

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7541011号
(P7541011)

(45)発行日 令和6年8月27日(2024.8.27)

(24)登録日 令和6年8月19日(2024.8.19)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 8 F	290/06 (2006.01)	C 0 8 F	290/06
C 0 8 G	18/67 (2006.01)	C 0 8 G	18/67 0 1 0
C 0 8 G	18/74 (2006.01)	C 0 8 G	18/74
C 0 8 G	18/42 (2006.01)	C 0 8 G	18/42
C 0 8 F	2/50 (2006.01)	C 0 8 F	2/50
請求項の数 13 (全53頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2021-540913(P2021-540913)	(73)特許権者	508020155
(86)(22)出願日	令和1年9月20日(2019.9.20)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロ
(65)公表番号	特表2022-514433(P2022-514433		ピア
	A)		B A S F S E
(43)公表日	令和4年2月10日(2022.2.10)		ドイツ連邦共和国 6 7 0 5 6 ルードウ
(86)国際出願番号	PCT/EP2019/075276		ィッヒスハーフェン・アム・ライン カ
(87)国際公開番号	WO2020/064522		ールーボッシュェストラッセ 3 8
(87)国際公開日	令和2年4月2日(2020.4.2)		C a r l - B o s c h - S t r a s s e
審査請求日	令和4年8月29日(2022.8.29)		3 8 , 6 7 0 5 6 L u d w i g s h a
(31)優先権主張番号	18196328.1		f e n a m R h e i n , G e r m a
(32)優先日	平成30年9月24日(2018.9.24)		n y
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)	(74)代理人	100100354
			弁理士 江藤 聡明
		(74)代理人	100167106
			弁理士 倉脇 明子
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 3 D印刷において使用するための光硬化性組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項1】

- (A) ポリエステルウレタンアクリレート、またはメタクリレート (A) 、
(B) アクリルアミド、またはメタクリルアミド成分 (B) 、および
(C) 光開始剤 (C)

を含む、3 D印刷プロセスのための光硬化性組成物であって、成分 (A) および (B) の
量に基づいて、成分 (A) の量が3 0 ～ 6 0 質量%であり、成分 (B) の量が4 0 ～ 7 0
質量%であり、前記ポリエステルウレタンアクリレート、またはメタクリレート (A) が、
(A 1) ヒドロキシアalkylアクリレート、またはヒドロキシアalkylメタクリレート、
(A 2) 脂肪族ジイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ジイソシアネート
、脂環式ポリイソシアネート、芳香族ジイソシアネート、または芳香族ポリイソシアネート
、またはそれらの混合物、
(A 3) ポリエステルポリオール、および
(A 4) 場合により第2のポリオール
を反応させて得られ、

前記ポリエステルポリオール (A 3) が、アジピン酸およびエチレングリコールおよび
1 , 4 -ブタンジオールから誘導される、ポリ (エチレン1 , 4 -ブチレンアジペート)
ジオール (P E B A) であり、

ポリ (エチレン1 , 4 -ブチレンアジペート) ジオールにおけるエチレングリコール：
1 , 4 -ブタンジオールのモル比が、0 . 5 : 1 ～ 1 . 5 : 1 である

光硬化性組成物。

【請求項 2】

成分 (A 1) が、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-または3-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-または3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、および4-ヒドロキシブチルアクリレートから選択される、請求項 1 に記載の光硬化性組成物。

【請求項 3】

成分 (A 2) が、4, 4'-、2, 4'-および/または2, 2'-メチレンジシクロヘキシルジイソシアネート (H 1 2 M D I)、イソホロンジイソシアネート (I P D I)、またはトリレン2, 4-および/または2, 6-ジイソシアネート (T D I) から選択される、請求項 1 または 2 に記載の光硬化性組成物。

10

【請求項 4】

前記ポリエステルポリオールが、 $4 \times 10^2 \sim 7.0 \times 10^3$ の範囲内の数平均分子量を有する、請求項 1 に記載の光硬化性組成物。

【請求項 5】

前記第 2 のポリオール (A 4) がグリセロールである、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の光硬化性組成物。

【請求項 6】

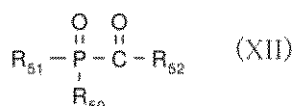
前記アクリルアミドまたはメタクリルアミド成分 (B) がアクリロイルモルホリンである、請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の光硬化性組成物。

20

【請求項 7】

前記光開始剤 (C) が、式

【化 1】



の化合物 (式中、

R₅₀ は、非置換のシクロヘキシル、シクロペンチル、フェニル、ナフチルまたはビフェニルイルであるか、または 1 種以上のハロゲン、C₁~C₁₂ アルキル、C₁~C₁₂ アルコキシ、C₁~C₁₂ アルキルチオにより、または NR₅₃R₅₄ により置換されているシクロヘキシル、シクロペンチル、フェニル、ナフチルまたはビフェニルイルであり、

30

または R₅₀ は、非置換の C₁~C₂₀ アルキルであるか、または 1 種以上のハロゲン、C₁~C₁₂ アルコキシ、C₁~C₁₂ アルキルチオ、NR₅₃R₅₄ により、または - (CO) - O - C₁~C₂₄ アルキルにより置換されている C₁~C₂₀ アルキルであり、

R₅₁ は、非置換のシクロヘキシル、シクロペンチル、フェニル、ナフチルまたはビフェニルイルであるか、または 1 種以上のハロゲン、C₁~C₁₂ アルキル、C₁~C₁₂ アルコキシ、C₁~C₁₂ アルキルチオにより、または NR₅₃R₅₄ により置換されているシクロヘキシル、シクロペンチル、フェニル、ナフチルまたはビフェニルイルであり、または R₅₁ は - (CO) R₅₂ であり、または R₅₁ は、非置換の、または 1 種以上のハロゲン、C₁~C₁₂ アルコキシ、C₁~C₁₂ アルキルチオにより、または NR₅₃R₅₄ により置換されている C₁~C₁₂ アルキルであり、

40

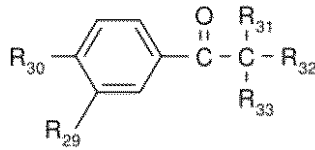
R₅₂ および R₅₂ は、互いに独立して、非置換のシクロヘキシル、シクロペンチル、フェニル、ナフチルまたはビフェニルイルであるか、または 1 種以上のハロゲン、C₁~C₄ アルキルまたは C₁~C₄ アルコキシにより置換されているシクロヘキシル、シクロペンチル、フェニル、ナフチルまたはビフェニルイルであるか、または R₅₂ は S 原子または N 原子を含む 5 員または 6 員の複素環であり、

R₅₃ および R₅₄ は、互いに独立して、水素、非置換の C₁~C₁₂ アルキル、または 1 種以上の OH または SH により置換されている C₁~C₁₂ アルキルであり、ここでアル

50

キル鎖は場合により 1～4 個の酸素原子により入り込まれ、または R₅₃ および R₅₄ は、互いに独立して、C₂～C₁₂-アルケニル、シクロペンチル、シクロヘキシル、ベンジルまたはフェニルである) であるか、または前記光開始剤 (C) は、式 (X I I) の化合物と式

【化 2】



(X I)

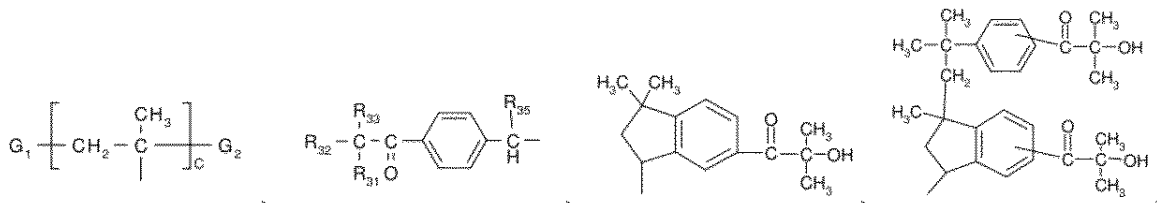
10

の化合物 (式中、

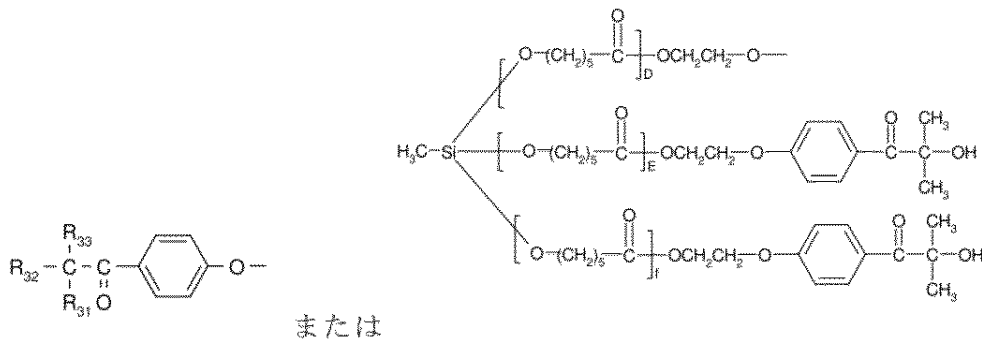
R₂₉ は、水素または C₁～C₁₈ アルコキシであり、

R₃₀ は、水素、C₁～C₁₈ アルキル、C₁～C₁₂ ヒドロキシアルキル、C₁～C₁₈ アルコキシ、OCH₂CH₂-OR₃₄、モルホリノ、S-C₁～C₁₈ アルキル、基-H C=CH₂、-C(CH₃)=CH₂、

【化 3】



20



30

であり、

D、E および f は、1～3 であり、

c は、2～10 であり、

G₁ および G₂ は、互いに独立して、ポリマー構造の末端基であり、

R₃₄ は、水素、

【化 4】



40

であり、

R₃₁ は、ヒドロキシ、C₁～C₁₆ アルコキシ、モルホリノ、ジメチルアミノ、または -O(CH₂CH₂O)_g-C₁～C₁₆ アルキルであり、

g は、1～20 であり、

50

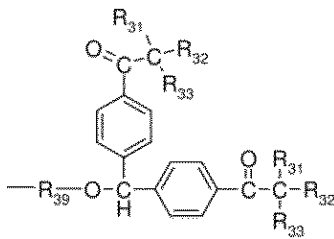
R_{32} および R_{33} は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_{16}$ アルコキシ、または $-O(CH_2CH_2O)_g - C_1 \sim C_{16}$ アルキルであるか、または非置換のフェニルまたはベンジル、または $C_1 \sim C_{12}$ アルキルにより置換されているフェニルまたはベンジルであり、または R_{32} および R_{33} は、それらが結合している炭素原子と共にシクロヘキシル環を形成し、

R_{35} は、水素、 OR_{36} または $NR_{37}R_{38}$ であり、

R_{36} は、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル（ただし、その $C_1 \sim C_{12}$ アルキルは、場合により、1個以上の連続しない O 原子により入り込まれ、そして、入り込まれていないか若しくは入り込まれた $C_1 \sim C_{12}$ アルキルが、場合により、1個以上の OH で置換されている）であり、

または R_{36} は、

【化5】

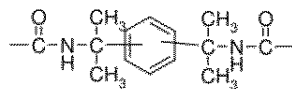


であり、

R_{37} および R_{38} は、互いに独立して、水素または非置換であるかまたは1個以上の OH により置換されている $C_1 \sim C_{12}$ アルキルであり、

R_{39} は、場合により1個以上の連続しない O により入り込まれた $C_1 \sim C_{12}$ アルキレン、 $-(CO)-NH-C_1 \sim C_{12}$ アルキレン $-NH-(CO)-$ または

【化6】



である

（ただし、 R_{31} 、 R_{32} および R_{33} は、すべてが一緒になく、 $C_1 \sim C_{16}$ アルコキシまたは $-O(CH_2CH_2O)_g - C_1 \sim C_{16}$ アルキルであることを条件とする）との混合物であるか、または前記光開始剤が前記式（XII）のうちの異なる化合物同士の混合物であるか、または前記光開始剤が前記式（XII）および（XI）の化合物の混合物である、請求項1から6のいずれか1項に記載の光硬化性組成物。

【請求項8】

成分（A）および（B）が、前記組成物における光重合性基を含む唯一の成分である、請求項1から7のいずれか1項に記載の光硬化性組成物。

【請求項9】

a) 請求項1から8のいずれか1項に記載の光硬化性組成物を提供する工程、
b) 前記光硬化性組成物を化学線に曝露して、硬化した断面を形成する工程、
c) 工程（a）および（b）を繰り返して、三次元物品を構築する工程を含む、三次元物品を製造する方法。

【請求項10】

バット光重合を含む、請求項9に記載の方法であって、工程b)における請求項1から8のいずれか1項に記載の光硬化性組成物を並進または回転させた基材上に直接硬化させ、そして照射をステレオリソグラフィ、ホログラフィ、またはデジタルライトプロジェクション（DLP）を介してパターン化する、方法。

【請求項 1 1】

a) 請求項 1 から 8 のいずれか 1 項に記載の光硬化性組成物の層を表面に適用する工程、

b) 前記層を画像状に化学線に曝露して、画像化された硬化断面を形成する工程、

c) 請求項 1 から 8 のいずれか 1 項に記載の光硬化性組成物の第 2 の層を、あらかじめ曝露した画像化した断面上に適用する工程、

d) 工程 (c) からの前記層を画像状に化学線に曝露して、さらなる画像化した断面を形成する工程であって、放射が曝露領域において前記第 2 の層を硬化させ、あらかじめ曝露した断面に接着させる工程、および

e) 三次元物品を構築するために工程 c) および d) を繰り返す工程を含む、請求項 9 に記載の方法。

10

【請求項 1 2】

請求項 1 から 8 のいずれか 1 項に記載の光硬化性組成物の硬化した生成物である、三次元物品。

【請求項 1 3】

光重合 3D 印刷プロセスにおける、請求項 1 から 8 のいずれか 1 項に記載の光硬化性組成物の使用方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、光硬化性組成物に関するものであり、この組成物は

(A) ポリエステルウレタンアクリレート、またはメタクリレート (A)、

(B) アクリルアミド、またはメタクリルアミド成分 (B)、および

(C) 光開始剤 (C) を含み、

ポリエステルウレタンアクリレート、またはメタクリレート (A) が、(A1) ヒドロキシアルキルアクリレート、またはヒドロキシアルキルメタクリレート、(A2) 脂肪族ジイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、芳香族ジイソシアネート、または芳香族ポリイソシアネート、またはそれらの混合物、(A3) ポリエステルポリオール、および (A4) 場合により第 2 のポリオールを反応させて得られる。この組成物から、高い靱性、高い E 弾性率および衝撃強度を有する硬化した三次元成形物品を作ることができ、そしてこの組成物は、ステレオリソグラフィによる三次元物品の製造に特に適している。

30

【背景技術】

【0002】

William C. Wolf, Toughening Oligomer Review for 3D Printing, RadTech US, Conference Proceedings, Chicago, 2016 年は、種々のオリゴマー構造について、その伸張時の性能、およびより具体的には耐衝撃性に焦点を当ててベンチマーク研究を行った。ポリエーテルベースの製剤は、低分子量の形態における耐衝撃性能に優れており、試料を介して分子量が上がるにつれ、耐衝撃性能の低下が観察された。ポリエステルベースの製剤は、オリゴマーの分子量が大きくなるにつれて、耐衝撃性の増加を示した。ポリエーテルの傾向とは対照的に、ポリエステルベースのウレタンを組み込むことで、より強靱なネットワークが全体にもたらされ、より大量のエネルギーを破壊前に吸収することができる。

40

【0003】

JP 63-117023A には、ポリウレタン (メタ) アクリレートとアクリロイルモルホリンとを含有する樹脂組成物が開示されている。望ましいポリウレタン (メタ) アクリレートの例には、ポリエーテルポリウレタンアクリレート、ポリエステルポリウレタンアクリレートなどが含まれる。使用されるポリウレタン (メタ) アクリレートの量は、好ましくは、樹脂組成物に基づいて 10~80 wt パーセントである。使用されるアクリロ

50

イルモルホリンは、好ましくは、樹脂組成物に基づいて5～60wtパーセントである。

【0004】

EP1337596B1は、放射線硬化性インクジェットブルインク組成物に関するものであり、これは、

(A) 1～40質量%のオリゴマーであって、

(a) 2個以上のイソシアネート基を含む脂肪族ポリイソシアネート、および

(b) 1つ以上の放射線硬化性部位、1つ以上のヒドロキシル部位、および1つ以上のポリカプロラクトンエステル部位を含む放射線硬化性アルコール、を含む成分の反応生成物であるオリゴマー、および

(B) 60～90質量%の反応性希釈剤

を含み、インク組成物の粘度は25℃で約50センチポイズ(0.05Pa・s)以下であり、そしてインク組成物は溶媒を含まない。

【0005】

US7211368B2は、液体ステレオリソグラフィー樹脂に関するものであり、これは、

第1のウレタンアクリレートオリゴマー、

第1のアクリレートモノマー、

重合調整剤、

第1のウレタンアクリレートオリゴマーとは異なる第2のウレタンアクリレートオリゴマー、および安定剤

を含み、ここで

第1のウレタンアクリレートオリゴマーが脂肪族ポリエステルウレタンジアクリレートオリゴマーであり、

第1のアクリレートモノマーがエトキシ化(3)トリメチロールプロパンアクリレートであり、そして重合調整剤がイソボルニルアクリレート、エトキシ化(5)ペンタエリスリトールテトラアクリレート、脂肪族ウレタンアクリレート、トリス-(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリアクリレート、およびそれらの混合物からなる群から選択され、

樹脂が5～35質量パーセントの脂肪族ポリエステルウレタンジアクリレートオリゴマーおよび0.5～25質量パーセントのエトキシ化(3)トリメチロールプロパンアクリレートを含み、樹脂が15～45質量パーセントのエトキシ化(5)ペンタエリスリトールテトラアクリレートを含む。

【0006】

EP2636511は、インクジェット三次元印刷法において光造形モデルを形成するための造形材料に関するものであり、これは

SP値の加重平均値が9.0～10.3である硬化性樹脂成分を含み、この硬化性樹脂成分が単官能エチレン性不飽和モノマー(A)、ウレタン基を含有しない多官能エチレン性不飽和モノマー(B)、ウレタン基含有エチレン性不飽和モノマー(C)、および光重合開始剤(D)を含有し、

造形材料の質量に基づいて、(A)の含有量が50～90%、(B)の含有量が3～25%、(C)の含有量が5～35%、(D)の含有量が0.1～10%である。

【0007】

WO15194487A1は、(a)ポリエステル骨格を有する二官能ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー、(b)アクリルアミドおよび/またはその誘導体および(c)複素環基を有する単官能(メタ)アクリレートモノマーを含む活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に関するものである。成分c)は、環状トリメチロールプロパンホルマールモノアクリレート、またはテトラヒドロフルフリルアクリレートであってよい。アクリルアミドおよび/またはその誘導体の量は、好ましくは3～40質量%、より好ましくは5～20質量%である。複素環基を有する単官能(メタ)アクリレートモノマーの量は、好ましくは35～55質量%である。成分c)の量が35質量%未満の場合、硬度が低くなる。

