤は、オキシムスルホナートである。

【0428】

適切なスルホニウム塩は、例えば、商品名(登録商標)Cyracure UVI-6990、(登録商標)Cyracure UVI-6974(Union Carbide)、(登録商標)Degacure KI 85(Degussa)、S P-55、SP-150、SP-170(Asahi Denka)、GE UVE 1014(General Electric)、SarCat(登録商標)KI-85(=トリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェート; Sartomer) 40
 、SarCat(登録商標)CD 1010(=混合トリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモナート; Sartomer); SarCat(登録商標)CD 1011(=混合トリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェート; Sartomer)で入手できる。

【0429】

適切なヨードニウム塩は、例えばトリルクミルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラート、4 - [(2 - ヒドロキシ - テトラデシルオキシ)フェニル]フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモナート又はヘキサフルオロホスフェート(SarCat(登録商標)CD 1012; Sartomer)、トリルクミルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、4 - イソブチルフェニル - 4' - メチルフェニルヨードニウムヘキサフルオロホ 50

スフェート (IRGACURE (登録商標) 250、Ciba Specialty Chemicals)、4 - オクチルオキシフェニル - フェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート又はヘキサフルオロアンチモナート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモナート又はヘキサフルオロホスフェート、ビス(4 - メチルフェニル) - ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス(4 - メトキシフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、4 - メチルフェニル - 4' - エトキシフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、4 - メチルフェニル - 4' - ドデシル - フェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、4 - メチルフェニル - 4' - フェノキシフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェートである。以上の全てのヨードニウム塩の他のアニオンとの化合物も、当然適切である。ヨードニウム塩の製法は、当業者に公知であり、文献、例えばUS 4151175、US 3862333、US 4694029、EP 562897、US 4399071、US 6306555、WO 98/46647 J. V. Crivello, "Photoinitiated Cationic Polymerization" in: UV Curing: Science and Technology, Editor S. P. Pappas, pages 24-77, Technology Marketing Corporation, Norwalk, Conn. 1980, ISBN No. 0-686-23773-0; J. V. Crivello, J. H. W. Lam, Macromolecules, 10, 1307 (1977) and J. V. Crivello, Ann. Rev. Mater. Sci. 1983, 13, pages 173-190 and J. V. Crivello, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, Vol. 37, 4241-4254 (1999)に記載されている。

10

【0430】

オキシムスルホナートの具体例は、 - (オクチルスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシベンジルシアニド、2 - メチル - [5 - [4 - [[メチル - スルホニル]オキシ]イミノ] - 2(5H) - チエニリデン] - ベンゼンアセトニトリル、2 - メチル - [5 - [4 - [[(n - プロピル)スルホニル]オキシ]イミノ] - 2(5H) - チエニリデン] - ベンゼンアセトニトリル、2 - メチル - [5 - [4 - [[(カンホリル)スルホニル]オキシ]イミノ] - 2(5H) - チエニリデン] - ベンゼンアセトニトリル、2 - メチル - [5 - [4 - [[(4 - メチルフェニル)スルホニル]オキシ]イミノ] - 2(5H) - チエニリデン] - ベンゼンアセトニトリル、2 - メチル - [5 - [4 - [[(n - オクチル)スルホニル]オキシ]イミノ] - 2(5H) - チエニリデン] - ベンゼンアセトニトリル、2 - メチル - [5 - [[[[4 - [[(4 - メチルフェニル)スルホニル]オキシ]フェニル]スルホニル]オキシ]イミノ] - 2(5H) - チエニリデン] - ベンゼンアセトニトリル、1, 1' - [1, 3 - プロパンジイルビス(オキシ - 4, 1 - フェニレン)]ビス[2, 2, 2 - トリフルオロ - ビス[O - (トリフルオロメチルスルホニル)オキシム] - エタノン、1, 1' - [1, 3 - プロパンジイルビス(オキシ - 4, 1 - フェニレン)]ビス[2, 2, 2 - トリフルオロ - ビス[O - (プロピルスルホニル)オキシム] - エタノン、1, 1' - [1, 3 - プロパンジイルビス(オキシ - 4, 1 - フェニレン)]ビス[2, 2, 2 - トリフルオロ - ビス[O - ((4 - メチルフェニル)スルホニル)オキシム] - エタノン、 - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシベンジルシアニド、 - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 3, 4 - ジメチルベンジルシアニド、 - (メチルスルホニルオキシイミノ) - チオフェン - 3 - アセトニトリル、 - (イソプロピルスルホニルオキシイミノ) - チオフェン - 2 - アセトニトリル、cis/trans - (ドデシルスルホニルオキシイミノ) - チオフェン - 2 - アセトニトリルである。

20

30

40

【0431】

適切なオキシムスルホナート及びその製法は、例えば、WO 00/10972、WO 00/26219、GB 2348644、US 4450598、WO 98/10335、WO 99/01429、EP 780729、EP 821274、US 5237059、EP 571330、EP 241423、EP 139609、EP 361907、EP 199672、EP 48615、EP 12158、US 4136055、WO 02/25376、WO 02/98870、WO 03/067332、及びWO 04/74242に見ることができる。更なる光潜在性酸供与体の概説が、レビューの形態で、M. Shirai及びM. TsunookaによるProg. Polym. Sci., Vol. 21, 1-45 (1996)に、及びJ. Crivello, K. Dietliker, "Photoinitiators for Free Radical Cationic & Anionic Photopolymerisation", 2nd E

50

dition, Volume III in the Series "Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints", John Wiley/SITA Technology Limited, London, 1998, chapter III (p. 329-463) に示されている。

【 0 4 3 2 】

カチオン硬化性配合物は、通常の添加剤、増感剤、顔料、及び着色剤なども更に含むことが当業者に明らかである。例は上述した。

【 0 4 3 3 】

塩基触媒重合、付加、縮合、又は置換反応は、低分子量化合物（モノマー）を用いて、オリゴマーを用いて、高分子化合物を用いて、又はこのような化合物の混合物を用いて実施してもよい。本発明の光開始剤を用いて、モノマー及びオリゴマー／ポリマーの両方に行うことのできる反応の例は、Knoevenagel反応及びMichael付加反応である。

【 0 4 3 4 】

特に対象となるのは、アニオン重合性又は架橋性の有機材料を含む組成物である。有機材料は、一官能又は多官能のモノマー、オリゴマー、又はポリマーの形態とすることができる。

【 0 4 3 5 】

特に好ましいオリゴマー／ポリマー系は、コーティング産業において一般的であるようなバインダーである。

【 0 4 3 6 】

この種類の塩基触媒性バインダーの例は、次のものである。

a) ヒドロキシル含有ポリアクリラート、ポリエステル及び／又はポリエーテルと、脂肪族若しくは芳香族のポリイソシアナートとを含む2成分系；

b) チオール、アミノ、カルボキシル及び／又は無水物基を含有する官能ポリアクリラートと、ポリエポキシドとを含む2成分系（例えば、EP 898202に記載されているような）；

c) (ポリ)ケチミンと、脂肪族又は芳香族ポリイソシアナートとを含む2成分系；

d) (ポリ)ケチミンと、不飽和アクリル樹脂又はアセトアセタート樹脂又はメチル - アクリルアミドメチルグリコラートとを含む2成分系；

e) ポリオキサゾリジンと、無水物基を含有するポリアクリラート又は不飽和アクリル樹脂又はポリイソシアナートとを含む2成分系；

f) エポキシ - 官能ポリアクリラートと、カルボキシル含有又はアミノ含有ポリアクリラートとを含む2成分系；

g) アリルグリシジルエーテルをベースとするポリマー；

h) (ポリ)アルコール及び／又は(ポリ)チオールと、(ポリ)イソシアナートとを含む2成分系；

i) , - エチレン性不飽和カルボニル化合物と、活性化された C H_2 基を含有するポリマーとを含む2成分系であって、活性化された C H_2 基は主鎖又は側鎖又は両方に存在する2成分系（例えば、EP 161697にポリマロナート基について記載されている）。活性化された C H_2 基を含有する他の化合物は、(ポリ)アセトアセタート及び(ポリ)シアノアセタートである；

k) 活性化された C H_2 基が主鎖又は側鎖又は両方に存在する、活性化された C H_2 基を含有するポリマー、すなわち活性化された C H_2 基を含有するポリマー、例えばポリアセトアセタート及びポリシアノアセタートと、ポリアルデヒド架橋剤、例えばテレフタルアルデヒドとを含む2成分系。このような系は、例えば、Urancar et al. , Polym. Prepr. (1994), 35, 933に記載されている。

【 0 4 3 7 】

系の成分は、塩基触媒作用で、室温で、互いに反応して、多数の用途に適切な架橋したコーティング系を形成する。そのすでに良好な耐候安定性のために、それは、例えば外部用途にも適切であり、必要な場合には、UV吸収剤及び他の光安定剤により更に安定化させることができる。

【0438】

組成物中の更なる適切な成分は、エポキシ系を含む。適切なエポキシ樹脂は、カチオン硬化性系に関連して上述した。

【0439】

硬化性成分は、塩基の作用を受けることによって異なる形態に転化する化合物も含んでいてもよい。それらは、例えば、塩基触媒作用下で、例えば保護基の脱離により、適切な溶剤へのその溶解性が変わる化合物である。例は、例えば、Leungにより、Polym. Mat. Sci. Eng. 1993, 68, 30に記載されているような、塩基触媒下で反応する化学増幅フォトレジスト配合物である。

【0440】

塩基性硬化性成分並びに対応する開始剤化合物の例は、WO 98/32756、WO 98/38195、WO 98/41524、EP 898202、WO 00/10964、EP 1243632、WO 03/33500、WO 97/31033に見られる。

【0441】

組成物は、光開始剤を、硬化性成分の量に基づいて、例えば、0.01～20重量%、好ましくは0.01～10重量%の量で含有する。

【0442】

更に、光重合性の混合物は、当業者に公知の種々の通常の添加剤、例えば熱反応抑制剤 (thermal inhibitor)、充填剤、及び強化剤、例えば炭酸カルシウム、ケイ酸塩、ガラスファイバー、ガラスビーズ、アスベスト、タルク、カオリン、マイカ、硫酸バリウム、金属酸化物及び水酸化物、カーボンブラック、グラファイト、木粉、及び他の天然産物の粉又はファイバー、合成ファイバー、可塑剤、潤滑剤、乳化剤、顔料、レオロジー添加剤、触媒、レベリング助剤、蛍光増白剤、防炎加工剤、帯電防止剤、発泡剤を含んでもよい。上に示した添加剤のほかに、更なる共開始剤又は増感剤が存在することも可能である。例は上述した。

【0443】

塩基の作用で硬化させる配合物は、塩基-放出化合物を含む。光潜在性塩基として、例えば、封止されたアミン化合物、例えば一般に、当技術分野において公知の光潜在性塩基が考えられる。例は、クラス：o-ニトロベンジルオキシカルボニルアミン、3,5-ジメトキシ- , -ジメチルベンジルオキシカルボニルアミン、ベンゾインカルバメート、アニリドの誘導体、光潜在性グアニジン、一般に、光潜在性第三級アミン、例えば -ケトカルボン酸のアンモニウム塩、又は他のカルボキシラート、ベンズヒドリルアンモニウム塩、N-(ベンゾフェノニルメチル)-トリ-N-アルキル-アンモニウムトリフェニルアルキルボラート、金属錯体をベースとする光潜在性塩基、例えばコバルトアミン錯体、タングステン及びクロムピリジニウムペンタカルボニル錯体、金属をベースとするアニオン発生光開始剤、例えばクロム及びコバルト錯体「ライネッケ塩」又は金属ポルフィリンの化合物である。これらの例は、J. V. Crivello, K. Dietliker "Photoinitiators for Free Radical, Cationic & Anionic Photopolymerisation", Vol. III of "Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints", 2nd Ed., J. Wiley and Sons/SITA Technology (London), 1998に発表されている。

【0444】

適切な化合物は、例えばWO 98/32756、WO 98/38195、WO 98/41524、EP 898202、WO 00/10964、EP 1243632、WO 03/33500、WO 97/31033に開示されている。

