

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4225898号  
(P4225898)

(45) 発行日 平成21年2月18日(2009.2.18)

(24) 登録日 平成20年12月5日(2008.12.5)

(51) Int.Cl.

F 1

C07F 9/50	(2006.01)	C07F 9/50	
C07F 9/52	(2006.01)	C07F 9/52	
C07F 9/572	(2006.01)	C07F 9/572	Z
C07F 9/6533	(2006.01)	C07F 9/6533	
C08F 2/48	(2006.01)	C08F 2/48	

請求項の数 12 (全 69 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-523295 (P2003-523295)  
 (86) (22) 出願日 平成14年8月13日 (2002.8.13)  
 (65) 公表番号 特表2005-501124 (P2005-501124A)  
 (43) 公表日 平成17年1月13日 (2005.1.13)  
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2002/009045  
 (87) 國際公開番号 WO2003/019295  
 (87) 國際公開日 平成15年3月6日 (2003.3.6)  
 審査請求日 平成17年8月10日 (2005.8.10)  
 (31) 優先権主張番号 1542/01  
 (32) 優先日 平成13年8月21日 (2001.8.21)  
 (33) 優先権主張国 スイス (CH)

(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 100075225  
 弁理士 篠田 文雄  
 (74) 代理人 100113653  
 弁理士 東田 幸四郎  
 (72) 発明者 ヴォルフ, ジャン-ピエール  
 スイス国、ツェーハー-4464 マイス  
 プラッハ、ヒルメートヴェーク 6  
 最終頁に続く

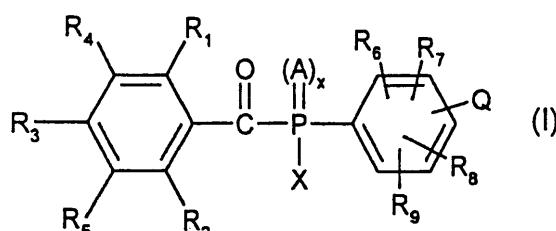
(54) 【発明の名称】深色モノー及びビスーアシルホスフィンオキシド及びスルフィド並びに光開始剤としてのこれらの使用

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記式(I) :

## 【化 1】



10

〔式中、

A は、S 又はO であり；

x は、0 又は1 であり；

Q は、S R<sub>10</sub> 又はN (R<sub>11</sub>) (R<sub>12</sub>) であり；R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> は、それぞれ他と独立に、C<sub>1</sub> ~ C<sub>24</sub> アルキル、O R<sub>10</sub>、C F<sub>3</sub> 又はハロゲンであり；R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> 及び R<sub>5</sub> は、それぞれ他と独立に、水素、C<sub>1</sub> ~ C<sub>24</sub> アルキル、O R<sub>10</sub> 又はハロゲンであるか；あるいは R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> 及び / 又は R<sub>5</sub> 基のうちの 2 つは一緒になつ

20

て、O、S若しくはNR<sub>13</sub>が割り込んでいないか又は割り込んでいるC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキレンを形成し；

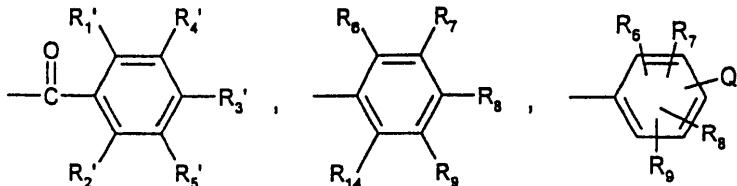
R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>及びR<sub>9</sub>は、それぞれ他と独立に、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>24</sub>アルキル；非連続のO原子が1回以上割り込んでおり、かつ非置換であるか、又はOH及び/若しくはSHにより置換されているC<sub>2</sub>～C<sub>24</sub>アルキルであるか；あるいはR<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>及びR<sub>9</sub>は、OR<sub>10</sub>、ハロゲン；又は非置換であるか、若しくはC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキルにより1回以上置換されているフェニルであり；

R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>は、それぞれ他と独立に、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>24</sub>アルキル、C<sub>2</sub>～C<sub>24</sub>アルケニル、C<sub>3</sub>～C<sub>8</sub>シクロアルキル、フェニル、ベンジル、又は非連続のO原子が1回以上割り込んでおり、かつ非置換であるか、若しくはOH及び/若しくはSHにより置換されているC<sub>2</sub>～C<sub>20</sub>アルキルであるか；あるいはR<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>は、これらが結合しているN原子と一緒にになって、O若しくはS原子又はNR<sub>13</sub>基も含んでいてもよい、5員又は6員環を形成し；

R<sub>13</sub>は、水素、フェニル、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキル、又はO若しくはSが1回以上割り込んでおり、かつ非置換であるか、若しくはOH及び/若しくはSHにより置換されているC<sub>2</sub>～C<sub>12</sub>アルキルであり；

Xは、下記式：

【化2】

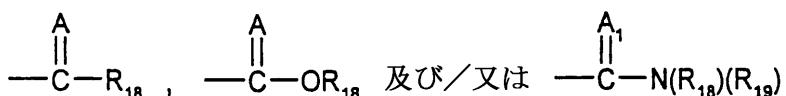


10

20

で示される基又はOR<sub>10</sub>であるか；あるいはXは、非置換であるか、又はOR<sub>15</sub>、SR<sub>15</sub>、N(R<sub>16</sub>)(R<sub>17</sub>)、フェニル、ハロゲン、CN、-N=C=A、下記式：

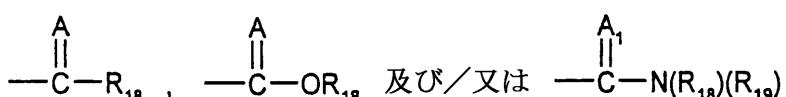
【化3】



30

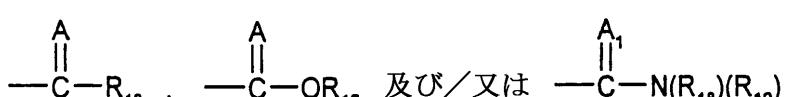
で示される基により1回以上置換されているC<sub>1</sub>～C<sub>24</sub>アルキルであるか；あるいはXは、O、S又はNR<sub>13</sub>が1回以上割り込んでおり、かつ非置換であるか、又はOR<sub>15</sub>、SR<sub>15</sub>、N(R<sub>16</sub>)(R<sub>17</sub>)、フェニル、ハロゲン、下記式：

【化4】



で示される基により置換されているC<sub>2</sub>～C<sub>24</sub>アルキルであるか；あるいはXは、O、S若しくはNR<sub>13</sub>が割り込んでいないか又は1回以上割り込んでおり、かつ非置換であるか、又はOR<sub>15</sub>、SR<sub>15</sub>、N(R<sub>16</sub>)(R<sub>17</sub>)、フェニル、CN、-N=C=A、下記式：

【化5】



40

で示される基により1回以上置換されているC<sub>1</sub>～C<sub>24</sub>アルコキシであるか；あるいはXは、下記式：

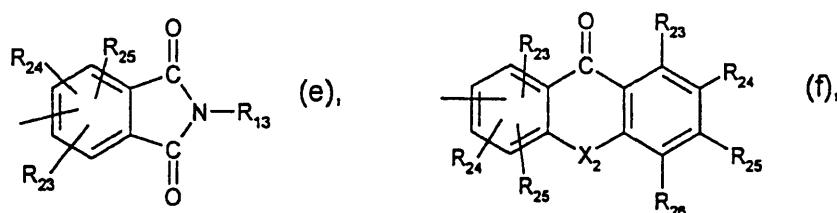
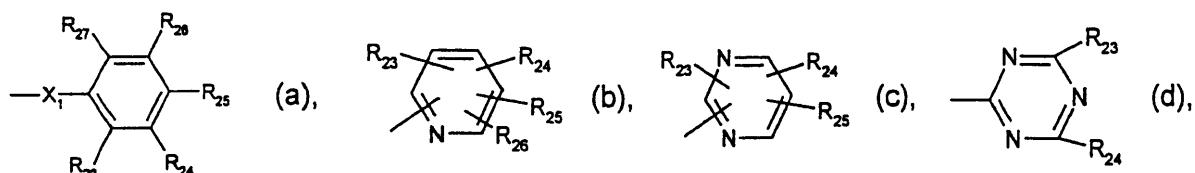
【化6】



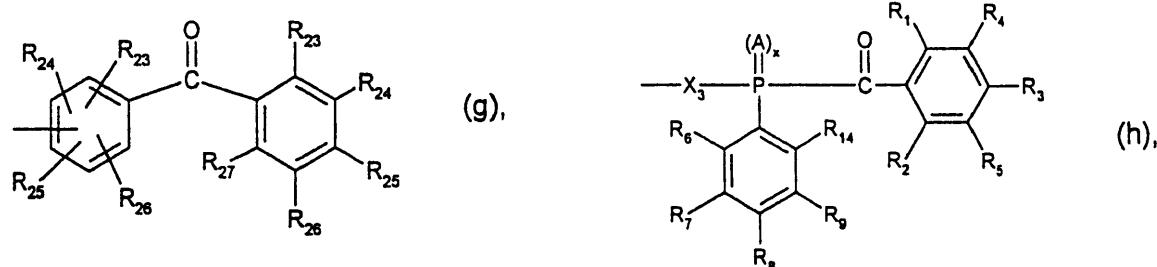
で示される基であるか；あるいはXは、非置換であるか、若しくはC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキル、OR<sub>10</sub>、CF<sub>3</sub>若しくはハロゲンにより置換されているC<sub>3</sub>～C<sub>24</sub>シクロアルキル；又は非置換であるか、若しくはC<sub>6</sub>～C<sub>14</sub>アリール、CN、(CO)OR<sub>15</sub>若しくは(CO)N(R<sub>18</sub>)(R<sub>19</sub>)により置換されているC<sub>2</sub>～C<sub>24</sub>アルケニルであるか；あるいはXは、C<sub>3</sub>～C<sub>24</sub>シクロアルケニルであるか、又は式(a)～(o)：

10

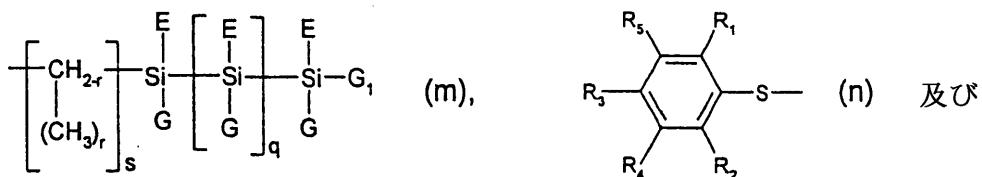
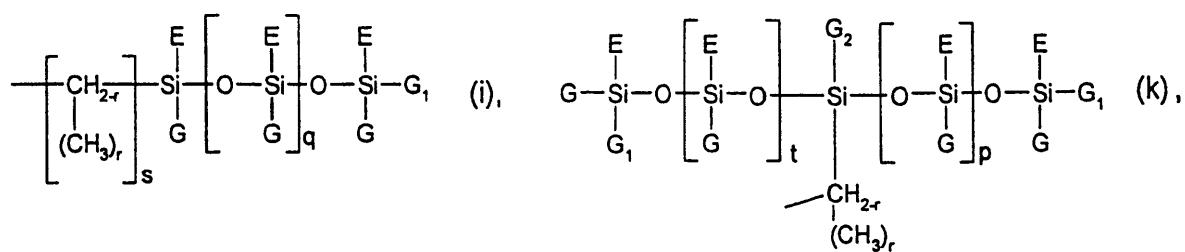
【化7】



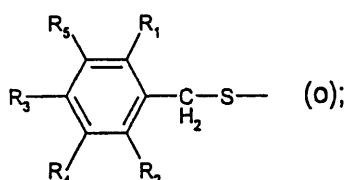
20



30



40



50

で示される基の内の 1 つであるか；あるいは X は、C<sub>1</sub> ~ C<sub>24</sub>アルキルチオ（ここで、アルキル基は、非連続の O 若しくは S が割り込んでいないか又は 1 回以上割り込んでおり、かつ非置換であるか、又は OR<sub>15</sub>、SR<sub>15</sub> 及び / 若しくはハロゲンにより置換されている）であり；

A<sub>1</sub> は、O、S 又は NR<sub>21</sub> であり；

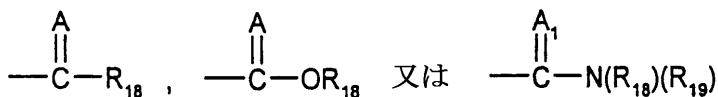
R<sub>14</sub> は、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub> 及び R<sub>9</sub> について挙げた意味のうちの 1 つを有し；

R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> は、それぞれ他と独立に、R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> について挙げた意味のうちの 1 つを有し；

R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> 及び R<sub>5</sub> は、それぞれ他と独立に、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> 及び R<sub>5</sub> について挙げた意味のうちの 1 つを有し；

R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub> 及び R<sub>17</sub> は、それぞれ他と独立に、R<sub>10</sub> について挙げた意味のうちの 1 つを有するか、あるいは下記式：

【化 8】



で示される基であり；

R<sub>18</sub> 及び R<sub>19</sub> は、それぞれ他と独立に、水素、C<sub>1</sub> ~ C<sub>24</sub>アルキル、C<sub>2</sub> ~ C<sub>12</sub>アルケニル、C<sub>3</sub> ~ C<sub>8</sub>シクロアルキル、フェニル、ベンジル；又は O 若しくは S が割り込んでいないか又は 1 回以上割り込んでおり、かつ非置換であるか、若しくは OH により置換されている C<sub>2</sub> ~ C<sub>20</sub>アルキルであり；

R<sub>20</sub> は、OR<sub>15</sub> 若しくはハロゲンにより 1 回以上置換されている C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub>アルキルであるか；又は非連続の O 原子が 1 回以上割り込んでおり、かつ非置換であるか、若しくは OR<sub>15</sub> 若しくはハロゲンにより 1 回以上置換されている C<sub>2</sub> ~ C<sub>20</sub>アルキルであるか；あるいは R<sub>20</sub> は、C<sub>2</sub> ~ C<sub>20</sub>アルケニル又は C<sub>2</sub> ~ C<sub>12</sub>アルキニルであるか；あるいは R<sub>20</sub> は、ハロゲン、NO<sub>2</sub>、C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub>アルキル、OR<sub>10</sub> 又は C(O)OR<sub>18</sub> により 1 回以上置換されている C<sub>3</sub> ~ C<sub>12</sub>シクロアルケニルであるか；又は C<sub>7</sub> ~ C<sub>16</sub>アリールアルキル若しくは C<sub>8</sub> ~ C<sub>16</sub>アリールシクロアルキルであり；

R<sub>21</sub> 及び R<sub>22</sub> は、それぞれ他と独立に、水素；OR<sub>15</sub>、ハロゲン、スチリル、メチルスチリル若しくは -N=C=A により 1 回以上置換されている C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub>アルキル；又は非連続の O 原子が 1 回以上割り込んでおり、かつ非置換であるか、若しくは OR<sub>15</sub>、ハロゲン、スチリル若しくはメチルスチリルにより 1 回以上置換されている C<sub>2</sub> ~ C<sub>20</sub>アルキルであるか；あるいは R<sub>21</sub> 及び R<sub>22</sub> は、それぞれ他と独立に、C<sub>2</sub> ~ C<sub>12</sub>アルケニル；-N=C=A 若しくは -CH<sub>2</sub>-N=C=A により置換されており、更に 1 つ以上の C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub>アルキル置換基により置換されていてもよい C<sub>5</sub> ~ C<sub>12</sub>シクロアルキルであるか；あるいは R<sub>21</sub> 及び R<sub>22</sub> は、それぞれ他と独立に、非置換であるか、又はハロゲン、NO<sub>2</sub>、C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>2</sub> ~ C<sub>4</sub>アルケニル、OR<sub>10</sub>、-N=C=A、-CH<sub>2</sub>-N=C=A 若しくは C(O)OR<sub>18</sub> により 1 回以上置換されている C<sub>6</sub> ~ C<sub>14</sub>アリールであるか；あるいは R<sub>21</sub> 及び R<sub>22</sub> は、C<sub>7</sub> ~ C<sub>16</sub>アリールアルキルであるか；あるいは R<sub>21</sub> 及び R<sub>22</sub> は一緒に、C<sub>8</sub> ~ C<sub>16</sub>アリールシクロアルキルであるか；あるいは R<sub>21</sub> 及び R<sub>22</sub> は、それぞれ他と独立に下記式：

【化 9】



で示される基であり；

Y<sub>1</sub> は、O、S、SO、SO<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CHCH<sub>3</sub>、C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、(CO) 又は直接結合であり；

$R_{23}$ 、 $R_{24}$ 、 $R_{25}$ 、 $R_{26}$ 及び $R_{27}$ は、 $R_6$ について挙げた意味のうちの1つを有するか、又は $NO_2$ 、 $CN$ 、 $SO_2R_{28}$ 、 $OSO_2R_{24}$ 、 $CF_3$ 、 $CCl_3$ 若しくはハロゲンであり；

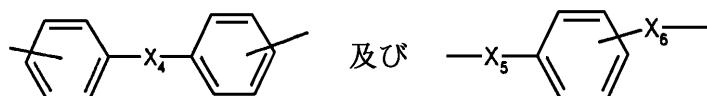
$R_{28}$ は、 $C_1$ ～ $C_{12}$ アルキル、ハロ置換 $C_1$ ～ $C_{12}$ アルキル、フェニル、又は $OR_{15}$ 及び／若しくは $SR_{15}$ により置換されているフェニルであり；

$X_1$ は、 $CH_2$ 、 $CHCH_3$ 又は $C(CH_3)_2$ であり；

$X_2$ は、 $S$ 、 $O$ 、 $CH_2$ 、 $C=O$ 、 $NR_{13}$ 又は直接結合であり；

$X_3$ は、 $C_1$ ～ $C_{24}$ アルキレン； $O$ 、 $S$ 若しくは $NR_{13}$ が1回以上割り込んでいる $C_2$ ～ $C_{24}$ アルキレン； $C_2$ ～ $C_{24}$ アルケニレン； $O$ 、 $S$ 若しくは $NR_{13}$ が1回以上割り込んでいる $C_2$ ～ $C_{24}$ アルケニレン； $C_3$ ～ $C_{24}$ シクロアルキレン； $O$ 、 $S$ 若しくは $NR_{13}$ が1回以上割り込んでいる $C_3$ ～ $C_{24}$ シクロアルキレン； $C_3$ ～ $C_{24}$ シクロアルケニレン；又は $O$ 、 $S$ 若しくは $NR_{13}$ が1回以上割り込んでいる $C_3$ ～ $C_{24}$ シクロアルケニレンである（ここで、 $C_1$ ～ $C_{24}$ アルキレン、 $C_2$ ～ $C_{24}$ アルキレン、 $C_2$ ～ $C_{24}$ アルケニレン、 $C_3$ ～ $C_{24}$ シクロアルキレン及び $C_3$ ～ $C_{24}$ シクロアルケニレンは、非置換であるか、又は $OR_{10}$ 、 $SR_{10}$ 、 $N(R_{11})(R_{12})$ 及び／若しくはハロゲンにより置換されている）か；あるいは $X_3$ は、フェニレン、下記式：

【化10】

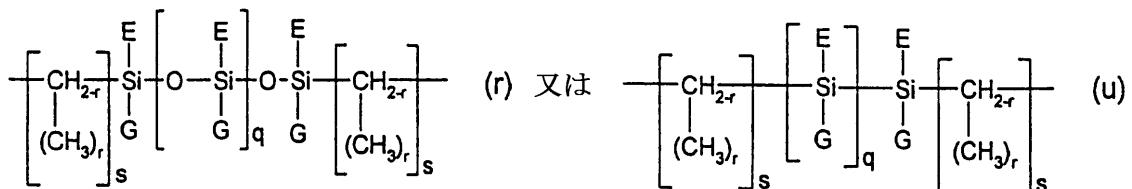


10

20

で示される基（これらの基は、非置換であるか、又は芳香環で $C_1$ ～ $C_{20}$ アルキル；非連続の $O$ 原子が1回以上割り込んでおり、かつ非置換であるか、若しくは $OH$ 及び／若しくは $SH$ により置換されている $C_2$ ～ $C_{20}$ アルキル； $OR_{10}$ 、 $SR_{10}$ 、 $N(R_{11})(R_{12})$ 、フェニル、ハロゲン、 $NO_2$ 、 $CN$ 、 $(CO)-OR_{18}$ 、 $(CO)-R_{18}$ 、 $(CO)-N(R_{18})(R_{19})$ 、 $SO_2R_{28}$ 、 $OSO_2R_{28}$ 、 $CF_3$ 及び／若しくは $CCl_3$ により置換されている）の内の1つであるか；あるいは $X_3$ は、式（r）又は（u）：

【化11】



30

で示される基であり；

$X_4$ は、 $S$ 、 $O$ 、 $CH_2$ 、 $CHCH_3$ 、 $C(CH_3)_2$ 、 $C(CF_3)_2$ 、 $CO$ 、 $SO$ 又は $SO_2$ であり；