10

20

30

40

50

【0008】

EP1385055は、(A) (1) 少なくとも2個のエポキシ基を有する少なくとも1種の脂環式エポキシド、および(2) 多価化合物の少なくとも1種の二官能性またはより高官能性のグリシジルエーテルの混合物を含む、少なくとも1種の重合有機物質と、(B) (1) 少なくとも1種の芳香族ジ(メタ)アクリレート化合物、および(2) 場合により、少なくとも1種の三官能性またはより高官能性の(メタ)アクリレート化合物の混合物を含む、少なくとも1種のフリーラジカル重合有機物質と、(C) 少なくとも1種のカチオン性重合開始剤と、(D) 少なくとも1種のフリーラジカル重合開始剤と、(E) 場合により少なくとも1種のヒドロキシル官能性脂肪酸化合物と、(F) 少なくとも1種のヒドロキシル官能性芳香族化合物とを含む、液体の放射線硬化性組成物に関するものであり、放射線硬化性組成物中のヒドロキシル基の濃度は、キログラムあたり少なくとも約1.1当量のOH基であり、放射線硬化性組成物中のエポキシ基の濃度は、キログラムあたり少なくとも約5.5当量のエポキシ基であり、三官能性またはより高官能性の(メタ)アクリレート化合物(B)(2)の量は、組成物の0パーセント〜約3パーセントであり、芳香族ジ(メタ)アクリレート化合物(B)(1)の量は、組成物の少なくとも10パーセントである。高い耐熱性と高い耐衝撃性の両方を有する硬化した三次元成形物品を作ることができる組成物は、ステレオリソグラフィーによる三次元物品の製造に特に適している。

10

【0009】

WO2012045660は、

20

(A) 平均分子量(MW)が400〜3000g/molであり、そして好ましくは多分散度(PDI)が1.4未満の、少なくとも1種の脂肪族ポリエステルウレタンアクリレートまたはメタクリレート成分、またはそれらの任意の混合物、

(B) 好ましくは30℃で100mPa・s未満の粘度を有する、少なくとも1種の単官能性ビニルアミド、アクリルアミドまたはメタクリルアミド成分、またはそれらの任意の混合物、

(C) 少なくとも1種の光開始剤、またはそれらの任意の混合物

を含む光硬化性樹脂組成物を開示している。ウレタンアクリレートまたはメタクリレート成分(A)は、ポリアルキレングリコール、好ましくはポリエチレングリコールを、カプロラクトン、イソホロンジイソシアネートおよびヒドロキシアルキルアクリレート、好ましくはヒドロキシエチルアクリレートと反応させることによって生成され、単官能性成分(B)は、アクリルアミドまたはメタクリルアミドまたはそれらの任意の混合物、好ましくはアクリロイルモルホリンである。樹脂組成物は、好ましくは、組成物の総質量に基づいて、

30

(A) 20〜60質量パーセントのウレタンアクリレートまたはメタクリレート成分A、

(B) 10〜70質量パーセントの単官能性ビニルアミド、アクリルアミド、またはメタクリルアミド成分B、

(C) 0.1〜10質量パーセントの光開始剤C、

(D) 1〜20質量パーセントの四官能性のアクリレートまたはメタクリレート成分、またはそれらの任意の混合物、

40

(E) 場合により0.1〜50質量パーセントの二官能性アクリレートまたはメタクリレート成分、またはそれらの任意の混合物、好ましくはポリエチレングリコールジアクリレートまたはエトキシ化ビスフェノールジメタクリレート、またはトリシクロデカンジメタノールジアクリレート、またはそれらの任意の混合物を含む。

【0010】

US20180046076は、軟質材料ベースの物体のための三次元印刷光硬化性組成物、およびステレオリソグラフィーに基づく三次元印刷プロセスにおけるその使用方法に関するものであり、この組成物は、

組成物の総質量に基づいて20wt%〜70wt%のウレタンアクリレート成分であって、該ウレタンアクリレート成分にはアクリレートとイソシアネート末端プレポリマーと

50

のキャッピング反応生成物が含まれ、該イソシアネート末端プレポリマーがポリイソシアネートと、少なくとも3000 g/molの分子量を有する少なくとも1種のポリオールとの反応生成物である、ウレタンアクリレート成分、

組成物の総質量に基づいて20 wt%～60 wt%の、1種以上の多官能性エポキシドを含む多官能エポキシド成分、

組成物の総質量に基づいて1 wt%～15 wt%の、多官能アクリレートモノマーおよび多官能ビニルエーテルモノマーの少なくとも1つを含むモノマー成分、および

組成物の総質量に基づいて1 wt%～8 wt%の光開始剤成分を含む。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【文献】JP 63-117023 A

【文献】EP 1337596 B1

【文献】US 7211368 B2

【文献】EP 2636511

【文献】WO 15194487 A1

【文献】EP 1385055

【文献】WO 2012045660

【文献】US 20180046076

【非特許文献】

【0012】

【文献】William C. Wolf, Toughening Oligomer Review for 3D Printing, RadTech US, Conference Proceedings, Chicago, 2016年

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

今回、驚くべきことに、成分(A)、(B)および(C)の組み合わせ(四官能性のアクリレートまたはメタクリレート成分を使用しない)により、高い感光性、速い硬化速度、低い収縮率、高い靱性、高いE弾性率および衝撃強度を示し、製造された3D物体の良好な機械的特性を示す光硬化性組成物が得られることが見出された。

【0014】

本発明による組成物の使用によって、これまで不可能であった機械的特性の組み合わせ(E弾性率、破断伸びおよび衝撃強度)を達成することができる。

【課題を解決するための手段】

【0015】

よって本発明は、光硬化性組成物に関し、この組成物は

(A) ポリエステルウレタンアクリレート、またはメタクリレート(A)、

(B) アクリルアミド、またはメタクリルアミド成分(B)、および

(C) 光開始剤(C)を含み、成分(A)および(B)の量に基づいて、成分(A)の量は30～60質量%、特に45～55質量%であり、成分(B)の量は40～70質量%、特に45～55質量%であり、ポリエステルウレタンアクリレート、またはメタクリレート(A)が、

(A1) ヒドロキシアシルアクリレート、またはヒドロキシアシルメタクリレート、

(A2) 脂肪族ジイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、芳香族ジイソシアネート、または芳香族ポリイソシアネート、またはそれらの混合物、

(A3) ポリエステルポリオール、および

(A4) 場合により第2のポリオール

10

20

30

40

50

を反応させて得られる。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明による光硬化性組成物は、50℃で100～600mPa sの範囲の粘度を有する。

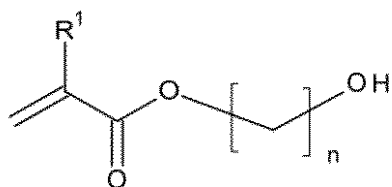
【0017】

本発明による光硬化性組成物の硬化した生成物である三次元物品は、E弾性率(1000～2000MPa)および衝撃強度(アイゾット、ノッチなし)80～150kJ/m²の所望のバランスを備えた最適化された機械的特性を有する。

【0018】

ヒドロキシアルキルアクリレート、またはヒドロキシアルキルメタクリレート(A1)は、好ましくは式

【化1】



の化合物であり、式中、R¹は水素原子、またはメチル基であり、nは2～6、特に2～4である。(A1)の例には、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-または3-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-または3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレートおよび4-ヒドロキシブチルアクリレートが含まれる。2-ヒドロキシエチルアクリレートが最も好ましい。

【0019】

より短いアルキル鎖(nは2～4、特に2である)を有するヒドロキシアルキルアクリレート、またはヒドロキシアルキルメタクリレート(A1)は、より高いE弾性率をもたらす。ヒドロキシアルキルメタクリレート(A1)は、ヒドロキシアルキルアクリレート(A1)と比較して、より高いE弾性率をもたらす。

【0020】

本発明によれば、成分(A2)として、ジイソシアネート、ポリイソシアネートおよびそれらの混合物を使用することができる。本発明においては、ジイソシアネート、特に脂肪族、脂環式および芳香族ジイソシアネートが好ましい。

【0021】

さらに、本発明においては、事前に反応させたプレポリマーをイソシアネート成分として使用することができ、この場合、上流の反応工程でポリオールをイソシアネートと反応させる。得られた生成物は、末端イソシアネート基を有し、成分(A2)として使用することができる。

【0022】

慣用的な脂肪族および脂環式ジイソシアネートの例として、トリ-、テトラ-、ペンタ-、ヘキサ-、ヘプタ-および/またはオクタメチレンジイソシアネート、2-メチルペンタメチレン1, 5-ジイソシアネート、2-エチルテトラメチレン1, 4-ジイソシアネート、ヘキサメチレン1, 6-ジイソシアネート(HDI)、ペンタメチレン1, 5-ジイソシアネート、ブチレン1, 4-ジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレン1, 6-ジイソシアネート、1-イソシアナト-3, 3, 5-トリメチル-5-イソシアナトメチルシクロヘキサン(イソホロンジイソシアネート、IPDI)、1, 4-および/または1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン(HXDI)、1, 4-シクロ

10

20

30

40

50

ヘキサンジイソシアネート、1-メチル-2, 4-および/または1-メチル-2, 6-シクロヘキサンジイソシアネート、4, 4'-、2, 4'-および/または2, 2'-メチレンジシクロヘキシルジイソシアネート (H 1 2 M D I) が挙げられる。

【0023】

好ましい脂肪族および脂環式ポリイソシアネートは、ヘキサメチレン1, 6-ジイソシアネート (H D I)、1-イソシアナト-3, 3, 5-トリメチル-5-イソシアナトメチルシクロヘキサン (イソホロンジイソシアネート、I P D I) および4, 4'-、2, 4'-および/または2, 2'-メチレンジシクロヘキシルジイソシアネート (H 1 2 M D I) であり、H 1 2 M D I および I P D I またはそれらの混合物が特に好ましい。適した芳香族ジイソシアネートには、ナフチレン1, 5-ジイソシアネート (N D I)、トリレン2, 4-および/または2, 6-ジイソシアネート (T D I)、ジフェニルメタン2, 2'-、2, 4'-および/または4, 4'-ジイソシアネート (M D I)、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジイソシアナト-ジフェニル (T O D I)、p-フェニレンジイソシアネート (P D I)、ジフェニルエタン-4, 4'-ジイソシアネート (E D I)、ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-ジフェニル-ジイソシアネート、1, 2-ジフェニルエタンジイソシアネートおよび/またはフェニレンジイソシアネートが含まれる。

【0024】

本発明においては、より高官能のイソシアネート、例えば、トリイソシアネート、例えばトリフェニルメタン4, 4', 4''-トリイソシアネート、および上述のジイソシアネートのシアヌレート、およびジイソシアネートと水との部分的な反応によって得ることができるオリゴマー、例えば上述のジイソシアネートのビウレット、および半キャップされた (semicapped) ジイソシアネートとポリオールとの制御された反応によって得ることができるオリゴマーを使用してよく、これらは平均2個を超える、および好ましくは3個以上のヒドロキシ基を有する。

【0025】

4, 4'-、2, 4'-および/または2, 2'-メチレンジシクロヘキシルジイソシアネート (H 1 2 M D I)、イソホロンジイソシアネート (I P D I)、およびトリレン2, 4-および/または2, 6-ジイソシアネート (T D I) が好ましい。I P D I および T D I が最も好ましい。

【0026】

ポリエステルポリオール (A 3) は、好ましくは、ジカルボン酸およびジオールから誘導される。ポリエステルポリオール (A 3) は、ポリエーテル単位を含有しない。好ましくは、ポリエステルポリオール (A 3) は、2000 g/mol より上の数平均分子量を有する。

【0027】

ポリエステルポリオール (A 3)、特にポリエステルジオールは、例として、2~12個の炭素原子、好ましくは4~10個の炭素原子を有するジカルボン酸から、および多価アルコールから、製造することができる。使用することができるジカルボン酸の例として、脂肪族ジカルボン酸、例えばコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、およびセバシン酸、または芳香族ジカルボン酸、例えばフタル酸、イソフタル酸、およびテレフタル酸が挙げられる。ジカルボン酸は、個別に、または混合物の形で、例えばコハク酸、セバシン酸、およびアジピン酸の混合物の形で使用することができる。ポリエステルジオールを製造するために、ジカルボン酸の代わりに、対応するジカルボン酸誘導体、例えばアルコール部分に1~4個の炭素原子を有するカルボン酸ジエステル、例えばジメチルテレフタレートまたはジメチルアジペート、カルボン酸無水物、例えば無水コハク酸、無水グルタル酸、または無水フタル酸、またはアシルクロライドを使用するのが有利な場合がある。多価アルコールの例として、2~10個の炭素原子、好ましくは2~6個の炭素原子を有するグリコール、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 10-デカンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブ

ロパンジオール、２－メチル－１，３－プロパンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、またはジプロピレングリコールが挙げられる。多価アルコールは、個別に、または混合物の形で、例えば、１，４－ブタンジオール混合物および／または１，３－プロパンジオール混合物の形で使用することができる。

【００２８】

これらの材料と共に、成分（Ａ１）、（Ａ２）、（Ａ３）および（Ａ４）の反応混合物全体に基づいて、６質量パーセント以下、特に３質量パーセント以下の少量の、低分子量（ $MW < 400 \text{ g/mol}$ 、特に $MW < 300 \text{ g/mol}$ 、非常に特に $MW < 150 \text{ g/mol}$ ）である第２のポリオール（Ａ４）、例えばグリセロールおよび１，１，１－トリメチロールプロパンを併用することも可能である。

10

【００２９】

本発明によって、二官能性の出発化合物、すなわちポリマージオールおよびジイソシアネートのみを使用することが好ましい。

【００３０】

例として、ジカルボン酸のジメチルエステルを好ましいポリエステルポリオールの製造に使用する場合、不完全なトランスエステル化の結果として、少量の未反応の末端メチルエステル基が、ポリエステルの官能価を２．０未満、例えば１．９５か、または１．９０まで低下させることも可能である。

【００３１】

本発明によって好ましく使用されるポリエステルポリオール、特に好ましくはポリエステルジオールを製造するための重縮合には、当業者に既知の方法が使用され、例えば、最初に大気圧でまたはわずかに減圧して１５０～２７０℃の温度を使用して反応水を除去し、その後ゆっくりと圧力を例えば５～２０ｍｂａｒに下げることによって行う。触媒は原則として必要ではないが、好ましくは加える。この目的のために使用できるものの例として、スズ（ＩＩ）塩、チタン（ＩＶ）化合物、ビスマス（ＩＩＩ）塩などが挙げられる。

20

【００３２】

ジカルボン酸およびジオールから誘導されるポリエステルポリオール（Ａ３）が好ましく、これは例えばＵＳ ２０１６０１２２４６５に記載されている。ポリエステルポリオールの製造に使用されるジカルボン酸には、脂肪族ジカルボン酸または脂環式ジカルボン酸、またはそれらの組み合わせが含まれる。中でも、脂肪族ジカルボン酸が好ましい。単独または混合で使用することができる適した脂肪族ジカルボン酸は、典型的には４～１２個の炭素原子を含有し、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸などが含まれる。アジピン酸が好ましい。

30

【００３３】

ポリエステルポリオールの製造に使用されるジオールには、脂肪族ジオールまたは脂環式ジオール、またはそれらの組み合わせ、好ましくは２～８個の炭素原子、およびより好ましくは２～６個の炭素原子を含有する脂肪族ジオールが含まれる。使用することができる脂肪族ジオールの代表的な例には、エチレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサジオールなどが含まれる。

40

【００３４】

好ましい実施形態では、ポリエステルポリオールの製造において、１種類の脂肪族ジカルボン酸のみを使用する。別の好ましい実施形態では、ポリエステルポリオールの製造において、１種類または２種類の脂肪族ジオールを使用する。最も好ましくは、ポリエステルポリオールは、アジピン酸およびエチレングリコールおよび１，４－ブタンジオール（ポリ（エチレン１，４－ブチレンアジペート）ジオール、ＰＥＢＡ）から誘導される。ＰＥＢＡにおいて、エチレングリコールの１，４－ブタンジオールに対するモル比は、０．０５：１～１０：１、好ましくは０．２：１～５：１、より好ましくは０．５：１～１．５：１、最も好ましくは０．７５：１～１．２５：１である。

【００３５】

50

直鎖状のポリエステルポリオールは、典型的には、 $4 \times 10^2 \sim 7.0 \times 10^3$ 、好ましくは $8 \times 10^2 \sim 6.0 \times 10^3$ 、より好ましくは $1 \times 10^3 \sim 5.0 \times 10^3$ の範囲内の数平均分子量を有する。好ましい実施形態では、直鎖状のポリオールは、1種類の脂肪族ジカルボン酸および2種類の脂肪族ジオールから誘導されるポリエステルポリオールであり、 $2.0 \times 10^3 \sim 4.0 \times 10^3$ の数平均分子量を有する。別の好ましい実施形態では、直鎖状のポリオールは、1種類の脂肪族ジカルボン酸および1種類の脂肪族ジオールから誘導されるポリエステルポリオールであり、 $1.5 \times 10^3 \sim 4.0 \times 10^3$ 、およびより好ましくは $1.8 \times 10^3 \sim 3.5 \times 10^3$ の数平均分子量を有する。本文中に特定するあらゆる分子量は「g/mol」の単位を有し、特に断りのない限り数平均分子量（Mn）を指す。

10

【0036】

ポリエステルウレタンアクリレート、またはメタクリレート（A）は、60℃で2000～20000mPasの範囲の粘度を有する。

【0037】

高い衝撃強度は、主にポリエステルポリオール（A3）によるものである。

【0038】

本発明の好ましい実施形態では、第2のポリオールは、三次元物品の機械的性能を低下させる場合があるので、使用しない。

【0039】

本発明の別の好ましい実施形態では、第2のポリオール、例えばグリセロールを使用し、直鎖状または分岐状の構造要素を導入することによって、本発明によるウレタン（メタ）アクリレートの機械的特性を微調整する。

20

【0040】

単官能のアクリルアミドまたはメタクリルアミド成分（B）の例には、例えば、アクリロイルモルホリン、メタクリロイルモルホリン、N-（ヒドロキシメチル）アクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-イソプロピルメタクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N,N'-メチレンビスアクリルアミド、N-（イソブトキシメチル）アクリルアミド、N-（ブトキシメチル）アクリルアミド、N-[3-（ジメチルアミノ）プロピル]メタクリルアミド、N,N'-ジメチルアクリルアミド、N,N'-ジエチルアクリルアミド、N-（ヒドロキシメチル）メタクリルアミド、N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N-イソプロピルメタクリルアミド、N-イソプロピルメタメタクリルアミド、N-tert-ブチルメタクリルアミド、N,N'-メチレンビスメタクリルアミド、N-（イソブトキシメチル）メタクリルアミド、N-（ブトキシメチル）メタクリルアミド、N-[3-（ジメチルアミノ）プロピル]メタメタクリルアミド、N,N'-ジメチルメタクリルアミド、およびN,N'-ジエチルメタクリルアミドが含まれる。

30

【0041】

現在最も好ましいアクリルアミド、またはメタクリルアミド成分（B）は、アクリロイルモルホリンである。

【0042】

原則として、この組成物は、光重合性基を有する化合物の総量に基づいて、10質量%未満、特に5質量%未満の量で、光重合性基を有するさらなる化合物、希釈剤およびオリゴマーを含むことができる。

40

【0043】

適した単官能のアクリレート、メタクリレート、またはビニルアミド成分を以下に列挙する（反応性希釈剤）。単官能とは、化合物の分子が1つのアクリレート、メタクリレート、またはビニルアミド官能基のみを示すという事実をいう。

【0044】

単官能のビニルアミド成分の例には、例えばN-ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、N-ビニルカプロラクタム、N-（ヒドロキシメチル）ビニルアミド、N-ヒド

50

ロキシエチルビニルアミド、N-イソプロピルビニルアミド、N-イソプロピルメタビニルアミド、N-tert-ブチルビニルアミド、N, N'-メチレンビスビニルアミド、N-(イソブトキシメチル)ビニルアミド、N-(ブトキシメチル)ビニルアミド、N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]メタビニルアミド、N, N-ジメチルビニルアミド、N, N-ジエチルビニルアミド、およびN-メチル-N-ビニルアセトアミドが含まれる。

【0045】

単官能のメタクリレートの例には、イソボルニルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、エトキシ化フェニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、オクチルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、トリデシルメタクリレート、カプロラクトンメタクリレート、ノニルフェノールメタクリレート、環状トリメチロールプロパンホルマールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリプロピレングリコールメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、およびグリシジルメタクリレートが含まれる。