【0445】

方法の工程d2)で用いるコーティングモラジカル又はカチオン架橋配合物並びに塩基の作用で硬化する配合物とすることができる。前記配合物は、例えば、対応する熱開始剤の存在を場合により伴って、乾燥により又は熱的に硬化することができる。当業者は適切な組成物に精通している。

【0446】

d2)は、好ましくは印刷インクである。

10

20

30

40

50

【0447】

このような印刷インクは、当業者に公知であり、当技術分野において広く用いられ、そして文献に記載されている。

【0448】

それらは、例えば顔料着色印刷インク及び染料で着色された印刷インクである。印刷インクは、例えば、着色剤（顔料又は染料）、バインダー、並びに場合により溶剤及び/又は場合により水及び添加剤を含む、液体又はペースト状の分散系である。液体印刷インク中では、バインダー及び添加剤は、適用できる場合通常溶剤に溶解している。Brookfield粘度計での通常の粘度は、液体印刷インクについては、例えば、20～5000 mPa・s、例えば20～1000 mPa・sである。ペースト状印刷インクについては、その値は、例えば、1～100 Pa・s、好ましくは5～50 Pa・sの範囲である。当業者は印刷インクの成分及び組成に精通している。

10

【0449】

適切な顔料は、当技術分野において通常の印刷インク配合物と同様に、一般に公知であり、広く記載されている。

【0450】

印刷インクは、顔料を、印刷インクの合計重量に基づいて、例えば、0.01～40重量%、好ましくは1～25重量%、特に5～10重量%の濃度で含むのが有利である。

【0451】

印刷インクは、例えば出版、パッケージ、又は出荷において、物流において、広告において、セキュリティ印刷において、又はオフィス機器の分野で、本発明の方法により一般に公知の配合物を用いて前処理した材料の、例えば、凹版印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷、オフセット印刷、リソグラフィ、又は連続若しくは滴状のインクジェット印刷に用いることができる。

20

【0452】

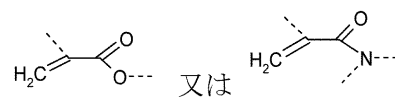
適切な印刷インクは、溶剤系印刷インク及び水性印刷インクの両方である。

【0453】

例えば、水性のアクリラートをベースとする印刷インクが対象となる。このようなインクは、基：

【0454】

【化100】



【0455】

を含有する少なくとも1種のモノマーの重合により得られ、かつ水又は水を含有する有機溶剤に溶解するポリマー又はコポリマーを含むことが理解される。適切な有機溶剤は、当業者により通常用いられる水混和性の溶剤、例えばアルコール、例えばメタノール、エタノール、及びプロパノールの異性体、ブタノール、及びペンタノール、エチレングリコール及びそのエーテル、例えばエチレングリコールメチルエーテル及びエチレングリコールエチルエーテル、及びケトン、例えばアセトン、エチルメチルケトン又はシクロ(cyclo)、例えばイソプロパノールである。水及びアルコールが好ましい。

40

【0456】

適切な印刷インクは、例えば、バインダーとして主にアクリレートポリマー又はコポリマーを含み、そして溶剤は、例えば、水、C₁～C₅アルコール、エチレングリコール、2-(C₁～C₅アルコキシ)-エタノール、アセトン、エチルメチルケトン、及びこれらの任意の混合物よりなる群から選択される。

【0457】

印刷インクは、バインダーのほかに、当業者に公知の通常の添加剤を通常の濃度で含んでもよい。

50

【0458】

凹版又はフレキソ印刷のために、印刷インクは通常、印刷インク濃縮物の希釈により調製し、次いでそれ自体公知の方法で用いることができる。

【0459】

印刷インクは、例えば、酸化的に乾燥するアルキド樹脂系も含んでいてもよい。

【0460】

印刷インクは、場合によりコーティングを加熱しながら、当技術分野において通常の公知方法で乾燥する。

【0461】

適切な水性印刷インク組成物は、例えば、顔料又は顔料の組み合わせ、分散剤、及びバインダーを含む。

10

【0462】

考えられる分散剤は、例えば、通常の分散剤、例えば1種以上のアリアルスルホン酸/ホルムアルデヒド縮合物又は1種以上の水溶性オキシアルキル化フェノール類をベースとする水溶性分散剤、非イオン性分散剤、又はポリマー酸を含む。

【0463】

アリアルスルホン酸/ホルムアルデヒド縮合物は、例えば、芳香族化合物、例えばナフトレン自体又はナフトレンを含有する混合物のスルホン化、及び続いての得られたアリアルスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合により、得ることができる。このような分散剤は公知であり、例えば、US-A-5 186 846及びDE-A-197 27 767に記載されている。適切なオキシアルキル化フェノール類は同様に公知であり、例えば、US-A-4 218 218及びDE-A-1 97 27 767に記載されている。適切な非イオン性分散剤は、例えば、アルキレンオキシド付加物、ビニルピロリドン、酢酸ビニル、又はビニルアルコールの重合生成物、並びにビニルピロリドンと酢酸ビニル及び/又はビニルアルコールとのコポリマー又はターポリマーである。

20

【0464】

例えば、分散剤とバインダーの両方として作用するポリマー酸を用いることも可能である。

【0465】

挙げられてもよい適切なバインダー成分の例は、アクリレート基含有、ビニル基含有、及び/又はエポキシ基含有モノマー、プレポリマー、及びポリマー、並びにこれらの混合物を含む。他の例は、メラミンアクリレート及びシリコンアクリレートである。アクリレート化合物は、非イオン変性(例えばアミノ基を備える)又はイオン変性(例えば酸基又はアンモニウム基を備える)し、水性分散液又はエマルジョン(例えばEP-A-704 469、EP-A- 12 339)の形態で用いてもよい。更に、望ましい粘度を得るために、無溶剤のアクリレートポリマーを、いわゆる反応性希釈剤、例えばビニル基含有モノマーと混合することができる。更なる適切なバインダー成分は、エポキシ基含有化合物である。

30

【0466】

印刷インク組成物は、追加の成分として、例えば、水を保持する作用を有する薬剤(保湿剤)、例えば多価アルコール、ポリアルキレングリコールも含んでいてもよく、これは、組成物を特にインクジェット印刷に適するようにする。

40

【0467】

印刷インクは、更なる助剤、特に(水性の)インクジェットインク用に印刷及びコーティング産業において一般的なもの、例えば防腐剤(例えばグルタルジアルデヒド及び/又はテトラメチロールアセチレン尿素)、酸化防止剤、脱ガス剤/脱泡剤、粘度調節剤、流動性向上剤、沈降防止剤、光沢向上剤、潤滑剤、接着向上剤、皮張り防止剤、艶消剤、乳化剤、安定剤、疎水剤、光安定剤、処理向上剤、及び帯電防止剤も含んでいてもよいことが理解される。このような薬剤が組成物中に存在する場合、その合計量は、一般に、配合物の重量に基づいて、1重量%以下である。

【0468】

50

方法の工程 d 2) において適切な印刷インクは、例えば、染料 (インクの合計重量に基づく染料の合計含量が例えば 1 ~ 35 重量% で) を包含するものを含む。このような印刷インクの着色に適切な染料は、当業者に公知であり、例えば Ciba Spezialitätenchemie A G、Basel から広く市販されている。

【 0 4 6 9 】

このような印刷インクは、有機溶剤、例えば水混和性有機溶剤、例えば C₁ ~ C₄ アルコール、アミド、ケトン又はケトンアルコール、エーテル、窒素含有複素環化合物、ポリアルキレングリコール、C₂ ~ C₆ アルキレングリコール及びチオグリコール、別のポリオール、例えばグリセロール、及び多価アルコールの C₁ ~ C₄ アルキルエーテルを、印刷インクの合計重量に基づいて通常 2 ~ 30 重量% の量で、含むことができる。

10

【 0 4 7 0 】

印刷インクは、例えば、可溶化剤、例えば γ -カプロラクタムも含むことができる。

【 0 4 7 1 】

印刷インクは、特に粘度の調整を目的として、天然由来又は合成品の増粘剤を含んでもよい。増粘剤の例は、市販されているアルギン酸塩増粘剤、スターチエーテル、又はローカストビーン粉末エーテル (locust bean flour ether) を含む。印刷インクは、このような増粘剤を、印刷インクの合計重量に基づいて、例えば 0 . 0 1 ~ 2 重量% の量で含む。

【 0 4 7 2 】

印刷インクは、pH 値を例えば 4 ~ 9、特に 5 ~ 8 . 5 に設定するために、緩衝物質、例えばホウ砂、ホウ酸塩、リン酸塩、ポリリン酸塩、又はクエン酸塩を、例えば 0 . 1 ~ 3 重量% の量で、含むことも可能である。

20

【 0 4 7 3 】

このような印刷インクは、更なる添加剤として、界面活性剤又は保湿剤を含むことができる。考えられる界面活性剤は、市販されているアニオン及び非イオン性界面活性剤を含む。考えられる保湿剤は、例えば、尿素、あるいは乳酸ナトリウム (50 ~ 60 % 水溶液の形態が有利) とグリセロール及び / 又はプロピレングリコールとの混合物を、例えば 0 . 1 ~ 30 重量%、特に 2 ~ 30 重量% の量で、印刷インク中に含む。

【 0 4 7 4 】

更に、印刷インクは、通常の添加剤、例えば消泡剤 (foam-reducing agent) あるいは特に菌類及び / 又はバクテリアの成長を妨げる物質も含んでもよい。このような添加剤は通常、印刷インクの合計重量に基づいて 0 . 0 1 ~ 1 重量% の量で用いる。

30

【 0 4 7 5 】

印刷インクは、通常の方法で、望ましい量の水に個々の成分を一緒に混合することにより製造してもよい。

【 0 4 7 6 】

すでに述べたように、用途の性質によって、例えば、印刷インクの粘度又は他の物性、特に対象基材に対する印刷インクの親和力に影響を及ぼすその特性を、相応に適合させる必要がある可能性がある。

【 0 4 7 7 】

印刷インクは、例えば、印刷インクを、小さな開口から、イメージが形成される基材に向かって導かれる液滴の形態で絞り出す種類の記録システムにおいて使用するのにも適切である。適切な基材は、例えば、本発明による方法によって前処理した紡織繊維材料、紙、プラスチック、又はアルミニウム箔である。適切な記録システムは、例えば市販されているインクジェットプリンターである。

40

【 0 4 7 8 】

水性の印刷インクを用いる印刷方法が好ましい。

【 0 4 7 9 】

d 3) によるコーティングの例は、例えば気相から蒸着した金属、ハーフメタル、又は金属酸化物である。

50

【0480】

前処理後に、前処理した基材上に蒸着する金属、ハーフメタル、及び金属酸化物の例は、次のもの：亜鉛、銅、ニッケル、金、銀、白金、パラジウム、クロム、モリブデン、アルミニウム、鉄、チタンである。金、銀、クロム、モリブデン、アルミニウム、又は銅、特にアルミニウム及び銅が好ましい。次のハーフメタル及び金属酸化物：酸化アルミニウム、酸化クロム、酸化鉄、酸化銅及び酸化ケイ素が、更に対象となる。

【0481】

金、銀、クロム、モリブデン、アルミニウム、又は銅が好ましい。

【0482】

金属、ハーフメタル、又は金属酸化物を、真空条件下で蒸発させ、光開始剤層で前処理した基材に蒸着する。電磁波を照射しながらこの蒸着を行うことができる。一方、金属の蒸着後に、照射を実施することが可能である。蒸着工程のポット温度は、用いる金属に依存して、例えば300～2000の範囲、特に800～1800の範囲であるのが好ましい。

10

【0483】

蒸着工程中の紫外線は、アノード光アーク(anodic light arc)により発生することができるが、蒸着後の紫外線の場合は上述した通常のランプも適切である。

【0484】

好ましくは、電磁波を用いる照射は、工程d3)において、金属、ハーフメタル、若しくは金属酸化物の蒸着中、又は蒸着後のいずれかに実施する。金属でコーティングされた基材は、例えば、電磁シールド用拡散防止層として適切であり、あるいはそれらを装飾構成要素として、装飾箔、又はパッケージ、例えば、食品パッケージに用いることができる。

20

【0485】

本発明の対象は、更に、上述したいずれかの方法により得た強接着性コーティングである。

【0486】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、ただ単に実施例であり、本発明の範囲を限定しない。明細書の残り及び請求項と同様に、特記しない限り、部及び%は重量によるものである。実施例において、3個より多い炭素原子を有するアルキル基を、特定の異性体の言及を全く伴わずに参照する場合、いずれの場合もn-異性体を意味する。

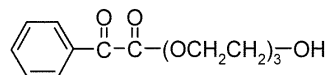
30

【0487】

実施例1：

【0488】

【化101】



【0489】

メチルフェニルグリオキサート25.00g(0.153mol)を、トリエチレングリコール132.84g(0.809mol)及び酢酸リチウム0.26g(0.0039mol)と混合した。混合物を75で一晚攪拌し、メタノールを蒸留により分離した。反応混合物を冷却し、水100mlに注いだ。次いで水溶液を酢酸エチルで抽出した。有機相をMgSO₄で乾燥し、濾過し、蒸発した。生成物をカラムクロマトグラフィーにより精製して、黄色を帯びた油状物として得た。¹H-NMR data (ppm, in CDCl₃): 8.03 2H d, 7.65 1H dxd, 7.53 2H dxd, 4.55 2H dxd, 3.82 2H dxd, 3.68 6H m, 3.61 2H dxd, 2.60 1H s.