$X_5$ 及び $X_6$ は、それぞれ他と独立に、 $CH_2$ 、 $CHCH_3$ 又は $C(CH_3)_2$ であり；

$r$ は、0、1又は2であり；

$s$ は、1～12の数であり；

$q$ は、0～50の数であり；

$t$ 及び $p$ は、それぞれ0～20の数であり；そして

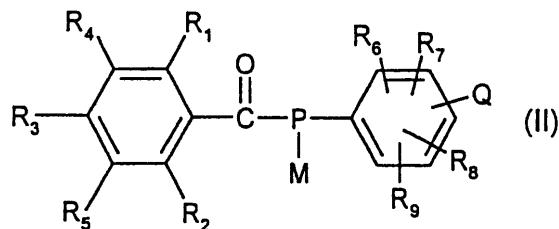
$E$ 、 $G$ 、 $G_1$ 及び $G_2$ は、それぞれ他と独立に、非置換若しくはハロ置換 $C_1$ ～ $C_{12}$ アルキル、又は非置換であるか、若しくは1つ以上の $C_1$ ～ $C_4$ アルキル置換基により置換されているフェニルである]で示される化合物。

40

【請求項2】

式（II）：

## 【化17】



〔式中、

10

Qは、S R<sub>10</sub>又はN (R<sub>11</sub>) (R<sub>12</sub>)であり；R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>及びQは、請求項1と同義であり；そして

Mは、水素、Li、Na又はKである]で示される化合物。

## 【請求項3】

式(I)の化合物であって、

Aが、Oであり；

xが、0又は1であり；

Qが、S R<sub>10</sub>又はN (R<sub>11</sub>) (R<sub>12</sub>)であり；R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>が、それぞれ他と独立にC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキルであり；

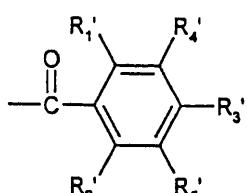
20

R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>が、それぞれ他と独立に、水素又はC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキルであり；R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>及びR<sub>9</sub>が、水素であり；R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>が、それぞれ他と独立に、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル、又は非連続のO原子が割り込んでいるC<sub>2</sub>～C<sub>4</sub>アルキルであるか；あるいはR<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>が、これらが結合しているN原子と一緒にになって、O原子も含んでいてもよい、5員又は6員環を形成し；

式(I)の化合物では、

Xが、下記式：

## 【化22】



30

で示される基、又はフェニルにより置換されているC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキルであり；R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>が、それぞれ他と独立に、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>について挙げた意味のうちの1つを有し；そしてR<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>が、それぞれ他と独立に、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>について挙げた意味のうちの1つを有する、化合物。

40

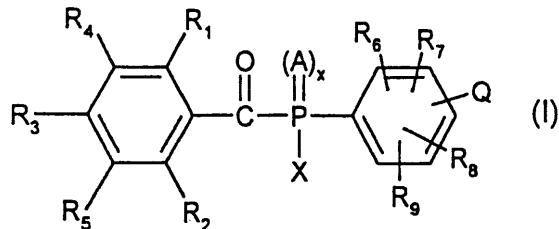
## 【請求項4】

式(I)のモノ-若しくはビス-アシルホスフィン、モノ-若しくはビス-アシルホスフィンオキシド又はモノ-若しくはビス-アシルホスフィンスルフィドの製造における、出発物質としての式(II)の化合物。

## 【請求項5】

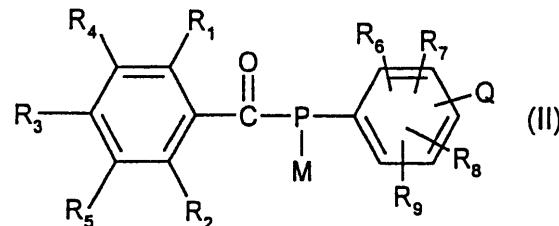
式(I)：

【化23】



[式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、Q、A及び×は、請求項1と同義であり、そしてXは、O R<sub>10</sub>を除いて請求項1と同義である]で示される化合物の製造方法であって、式(II)：

【化24】



20

[式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>及びQは、式(I)と同義であり、そしてMは、Na、Li又はKである]で示される化合物と、式(XI)：

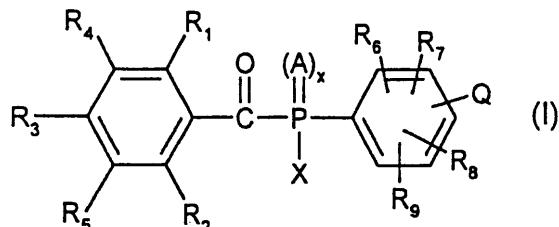
X - Hal (XI)

[式中、Xは、請求項1と同義であり、そしてHalは、ハロゲン原子、特にCl又はBrである]で示されるハロゲン化物との反応による、そして×が1である式(I)の化合物を製造するつもりのときには、これに続く生じたホスフィンを酸化し又はチオ化して、それぞれ対応するオキシド又はスルフィドを生成する、式(I)の化合物の製造方法。

【請求項6】

式(I)：

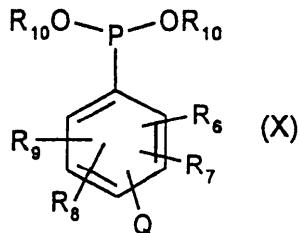
【化25】



[式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、Q、A及び×は、請求項1と同義であり、Xは、O R<sub>10</sub>であり、そしてR<sub>10</sub>は、請求項1と同義である]で示される化合物の製造方法であって、式(X)：

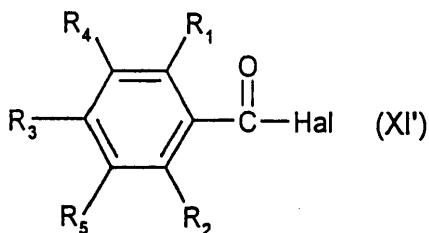
40

## 【化26】



〔式中、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>及びQは、式(I)と同義である〕で示される化合物 10  
と、式(XI')：

## 【化27】



〔式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は、請求項1と同義であり、そしてHalは、ハロゲン原子、特にCl又はBrである〕で示されるハロゲン化物との反応による、そしてXが1である式(I)の化合物を製造するつもりのときには、これに続く生じたホスフィンを酸化又はチオ化し、それぞれ対応するオキシド又はスルフィドを生成する、式(I)の化合物の製造方法。

## 【請求項7】

(a) 少なくとも1つのエチレン不飽和光重合性化合物、及び  
(b) 光開始剤としての少なくとも1つの式(I)の化合物  
を含む、光硬化性組成物。

## 【請求項8】

成分(a)及び(b)に加えて、更に光開始剤(c)及び/又は更に添加剤(d)を含む、請求項7記載の光硬化性組成物。

## 【請求項9】

200~600nmの波長範囲の光での照射による、少なくとも1つのエチレン不飽和二重結合を有する、不揮発性モノマー、オリゴマー又はポリマー化合物の光重合のための光開始剤としての、請求項1又は3の式(I)の化合物。

## 【請求項10】

着色若しくは非着色表面塗料、印刷インキ、スクリーン印刷インキ、オフセット印刷インキ、フレキソ印刷インキ、粉体塗料、印刷版、接着剤、歯科用コンパウンド、光導波管、光学スイッチ、変色試験系、ボンディング・コンパウンド、ガラス纖維ケーブル被覆、スクリーン印刷ステンシル、レジスト材料、カラーフィルター、ゲルコート(薄層)の製造のための；電気及び電子部材を封入するための；磁気記録材料、立体リソグラフィーによる三次元物品、写真複製物、画像記録材料(特にホログラフィー記録用)の製造のための；脱色材料、特に画像記録材料用の脱色材料の製造のための；又はマイクロカプセルを用いる画像記録材料の製造のための、請求項7又は8記載の組成物。

## 【請求項11】

少なくとも1つの表面が、請求項7又は8記載の組成物で被覆されている被覆基体。

## 【請求項12】

レリーフ画像の写真製造方法であって、請求項11記載の被覆基体をイメージワイズに露光し、次に非露光部分を溶媒で除去する方法。

10

20

30

40

50

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本出願は、深色モノ-及びビス-アシルホスフィンオキシド類及びスルフィド類、これらの化合物の製造のための出発物質、並びに光開始剤としての化合物の製造法及び使用に関する。

## 【0002】

光開始剤としてのモノ-及びビス-アシルホスフィンオキシド類及びスルフィド類の使用は知られており、例えば、US 4,292,152、US 4,737,593及びEP 495,752に公開されている。US 6,399,805及びGB 2,365,430は、不斉モノ-及びビス-アシルホスフィンオキシド類及びスルフィド類の選択的製造方法、並びにこの製造法において使用される出発物質の合成法を記述している。

10

## 【0003】

当該分野では、アシルホスフィンオキシド類及びスルフィド類の製造のための容易に利用できる出発物質が、非常に重要である。特に関心があるのは、比較的長波長の光で照射されるとき活性である（即ち、その波長の光を吸収する）化合物である。

## 【0004】

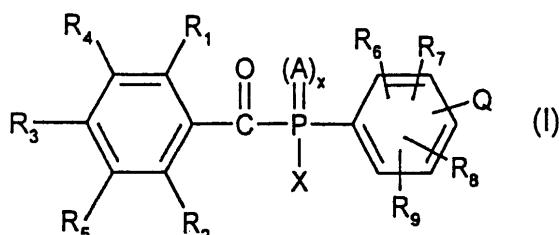
今や、上述の製造方法によって、新規な深色モノ-及びビス-アシルホスフィンオキシド及びスルフィド光開始剤入手できることが見い出された。よって本発明は、式（I）

：

20

## 【0005】

## 【化34】



30

## 【0006】

〔式中、

Aは、S又はOであり；

xは、0又は1であり；

Qは、SR<sub>10</sub>又はNR<sub>11</sub>（R<sub>12</sub>）であり；

R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、それぞれ他と独立に、C<sub>1</sub>～C<sub>24</sub>アルキル、OR<sub>10</sub>、CF<sub>3</sub>又はハロゲンであり；

R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は、それぞれ他と独立に、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>24</sub>アルキル、OR<sub>10</sub>又はハロゲンであるか；あるいはR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及び/又はR<sub>5</sub>基のうちの2つは一緒になつて、中断されていないか、又はO、S若しくはNR<sub>13</sub>により中断されているC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキレンを形成し；

40

R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>及びR<sub>9</sub>は、それぞれ他と独立に、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>24</sub>アルキル；非連続のO原子により1回以上中断されており、かつ非置換であるか、又はOH及び/若しくはSHにより置換されているC<sub>2</sub>～C<sub>24</sub>アルキルであるか；あるいはR<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>及びR<sub>9</sub>は、OR<sub>10</sub>、ハロゲン；又は非置換であるか、若しくはC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキルにより1回以上置換されているフェニルであり；

R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>は、それぞれ他と独立に、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>24</sub>アルキル、C<sub>2</sub>～C<sub>24</sub>アルケニル、C<sub>3</sub>～C<sub>8</sub>シクロアルキル、フェニル、ベンジル、又は非連続のO原子により1回以上中断されており、かつ非置換であるか、若しくはOH及び/若しくはSHにより置換されているC<sub>2</sub>～C<sub>20</sub>アルキルであるか；あるいはR<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>は、これらが結合して

50

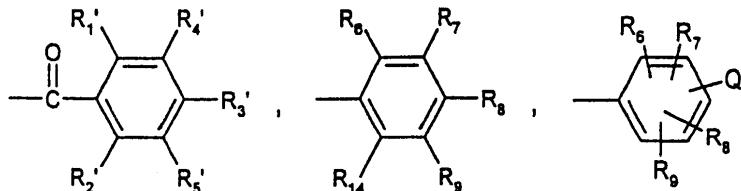
いるN原子と一緒にになって、O若しくはS原子又はNR<sub>13</sub>基も含んでいてもよい、5員又は6員環を形成し；

R<sub>13</sub>は、水素、フェニル、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキル、又はO若しくはSにより1回以上中断されており、かつ非置換であるか、若しくはOH及び/若しくはSHにより置換されているC<sub>2</sub>～C<sub>12</sub>アルキルであり；

Xは、下記式：

【0007】

【化35】



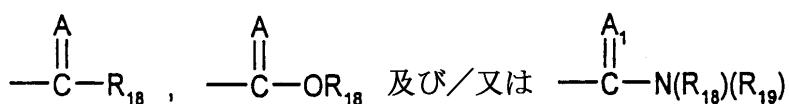
10

【0008】

で示される基又はOR<sub>10</sub>であるか；あるいはXは、非置換であるか、又はOR<sub>15</sub>、SR<sub>15</sub>、N(R<sub>16</sub>)(R<sub>17</sub>)、フェニル、ハロゲン、CN、-N=C=A、下記式：

【0009】

【化36】



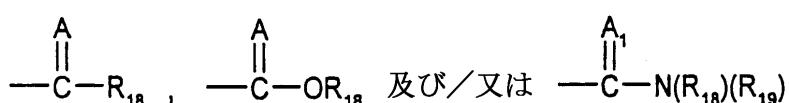
20

【0010】

で示される基により1回以上置換されているC<sub>1</sub>～C<sub>24</sub>アルキルであるか；あるいはXは、O、S又はNR<sub>13</sub>により1回以上中断されており、かつ非置換であるか、又はOR<sub>15</sub>、SR<sub>15</sub>、N(R<sub>16</sub>)(R<sub>17</sub>)、フェニル、ハロゲン、下記式：

【0011】

【化37】



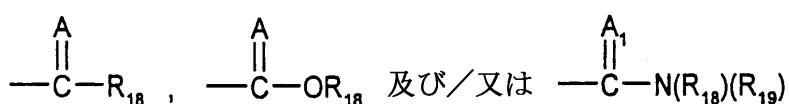
30

【0012】

で示される基により置換されているC<sub>2</sub>～C<sub>24</sub>アルキルであるか；あるいはXは、中断されていないか、又はO、S若しくはNR<sub>13</sub>により1回以上中断されており、かつ非置換であるか、又はOR<sub>15</sub>、SR<sub>15</sub>、N(R<sub>16</sub>)(R<sub>17</sub>)、フェニル、CN、-N=C=A、下記式：

【0013】

【化38】



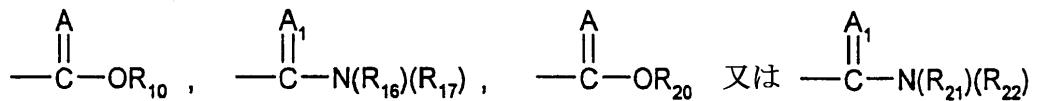
40

【0014】

で示される基により1回以上置換されているC<sub>1</sub>～C<sub>24</sub>アルコキシであるか；あるいはXは、下記式：

【0015】

【化39】

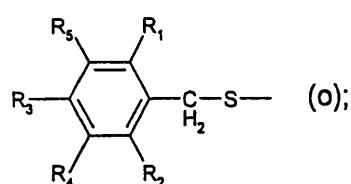
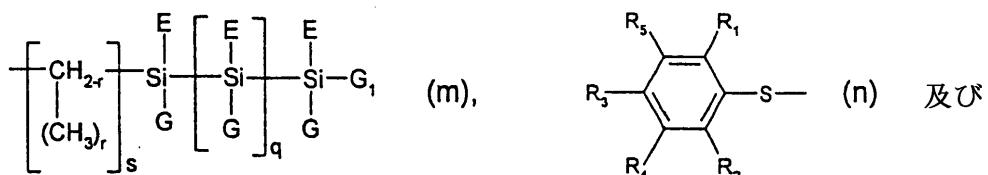
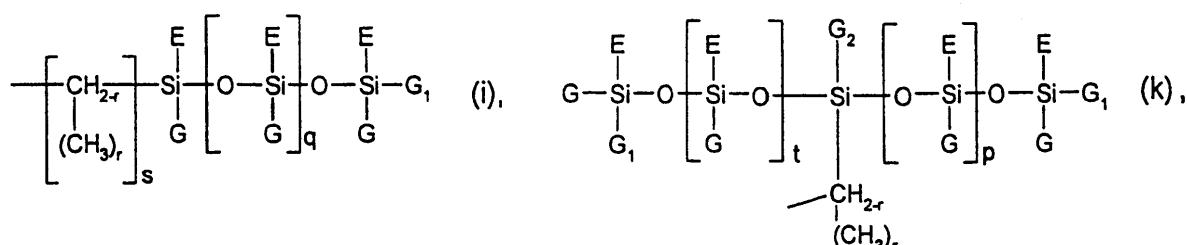
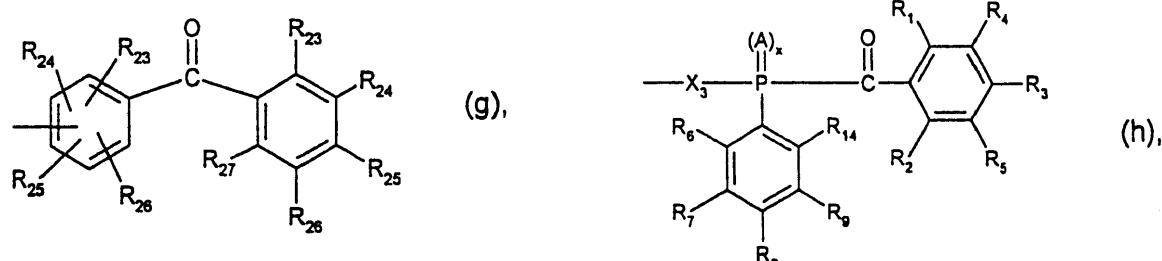
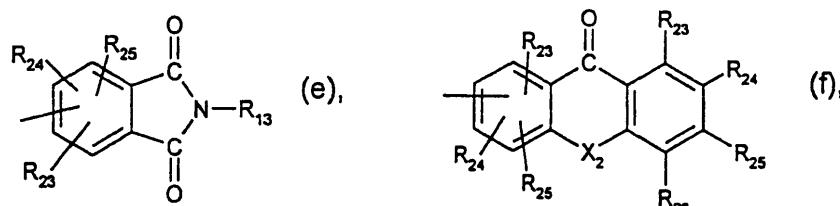
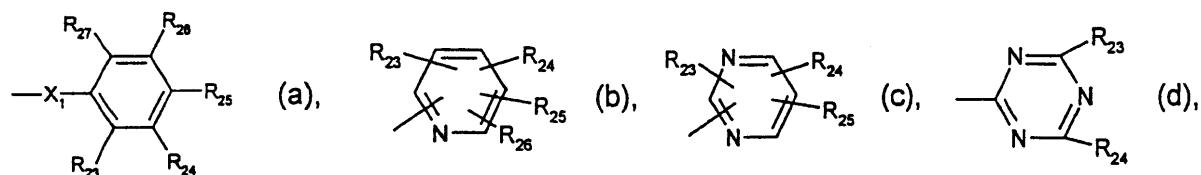


【0016】

で示される基であるか；あるいはXは、非置換であるか、若しくはC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキル、OR<sub>10</sub>、CF<sub>3</sub>若しくはハロゲンにより置換されているC<sub>3</sub>～C<sub>24</sub>シクロアルキル；又は非置換であるか、若しくはC<sub>6</sub>～C<sub>14</sub>アリール、CN、(CO)OR<sub>15</sub>若しくは(CO)N(R<sub>18</sub>)(R<sub>19</sub>)により置換されているC<sub>2</sub>～C<sub>24</sub>アルケニルであるか；あるいはXは、C<sub>3</sub>～C<sub>24</sub>シクロアルケニルであるか、又は式(a)～(o)：

【0017】

## 【化40】



## 【0018】

で示される基の 1 つであるか ; あるいは X は、C<sub>1</sub> ~ C<sub>24</sub>アルキルチオ (ここで、アルキル基は、中斷されていないか、又は非連続の O 若しくは S により 1 回以上中斷されており、かつ非置換であるか、又は O R<sub>15</sub>、S R<sub>15</sub> 及び / 若しくはハロゲンにより置換されている) であり ;

A<sub>1</sub> は、O、S 又は N R<sub>21</sub> であり ;

R<sub>14</sub> は、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub> 及び R<sub>9</sub> の意味のうちの 1 つであり ;

R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> は、それぞれ他と独立に、R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> の意味のうちの 1 つであり ;

R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> 及び R<sub>5</sub> は、それぞれ他と独立に、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> 及び R<sub>5</sub> の意味のうちの 1 つであり ;

10

20

30

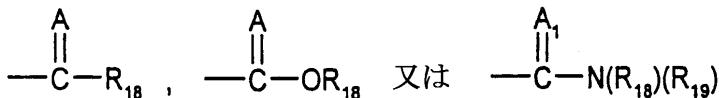
40

50

$R_{15}$ 、 $R_{16}$ 及び $R_{17}$ は、それぞれ他と独立に、 $R_{10}$ の意味のうちの1つであるか、あるいは下記式：

【0019】

【化41】



【0020】

で示される基であり；

$R_{18}$ 及び $R_{19}$ は、それぞれ他と独立に、水素、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル、フェニル、ベンジル；又はO若しくはSにより1回以上中断されており、かつ非置換であるか、若しくはOHにより置換されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであり；