【0046】

さらに、光硬化性組成物は、二官能、または四官能性の(メタ)アクリレートを含んでもよい。

【0047】

脂肪族または脂環式のジアクリレートの例には、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、ジオキサングリセロールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、1, 4-ジヒドロキシメチルシクロヘキサンジアクリレート、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-シクロヘキシル)プロパンジアクリレート、およびビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)メタンジアクリレートが含まれる。

【0048】

芳香族ジアクリレートの例には、ビスフェノールAポリエチレングリコールジエーテルジアクリレート、2, 2'-メチレンビス[p-フェニレンポリ(オキシエチレン)オキシ]ジエチルジアクリレート、ヒドロキノンジアクリレート、4, 4'-ジヒドロキシビフェニルジアクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、ビスフェノールFジアクリレート、ビスフェノールSジアクリレート、エトキシ化またはプロポキシ化ビスフェノールAジアクリレート、エトキシ化またはプロポキシ化ビスフェノールFジアクリレート、エトキシ化またはプロポキシ化ビスフェノールSジアクリレート、およびビスフェノール-Aエポキシジアクリレートが含まれる。

【0049】

ポリエチレングリコールジアクリレートの例として、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール(200)ジアクリレート、およびポリエチレングリコール(400)ジアクリレートが挙げられる。芳香族ジメタクリレートの例には、エトキシ化(2)ビスフェノールAジメタクリレート、エトキシ化(2)ビスフェノールAジメタクリレート、エトキシ化(3)ビスフェノールAジメタクリレート、エトキシ化(4)ビスフェノールAジメタクリレート、エトキシ化(4)ビスフェノールAジメタクリレート、エトキシ化(10)ビスフェノールAジメタクリレート、ヒドロキノンジメタクリレート、4, 4'-ジヒドロキシビフェニルジメタクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート、ビスフェノールFジメタクリレート、ビスフェノールSジメタクリレート、エトキシ化またはプロポキシ化ビスフェノールAジメタクリレート、エトキシ化またはプロポキシ化ビスフェノールFジメタクリレート、およびエトキシ化またはプロポキシ化ビスフェノールSジメタクリレートが含まれる。脂肪族または脂環式ジメタクリレートの例には、1, 4-ジヒドロキシメチルシクロヘキサンジメタクリレート、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-シクロヘキシル)プロパンジメタクリレート、およびビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)メタンが含まれる。

【0050】

四官能性の(メタ)アクリレートの例として、ビストリメチロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ビストリメチロールプロパンテトラメタアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、プロポキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、エトキシ化ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、プロポキシ化ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、アリールウレタンテトラアクリレート、脂肪族ウレタンテトラアクリレート、メラミンテトラアクリレート、エポキシノボラックテトラアクリレートおよびポリエステルテトラアクリレートが挙げられる。

10

【0051】

特に好ましい実施形態では、本発明による組成物は、四官能性のアクリレートまたはメタクリレート成分を含まない。

【0052】

よって本発明は、光硬化性組成物に関し、この組成物は

(A) ポリエステルウレタンアクリレート、またはメタクリレート (A)、

(B) アクリルアミド、またはメタクリルアミド成分 (B)、および

(C) 光開始剤 (C) を含み、成分 (A) および (B) の量に基づいて、成分 (A) の量は30～60質量%、特に45～55質量%であり、成分 (B) の量は40～70質量%、特に45～55質量%であり、ポリエステルウレタンアクリレート、またはメタクリレート (A) が、

20

(A1) ヒドロキシアシルアクリレート、またはヒドロキシアシルメタクリレート、

(A2) 脂肪族ジイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、芳香族ジイソシアネート、または芳香族ポリイソシアネート、またはそれらの混合物、

(A3) ポリエステルポリオール、および

(A4) 場合により、四官能性のアクリレートまたはメタクリレート成分を含まない、第2のポリオールを反応させて得られる。

【0053】

オリゴマーは、ポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレート、エポキシアクリレート、およびウレタンアクリレートを含んでよい。

30

【0054】

特に好ましい実施形態では、成分 (A) および (B) は、組成物における光重合性基を含む唯一の成分である。

【0055】

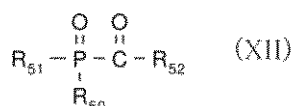
光開始剤 (C) は、単一の化合物、または化合物の混合物であってよい。光開始剤 (C) の例は、当業者に既知であり、例えば、Kurt Dietlikerにより「A compilation of photoinitiators commercially available for UV today」、Sita Technology Textbook, Edinburgh, London、2002年で発表されている。

40

【0056】

適したアシルホスフィンオキシド化合物の例は、式XII

【化2】



50

の化合物であり、式中、

R_{50} は、非置換のシクロヘキシル、シクロペンチル、フェニル、ナフチルまたはビフェニルイルであるか、または1種以上のハロゲン、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオにより、または $NR_{53}R_{54}$ により置換されているシクロヘキシル、シクロペンチル、フェニル、ナフチルまたはビフェニルイルであり、

または R_{50} は、非置換の $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであるか、または1種以上のハロゲン、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ、 $NR_{53}R_{54}$ により、または $-(CO)-O-C_1 \sim C_{24}$ アルキルにより置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり、

R_{51} は、非置換のシクロヘキシル、シクロペンチル、フェニル、ナフチルまたはビフェニルイルであるか、または1種以上のハロゲン、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオにより、または $NR_{53}R_{54}$ により置換されているシクロヘキシル、シクロペンチル、フェニル、ナフチルまたはビフェニルイルであり、または R_{51} は $-(CO)R_{52}$ であり、または R_{51} は、非置換の、または1種以上のハロゲン、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオにより、または $NR_{53}R_{54}$ により置換されている $C_1 \sim C_{12}$ アルキルであり、

R_{52} および R_{52} は、互いに独立して、非置換のシクロヘキシル、シクロペンチル、フェニル、ナフチルまたはビフェニルイルであるか、または1種以上のハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ アルキルまたは $C_1 \sim C_4$ アルコキシにより置換されているシクロヘキシル、シクロペンチル、フェニル、ナフチルまたはビフェニルイルであるか、または R_{52} はS原子またはN原子を含む5員または6員の複素環であり、

R_{53} および R_{54} は、互いに独立して、水素、非置換の $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、または1種以上のOHまたはSHにより置換されている $C_1 \sim C_{12}$ アルキルであり、ここでアルキル鎖は場合により1～4個の酸素原子により入り込まれ、または R_{53} および R_{54} は、互いに独立して、 $C_2 \sim C_{12}$ -アルケニル、シクロペンチル、シクロヘキシル、ベンジルまたはフェニルである。

【0057】

特に好ましい実施形態では、光開始剤(C)は、式(XII)の化合物、例えば、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-ホスフィンオキシド、エチル(2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニル)ホスフィン酸エステル、(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-2, 4-ジペンチキシフェニルホスフィンオキシド、およびビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキシドである。

【0058】

さらに、式(XII)の化合物と式(XI)の化合物との混合物、および式(XII)の異なる化合物の混合物も興味深い。

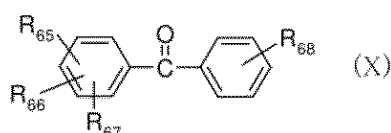
【0059】

例として、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキシドと1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトンとの混合物、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシドと2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オンとの混合物、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシドとエチル(2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニル)ホスフィン酸エステルとの混合物などが挙げられる。

【0060】

適したベンゾフェノン化合物の例として、式

【化3】



10

20

30

40

50

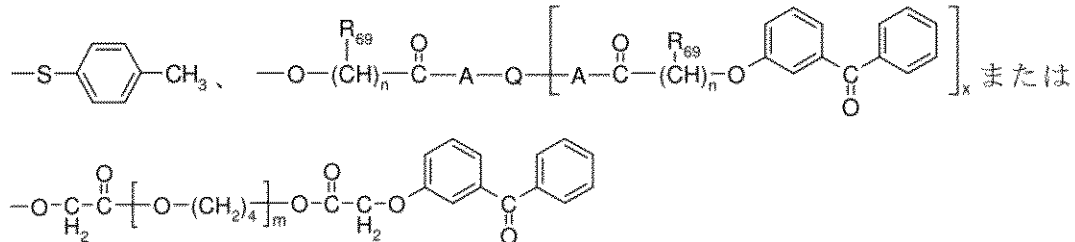
の化合物が挙げられ、

式中、

R_{65} 、 R_{66} および R_{67} は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロゲンアルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 C または $N(C_1 \sim C_4$ アルキル) $_2$ であり、

R_{68} は、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロゲンアルキル、フェニル、 $N(C_1 \sim C_4$ アルキル) $_2$ 、 $COOCH_3$ 、

【化4】



10

であり、

Q は、2～6個のヒドロキシ基を有するポリヒドロキシ化合物の残基であり、

x は、1より大きいが、 Q における利用可能なヒドロキシ基の数より大きくない数であり、

A は、 $-[O(CH_2)_bCO]_y-$ または $-[O(CH_2)_bCO]_{(y-1)}-[O(CH_2)_aCO]_a-$ であり、

R_{69} および R_{69} は、互いに独立して、水素、メチルまたはエチルであり、 n （または a ）が1より大きい場合、ラジカル R_{69} は、互いに同じであっても異なってもよく、

a は、1～2までの数であり、

b は、4～5までの数であり、

y は、1～10までの数であり、

n は、そして

m は、2～10の整数である。

【0061】

具体的な例として、ベンゾフェノン、IGM社から入手可能なEsacure T Z T（登録商標）（2，4，6-トリメチルベンゾフェノンと4-メチルベンゾフェノンとの混合物）、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-ベンゾイルベンゾエート、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ナミニウムクロリド、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-プロパナ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]エチルベンゼンメタナミニウムクロリド、[4-（2-ヒドロキシエチルスルファニル）-フェニル]-（4-イソプロピルフェニル）-メタノン、ビフェニル-[4-（2-ヒドロキシエチルスルファニル）-フェニル]-メタノン、ビフェニル-4-イル-フェニル-メタノン、ビフェニル-4-イル-p-トリル-メタノン、ビフェニル-4-イル-m

20

30

40

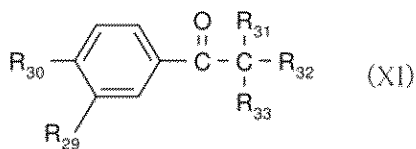
50

ートリル-メタノン、[4-(2-ヒドロキシ-エチルスルファニル)-フェニル]-p
 ートリル-メタノン、4-(2-ヒドロキシ-エチルスルファニル)-フェニル-(4
 -イソプロピル-フェニル)-メタノン、[4-(2-ヒドロキシ-エチルスルファニル
)-フェニル]-(4-メトキシ-フェニル)-メタノン、1-(4-ベンゾイル-フェ
 ノキシ)-プロパン-2-オン、[4-(2-ヒドロキシ-エチルスルファニル)-フェ
 ニル]-(4-フェノキシ-フェニル)-メタノン、3-(4-ベンゾイル-フェニル)
 -2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、(4-クロロ
 -フェニル)-(4-オクチルスルファニル-フェニル)-メタノン、(4-クロロ-フ
 ェニル)-(4-ドデシルスルファニル-フェニル)-メタノン、(4-ブromo-フェ
 ニル)-(4-オクチルスルファニル-フェニル)-メタノン、(4-ドデシルスル
 ファニル-フェニル)-(4-メトキシ-フェニル)-メタノン、(4-ベンゾイル-フェ
 ノキシ)-酢酸メチルエステル、ビフェニル-[4-(2-ヒドロキシ-エチルスル
 ファニル)-フェニル]-メタノン、1-[4-(4-ベンゾイルフェニルスルファニル)フェ
 ニル]-2-メチル-2-(4-メチルフェニルスルホニル)プロパン-1-オン (IGM
 社から入手可能な Esacure (登録商標) 1001) が挙げられる。

【0062】

適したアルファーヒドロキシケトン、アルファーアルコキシケトンまたはアルファーア
 ミノケトン化合物の例として、式

【化5】



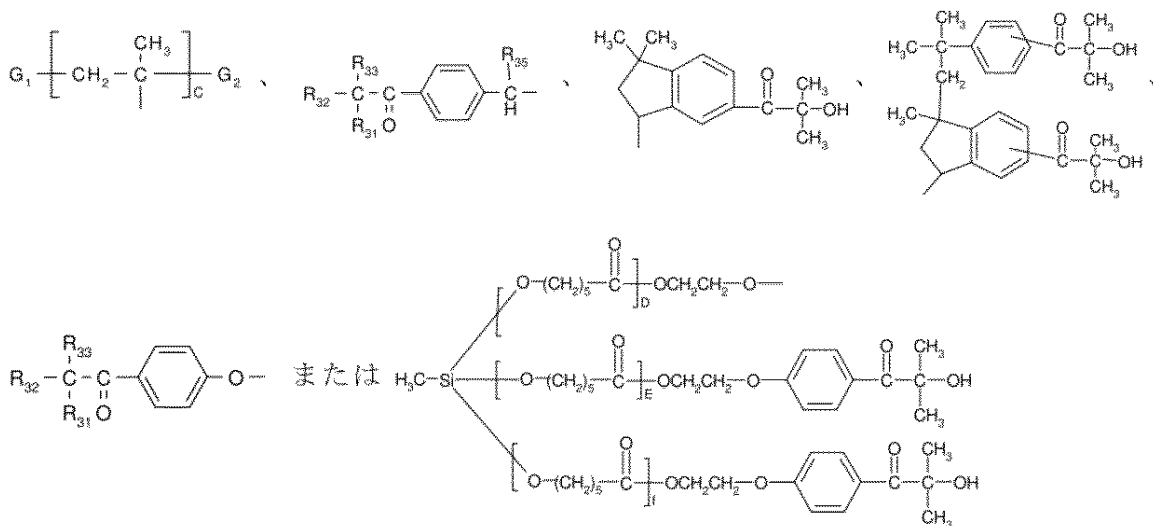
のものが挙げられ、

式中、

R₂₉は、水素またはC₁~C₁₈アルコキシであり、

R₃₀は、水素、C₁~C₁₈アルキル、C₁~C₁₂ヒドロキシアルキル、C₁~C₁₈
 アルコキシ、OCH₂CH₂-OR₃₄、モルホリノ、S-C₁~C₁₈アルキル、基-H
 C=CH₂、-C(CH₃)=CH₂、

【化6】



であり、

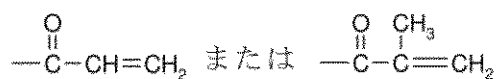
D、Eおよびfは、1～3であり、

cは、2～10であり、

G₁およびG₂は、互いに独立して、ポリマー構造の末端基、好ましくは水素またはメチルであり、

R₃₄は、水素、

【化7】



10

であり、

R₃₁は、ヒドロキシ、C₁～C₁₆アルコキシ、モルホリノ、ジメチルアミノ、または—O(CH₂CH₂O)_g—C₁～C₁₆アルキルであり、

gは、1～20であり、

R₃₂およびR₃₃は、互いに独立して、水素、C₁～C₆アルキル、C₁～C₁₆アルコキシ、または—O(CH₂CH₂O)_g—C₁～C₁₆アルキルであるか、または非置換のフェニルまたはベンジル、またはC₁～C₁₂アルキルにより置換されているフェニルまたはベンジルであり、またはR₃₂およびR₃₃は、それらが結合している炭素原子と共にシクロヘキシル環を形成し、

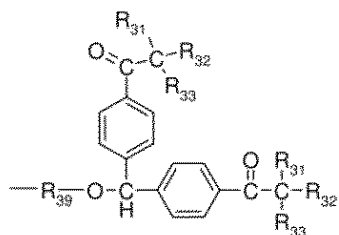
20

R₃₅は、水素、OR₃₆またはNR₃₇R₃₈であり、

R₃₆は、水素、C₁～C₁₂アルキル（ただし、そのC₁～C₁₂アルキルは、場合により、1個以上の連続しないO—原子により入り込まれ、そして、入り込まれていないか若しくは入り込まれたC₁～C₁₂アルキルが、場合により、1個以上のOHで置換されている）であり、

またはR₃₆は、

【化8】



30

であり、

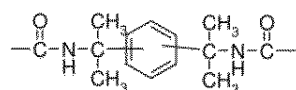
R₃₇およびR₃₈は、互いに独立して、水素または非置換であるかまたは1個以上のOHにより置換されているC₁～C₁₂アルキルであり、

R₃₉は、場合により1個以上の連続しないOによって入り込まれたC₁～C₁₂アルキレン、—(CO)—NH—C₁～C₁₂アルキレン—NH—(CO)—または

40

【0063】

【化9】



（ただし、R₃₁、R₃₂およびR₃₃は、すべてが共にC₁～C₁₆アルコキシまたは—O(CH₂CH₂O)_g—C₁～C₁₆アルキルであるわけではないことを条件とする）で

50

ある。

【0064】

具体的な例として、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトンまたは1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトンとベンゾフェノンとの混合物、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチル-ベンジル)-1-(4-モルホリン-4-イル-フェニル)-ブタン-1-オン、(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、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル]-フェニル}-2-メチル-プロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-フェノキシ]-フェニル}-2-メチル-プロパン-1-オン、IGM社から提供されるEsacure KIP、2-ヒドロキシ-1-{1-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-フェニル]-1,3,3-トリメチル-インダン-5-イル}-2-メチル-プロパン-1-オンが挙げられる。

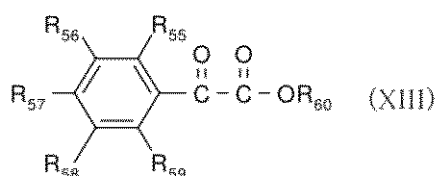
10

【0065】

適したフェニルグリオキシレート化合物の例として、式

20

【化10】



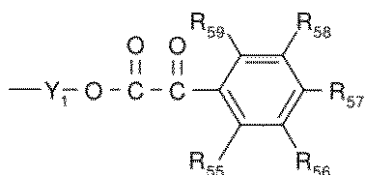
のものが挙げられ、

式中、

30

R₆₀は、水素、C₁~C₁₂アルキルまたは

【化11】



であり、

40

R₅₅、R₅₆、R₅₇、R₅₈およびR₅₉は、互いに独立して、水素、非置換のC₁~C₁₂アルキル、または1個以上のOH、C₁~C₄アルコキシ、フェニル、ナフチル、ハロゲンにより、またはCNにより置換されているC₁~C₁₂アルキルであり、ここでアルキル鎖は、場合により1個以上の酸素原子により入り込まれ、またはR₅₅、R₅₆、R₅₇、R₅₈およびR₅₉は、互いに独立して、C₁~C₄アルコキシ、C₁~C₄アルキルチオまたはNR₅₂R₅₃であり、

R₅₂およびR₅₃は、互いに独立して、水素、非置換のC₁~C₁₂アルキル、または1種以上のOHまたはSHにより置換されているC₁~C₁₂アルキルであり、ここでアルキル鎖は場合により1~4個の酸素原子により入り込まれ、またはR₅₂およびR₅₃は、互いに独立して、C₂~C₁₂-アルケニル、シクロペンチル、シクロヘキシル、ベンジル

50

またはフェニルであり、そして

Y_1 は、場合により 1 個以上の酸素原子によって入り込まれた $C_1 \sim C_{12}$ アルキレンである。

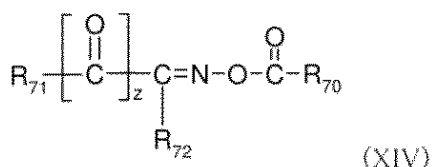
【0066】

式 $XIII$ の化合物の具体例として、オキソフェニル酢酸 2- [2- (2-オキソ-2-フェニルアセトキシ) -エトキシ] -エチルエステル (Irgacure (登録商標) 754)、メチル α -オキソベンゼンアセテートが挙げられる。