40

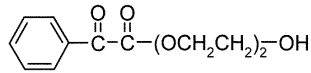
【0490】

実施例2：

【0491】

50

【化102】



【0492】

実施例2の化合物を、トリエチレングリコールの代わりにジエチレングリコールを使用して、実施例1の化合物に従って合成した。化合物を黄色を帯びた油状物として得た。¹H-NMR data (ppm, in CDCl₃): 8.02 2H d, 7.66 1H dxd, 7.53 2H dxd, 4.55 2H dxd, 3.85 2H dxd, 3.73 2H dxd, 3.63 2H dxd, 2.78 1H s.

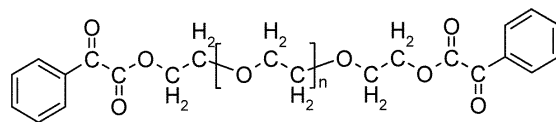
【0493】

10

実施例3:

【0494】

【化103】



n = 11-12

【0495】

実施例3の化合物を、実施例1の化合物に従うが、2当量のメチルフェニルグリオキサレート対1当量のポリエチレングリコール600 (PEG600)の割合にしてエステル交換により調製した。化合物を黄色を帯びた油状物として得た。¹H-NMR data (ppm, in CDCl₃): 8.01 4H d, 7.65 2H dxd, 7.50 4H dxd, 4.53 4H dxd, 3.81 4H dxd, 3.69-3.62 44H m.

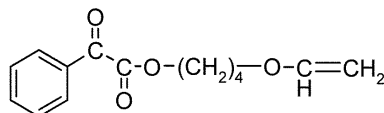
20

【0496】

実施例4:

【0497】

【化104】



30

【0498】

メチルフェニルグリオキサレート21.25 g (0.129 mol)、1,4-ブタンジオール-モノビニルエーテル22.55 g (0.194 mol)及び酢酸リチウム0.22 g (0.003 mol)を一緒に混合し、80 に一晩加熱した。次いで反応混合物を室温まで冷却し、水に注いだ。水相を酢酸エチルで抽出し、有機相をMgSO₄で乾燥し、濾過し、蒸発した。生成物をカラムクロマトグラフィーにより精製して、黄色を帯びた油状物として得た。¹H-NMR data (ppm, in CDCl₃): 8.01 2H d, 7.67 1H dxd, 7.52 2H dxd, 6.46 1H dxd, 4.42 2H t, 4.18 1H d, 3.98 1H d, 3.73 2H t, 1.93-1.77 4H m.

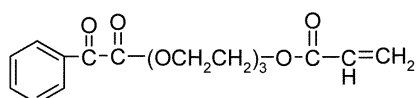
【0499】

40

実施例5:

【0500】

【化105】



【0501】

実施例1のトリエチレングリコールエステル10.00 g (0.035 mol)を、ジメチルホルムアミド5 ml中のトリエチルアミン4.30 g (0.042 mol)と一緒に溶解した。混合物を室温で攪拌し、アクリル酸クロリド3.52 g (0.039 mol)をゆっ

50

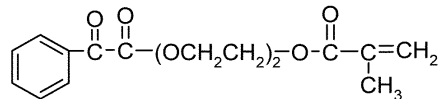
くりと加えた。生成物を水で処理し、次いで水溶液を酢酸エチルで抽出した。有機相を $MgSO_4$ で乾燥し、濾過し、蒸発した。生成物をカラムクロマトグラフィーにより精製して、黄色を帯びた油状物として得た。 1H -NMR data (ppm, in $CDCl_3$): 8.03 2H d, 7.65 1H dxd, 7.50 2H dxd, 6.41 1H d, 6.13 1H dxd, 5.82 1H d, 4.53 2H dxd, 4.30 2H dxd, 3.83 2H dxd, 3.75-3.65 6H m.

【0502】

実施例 6 :

【0503】

【化106】



10

【0504】

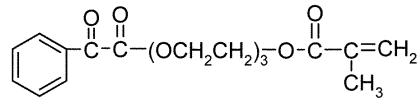
実施例 6 の化合物を、実施例 5 に従って、実施例 2 の化合物をメタクリル酸クロリドと反応させて調製した。化合物を黄色を帯びた油状物として得た。 1H -NMR data (ppm, in $CDCl_3$): 8.02 2H d, 7.63 1H dxd, 7.52 2H dxd, 6.09 1H s, 5.52 1H s, 4.55 2H dxd, 4.31 2H dxd, 3.85 2H dxd, 3.75 2H dxd, 1.91 3H s.

【0505】

実施例 7 :

【0506】

【化107】



20

【0507】

実施例 7 の化合物を、実施例 5 の化合物に従って、実施例 1 の化合物からアクリル酸クロリドの代わりにメタクリル酸クロリドを使用して調製した。化合物を黄色を帯びた油状物として得た。 1H -NMR data (ppm, in $CDCl_3$): 8.02 2H d, 7.65 1H dxd, 7.53 2H dxd, 6.08 1H s, 5.51 1H s, 4.52 2H dxd, 4.27 2H dxd, 3.81 2H dxd, 3.74-3.36 6H m, 1.92 3H s.

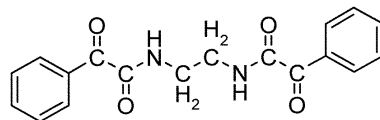
30

【0508】

実施例 8 :

【0509】

【化108】



【0510】

メチルフェニルグリオキサレート 4.00 g (0.024 mol) を、ジメチルホルムアミド 10 ml 中のエチレンジアミン 0.72 g (0.012 mol) と混合し、100 に 2 時間加熱した。混合物を水に注ぎ、沈殿物を濾過し、水で洗浄し、乾燥した。生成物を黄色を帯びた粉末として得た。 1H -NMR data (ppm, in $DMSO-d_6$): 9.05 2H s, 8.02 4H d, 7.72 2H dxd, 7.54 4H dxd, 3.46 4H d.

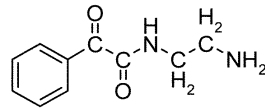
40

【0511】

実施例 9 :

【0512】

【化109】



【0513】

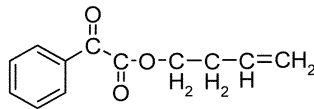
実施例9の化合物を、エチレンジアミンを増量して実施例8の化合物と同様に合成した。化合物を黄色を帯びた粉末として得た。¹H-NMR data (ppm, in DMSO-d₆): 8.54 1H s, 7.84 2H d, 7.47-7.30 3H m, 3.79 2H t, 3.33 2H m, 2.50 2H s.

【0514】

実施例10:

【0515】

【化110】



【0516】

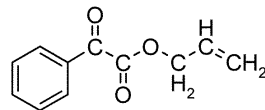
フェニルグリオキシル酸10.00g(0.066mol)を、トルエン100ml中の3-ブテン-1-オール14.4g(0.199mol)及びパラ-トルエンスルホン酸0.4g(0.002mol)と混合した。反応混合物を還流し、水をDean-Starck蒸留により分離した。次いで反応混合物を室温まで冷却し、水に注ぎ、水相を酢酸エチルで抽出した。有機相をMgSO₄で乾燥し、蒸発した。生成物をカラムクロマトグラフィーにより精製して、黄色を帯びた油状物として得た。¹H-NMR data (ppm, in CDCl₃): 8.03 2H d, 7.66 1H dxd, 7.53 2H dxd, 5.91-5.78 1H m, 5.24-5.12 2H m, 4.46 2H t, 2.57 2H dxt.

【0517】

実施例11:

【0518】

【化111】



【0519】

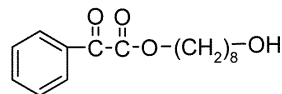
実施例11の化合物を、実施例10の化合物に従って、3-ブテン-1-オールの代わりにアリルアルコールを用いて合成した。化合物を黄色を帯びた油状物として得た。¹H-NMR data (ppm, in CDCl₃): 8.02 2H d, 7.63 1H dxd, 7.48 2H dxd, 6.05-5.94 1H m, 5.45 1H d, 5.32 1H d, 4.87 2H d.

【0520】

実施例12:

【0521】

【化112】



【0522】

ベンゾイルギ酸25.00g(0.166mol)を、トルエン100ml中の1,8-オクタジオール24.35g(0.166mol)と混合した。パラ-トルエンスルホン酸0.095g(0.0005mol)を加え、混合物をDean-Starckで1時間還流し、水を分離した。反応混合物を室温まで冷却し、水に注いだ。水性混合物を酢酸エチルで抽出した

10

20

30

40

50

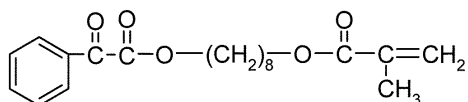
。有機相を $MgSO_4$ で乾燥し、蒸発した。生成物をカラムクロマトグラフィーにより精製して、黄色を帯びた油状物として得た。 1H -NMR data (ppm, in $CDCl_3$): 8.02 2H d, 7.67 1H dxd, 7.52 2H dxd, 4.39 2H t, 3.63 2H t, 1.82-1.27 12H m.

【0523】

実施例 13:

【0524】

【化113】



10

【0525】

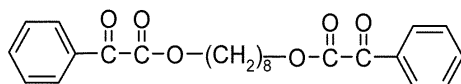
実施例 13 の化合物を、実施例 7 の方法に従って、実施例 12 の化合物から合成した。化合物を黄色を帯びた油状物として得た。 1H -NMR data (ppm, in $CDCl_3$): 8.02 2H d, 7.66 1H dxd, 7.53 2H dxd, 6.12 1H s, 5.56 1H s, 4.41 2H t, 4.12 2H t, 1.96 3H s, 1.83-1.38 12H m.

【0526】

実施例 14:

【0527】

【化114】



20

【0528】

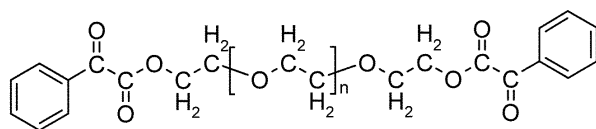
実施例 14 の化合物を、実施例 12 に従って合成するが、ジ-アルコールと比べて過剰量のベンゾイルギ酸を用いた。生成物をカラムクロマトグラフィーにより精製して、黄色を帯びた油状物として得た。 1H -NMR data (ppm, in $CDCl_3$): 8.02 4H d, 7.65 2H dxd, 7.53 4H dxd, 4.38 4H t, 1.82-1.73 4H m, 1.44-1.20 8H m.