$R_{20}$ は、OR<sub>15</sub>若しくはハロゲンにより1回以上置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであるか；又は非連続のO原子により1回以上中断されており、かつ非置換であるか、若しくはOR<sub>15</sub>若しくはハロゲンにより1回以上置換されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであるか；あるいは $R_{20}$ は、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル又は $C_2 \sim C_{12}$ アルキニルであるか；あるいは $R_{20}$ は、ハロゲン、NO<sub>2</sub>、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、OR<sub>10</sub>又はC(O)OR<sub>18</sub>により1回以上置換されている $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルケニルであるか；又は $C_7 \sim C_{16}$ アリールアルキル若しくは $C_8 \sim C_{16}$ アリールシクロアルキルであり；

$R_{21}$ 及び $R_{22}$ は、それぞれ他と独立に、水素；OR<sub>15</sub>、ハロゲン、スチリル、メチルスチリル若しくは-N=C=Aにより1回以上置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキル；又は非連続のO原子により1回以上中断されており、かつ非置換であるか、若しくはOR<sub>15</sub>、ハロゲン、スチリル若しくはメチルスチリルにより1回以上置換されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであるか；あるいは $R_{21}$ 及び $R_{22}$ は、それぞれ他と独立に、 $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル；-N=C=A若しくは-CH<sub>2</sub>-N=C=Aにより置換されており、更に1つ以上の $C_1 \sim C_4$ アルキル置換基により置換されていてもよい $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキルであるか；あるいは $R_{21}$ 及び $R_{22}$ は、それぞれ他と独立に、非置換であるか、又はハロゲン、NO<sub>2</sub>、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_2 \sim C_4$ アルケニル、OR<sub>10</sub>、-N=C=A、-CH<sub>2</sub>-N=C=A若しくはC(O)OR<sub>18</sub>により1回以上置換されている $C_6 \sim C_{14}$ アリールであるか；あるいは $R_{21}$ 及び $R_{22}$ は、 $C_7 \sim C_{16}$ アリールアルキルであるか；あるいは $R_{21}$ 及び $R_{22}$ は一緒に、 $C_8 \sim C_{16}$ アリールシクロアルキルであるか；あるいは $R_{21}$ 及び $R_{22}$ は、それぞれ他と独立に下記式：

【0021】

【化42】



【0022】

で示される基であり；

$Y_1$ は、O、S、SO、SO<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CHCH<sub>3</sub>、C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、(CO)又は直接結合であり；

$R_{23}$ 、 $R_{24}$ 、 $R_{25}$ 、 $R_{26}$ 及び $R_{27}$ は、 $R_6$ の意味のうちの1つであるか、又はNO<sub>2</sub>、CN、SO<sub>2</sub>R<sub>28</sub>、OSO<sub>2</sub>R<sub>24</sub>、CF<sub>3</sub>、CCl<sub>3</sub>若しくはハロゲンであり；

$R_{28}$ は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、ハロ置換 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、フェニル、又はOR<sub>15</sub>及び/若しくはSR<sub>15</sub>により置換されているフェニルであり；

$X_1$ は、CH<sub>2</sub>、CHCH<sub>3</sub>又はC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>であり；

$X_2$ は、S、O、CH<sub>2</sub>、C=O、NR<sub>13</sub>又は直接結合であり；

10

20

30

40

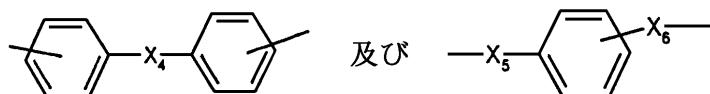
50

$X_3$  は、  $C_1 \sim C_{24}$  アルキレン；  $O$ 、  $S$  若しくは  $N R_{13}$  により 1 回以上中断されている  $C_2 \sim C_{24}$  アルキレン；  $C_2 \sim C_{24}$  アルケニレン；  $O$ 、  $S$  若しくは  $N R_{13}$  により 1 回以上中断されている  $C_2 \sim C_{24}$  アルケニレン；  $C_3 \sim C_{24}$  シクロアルキレン；  $O$ 、  $S$  若しくは  $N R_{13}$  により 1 回以上中断されている  $C_3 \sim C_{24}$  シクロアルキレン；  $C_3 \sim C_{24}$  シクロアルケニレン； 又は  $O$ 、  $S$  若しくは  $N R_{13}$  により 1 回以上中断されている  $C_3 \sim C_{24}$  シクロアルケニレンである（ここで、  $C_1 \sim C_{24}$  アルキレン、  $C_2 \sim C_{24}$  アルキレン、  $C_2 \sim C_{24}$  アルケニレン、  $C_3 \sim C_{24}$  シクロアルキレン及び  $C_3 \sim C_{24}$  シクロアルケニレンは、 非置換であるか、 又は  $O R_{10}$ 、  $S R_{10}$ 、  $N (R_{11}) (R_{12})$  及び / 若しくはハロゲンにより置換されている）か； あるいは  $X_3$  は、 フェニレン、 下記式：

【0023】

10

【化43】



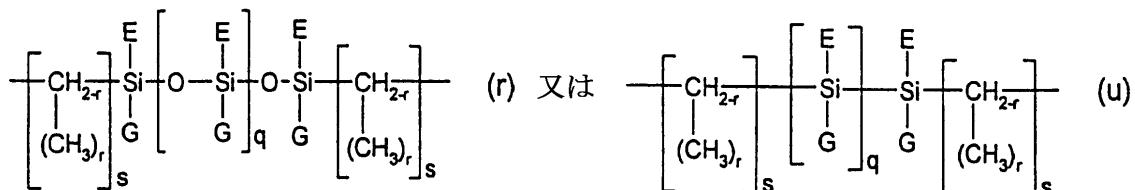
【0024】

で示される基（これらの基は、 非置換であるか、 又は芳香環で  $C_1 \sim C_{20}$  アルキル； 非連続の  $O$  原子により 1 回以上中断されており、 かつ非置換であるか、 若しくは  $O H$  及び / 若しくは  $S H$  により置換されている  $C_2 \sim C_{20}$  アルキル；  $O R_{10}$ 、  $S R_{10}$ 、  $N (R_{11}) (R_{12})$ 、 フェニル、 ハロゲン、  $N O_2$ 、  $C N$ 、  $(C O) - O R_{18}$ 、  $(C O) - R_{18}$ 、  $(C O) - N (R_{19}) (R_{18})$ 、  $S O_2 R_{28}$ 、  $O S O_2 R_{28}$ 、  $C F_3$  及び / 若しくは  $C C l_3$  により置換されている）の 1 つであるか； あるいは  $X_3$  は、 式 (r) 又は (u)）：

20

【0025】

【化44】



30

【0026】

で示される基であり；

$X_4$  は、  $S$ 、  $O$ 、  $C H_2$ 、  $C H C H_3$ 、  $C (C H_3)_2$ 、  $C (C F_3)_2$ 、  $C O$ 、  $S O$  又は  $S O_2$  であり；

$X_5$  及び  $X_6$  は、 それぞれ他と独立に、  $C H_2$ 、  $C H C H_3$  又は  $C (C H_3)_2$  であり；

$r$  は、 0、 1 又は 2 であり；

$s$  は、 1 ~ 12 の数であり；

$q$  は、 0 ~ 50 の数であり；

$t$  及び  $p$  は、 それぞれ 0 ~ 20 の数であり； そして

40

$E$ 、  $G$ 、  $G_1$  及び  $G_2$  は、 それぞれ他と独立に、 非置換若しくはハロゲン置換  $C_1 \sim C_{12}$  アルキル、 又は非置換であるか、 若しくは 1 つ以上の  $C_1 \sim C_4$  アルキル置換基により置換されているフェニルである）で示される化合物に関する。

【0027】

$C_1 \sim C_{24}$  アルキルは、 直鎖又は分岐であり、 そして例えば、  $C_2 \sim C_{24}$  -、  $C_1 \sim C_{20}$  -、  $C_1 \sim C_{18}$  -、  $C_1 \sim C_{12}$  -、  $C_1 \sim C_8$  -、  $C_1 \sim C_6$  - 又は  $C_1 \sim C_4$  - アルキルである。 例としては、 メチル、 エチル、 プロピル、 イソプロピル、  $n$  - プチル、  $s e c$  - プチル、 イソブチル、  $t e r t$  - プチル、 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、 ウンデシル、 ドデシル、 テトラデシル、 ペンタデシル、 ヘキサデシル、 ヘptaデシル、 オクタデシル、 ノナデ

50

シル、イコシル及びテトライコシルがある。

【0028】

例えは、アルキルとしての  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$  及び  $R_9$  並びにまた  $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$  及び  $R_{14}$  は、 $C_1$ ～ $C_8$  アルキル、特に  $C_1$ ～ $C_6$  アルキル、好ましくは  $C_1$ ～ $C_4$  アルキル、更にはメチルである。 $C_1$ ～ $C_{20}$ -、 $C_1$ ～ $C_{18}$ -、 $C_1$ ～ $C_{12}$ -、 $C_1$ ～ $C_6$ - 及び  $C_1$ ～ $C_4$ - アルキルは、同様に直鎖又は分岐であり、そして例えは、炭素原子の適切な数までの上述の意味を持つ。

【0029】

O、S 又は  $NR_{13}$  により 1 回以上中断されている  $C_2$ ～ $C_{24}$  アルキルは、O、S 又は  $NR_{13}$  により、例えは 1～9 回、例えは 1～7 回又は 1 回若しくは 2 回中断されている。この基が、複数の O、S 又は  $NR_{13}$  基により中断されているとき、場合に応じて O 原子、S 原子又は  $NR_{13}$  基は、少なくとも 1 つのメチレン基により互いに分離されている。よって O 原子、S 原子又は  $NR_{13}$  基は、直接に連続していない。アルキル基は、直鎖であっても分岐していてもよい。よって例えは、 $-CH_2-O-CH_3$ 、 $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_3$ 、 $-[CH_2CH_2O]_z-CH_3$  (ここで、 $z = 1$ ～ $9$ )、 $-CH_2(CH_3)-O-CH_2-CH_2CH_3$ 、 $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_3$ 、 $-CH_2SCCH_3$  及び  $CH_2-N(CH_3)_2$  のような構造単位が得られる。

【0030】

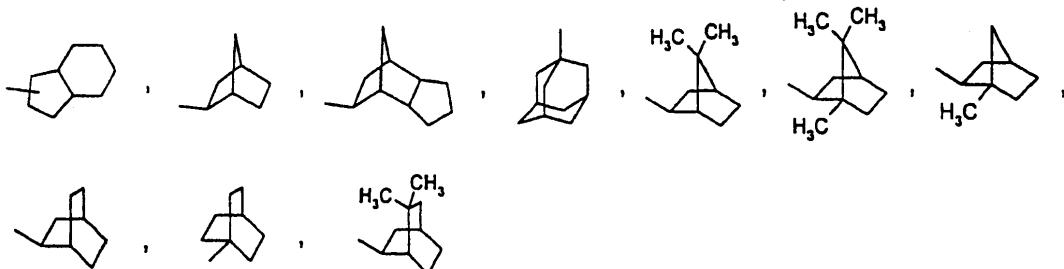
O 及びことによると S により中断されている  $C_2$ ～ $C_{20}$ -、 $C_2$ ～ $C_{18}$ - 及び  $C_2$ ～ $C_{12}$ - アルキルは、同様に直鎖又は分岐であり、そして例えは、指示された炭素原子の数までの上記の意味を持つことができる。この場合にも O 原子は連続していない。

【0031】

$C_3$ ～ $C_{24}$  シクロアルキル、例えは、 $C_5$ ～ $C_{12}$ -、 $C_3$ ～ $C_{12}$ - 又は  $C_3$ ～ $C_8$ - シクロアルキルは、単環と架橋環の両方のアルキル環系を意味する。更に、この基はまた直鎖又は分岐のアルキル基（炭素原子の適切な数までの上記と同義のもの）を含んでいてもよい。例としては、例えは、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、シクロイコシル、アダマンチルがあり、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。更に別の例は、下記式：

【0032】

【化 45】



【0033】

で示される。

【0034】

$C_3$ ～ $C_8$  シクロアルキル、例えは、 $C_3$ ～ $C_6$  シクロアルキルは、炭素原子の適切な数までの上記の意味を持つことができる。

【0035】

$C_1$ ～ $C_{20}$  アルキル、 $OR_{10}$ 、 $CF_3$  又はハロゲンにより置換されている  $C_3$ ～ $C_{24}$  シクロアルキルは、好ましくはシクロアルキル環の 2, 4, 6- 又は 2, 6- 位でトリ- 又はジ- 置換されている。2, 4, 6- トリメチルシクロヘキシル及び 2, 6- ジメトキシシクロヘキシルが好ましい。

【0036】

10

20

30

40

50

$C_2 \sim C_{24}$ アルケニル基は、一価又は多価不飽和であり、かつまた直鎖又は分岐であり、そして例えば、 $C_2 \sim C_{18}$ -、 $C_2 \sim C_8$ -、 $C_2 \sim C_6$ -又は $C_2 \sim C_4$ -アルケニルである。例としては、ビニル、アリル、メタリル、1,1-ジメチルアリル、1-ブテニル、2-ブテニル、1,3-ペンタジエニル、1-ヘキセニル、1-オクテニル、デセニル及びドデセニルがあり、特にアリルである。 $C_2 \sim C_{18}$ アルケニルは、炭素原子の適切な数までの上記と同義のものである。

## 【0037】

$C_2 \sim C_{24}$ アルケニル基が、例えばOにより中斷されているとき、例えば以下の構造が含まれる：- $(CH_2)_y-O-(CH_2)_x-CH=CH_2$ 、- $(CH_2)_y-O-(CH_2)_x-C(CH_3)=CH_2$ 及び- $(CH_2)_y-O-CH=CH_2$ （ここでx及びyは、それぞれ他と独立に、1~21の数である）。

10

## 【0038】

$C_3 \sim C_{24}$ シクロアルケニル、例えば、 $C_5 \sim C_{12}$ -、 $C_3 \sim C_{12}$ -又は $C_3 \sim C_8$ -シクロアルケニルは、単環と架橋環の両方のアルキル環系を意味し、かつ一価又は多価不飽和、例えば、一価又は二価不飽和であってよい。更に、この基はまた、直鎖又は分岐のアルキル基（炭素原子の適切な数までの上記と同義のもの）を含んでいてもよい。例としては、例えば、シクロプロペニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、シクロオクテニル、シクロドデセニル、シクロイコセニルがあり、特にシクロペンテニル及びシクロヘキセニル、好ましくはシクロヘキセニルである。

## 【0039】

20

$C_2 \sim C_{12}$ アルキニルは、一価又は多価不飽和であり、直鎖又は分岐であり、そして例えば、 $C_2 \sim C_8$ -、 $C_2 \sim C_6$ -又は $C_2 \sim C_4$ -アルキニルである。例としては、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、オクチニルなどがある。

## 【0040】

$C_6 \sim C_{14}$ アリールは、例えば、 $C_6 \sim C_{12}$ -又は $C_6 \sim C_{10}$ -アリールである。例としては、フェニル、ナフチル、ビフェニリル、アントラシル及びフェナントリルがあり、好ましくはフェニル又はナフチル、特にフェニルである。

## 【0041】

$C_7 \sim C_{16}$ アリールアルキルは、例えば、 $C_7 \sim C_{11}$ アリールアルキルである。この基のアルキル基は、直鎖であっても分岐であってもよい。例としては、ベンジル、フェニルエチル、-メチルベンジル、フェニルペンチル、フェニルヘキシル、-ジメチルベンジル及びナフチルメチルがあり、特にベンジルである。置換 $C_7 \sim C_{11}$ アリールアルキルは、アリール環で、モノ-からテトラ-置換、例えば、モノ-、ジ-又はトリ-置換、特にモノ-又はジ-置換されている。

30

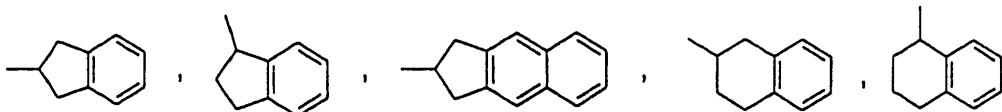
## 【0042】

$C_8 \sim C_{16}$ アリールシクロアルキルは、例えば、 $C_9 \sim C_{16}$ -又は $C_9 \sim C_{13}$ -アリールシクロアルキルであり、そして1つ以上のアリール環に縮合しているシクロアルキルを意味する。例としては、下記式：

## 【0043】

40

## 【化46】



## 【0044】

で示される基などがある。

## 【0045】

$C_1 \sim C_{12}$ アルコキシは、直鎖又は分岐の基を意味し、そして例えば、 $C_1 \sim C_{10}$ -、 $C_1 \sim C_8$ -、 $C_1 \sim C_6$ -又は $C_1 \sim C_4$ -アルコキシである。例としては、メトキシ、エトキ

50

シ、プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブチルオキシ、sec-ブチルオキシ、イソブチルオキシ、tert-ブチルオキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、2,4,4-トリメチルペンチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、オクチルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ及びドデシルオキシがあり、特にメトキシ、エトキシ、ブロポキシ、イソプロポキシ、n-ブチルオキシ、sec-ブチルオキシ、イソブチルオキシ及びtert-ブチルオキシ、好ましくはメトキシである。

## 【0046】

$C_1 \sim C_{24}$ アルキルチオは、直鎖又は分岐の基を意味し、そして例えば、 $C_1 \sim C_{12}$ -、 $C_1 \sim C_{10}$ -、 $C_1 \sim C_8$ -、 $C_1 \sim C_6$ -又は $C_1 \sim C_4$ -アルキルチオである。例としては、メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、イソプロピルチオ、n-ブチルチオ、sec-ブチルチオ、イソブチルチオ、tert-ブチルチオ、ペンチルチオ、ヘキシルチオ、ヘプチルチオ、2,4,4-トリメチルペンチルチオ、2-エチルヘキシルチオ、オクチルチオ、ノニルチオ、デシルチオ、ドデシルチオ、イコシルチオがあり、特にメチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、イソプロピルチオ、n-ブチルチオ、sec-ブチルチオ、イソブチルチオ及びtert-ブチルチオ、好ましくはメチルチオである。

10

## 【0047】

$C_1 \sim C_8$ アルキルチオは、同様に直鎖又は分岐であり、そして例えば、炭素原子の適切な数までの上記と同義のものである。

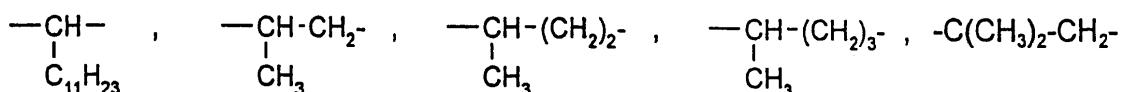
## 【0048】

$C_1 \sim C_{24}$ アルキレンは、直鎖又は分岐であり、そして例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピレン、n-ブチレン、sec-ブチレン、イソブチレン、tert-ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、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、ヘptaデシレン、オクタデシレン、イコシレンのような、 $C_1 \sim C_{20}$ -、 $C_1 \sim C_{12}$ -、 $C_1 \sim C_8$ -、 $C_2 \sim C_8$ -又は $C_1 \sim C_4$ -アルキレンであるか、あるいは例えば、エチレン、デシレン、下記式：

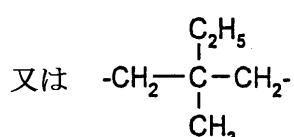
20

## 【0049】

## 【化47】



30



## 【0050】

で示される基のような、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキレンである。 $C_2 \sim C_{18}$ アルキレンもまた、直鎖又は分岐の、例えば、 $C_2 \sim C_8$ -又は $C_2 \sim C_4$ -アルキレンであり、そして炭素原子の適切な数までの上記と同義のものである。

## 【0051】

40

$C_2 \sim C_{24}$ アルキレンが、O、S又はNR<sub>13</sub>により1回以上中断されているとき、これは、O、S又はNR<sub>13</sub>により、例えば1~9回、例えば1~7回又は1回若しくは2回中断されることによって、例えば、-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>z</sub>-（ここで、z=1~9）、-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-、-CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-、-CH<sub>2</sub>-(NR<sub>13</sub>)-CH<sub>2</sub>-及び-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-(NR<sub>13</sub>)-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-のような構造単位が生じる。このアルキレン基は、直鎖であっても分岐であってもよく、このアルキレン基が、複数のO、S又はNR<sub>13</sub>基により中断されているとき、O原子、S原子及びNR<sub>13</sub>基は、連続していないが、少なくとも1

50

つのメチレン基により互いに分離されている。

【0052】

$C_2 \sim C_{24}$ アルケニレンは、一価又は多価不飽和であり、直鎖又は分岐であり、そして例えば、 $C_2 \sim C_{18}$  - 又は $C_2 \sim C_8$  - アルケニレンである。例としては、エテニレン、ブロペニレン、ブテニレン、ペンテニレン、ヘキセニレン、オクテニレン、例えば、1 - ブロペニレン、1 - ブテニレン、3 - ブテニレン、2 - ブテニレン、1, 3 - ペンタジエニレン、5 - ヘキセニレン及び7 - オクテニレンがある。