【0067】

適したオキシムエステル化合物の例として、式

【化12】



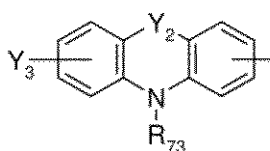
のものが挙げられ、式中、 z は 0 または 1 であり、

R_{70} は、水素、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル、非置換のまたは 1 種以上のハロゲン、フェニルにより、または CN により置換されている $C_1 \sim C_{12}$ アルキルであるか、または R_{70} は、 $C_2 \sim C_5$ アルケニル、非置換のまたは 1 種以上の $C_1 \sim C_6$ アルキル、ハロゲン、 CN 、 OR_{73} 、 SR_{74} により、または $NR_{75}R_{76}$ により置換されているフェニルであるか、または R_{70} は、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ、ベンジルオキシ、または非置換のまたは 1 種以上の $C_1 \sim C_6$ アルキルによりまたはハロゲンにより置換されているフェノキシであり、

R_{71} は、フェニル、ナフチル、ベンゾイルまたはナフトイルであり、それらの各々は、1 種以上のハロゲン、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル、ベンジル、フェノキシカルボニル、 $C_2 \sim C_{12}$ アルコキシカルボニル、 OR_{73} 、 SR_{74} 、 SOR_{74} 、 SO_2R_{74} により、または $NR_{75}R_{76}$ により置換されており、ここで置換基 OR_{73} 、 SR_{74} および $NR_{75}R_{76}$ は、フェニル環またはナフチル環上のさらなる置換基とラジカル R_{73} 、 R_{74} 、 R_{75} および／または R_{76} を介して、5 員環または 6 員環を場合により形成するか、またはそれらの各々は、フェニルにより、または 1 種以上の OR_{73} 、 SR_{74} によりまたは $NR_{75}R_{76}$ により置換されているフェニルにより置換されており、

または R_{71} は、チオキサントール、または

【化13】



であり、

R_{72} は、水素、非置換の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、または 1 種以上のハロゲン、 OR_{73} 、 SR_{74} 、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキルにより、またはフェニルにより置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであるか、または $C_3 \sim C_8$ シクロアルキルであるか、または非置換のまたは 1 種以上の $C_1 \sim C_6$ アルキル、フェニル、ハロゲン、 OR_{73} 、 SR_{74} によりまたは $NR_{75}R_{76}$ により置換されているフェニルであるか、または $C_2 \sim C_{20}$ アルカノイル、または非置換のまたは 1 種以上の $C_1 \sim C_6$ アルキル、フェニル、 OR_{73} 、 SR_{74} によりまたは $NR_{75}R_{76}$ により置換されているベンゾイルであるか、または $C_2 \sim C_1$

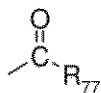
2 アルコキシカルボニル、フェノキシカルボニル、CN、CONR₇₅R₇₆、NO₂、C₁～C₄ハロアルキル、S(O)_y-C₁～C₆アルキルまたはS(O)_y-フェニルであり、

y は、1 または 2 であり、

Y₂ は、直接結合であるか、または結合しておらず、

Y₃ は、NO₂ または

【化 1 4】



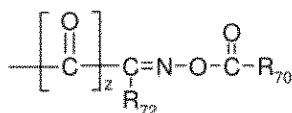
10

であり、

R₇₃ および R₇₄ は、互いに独立して、水素、C₁～C₂₀アルキル、C₂～C₁₂アルケニル、C₃～C₈シクロアルキル、1 個以上の、好ましくは 2 個の O により入り込まれた C₃～C₈シクロアルキル、フェニル-C₁～C₃アルキルであるか、または、OH、SH、CN、C₁～C₈アルコキシ、C₁～C₈アルカノイル、C₃～C₈シクロアルキルにより、1 個以上の O により入り込まれた C₃～C₈シクロアルキルにより、置換されている C₁～C₈アルキルであるか、または C₁～C₈アルキルが、非置換の、または 1 種以上の C₁～C₆アルキル、ハロゲン、OH、C₁～C₄アルコキシにより、または C₁～C₄アルキルスルファニルにより置換されているベンゾイルにより置換されているか、またはフェニルまたはナフチルであり、これらの各々は、非置換であるか、またはハロゲン、C₁～C₁₂アルキル、C₁～C₁₂アルコキシ、フェニル-C₁～C₃アルキルオキシ、フェノキシ、C₁～C₁₂アルキルスルファニル、フェニルスルファニル、N(C₁～C₁₂アルキル)₂、ジフェニルアミノにより、または

20

【化 1 5】



30

により置換されており、

R₇₅ および R₇₆ は、互いに独立して、水素、C₁～C₂₀アルキル、C₂～C₄ヒドロキシアルキル、C₂～C₁₀アルコキシアルキル、C₂～C₅アルケニル、C₃～C₈シクロアルキル、フェニル-C₁～C₃アルキル、C₁～C₈アルカノイル、C₃～C₁₂アルケノイル、ベンゾイルであるか、またはフェニルまたはナフチルであり、それらの各々が、非置換であるか、または C₁～C₁₂アルキル、ベンゾイルによりまたは C₁～C₁₂アルコキシにより置換されており、または R₇₅ および R₇₆ が共に、O または NR₇₃ により場合により入り込まれた C₂～C₆アルキレンであり、場合によりヒドロキシル、C₁～C₄アルコキシ、C₂～C₄アルカノイルオキシにより、またはベンゾイルオキシにより置換されており、

40

R₇₇ は、C₁～C₁₂アルキル、チエニル、または非置換であるかまたは C₁～C₁₂アルキル、OR₇₃、モルホリノによりまたは N-カルバゾリルにより置換されているフェニルである。

【0068】

具体的な例として、1, 2-オクタンジオン 1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-2-(O-ベンゾイルオキシム)、エタノン 1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオキシム)、9H-チオキサンテン-2-カルボキサルデヒド 9-オキソ-2-(O-アセチルオキシム)、エタ

50

ノン１－〔９－エチル－６－（４モルホリノベンゾイル）－９Ｈ－カルバゾール－３－イル〕－１－（Ｏ－アセチルオキシム）、エタノン１－〔９－エチル－６－（２－メチル－４－（２－（１，３－ジオキソ－２－ジメチル－シクロペント－５－イル）エトキシ）－ベンゾイル）－９Ｈ－カルバゾール－３－イル〕－１－（Ｏ－アセチルオキシム）（A d e k a N－１９１９）、エタノン１－〔９－エチル－６－ニトロ－９Ｈ－カルバゾール－３－イル〕－１－〔２－メチル－４－（１－メチル－２－メトキシ）エトキシ〕フェニル〕－１－（Ｏ－アセチルオキシム）（A d e k a N C I ８３１）などが挙げられる。

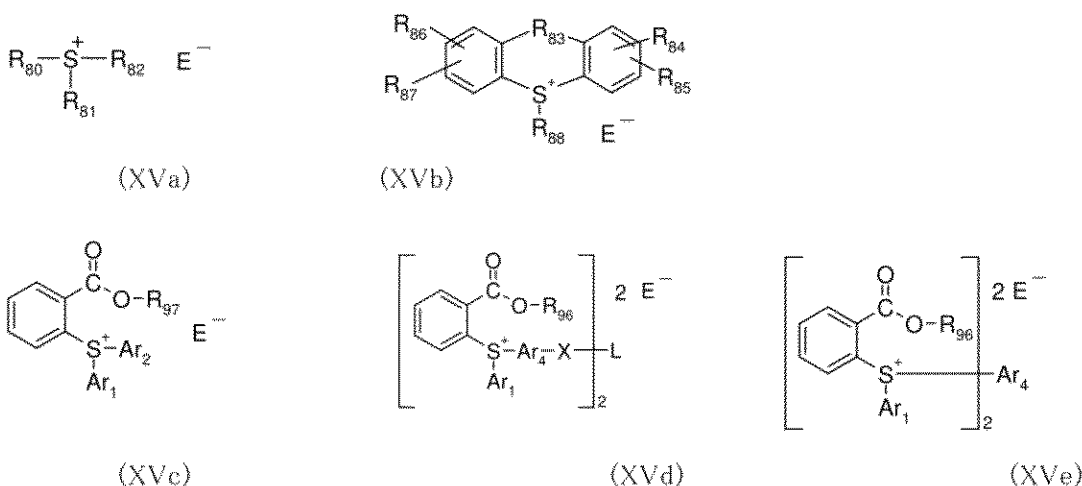
【００６９】

カチオン性光開始剤、例えばベンゾイルペルオキシド（他の適したペルオキシドは、U S ４ ９ ５ ０ ５ ８ １、第１９欄、第１７～２５行目に記載されている）または芳香族スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、例えば、U S ４ ９ ５ ０ ５ ８ １、第１８欄、第６０行目～第１９欄、第１０行目に記載のものを加えることも可能である。

【００７０】

適したスルホニウム塩化合物は、式

【化１６】

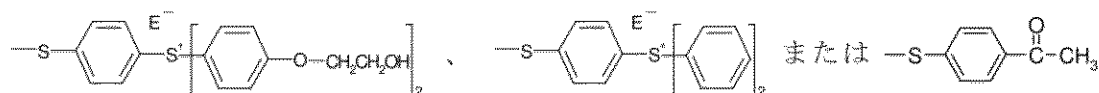


のものであり、

式中、

R₈₀、R₈₁およびR₈₂は、それぞれ互いに独立して、非置換のフェニル、または－S－フェニル、

【化１７】



により置換されているフェニルであり、

R₈₃は、直接結合、S、O、CH₂、(CH₂)₂、COまたはNR₈₉であり、

R₈₄、R₈₅、R₈₆およびR₈₇は、互いに独立して、水素、C₁～C₂₀アルキル、C₃～C₈シクロアルキル、C₁～C₂₀アルコキシ、C₂～C₂₀アルケニル、CN、OH、ハロゲン、C₁～C₆アルキルチオ、フェニル、ナフチル、フェニル－C₁～C₇アルキル、ナフチル－C₁～C₃アルキル、フェノキシ、ナフチルオキシ、フェニル－C₁～C₇アルキルオキシ、ナフチル－C₁～C₃アルキルオキシ、フェニル－C₂～C₆アルケニル、ナフチル－C₂～C₄アルケニル、S－フェニル、(CO)R₈₉、O(CO)R₈₉、(CO)OR₈₉、SO₂R₈₉またはOSO₂R₈₉であり、

R₈₈は、C₁～C₂₀アルキル、C₁～C₂₀ヒドロキシアリル、

【化 1 8】



であり、

R₈₉は、水素、C₁～C₁₂アルキル、C₁～C₁₂ヒドロキシアルキル、フェニル、ナフチルまたはビフェニルイルであり、

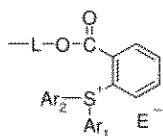
R₉₀、R₉₁、R₉₂およびR₉₃は、互いに独立して、R₈₄に与えられた意味の1つを有し、またはR₉₀およびR₉₁は、それらが結合しているベンゼン環と融合した環系を形成し、

R₉₅は、直接結合、S、OまたはCH₂であり、

R₉₆は、水素、C₁～C₂₀アルキル、1個以上のOにより入り込まれたC₂～C₂₀アルキルであり、または-L-M-R₉₈または-L-R₉₈であり、

R₉₇は、R₉₆に与えられた意味の1つを有するか、または

【化 1 9】



であり、

R₉₈は、一価の増感剤または光開始剤部分であり、

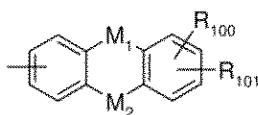
Ar₁およびAr₂は、互いに独立して、非置換の、またはC₁～C₂₀アルキル、ハロゲン、またはOR₉₉により置換されているフェニルであるか、

または非置換のナフチル、アントリル、フェナントリルまたはビフェニルイルであるか、

または、C₁～C₂₀アルキル、OHまたはOR₉₉により置換されているナフチル、アントリル、フェナントリルまたはビフェニルイルであるか、

または、-Ar₄-A₁-Ar₃または

【化 2 0】



であり、

Ar₃は、非置換のフェニル、ナフチル、アントリル、フェナントリル、またはビフェニルイルであるか、

またはC₁～C₂₀アルキル、OR₉₉またはベンゾイルにより置換されているフェニル、ナフチル、アントリル、フェナントリルまたはビフェニルイルであり、

Ar₄は、フェニレン、ナフチレン、アントリレンまたはフェナントリレンであり、

A₁は、直接結合、S、OまたはC₁～C₂₀アルキレンであり、

Xは、CO、C(O)O、OC(O)、O、SまたはNR₉₉であり、

Lは、直接結合、S、O、C₁～C₂₀アルキレンまたは1個以上の連続しないOにより入り込まれたC₂～C₂₀アルキレンであり、

R_{99} は、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルまたは $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロキシアルキルであるか、または $O(CO)R_{102}$ により置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり、

M_1 は、 S 、 CO または NR_{100} であり、

M_2 は、直接結合、 CH_2 、 O または S であり、

R_{100} および R_{101} は、互いに独立して、水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシまたはフェニルであり、

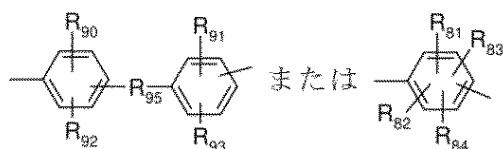
R_{102} は、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり、

R_{103} は、

【0071】

【化21】

10



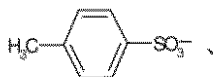
であり、そして

E は、アニオン、特に PF_6 、 SbF_6 、 AsF_6 、 BF_4 、 $(C_6F_5)_4B$ 、 Cl 、 Br 、 HSO_4 、 CF_3SO_3 、 $F-SO_3$ 、

【0072】

【化22】

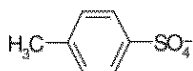
20



CH_3SO_3 、 ClO_4 、 PO_4 、 NO_3 、 SO_4 、 CH_3SO_4 、または

【化23】

30



である。

【0073】

スルホニウム塩化合物の具体的な例として、例えば、Irgacure (登録商標) 270 (BASF SE)、Cyracure (登録商標) UVI-6990、Cyracure (登録商標) UVI-6974 (Union Carbide)、Degacure (登録商標) KI85 (Degussa)、SP-55、SP-150、SP-170 (Asahi Denka)、GE UVE1014 (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)、SarCat (登録商標) CD1010 (=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ネート; Sartomer)、SarCat (登録商標) CD1011 (=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) が挙げられる。

40

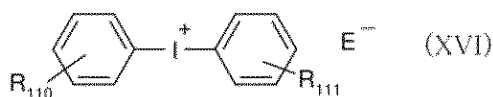
【0074】

適したヨードニウム塩化合物は、式

【0075】

50

【化 2 4】

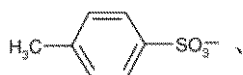


のものであり、式中、

R_{110} および R_{111} は、それぞれ互いに独立して、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルコキシ、 OH -置換 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルコキシ、ハロゲン、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ アルケニル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ シクロアルキル、特にメチル、イソプロピル、またはイソブチルであり、そして

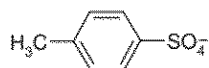
E は、アニオン、特に PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 BF_4^- 、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 HSO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 FSO_3^- 、

【化 2 5】



CH_3SO_3^- 、 ClO_4^- 、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CH_3SO_4^- または

【化 2 6】



である。

【0076】

ヨードニウム塩化合物の具体的な例として、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）ボレート、4-〔（2-ヒドロキシー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ネートまたはヘキサフルオロホスフェート、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-イソプロピルフェニル-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スフェート（I r g a c u r e（登録商標）250、B A S F S E）、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またはヘキサフルオロアンチモネート、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ネートまた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が挙げられる。

【0077】

前述のあらゆるヨードニウム塩のうち、他のアニオンとの化合物も、無論、適している。ヨードニウム塩の調製は当業者に知られていて、例えば文献にも記載されており、例えば US 4 1 5 1 1 7 5、US 3 8 6 2 3 3 3、US 4 6 9 4 0 2 9、EP 5 6 2 8 9 7、US 4 3 9 9 0 7 1、US 6 3 0 6 5 5 5、WO 9 8 / 4 6 6 4 7、J. V. Crivello、「Photoinitiated Cationic Polymerization」（UV Curing: Science and Technology、S. P. Pappas 編集、第 24～77 頁、Technology Marketing Cor

10

20

30

40

50

poration, Norwalk, Conn. 1980, ISBN No. 0-686-23773-0)、J. V. Crivello, J. H. W. Lam, Macromolecules, 10, 1307 (1977) および J. V. Crivello, Ann. Rev. Mater. Sci. 1983, 13, 第173~190頁および J. V. Crivello, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 第37巻, 4241-4254 (1999) に記載されている。

【0078】

UV-A領域および(近)VIS領域に放射ピーク(単数または複数)を有する光源(Laser、LED、LCD)を用いて硬化させるのに、アシルホスフィンオキシド、例えば、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-ホスフィンオキシド(TPO)およびエチルフェニル(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシドが好ましい。355nmに放射ピークを有するUVレーザー(SLA)を用いて硬化させるのに、アルファ-ヒドロキシケトン系化合物、例えば、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル]-フェニル}-2-メチル-プロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、Lamberti社から提供されるEsacure KIP、2-ヒドロキシ-1-{1-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-フェニル]-1, 3, 3-トリメチル-インダン-5-イル}-2-メチル-プロパン-1-オン、およびこれらの混合物が好ましい。

【0079】

光源が広い領域、UVおよび可視領域にわたって光放射する場合(例:水銀灯)、または異なる波長の光源が組み合わされる場合(例:LED、レーザー)、1種の光開始剤の吸収領域が領域全体をカバーしない可能性がある。これは、2種の異なる光開始剤のタイプ、例えばアルファ-ヒドロキシケトン(1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、または2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル]-フェニル}-2-メチル-プロパン-1-オン)と、アシルホスフィンオキシド(ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-ホスフィンオキシドおよびエチルフェニル(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシド)とを組み合わせることによって達成することができる。硬化に可視放射を使用する場合は、チタノセンのような特定の光開始剤、例えばビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(1-ピリル)フェニル]チタン(Omnirad 784)が必要である。

【0080】

光開始剤は、典型的には、組成物の総質量に基づいて、約0.5~10質量%、特に0.1~5.0質量%の割合で使用される。

【0081】

ハロゲンは、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素である。

【0082】

C₁~C₂₄アルキル(C₁~C₂₀アルキル、特にC₁~C₁₂アルキル)は、可能であれば、典型的には直鎖状または分岐状である。例として、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec.-ブチル、イソブチル、tert.-ブチル、n-ペンチル、2-ペンチル、3-ペンチル、2, 2-ジメチルプロピル、1, 1, 3, 3-テトラメチルペンチル、n-ヘキシル、1-メチルヘキシル、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルヘキシル、n-ヘプチル、イソヘプチル、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル、1-メチルヘプチル、3-メチルヘプチル、n-オクチル、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルおよび2-エチルヘキシル、n-ノニル、デシル、ウンデシル、ドデ

シル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、またはオクタデシルが挙げられる。C₁～C₈アルキルは、典型的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、2-ペンチル、3-ペンチル、2,2-ジメチルプロピル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、1,1,3,3-テトラメチルブチルおよび2-エチルヘキシルである。C₁～C₄アルキルは、典型的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、イソブチル、tert-ブチルである。

【0083】

C₂～C₁₂アルケニル基（C₂～C₅アルケニル）は、直鎖のまたは分岐状のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、メタリル、イソプロペニル、2-ブテニル、3-ブテニル、イソブテニル、n-ペンタ-2,4-ジエニル、3-メチルブト-2-エニル、n-オクト-2-エニル、またはn-ドデク-2-エニルである。

【0084】

C₁～C₁₂アルコキシ基（C₁～C₈アルコキシ基）は、直鎖のまたは分岐状のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、sec-ブトキシ、tert-ブトキシ、アミルオキシ、イソアミルオキシまたはtert-アミルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、イソオクチルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、ウンデシルオキシおよびドデシルオキシである。

【0085】

C₁～C₁₂アルキルチオ基（C₁～C₈アルキルチオ基）は、直鎖のまたは分岐状のアルキルチオ基であり、酸素が硫黄に対して交換されていることを除き、アコキシ基（akoxy groups）と同じ選好を有する。