【0529】

実施例 15:

【0530】

【化115】



n = 20-21

【0531】

実施例 15 の化合物を、2 当量のメチルフェニルグリオキサート及び 1 当量のポリエチレングリコール1000のエステル交換により得た。生成物を黄色を帯びたろう状物として得た。 1H -NMR data (ppm, in $CDCl_3$): 8.00 4H d, 7.78 2H dxd, 7.63 4H dxd, 4.52 4H dxd, 3.74 4H dxd, 3.60-3.41 80H m.

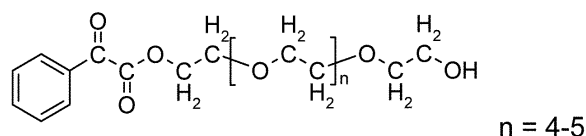
40

【0532】

実施例 16:

【0533】

【化 1 1 6】



【 0 5 3 4】

実施例 16 の化合物を、実施例 3 に従って、ポリエチレングリコール600の代わりにポリエチレングリコール300を用いて、メチルフェニルグリオキサレートとポリエチレングリコール300のモル比を 1 : 1 として、エステル交換により合成した。生成物を黄色を帯びた油状物として得た。¹H-NMR data (ppm, in CDCl₃): 8.02 2H d, 7.61 1H dxd, 7.51 2H dxd, 4.51 2H dxd, 3.77 2H dxd, 3.70-3.55 11H m.

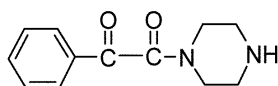
10

【 0 5 3 5】

実施例 17 :

【 0 5 3 6】

【化 1 1 7】



【 0 5 3 7】

実施例 17 の化合物を、実施例 9 の化合物に従って、エチレンジアミンの代わりにピペラジンをを用いて合成した。生成物を黄色を帯びた油状物として得た。¹H-NMR data (ppm, in DMSO-d₆): 7.90 2H d, 7.74 1H dxd, 7.61 2H dxd, 3.57 2H m, 3.17 2H m, 2.76 2H m, 2.61 2H m.

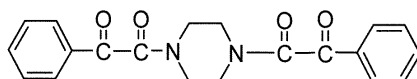
20

【 0 5 3 8】

実施例 18 :

【 0 5 3 9】

【化 1 1 8】



30

【 0 5 4 0】

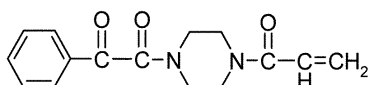
実施例 18 の化合物を、実施例 8 の化合物に従って、エチレンジアミンの代わりにピペラジンをを用いて合成した。生成物を白色の粉末として得た。¹H-NMR data (ppm, in DMSO-d₆): 2 isomers visible on NMR time scale 7.97-7.89 4H m, 7.80-7.76 2H m, 7.64-7.59 4H m, 3.82 2H s, 3.64 2H m, 3.49 2H m, 3.30 2H s.

【 0 5 4 1】

実施例 19 :

【 0 5 4 2】

【化 1 1 9】



40

【 0 5 4 3】

化合物 17 0.42 g を、ジメチルホルムアミド 20 ml 中のトリエチルアミン 0.41 g 及びヒドロキノンモノメチルエーテル 0.0005 g と一緒に希釈して、溶液を 25 で攪拌した。次いでアクリル酸クロリド 0.35 g をこの溶液に滴下した。沈殿物を形成した。反応の 2 時間後、水 50 ml 及び塩化メチレン 50 ml を加えた。相を分離し、次いで有機相を水 50 ml で 3 回洗浄した。溶媒を乾燥し、蒸発した。生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。生成物を黄色を帯びた油状物として得た。¹H-NMR dat

50

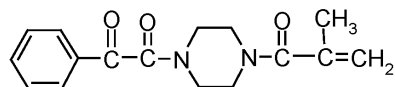
a (ppm, in DMSO-d₆) : 7.92 2H d, 7.76 1H dxd, 7.63 2H dxd, 6.85-6.68 1H m, 6.13 1H d, 5.72 1H m, 3.72-3.65 4H m, 3.53 2H m, 3.31 2H m.

【 0 5 4 4 】

実施例 2 0 :

【 0 5 4 5 】

【 化 1 2 0 】



【 0 5 4 6 】

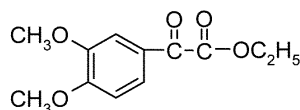
実施例 2 0 の化合物を、実施例 1 9 に従って、アクリル酸クロリドの代わりにメタクリル酸クロリドを用いて合成した。生成物を黄色を帯びた樹脂として得た。¹H-NMR data (ppm, in DMSO-d₆) : 7.92 2H d, 7.78 1H dxd, 7.63 2H dxd, 5.22 1H s, 5.03 1H s, 3.69-3.63 4H m, 3.48-3.44 2H m, 3.31 2H m, 1.86 3H s.

【 0 5 4 7 】

実施例 2 1 :

【 0 5 4 8 】

【 化 1 2 1 】



【 0 5 4 9 】

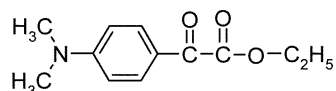
塩化アルミニウム 8 1 . 8 2 g を塩化メチレン 1 L に懸濁し、混合物を 0 °C に冷却した。ペラトロール 5 7 . 1 0 g 及びシュウ酸 - モノエチルエステル - クロリド 5 7 . 5 8 g を、塩化メチレン 5 5 0 ml に溶解し、混合物を第一の懸濁液に攪拌しながらゆっくりと加えた。次いで反応混合物を更に 3 時間攪拌し、氷 3 k g に注いだ。氷が解けると、相が分離した。有機相を水で 2 回洗浄し、次いで M g S O₄ で乾燥した。溶媒を蒸発し、生成物をシリカゲルのクロマトグラフィーに付した。生成物を黄色の油状物として得た。¹H-NMR data (ppm, in CDCl₃) : 7.61 1H d, 7.54 1H s, 6.91 1H d, 4.42 2H q, 3.95 3H s, 3.92 3H s, 1.40 3H t.

【 0 5 5 0 】

実施例 2 2 :

【 0 5 5 1 】

【 化 1 2 2 】



【 0 5 5 2 】

四塩化チタン 1 3 9 . 4 7 g を塩化メチレン 1 L に懸濁し、混合物を 0 °C まで冷却した。N, N - ジメチルアニリン 6 0 . 0 0 g 及びシュウ酸 - モノエチルエステル - クロリド 6 8 . 9 8 g を塩化メチレン 4 0 0 ml に溶解し、混合物を第一の懸濁液に攪拌しながらゆっくりと加えた。次いで反応混合物を更に 1 時間攪拌し、氷 / 水混合物 2 L に注いだ。氷が解けると、相が分離した。有機相を水で 2 回洗浄し、次いで M g S O₄ で乾燥した。生成物をエタノールから再結晶化し、黄色の粉末として得た。¹H-NMR data (ppm, in CDCl₃) : 7.92 2H d, 6.66 2H d, 4.43 2H q, 3.12 6H s, 1.43 3H t.

【 0 5 5 3 】

実施例 2 3 :

【 0 5 5 4 】

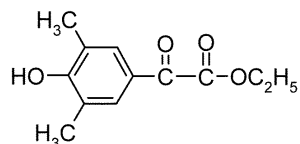
10

20

30

40

【化 1 2 3】



【 0 5 5 5】

実施例 2 3 の化合物を、実施例 2 1 の化合物に従って、ベラトロールの代わりに 2, 6 - ジメチルフェノールを使用して合成した。生成物を黄色の粉末として得た。¹H-NMR data (ppm, in CDCl₃): 7.69 2H s, 5.69 1H s, 4.45 2H q, 2.30 6H s, 1.43 3H t.

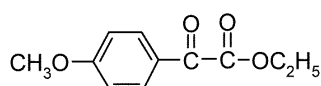
10

【 0 5 5 6】

実施例 2 4 :

【 0 5 5 7】

【化 1 2 4】



【 0 5 5 8】

実施例 2 4 の化合物を、実施例 2 1 の化合物に従って、ベラトロールの代わりにアニソールを用いて合成した。生成物を黄色の油状物として得た。¹H-NMR data (ppm, in CDCl₃) : 8.00 2H d, 6.97 2H d, 4.43 2H q, 3.89 3H s, 1.42 3H t.

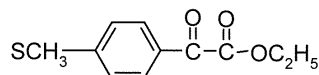
20

【 0 5 5 9】

実施例 2 5 :

【 0 5 6 0】

【化 1 2 5】



【 0 5 6 1】

実施例 2 5 の化合物を、実施例 2 1 に従って、ベラトロールの代わりにチオアニソールを用いて合成した。生成物を黄色の油状物として得た。¹H-NMR data (ppm, in CDCl₃) : 7.90 2H d, 7.25 2H d, 4.43 2H q, 2.51 3H s, 1.40 3H t.

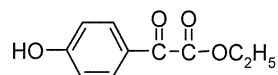
30

【 0 5 6 2】

実施例 2 6 :

【 0 5 6 3】

【化 1 2 6】



【 0 5 6 4】

実施例 2 6 の化合物を、実施例 2 1 の化合物に従って、ベラトロールの代わりにフェノールを用いて合成した。生成物をシリカゲルのクロマトグラフィーに付して、黄色を帯びた粉末として得た。¹H-NMR data (ppm, in CDCl₃) : 7.99 2H d, 6.95 2H d, 6.26 1H d, 4.46 2H q, 1.44 3H t.

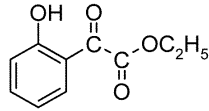
40

【 0 5 6 5】

実施例 2 7 :

【 0 5 6 6】

【化 1 2 7】



【 0 5 6 7】

実施例 27 の化合物を、実施例 21 の化合物に従って、ベラトロールの代わりにフェノールを用いて合成した。生成物をシリカゲルのクロマトグラフィーに付して、黄色の油状物として得た。¹H-NMR data (ppm, in CDCl₃): 11.23 1H s, 7.72 1H d, 7.60 1H dxd, 7.05 1H d, 6.98 1H dxd, 4.47 2H q, 1.46 3H t.

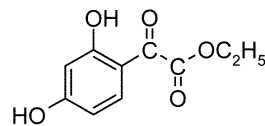
10

【 0 5 6 8】

実施例 28 :

【 0 5 6 9】

【化 1 2 8】



【 0 5 7 0】

実施例 28 の化合物を、実施例 21 の化合物に従って、ベラトロールの代わりにレゾルシノールを用いて合成した。良好な溶解度のために、レゾルシノールを塩化メチレン/スルホランの 1 : 1 混合物に溶解した。生成物を緑色を帯びた固体として得た。¹H-NMR data (ppm, in DMSO-d₆): 10.97 1H s, 10.79 1H s, 7.62 1H d, 6.43 1H d, 6.37 1H s, 4.28 2H q, 1.28 3H t.

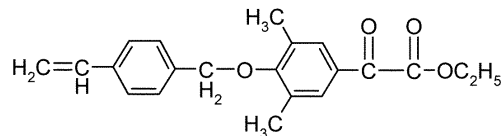
20

【 0 5 7 1】

実施例 29 :

【 0 5 7 2】

【化 1 2 9】



30

【 0 5 7 3】

化合物 23 13.13 g 及び炭酸ナトリウム 19.42 g をジメチルホルムアミド 20 ml に加え、混合物を 100 に加熱した。p-クロロメチルスチレン 27.06 g を混合物に加え、混合物を 100 で 2 時間攪拌した。次いで混合物を室温まで冷却し、氷水混合物に注いだ。生成物を酢酸エチルで抽出し、シリカゲルのカラムクロマトグラフィーにより精製した。生成物を黄色を帯びた粉末として得た。¹H-NMR data (ppm, in CDCl₃): 7.75 2H s, 7.48 2H d, 7.20 2H d, 6.77 1H dxd, 5.82 1H d, 5.32 1H d, 4.89 2H s, 4.48 2H q, 2.36 6H s, 1.46 3H t.