【0053】

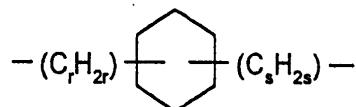
O、S又はNR<sub>13</sub>により1回以上中断されている $C_2 \sim C_{24}$ アルケニレンは、一価又は多価不飽和であり、直鎖又は分岐であり、そして例えば、O、S又はNR<sub>13</sub>により、例えば1 ~ 9回、例えば1 ~ 7回又は1回若しくは2回中断されており、そして複数のO、S又はNR<sub>13</sub>が存在する場合、これらは少なくとも1つのメチレン基により互いに分離されている。 $C_2 \sim C_{24}$ アルケニレンの意味は、上記と同義である。

【0054】

$C_3 \sim C_{24}$ シクロアルキレンは、直鎖又は分岐であり、そして单環又は架橋アルキル環のいずれか、例えば、 $C_3 \sim C_{20}$  - 、 $C_3 \sim C_{18}$  - 、 $C_3 \sim C_{12}$  - 、 $C_4 \sim C_{18}$  - 、 $C_4 \sim C_1$  - 又は $C_4 \sim C_8$  - シクロアルキレン、例えば、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を意味してもよい。しかし $C_4 \sim C_{18}$ シクロアルキレンは、同様に下記式：

【0055】

【化48】



【0056】

[式中、r及びsは、それぞれ他と独立に0 ~ 12であり、かつr + sの和は12である]で示されるか、又は下記式：

【0057】

【化49】



【0058】

[式中、r及びsは、それぞれ他と独立に0 ~ 13であり、かつr + sの和は13である]で示されるような構造単位を意味する。

【0059】

O、S又はNR<sub>13</sub>により1回以上中断されている $C_4 \sim C_{18}$ シクロアルキレンは、環単位と側鎖単位の両方で、O、S又はNR<sub>13</sub>により、例えば1 ~ 9回、1 ~ 7回又は1回若しくは2回中断されていてもよい、上記と同義のシクロアルキレン単位を意味する。

【0060】

$C_3 \sim C_{24}$ シクロアルケニレンは、直鎖又は分岐であり、そして单環又は架橋環のいずれかであってよく、そして一価又は多価不飽和である。これは、例えば、 $C_3 \sim C_{12}$  - 又は $C_3 \sim C_8$  - シクロアルケニレン、例えば、シクロペンテニレン、シクロヘキセニレン、シクロオクテニレン、シクロドデセニレン、特にシクロペンテニレン又はシクロヘキセニレン、好ましくはシクロヘキセニレンである。しかし $C_3 \sim C_{24}$ シクロアルケニレンは同様に、下記式：

【0061】

10

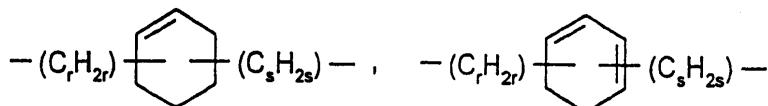
20

30

40

50

【化50】



【0062】

[式中、r及びsは、それぞれ他と独立に0~12であり、かつr+sの和は12である]で示されるか、又は下記式：

【0063】

【化51】

10



【0064】

[式中、r及びsは、それぞれ他と独立に0~13であり、かつr+sの和は13である]で示されるような構造単位を意味する。

【0065】

$C_5 \sim C_{18}$ シクロアルケニレンは、炭素原子の適切な数までの $C_3 \sim C_{24}$ シクロアルケニレンに関する上記と同義である。

【0066】

20

O、S又はNR<sub>13</sub>により1回以上中断されている $C_3 \sim C_{24}$ シクロアルケニレンは、環単位と側鎖単位の両方で、O、S又はNR<sub>13</sub>により、例えば1~9回、1~7回又は1回若しくは2回中断されていてもよい、上記と同義のシクロアルケニレン単位を意味する。

【0067】

例としては、下記式：

【0068】

【化52】



30

【0069】

で示される。

【0070】

ハロゲンは、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素であり、特にフッ素、塩素又は臭素であり、好ましくは塩素である。ハロゲンとしてのR<sub>1</sub>、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>3</sub>は、特に塩素である。

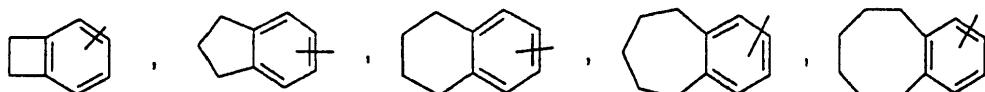
【0071】

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及び/若しくはR<sub>5</sub>基のうちの2つ、又はR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>基のうちの2つが $C_1 \sim C_{12}$ -アルキレンであるとき、例えば、下記式：

40

【0072】

【化53】



【0073】

で示される構造が形成される。

【0074】

「スチリル」及び「メチルスチリル」は、下記式：

50

【0075】

【化54】



【0076】

で示される。

【0077】

「-N=C=A」は、-NCO又は-NC<sub>2</sub>基である。

10

【0078】

-N=C=A及びC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキルにより置換されているシクロアルキルは、例えば、イソシアニ酸イソホロンである。

【0079】

R<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>が、これらが結合しているN原子と一緒にになって、O若しくはS原子又はNR<sub>13</sub>基も含んでいてもよい、5員又は6員環を形成するとき、これは例えば、飽和又は不飽和環であってよく、例えば、アジリジン、ピロール、ピロリジン、オキサゾール、チアゾール、ピリジン、1,3-ジアジン、1,2-ジアジン、ピペリジン又はモルホリンであってよい。

【0080】

20

本出願に関連して「及び/又は」という用語は、定義された選択肢(置換基)の1つが存在してもよいというだけでなく、幾つかの異なる定義された選択肢(置換基)が一緒に存在してもよいということ、即ち、異なる選択肢(置換基)の混合物が存在してもよいことを意味する。

【0081】

「少なくとも1つ」という用語は、「1つ又は1つを超える」、例えば1つ又は2つ又は3つ、好ましくは1つ又は2つを指すことが意図されている。

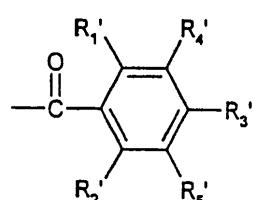
【0082】

Xが下記式:

【0083】

30

【化55】



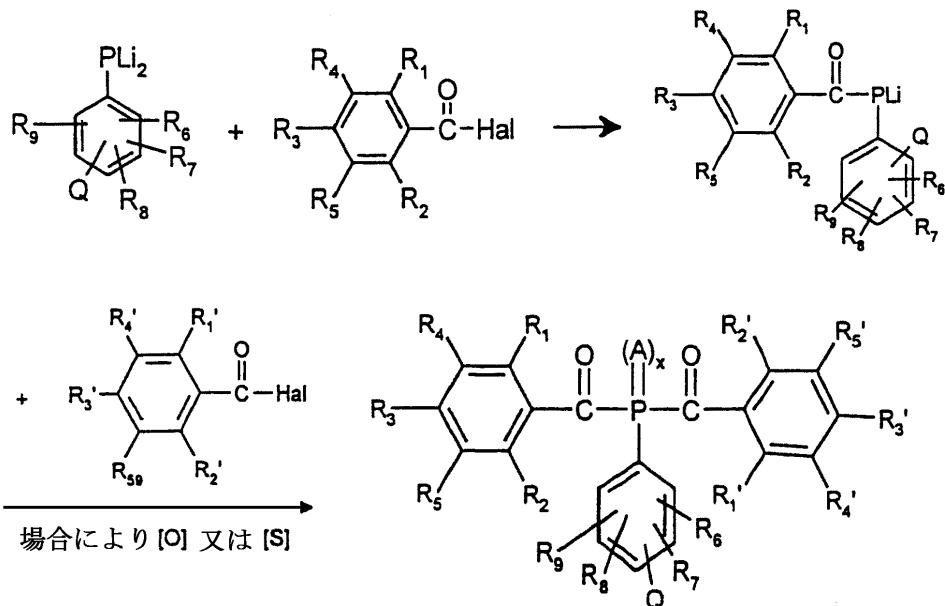
【0084】

で示される基である、本発明の式(I)の化合物(即ち、ビスマルホスフィン類、オキシド類又はスルフィド類)は、二金属化ホスフィンと酸ハロゲン化物との反応により得ることができる:

40

【0085】

## 【化56】



## 【0086】

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $Q$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、  
 $R_5$ 、 $x$  及び  $A$  は、上記と同義である。 $Hal$  は、ハロゲン原子、特に  $Cl$  である。

20

## 【0087】

第2の酸ハロゲン化物の添加のために、第1工程において使用したものと同じハロゲン化物を使用することもできる。こうして、式(I)の「対称性」ビスマルホスフィンオキシド類(即ち、2つのアシル基が同一であるもの)を得ることができる。

## 【0088】

出発物質の反応は、有利には1:1のモル比で行われるが、一方又は他方の成分のわずかな過剰(例えば、20%以内)は重大というわけではない。この場合にも、目的生成物は形成されようが、望まれない副産物の比率が影響を受ける。

## 【0089】

30

本反応は、有利には溶媒中で行われる。溶媒としては、特に常圧及び室温で液体であるエーテル類を使用することができる。例としては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルプロピルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、ビスマス(2-メトキシエチル)エーテル、ジオキサン及びテトラヒドロフランがある。好ましくは、テトラヒドロフランが使用される。

## 【0090】

反応温度は、有利には-60 ~ +120、例えば、-40 ~ 100、例えば-20 ~ +80である。

## 【0091】

反応混合物を攪拌するのは賢明である。

40

## 【0092】

初回充填として二金属化ホスフィンを使用し、ここに上記温度でアリールハロゲン化物を滴下により添加するのが有利であり、ここでアリールハロゲン化物は、そのまま又は反応溶媒で希釈して添加することができる。

## 【0093】

所望であれば、反応の進行は、当該分野において通常の方法、例えば、NMR(例えば、 $^{31}P$ -NMR)、クロマトグラフィー(薄層、HPLC、GC)などによりモニターすることができる。

## 【0094】

上述の反応において、大気中の酸素を排除する目的で、例えば、アルゴン又は窒素のよ

50

うな保護ガスにより、不活性ガス雰囲気で処理することが必須である。

【0095】

反応生成物は、当業者が精通している通常の製造工程により単離及び精製することができる。

【0096】

$x = 1$  であり、そして A が酸素である、式 (I) の化合物は、酸化 [O] により製造され、一方 A が硫黄である、式 (I) の化合物は、チオ化 [S] により製造される。

【0097】

酸化又はチオ化の前に、 $x = 0$  である式 (I) のホスフィンは、当業者が精通している通常の分離法により単離することができるが、この反応はまた前反応工程の直後にホスフィンの単離なしに行うこともできる。

10

【0098】

オキシドの製造には、ホスフィンの酸化が当該分野において通例の酸化剤により行われる。適切な酸化剤は、特に過酸化水素及び有機ペルオキシ化合物、例えば、過酢酸若しくは *tert* - ブチルヒドロペルオキシド、空気又は純酸素である。

【0099】

酸化は、有利には溶液中で行われる。適切な溶媒は、芳香族炭化水素、例えば、ベンゼン、トルエン、m - キシレン、p - キシレン、エチルベンゼン及びメシチレン、又は脂肪族炭化水素、例えば、アルカン類及びアルカン混合物（石油エーテル、ヘキサン若しくはシクロヘキサンなど）である。好ましくはトルエンが使用される。

20

【0100】

酸化の間、反応温度は有利には  $0^{\circ} \sim 120^{\circ}$  、好ましくは  $20^{\circ} \sim 80^{\circ}$  に維持される。

【0101】

式 (I) の反応生成物は、当業者が精通している通常の製造工程により単離及び精製することができる。

【0102】

当該スルフィドの製造は、硫黄との反応により行われるが、ここでビスアシルホスフィン類は、例えば、そのままで、又は所望であれば適切な不活性有機溶媒中で、等モル～2倍モル量の元素の硫黄と反応させる。適切な溶媒は、例えば、酸化反応に関して記述されたものである。しかしながら、例えば、脂肪族又は芳香族エーテル類、例えば、ジブチルエーテル、ジオキサン、ジエチレングリコールジメチルエーテル又はジフェニルエーテルを、 $20^{\circ} \sim 250^{\circ}$  、好ましくは  $60^{\circ} \sim 120^{\circ}$  の温度で使用することもできる。生じるビスアシルホスフィンスルフィド、又はその溶液は、有利には依然として存在する元素の硫黄が濾過により除去される。溶媒の除去後、ビスアシルホスフィンスルフィドは、蒸留、再結晶又はクロマトグラフィー分離法により純粋な形で単離することができる。

30

【0103】

上述の全ての反応は、空気を排除して不活性ガス雰囲気で、例えば、窒素又はアルゴンガス下で行うのが有利である。更に、当該反応混合物を攪拌することが有利であろう。

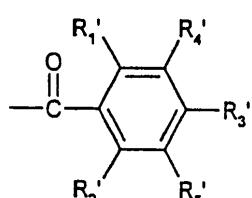
【0104】

40

X が下記式：

【0105】

【化57】



【0106】

50

で示される基であり、 $\times$ が0である、式(I)の化合物はまた、例えば、アリールホスフィン類及び対応する酸ハロゲン化物の、アルカリ金属含有強塩基(例えば、リチウムジイソプロピルアミド又はカリウムヘキサメチルジシラザン)への、テトラヒドロフラン(THF)のような不活性溶媒中での添加により製造することができる。またアルカリ金属含有強塩基を、不活性溶媒中でアリールホスフィンと酸ハロゲン化物との混合物に添加することもできる。

## 【0107】

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 及び $R_5$ が、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 及び $R_5$ と同一であるとき、酸ハロゲン化物の添加は、通常1工程で行われる。上述の基が異なるとき、2つの異なる酸ハロゲン化物の添加は、有利には時間的な隔たりがある2工程で逐次行われる。 10

## 【0108】

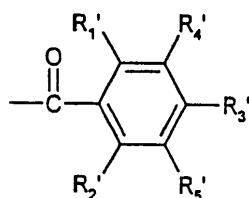
反応温度は、有利には-78 ~ +100、特に-20 ~ +50の範囲である。

## 【0109】

ある場合には、 $\times$ が下記式:

## 【0110】

## 【化58】



20

## 【0111】

で示される基であり、そして $\times$ が0である、式(I)の化合物の製造はまた、対応する酸ハロゲン化物の、アリールホスフィンへの第3級塩基(例えば、トリエチルアミン)の存在下で、不活性溶媒(例えば、THF又はトルエン)中での添加によっても行われる。

## 【0112】

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 及び $R_5$ が、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 及び $R_5$ と同一であるとき、酸ハロゲン化物の添加は、1工程で行われる。上述の基が異なるとき、2つの異なる酸ハロゲン化物の添加は、例えば、時間的な隔たりがある2工程で逐次行われる。 30

## 【0113】

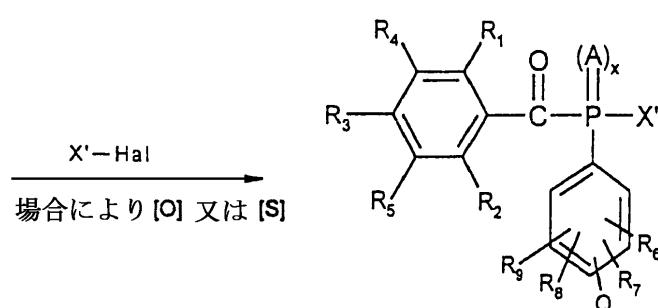
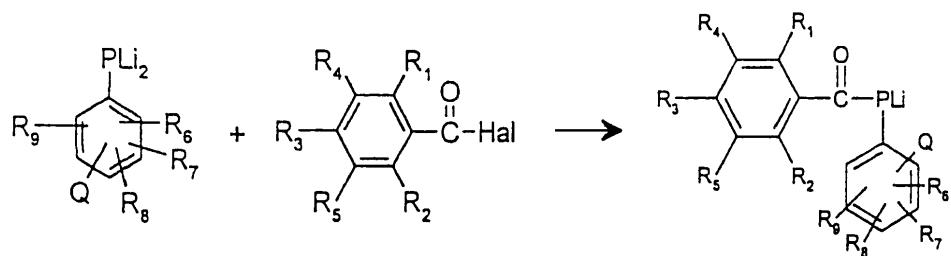
反応温度は、有利には-20 ~ +150、特に+20 ~ +100の範囲である。

## 【0114】

$\times$ がアシル基でない、式(I)の化合物、即ち、モノアシルホスフィン類、オキシド類又はスルフィド類は、例えば、二金属化ホスフィンとアシルハロゲン化物の反応、及びこれに次ぐ(所望の更に別の基の)ハロゲン化物との反応によって得ることができる。

## 【0115】

【化59】

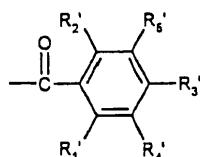


【0116】

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $Q$ 、 $\times$ 及び $A$ は、上記と同義である。  
。 $X$ は、下記式：

【0117】

【化60】



【0118】

で示される基を除いて、 $X$ に関する上述の意味のいずれかである。 $Hal$ は、ハロゲン原子、特に $C1$ 又は $Br$ である。

【0119】

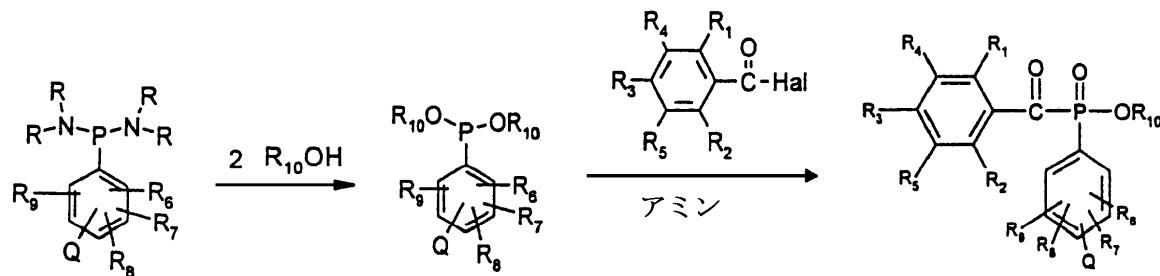
これらの反応の反応条件は、式(I)のビスマルホスフィン類、オキシド類及びスルフィド類に関する上述の条件に対応する。

【0120】

$X$ が $OR_{10}$ 基である、本発明のモノアシルホスフィン化合物は、例えば同様に、例えばジアミノホスフィンのアルコール分解 (L. Maier, Helv. Chim. Acta 1964, 47, p. 2129及びHelv. Chim. Acta 1968, 51, p. 405を参照のこと)、及びこれに次ぐミハエリス・アルブゾフ (Michaelis Arbuzov) 反応におけるアシルハロゲン化物との反応によって得ることができる：

【0121】

【化61】



10

20

30

40

50

## 【0122】

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 及び $Q$ は、上記と同義であり、 $Hal$ は、ハロゲン、特に $Cl$ であり、 $R$ は、例えば、 $C_1$ ～ $C_{24}$ アルキル又はベンジルである。

## 【0123】

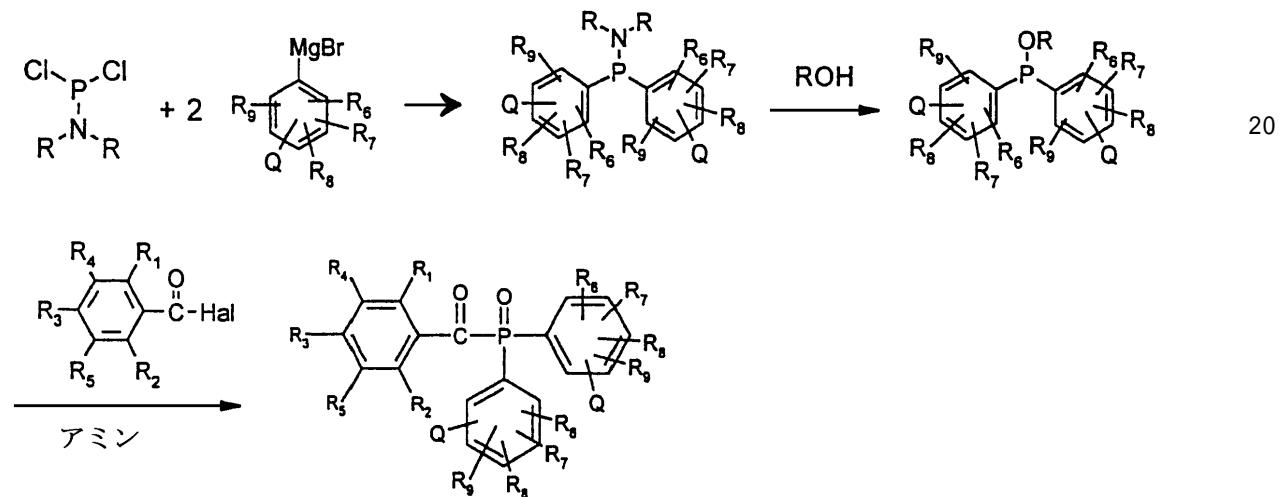
アミノホスフィン類のアルコール分解は、アミノホスフィン類を対応するアルコール中で約50～150で加熱することにより行われる (Helv. Chim. Acta 1964, 47, p. 2129)。