【0086】

C₁～C₁₂アルキレンは、二価のC₁～C₁₂アルキル、すなわち（1ではなく）2の自由原子価を有するアルキル、例えばトリメチレンまたはテトラメチレンである。

【0087】

シクロアルキル基は、典型的にはC₃～C₈シクロアルキル、例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、またはシクロオクチルであり、これらは非置換であっても置換されていてもよい。

【0088】

いくつかの場合において、光開始剤に加えて増感剤化合物を採用することが有利である。適した増感剤化合物の例は、WO 06/008251、第36頁第30行目から第38頁第8行目に開示されており、その開示内容は参照によって本明細書に組み込まれる。増感剤として、とりわけ上述のベンゾフェノン化合物を採用することができる。

【0089】

特に好ましい実施形態では、光硬化性組成物は、

(A) ポリエステルウレタンアクリレート、またはメタクリレート (A)、

(B) アクリロイルモルホリン、および

(C) 式 (XII) の化合物である光開始剤 (C)

を含み、成分 (A) および (B) の量に基づいて、成分 (A) の量が30～60質量%、特に45～55質量%であり、成分 (B) の量が40～70質量%、特に45～55質量%であり、ポリエステルウレタンアクリレート、またはメタクリレート (A) は、

(A1) 2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-または3-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-または3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、および4-ヒドロキシブチルアクリレート、

(A2) イソホロンジイソシアネート (IPDI)、またはトリレン2,4-および/または2,6-ジイソシアネート (TDI)、および

(A3) アジピン酸、エチレングリコールおよび1,4-ブタンジオールから誘導される

10

20

30

40

50

ポリエステルポリオール（ポリ（エチレン 1，4-ブチレンアジペート）ジオール、PEBA）、および場合により（A4）グリセロール

を反応させることによって得られる

（ただし、成分（A）および（B）が、組成物における光重合性基を含む唯一の成分であることを条件とする）。

【0090】

ポリ（エチレン-1，4-ブチレンアジペート）ジオール中のエチレングリコールの1，4-ブタンジオールに対するモル比は、0.05：1～10：1、好ましくは0.2：1～5：1、より好ましくは0.5：1～1.5：1、最も好ましくは0.75：1～1.25：1である。ポリエステルポリオールは、 $4 \times 10^2 \sim 7.0 \times 10^3$ 、好ましくは $8 \times 10^2 \sim 6.0 \times 10^3$ 、より好ましくは $1 \times 10^3 \sim 5.0 \times 10^3$ の範囲の数平均分子量を有する。

10

【0091】

所望される場合、光硬化性組成物は、

—以下のもの

- （D.4） 消泡剤および脱気剤、
- （D.5） 潤滑剤およびレベリング剤、
- （D.6） 熱硬化助剤および／または放射線硬化助剤、
- （D.7） 基材湿潤助剤、
- （D.8） 湿潤助剤および分散助剤、
- （D.9） 疎水化剤、
- （D.10） 容器内（in-can）安定剤、および
- （D.11） 引掻耐性を向上させるための助剤

20

から選択される少なくとも1種の成分D、

—以下のもの

- （E.1） 染料、および
- （E.2） 顔料、

から選択される少なくとも1種の成分E、

— 光、熱および酸化安定剤から選択される少なくとも1種の成分F、および

— IR吸収化合物から選択される少なくとも1種の成分G

30

から選択される、さらなる混合物構成成分を含んでもよい。

【0092】

成分Dとして列挙した消泡剤および脱気剤（D.4）、潤滑剤およびレベリング剤（D.5）、熱硬化助剤または放射線硬化助剤（D.6）、基材湿潤助剤（D.7）、湿潤助剤および分散助剤（D.8）、疎水化剤（D.9）、容器内安定剤（D.10）および引掻耐性を向上させるための助剤（D.11）の効果は、通常、互いに厳密に区別することができない。例えば、潤滑剤およびレベリング剤は、消泡剤および／または脱気剤として、および／または引掻耐性を向上させるための助剤として、さらに作用することが多い。そして放射線硬化助剤は、潤滑剤およびレベリング剤、および／または脱気剤として、および／または基材湿潤助剤としても作用することができる。従って上記の記述により、或る特定の添加剤は、以下に記載のグループ（D.4）から（D.11）のうちの1つより多くに帰属してよい。

40

【0093】

グループ（D.4）の消泡剤には、シリコンを含まないポリマーおよびシリコン含有ポリマーが含まれる。シリコン含有ポリマーは、例えば、変性していないまたは変性ポリジアルキルシロキサン、またはポリジアルキルシロキサンとポリエーテル単位とから構成される分岐コポリマー、 形（comb）コポリマーまたはブロックコポリマーであり、後者はエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドから得ることができる。

【0094】

グループ（D.4）の脱気剤には、例えば、有機ポリマー、例えばポリエーテルおよび

50

ポリアクリレート、ジアルキルポリシロキサン、特にジメチルポリシロキサン、有機的変性ポリシロキサン、例えばアリールアルキル変性ポリシロキサンか、またはフルオロシリコーンが含まれる。消泡剤の作用は本質的に、泡の形成を防ぐこと、またはすでに形成された泡を破壊することに基づく。脱気剤は、本質的には、脱気される媒体、例えば本発明による混合物中で、微細に分散した気体または空気の気泡を合体させてより大きな気泡にして、よって気体（または空気）の放出を促進するように作用する。消泡剤はしばしば脱気剤としても使用することができ、その逆も可能であるため、これらの添加剤はグループ（D. 4）の下で一緒にまとめられている。このような助剤として、例えば、Tego社からTEGO（登録商標）Foamex 800、TEGO（登録商標）Foamex 805、TEGO（登録商標）Foamex 810、TEGO（登録商標）Foamex 815、TEGO（登録商標）Foamex 825、TEGO（登録商標）Foamex 835、TEGO（登録商標）Foamex 840、TEGO（登録商標）Foamex 842、TEGO（登録商標）Foamex 1435、TEGO（登録商標）Foamex 1488、TEGO（登録商標）Foamex 1495、TEGO（登録商標）Foamex 3062、TEGO（登録商標）Foamex 7447、TEGO（登録商標）Foamex 8020、Tego（登録商標）Foamex N、TEGO（登録商標）Foamex K3、TEGO（登録商標）Antifoam 2-18、TEGO（登録商標）Antifoam 2-57、TEGO（登録商標）Antifoam 2-80、TEGO（登録商標）Antifoam 2-82、TEGO（登録商標）Antifoam 2-89、TEGO（登録商標）Antifoam 2-92、TEGO（登録商標）Antifoam 14、TEGO（登録商標）Antifoam 28、TEGO（登録商標）Antifoam 81、TEGO（登録商標）Antifoam D90、TEGO（登録商標）Antifoam 93、TEGO（登録商標）Antifoam 200、TEGO（登録商標）Antifoam 201、TEGO（登録商標）Antifoam 202、TEGO（登録商標）Antifoam 793、TEGO（登録商標）Antifoam 1488、TEGO（登録商標）Antifoam 3062、TEGOPREN（登録商標）5803、TEGOPREN（登録商標）5852、TEGOPREN（登録商標）5863、TEGOPREN（登録商標）7008、TEGO（登録商標）Antifoam 1-60、TEGO（登録商標）Antifoam 1-62、TEGO（登録商標）Antifoam 1-85、TEGO（登録商標）Antifoam 2-67、TEGO（登録商標）Antifoam WM20、TEGO（登録商標）Antifoam 50、TEGO（登録商標）Antifoam 105、TEGO（登録商標）Antifoam 730、TEGO（登録商標）Antifoam MR1015、TEGO（登録商標）Antifoam MR1016、TEGO（登録商標）Antifoam 1435、TEGO（登録商標）Antifoam N、TEGO（登録商標）Antifoam KS6、TEGO（登録商標）Antifoam KS10、TEGO（登録商標）Antifoam KS53、TEGO（登録商標）Antifoam KS95、TEGO（登録商標）Antifoam KS100、TEGO（登録商標）Antifoam KE600、TEGO（登録商標）Antifoam KS911、TEGO（登録商標）Antifoam MR1000、TEGO（登録商標）Antifoam KS1100、Tego（登録商標）Airex 900、Tego（登録商標）Airex 910、Tego（登録商標）Airex 931、Tego（登録商標）Airex 935、Tego（登録商標）Airex 960、Tego（登録商標）Airex 970、Tego（登録商標）Airex 980およびTego（登録商標）Airex 985として、およびBYK社からBYK（登録商標）-011、BYK（登録商標）-019、BYK（登録商標）-020、BYK（登録商標）-021、BYK（登録商標）-022、BYK（登録商標）-023、BYK（登録商標）-024、BYK（登録商標）-025、BYK（登録商標）-027、BYK（登録商標）-031、BYK（登録商標）-032、BYK（登録商標）-033、BYK（登録商標）-034、BYK（登録商標）-035、BYK（登録商標）-036、BYK（登録商標）-037、BYK（登録商標）-045

10

20

30

40

50

、BYK（登録商標）－０５１、BYK（登録商標）－０５２、BYK（登録商標）－０５３、BYK（登録商標）－０５５、BYK（登録商標）－０５７、BYK（登録商標）－０６５、BYK（登録商標）－０６７、BYK（登録商標）－０７０、BYK（登録商標）－０８０、BYK（登録商標）－０８８、BYK（登録商標）－１４１およびBYK（登録商標）－Ａ５３０として入手可能である。

【００９５】

グループ（Ｄ．４）の助剤は、典型的には、組成物の総質量に基づいて、約０．０５～３．０質量％、好ましくは約０．５～２．０質量％の割合で使用される。

【００９６】

潤滑剤およびレベリング剤のグループ（Ｄ．５）には、例えばシリコンを含まないポリマーだけでなく、シリコン含有ポリマー、例えばポリアクリレートまたは変性低分子量ポリジアルキルシロキサンも含まれる。変性とは、アルキル基の一部を多種多様な有機ラジカルで置き換えることである。これらの有機ラジカルは、例えば、ポリエーテル、ポリエステルか、または長鎖アルキルラジカルであり、前者が最も頻繁に使用されている。対応する変性ポリシロキサンのポリエーテルラジカルは、典型的には、エチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシド単位によって形成される。変性ポリシロキサン中のこれらのアルキレンオキシド単位の割合が高いほど、得られる生成物は一般的に親水性が高くなる。

【００９７】

このような助剤は市販されており、例えば、Teg o社からTEGO（登録商標）G l i d e 1 0 0、TEGO（登録商標）G l i d e Z G 4 0 0、TEGO（登録商標）G l i d e 4 0 6、TEGO（登録商標）G l i d e 4 1 0、TEGO（登録商標）G l i d e 4 1 1、TEGO（登録商標）G l i d e 4 1 5、TEGO（登録商標）G l i d e 4 2 0、TEGO（登録商標）G l i d e 4 3 5、TEGO（登録商標）G l i d e 4 4 0、TEGO（登録商標）G l i d e 4 5 0、TEGO（登録商標）G l i d e A 1 1 5、TEGO（登録商標）G l i d e B 1 4 8 4（消泡剤および脱気剤としても使用可能）、TEGO（登録商標）F l o w A T F、TEGO（登録商標）F l o w A T F 2、TEGO（登録商標）F l o w 3 0 0、TEGO（登録商標）F l o w 4 6 0、TEGO（登録商標）F l o w 4 2 5およびTEGO（登録商標）F l o w Z F S 4 6 0として入手可能である。使用する放射線硬化性の潤滑剤およびレベリング剤はさらに、引掻耐性を向上させる役割を果たし、同様にTeg o社から入手可能な製品、TEGO（登録商標）R a d 2 1 0 0、TEGO（登録商標）R a d 2 2 0 0、TEGO（登録商標）R a d 2 3 0 0、TEGO（登録商標）R a d 2 5 0 0、TEGO（登録商標）R a d 2 6 0 0、TEGO（登録商標）R a d 2 7 0 0およびTEGO（登録商標）T w i n 4 0 0 0であってよい。このような助剤はBYK社から、例えば、BYK（登録商標）－３００、BYK（登録商標）－３０６、BYK（登録商標）－３０７、BYK（登録商標）－３１０、BYK（登録商標）－３２０、BYK（登録商標）－３２２、BYK（登録商標）－３３１、BYK（登録商標）－３３３、BYK（登録商標）－３３７、BYK（登録商標）－３４１、By k（登録商標）－３５４、By k（登録商標）－３６１N、BYK（登録商標）－３７８およびBYK（登録商標）－３８８として入手可能である。

【００９８】

グループ（Ｄ．５）の助剤は、典型的には、組成物の総質量に基づいて、約０．００５～１．０質量％、好ましくは約０．０１～０．２質量％の割合で使用する。

【００９９】

グループ（Ｄ．６）には、放射線硬化助剤として、特に、例えばアクリレート基の一部である末端二重結合を有するポリシロキサンが含まれる。このような助剤は、化学線または、例えば電子ビーム放射によって架橋させることができる。これらの助剤は一般的に複数の特性を１つに組み合わせる。これらは架橋されていない状態では、消泡剤、脱気剤、潤滑剤およびレベリング剤、および／または基材湿潤補助剤として作用することができ、架橋した状態では、例えば本発明による組成物を用いて製造することができる物品の、特

10

20

30

40

50

に引掻耐性を向上させる。物品の、例えば光沢性能の向上は、本質的に、消泡剤、脱揮発剤 (devolatiliziers) および／または潤滑剤およびレベリング剤 (未架橋状態で) としてのこれらの助剤の作用の効果とみなすことができる。使用することができる放射線硬化助剤として、例えば、T e g o 社から入手可能なT E G O (登録商標) R a d 2 1 0 0、T E G O (登録商標) R a d 2 2 0 0、T E G O (登録商標) R a d 2 5 0 0、T E G O (登録商標) R a d 2 6 0 0 およびT E G O (登録商標) R a d 2 7 0 0、およびB Y K 社から入手可能なB Y K (登録商標) - 3 7 1 が挙げられる。グループ (D. 6) の熱硬化助剤は、例えば、イソシアネート基と反応することができる第一級O H基を含む。

【0100】

使用される熱硬化助剤は、例えば、B Y K 社から入手可能な製品B Y K (登録商標) - 3 7 0、B Y K (登録商標) - 3 7 3 およびB Y K (登録商標) - 3 7 5 である。グループ (D. 6) の助剤は、典型的には、組成物の総質量に基づいて、約0.1~5.0質量%、好ましくは約0.1~3.0質量%の割合で使用する。

【0101】

基材湿潤補助剤のグループ (D. 7) の助剤は、特に湿潤性を高める役割を果たす。このような印刷組成物の潤滑性およびレベリング性能の一般的に関連する向上は、完成した (例えば架橋された) 印刷または完成した (例えば架橋された) 層の外観に影響を与える。多種多様なそのような助剤は、例えばT e g o 社からT E G O (登録商標) W e t K L 2 4 5、T E G O (登録商標) W e t 2 5 0、T E G O (登録商標) W e t 2 6 0 およびT E G O (登録商標) W e t Z F S 4 5 3 として、そしてB Y K 社からB Y K (登録商標) - 3 0 6、B Y K (登録商標) - 3 0 7、B Y K (登録商標) - 3 1 0、B Y K (登録商標) - 3 3 3、B Y K (登録商標) - 3 4 4、B Y K (登録商標) - 3 4 5、B Y K (登録商標) - 3 4 6 およびB Y K (登録商標) - 3 4 8 として市販されている。

【0102】

D u p o n t 社のZ o n y l (登録商標) ブランドの製品、例えばZ o n y l (登録商標) F S A およびZ o n y l (登録商標) F S G も非常に適している。これらはフッ素系の界面活性剤／湿潤剤である。

【0103】

グループ (D. 7) の助剤は、典型的には、組成物の総質量に基づいて、約0.01~3.0質量%、好ましくは約0.01~1.5質量%、および特に0.03~1.5質量%の割合で使用する。

【0104】

グループ (D. 8) の湿潤および分散助剤は、特に顔料の溶出、浮遊および沈降を防ぐ役割を果たし、従って必要に応じて、特に顔料組成物において有用である。

【0105】

これらの助剤は、本質的には添加された (additized) 顔料粒子の静電的反発および／または立体障害によって顔料分散体を安定化させ、後者の場合には助剤と周囲の媒体 (例えばバインダー) との相互作用が主要な役割を果たす。このような湿潤および分散助剤の使用は、例えば印刷インキおよび塗料の技術分野で一般的に行われているので、所与の場合におけるこのような適した助剤の選択は、一般的に当業者には困難ではない。

【0106】

このような湿潤および分散助剤は、例えば、T e g o 社からT E G O (登録商標) D i s p e r s 6 1 0、T E G O (登録商標) D i s p e r s 6 1 0 S、T E G O (登録商標) D i s p e r s 6 3 0、T E G O (登録商標) D i s p e r s 7 0 0、T E G O (登録商標) D i s p e r s 7 0 5、T E G O (登録商標) D i s p e r s 7 1 0、T E G O (登録商標) D i s p e r s 7 2 0 W、T E G O (登録商標) D i s p e r s 7 2 5 W、T E G O (登録商標) D i s p e r s 7 3 0 W、T E G O (登録商標) D i s p e r s 7 3 5 W およびT E G O (登録商標) D i s p e r s 7 4 0 W として、およびB Y K 社からD i s p e r b y k (登録商標)、D i s p e r b y k (登録商標) - 1 0 7、D i s p e r b y k (登録商標) - 1 0 8、D i s p e r b y k (登録商標) - 1 1 0、D i s p e

10

20

30

40

50

rbyk（登録商標）-111、Disperbyk（登録商標）-115、Disperbyk（登録商標）-130、Disperbyk（登録商標）-160、Disperbyk（登録商標）-161、Disperbyk（登録商標）-162、Disperbyk（登録商標）-163、Disperbyk（登録商標）-164、Disperbyk（登録商標）-165、Disperbyk（登録商標）-166、Disperbyk（登録商標）-167、Disperbyk（登録商標）-170、Disperbyk（登録商標）-174、Disperbyk（登録商標）-180、Disperbyk（登録商標）-181、Disperbyk（登録商標）-182、Disperbyk（登録商標）-183、Disperbyk（登録商標）-184、Disperbyk（登録商標）-185、Disperbyk（登録商標）-190、Anti-Terra（登録商標）-U、Anti-Terra（登録商標）-U80、Anti-Terra（登録商標）-P、Anti-Terra（登録商標）-203、Anti-Terra（登録商標）-204、Anti-Terra（登録商標）5206、BYK（登録商標）-151、BYK（登録商標）-154、BYK（登録商標）-155、BYK（登録商標）-P104S、BYK（登録商標）-P105、Lactimon（登録商標）、Lactimon（登録商標）-WSおよびBykumen（登録商標）として市販されている。ここで、上述のDuPont社のZonyl（登録商標）ブランド、例えばZonyl（登録商標）FSAおよびZonyl（登録商標）FSGも有用である。

10

【0107】

20

グループ（D．8）の助剤の用量は主に、カバーされる顔料の表面積および助剤の平均モル質量に依存する。

【0108】

無機顔料および低分子量の助剤について、顔料および助剤の総質量に基づいて、約0.5～2.0質量%の後者の含有量が典型的に想定される。高分子量の助剤の場合、含有量は約1.0～3.0質量%に増加する。

【0109】

有機顔料および低分子量の助剤の場合、後者の含有量は、顔料および助剤の総質量に基づいて、約1.0～5.0質量%である。高分子量の助剤の場合、この含有量は約10.0～90質量%の範囲でよい。従ってすべての場合において予備的な実験が推奨されるが、これは当業者が簡単な方法で達成することができる。