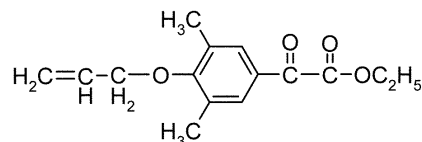
40

【 0 5 7 4】

実施例 30 :

【 0 5 7 5】

【化 1 3 0】



50

【 0 5 7 6 】

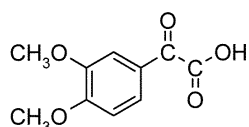
実施例 30 の化合物を、化合物 23 及び臭化アリルから出発して、実施例 29 の化合物に従って合成した。生成物を黄色を帯びた油状物として得た。¹H-NMR data (ppm, in CDCl₃): 7.66 2H s, 6.13-6.00 1H m, 5.40 1H d, 5.25 1H d, 4.41 2H q, 4.33 2H d, 2.30 6H s, 1.40 3H t.

【 0 5 7 7 】

実施例 31 :

【 0 5 7 8 】

【 化 1 3 1 】



10

【 0 5 7 9 】

化合物 21 4.5 g を、水 100 ml 中の NaOH 9 g の溶液に 50 でゆっくりと加えた。エステルをけん化し、次いで濃 HCl を加えて化合物 31 を沈殿させた。生成物を酢酸エチルで抽出し、有機相を MgSO₄ で乾燥し、蒸発した。生成物を黄色の粉末として得た。¹H-NMR data (ppm, in DMSO-d₆): 7.55 1H d, 7.43 1H s, 7.16 1H d, 3.89 3H s, 3.84 3H s.

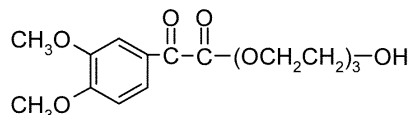
【 0 5 8 0 】

20

実施例 32 :

【 0 5 8 1 】

【 化 1 3 2 】



【 0 5 8 2 】

実施例 32 の化合物を、化合物 21 から出発して、実施例 1 の化合物に従って合成した。生成物を黄色の油状物として得た。¹H-NMR data (ppm, in CDCl₃): 7.65 1H d, 7.55 1H s, 6.92 1H d, 4.53 2H dxd, 3.96 2H s, 3.93 3H s, 3.83 2H dxd, 3.70-3.64 6H m, 3.58 2H dxd, 2.49 1H s.

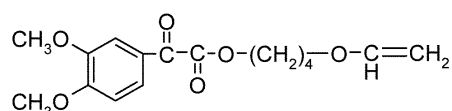
30

【 0 5 8 3 】

実施例 33 :

【 0 5 8 4 】

【 化 1 3 3 】



40

【 0 5 8 5 】

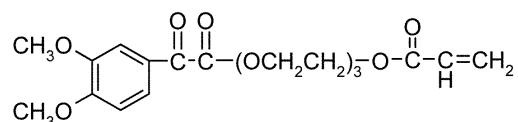
実施例 33 の化合物を、化合物 21 から出発して、実施例 4 に従って合成した。生成物を黄色の油状物として得た。¹H-NMR data (ppm, in CDCl₃): 7.60 1H d, 7.53 1H s, 6.90 1H d, 6.43 1H dxd, 4.41 2H t, 4.15 1H d, 3.97 1H d, 3.95 3H s, 3.92 3H s, 3.71 2H t, 1.93-1.73 4H m.

【 0 5 8 6 】

実施例 34 :

【 0 5 8 7 】

【化 1 3 4】



【 0 5 8 8】

実施例 3 4 の化合物を、化合物 3 2 から出発して、実施例 5 の化合物に従って合成した。生成物を黄色の油状物として得た。¹H-NMR data (ppm, in CDCl₃) : 7.68 1H d, 7.58 1H s, 6.94 1H d, 6.43 1H d, 6.15 1H dxd, 5.84 1H d, 4.55 2H dxd, 4.32 2H dxd, 3.9 9 3H s, 3.96 3H s, 3.86 2H dxd, 3.77 2H dxd, 3.75-3.67 4H m.

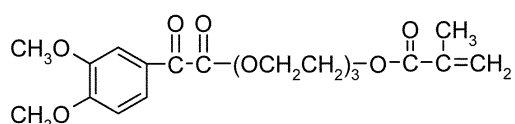
10

【 0 5 8 9】

実施例 3 5 :

【 0 5 9 0】

【化 1 3 5】



【 0 5 9 1】

実施例 3 5 の化合物を、化合物 3 2 から出発して、実施例 7 に従って合成した。生成物を黄色の油状物として得た。¹H-NMR data (ppm, in CDCl₃) : 7.67 1H d, 7.57 1H s, 6.9 4 1H d, 6.13 1H s, 5.58 1H s, 4.54 2H dxd, 4.30 2H dxd, 3.99 3H s, 3.96 3H s, 3.85 2H dxd, 3.75 2H dxd, 3.72-3.67 4H m, 1.95 3H s.

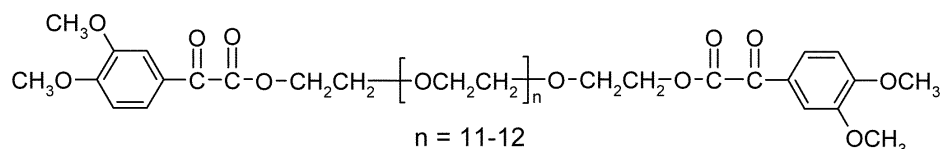
20

【 0 5 9 2】

実施例 3 6 :

【 0 5 9 3】

【化 1 3 6】



30

【 0 5 9 4】

実施例 3 6 の化合物を、化合物 2 1 から出発して、実施例 3 の化合物に従って調製した。化合物を黄色の油状物として得た。¹H-NMR data (ppm, in CDCl₃) : 7.65 2H d, 7.55 2H s, 6.93 2H d, 4.53 4H dxd, 3.97 6H s, 3.94 6H s, 3.82 4H dxd, 3.70-3.63 44H m.

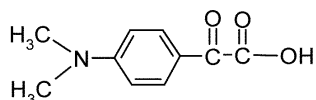
【 0 5 9 5】

実施例 3 7 :

【 0 5 9 6】

【化 1 3 7】

40



【 0 5 9 7】

実施例 3 7 の化合物を、化合物 2 2 から出発して、実施例 3 1 の化合物に従って合成した。生成物を黄色の粉末として得た。¹H-NMR data (ppm, in DMSO-d₆) : 7.72 2H d, 6.78 2H d, 3.06 6H s.

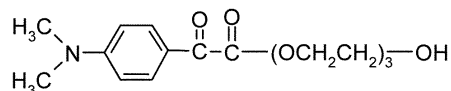
【 0 5 9 8】

実施例 3 8 :

【 0 5 9 9】

50

【化 1 3 8】



【0 6 0 0】

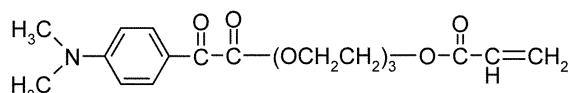
実施例 38 の化合物を、化合物 22 から出発して、実施例 1 に従って合成した。生成物を橙色の油状物として得た。¹H-NMR data (ppm, in CDCl₃): 7.89 2H d, 6.63 2H d, 4.49 2H dxd, 3.81 2H dxd, 3.71-3.63 6H m, 3.59-3.56 2H m, 3.07 6H s, 2.64 1H s.

【0 6 0 1】

実施例 39 :

【0 6 0 2】

【化 1 3 9】



【0 6 0 3】

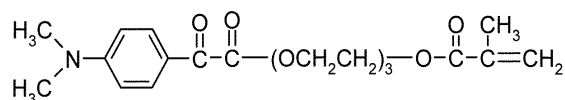
実施例 39 の化合物を、化合物 38 から出発して、実施例 5 の化合物に従って合成した。生成物を褐色を帯びた油状物として得た。¹H-NMR data (ppm, in CDCl₃): 7.89 2H d, 6.65 2H d, 6.42 1H d, 6.14 1H dxd, 5.83 1H d, 4.51 2H dxd, 4.29 2H dxd, 3.83 2H dxd, 3.74 2H dxd, 3.73-3.66 4H m, 3.10 6H s.

【0 6 0 4】

実施例 40 :

【0 6 0 5】

【化 1 4 0】



【0 6 0 6】

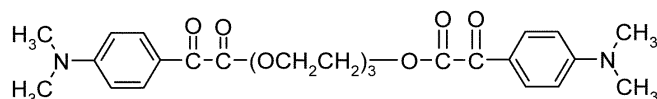
実施例 40 の化合物を、化合物 38 から出発して、実施例 7 の化合物に従って合成した。生成物を黄色の油状物として得た。¹H-NMR data (ppm, in CDCl₃): 7.91 2H d, 6.66 2H d, 6.13 1H s, 5.58 1H s, 4.52 2H dxd, 4.29 2H dxd, 3.84 2H dxd, 3.76 2H dxd, 3.72-3.67 4H m, 3.12 6H s, 1.95 3H s.

【0 6 0 7】

実施例 41 :

【0 6 0 8】

【化 1 4 1】



【0 6 0 9】

実施例 41 の化合物を、実施例 1 の化合物に従って、化合物 22 対トリエチレングリコールを 2 : 1 の割合にして合成した。生成物を黄色の粉末として得た。¹H-NMR data (ppm, in CDCl₃): 7.90 4H d, 6.65 4H d, 4.50 4H t, 3.83 4H t, 3.71 4H s, 3.11 12H s.

【0 6 1 0】

実施例 42 :

【0 6 1 1】

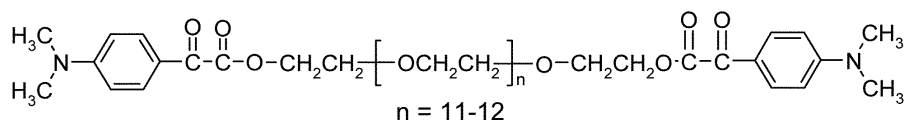
10

20

30

40

【化 1 4 2】



【 0 6 1 2】

実施例 4 2 の化合物を、化合物 2 2 から出発して、実施例 3 の化合物に従って調製した。化合物を橙色の油状物として得た。¹H-NMR data (ppm, in CDCl₃): 7.90 4H d, 6.66 4H d, 4.51 4H dxd, 3.83 4H dxd, 3.71-3.64 44H m, 3.11 12H s.

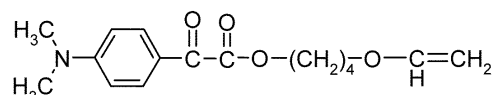
【 0 6 1 3】

10

実施例 4 3 :

【 0 6 1 4】

【化 1 4 3】



【 0 6 1 5】

実施例 4 3 の化合物を、化合物 2 2 から出発して、実施例 4 に従って合成した。生成物を黄色の油状物として得た。¹H-NMR data (ppm, in CDCl₃): 7.87 2H d, 6.65 2H d, 6.4 5 1H dxd, 4.38 2H t, 4.16 1H d, 3.98 1H d, 3.71 2H t, 3.07 6H s, 1.91-1.73 4H m.

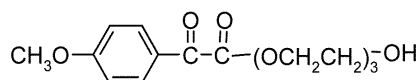
20

【 0 6 1 6】

実施例 4 4 :

【 0 6 1 7】

【化 1 4 4】



【 0 6 1 8】

実施例 4 4 の化合物を、化合物 2 4 から出発して、実施例 1 の化合物に従って合成した。生成物を黄色を帯びた油状物として得た。¹H-NMR data (ppm, in CDCl₃): 8.00 2H d, 6.98 2H d, 4.52 2H dxd, 3.88 3H s, 3.82 2H dxd, 3.71-3.65 6H m, 3.62-3.57 2H dxd, 3.05 1H s.

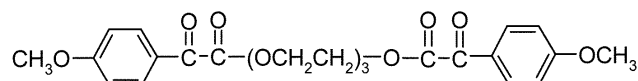
30

【 0 6 1 9】

実施例 4 5 :

【 0 6 2 0】

【化 1 4 5】



【 0 6 2 1】

40

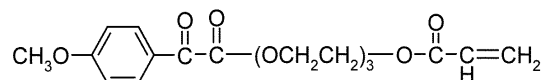
実施例 4 5 の化合物を、化合物 2 4 から出発して、実施例 4 1 の化合物に従って合成した。生成物を褐色を帯びた油状物として得た。¹H-NMR data (ppm, in CDCl₃): 7.97 4H d, 6.95 4H d, 4.50 4H dxd, 3.86 6H s, 3.81 4H dxd, 3.66 4H s.