## 【0124】

本発明の化合物を入手する更に別の可能な方法は、例えば、アミノクロロホスフィンと臭化アリールマグネシウムとのグリニヤール反応 (H. Schmidtbauer, Monatshefte der Chemie 1965, 96, p. 1936を参照のこと)、これに次ぐアルコール分解 (L. Maier, Helv. Chim. Acta 1964, 47, p. 2129及びHelv. Chim. Acta 1968, 51, p. 405を参照のこと)、及び最後にミハエリス・アルブゾフ反応におけるアシルハロゲン化物との反応である： 10

## 【0125】

## 【化62】



30

## 【0126】

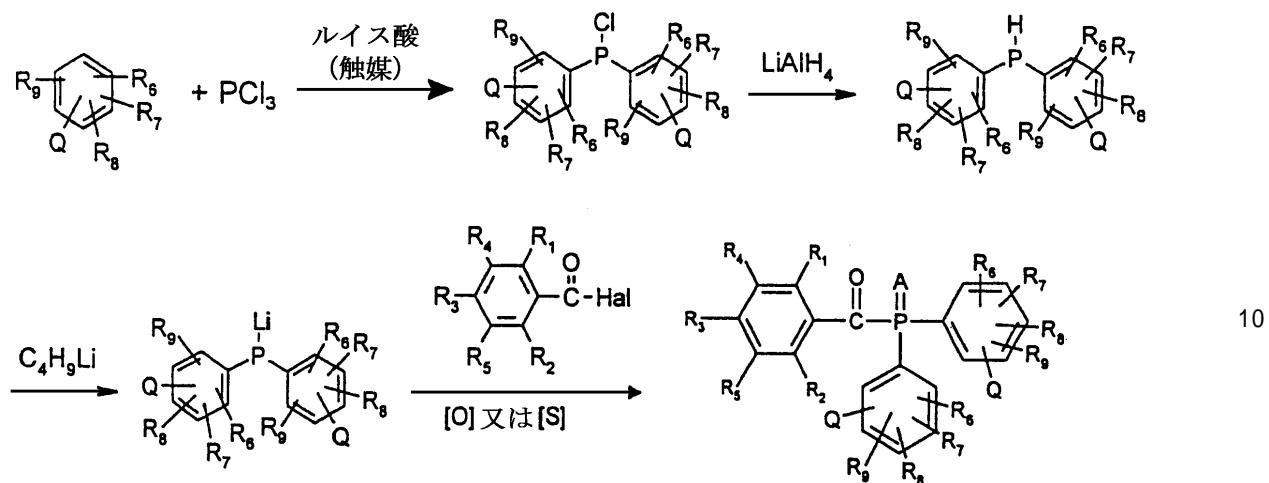
基及び反応条件の定義は、上述のものと同じである。

## 【0127】

本発明のモノアシルホスフィン化合物を入手する更に別の可能な方法は、 $Q$ 置換芳香族化合物の、三塩化リンとのフリードル・クラフツ (Friedel-Crafts) 反応 (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. 12/1, p. 278ff., 295ff, 314ffを参照のこと) (これによってジアリールクロロホスフィンが生成する)、続く水素化アルミニウムリチウムでの還元 (これによってジアリールホスフィンが生成する)、次のブチルリチウムとの反応 (これによって金属化ホスフィンが生成する)、及び最後にはこのホスフィンと対応するアシルハロゲン化物との反応である： 40

## 【0128】

## 【化63】



## 【0129】

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $Q$ 、 $A$ 及び $Hal$ は、上記と同義である。適切なルイス酸触媒は、例えば、 $AlCl_3$ 、 $ZnCl_2$ 、 $BiCl_3$ 、 $TiCl_3$ 及び $SnCl_4$ である。フリーデル・クラフツ反応の反応条件は、当業者には知られており、また示された文献に見い出すことができる。

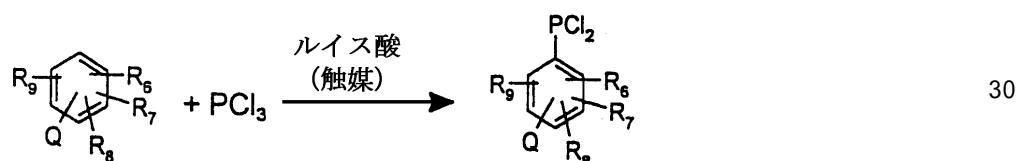
20

## 【0130】

上述の反応において出発物質として必要とされる $Q$ 置換ジクロロアリールホスフィン類は、例えば、フリーデル・クラフツ反応 (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. 12/1, p. 278ff., 295ff, 314ff; 又は触媒なしの、H. Radnitz, Chem. Ber. 1927, 60, p.743を参照のこと) により製造することができる :

## 【0131】

## 【化64】



## 【0132】

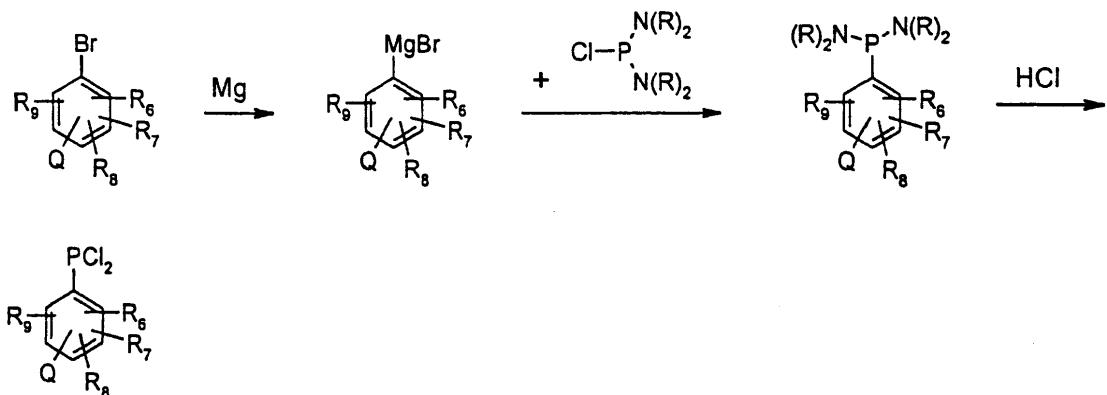
適切なルイス酸触媒は、例えば、 $AlCl_3$ 、 $ZnCl_2$ 、 $BiCl_3$ 、 $TiCl_3$ 及び $SnCl_4$ である。置換基の意味は、上記と同義である。

## 【0133】

出発物質は、例えば、グリニヤール反応 (H. Schmidtbauer, Monatshefte der Chemie, 1965, 96, p. 1936) を経由して得ることができる :

## 【0134】

## 【化65】



## 【0135】

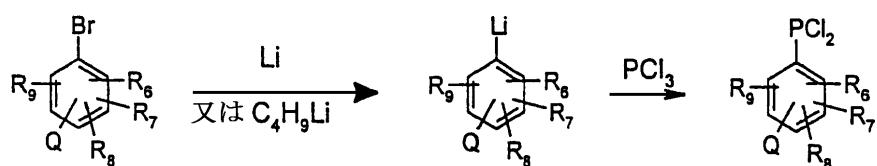
置換基の意味は、上記と同義である。

## 【0136】

またアリール・グリニヤール化合物の代わりに、対応するアリールリチウム化合物 (A. H. Cowley, Inorg. Synth. 1990, 27, p. 236を参照のこと) を使用することもできる：

## 【0137】

## 【化66】



## 【0138】

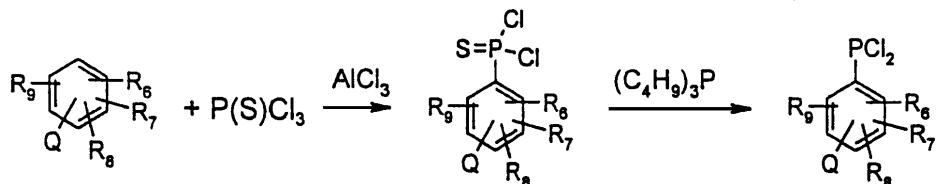
置換基の意味は上記と同義である。

## 【0139】

Helv. Chim. Acta 1964, 47, p. 2137では、L. Maierが、スルホ塩化リンによるジクロロホスフィン類の製造法を記述している：

## 【0140】

## 【化67】



## 【0141】

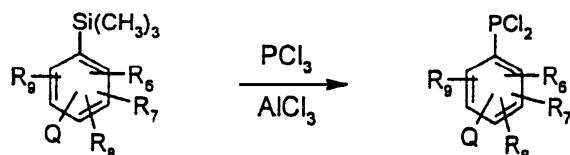
置換基の意味は、上記と同義である。

## 【0142】

Zh. Obsh. Khim. 1953, 23, p. 1547では、Jukubovichが、対応するシリル化化合物からのジクロロホスフィン類の製造法を記述している：

## 【0143】

## 【化68】



## 【0144】

50

置換基の意味は、上記と同義である。

【0145】

適切なアリールホスフィン類は、対応するアリールジクロロホスフィン類 [Ar-P-C<sub>12</sub>]、アリールホスホン酸エステル類 [Ar-P(O(OR')<sub>2</sub>)] 及びアリール亜ホスホン酸エステル類 [Ar-P(OR')<sub>2</sub>] の、LiAlH<sub>4</sub>; SiHCl<sub>3</sub>; Ph<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub> (Ph = フェニル); a) LiH、b) H<sub>2</sub>O; a) Li/テトラヒドロフラン、b) H<sub>2</sub>O 又は a) Na/トルエン、b) H<sub>2</sub>O での還元によって製造することができる。これらの方法は、例えば、US 6,020,528 (5-6段落) に記述されている。LiAlH<sub>4</sub>での水素化は、例えば、Helv. Chim. Acta 1966, No. 96, 842に見い出すことができる。

【0146】

10

対応する二塩化物の水素化 (Helv. Chim. Acta 1966, 96, p.842を参照のこと) :

【0147】

【化69】



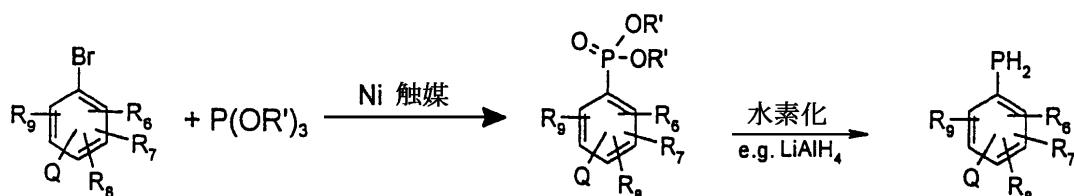
【0148】

20

ホスフィン類はまた、例えば、臭化物からホスホン酸エステルを形成するための反応 (DE 1,810,431を参照のこと) 及びこれに続く水素化 (Helv. Chim. Acta 1966, 96, p.842を参照のこと) によっても得ることができる :

【0149】

【化70】

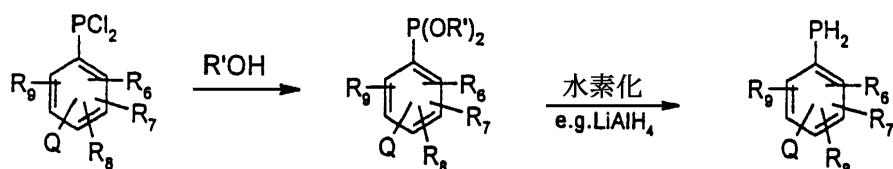


【0150】

更に別の製造法は、例えば、対応する二塩化リンを経由して得られるアルコールの還元である :

【0151】

【化71】



【0152】

出発物質の製造のための全ての上記方法における置換基は、上記のものに対応する。

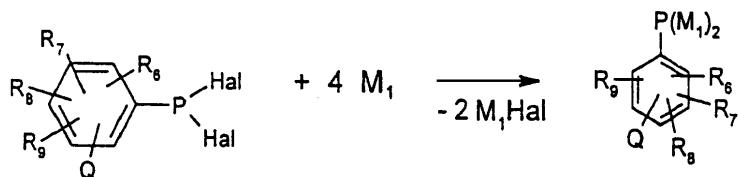
【0153】

二金属化アリールホスフィン類の製造は、例えば、適切なハロゲン化リン (この製造法は、既知であり、例えば、W. Davies, J. Chem. Soc. (1935), 462及びJ. Chem. Soc. (1944), 276に開示されている) と対応するアルカリ金属との反応によって実施することができる :

50

【0154】

【化72】



【0155】

R6 ~ R9、Q及びHalは、上記と同義である。

10

【0156】

金属(M1)としてはリチウム、ナトリウム及びカリウムが考慮に入れられる。また、これらの金属の混合物を使用することができる。4 ~ 8モル当量のアルカリ金属を使用するのが有利である。反応は、有利には溶媒中で行われる。溶媒としては特に、常圧及び室温で液体であるエーテルを使用することができる。例としては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルプロピルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、ジオキサン及びテトラヒドロフランがある。好ましくは、テトラヒドロフランが使用される。反応温度は、有利には-60 ~ +120である。反応は、場合により触媒を添加して行われる。考慮に入れられる触媒は、ヘテロ原子を含むか、又は含まない芳香族炭化水素、例えば、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ビフェニル、テルフェニル、クアテルフェニル、トリフェニレン、trans-1,2-ジフェニルエテン、ピレン、ペリレン、アセナフタレン、デカシクレン、キノリン、N-エチルカルバゾール、ジベンゾチオフェン及びジベンゾフランである。

20

【0157】

本発明の式(I)の化合物の製造のために、こうして得られる二金属化化合物は、単離することなく更に使用することができる。

【0158】

金属化アリールホスフィン類はまた、例えば、適切なアリールホスフィン類と対応するアルカリ金属水素化物又はアルキルリチウム化合物との、場合により第2級アミンの存在下での、空気を排除して不活性溶媒中で例えば-80 ~ +120の温度での反応によつても製造することができる。2 ~ 4モル当量のアルカリ金属水素化物又はアルキルリチウム化合物を使用するのが有利である。適切な溶媒は、例えば、上述のエーテル類、又はアルカン類、シクロアルカン類のような不活性溶媒、又はトルエン、キシレン及びメシチレンのような芳香族溶媒である。

30

【0159】

出発物質として使用されるアシルハロゲン化物は、既知の物質であり、その幾つかのものは、市販されているか、又は既知化合物と同様に製造することができる。

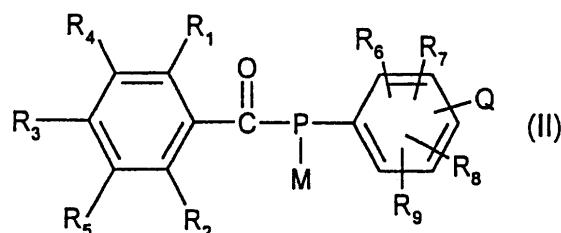
【0160】

本発明はまた、式(II)：

【0161】

【化73】

40



【0162】

50

〔式中、

Qは、S R<sub>10</sub>又はN (R<sub>11</sub>) (R<sub>12</sub>)であり；

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>及びQは、上記と同義であり；そして

Mは、水素、Li、Na又はKである〕で示される化合物に関する。

【0163】

式(II)の化合物は、式(I)のモノ-若しくはビス-アシルホスフィン類、モノ-若しくはビス-アシルホスフィンオキシド類又はモノ-若しくはビス-アシルホスフィンスルフィド類の製造のための出発物質として使用することができる。

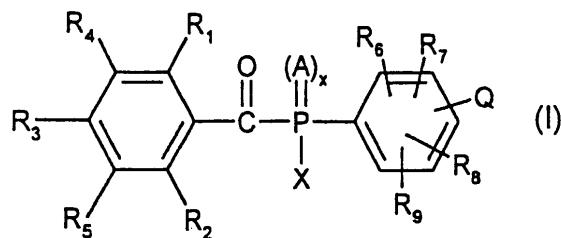
【0164】

よって本発明はまた、式(I)：

10

【0165】

【化74】



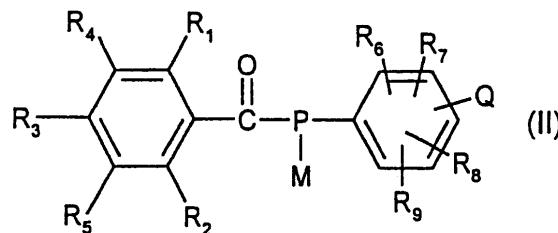
20

【0166】

〔式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、Q、A及び×は、上記と同義であり、そしてXは、OR<sub>10</sub>を除いて上記と同義である〕で示される化合物の製造方法であって、式(II)：

【0167】

【化75】



30

【0168】

〔式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>及びQは、式(I)と同義であり、そしてMは、Na、Li又はKである〕で示される化合物と、式(XI)：

X - Hal (XI)

〔式中、Xは、上記と同義であり、そしてHalは、ハロゲン原子、特にCl又はBrである〕で示されるハロゲン化物との反応による、そして×が1である式(I)の化合物を製造するときには、これに続く生じたホスフィンの酸化又はチオ化(これによって、それぞれ対応するオキシド又はスルフィドが生成する)による、製造方法に関する。

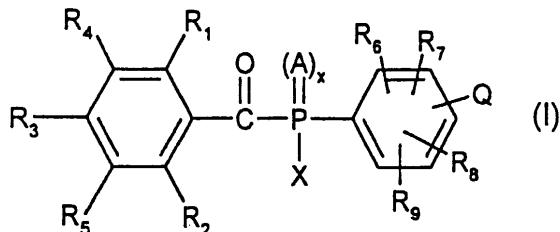
40

【0169】

本発明はまた、式(I)：

【0170】

【化76】



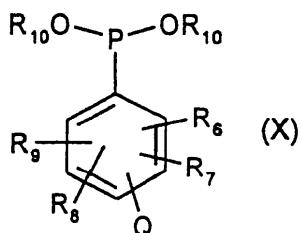
【0171】

10

[式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、Q、A及び×は、上記と同義であり、Xは、OR<sub>10</sub>であり、そしてR<sub>10</sub>は、上記と同義である]で示される化合物の製造方法であって、式(X)：

【0172】

【化77】



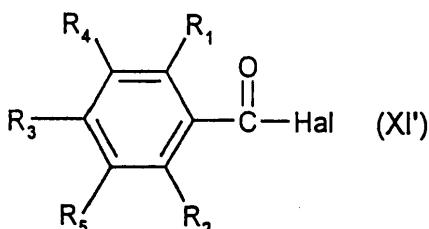
20

【0173】

[式中、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>及びQは、式(I)と同義である]で示される化合物と、式(XI')：

【0174】

【化78】



30

【0175】

[式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は、上記と同義であり、そしてHalは、ハロゲン原子、特にCl又はBrである]で示されるハロゲン化物との反応による、そして×が1である式(I)の化合物を製造するときには、これに続く生じたホスフィンの酸化又はチオ化(これによって、それぞれ対応するオキシド又はスルフィドが生成する)による、製造方法に関する。

40

【0176】

特に関心があるのは、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>が、それぞれ他と独立に、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>又はC<sub>2</sub>F<sub>3</sub>、特にメチル又はメトキシである、式(I)及び(II)の化合物である。R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、好ましくは同一である。R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、好ましくはC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル又はC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルコキシである。

【0177】

式(I)及び(II)の化合物中のR<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は、特にそれぞれ他と独立に、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル、C<sub>1</sub>又はC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルコキシであり、更に特定して水素、メチル又はメトキシである。好ましくはR<sub>3</sub>は、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル、又はC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルコキシであ

50

り、特にメチル、メトキシ又は水素であり、そして  $R_4$  及び  $R_5$  は、水素である。

【0178】

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  及び  $R_5$  の好ましい意味は、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  及び  $R_5$  に関する記述されたものと同様に当てはまる。

【0179】

式(I)及び(II)の化合物中の  $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$  及び  $R_9$  は、特にそれぞれ他と独立に、水素、 $C_1$ ~ $C_{12}$ アルキル、 $OR_{10}$ 、フェニル又はハロゲンであり、好ましくは  $C_1$ ~ $C_4$  アルキル、 $C_1$ ~ $C_4$  アルコキシ、フェニル又はハロゲンである。式(I)及び(II)の化合物中の  $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$  及び  $R_{10}$  は、好ましくは水素、 $C_1$ ~ $C_4$  アルキル又は  $C_1$ ~ $C_4$  アルコキシであり、特に水素である。

10

【0180】

式(I)及び(II)の化合物中の  $R_{10}$ 、 $R_{11}$  及び  $R_{12}$  は、例えば、水素、 $C_1$ ~ $C_{12}$  アルキル、シクロペンチル、シクロヘキシル、フェニル、ベンジル、又は  $O$  により 1 回以上中断されている  $C_2$ ~ $C_{12}$  アルキルであり、好ましくは  $C_1$ ~ $C_4$  アルキル、シクロペンチル、シクロヘキシル、フェニル又はベンジルである。