30

【0110】

グループ（D．9）の疎水化剤は、例えば、本発明による組成物を用いて得られる物品に撥水特性を提供することを目的として使用することができる。これは、水吸収に起因する膨潤、よって例えばそのような物品の光学的特性の変化がもはや不可能となるか、または少なくとも大幅に抑制されることを意味する。さらに、この組成物を、例えば3D印刷における印刷インクとして使用する場合、その水の吸収を防ぐか、または少なくとも大きく抑制することができる。このような疎水化剤は、例えばTego社からTego（登録商標）Phobe WF、Tego（登録商標）Phobe1000、Tego（登録商標）Phobe1000S、Tego（登録商標）Phobe1010、Tego（登録商標）Phobe1030、Tego（登録商標）Phobe1040、Tego（登録商標）Phobe1050、Tego（登録商標）Phobe1200、Tego（登録商標）Phobe1300、Tego（登録商標）Phobe1310およびTego（登録商標）Phobe1400として市販されている。

40

【0111】

グループ（D．9）の助剤は、典型的には、組成物の総質量に基づいて、約0.05～5.0質量%、好ましくは約0.1～3.0質量%の割合で使用する。

【0112】

グループ（D．10）の容器内安定剤は、製造から硬化までの貯蔵安定性を向上させる。グループ（D．10）の容器内安定剤の例として、

50

ホスファイトおよびホスホナイト（加工安定剤）、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、フェニルジアルキルホスファイト、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、ジステアリルペンタエリス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スリトールジホスファイト、ビス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2，4-ジ-クミルフェニル）ペンタエリス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）ペンタエリスリトールジホスファイト、ジイソデシルオキシペンタエリス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）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2，4，6-トリス（tert-ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、トリスステアリル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ホナイト、6-イソオクチルオキシ-2，4，8，10-テトラ-tert-ブチル-12H-ジベンズ[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、6-フルオロ-2，4，8，10-テトラ-tert-ブチル-12-メチル-ジベンズ[d，g]-1，3，2-ジオキサホスホシン、2，2'，2''-ニトリロ[トリエチルトリス（3，3'，5，5'-テトラ-tert-ブチル-1，1'-ビフェニル-2，2'-ジイル）ホスファイト]、2-エチルヘキシル（3，3'，5，5'-テトラ-tert-ブチル-1，1'-ビフェニル-2，2'-ジイル）ホスファイト、5-ブチル-5-エチル-2-（2，4，6-トリ-tert-ブチルフェノキシ）-1，3，2-ジオキサホスフィラン、リン酸、混合2，4-ビス（1，1-ジメチルプロピル）フェニルおよび4-（1，1-ジメチルプロピル）フェニルトリエステル（CAS番号939402-02-5）、リン酸、トリフェニルエステル、アルファ-ヒドロ-オメガ-ヒドロキシポリ[オキシ（メチル-1，2-エタンジイル）]とのポリマー、C10～16アルキルエステル（CAS番号1227937-46-3）が挙げられる。特に好ましいのは、以下のホスファイトである：

トリス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、

10

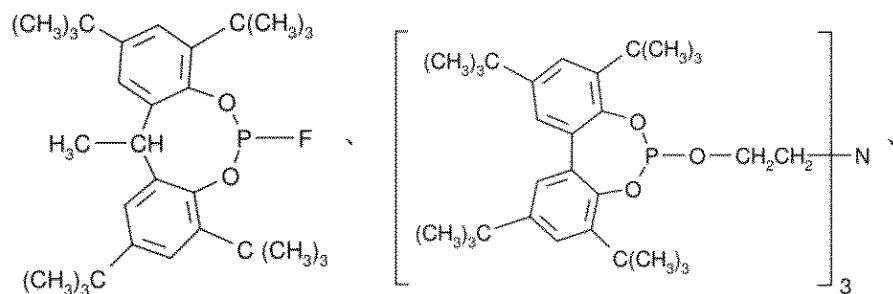
20

30

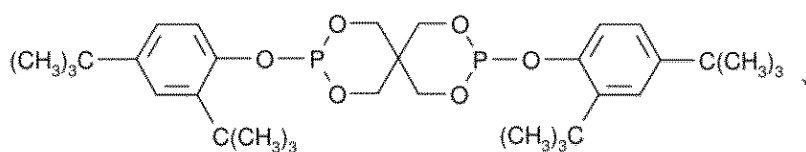
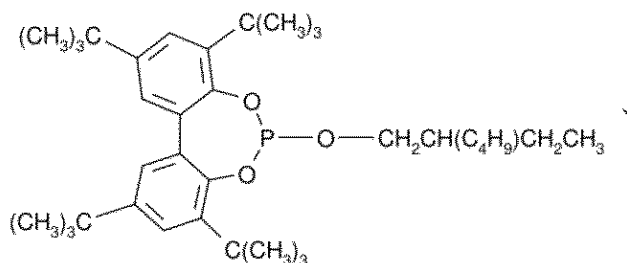
40

50

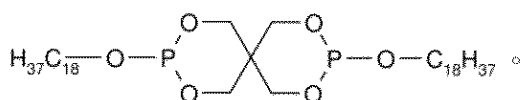
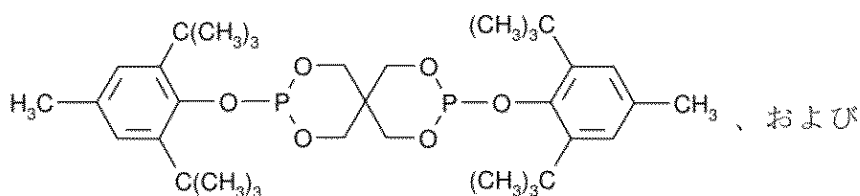
【化 2 7】



10



20

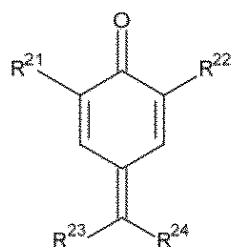


30

【 0 1 1 3 】

式

【化 2 8】



40

【 0 1 1 4 】

のキノンメチド（長期間の貯蔵安定性を提供する）、式中、

R^{21} および R^{22} は、互いに独立して、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ アルキル、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{12}$ シクロアルキル、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{15}$ フェニルアルキル、場合により置換されている $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ アリールであり、

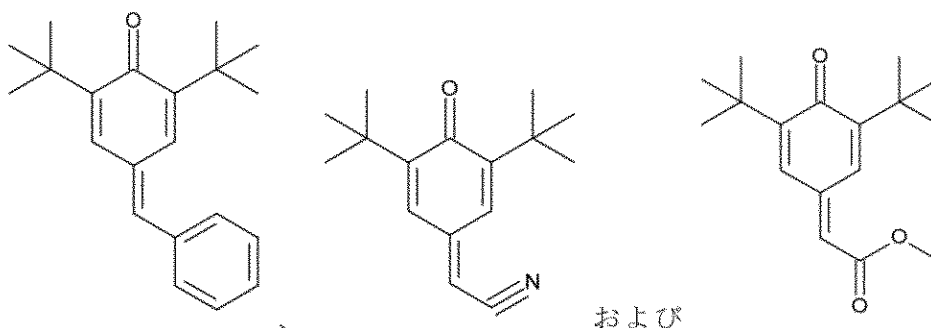
R^{23} および R^{24} は、互いに独立して、 H 、場合により置換されている $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ アリール、2-、3-、4-ピリジル、2-、3-フリルまたはチエニル、 COOH 、 COOR^{25} 、 CONH_2 、 CONHR^{25} 、 $\text{CONR}^{25}\text{R}^{26}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COR}^{25}$ 、-

50

OCOR²⁵、-OPO(OR²⁵)₂であり、式中、R²⁵およびR²⁶は、互いに独立してC₁~C₈アルキル、またはフェニルである。キノンメチドが好ましく、式中、R²¹およびR²²はtert-ブチルであり、R²³はHであり、R²⁴は場合により置換されているフェニル、COOH、COOR²⁵、CONH₂、CONHR²⁵、CONR²⁵R²⁶、-CN、-COR²⁵、-OCOR²⁵、-OPO(OR²⁵)₂であり、式中、R²⁵およびR²⁶はC₁~C₈アルキル、またはフェニルである。キノンのメチドの例として、

【0115】

【化29】



が挙げられる。

【0116】

キノンメチドは、例えばUS20110319535に記載されているように、高度な立体障害ニトロキシルラジカルと組み合わせて使用してよい。

【0117】

グループ(D.10)の容器内安定剤は、組成物の総質量に基づいて、約0.01~0.3質量%、好ましくは約0.04~0.15質量%の割合で使用する。

【0118】

引掻耐性を向上させるための助剤のグループ(D.11)には、例えば、Tego社から入手可能な製品、TEGO(登録商標)Rad2100、TEGO(登録商標)Rad2200、TEGO(登録商標)Rad2500、TEGO(登録商標)Rad2600およびTEGO(登録商標)Rad2700が含まれ、これらは既に上述したとおりである。

【0119】

これら助剤について、有用な量は、グループ(D.6)で述べたものと同様であり、すなわちこれら添加剤は、典型的には、組成物の総質量に基づいて、約0.1~5.0質量%、好ましくは約0.1~3.0質量%の割合で使用する。

【0120】

染料のグループ(E.1)には、例えば、アゾ染料、金属錯体染料、塩基性染料、例えばジ-およびトリアリールメタン染料およびその塩、アゾメチン誘導体、ポリメチン、アントラキノン染料などのクラスの染料が含まれる。本発明による混合物に使用することができる適した染料の概要は、H. Zollingerによる著書、「Color Chemistry」、Wiley-VCH, Weinheim、第3版(2003年)に記載されている。

【0121】

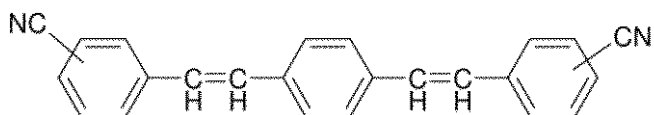
特に、光発色性染料、熱変色性染料または発光性染料、およびこれら特性の組み合わせを有する染料を本発明による組成物に加えることも可能である。典型的な蛍光染料に加えて、蛍光染料は光学的光沢剤を意味すると理解すべきである。

【0122】

後者の例には、ビススチリルベンゼン、特にシアノスチリル化合物のクラスが含まれ、式

【0123】

【化 3 0】



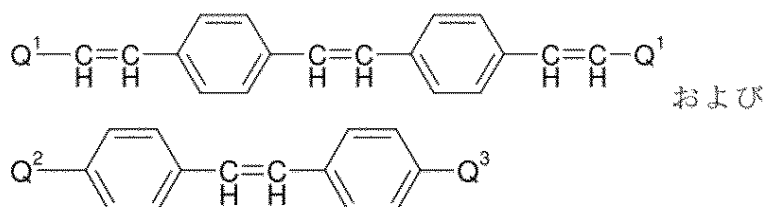
に対応する。

【 0 1 2 4】

スチルベンクラスからのさらなる適した光学的光沢剤は、例えば、式

【 0 1 2 5】

【化 3 1】



のものであり、

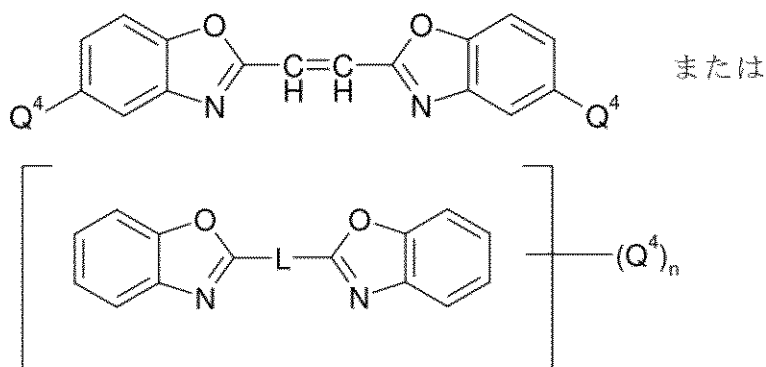
式中、 Q^1 は、各場合において $C_1 \sim C_4$ -アルコシカルボニルまたはシアノであり、 Q^2 は、 $C_1 \sim C_4$ -アルキル、特にメチルによって単置換または二置換されていてよいベンゾオキサゾール-2-イルであり、 Q^3 は $C_1 \sim C_4$ -アルコシカルボニルまたは3-($C_1 \sim C_4$ -アルキル)-1, 2, 4-オキサジアゾール-3-イルである。

【 0 1 2 6】

ベンゾオキサゾールのクラスからのさらなる適した光学的光沢剤は、例えば、式

【 0 1 2 7】

【化 3 2】



に従い、

式中、

 Q^4 は、各場合において $C_1 \sim C_4$ -アルキル、特にメチルであり、Lは式

【化 3 3】



10

20

30

40

50

のラジカルであり、

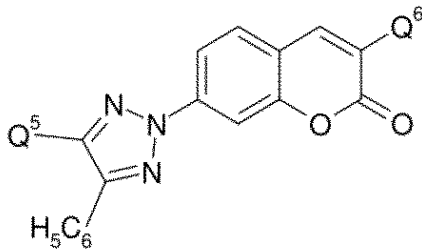
そして、 n は0～2の整数である。

【0128】

クマリンのクラスからの適した光学的光沢剤は、例えば、式

【0129】

【化34】



10

【0130】

を有し、式中、

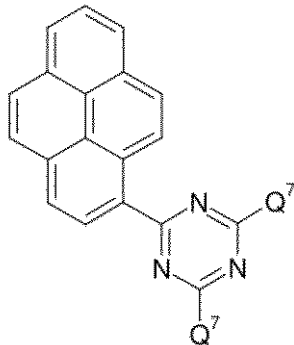
Q^5 は、 $C_1 \sim C_4$ -アルキルであり、そして

Q^6 は、フェニルまたは3-ハロピラゾール-1-イル、特に3-クロロピラゾール-1-イルである。

【0131】

ピレンのクラスからのさらなる適した光学的光沢剤は、例えば、式

【化35】



30

に対応し、式中、

Q^7 は、各場合において $C_1 \sim C_4$ -アルコキシ、特にメトキシである。

【0132】

上述の光沢剤は単独でも互いに混合しても使用することができる。

【0133】

上述の光学的光沢剤は一般に、それ自体知られている市販の製品である。それらは、例えばUllmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry、第5版、第A18巻、第156～161頁に記載されており、またはその記載の方法によって得ることができる。

40

【0134】

特に、所望の場合、ビススチリルベンゼンのクラス、特にシアノスチリルベンゼンのクラスからの1種以上の光学的光沢剤を使用する。後者は個々の化合物としても、また異性化合物の混合物としても使用することができる。

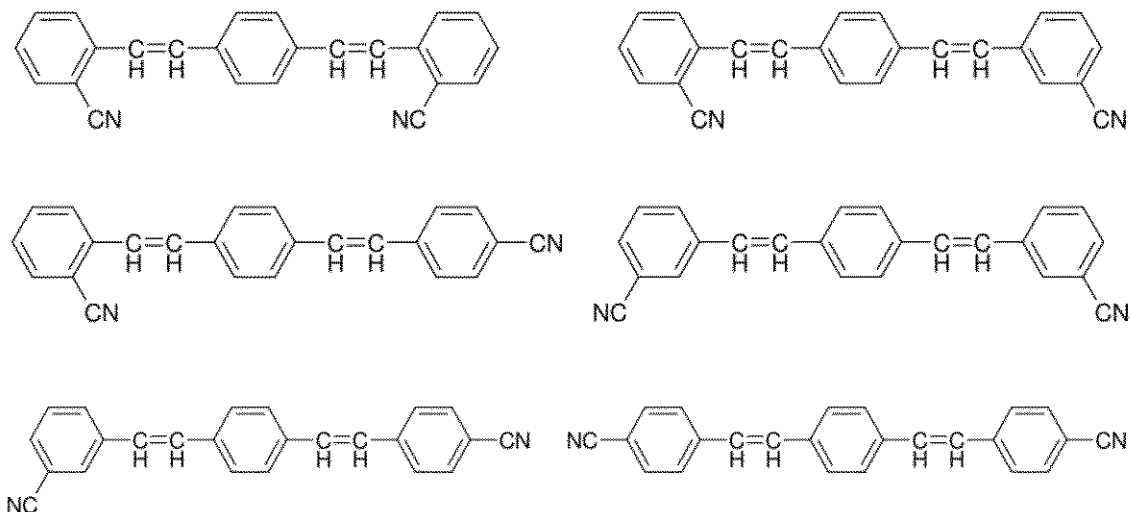
【0135】

この場合、異性体は、式

【0136】

50

【化 3 6】



10

に対応する。

【0137】

光学的光沢剤は、例えば、BASF SE社から、Ultraphor（登録商標）SF004、Ultraphor（登録商標）SFMO、Ultraphor（登録商標）SFMPおよびUltraphor（登録商標）SFPOとして市販されている。

20

【0138】

顔料のグループ（E. 2）には、無機顔料および有機顔料の両方が含まれる。本発明による混合物中に使用することができる無機有色顔料の概要は、H. Endrissによる著書、「Aktuelle anorganische Bunt-Pigmente」[「Current inorganic colored pigments」]（発行人U. Zoril, Curt-R. -Vincentz-Verlag, Hanover, 1997年）およびG. Buxbaumによる著書、「Industrial Inorganic Pigments」、Wiley-VCH, Weinheim、第3版、2005年に挙げられている。さらに、前記の著書に挙げられていない有用なさらなる顔料として、ピグメントブラック6およびピグメントブラック7（カーボンブラック）、ピグメントブラック11（酸化鉄ブラック、 Fe_3O_4 ）、ピグメントホワイト4（酸化亜鉛、 ZnO ）、ピグメントホワイト5（リトポン、 ZnS/BaSO_4 ）、ピグメントホワイト6（酸化チタン、 TiO_2 ）およびピグメントホワイト7（硫化亜鉛、 ZnS ）が挙げられる。

30

【0139】

本発明による混合物に添加することができる有機顔料の概要は、W. HerbstおよびK. Hungerによる著書、「Industrielle organische Pigmente」[「Industrial Organic Pigments」], Wiley-VCH, Weinheim、第3版、2004年に挙げられている。本発明による組成物には、磁性、導電性、光発色性、熱変色性または発光性顔料、およびこれら特性の組み合わせを有する顔料も加えることが可能である。

40

【0140】

いくつかの有機顔料、例えばLumogen（登録商標）Yellow0795（BASF SE社）に加えて、発光特性を有する有用な顔料として挙げられるのは、本質的にアルカリ土類金属酸化物、アルカリ土類金属／遷移金属酸化物、アルカリ土類金属／アルミニウム酸化物、アルカリ土類金属／シリコン酸化物またはアルカリ土類金属／リン酸化物、アルカリ土類金属ハロゲン化物、 Zn ／シリコン酸化物、 Zn ／アルカリ土類金属ハロゲン化物、希土類金属酸化物、希土類金属／遷移金属酸化物、希土類金属／アルミニウム酸化物、希土類金属／シリコン酸化物または希土類金属／リン酸化物、酸化希土類金属

50

硫化物または酸化希土類金属ハロゲン化物、酸化亜鉛、硫化亜鉛またはセレン化亜鉛、酸化カドミウム、硫化カドミウムまたはセレン化カドミウムまたは亜鉛／カドミウム酸化物、亜鉛／カドミウム硫化物または亜鉛／セレン化カドミウムをベースとした無機ドーブまたは非ドーブ化合物であり、ここでカドミウム化合物は、その毒性学のおよび生態学的関連性から重要性が低い。

【0141】

これらの化合物に使用されるドーブ剤は、通例、アルミニウム、スズ、アンチモン、希土類金属、例えばセリウム、ユーロピウムまたはテルビウム、遷移金属、例えばマンガン、銅、銀または亜鉛またはこれら元素の組み合わせである。

【0142】

例として以下に発光性顔料を特定するが、「化合物：元素（単数または複数）」という表記は、当該化合物が対応する元素（単数または複数）でドーブされていることを当業者に意味すると理解される。さらに、例えば「(P, V)」という表記は、顔料の固体構造中の対応する格子位置がランダムにリンとバナジウムによって占められていることを意味する。