【 0 6 2 2】

実施例 4 6 :

【 0 6 2 3】

【化 1 4 6】



50

【0624】

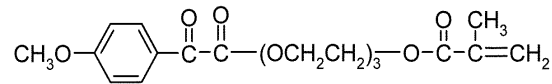
実施例46の化合物を、化合物44から出発して、実施例5の化合物に従って合成した。生成物を黄色を帯びた油状物として得た。¹H-NMR data (ppm, in CDCl₃): 8.02 2H d, 6.97 2H d, 6.43 1H d, 6.15 1H dxd, 5.84 1H d, 4.54 2H dxd, 4.31 2H dxd, 3.91 3H s, 3.84 2H dxd, 3.75 2H dxd, 3.74-3.67 4H m.

【0625】

実施例47:

【0626】

【化147】



10

【0627】

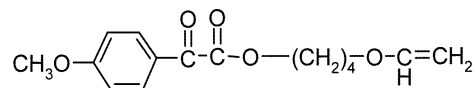
実施例47の化合物を、化合物44から出発して、実施例7の化合物に従って合成した。生成物を黄色を帯びた油状物として得た。¹H-NMR data (ppm, in CDCl₃): 8.01 2H d, 6.97 2H d, 6.12 1H s, 5.56 1H s, 4.53 2H dxd, 4.30 2H dxd, 3.89 3H s, 3.84 2H dx d, 3.74 2H dxd, 3.74-3.65 4H m, 1.95 3H s.

【0628】

実施例48:

【0629】

【化148】



20

【0630】

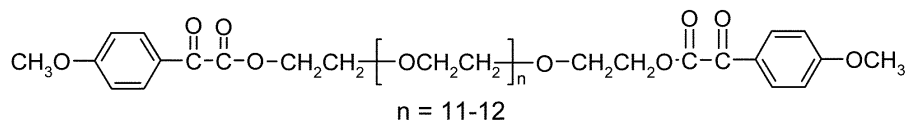
実施例48の化合物を、化合物24から出発して、実施例4の化合物に従って合成した。生成物を黄色を帯びた油状物として得た。¹H-NMR data (ppm, in CDCl₃): 8.01 2H d, 7.00 2H d, 6.48 1H dxd, 4.40 2H t, 4.16 1H d, 3.98 1H d, 3.92 3H s, 3.69 2H t, 1.77-1.66 4H m.

【0631】

実施例49:

【0632】

【化149】



30

【0633】

実施例49の化合物を、化合物24から出発して、実施例3の化合物に従って調製した。化合物を橙色の油状物として得た。¹H-NMR data (ppm, in CDCl₃): 8.01 4H d, 6.96 4H d, 4.51 4H dxd, 3.88 6H s, 3.81 4H dxd, 3.72-3.57 44H m.

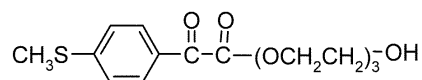
40

【0634】

実施例50:

【0635】

【化150】



【0636】

実施例50の化合物を、化合物25から出発して、実施例1の化合物に従って合成した

50

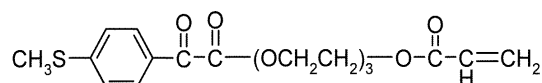
。生成物を黄色の油状物として得た。¹H-NMR data (ppm, in CDCl₃) : 7.95 2H d, 7.30 2H d, 4.55 2H dxd, 3.84 2H dxd, 3.73-3.67 6H m, 3.60 2H dxd, 2.54 3H s, 2.36 1H s

【 0 6 3 7 】

実施例 5 1 :

【 0 6 3 8 】

【 化 1 5 1 】



10

【 0 6 3 9 】

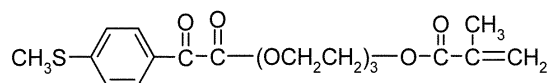
実施例 5 1 の化合物を、化合物 5 0 から出発して、実施例 5 の化合物に従って合成した。生成物を黄色の油状物として得た。¹H-NMR data (ppm, in CDCl₃) : 7.96 2H d, 7.29 2H d, 6.42 1H d, 6.18 1H dxd, 5.85 1H d, 4.55 2H dxd, 4.32 2H dxd, 3.85 2H dxd, 3.77 2H dxd, 3.75-3.68 4H m, 2.56 3H s.

【 0 6 4 0 】

実施例 5 2 :

【 0 6 4 1 】

【 化 1 5 2 】



20

【 0 6 4 2 】

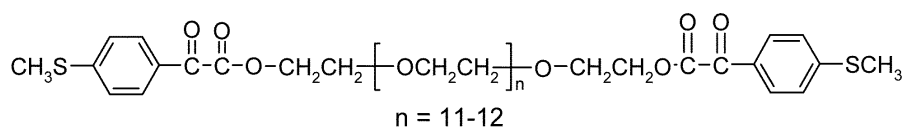
実施例 5 2 の化合物を、化合物 5 0 から出発して、実施例 7 の化合物に従って合成した。生成物を黄色の油状物として得た。¹H-NMR data (ppm, in CDCl₃) : 7.95 2H d, 7.29 2H d, 6.14 1H s, 5.58 1H s, 4.55 2H dxd, 4.32 2H dxd, 3.85 2H dxd, 3.76 2H dxd, 3.72-3.66 4H m, 2.55 3H s, 1.95 3H s.

【 0 6 4 3 】

実施例 5 3 :

【 0 6 4 4 】

【 化 1 5 3 】



30

【 0 6 4 5 】

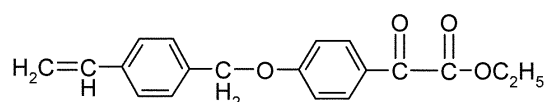
実施例 5 3 の化合物を、化合物 2 5 から出発して、実施例 3 の化合物に従って調製した。化合物を橙色の油状物として得た。¹H-NMR data (ppm, in CDCl₃) : 7.95 4H d, 7.29 4H d, 4.55 4H dxd, 3.84 4H dxd, 3.74-3.61 44H m, 2.55 6H s.

【 0 6 4 6 】

実施例 5 4 :

【 0 6 4 7 】

【 化 1 5 4 】



40

【 0 6 4 8 】

実施例 5 4 の化合物を、化合物 2 6 及び p - クロロメチル - スチレンから、実施例 2 9 の化合物に従って合成した。生成物をオフホワイトの固体として得た。¹H-NMR data (ppm

50

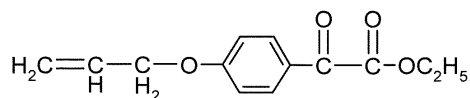
, in CDCl_3) : 8.02 2H d, 7.46 2H d, 7.40 2H d, 7.07 2H d, 6.75 1H dxd, 5.79 1H d, 5.30 1H d, 5.17 2H s, 4.45 2H q, 1.44 3H t.

【 0 6 4 9 】

実施例 5 5 :

【 0 6 5 0 】

【 化 1 5 5 】



10

【 0 6 5 1 】

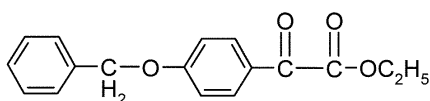
実施例 5 5 の化合物を、化合物 2 6 及び臭化アリルから、実施例 2 9 の化合物に従って合成した。生成物を黄色を帯びた油状物として得た。 $^1\text{H-NMR}$ data (ppm, in CDCl_3) : 8.0 2 2H d, 6.99 2H d, 6.06 1H dxdxt, 5.44 1H d, 5.35 1H d, 4.65 2H d, 4.45 2H q, 1.44 3H t.

【 0 6 5 2 】

実施例 5 6 :

【 0 6 5 3 】

【 化 1 5 6 】



20

【 0 6 5 4 】

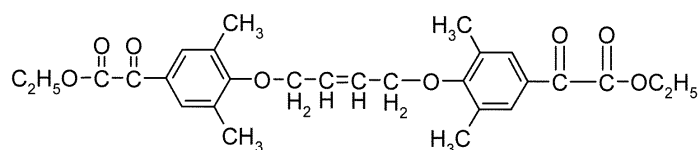
実施例 5 6 の化合物を、化合物 2 6 及び臭化ベンジルから、実施例 2 9 の化合物に従って合成した。生成物を黄色を帯びた油状物として得た。 $^1\text{H-NMR}$ data (ppm, in CDCl_3) : 8.03 2H d, 7.47-7.36 5H m, 7.06 2H d, 5.18 2H s, 4.45 2H q, 1.44 3H t.

【 0 6 5 5 】

実施例 5 7 :

【 0 6 5 6 】

【 化 1 5 7 】



30

【 0 6 5 7 】

実施例 5 7 の化合物を、化合物 2 3 及び *trans*-1,4-ジブromo-2-ブテンから実施例 2 9 の化合物に従って合成した。生成物を褐色を帯びた粉末として得た。 $^1\text{H-NMR}$ data (ppm, in CDCl_3) : 7.67 4H s, 6.15 2H s, 4.48 4H s, 4.42 4H q, 2.30 12H s, 1.33 6H t.

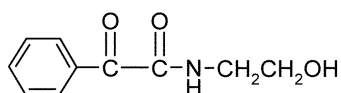
40

【 0 6 5 8 】

実施例 5 8 :

【 0 6 5 9 】

【 化 1 5 8 】



【 0 6 6 0 】

メチル-フェニルグリオキサレート 25.5 g (0.155 mol) 及びエタノールアミン 10.43 g (0.171 mol) を混合し、100 で 3 時間加熱した。発生したメタ

50

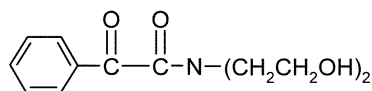
ノールを反応中に留去した。反応混合物を室温まで冷却し、水に注いだ。水相を酢酸エチルで抽出した。有機相を乾燥し、蒸発した後、生成物を僅かに褐色を帯びた油状物として得た。¹H-NMR data (ppm, in CDCl₃): 8.23 2H d, 7.74 1H s, 7.61 1H t, 7.44 2H t, 3.76 2H t, 3.52 2H t, 3.34 1H s.

【0661】

実施例59:

【0662】

【化159】



10

【0663】

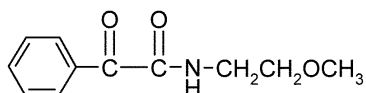
実施例59の化合物を、メチル-フェニルグリオキサレート及びジエタノールアミンから、実施例58の化合物のために記載された方法に従って合成し、カラムクロマトグラフィーにより単離した。生成物を黄色を帯びた樹脂として得た。¹H-NMR data of the main isomer (ppm, in d₆-DMSO): 7.53 2H d, 7.31 3H m, 7.16 1H s, 4.76 1H t, 4.27 1H t, 3.83 2H t, 3.55-3.21 5H m.

【0664】

実施例60:

【0665】

【化160】



20

【0666】

実施例60の化合物を、実施例58の化合物のために記載された方法に従って、メチル-フェニルグリオキサレート及び2-メトキシ-エチルアミンから合成した。生成物をカラムクロマトグラフィーにより精製した。生成物を黄色を帯びた固体として得た。¹H-NMR data (ppm, in CDCl₃): 8.34 2H d, 7.64 1H t, 7.50 2H t, 7.41 1H s, 3.63-3.56 4H m, 3.41 3H s.

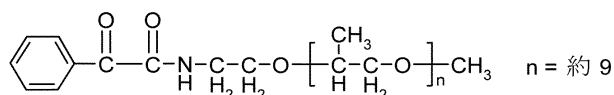
30

【0667】

実施例61:

【0668】

【化161】



【0669】

メチルフェニルグリオキサレート 2.70 g (0.017 mol) 及び Jeffamine XTJ-505 (Huntsman Corporationの製品及び登録商標) 10.00 g を混合し、100 で6時間加熱した。僅かに過剰量のメチルフェニルグリオキサレートを高真空下で蒸発し、生成物を僅かに褐色を帯びた油状物として得た。¹H-NMR data (ppm, in CDCl₃): 8.29 t, 7.83 m, 7.68 d, 7.60 t, 7.49-7.28 m, 3.70-3.25 m, 1.30-1.05 m.