【0181】

また関心があるのは、 $R_{11}$  及び  $R_{12}$  が、例えば、水素、 $C_1$ ~ $C_4$  アルキル、フェニル若しくはベンジル、又は非連続の  $O$  原子により 1 回以上中断されており、かつ非置換であるか、又は  $OH$  及び  $/$  若しくは  $SH$  により置換されている  $C_2$ ~ $C_{12}$  アルキルであるか；あるいは  $R_{11}$  及び  $R_{12}$  が、これらが結合している  $N$  原子と一緒にになって、ピペリジノ、モルホリノ、ピロロ又はピペラジノである化合物である。好ましくは  $R_{11}$  及び  $R_{12}$  は、 $C_1$ ~ $C_4$  アルキルであるか、あるいは  $R_{11}$  及び  $R_{12}$  は、一緒にになってモルホリノ又はピロロである。

20

【0182】

式(I)及び(II)の化合物中の  $R_{13}$  は、特に水素、フェニル、 $C_1$ ~ $C_4$  アルキル、又は  $O$  若しくは  $S$  により 1 回以上中断されており、かつ非置換であるか、又は  $OH$  及び  $/$  若しくは  $SH$  により置換されている  $C_2$ ~ $C_4$  アルキルであり、好ましくは水素又は  $C_1$ ~ $C_4$  アルキルである。

【0183】

式(II)の化合物中の  $M$  は、好ましくは水素又は  $L_i$ 、特に  $L_i$  である。

30

【0184】

$A$  は、好ましくは  $O$  である。

【0185】

特に関心があるのは、式(I)及び(II)の化合物であって、

$R_1$  及び  $R_2$  が、それぞれ他と独立に、 $C_1$ ~ $C_{12}$  アルキル、 $OR_{10}$ 、 $CF_3$  又はハロゲンであり；

$R_3$ 、 $R_4$  及び  $R_5$  が、それぞれ他と独立に、水素、 $C_1$ ~ $C_{12}$  アルキル、 $OR_{10}$  又はハロゲンであり；

$R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$  及び  $R_9$  が、それぞれ他と独立に、水素、 $C_1$ ~ $C_{12}$  アルキル、 $OR_{10}$ 、フェニル又はハロゲンであり；

40

$R_{10}$  が、水素、 $C_1$ ~ $C_{12}$  アルキル、シクロヘキシル、シクロペンチル、フェニル又はベンジルであり；

$R_{13}$  が、水素又は  $C_1$ ~ $C_{12}$  アルキルであり；そして

式(I)の化合物では、

$A$  が、 $O$  であり；そして

$X$  が、 $1$  であり；そして

式(II)の化合物では、

$M$  が、水素又は  $L_i$  である、化合物である。

【0186】

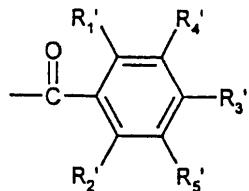
また特に関心があるのは、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_1$ 、 $R_2$  及び  $R_3$  が、メチルであり、

50

X が、下記式：

【0187】

【化79】



【0188】

10

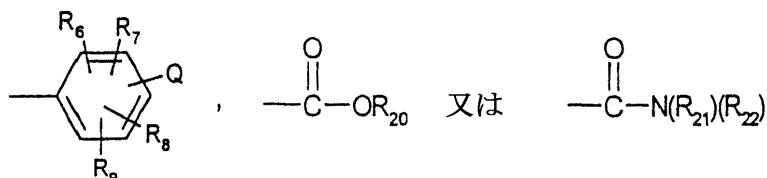
で示される基であり、X が 1 であり、かつ A が O であり、そして R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub> 及び R<sub>9</sub> が水素である、式 (I) 及び (II) の化合物である。

【0189】

また関心があるのは、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 及び R<sub>3</sub> が、メチルであり、X が 1 であり、そして A が O であり、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub> 及び R<sub>9</sub> が、水素であり、そして X が、OR<sub>10</sub> 又は下記式：

【0190】

【化80】



【0191】

20

(R<sub>20</sub>、R<sub>21</sub> 及び R<sub>22</sub> 基は、上記と同義である) で示される基である、式 (I) 及び (II) の化合物である。

【0192】

30

特に関心があるのは、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub> 及び R<sub>12</sub> が、それぞれ他と独立に、C<sub>1</sub> ~ C<sub>24</sub> アルキル、又は非連続の O 原子により 1 回以上中断されている C<sub>2</sub> ~ C<sub>20</sub> アルキルであるか；あるいは R<sub>11</sub> 及び R<sub>12</sub> が、これらが結合している N 原子と一緒にになって、O 原子も含んでいてもよい、5 員又は 6 員環を形成する、式 (I) 及び (II) の化合物である。R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub> 及び R<sub>12</sub> は、好ましくは C<sub>1</sub> ~ C<sub>24</sub> アルキルである。

【0193】

好ましいのは、式 (I) の化合物であって、

A が、O であり；

X が、1 であり；

Q が、SR<sub>10</sub> 又は NR<sub>11</sub>(R<sub>12</sub>) であり；

R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> が、それぞれ他と独立に、C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub> アルキル、OR<sub>10</sub>、CF<sub>3</sub> 又はハロゲンであり；

R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> 及び R<sub>5</sub> が、それぞれ他と独立に、水素、C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub> アルキル、OR<sub>10</sub> 又はハロゲンであり；

R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub> 及び R<sub>9</sub> が、それぞれ他と独立に、水素、C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub> アルキル、OR<sub>10</sub>、ハロゲン、又は非置換であるか、若しくは C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキルにより 1 回以上置換されているフェニルであり；

R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub> 及び R<sub>12</sub> が、それぞれ他と独立に、水素、C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub> アルキル、C<sub>3</sub> ~ C<sub>8</sub> シクロアルキル、C<sub>2</sub> ~ C<sub>12</sub> アルケニル、フェニル、ベンジル、又は非連続の O 原子により 1 回以上中断されており、かつ非置換であるか、若しくは OH 及び / 若しくは SH により置換されている C<sub>2</sub> ~ C<sub>20</sub> アルキルであるか；あるいは R<sub>11</sub> 及び R<sub>12</sub> が、これらが結合している N 原子と一緒にになって、O 原子又は NR<sub>13</sub> 基も含んでいてもよい、5 員又は 6 員環を形成し；

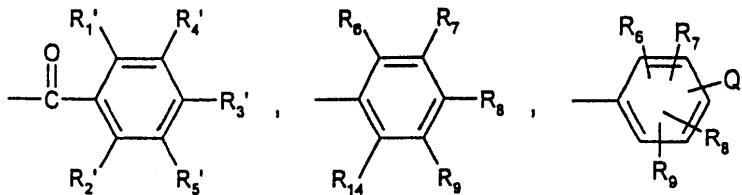
40

50

$R_{13}$  が、水素又は  $C_1 \sim C_{12}$  アルキルであり；  
 $X$  が、下記式：

【0194】

【化81】



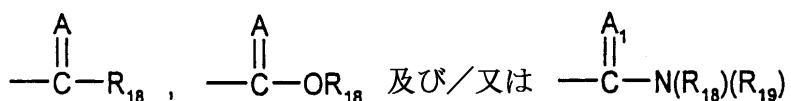
10

【0195】

で示される基又は  $OR_{10}$  であるか；あるいは  $X$  が、非置換であるか、又は  $OR_{15}$ 、 $SR_{15}$ 、 $N(R_{16})(R_{17})$ 、フェニル、ハロゲン、 $CN$ 、下記式：

【0196】

【化82】



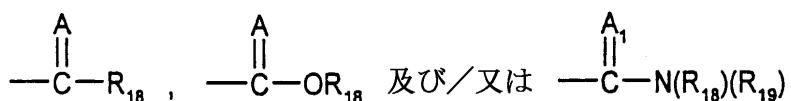
【0197】

20

で示される基により 1 回以上置換されている  $C_1 \sim C_{24}$  アルキルであるか；あるいは  $X$  が、 $O$ 、 $S$  又は  $NR_{13}$  により 1 回以上中断されており、かつ非置換であるか、又は  $OR_{15}$ 、 $SR_{15}$ 、 $N(R_{16})(R_{17})$ 、フェニル、ハロゲン、下記式：

【0198】

【化83】



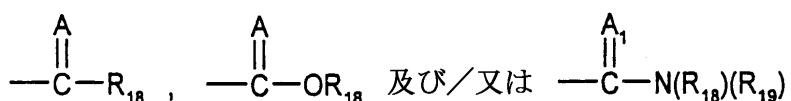
【0199】

30

で示される基により置換されている  $C_2 \sim C_{24}$  アルキルであるか；あるいは  $X$  が、中断されていないか、又は  $O$ 、 $S$  若しくは  $NR_{13}$  により 1 回以上中断されており、かつ非置換であるか、又は  $OR_{15}$ 、 $SR_{15}$ 、 $N(R_{16})(R_{17})$ 、フェニル、 $CN$ 、下記式：

【0200】

【化84】



【0201】

40

で示される基により 1 回以上置換されている  $C_1 \sim C_{24}$  アルコキシであるか；あるいは  $X$  が、下記式：

【0202】

【化85】



【0203】

で示される基であるか；あるいは  $X$  が、非置換であるか、又は  $C_6 \sim C_{14}$  アリール、 $CN$

50

、(CO)OR<sub>15</sub>若しくは(CO)N(R<sub>18</sub>)(R<sub>19</sub>)により置換されているC<sub>2</sub>~C<sub>24</sub>アルケニルであり；

R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>が、それぞれ他と独立に、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>の意味のうちの1つであり；そして

R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>が、それぞれ他と独立に、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>の意味のうちの1つであり；

R<sub>14</sub>が、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>及びR<sub>9</sub>の意味のうちの1つであり；

R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>及びR<sub>17</sub>が、それぞれ他と独立に、R<sub>10</sub>の意味のうちの1つであり；

R<sub>18</sub>及びR<sub>19</sub>が、それぞれ他と独立に、水素、C<sub>1</sub>~C<sub>24</sub>アルキル、C<sub>2</sub>~C<sub>12</sub>アルケニル、C<sub>3</sub>~C<sub>8</sub>シクロアルキル、フェニル、ベンジル；又はO若しくはSにより1回以上中断されているC<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>アルキルであり；

R<sub>20</sub>が、OR<sub>15</sub>若しくはハロゲンにより1回以上置換されているC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルキル；又は非連続のO原子により1回以上中断されており、かつ非置換であるか、若しくはOR<sub>15</sub>若しくはハロゲンにより1回以上置換されているC<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>アルキルであるか；あるいはR<sub>20</sub>が、C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>アルケニルであり；そして

R<sub>21</sub>及びR<sub>22</sub>が、それぞれ他と独立に、水素；OR<sub>15</sub>、ハロゲン、スチリル、メチルスチリル若しくは-N=C=Aにより1回以上置換されているC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルキル；又は非連続のO原子により1回以上中断されており、かつ非置換であるか、若しくはOR<sub>15</sub>、ハロゲン、スチリル若しくはメチルスチリルにより1回以上置換されているC<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>アルキルである化合物である。

#### 【0204】

また好みいものは、式(I)又は(II)の化合物であって、

Aが、Oであり；

Xが、0又は1であり；

Qが、SR<sub>10</sub>又はN(R<sub>11</sub>)(R<sub>12</sub>)であり；

R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>が、それぞれ他と独立にC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキルであり；

R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>が、それぞれ他と独立に、水素又はC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキルであり；

R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>及びR<sub>9</sub>が、水素であり；

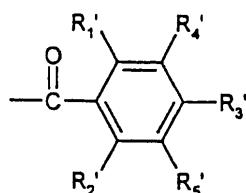
R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>が、それぞれ他と独立に、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル、C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>アルケニル、又は非連続のO原子により中断されているC<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>アルキルであるか；あるいはR<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>が、これらが結合しているN原子と一緒にになって、O原子も含んでいてよい、5員又は6員環を形成し；

式(I)の化合物では、

Xが、下記式：

#### 【0205】

#### 【化86】



#### 【0206】

で示される基又はOR<sub>10</sub>であるか；あるいはXが、非置換であるか、又はOR<sub>15</sub>、フェニル、下記式：

#### 【0207】

10

20

30

40

## 【化87】

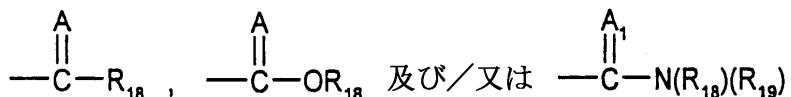


## 【0208】

で示される基により1回以上置換されているC<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルであるか；あるいはXが、Oにより1回以上中断されており、かつ非置換であるか、又はOR<sub>15</sub>、フェニル、下記式：

## 【0209】

## 【化88】



## 【0210】

で示される基により置換されているC<sub>2</sub>～C<sub>12</sub>アルキルであるか；あるいはXが、下記式：

## 【0211】

## 【化89】



## 【0212】

で示される基であるか；あるいはXが、非置換であるか、又はC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>アリール、CN若しくは(CO)OR<sub>15</sub>により置換されているC<sub>2</sub>～C<sub>12</sub>アルケニルであり；

R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>が、それぞれ他と独立に、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>の意味のうちの1つであり；

R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>が、それぞれ他と独立に、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>の意味のうちの1つであり；

R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>及びR<sub>17</sub>が、それぞれ他と独立に、R<sub>10</sub>の意味のうちの1つであり；

R<sub>18</sub>及びR<sub>19</sub>が、それぞれ他と独立に、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル、フェニル、ベンジル；又はOにより1回以上中断されているC<sub>2</sub>～C<sub>6</sub>アルキルであり；

R<sub>20</sub>が、OR<sub>15</sub>により1回以上置換されているC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキル；又は非連続のO原子により1回以上中断されており、かつ非置換であるか、若しくはOR<sub>15</sub>により1回以上置換されているC<sub>2</sub>～C<sub>6</sub>アルキルであるか；あるいはR<sub>20</sub>が、C<sub>2</sub>～C<sub>4</sub>アルケニルであり；そして

R<sub>21</sub>及びR<sub>22</sub>が、それぞれ他と独立に、水素又はC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキルであり；そして式(II)の化合物では、

Mが、L<sub>i</sub>である化合物である。

## 【0213】

特に好ましいのは、式(I)及び(II)の化合物であって、

Aが、Oであり；

Xが、O又は1であり；

Qが、SR<sub>10</sub>又はN(R<sub>11</sub>)(R<sub>12</sub>)であり；

R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>が、それぞれ他と独立にC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキルであり；

R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>が、それぞれ他と独立に、水素又はC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキルであり；

R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>及びR<sub>9</sub>が、水素であり；

R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>が、それぞれ他と独立に、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル、又は非連続のO原子により中断されているC<sub>2</sub>～C<sub>4</sub>アルキルであるか；あるいはR<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>が、これらが結

10

20

30

40

50

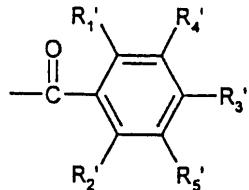
合しているN原子と一緒にになって、O原子も含んでいてもよい、5員又は6員環を形成し；

式(I)の化合物では、

Xが、下記式：

【0214】

【化90】



10

【0215】

で示される基、又はフェニルにより置換されているC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキルであり；

R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>が、それぞれ他と独立に、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>の意味のうちの1つであり；

R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>が、それぞれ他と独立に、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>の意味のうちの1つであり；そして

式(II)の化合物では、

Mが、Liである化合物である。

【0216】

20

式(I)の化合物は、光開始剤であり、そしてエチレン不飽和結合を含む化合物の光重合に使用することができる。

【0217】

よって本発明はまた、

(a)少なくとも1つのエチレン不飽和光重合性化合物、及び

(b)光開始剤としての少なくとも1つの式(I)の化合物

を含む、光重合性組成物に関するものであり、そしてこの組成物はまた、成分(b)に加えて、他の光開始剤(c)及び/又は他の添加剤(d)を含むことができる。

【0218】

30

これらの組成物において、xが1である、式(I)の化合物、特にxが1であり、そしてAが酸素である、このような化合物を使用することが好ましい。

【0219】

この不飽和化合物は、1つ以上のオレフィン二重結合を含んでいてもよい。これらは、低分子量(モノマー)であっても高分子量(オリゴマー)であってもよい。1つの二重結合を有するモノマーの例は、アクリル酸及びメタクリル酸アルキル及びヒドロキシアルキル、例えば、アクリル酸メチル、エチル、ブチル、2-エチルヘキシル及び2-ヒドロキシエチル、アクリル酸イソボルニル並びにメタクリル酸メチル及びエチルがある。また関心があるのは、ケイ素又はフッ素で修飾された樹脂、例えば、シリコーンアクリレート類である。更に別の例は、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)アクリルアミド類、酢酸ビニルのようなビニルエステル類、イソブチルビニルエーテルのようなビニルエーテル類、スチレン、アルキル-及びハロ-スチレン類、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル及び塩化ビニリデンがある。

40

【0220】

複数の二重結合を有するモノマーの例は、ジアクリル酸エチレングリコール、ジアクリル酸プロピレングリコール、ジアクリル酸ネオペンチルグリコール、ジアクリル酸ヘキサメチレングリコール及びジアクリル酸ビスフェノール-A、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、トリアクリル酸トリメチロールプロパン、トリアクリル酸ペンタエリトリトール及びテトラアクリル酸ペンタエリトリトール、アクリル酸ビニル、ジビニルベンゼン、コハク酸ジビニル、フタル酸ジアリル、リン酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリル及びイソシアヌル酸トリス(2-アクリロイルエチル)

50

である。

【0221】

高分子量（オリゴマー）多価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-又はエポキシ基含有ポリエステル類、ポリウレタン類及びポリエーテル類である。不飽和オリゴマーの更に別の例は、通常マレイン酸、フタル酸と、1つ以上のジオールから製造され、そして約500～3000の分子量を有する、不飽和ポリエステル樹脂である。更にまた、ビニルエーテルモノマー及びオリゴマー、並びにまたポリエステル、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イン酸末端オリゴマーを使用することもできる。WO 90/01512に記載されたようなビニル-エーテル基含有オリゴマーとポリマーの組合せは特に適しているが、マレイン酸及びビニルエーテルで官能基化されたモノマーのコポリマーもまた考慮される。このような不飽和オリゴマーもまたプレポリマーと呼ぶことができる。10

【0222】

特に適切なものは、例えば、エチレン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類、及び鎖又は側基にエチレン不飽和基を有するポリマー、例えば、不飽和ポリエステル類、ポリアミド類及びポリウレタン類並びにそのコポリマー、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、（メタ）アクリル酸基を側鎖に有するポリマー及びコポリマー、並びに1つ以上このようなポリマーの混合物である。20

【0223】

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、イタコン酸、ケイ皮酸並びにリノレン酸及びオレイン酸のような不飽和脂肪酸である。アクリル酸及びメタクリル酸が好ましい。20

【0224】

適切なポリオールは、芳香族、そして特に脂肪族及び脂環式ポリオールである。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、該ポリオール、特に芳香族ポリオール及びエピクロロヒドリンに基づくものである。またポリオールとして適切なものは、ポリマー鎖又は側基にヒドロキシル基を含む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又はそのコポリマーである。更に別の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。30

【0225】

脂肪族及び脂環式ポリオールの例は、好ましくは2～12個の炭素原子を有する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、ヘキサンジオール、オクタンジオール、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、好ましくは200～1500の分子量を有するポリエチレングリコール、1,3-シクロペンタンジオール、1,2-、1,3-又は1,4-シクロヘキサンジオール、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、ペンタエリトリトール、ジペンタエリトリトール及びソルビトールを含む。40

【0226】

ポリオールは、1つの、又は様々な不飽和カルボン酸により部分的又は完全にエステル化されていてもよく、部分エステル中の遊離ヒドロキシル基を修飾、例えば、エーテル化、又は他のカルボン酸によりエステル化することができる。

【0227】

エステルの例は以下である：

トリアクリル酸トリメチロールプロパン、トリアクリル酸トリメチロールエタン、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン、トリメタクリル酸トリメチロールエタン、ジメタ50