【0143】

このような発光可能な化合物の例として、 $MgWO_4$ 、 $CaWO_4$ 、 $Sr_4Al_{14}O_{25} : Eu$ 、 $BaMg_2Al_{10}O_{27} : Eu$ 、 $MgAl_{11}O_{19} : Ce$ 、 Tb 、 $MgSiO_3 : Mn$ 、 $Ca_{10}(PO_4)_6(F, Cl) : Sb, Mn$ 、 $(SrMg)_2P_2O_7 : Eu$ 、 $SrMg_2P_2O_7 : Sn$ 、 $BaFCl : Eu$ 、 $Zn_2SiO_4 : Mn$ 、 $(Zn, Mg)F_2 : Mn$ 、 $Y_2O_3 : Eu$ 、 $YVO_4 : Eu$ 、 $Y(P, V)O_4 : Eu$ 、 $Y_2SiO_5 : Ce, Tb$ 、 $Y_2O_2S : Eu$ 、 $Y_2O_2S : Tb$ 、 $La_2O_2S : Tb$ 、 $Gd_2O_2S : Tb$ 、 $LaOBr : Tb$ 、 $ZnO : Zn$ 、 $ZnS : Mn$ 、 $ZnS : Ag$ 、 $ZnS / CdS : Ag$ 、 $ZnS : Cu$ 、 Al 、 $ZnSe : Mn$ 、 $ZnSe : Ag$ および $ZnSe : Cu$ が挙げられる。

【0144】

成分Fとしての光、熱および／または酸化安定剤の例として、以下のものが含まれる：アルキル化モノフェノール、例えば2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2-tert-ブチル-4, 6-ジメチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-n-ブチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-イソブチルフェノール、2, 6-ジシクロペンチル-4-メチルフェノール、2-(α-メチルシクロヘキシル)-4, 6-ジメチルフェノール、2, 6-ジオクタデシル-4-メチルフェノール、2, 4, 6-トリシクロヘキシルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メトキシメチルフェノール、直鎖状のまたは分岐状の側鎖を有するノニルフェノール、例えば2, 6-ジノニル-4-メチルフェノール、2, 4-ジメチル-6-(1'-メチルウンデシ-1'-イル)-フェノール、2, 4-ジメチル-6-(1'-メチルヘプタデシ-1'-イル)-フェノール、2, 4-ジメチル-6-(1'-メチルトリデシ-1'-イル)フェノールおよびこれら化合物の混合物、

アルキルチオメチルフェノール、例えば2, 4-ジオクチルチオメチル-6-tert-ブチルフェノール、2, 4-ジオクチルチオメチル-6-メチルフェノール、2, 4-ジオクチルチオメチル-6-エチルフェノールおよび2, 6-ジドデシルチオメチル-4-ノニルフェノール、

ハイドロキノンおよびアルキル化ハイドロキノン、例えば2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフェノール、2, 5-ジ-tert-ブチルハイドロキノン、2, 5-ジ-tert-アミルハイドロキノン、2, 6-ジフェニル-4-オクタデシルオキシフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチルハイドロキノン、2, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルステアレートおよびビス-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)アジペート、

10

20

30

40

50

トコフェロール、例えば α -トコフェロール、 β -トコフェロール、 γ -トコフェロール、 δ -トコフェロールおよびこれら化合物の混合物、およびトコフェロール誘導体、例えばトコフェリルアセテート、トコフェリルスクシネート、トコフェリルニコチネートおよびトコフェリルポリオキシエチレンスクシネート（「トコフェルソレート」）、

ヒドロキシル化ジフェニルチオエーテル、例えば2, 2'-チオビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、2, 2'-チオビス(4-オクチルフェノール)、4, 4'-チオビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、4, 4'-チオビス(6-tert-ブチル-2-メチルフェノール)、4, 4'-チオビス-(3, 6-ジ-sec-アミルフェノール)および4, 4'-ビス(2, 6-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ジスルフィド、

アルキリデンビスフェノール、例えば2, 2'-メチレンビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス-(6-tert-ブチル-4-エチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス[4-メチル-6-(α -メチルシクロヘキシル)フェノール]、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(6-ノニル-4-メチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-エチリデンビス(6-tert-ブチル-4-イソブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス[6-(α -メチルベンチル)-4-ノニルフェノール]、2, 2'-メチレンビス[6-(α , α -ジメチルベンジル)-4-ノニルフェノール]、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-メチレンビス-(6-tert-ブチル-2-メチルフェノール)、1, 1-ビス(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン、2, 6-ビス(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェノール、1, 1, 3-トリス(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン、1, 1-ビス(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-3-*n*-ドデシルメルカプトブタン、エチレングリコールビス[3, 3-ビス(3'-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)ブチレート]、ビス(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ジシクロペンタジエン、ビス[2-(3'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル)-6-tert-ブチル-4-メチルフェニル]テレフタレート、1, 1-ビス(3, 5-ジメチル-2-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-4-*n*-ドデシルメルカプトブタンおよび1, 1, 5, 5-テトラキス(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ペンタン、

O-, N-およびS-ベンジル化合物、例えば3, 5, 3', 5'-テトラ-tert-ブチル-4, 4'-ジヒドロキシジベンジルエーテル、オクタデシル4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルベンジルメルカプトアセテート、トリデシル4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルベンジルメルカプトアセテート、トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)アミン、ビス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)ジチオテレフタレート、ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)スルフィドおよびイソオクチル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルメルカプトアセテート、

芳香族ヒドロキシベンジル化合物、例えば1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2, 4, 6-トリメチルベンゼン、1, 4-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2, 3, 5, 6-テトラメチルベンゼンおよび2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)フェノール、

トリアジン化合物、例えば2, 4-ビス(オクチルメルカプト)-6-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、2-オクチルメルカプト-4, 6-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニリノ)

10

20

30

40

50

ー1, 3, 5-トリアジン、2-オクチルメルカプトー4, 6-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ー1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ー1, 2, 3-トリアジン、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)イソシアヌレート、2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルエチル)ー1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリスー(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニル)ヘキサヒドロー1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジシクロヘキシル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレートおよび1, 3, 5-トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、

10

ベンジルホスホネート、例えばジメチル2, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、ジエチル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、ジオクタデシル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネートおよびジオクタデシル5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルベンジルホスホネート、

アシルアミノフェノール、例えば4-ヒドロキシラウロイルアニリド、4-ヒドロキシステアロイルアニリドおよびオクチル-N-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)カルバメート、

例えば1価または多価アルコールのプロピオン酸エステルおよび酢酸エステル、例えばメタノール、エタノール、n-オクタノール、イソオクタノール、オクタデカノール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 9-ノナンジオール、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリスリトール、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、N, N'-ビス(ヒドロキシエチル)オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパンおよび4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2, 6, 7-トリオキサビシクロ[2.2.2]ーオクタン、

20

アミン誘導体をベースとしたプロピオン酸アミド、例えばN, N'-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニル)ヘキサメチレンジアミン、N, N'-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニル)トリメチレンジアミンおよびN, N'-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニル)ヒドラジン、

30

アスコルビン酸(ビタミンC)およびアスコルビン酸誘導体、例えばアスコルビルパルミテート、アスコルビルラウレートおよびアスコルビルステアレート、アスコルビルスルフェートおよびアスコルビルホスフェート、

アミン化合物ベースの抗酸化剤、例えばN, N'-ジイソプロピル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジ-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ビス(1, 4-ジメチルペンチル)-p-フェニレンジアミン、N, N'-ビス(1-エチル-3-メチルペンチル)-p-フェニレンジアミン、N, N'-ビス(1-メチルヘプチル)-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジシクロヘキシル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ビス(2-ナフチル)-p-フェニレンジアミン、N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-(1, 3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-(1-メチルヘプチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-シクロヘキシル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、4-(p-トルエンスルファモイル)ジフェニルアミン、N, N'-ジメチル-N, N'-ジ-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン、ジフェニルアミン、N-アリルジフェニルアミン、4-イソプロポキシジフェニルアミン、N-フェニル-1-ナフチルアミン、N-(4-tert-オクチルフェニル)-1-ナフチルアミン、N-フェニル-2-ナフチルアミン、オクチル置換されているジフェニルアミン、例えばp

40

50

、*p*′-ジ-*tert*-オクチルジフェニルアミン、4-*n*-ブチルアミノフェノール、4-*n*-ブチルアミノフェノール、4-*n*-オクテイルアミノフェノール、4-*n*-ドデカノイルアミノフェノール、4-*n*-オクタデカノイルアミノフェノール、ビス[4-メトキシフェニル]アミン、2, 6-ジ-*tert*-ブチル-4-ジメチルアミノメチルフェノール、2, 4-ジアミノジフェニルメタン、4, 4′-ジアミノジフェニルメタン、*N*, *N*, *N*′, *N*′-テトラメチル-4, 4′-ジアミノジフェニルメタン、1, 2-ビス[(2-メチルフェニル)アミノ]エタン、1, 2-ビス(フェニルアミノ)プロパン、(o-トリル)ピグアニド、ビス[4-(1′, 3′-ジメチルブチル)フェニル]アミン、*tert*-オクチル置換されている*N*-フェニル-1-ナフチルアミン、モノアルキル化およびジアルキル化された*tert*-ブチル/*tert*-オクチルジフェニルアミンの混合物、モノアルキル化およびジアルキル化されたノニルジフェニルアミンの混合物、モノアルキル化およびジアルキル化されたドデシルジフェニルアミンの混合物、モノアルキル化およびジアルキル化されたイソプロピル/イソヘキシルジフェニルアミンの混合物、モノアルキル化およびジアルキル化された*tert*-ブチルジフェニルアミンの混合物、2, 3-ジヒドロ-3, 3-ジメチル-4*H*-1, 4-ベンゾチアジン、フェノチアジン、モノアルキル化およびジアルキル化された*tert*-ブチル/*tert*-オクチルフェノチアジンの混合物、モノアルキル化およびジアルキル化された*tert*-オクチルフェノチアジンの混合物、*N*-アリルフェノチアジン、*N*, *N*, *N*′, *N*′-テトラフェニル-1, 4-ジアミノブト-2-エン、*N*, *N*-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)ヘキサメチレンジアミン、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)セバケート、2, 2, 2, 6-テトラメチルピペリジン-4-オンおよび2, 2, 2, 6-テトラメチルピペリジン-4-オール、

10

20

ホスファイトおよびホスホナイト、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、フェニルジアルキルホスファイト、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、ジステアリルペンタエリス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スリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ペンタエリス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)-ペンタエリスリトールジホスファイト、ジイソデシルオキシペンタエリス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)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4, 6-トリス(*tert*-ブチルフェニル))ペンタエリスリトールジホスファイト、トリスステアリル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ホナイト、6-イソオクチルオキシ-2, 4, 8, 10-テトラ-*tert*-ブチル-12*H*-ジベンゾ[d, g]-1, 3, 2-ジオキサホスホシン、6-フルオロ-2, 4, 8, 10-テトラ-*tert*-ブチル-12-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およびビス(2, 4-ジ-*tert*-ブチル-6-メチルフェニル)エチルホスファイト、

30

2-(2′-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、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*-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-(α, α-ジメチルベンジル)-2′-ヒドロキ

40

50

シフェニル) ベンゾトリアゾール、以下の、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、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-2'-ヒドロキシ-5'-(2-メト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-2'-ヒドロキシ-5'-(2-メチルフェニル)ベンゾトリアゾールおよび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]の混合物、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]-2H-ベンゾトリアゾールのポリエチレングリコール300との完全なエステル化の生成物; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2$ (式中、 $R=3'$ -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

硫黄含有ペルオキシド捕捉剤および硫黄含有抗酸化剤、例えば3,3'-チオジプロピオン酸のエステル、例えばラウリルエステル、ステアリルエステル、ミリスチルエステルおよびトリデシルエステル、メルカプトベンズイミダゾールおよび2-メルカプトベンズイミダゾールの亜鉛塩、ジブチル亜鉛ジチオカルバメート、ジオクタデシルジスルフィドおよびペンタエリスリトールテトラキス(β -ドデシルメルカプト)プロピオネート、2-ヒドロキシベンゾフェノン、例えば4-ヒドロキシ、4-メトキシ、4-オクチルオキシ、4-デシクロオキシ、4-ドデシルオキシ、4-ベンジルオキシ、4,2',4'-トリヒドロキシおよび2'-ヒドロキシ-4,4'-ジメトキシ誘導体、

20

非置換および置換安息香酸のエステル、例えば4-tert-ブチルフェニルサリチレート、フェニルサリチレート、オクチルフェニルサリチレート、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、2,4-ジ-tert-ブチルフェニル3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、オクタデシル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエートおよび2-メチル-4,6-ジ-tert-ブチルフェニル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、

30

アクリレート、例えばエチル α -シアノ- β , β -ジフェニルアクリレート、イソオクチル α -シアノ- β , β -ジフェニルアクリレート、メチル α -メトキシカルボニルシンナメート、メチル α -シアノ- β -メチル-p-メトキシシンナメート、ブチル- α -シアノ- β -メチル-p-メトキシシンナメートおよびメチル- α -メトキシカルボニル-p-メトキシシンナメート、

40

立体障害アミン、例えばビス(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)セバケート、ビス(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)スクシネート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジン-4-イル)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ン-4-イル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジン-4-イル)-n-ブチル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルマロネート、1-(2-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とコハク酸との縮合生成物、N,N'-ビス(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)ヘキサメチレンジアミンと4-tert-オクチルアミノ-2,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジンとの縮合生成物、トリス(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル

50

) ニトリロトリアセテート、テトラキス (2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル) 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、1, 1'- (1, 2-エチレン) 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ン-4-イル) 2-n-ブチル-2- (2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルベンジル) マロネート、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ン-4-イル) セバケート、ビス (1-オクチルオキシ-2, 2, 6, 5-テトラメチルピペリジン-4-イル) スクシネート、N, N'-ビス- (2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル) ヘキサメチレンジアミンと4-モルホリノ-2, 6-ジクロロ-1, 3, 5-トリアジンとの縮合生成物、2-クロロ-4, 6-ビス (4-n-ブチルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル) -1, 3, 5-トリアジンと1, 2-ビス (3-アミノプロピルアミノ) エタンとの縮合生成物、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ン-4-イル) -1, 3, 5-トリアジンと1, 2-ビス (3-アミノプロピルアミノ) エタンとの縮合生成物、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-テトラメチルピペリジン-4-イル) ピロリジン-2, 5-ジオン、3-ドデシル-1- (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン-4-イル) ピロリジン-2, 5-ジオン、4-ヘキサデシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンと4-ステアリルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンとの混合物、N, N'-ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル) ヘキサメチレンジアミンと4-シクロヘキシルアミノ-2, 6-ジクロロ-1, 3, 5-トリアジンとの縮合生成物、1, 2-ビス (3-アミノプロピルアミノ) エタンと2, 4, 6-トリクロロ-1, 3, 5-トリアジンとの縮合生成物、4-ブチルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、N- (2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル) -n-ドデシルスクシンイミド、N- (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン-4-イル) -n-ドデシルスクシンイミド、2-ウンデシル-7, 7, 9, 9-テトラメチル-1-オキサ-3, 8-ジアザ-4-オキソスピロ [4. 5] -デカン、7, 7, 9, 9-テトラメチル-2-シクロウンデシル-1-オキサ-3, 8-ジアザ-4-オキソスピロ [4. 5] デカンとエピクロロヒドリンとの縮合生成物、テトラメチロールアセチレンジアミンを有する4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンとポリ (メトキシプロピル-3-オキシ) - [4 (2, 2, 6, 6-テトラメチル) ピペリジニル] シロキサンとの縮合生成物、

オキサミド、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-ブトキサニリド、2, 2'-ジドデシルオキシ-5, 5'-ジ-tert-ブトキサニリド、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) オキサミド、2-エトキシ-5-tert-ブチル-2'-エトキサニリドおよびそれと2-エトキシ-2'-エチル-5, 4'-ジ-tert-ブトキサニリドとの混合物、オルト-およびパラ-メトキシ-二置換オキサニリドの混合物、およびオルト-およびパラ-エトキシ-二置換オキサニリドの混合物、および

2- (2-ヒドロキシフェニル) -1, 3, 5-トリアジン、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

10

20

30

40

50

(4-メチル-5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-トリ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-ブチルオキシプロポキシ)フェニル]-4, 6-ビス(2, 4-ジメチル)-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ポキシ)フェニル]-4, 6-ビス(2, 4-ジメチル)-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-ヒドロキシプロポキシ)-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、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-ドデシルオキシプロポキシ)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-ヘキシルオキシフェニル)-4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)-4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス[2-ヒドロキシ-4-(3-ブトキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]-1, 3, 5-トリアジンおよび2-(2-ヒドロキシフェニル)-4-(4-メトキシフェニル)-6-フェニル-1, 3, 5-トリアジン。

【0145】

IR吸収剤の成分Gとして使用されるのは、赤外線スペクトル域、すなわち $>750\text{ nm}$ 、例えば $751\text{ nm}\sim 1\text{ mm}$ に1つ以上の吸収帯を示す化合物である。好ましくは、近赤外線(NIR)領域、すなわち >750 (例えば 751) $\sim 2000\text{ nm}$ 、および場合によりさらに可視スペクトル域、特に $550\sim 750\text{ nm}$ にも吸収帯を1つ示す化合物である。化合物がIRおよび可視スペクトル域の両方で吸収を示す場合、それらはIR域において最大の吸収極大を示し、そして可視域において(多くの場合いわゆる吸収ショルダーの形の)より小さな極大を示すことが好ましい。特定の実施形態において、成分Gの化合物はさらに蛍光も示す。蛍光とは、電磁放射線(通例、可視光、UV放射線、X線または電子ビーム)の吸収によって励起された系が、同一の波長の光線(共鳴蛍光)またはより長い波長の放射線を自発的に発してエネルギーがより低い状態へ遷移することである。成分Gの好ましい化合物は、それらが蛍光する場合、IRスペクトル域、好ましくはNIRで蛍光を示す。

【0146】

このような化合物は、例えば、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、テトラセン、ペリレン、テリレン、クアテリレン、ペンタリレン、ヘキサリレン、アントラキノ、インダントロン、アクリジン、カルバゾール、ジベンゾフラン、ジナフトフラン、ベンズイミダゾール、ベンズチアゾール、フェナジン、ジオキサジン、キナクリドン、金属フタロシアニン、金属ナフタロシアニン、金属ポルフィリン、クマリン、ジベンゾフラノン、ジナフトフラノン、ベンズイミダゾロン、インディゴ化合物、チオインディゴ化合物、キノフタロン、ナフトキノフタロンおよびジケトピロロピロールから選択される。IRを吸収するおよび場合により蛍光性の特に好ましい成分Gの化合物は、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、テトラセン、ペリレン、テリレン、クアテリレン、ペンタリレンおよびヘキサリレンから選択され、より好ましくはペリレン、テリレンおよびクアテリレンから、および特にテリレンおよびクアテリレンから選択される。化合物は特にクアテリレンである。適した化合物は、WO 2008/012292に記載されており、これは参照によって本明細書に完全に組込まれる。

【0147】

本開示(単数または複数)はまた、複数のポリマー層および三次元パターンを含む三次元構造体を作るのに適した方法を提供する。

【0148】

よって本発明は、光重合3D印刷プロセス、特にバット光重合、またはフォトポリマージェットにおける、本発明による光硬化性組成物の使用に関する。

【0149】

三次元物品を製造する方法は、

- a) 本明細書に記載の光硬化性組成物を提供する工程、
 - b) 光硬化性組成物を化学線に曝露して、硬化した断面を形成する工程、
 - c) 工程(a)および(b)を繰り返して、三次元物品を構築する工程
- を含んでよい。