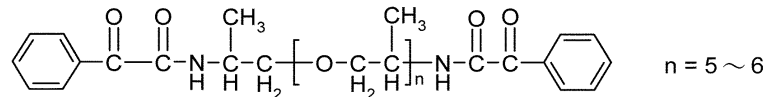
40

【0670】

実施例62:

【0671】

【化 1 6 2】



【 0 6 7 2】

実施例 6 2 の化合物を、実施例 6 1 の化合物のために記載された方法に従って、メチルフェニルグリオキサレート及びJeffamine D-400 (Huntsman Corporationの製品及び登録商標) から合成した。生成物を褐色を帯びた油状物として得た。¹H-NMR data (ppm, in CDCl₃): 8.30 t, 7.83 m, 7.68 d, 7.59 t, 7.49-7.18 m, 3.80-3.25 m, 1.35-1.05 m.

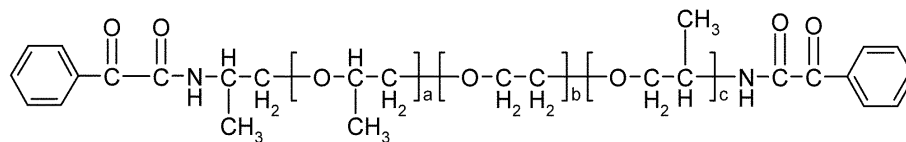
10

【 0 6 7 3】

実施例 6 3 :

【 0 6 7 4】

【化 1 6 3】



$$a+c = \text{約 } 3.6; b=9$$

20

【 0 6 7 5】

実施例 6 3 の化合物を、実施例 6 1 の化合物のために記載された方法に従って、メチルフェニルグリオキサレート及びJeffamine XTJ-500 (Huntsman Corporationの製品及び登録商標) から合成した。生成物を褐色を帯びた油状物として得た。¹H-NMR data (ppm, in CDCl₃): 8.28 t, 7.80 m, 7.70-7.63 m, 7.61-7.55 m, 7.48-7.17 m, 3.70-3.30 m, 1.30-1.00 m.

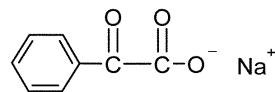
【 0 6 7 6】

実施例 6 4 :

【 0 6 7 7】

【化 1 6 4】

30



【 0 6 7 8】

水酸化ナトリウム 11.04 g (0.29 mol) を水 50 ml に溶解し、フェニルグリオキシル酸 43.62 g (0.29 mol) を室温で加えた。水を蒸発した。生成物を黄色を帯びた固体として得た。¹H-NMR data (ppm, in d₆-DMSO): 8.48 2H d, 7.56 1H t, 7.47 2H t.

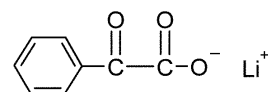
【 0 6 7 9】

実施例 6 5 :

【 0 6 8 0】

【化 1 6 5】

40



【 0 6 8 1】

実施例 6 5 の化合物を、実施例 6 4 の化合物のために記載された方法に従って、フェニルグリオキシル酸及び水酸化リチウムから合成した。生成物を黄色を帯びた固体として得た。¹H-NMR data (ppm, in d₆-DMSO): 8.47 2H d, 7.57 1H t, 7.47 2H t.

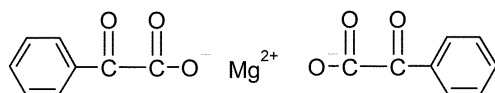
50

【 0 6 8 2 】

実施例 6 6 :

【 0 6 8 3 】

【 化 1 6 6 】



【 0 6 8 4 】

実施例 6 6 の化合物を、実施例 6 4 の化合物のために記載された方法に従って、フェニルグリオキシル酸及び水酸化マグネシウムから合成した。生成物を白色の固体として得た。¹H-NMR data (ppm, in D₂O) : 7.86 4H d, 7.65 2H t, 7.52 4H t.

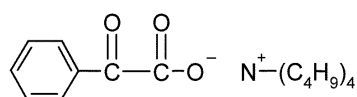
10

【 0 6 8 5 】

実施例 6 7 :

【 0 6 8 6 】

【 化 1 6 7 】



【 0 6 8 7 】

フェニルグリオキシル酸 10.00 g (0.067 mol)、臭化テトラブチルアンモニウム 21.47 g (0.067 mol) 及び水酸化ナトリウム 5.41 g (0.133 mol) を、水 100 ml に溶解し、生成物をジクロロメタンで抽出した。有機相を水で洗浄し、乾燥した。生成物を黄色を帯びた油状物として得た。¹H-NMR data (ppm, in CDCl₃) : 7.99 2H d, 7.42 1H t, 7.33 2H t, 3.22 8H t, 1.59-1.51 8H m, 1.38-1.28 8H m, 0.90 12H t.

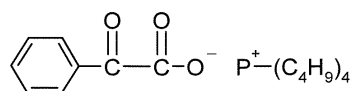
20

【 0 6 8 8 】

実施例 6 8 :

【 0 6 8 9 】

【 化 1 6 8 】



30

【 0 6 9 0 】

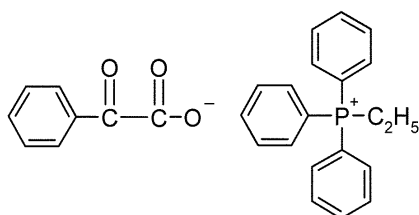
実施例 6 8 の化合物を、実施例 6 7 の化合物のために記載された方法に従って、フェニルグリオキシル酸、テトラブチルホスホニウムブロミド及び水酸化ナトリウムから合成した。生成物を黄色を帯びた固体として得た。¹H-NMR data (ppm, in CDCl₃) : 8.00 2H d, 7.45 1H t, 7.35 2H t, 2.35-2.28 8H m, 1.52-1.40 16H m, 0.90 12H t.

【 0 6 9 1 】

実施例 6 9 :

【 0 6 9 2 】

【 化 1 6 9 】



40

【 0 6 9 3 】

50

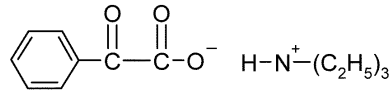
実施例 69 の化合物を、実施例 67 の化合物のために記載された方法に従って、フェニルグリオキシル酸、エチルトリフェニルホスホニウムブロミド及び水酸化ナトリウムから合成した。生成物を黄色を帯びた固体として得た。¹H-NMR data (ppm, in D₂O) : 7.79-7.69 3H m, 7.63-7.52 16H m, 7.41 1H t, 3.19-3.07 2H txt, 1.24-1.10 3H dxt.

【 0 6 9 4 】

実施例 70 :

【 0 6 9 5 】

【 化 1 7 0 】



10

【 0 6 9 6 】

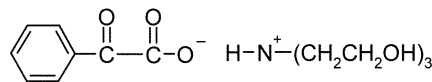
フェニルグリオキシル酸 10.00 g (0.068 mol) 及びトリエチルアミン 6.88 g (0.068 mol) を、アセトン 10 ml に室温で溶解し、溶媒を蒸発した。生成物を黄色を帯びた油状物として得た。¹H-NMR data (ppm, in CDCl₃) : 10.00 1H b, 8.01 2H d, 7.51 1H t, 7.41 2H t, 3.09 6H q, 1.28 9H t.

【 0 6 9 7 】

実施例 71 :

【 0 6 9 8 】

【 化 1 7 1 】



20

【 0 6 9 9 】

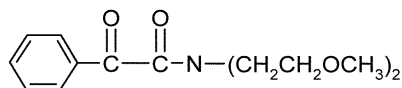
実施例 71 の化合物を、実施例 70 の化合物のために記載された方法に従って、フェニルグリオキシル酸及びトリエタノールアミンから合成した。生成物を黄色を帯びた粉末として得た。¹H-NMR data (ppm, in D₂O) : 7.88 2H d, 7.68 1H t, 7.53 2H t, 3.87 6H t, 3.38 6H t.

【 0 7 0 0 】

実施例 72 :

【 0 7 0 1 】

【 化 1 7 2 】



30

【 0 7 0 2 】

実施例 72 の化合物を、実施例 58 の化合物のために記載された方法に従って、メチルフェニルグリオキサレート及びビス-(2-メトキシエチル)-アミンから合成した。生成物をカラムクロマトグラフィーにより精製した。生成物を黄色を帯びた樹脂として得た。¹H-NMR data (ppm, in CDCl₃) : 8.05 2H d, 7.61 1H t, 7.48 2H t, 3.83 2H t, 3.72 2H t, 3.59 2H t, 3.47 2H t, 3.45 3H s, 3.17 3H s.

40

【 0 7 0 3 】

適用例 :

例 A 1

2枚の異なる二軸延伸ポリプロピレン (BOPP) フィルム及びポリエチレン (PE) フィルムを、コロナ (セラミック電極; 基材より 0.8 mm 離間; ベルト速度 3 m/分でコロナ放電 1 × 500 W) で処理した。

【 0 7 0 4 】

イソプロパノール中の IRGACURE (登録商標) 754 及び SARTOMER (登録商標) 259 の 1 : 1 分子混合物の 1% 溶液を、処理したフィルムの側部に 4 μm のワイヤーバーを用いて塗布

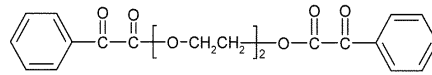
50

した。

IRGACURE (登録商標) 754 (Ciba Specialty Chemicalsより供給) は、

【0705】

【化173】

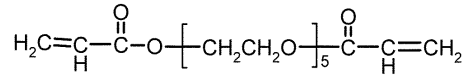


【0706】

である。SARTOMER (登録商標) 259 (Sartomer Companyより供給) は、

【0707】

【化174】



【0708】

である。

【0709】

試料を、イソプロパノールが蒸発し、試料が乾燥するまで短時間保管した。乾燥後、水銀ランプを備えたUV処理装置を使用して、出力120W/cm、ベルト速度50m/分で試料に照射した。

放射線で硬化可能なフレキシソシアンインク (Gemini flexo cyan、UFG 50080-408、Akzoより供給) を、前処理したプラスチックフィルム基板に1.5μmの厚さで印刷機 ("Prufbau Probedruckmaschine") で塗布した。印刷した試料を、水銀ランプを備えたUV処理装置で、出力120W/cm、ベルト速度50m/分で硬化した。

【0710】

処理した基板上のインクの接着強度をテープテストにより測定した：

Tesa EUテープを硬化面に貼り付けた。1分後、テープを除去した。粘着結果を0~5のランクで測定した。値“0”は、0%のインクを除去したことを意味し、値“5”は、100%、すなわち完全に、インクを除去したことを意味する。

【0711】

未処理の試料の場合 [すなわち工程a) 及びd) のみを実施]、インクは完全に剥がれた(5)。

本発明に従って光開始混合剤で前処理した全3つの試料 (BOPP及びPE) において [すなわち工程a)、b)、c) 及びd) を実施]、インクは除去されなかった(0)。

【0712】

例A2

例A1の手順を繰り返すが、フレキシソシアンインクの代わりに放射線で硬化可能な白色のスクリーンインク (985-UV-1125、Rucoより供給) を使用した。インクを前処理したプラスチックフィルム基板にT140スクリーン (厚さ~10μm) で塗布し、印刷した試料を水銀ランプを備えたUV処理装置で出力200W/cm、ベルト速度50m/分で硬化した。接着強度をテープテストにより測定した。

【0713】

未処理の試料の場合、インクは完全に剥がれ(値5に相当)、一方光開始混合剤で前処理した全3試料 (BOPP及びPE) において、インクは除去されなかった(値0に相当)。

【0714】

例A3

例A1の手順を繰り返すが、イソプロパノール中のIRGACURE (登録商標) 754及びSARTOMER (登録商標) 259の溶液の代わりに、イソプロパノール中の