クリル酸テトラメチレングリコール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、ジアクリル酸テトラエチレングリコール、ジアクリル酸ペンタエリトリトール、トリアクリル酸ペンタエリトリトール、テトラアクリル酸ペンタエリトリトール、ジアクリル酸ジペンタエリトリトール、トリアクリル酸ジペンタエリトリトール、テトラアクリル酸ジペンタエリトリトール、ペンタアクリル酸ジペンタエリトリトール、ヘキサアクリル酸ジペンタエリトリトール、オクタアクリル酸トリペンタエリトリトール、ジメタクリル酸ペンタエリトリトール、トリメタクリル酸ペンタエリトリトール、ジメタクリル酸ジペンタエリトリトール、テトラメタクリル酸ジペンタエリトリトール、オクタメタクリル酸トリペンタエリトリトール、ジイタコン酸ペンタエリトリトール、トリスイタコン酸ジペンタエリトリトール、ペンタイタコン酸ジペンタエリトリトール、ヘキサイタコン酸ジペンタエリトリトール、ジアクリル酸エチレングリコール、ジアクリル酸1,3-ブタンジオール、ジメタクリル酸1,3-ブタンジオール、ジイタコン酸1,4-ブタンジオール、トリアクリル酸ソルビトール、テトラアクリル酸ソルビトール、変性トリアクリル酸ペンタエリトリトール、テトラメタクリル酸ソルビトール、ペンタアクリル酸ソルビトール、ヘキサアクリル酸ソルビトール、オリゴエステルアクリレート及びメタクリレート、ジ-及びトリ-アクリル酸グリセロール、ジアクリル酸1,4-シクロヘキサン、200~1500の分子量を有するポリエチレングリコールのビスアクリレート及びビスマタクリレート、並びにこれらの混合物。  
10

## 【0228】

また成分(a)として適切なものは、同一であるか又は異なる不飽和カルボン酸と、好みしくは2~6個、特に2~4個のアミノ基を有する、芳香族、脂環式及び脂肪族ポリアミンとのアミドである。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、トリエチレンテトラミン並びにジ(アミノエトキシ)-及びジ(アミノプロポキシ)-エタンである。更に別の適切なポリアミンは、側鎖に追加のアミノ基を持ってい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、メチレンビスマクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビスマクリルアミド、ジエチレントリアミントリスマタクリルアミド、ビスマタクリルアミドプロポキシ)エタン、メタクリル酸-メタクリルアミドエチル及びN-[(アミノヒドロキシエトキシ)エチル]-アクリルアミドである。  
20

## 【0229】

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から誘導される。マレイン酸は、他のジカルボン酸により部分的に置換していくよい。これらは、エチレン不飽和コモノマー、例えば、スチレンと一緒に使用することができる。ポリエステル及びポリアミドはまた、ジカルボン酸とエチレン不飽和ジオール又はジアミンから、特に例えば、6~20個の炭素原子の長鎖を有するものから誘導することができる。ポリウレタンの例は、飽和ジイソシアナートと不飽和ジオール、又は不飽和ジイソシアナートと飽和ジオールからなるものである。  
30

## 【0230】

ポリブタジエン及びポリイソブレン並びにこれらのコポリマーは知られている。適切なコモノマーは、例えば、オレフィン(例えば、エチレン、プロパン、ブテン及びヘキセン)、(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。(メタ)アクリラート基を側鎖に有するポリマーは同様に知られている。例としては、ノボラックに基づくエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応生成物；ビニルアルコールのホモ-又はコ-ポリマー、あるいは(メタ)アクリル酸でエステル化されているそのヒドロキシアルキル誘導体；並びに(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルでエステル化されている(メタ)アクリラートのホモ-及びコ-ポリマーがある。  
40  
50

## 【0231】

光重合性化合物は、そのままで、又は任意の所望の混合物として使用することができる。好ましくはポリオール(メタ)アクリレートの混合物が使用される。

## 【0232】

結合剤もまた本発明の組成物に加えることができるが、光重合性化合物が液体又は粘性物質であるときには、これは特に有利である。結合剤の量は、総固形分に基づいて、例えば、5～95重量%、好ましくは10～90重量%そして特に40～90重量%であろう。結合剤の選択は、使用の分野及びそれに必要とされる性質(例えば、水性及び有機溶媒系中での現像性、基体への接着性及び酸素に対する感受性)によって行われる。

## 【0233】

適切な結合剤は、例えば、約5,000～2,000,000、好ましくは10,000～1,000,000の分子量を有するポリマーである。例としては、アクリラート及びメタクリラートのホモ-及びコ-ポリマー、例えば、メタクリル酸メチル/アクリル酸エチル/メタクリル酸のコポリマー、ポリ(メタクリル酸アルキルエステル)、ポリ(アクリル酸アルキルエステル)；セルロースエステル及びエーテル、例えば、酢酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、メチルセルロース、エチルセルロース；ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、環化天然ゴム、ポリエーテル類、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリテトラヒドロフラン；ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリウレタン、塩素化ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル/塩化ビニリデンのコポリマー、塩化ビニリデンと、アクリロニトリル、メタクリル酸メチル及び酢酸ビニルとのコポリマー、ポリ酢酸ビニル、コポリ(エチレン/酢酸ビニル)、ポリカプロラクタム及びポリ(ヘキサメチレンアジパミド)のようなポリマー、ポリエステル類、例えば、ポリ(テレフタル酸エチレングリコール)及びポリ(コハク酸ヘキサメチレングリコール)がある。

10

## 【0234】

この不飽和化合物はまた、非光重合性の塗膜形成性成分との混合物として使用することもできる。これらは、例えば、物理乾燥性のポリマー又は有機溶媒中のその溶液、例えば、ニトロセルロース又はアセト酸セルロースであってよいが、これらはまた化学又は熱硬化性樹脂、例えば、ポリイソシアネート、ポリエポキシド又はメラミン樹脂であってもよい。熱硬化性樹脂の併用は、いわゆるハイブリッドシステムでの使用には重要であり、これは第1工程で光重合し、そして第2工程で熱後処理により架橋する。

20

## 【0235】

本発明の光開始剤はまた、例えば、"Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen", Vol I II, 296-328, Verlag W.A. Colom in der Heenemann GmbH, Berlin-Oberschondorf (1976)に記述されているような、酸化乾燥系の硬化のための開始剤としても適している。

30

## 【0236】

この光重合性混合物はまた、光開始剤の他に種々の添加剤(d)を含んでいてよい。その例としては、早期重合を防ぐことを意図した熱阻害剤、例えば、ヒドロキノン、ヒドロキノン誘導体、p-メトキシフェノール、-ナフトール又は立体障害フェノール類、例えば、2,6-ジ(tert-ブチル)-p-クレゾールがある。暗所貯蔵安定性を増大させるために、例えば、銅化合物(ナフテン酸、ステアリン酸又はオクタン酸銅など)、リン化合物(例えば、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル又は亜リン酸トリベンジル)、第4級アンモニウム化合物(例えば、塩化テトラメチルアンモニウム又は塩化トリメチルベンジルアンモニウム)、又はヒドロキシルアミン誘導体(例えば、N,N-ジエチルヒドロキシルアミン)を使用することができる。重合中に空中酸素を排除する目的で、パラフィン又は類似のロウ様物質を添加することができるが、これらはポリマーに不溶性であるため、重合の開始時に表面に移動して、透明表面層を形成することにより、空気が入るのを防ぐ。同様に酸素に対して不浸透性の層の適用も可能である。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、シウ酸アミド又

40

50

はヒドロキシフェニル - s - トリアジン型のもの)を添加することができる。このような化合物は、立体障害アミン類(H A L S)の使用を伴うか又は伴わなずに、そのままで又は混合物の形で使用することができる。

### 【0237】

以下は、このようなUV吸収剤及び光安定剤の例である：

1. 2 - (2 - ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール類、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 - 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、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 - 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 - 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の混合物；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 - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - COO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> - (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)。

### 【0238】

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。

### 【0239】

3. 置換又は非置換安息香酸のエステル類、例えば、サリチル酸4 - tert - ブチル - フェニル、サリチル酸フェニル、サリチル酸オクチルフェニル、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及び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。

### 【0240】

10

20

30

300

40

50

4. アクリラート類、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及び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。

## 【0241】

5. 立体障害アミン類、例えば、セバシン酸ビス(2,2,6,6-テトラメチルピペリジル)、コハク酸ビス(2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジル)、セバシン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジル)、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-4-ピペリジル)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-s-トリアジンとの縮合生成物、ニトリロ三酢酸トリス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)、1,2,3,4-ブタン四酸テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)、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、2-n-ブチル-2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルベンジル)-マロン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジル)、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、セバシン酸ビス(1-オクチルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジル)、コハク酸ビス(1-オクチルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジル)、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-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-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、2,4-ビス[N-(1-シクロヘキシリオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)-n-ブチル-アミノ]-6-(2-ヒドロキシエチル)アミノ-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス[1-シクロヘキシリオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)-ブチルアミノ]-6-クロロ-s-トリアジンとN,N-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミンとの縮合生成物。

## 【0242】

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)オキサルアミド、2-エトキシ-5-tert-ブチル-2-エチルオキサニリド及びこれの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、並びにo-とp-メトキシ-二置換オキサニリドとの、及びo-とp-エトキシ-二置換オキサニリドとの混合物。

## 【0243】

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

50

- 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 - ( 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 - トリアジン及び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。

## 【 0 2 4 4 】

8 . 亜リン酸及び亜ホスホン酸エステル類、例えば、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸ジフェニルアルキル、亜リン酸フェニルジアルキル、亜リン酸トリス ( ノニルフェニル ) 、亜リン酸トリラウリル、亜リン酸トリオクタデシル、二亜リン酸ジステアリル - ペンタエリトリトール、亜リン酸トリス ( 2 , 4 - ジ - t e r t - ブチルフェニル ) 、二亜リン酸ジイソデシルペンタエリトリトール、二亜リン酸ビス ( 2 , 4 - ジ - t e r t - ブチルフェニル ) ペンタエリトリトール、二亜リン酸ビス ( 2 , 6 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - メチルフェニル ) ペンタエリトリトール、二亜リン酸ビス - イソデシルオキシペンタエリトリトール、二亜リン酸ビス ( 2 , 4 - ジ - t e r t - ブチル - 6 - メチルフェニル ) ペンタエリトリトール、二亜リン酸ビス ( 2 , 4 , 6 - トリ - t e r t - ブチルフェニル ) ペンタエリトリトール、三亜リン酸トリステアリルソルビトール、二亜ホスホン酸テトラキス ( 2 , 4 - ジ - t e r t - ブチルフェニル ) - 4 , 4 - ビフェニレン、6 - イソオクチルオキシ - 2 , 4 , 8 , 10 - テトラ - t e r t - ブチル - 1 2 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 - t e r t - 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、亜リン酸ビス ( 2 , 4 - ジ - t e r t - ブチル - 6 - メチルフェニル ) メチル及び亜リン酸ビス ( 2 , 4 - ジ - t e r t - ブチル - 6 - メチルフェニル ) エチル。

## 【 0 2 4 5 】

成分 ( d ) として適切な UV 吸収剤及び光安定剤の例は、例えば、EP 180,548 に記載されている「クリプト - U V A ( Krypt-UVA ) 」を含む。また、例えば Hida ら、 RadTech Asia 97, 1997, page 212 に記載されているような、潜在性 UV 吸収剤を使用することもできる。

## 【 0 2 4 6 】

当該分野において通例の添加剤、例えば、静電気防止剤、流動性向上剤及び接着性増強剤も使用することができる。

## 【 0 2 4 7 】

光重合を促進するために、更に別の添加剤 ( d ) として、多数のアミン類、例えば、トリエタノールアミン、N - メチル - ジエタノールアミン、p - ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル又はミヒラーケトン ( Michler's ketone ) を加えることができる。アミン類の作用は、例えば、ベンゾフェノン型の芳香族ケトン類の添加により増強することができる。酸素捕捉剤として使用するのに適切なアミン類は、例えば、EP 339,841 に記載されているような、置換 N , N - ジアルキルアニリン類である。更に別の促進剤、共同開始剤及び自動酸化剤は、EP 438,123 及び GB 2,180,358 に記載されているような、チオール類、チオエーテル類、ジスルフィド類及びホスフィン類である。

## 【 0 2 4 8 】

10

20

30

30

40

40

50

また、当該分野において通常の連鎖移動試薬も、本発明の組成物に加えることができる。例としては、メルカプタン類、アミン類及びベンゾチアゾールがある。

【0249】

光重合はまた、更に別の添加剤(d)として、分光感度をシフトさせるか又は広げる光増感剤の添加により促進することができる。これらは特に、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を含む)、アントラキノン及び3-アシルクマリン誘導体、テルフェニル類、スチリルケトン類、及び3-(アロイルメチレン)-チアゾリン類、カンファーキノン、更にまたエオシン、ローダミン及びエリトロシン染料を含む。

【0250】

10 例えれば、上述のアミン類も光増感剤として考えることができる。

【0251】

このような光増感剤の更に別の例は、以下である:

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-ジカルボキシミド、N-オクチルチオキサントン-3,4-ジカルボキシミド、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-9H-チオキサントン-2-イルオキシ)-N,N,N-トリメチル-1-プロパンアミニウムクロリド;

【0252】

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、2-ベンゾイル安息香酸メチル、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-(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-ベンゼンメタンアミニウムクロリド;

【0253】

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-

10

20

30

40

50

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 - ジエトキシ - 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；

## 【 0254 】

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；

## 【 0255 】

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、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；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 - プロペノンのような - ( パラ - ジメチルアミノベンジリデン ) - ケトン類；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。

## 【 0256 】

硬化プロセスは、特に着色組成物（例えば、二酸化チタンで着色された組成物）の場合には、追加の添加剤 ( d ) として、温熱条件下で基を形成する成分、例えば、アゾ化合物 ( 2, 2 - アゾビス ( 4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルバレオニトリル ) など ) 、トリアゼン、ジアゾスルフィド、ペンタアザジエン又はペルオキシ化合物（例えば、ヒドロペルオキシド又はペルオキシカーボネート、例えばEP 245,639に記載されたような、例えば tert - ブチルヒドロペルオキシド）の添加によっても促進することができる。

## 【 0257 】

本発明の組成物はまた、更に別の添加剤 ( d ) として、光還元性染料、例えば、キサンテン、ベンゾキサンテン、ベンゾチオキサンテン、チアジン、ピロニン、ポルフィリン若しくはアクリジン染料、及び / 又は放射線開裂性トリハロメチル化合物を含んでいてもよい。類似の組成物は、例えば、EP 445,624に報告されている。

## 【 0258 】

更に別の通常の添加剤 ( d ) は、使用目的に応じて、蛍光増白剤、充填剤、顔料、白色及び着色顔料の両方、着色料、静電気防止剤、湿潤剤又は流動性向上剤である。

## 【 0259 】

粘性の着色被覆剤を硬化するには、例えば、US 5,013,768に記載されるように、ガラスマイクロビーズ又は微粉化ガラス纖維を加えるのが適している。

## 【 0260 】

本処方はまた、着色料及び / 又は白色若しくは着色顔料を含んでいてもよい。使用目的に応じて、無機及び有機顔料の両方を使用することができる。このような添加剤は、当業者には公知であろう；幾つかの例としては、二酸化チタン顔料（例えば、ルチル型又はアナターゼ型）、カーボンブラック、酸化亜鉛（亜鉛華など）、酸化鉄（酸化鉄イエロー、酸化鉄レッドなど）、クロムイエロー、クロムグリーン、ニッケルチタンイエロー、ウル

トラマリンブルー、コバルトブルー、バナジン酸ビスマス、カドミウムイエロー及びカドミウムレッドがある。有機顔料の例としては、モノ - 若しくはビス - アゾ顔料、更にその金属錯体、フタロシアニン顔料、多環式顔料（例えば、ペリレン、アントラキノン、チオインジゴ、キナクリドン又はトリフェニルメタン顔料）、更にまたジケト - ピロロ - ピロール、イソインドリノン、例えば、テトラクロロイソインドリノン、イソインドリン、ジオキサジン、ベンゾイミダゾロン及びキノフタロン顔料がある。顔料は、そのままで、又は混合物として処方において使用することができる。

#### 【0261】

使用目的に応じて、顔料は、当該分野において通常の量で、例えば、全質量に基づいて0.1～60重量%、0.1～30重量%又は10～30重量%の量で処方に添加される。  
10

#### 【0262】

本処方はまた、例えば、極めて広範な分類の有機着色料を含んでいてもよい。例としては、アゾ染料、メチン染料、アントラキノン染料及び金属錯体染料がある。通常の濃度は、例えば、全質量に基づいて0.1～20%、特に1～5%である。

#### 【0263】

また、使用される処方に応じて、酸を中和する化合物、特にアミン類を安定剤として使用することができる。適切な系は、例えば、JP-A 11-199610に報告されている。例としては、ピリジン及びその誘導体、N - アルキル - 又はN, N - ジアルキル - アニリン類、ピラジン誘導体、ピロール誘導体などがある。  
20

#### 【0264】

添加剤の選択は、該当の使用の分野及びその分野に望まれる性質により規定される。上述の添加剤（d）は、当該分野において通例であり、よって当該分野において通例の量で使用される。

#### 【0265】

本発明の処方における追加の添加剤の比率は、例えば、0.01～10重量%、例えば0.05～5重量%、特に0.1～5重量%である。

#### 【0266】

本発明はまた、成分（a）として、水に溶解又は乳化された、少なくとも1つのエチレン不飽和光重合性化合物を含むことを特徴とする組成物に関する。このような水性放射線硬化性プレポリマー分散液は、種々の形で市販されており、そして水とそこに分散した少なくとも1つのプレポリマーからなる分散液として理解すべきである。このような系における水の濃度は、例えば、2～80重量%、特に30～60重量%である。放射線硬化性プレポリマー又はプレポリマーの混合物は、例えば、95～20重量%、特に70～40重量%の濃度で存在する。このような組成物において、水とプレポリマーについて言及された百分率の和は、いずれの場合にも100になるが、使用目的により種々の量で存在する助剤及び添加剤がここに加えられる。  
30

#### 【0267】

水に分散又は多くの場合には溶解されている、放射線硬化性塗膜形成性プレポリマーは、基により開始できる、単官能基又は多官能基のエチレン不飽和プレポリマーであり、そしてこのプレポリマーは、それ自体がプレポリマー分散液として知られており、例えば、プレポリマー100g当たり0.01～1.0molの重合性二重結合を含み、そして例えば、少なくとも400、特に500～10,000の平均分子量を有する。しかし使用目的に応じて、より高分子量を有するプレポリマーも適切であろう。  
40

#### 【0268】

例えば、最大10の酸価を有する重合性C-C二重結合含有ポリエステル類、重合性C-C二重結合含有ポリエーテル類、少なくとも1個の，-エチレン不飽和カルボン酸と共に1分子当たり少なくとも2個のエポキシ基を含むポリエポキシドのヒドロキシル基含有反応生成物、ポリウレタン（メタ）アクリレート、及びEP 12,339に記載されるような，-エチレン不飽和アクリル酸基を含むアクリル酸コポリマーが使用される。これ  
50

らのプレポリマーの混合物もまた使用することができる。また適切なものは、EP 33,896に記載される重合性プレポリマーであり、これらは、プレポリマー 100 g 当たり、少なくとも 600 の平均分子量、0.2 ~ 15 % のカルボキシル基含量及び 0.01 ~ 0.8 mol の含量の重合性 C-C 二重結合を有する、重合性プレポリマーのチオエーテル付加物である。特定の(メタ)アクリル酸アルキルエステル重合生成物に基づく他の適切な水性分散液は、EP 41,125に報告されており、そしてウレタンアクリレート類の適切な水分散性放射線硬化性プレポリマーは、DE 2,936,039に見い出すことができる。

## 【0269】

更に別の添加剤として、このような放射線硬化性水性プレポリマー分散液は、上述の追加の添加剤(d)、即ち、例えば、分散剤、乳化剤、酸化防止剤、光安定剤、着色料、顔料、充填剤、例えば、滑石粉、石膏、ケイ酸、ルチル、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化鉄類、反応促進剤、流動剤、流動促進剤、湿潤剤、増粘剤、艶消剤、消泡剤及び表面被覆技術において通常の他の補助剤を含んでいてもよい。適切な分散剤は、極性基を有する水溶性高分子量有機化合物、例えば、ポリビニルアルコール類、ポリビニルピロリドン及びセルロースエーテル類を含む。乳化剤として、非イオン性、及び適宜、イオン性乳化剤を使用することができる。

## 【0270】

本発明の式(I)の光開始剤はまた、そのまま水溶液に分散させて、その分散された形で硬化すべき混合物に加えることができる。適切な非イオン性、又は適宜、イオン性乳化剤を加えるとき、本発明の式(II)又は(III)の化合物は、混合及び例えば粉碎することにより水に取り込むことによって、安定なエマルションを形成することができ、そしてこれをそのまま、特に上述のような水性光硬化性混合物のための光開始剤として使用することができる。