【0150】

いくつかの実施形態は、基材上にポリマー画像をパターンニングする方法を提供し、各方法は、

(a) 基材上に、本明細書に記載の組成物のいずれか1つの光硬化性組成物の層を堆積させる工程、

(b) 光硬化性組成物の層の一部に、適切な波長(単数または複数)を有する光を照射し、それによって重合域および非重合域のパターン化された層を提供する工程を含む。或る特定の他の実施形態は、パターンの非重合域の除去をさらに含む。

【0151】

本方法は、照射前に基材上に光硬化性組成物の複数の層を堆積させることを含んでよく、そのうちの少なくとも1つは本発明による光硬化性組成物である。

【0152】

照射された部分は、フォトマスクの使用を介し、光の直接書き込み適用による、干渉、ナノインプリント、または回折勾配リソグラフィーによる、インクジェット3D印刷、ステレオリソグラフィー、ホログラフィー、LCDまたはデジタルライトプロジェクション(DLP)により、パターン化される。

【0153】

光硬化性組成物は、当技術分野で知られている任意の多種多様な方法で照射してよい。パターンニングは、ポジティブまたはネガティブ画像のフォトマスクを使用するフォトリソグラフィー、干渉リソグラフィー(すなわち、回折格子を使用する)、回折勾配リソグラフィーによる近接場ナノパターンニング、または光の直接のレーザー書き込み適用、例えばマルチフォトリソグラフィー、ナノインプリントリソグラフィー、インクジェット3D印刷、ステレオリソグラフィーおよびステレオリソグラフィーのデジタルマイクロミラーアレイバリエーション(一般に、デジタルライトプロジェクション(DLP)と呼ばれる)により達成されてもよい。光硬化性組成物は、例えば、デジタルライトプロジェクション(DLP)を含む、ステレオリソグラフィ法を使用して構造体を調製するのに特に適している。光硬化性組成物は、例えばバット重合を使用してバルク構造体として処理されてもよく、この場合フォトポリマーは、並進または回転させた基材上に直接硬化され、照射は、ステレオリソグラフィー、ホログラフィー、またはデジタルライトプロジェクション(DLP)を介してパターン化される。

【0154】

ステレオリソグラフィー(SLA)とは、三次元印刷技術の一形態であり、光重合(光によって分子の鎖が結合し、ポリマーが形成されるプロセス)を利用して、モデル、プロトタイプ、パターン、生産部品などを一層ずつ作ること(いわゆる「付加製造」)である。そしてこれらポリマーが、三次元の固体の本体を構成する。典型的に、SLA付加製造プロセスでは、液体の感光性材料に浸されたビルドトレイを有するビルドプラットフォームを使用する。製造するアイテムの3Dモデルは、関連する3Dプリンタソフトウェアにインポートされる。このソフトウェアは、3Dモデルを2D画像にスライスし、次いでこれをビルドプラットフォームに投影してフォトポリマーに露光する。

【0155】

US 4575330の図3は、印刷に対する既知の先行技術の「トップダウン」アプローチを描いている。容器21には、UV硬化性液体22などが充填され、指定された作業面23が提供される。プログラム可能な紫外線(UV)光源26は、表面23の平面内に紫外線光のスポット27を生成する。スポット27は、光源26の一部であるミラーやそ

10

20

30

40

50

の他の光学的または機械的な要素の動きによって、表面 23 を横切って移動可能である。表面 23 上のスポット 27 の位置は、コンピュータ 28 によって制御される。容器 21 内の移動可能なエレベータプラットフォーム 29 は、選択的に上下に移動し、プラットフォームの位置はコンピュータ 28 によって制御される。エレベータプラットフォームは、機械的、空氣的、油圧的または電氣的に駆動でき、通常、光学的または電子的なフィードバックを使用して、その位置を正確に制御する。装置が動作すると、30a、30b、30c のような統合された積層体を段階的に構築することにより、三次元物体 30 を生成する。この動作の間、UV 硬化性液体 22 の表面は容器 21 内で一定のレベルに維持され、UV 光のスポット 27 はプログラムされた方式で作業面 23 を横切って移動する。液体 22 が硬化して固體材料が形成されると、最初は表面 23 のすぐ下にあったエレベータプラットフォーム 29 が、任意の適切なアクチュエータによってプログラムされた方式で表面から下に動かされる。このようにして、最初に形成されていた固體材料が表面 23 の下に取り込まれ、新しい液体 22 が表面 23 を横切って流れる。この新しい液体の一部は、今度は、プログラムされた UV 光スポット 27 によって固體材料に変換され、新しい材料は、その下の材料に接着的に接続される。このプロセスは、三次元物体 30 全体が形成されるまで続けられる。

【0156】

コンピュータ制御されたポンプ（図示されず）を使用して、作業面 23 で液体 22 のレベルが一定に保たれる。適切なレベル検出システムおよびフィードバックネットワークを使用して、流体ポンプまたは液体置換装置を駆動し、流体体積の変化を相殺し、表面 23 で一定の流体レベルを維持することができる。あるいは、源 26 を感知されたレベル 23 に関連して動かし、作業面 23 での鋭い焦点を自動的に維持することができる。これらの代替法はすべて、コンピュータ制御システム 28 と連動して動作する従来のソフトウェアによって容易に実現することができる。

【0157】

代替アプローチは、US 4575330 の図 4 に描かれているように、アイテムを「ボトムアップ」から構築することである。このアプローチでは、UV 硬化性液体 22 は、硬化性液体 22 と非混和性かつ非湿潤性である、より重い UV 透明液体 32 上に浮かぶ。例として、エチレングリコールまたは重水が中間液体層 32 に適している。図 4 のシステムでは、三次元物体 30 は、図 3 のシステムで示したように、下に降りてさらに液状媒体の中に入るのではなく、液体 22 から引き上げられる。特に、図 4 の UV 光源 26 は、液体 22 と非混和性中間液体層 32 との間の界面にスポット 27 を集中させ、UV 放射は、容器 21 の底部に支持された石英等の適した UV 透過窓 33 を通過する。

【0158】

WO 2018106977 によれば、および樹脂をその液相からただ印刷することに代えて、アイテムの 1 つ以上の層は、（ビルド表面 23 で）発泡させた樹脂から印刷される。

【0159】

WO 2018106977 の図 3 は、樹脂発泡体がプリンタのソース材料である付加製造法および装置の代表的な実施例を示している。トップダウンの印刷方法が描かれている。この例示的な実施形態では、SLA 装置は、放射線源 300（例えば、DLP、レーザー、電子ビーム（EB）、X 線などとスキャナー）と、フォトリソマー樹脂 306 を保持するタンク 305 内でビルドプラットフォーム 304 を垂直に上下に移動させる移動制御機構 302（例えば、ステッピングモーター）と、水平に掃引するスリーパー 308（「リコータ」ブレードとも呼ばれる）とを備える。これらの要素は、先に説明した方法で部品 310 を印刷するために使用される。SLA 装置は、プリンタインターフェイス、すなわちプリントされる層での樹脂発泡体の製造を容易にするために、発泡体製造および搬出機構で強化されている。この目的のために、機構は、発泡容器または圧力容器 312、電気機械式バルブ 314、およびホースまたはチューブ 316 を備える。マニホールド 318 がスリーパー 308 に取り付けられ、発泡樹脂をビルド表面の最上層に均等に分配する。特に、そして描かれているように、発泡容器は、液体樹脂および適したガス（例えば、C

O₂、N₂Oなど)を受け取る。ガスは、発泡容器内の液体樹脂に溶解し(例えば、振盪、欠け(missing)、攪拌などにより)、バルブ314が、例えば、ソレノイドまたは他の電気機械的、空氣的、光学的、または電子的な制御装置により作動したときに、ホース316を介してビルドプレート／プラットフォームに選択的に供給される。典型的には、機構は、コンピュータを使用したプログラム制御下にあり、これは、プリンタを制御するために使用するのと同じコンピュータであってもよい。この実施形態では、機構は、発泡体の生成に必要であれば、液体容器内の気体を振盪などして溶解させるための泡立て器320(例えば、機械的な攪拌器、超音波装置など)を含む。

【0160】

樹脂とガスの混合物が(マニホールド318を介してビルドプレート上に直接)供給されると、(圧力が低い)液体混合物からガスが自然に蒸発し、放射線硬化性の発泡体が生成される。スーパースーパー308によってプレート上に発泡体を均等に広げ、次にライトエンジンを作動させて適切な画像を表示し、発泡体を硬化(固化)させて層を形成する。層が形成されると、移動制御機構がプラットフォームを下降させ、アイテムの次の層を構築できるようにする。その後このプロセスを繰り返し、再度、好ましくは印刷インターフェースで発泡体層を使用する。好ましい技術では、層ごとの付加製造を使用するが、例えば2つのレーザーが発泡樹脂のタンク内で交差し、その場所で樹脂を硬化させるレーザーホログラフィーなど、他の製造法を使用して発泡体を加工し、ビルドアイテムを製造してもよい。

【0161】

本発明による光硬化性組成物は、好ましくは、バット光重合で使用される。

【0162】

一実施形態においては、本発明はバット光重合を含む方法に関し、ここで本発明による光硬化性組成物を、並進または回転させた基材上に直接硬化させ、照射をステレオリソグラフィ、ホログラフィ、またはデジタルライトプロジェクション(DLP)を介してパターン化する。

【0163】

別の実施形態では、本発明は、本発明による光硬化性組成物を用いた三次元物品の製造方法であって、以下の工程、

- a) 本発明による光硬化性組成物の第1の層を製造する工程、
- b) 前記第1の層をUV放射に曝露して、前記第1の層を所定のパターンで固化する工程、
- c) 本発明による光硬化性組成物の第2の層を、前記固化した第1の層上に適用する工程、
- d) 前記第2の層をUV放射に曝露して、前記第2の層を所定のパターンで固化する工程、
- e) 所定の三次元物品が形成されるまで工程a)～d)を繰り返す工程を含む方法に関する。

【0164】

本発明はまた、上述の方法によって得ることができる三次元物品にも関する。

【0165】

さらに、本発明は、本発明による光硬化性組成物の硬化した生成物である三次元物品にも関する。

【0166】

以下の実施例は、本発明を制限することなく説明するものである。

【実施例】

【0167】

一般的なウレタン(メタ)アクリレートの合成

温度素子PT100、窒素フロー、機械的攪拌器および加熱フードを備えた好適な三口丸底フラスコに、計算量のイソシアネート(TDI、HDI、H12MDI、IPDI)

を充填して、ウレタン（メタ）アクリレートを調製した。材料を50℃まで加熱した。いくつかの実験では（表1のレシピを参照）、触媒1を加えた。続いて、ポリオール1を加えた。使用した場合には、任意のさらなるポリオール2をその後に加えた。すべての成分を加えた後、系を窒素でフラッシュし、反応中窒素雰囲気下に保った。混合物を80℃に加熱し、この温度で2時間保持した。次いで、混合物を60℃まで冷却し、プレポリマーのNCO値を決定した。すべてのNCO基を飽和させるのに必要なヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの量を計算し、空気下60℃で加えた。反応混合物をこの温度で1時間攪拌したところ、通常のようにNCOがほぼ0まで減少した。最終的なウレタンアクリレートは、適したバイアル内で空気下室温（RT）に保持した。24時間後、粘度を測定した。

10

【0168】

NCO含有量は、DIN EN ISO 11909に準拠して決定した。第一級および第二級アミンは、遊離イソシアネート基と反応して尿素基になる。この反応は、過剰なアミン下で定量的であった。反応が完了した後、塩酸で逆滴定して過剰なアミンを決定した。

【0169】

ポリオールの粘度は、コーン／プレート型Brookfield粘度計／CAP 200 0+、および直径が9.53mmで角度が1.8°のスピンドルを使用して、せん断速度100 s⁻¹で、DIN EN ISO 3219に準拠して60℃で決定した。

【0170】

本発明のフォトポリマーおよび機械的試験用試料の調製

20

合成したウレタン（メタ）アクリレート25gを、表2に特定する比率のアクリロイルモルホリンおよび1.5wt-%の光開始剤TPOと混合した。混合は、アルミ箔で昼間の光から保護された100mlのガラス瓶を使用し、水浴中70℃で30分間攪拌して行った。得られた透明でわずかに黄色がかった混合物を、40～50℃で自家製のシリコン型（ProtoSil RTV 245、altropol社、ショア硬度50）に移し、段階的に硬化させた。工程1：低エネルギーUVA蛍光ランプ（Silvania Blacklight BL368）下、10cmの距離で60秒間の硬化。工程2：ベルトコンベア上にわたって配置した365nmのUV-LED（Hoerle Powerline AC）（1パスあたり500mJ/cm²）下、2500mJ/cm²（引張試験、2mm厚の試験片）および5000mJ/cm²（アイゾット衝撃強度、4mm厚の試験片）の総UV用量で硬化。確実に均一に硬化させるため、試験片の両面に照射した。相対湿度50%で24時間保管した後、DIN EN ISO 527-1（試験片タイプ5A）に準拠してZwick Roell社の10kN Pro Lineを使用し、およびDIN EN ISO 180に準拠してZwick Roell社のHIT振り子式衝撃試験機B5113.300（5.5Jの振り子）を使用して、試験片の機械的特性を試験した。

30

【0171】

フォトポリマーの粘度は、コーン／プレート型（直径60mm、コーン角2°）レオメーター（HR-1 Discovery、TA Instruments社）を使用して、50℃で100 s⁻¹のせん断速度で決定した。

40

【0172】

すべてのUV用量は、UV-Control 3CT（UV-technik meyer gmbh社）を用いて測定した。

【0173】

TDI：NCO含有量48%の2,4-トルエンジイソシアネート（2,4-TDI、80%）および2,6-TDI（20%）の混合物である。商品名 BASF社：Lupranat T80A

HDI：NCO含有量50%の1,6-ヘキサンジイソシアネートである。商品名 BASF社：Basonat H

H12MDI：NCO含有量32%のジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネー

50

トである。商品名 Evonik社：Vestanat H12MDI
IPID：NCO含有量38%のイソホロンジイソシアネートである。商品名 Evonik社：Vestanat IPDI

ポリオール1：アジピン酸、エチレングリコールおよび1,4-ブタンジオールをベースとするポリエステルポリオールであり、OH値=55mg KOH/g、官能価=2である。商品名 BASF社：Lupraphen 6601/3

ポリオール2：BASF社のプロパン-1,2,3-トリオールである。

触媒1：スズベースの触媒である。商品名 BASF社：Fomrez UL28

HEA：Sigma Aldrich社から購入したヒドロキシエチルアクリレートである（96%、阻害剤として200~650ppmのモノメチルエーテルハイドロキノンを含む）。 10

HEMA：Sigma Aldrich社から購入したヒドロキシエチルメタクリレートである（97%、阻害剤として250ppm以下のモノメチルエーテルハイドロキノンを含む）。 20

【0174】

表2の例から、本発明による組成物の使用によって、これまで不可能であった機械的特性の組み合わせ（E弾性率、破断伸びおよび衝撃強度）の達成が可能であることがわかる。Laromer（登録商標）UA9089：アクリロイルモルホリンの比率を変えることによって比較例ではE弾性率を増減させることができた一方で、比較例の組成物から得られた対応する衝撃強度の値は、実施例1~5の組成物から得られた衝撃強度の値と比較して著しく低い。さらに、本発明による組成物については破断伸びが大幅に高く、その優れた機械的特性が確認された。

【0175】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1

	ポリエステルウレタン シアクリレート1	ポリエステルウレタン メタクリレート1	ポリエステルウレタン シアクリレート2	ポリエステルウレタン シアクリレート3	ポリエステルウレタン シアクリレート4
TDI [g]	19.5	19.5	-	-	-
HDI [g]	-	-	20.7	-	-
H12MDI [g]	-	-	-	20.1	-
IPDI [g]	-	-	-	-	20.0
ポリオール1 [g]	80.5	80.5	79.3	79.9	80.0
ポリオール2 [g]	0.5	-	-	-	-
触媒1			-		0.01
HEA [g]	14.7	-	19.8	7.9	10.2
HEMA [g]	-	19	-	-	-

【 0 1 7 6 】

10

20

30

40

50

【表 2】

表 2

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
成分	Wt-%	Wt-%	Wt-%	Wt-%	Wt-%	Wt-%	Wt-%	Wt-%
アクリロイルモルホリン ¹⁾	49.25	49.25	59.25	49.25	49.25	49.25	59.10	39.40
ポリエステルウレタンアクリレート 1	49.25	-	-	-	-	-	-	-
ポリエステルウレタンメタクリレート 1	-	49.25	-	-	-	-	-	-
ポリエステルウレタンアクリレート 2	-	-	39.25	-	-	-	-	-
ポリエステルウレタンアクリレート 3	-	-	-	49.25	-	-	-	-
ポリエステルウレタンアクリレート 4	-	-	-	-	49.25	-	-	-
Laromer(登録商標) UA 9089 ²⁾	-	-	-	-	-	49.25	39.40	59.1
Omnirad(登録商標) TPO ³⁾	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
50℃/100 s ⁻¹ での粘度[mPas]	413	356	182	772	428	49	46	85
E弾性率[MPa]	1280 ± 57	1460 ± 116	1322 ± 160	749 ± 33	1010 ± 24	1662 ± 325	1706 ± 214	1347 ± 178
破断引張強さ [MPa]	46 ± 0.3	46 ± 3.5	40 ± 2.7	29 ± 6.8	36 ± 3.6	56.1 ± 5.9	58.0 ± 9.2	45.7 ± 7.1
破断伸び [%]	150 ± 37	99 ± 34	30 ± 7.3	180 ± 71	174 ± 11	7.6 ± 1.9	3.1 ± 0.6	11.2 ± 4.8
アイゾット衝撃強度 (ノッチなし)[kJ/m ²]	>135 ⁴⁾	>135 ⁴⁾	132	>135 ⁴⁾	>135 ⁴⁾	49 ± 1.9	35 ± 20	55 ± 15
アイゾット衝撃強度 (ノッチあり)[J/m]	29.3 ± 1.3	24.9 ± 1.3	-	-	-	18.8 ± 1.1	21.1 ± 1.9	20.3 ± 1.1

¹⁾ Rahm AG社、²⁾ BASF社、³⁾ IGM Resins社、⁴⁾ 衝撃強度試験機器の限界 (5.5 J の振り子)

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

B 2 9 C	64/124 (2017.01)	B 2 9 C	64/124
B 2 9 C	64/264 (2017.01)	B 2 9 C	64/264
B 3 3 Y	10/00 (2015.01)	B 3 3 Y	10/00
B 3 3 Y	80/00 (2015.01)	B 3 3 Y	80/00

(74)代理人 100194135

弁理士 山口 修

(74)代理人 100206069

弁理士 稲垣 謙司

(72)発明者 フクス, アンドレ

スイス、4 0 5 7 バーゼル、クリベックシュトラッセ 1 4 1

(72)発明者 コルデス, クラウディア ギゼラ

ドイツ、4 9 4 4 8 レムフェルデ、エラストグランシュトラッセ 6 0

(72)発明者 ヴァーグナー, ヘンドリク

ドイツ、4 9 4 4 8 レムフェルデ、エラストグランシュトラッセ 6 0

審査官 久保 道弘

(56)参考文献

特開平 0 8 - 0 5 9 7 5 9 (J P, A)

国際公開第 2 0 1 2 / 0 4 5 6 6 0 (W O, A 1)

特開 2 0 0 4 - 3 0 7 7 8 3 (J P, A)

特開 2 0 0 4 - 1 1 5 7 7 1 (J P, A)

特開 2 0 1 8 - 0 7 9 6 1 7 (J P, A)

特開 2 0 0 1 - 2 0 0 0 2 5 (J P, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B名)

C 0 8 F 2 9 0 / 0 6

C 0 8 G 1 8 / 6 7

C 0 8 G 1 8 / 7 4

C 0 8 G 1 8 / 4 2

C 0 8 F 2 / 5 0

B 2 9 C 6 4 / 1 2 4

B 2 9 C 6 4 / 2 6 4

B 3 3 Y 1 0 / 0 0

B 3 3 Y 8 0 / 0 0