【0715】

10

20

30

40

50

印刷インクの接着強度をテープテストにより測定した。未処理の試料の場合、インクは完全に剥がれ（4～5）、一方光開始剤で前処理して（シアンフレキシオンク又は白色のスクリーンインクで印刷した）全試料（BOPP及びPE）において、インクは除去されなかった（値0に相当）。

【0727】

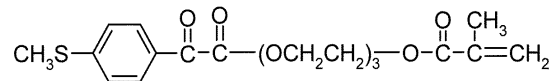
例 A 7

例 A 1（フレキシオンク）の手順を繰り返すが、イソプロパノール中の IRGACURE（登録商標）754 及び SARTOMER（登録商標）259 の溶液の代わりに、イソプロパノール中の

【0728】

【化178】

10



【0729】

（実施例 5 2 の化合物）の 1 % 溶液を塗布した。

【0730】

印刷インクの接着強度をテープテストにより測定した。未処理の試料の場合、インクは完全に剥がれ（4～5）、一方光開始混合剤で前処理した全 3 つの試料（BOPP 及び PE）において、インクは除去されなかった（値 0 に相当）。

【0731】

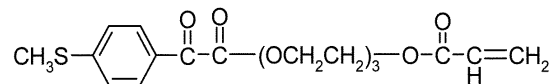
20

例 A 8

例 A 1 の手順（フレキシオンク）を繰り返すが、イソプロパノール中の IRGACURE（登録商標）754 及び SARTOMER（登録商標）259 の溶液の代わりに、イソプロパノール中の

【0732】

【化179】



【0733】

（実施例 5 1 の化合物）の 1 % 溶液を塗布した。

【0734】

印刷インクの接着強度をテープテストにより測定した。未処理の試料の場合、インクは完全に剥がれ（4～5）、一方光開始混合剤で前処理した全 3 つの試料（BOPP 及び PE）において、インクは除去されなかった（値 0 に相当）。

【0735】

30

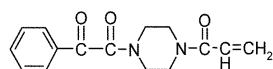
例 A 9

例 A 1（フレキシオンク）の手順を二軸延伸ポリプロピレン（BOPP）フィルムで繰り返すが、イソプロパノール中の IRGACURE（登録商標）754 及び SARTOMER（登録商標）259 の溶液の代わりに、イソプロパノール中の

【0736】

【化180】

40



（実施例 1 9 の化合物）の 1 % 溶液を塗布した。

【0737】

印刷インクの接着強度をテープテストにより測定した。未処理の試料の場合、インクは完全に剥がれ（5）、一方光開始剤で前処理した BOPP 試料において、インクは除去されなかった（1）。

50

【 0 7 3 8 】

例 A 1 0

2枚の異なる二軸延伸ポリプロピレン（BOPP）フィルム及びポリエチレン（PE）フィルムを、コロナ（セラミック電極；基板より0.8mm離間；ベルト速度3m/分でコロナ放電1×500W）で処理した。

【 0 7 3 9 】

水中にフェニルグリオキシル酸及びSARTOMER（登録商標）344（Sartomer Companyからのポリエチレングリコール400 - ジアクリラート）の1：1分子混合物を1%、Synperonic T908（Uniqemaからの界面活性剤）を0.3%含む溶液を、処理したフィルムの側部に4μmのワイヤーバーを用いて塗布した。

10

【 0 7 4 0 】

試料を水が蒸発するまで短時間加熱し（50～60℃）、試料を乾燥した。乾燥後、試料に水銀ランプを備えたUV処理装置を使用して出力200W/cm、ベルト速度50m/分で照射した。

【 0 7 4 1 】

放射線で硬化可能な白色のスクリーンインク（985-UV-1125、Rucoより供給）を使用した。インクを前処理したプラスチックフィルム基板にT140スクリーン（厚さ～10μm）で塗布し、印刷した試料を空气中でUV処理装置内において水銀ランプで出力200W/cm、ベルト速度50m/分で硬化した。

【 0 7 4 2 】

処理した基板上のインクの接着強度をテープテストにより測定した。未処理の試料の場合〔すなわち、工程a）及びd）のみを実施〕、インクは完全に剥がれた（4～5）。本発明に従って光開始混合剤で前処理した全3つの試料（BOPP及びPE）において〔すなわち、工程a）、b）、c）及びd）を実施〕、インクは除去されなかった（0）。

20

【 0 7 4 3 】

例 A 1 1

例A10の手順を繰り返すが、光開始剤の溶液を、水中にフェニルグリオキシル酸及びSARTOMER（登録商標）344の1：3分子混合物を4%、界面活性剤を0.3%含む溶液に代えた。

【 0 7 4 4 】

印刷インクの接着強度をテープテストにより測定した。未処理の試料の場合、インクは完全に剥がれ（4～5）、一方光開始剤の溶液で前処理した3試料（BOPP及びPE）において、インクは除去されなかった（0）。

30

【 0 7 4 5 】

例 A 1 2

例A10の手順を繰り返すが、光開始剤の溶液を、水中にフェニルグリオキシル酸及びSARTOMER（登録商標）610（ポリエチレングリコール600 - ジアクリラート）の1：1分子混合物を4%、界面活性剤を0.3%含む溶液に代えた。

【 0 7 4 6 】

印刷インクの接着強度をテープテストにより測定した。未処理の試料の場合、インクは完全に剥がれ（4～5）、一方光開始剤の溶液で前処理した3つの試料（BOPP及びPE）において、インクは除去されなかった（0～1）。

40

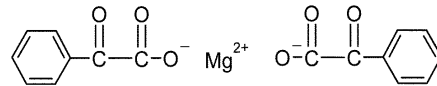
【 0 7 4 7 】

例 A 1 3

2枚の異なる二軸延伸ポリプロピレン（BOPP）フィルム及びポリエチレン（PE）フィルムを、コロナ（セラミック電極；基板より0.8mm離間；ベルト速度3m/分でコロナ放電1×500W）で処理した。

【 0 7 4 8 】

【化 1 8 1】



【0 7 4 9】

(実施例の化合物 6 6) 及び SARTOMER (登録商標) 344 の 1 : 1 分子混合物を 10%、水を 90% で、あらかじめ混合したものを調製した。第 2 の混合物を、あらかじめ混合したものを 10%、イソプロパノールを 90% で調製した。この溶液を処理したフィルムの側部に 4 μm のワイヤーバーを用いて塗布した。次いで、試料をイソプロパノール / 水がすでに蒸発し、試料が乾燥するまで短時間保管した。乾燥後、試料を水銀ランプを備えた UV 処理装置を使用して出力 120 W / cm、ベルト速度 50 m / 分で照射した。放射線で硬化可能なフレキシオンインク (Gemini flexo cyan、UFG 50080-408、Akzo より供給) を前処理したプラスチックフィルム基板に 1.5 μm の厚さで印刷機 ("Prufbau Probedruckmaschine") で塗布した。印刷した試料を、水銀ランプを備えた UV 処理装置で出力 120 W / cm、ベルト速度 50 m / 分で硬化した。処理した基板のインクの接着強度をテープテストにより測定した。未処理の試料の場合 [すなわち、工程 a) 及び d) のみを実施]、インクは完全に剥がれた (4 ~ 5)。本発明に従って光開始混合剤で前処理した全 3 つの試料 (BOPP 及び PE) において [すなわち、工程 a)、b)、c) 及び d) を実施]、インクは除去されなかった (0)。

10

【0 7 5 0】

20

例 A 1 4

例 A 3 に従った手順を繰り返すが、光開始剤の溶液の溶媒としてイソプロパノールの代わりに水を使用した。この場合、更なる界面活性剤を 0.3%、水溶液に加えた。処理した基板のインクの接着強度をテープテストにより測定した。未処理の試料の場合 [すなわち、工程 a) 及び d) のみを実施]、インクは完全に剥がれた (4 ~ 5)。本発明に従って光開始剤の溶液で前処理した全 3 つの試料 (BOPP 及び PE) において [すなわち、工程 a)、b)、c) 及び d) を実施]、インクは除去されなかった (0 ~ 1)。

【0 7 5 1】

例 A 1 5

例 A 4 に従った手順を繰り返すが、光開始剤の溶液の溶媒としてイソプロパノールの代わりに水を使用した。この場合、更なる界面活性剤を 0.3%、水溶液に加えた。処理した基板のインクの接着強度をテープテストにより測定した。未処理の試料の場合 [すなわち、工程 a) 及び d) のみを実施]、インクは完全に剥がれた (4 ~ 5)。本発明に従って光開始剤の溶液で前処理した全 3 つの試料 (BOPP 及び PE) において [すなわち、工程 a)、b)、c) 及び d) を実施]、インクは除去されなかった (0 ~ 1)。

30

【0 7 5 2】

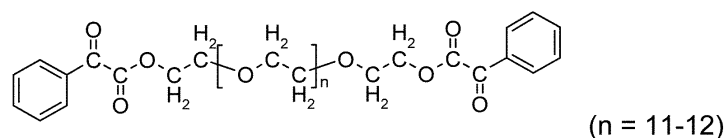
例 A 1 6

ポリエチレンフィルム (PE) を、コロナ (セラミック電極; 基板より 0.8 mm 離間; ベルト速度 3 m / 分でコロナ放電 1 x 500 W) で処理した。

【0 7 5 3】

40

【化 1 8 2】



【0 7 5 4】

(実施例の化合物 3) 及び SARTOMER (登録商標) 344 の 1 : 1 分子混合物を調製し、イソプロパノール中の 1% 溶液として溶解した。この溶液を、処理したフィルムの側部に 4 μm のワイヤーバーを用いて塗布した。試料を、イソプロパノールが蒸発し、試料が乾燥するまで短時間保管した。乾燥後、試料をコロナ (セラミック電極; 基板より 0.8 mm 離間

50

; ベルト速度 3 m / 分でコロナ放電 (1 × 5 0 0 W) で処理した。

【 0 7 5 5 】

放射線で硬化可能なフレキシシアンインク (Gemini flexo cyan、UFG 50080-408、Akzo より供給) を、前処理したプラスチックフィルム基板に 1 . 5 μm の厚さで印刷機で ("Pr ufbau Probedruckmaschine") で塗布した。印刷した試料を、水銀ランプを備えた UV 処理装置で出力 1 2 0 W / cm、ベルト速度 5 0 m / 分で硬化した。処理した基板のインクの接着強度をテープテストにより測定した。未処理の試料の場合 [すなわち、工程 a) 及び d) のみを実施]、インクは完全に剥がれた (5)。本発明に従って光開始混合剤で前処理した試料において [すなわち、工程 a)、b)、c) 及び d) を実施]、ほんの少量のインクが除去された (値 1 ~ 2 に相当)。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I	
<i>C 0 9 D</i>	<i>4/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 7 D</i>	<i>295/18</i> <i>A</i>
<i>C 0 9 D</i>	<i>5/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 D</i>	<i>4/00</i>
<i>C 0 9 D</i>	<i>7/12</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 D</i>	<i>5/00</i> <i>D</i>
			<i>C 0 9 D</i>	<i>7/12</i>

(72)発明者 ハヨ, パスカル
 スイス国、ツェーハー - 4 1 1 4 ホーフシュテッテン、エッティンガーシュトラッセ 5 5

(72)発明者 イルク, シュテファン
 スイス国、ツェーハー - 4 3 0 4 ギーベナーハ、モースマッットシュトラッセ 9 3

審査官 山本 昌広

(56)参考文献 特開2000-126682(JP, A)
 特表2001-511137(JP, A)
 国際公開第03/064061(WO, A1)
 国際公開第2004/103580(WO, A1)
 国際公開第03/091287(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 5 D 1 / 0 0 - 7 / 2 6
 C 0 7 C 6 9 / 0 0 - 6 9 / 9 6
 C 0 7 C 3 2 3 / 0 0 - 3 2 3 / 6 7
 C 0 7 D 2 9 5 / 0 0 - 2 9 5 / 3 2
 C 0 9 D 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0
 C A (S T N)
 R E G I S T R Y (S T N)