## 【0271】

ある場合には、2つ以上の本発明の光開始剤の混合物を使用するのが有利であろう。当然ながら、既知の光開始剤との混合物、例えば、カンファーキノン、ベンゾフェノン、ベンゾフェノン誘導体、アセトフェノン、アセトフェノン誘導体、例えば、-ヒドロキシシクロアルキルフェニルケトン類又は 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン、ジアルコキシアセトフェノン類、-ヒドロキシ-又は-アミノ-アセトフェノン類、例えば、(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)-1-ベンジル-1-ジメチルアミノ-プロパン、4-アロイル-1,3-ジオキソラン類、ベンゾインアルキルエーテル類及びベンジルケタール類、例えば、ベンジルジメチルケタール、グリオキサル酸フェニル及びその誘導体、二量体グリオキサル酸フェニル、ペルエステル類、例えば、ベンゾフェノンテトラカルボン酸ペルエステル類(例えば、EP 1126,541に記載されるような)、モノアシルホスフィンオキシド類、例えば、(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、ビスアシルホスフィンオキシド類、例えば、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又はビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-(2,4-ジペンチルオキシフェニル)ホスフィンオキシド、トリスアシルホスフィンオキシド類、ハロメチルトリアジン類、例えば、2-[2-(4-メトキシ-フェニル)-ビニル]-4,6-ビス-トリクロロメチル[1,3,5]トリアジン、2-(4-メトキシ-フェニル)-4,6-ビス-トリクロロメチル[1,3,5]トリアジン、2-(3,4-ジメトキシ-フェニル)-4,6-ビス-トリクロロメチル[1,3,5]トリアジン、2-メチル-4,6-ビス-トリクロロメチル[1,3,5]トリアジン、ヘキサアリールビスイミダゾール/共同開始剤系、例えば、2-メルカプトベンゾチアゾールと組合せたオルト-クロロヘキサフェニル-ビスイミダゾール；フェロセニウム化合物又はチタノセン類(titanocenes)、例えば、ジシクロペンタジエニル-ビス(2,6-ジフルオロ-3-ピロロ-フェニル)チタン；例えば、GB 2,339,571に記載されるようなO-アシルオキシムエステル化合物との混合物を使用する

10

20

30

40

50

こともできる。共同開始剤として、ホウ酸化合物を使用することもできる。

【0272】

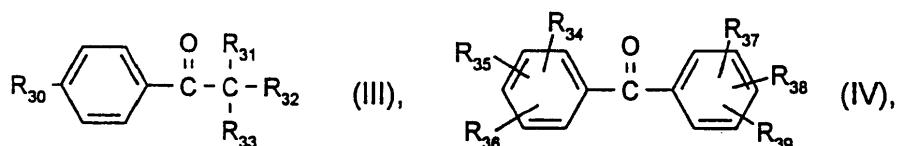
本発明の光開始剤をハイブリッドシステム（この点に関しては、基及びカチオン硬化システムの混合を意味する）において使用するとき、本発明のラジカル硬化剤に加えて、カチオン性光開始剤、例えば、過酸化ベンゾイル（他の適切なペルオキシド類は、US 4,950,581、19段落、17-25行目に記載されている）、芳香族スルホニウム、ホスホニウム又はヨードニウム塩（例えば、US 4,950,581、18段落、60行目～19段落、10行目に記載されている）、又はシクロペンタジエニルアレーン-鉄（II）錯塩、例えば、（<sup>6</sup>-イソプロピルベンゼン）（<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル）鉄（II）ヘキサフルオロリン酸塩又はオキシムに基づく光潜在性酸（photolatent acids）（例えば、GB 2,348,644、US 4,450,598、US 4,136,055、WO 00/10972及びWO 00/26219に記載されている）も使用される。 10

【0273】

本発明はまた、追加の光開始剤（c）が、式（III）、（IV）、（V）及び／又は（VI）  
）：

【0274】

【化91】



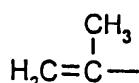
【0275】

〔式中、

$\text{R}_{30}$ は、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ アルコキシ、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OR}_{47}$ 、  
モルホリノ、 $\text{SC}_6\text{H}_3$ 、下記式：

【0276】

【化92】

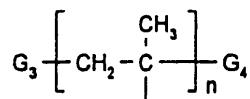


【0277】

で示される基又は下記式：

【0278】

【化93】



【0279】

で示される基であり；

$n$ は、2～10の値であり；

$\text{G}_3$ 及び $\text{G}_4$ は、それぞれ他と独立に重合性単位の末端基、特に水素又は $\text{CH}_3$ であり；

$\text{R}_{31}$ は、ヒドロキシ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{16}$ アルコキシ、モルホリノ、ジメチルアミノ又は $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-\text{C}_1 \sim \text{C}_{16}$ アルキルであり；

10

20

30

40

50

R<sub>32</sub>及びR<sub>33</sub>は、それぞれ他と独立に、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキル、フェニル、ベンジル、C<sub>1</sub>～C<sub>16</sub>アルコキシ又は-O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>-C<sub>1</sub>～C<sub>16</sub>アルキルであるか、あるいはR<sub>32</sub>及びR<sub>33</sub>は、これらが結合している炭素原子と一緒にになって、シクロヘキシリル環を形成し；

mは、1～20の数であり；ここで

R<sub>31</sub>、R<sub>32</sub>及びR<sub>33</sub>は、全てが同時にC<sub>1</sub>～C<sub>16</sub>アルコキシ又は-O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>-C<sub>1</sub>～C<sub>16</sub>アルキルであることはなく；

R<sub>47</sub>は、水素、下記式：

【0280】

【化94】

10



【0281】

で示される基であり；

R<sub>34</sub>、R<sub>36</sub>、R<sub>37</sub>及びR<sub>38</sub>は、それぞれ他と独立に、水素又はメチルであり；

R<sub>35</sub>及びR<sub>39</sub>は、水素、メチル又はフェニルチオ（フェニルチオ基のフェニル環は、非置換であるか、又はC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキルにより4-、2-、2,4-若しくは2,4,6-位で置換されている）であり；

20

R<sub>40</sub>及びR<sub>41</sub>は、それぞれ他と独立に、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキル、シクロヘキシリル、シクロベンチル、フェニル、ナフチル又はビフェニリルである（これらの基は、非置換であるか、又はハロゲン、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキル及び/若しくはC<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルコキシにより置換されている）か、あるいはR<sub>40</sub>及びR<sub>41</sub>は、S-若しくはN-含有の5員若しくは6員複素環又は-(CO)R<sub>42</sub>であり；

R<sub>42</sub>は、シクロヘキシリル、シクロベンチル、フェニル、ナフチル又はビフェニリルである（これらの基は、非置換であるか、又はハロゲン、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル及び/若しくはC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルコキシにより置換されている）か、あるいはR<sub>42</sub>は、S-又はN-含有の5員又は6員複素環であり；

R<sub>43</sub>及びR<sub>44</sub>は、それぞれ他と独立に、非置換であるか、又はC<sub>1</sub>～C<sub>18</sub>アルキル、C<sub>1</sub>～C<sub>18</sub>アルコキシ、シクロベンチル、シクロヘキシリル若しくはハロゲンによりモノ-、ジ-、若しくはトリ-置換されている、シクロpentadienylであり；

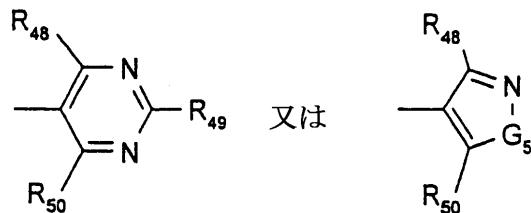
30

R<sub>45</sub>及びR<sub>46</sub>は、それぞれ他と独立に、チタン-炭素結合に対してオルトの2つの位置のうちの少なくとも1つでフッ素原子又はCF<sub>3</sub>により置換されており、かつ芳香環の更に別の置換基として、ポリオキサアルキル又はピロリニル（非置換であるか、又は1つ若しくは2つのC<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキル、ジ(C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキル)アミノメチル、モルホリノメチル、C<sub>2</sub>～C<sub>4</sub>アルケニル、メトキシメチル、エトキシメチル、トリメチルシリル、ホルミル、メトキシ若しくはフェニル置換基により置換されている）を含んでいてもよい、フェニルであるか、あるいはR<sub>45</sub>及びR<sub>46</sub>は、下記式：

【0282】

【化95】

40



【0283】

で示される基であり；

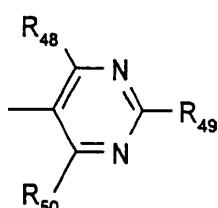
50

$R_{48}$ 、 $R_{49}$ 及び $R_{50}$ は、それぞれ他と独立に、水素、ハロゲン、 $C_2$ ～ $C_{12}$ アルケニル、 $C_1$ ～ $C_{12}$ アルコキシ、1～4個のO原子により中断されている $C_2$ ～ $C_{12}$ アルコキシ、シクロヘキシリオキシ、シクロペンチルオキシ、フェノキシ、ベンジルオキシ、又はフェニル若しくはビフェニリル（それぞれ、非置換であるか、又は $C_1$ ～ $C_4$ アルコキシ、ハロゲン、フェニルチオ若しくは $C_1$ ～ $C_4$ アルキルチオにより置換されている）であり；ここで、

$R_{48}$ 及び $R_{50}$ は、両方が同時に水素であることはなく、かつ下記式：

【0284】

【化96】



10

【0285】

で示される基において、 $R_{48}$ 又は $R_{50}$ の少なくとも1つの基は、 $C_1$ ～ $C_{12}$ アルコキシ、1～4個のO原子により中断されている $C_2$ ～ $C_{12}$ アルコキシ、シクロヘキシリオキシ、シクロペンチルオキシ、フェノキシ又はベンジルオキシであり；

20

$G_5$ は、O、S又はNR<sub>51</sub>であり；そして

$R_{51}$ は、 $C_1$ ～ $C_8$ アルキル、フェニル又はシクロヘキシリである]で示される化合物である、組成物に関する。

【0286】

$C_1$ ～ $C_{18}$ アルキルとしての $R_{30}$ は、式(I)の化合物に関して記載されるのと同じ意味を持つ。 $C_1$ ～ $C_6$ アルキルとしての $R_{32}$ 及び $R_{33}$ 、並びに $C_1$ ～ $C_4$ アルキルとしての $R_{31}$ もまた、炭素原子のそれぞれの数までの上記と同じ意味を持つ。

【0287】

$C_1$ ～ $C_{18}$ アルコキシは、例えば、分岐又は非分岐のアルコキシ、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、イソブトキシ、sec-ブトキシ、tert-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシリオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、2,4,4-トリメチル-ペニタ-1-イルオキシ、2-エチルヘキシリオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、ドデシルオキシ又はオクタデシルオキシである。

30

【0288】

$C_1$ ～ $C_{12}$ アルコキシは、炭素原子の適切な数までの、上記の意味を持つ。 $C_1$ ～ $C_{16}$ アルコキシは、炭素原子の適切な数までの、上述のと同じ意味を持つが、好ましくはデシルオキシ、メトキシ及びエトキシ、特にメトキシ及びエトキシである。

【0289】

-O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>-C<sub>1</sub>～C<sub>16</sub>アルキル基は、その鎖の末端がC<sub>1</sub>～C<sub>16</sub>アルキル基である、1～20個の連続するエチレンオキシド単位を意味する。好ましくはmは、1～10、例えば、1～8、特に1～6である。このエチレンオキシド単位鎖は、好ましくは末端にC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルキル基、例えば、C<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>アルキル基、特にC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基がある。

40

【0290】

置換フェニルチオ環としての $R_{35}$ は、好ましくはp-トリルチオである。

【0291】

C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキルとしての $R_{40}$ 及び $R_{41}$ は、直鎖又は分岐であり、そして例えば、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>-、C<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>-、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>-又はC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルキルである。例は、上述のとおりである。アルキルとしての $R_{40}$ は、好ましくはC<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>アルキルである。

【0292】

50

置換フェニルとしての  $R_{40}$ 、 $R_{41}$  及び  $R_{42}$  は、フェニル環上でモノ-からペンタ-置換、例えば、モノ-、ジ-又はトリ-置換、特にトリ-又はジ-置換されている。置換フェニル、ナフチル又はビフェニリルは、例えば、直鎖若しくは分岐の  $C_1$ ~ $C_4$  アルキル(メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル又はtert-ブチルなど)、又は直鎖若しくは分岐の  $C_1$ ~ $C_4$  アルコキシ(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、イソブトキシ、sec-ブトキシ又はtert-ブトキシなど)により、好ましくはメチル又はメトキシにより置換されている。

## 【0293】

$R_{40}$ 、 $R_{41}$  及び  $R_{42}$  が、S-又はN-含有の5員又は6員複素環であるとき、これらは 10 、例えば、チエニル、ピロリル又はピリジルである。

## 【0294】

ジ( $C_1$ ~ $C_{12}$  アルキル)アミノメチルという用語において、 $C_1$ ~ $C_{12}$  アルキルは、上述されたのと同じ意味を持つ。

## 【0295】

$C_2$ ~ $C_{12}$  アルケニルは、直鎖又は分岐であり、一価又は多価不飽和であってよく、そして例えば、アリル、メタリル、1,1-ジメチルアリル、1-ブテニル、2-ブテニル、1,3-ペンタジエニル、1-ヘキセニル又は1-オクテニル、特にアリルである。

## 【0296】

$C_1$ ~ $C_4$  アルキルチオは、直鎖又は分岐であり、そして例えば、メチルチオ、エチルチオ、n-プロピルチオ、イソプロピルチオ、n-ブチルチオ、イソブチルチオ、sec-ブチルチオ又はtert-ブチルチオ、好ましくはメチルチオである。 20

## 【0297】

$C_2$ ~ $C_4$  アルケニルは、例えば、アリル、メタリル、1-ブテニル又は2-ブテニルである。

## 【0298】

ハロゲンは、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素であり、好ましくはフッ素、塩素又は臭素である。

## 【0299】

ポリオキサアルキルという用語は、1~9個のO原子により中断されている  $C_2$ ~ $C_{20}$  30 アルキルを含み、そして例えば、 $CH_3-O-CH_2-$ 、 $CH_3CH_2-O-CH_2CH_2-$ 、 $CH_3O(CH_2CH_2)_y-$ (ここで、 $y=1$ ~9である)、 $-O(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_3$  及び $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2CH_3$ の構造単位を意味する。

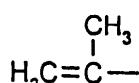
## 【0300】

好ましいのは、

$R_{30}$  が、水素、 $-OCH_2CH_2-O R_{47}$ 、モルホリノ、 $SC_3H_3$ 、下記式：

## 【0301】

## 【化97】

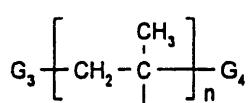


## 【0302】

で示される基又は下記式：

## 【0303】

## 【化98】



40

50

## 【0304】

で示される基であり；

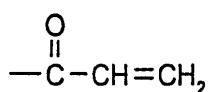
$R_{31}$ が、ヒドロキシ、 $C_1 \sim C_{16}$ アルコキシ、モルホリノ又はジメチルアミノであり；

$R_{32}$ 及び $R_{33}$ が、それぞれ他と独立に、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、フェニル、ベンジル又は $C_1 \sim C_{16}$ アルコキシであるか、あるいは $R_{32}$ 及び $R_{33}$ が、これらが結合している炭素原子と一緒にになって、シクロヘキシリ環を形成し；

$R_{47}$ が、水素又は下記式：

## 【0305】

## 【化99】



10

## 【0306】

で示される基であり；

$R_{34}$ 、 $R_{35}$ 及び $R_{36}$ 、並びに $R_{37}$ 、 $R_{38}$ 及び $R_{39}$ は、水素又は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり；

$R_{40}$ は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、非置換フェニル、又は $C_1 \sim C_{12}$ アルキル及び／若しくは $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシにより置換されているフェニルであり；

$R_{41}$ は、- (CO)  $R_{42}$ であり；そして

$R_{42}$ は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル及び／若しくは $C_1 \sim C_4$ アルコキシにより置換されているフェニルである、組成物である。

20

## 【0307】

式(III)、(IV)、(V)及び(VI)の好ましい化合物は、-ヒドロキシシクロヘキシリ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)-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)-フェニル-ホスфинオキシド、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фин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финオキシド又はビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-(2,4-ジペンチルオキシフェニル)ホスфинオキシド及びジシクロペンタジエニル-ビス(2,6-ジフルオロ-3-ピロロ)チタンである。

30

## 【0308】

また好ましいのは、式(III)において $R_{32}$ 及び $R_{33}$ が、それぞれ他と独立に、 $C_1 \sim C_6$ アルキルであるか、あるいはこれらが結合している炭素原子と一緒に、シクロヘキシリ環を形成し、そして $R_{31}$ がヒドロキシである、組成物である。

## 【0309】

式(III)、(IV)、(V)及び／又は(VI) (=光開始剤成分(c))の化合物との混合物中の式(I)の化合物 (=光開始剤成分(b))の比率は、5~99%、例えば、20~80%、好ましくは25~75%である。

40

## 【0310】

また重要なのは、式(III)の化合物において $R_{32}$ 及び $R_{33}$ が、同一であってメチルであり、そして $R_{31}$ が、ヒドロキシ又はイソプロポキシである、組成物である。

## 【0311】

好ましいのは同様に、式(I)の化合物と式(V) [ここで、

$R_{40}$ は、非置換であるか、又は1~3個の $C_1 \sim C_{12}$ アルキル及び／若しくは $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ置換基により置換されているフェニルであるか、あるいは $C_1 \sim C_{12}$ アルキルであり；

$R_{41}$ は、(CO)  $R_{42}$ 基又はフェニルであり；そして

50

$R_{42}$ は、1～3個の $C_1$ ～ $C_4$ アルキル又は $C_1$ ～ $C_4$ アルコキシ置換基により置換されているフェニルである]の化合物を含む組成物である。

【0312】

非常に興味深いのは、式(I)、(III)、(IV)、(V)及び/又は(VI)の光開始剤混合物を含み、そして室温で液体である、上述のような組成物である。

【0313】

式(III)、(IV)、(V)及び(VI)の化合物の製造法は、一般に当業者には知られており、そして化合物の幾つかは市販されている。式(III)のオリゴマー化合物の製造法は、例えば、EP 161,463に記述されている。式(IV)の化合物の製造法の説明は、例えば、EP 209,831に見い出すことができる。式(V)の化合物の製造法は、例えば、EP 750 10 8、EP 184,095及びGB 2,259,704に開示されている。式(VI)の化合物の製造法は、例えば、EP 318,894、EP 318,893及びEP 565,488に記載されている。

【0314】

この光重合性組成物は、有利には組成物に基づいて、0.05～20重量%、例えば、0.05～15重量%、好ましくは0.1～5重量%の量で光開始剤を含むことを特徴とする。示される光開始剤の量は、その混合物が使用されるときに添加される全ての光開始剤の和、即ち、光開始剤(b)及び光開始剤(b)+(c)の両方に関係する。

【0315】

Xがシロキサン含有基である本発明の化合物は、表面被覆、特に自動車仕上げ用の光開始剤として特に適している。このような光開始剤は、硬化させる処方中でできる限り均質に分布させるのではなく、硬化させる被覆の表面で選択的に濃縮させる；即ち、開始剤は、処方の表面に向けて選択的に配向させる。

【0316】

この光重合性組成物は、種々の目的に、例えば、印刷インキ(スクリーン印刷インキ、フレキソ印刷インキ及びオフセット印刷インキなど)として、クリアコートとして、着色コートとして、ホワイトコートとして(例えば、木又は金属用)、粉体塗料として、被覆材料として(とりわけ紙、木、金属又はプラスチック用)、構造物及び道路に印付けするための昼光硬化性ペンキとして、写真焼き増しプロセス用、ホログラフィック記録材料用、画像記録プロセス用、又は有機溶媒を使用して、若しくは水性アルカリ媒体を使用して現像できる印刷版の製造において、スクリーン印刷のマスクの製造用、歯科充填コンパウンドとして、接着剤として、感圧接着剤として、積層用樹脂として、フォトレジスト(例えば、ガルバノレジスト)として、エッチレジスト又は永久レジスト(液体及び乾燥塗膜の両方)として、光構造性(photostructurable)誘電体として、及び電子回路用ソルダーマスクとして、任意の型のディスプレイスクリーン用のカラーフィルターの製造におけるか、又はプラズマディスプレイ及びエレクトロルミネセントディスプレイの製造中の構造の構築におけるレジストとして、光学スイッチ、光学格子(干渉格子)の製造において、バルク硬化(透明鋳型でのUV硬化)による又は立体リソグラフィープロセス(例えば、US 4,575,330に記載されている)による三次元物品の製造において、複合材料(例えば、ガラス繊維及び/又は他の繊維と他の補助剤を含んでいてもよい)、スチレンポリエステル類)及び他の層の厚い構成物の製造において、電子部品の被覆又は封止において、あるいは光ファイバーの被覆剤として使用することができる。本組成物はまた、光学レンズ、例えば、コンタクトレンズ又はフレネル(Fresnel)レンズの製造に、また医療用装置、補助具又はインプラントの製造においても適している。

【0317】

本組成物はまた、温度屈性を有するゲルの製造にも適している。このようなゲルは、例えば、DE 197,00,064及びEP 678,534に記載されている。

【0318】

本組成物はまた、例えば、Paint & Coatings Industry, April 1997, 72又はPlastics World, Vol. 54, No. 7, page 48(5)に記載されているように、乾燥塗膜ペンキにも使用することができる。

10

20

30

40

50

## 【0319】

本発明の化合物はまた、乳化、粒状又は懸濁重合のための開始剤として、あるいは液晶モノマー及びオリゴマーの配向状態を固定するための重合工程の開始剤として、あるいは有機材料に染料を固定するための開始剤としても使用することができる。

## 【0320】

表面被覆では、プレポリマーと、一価不飽和モノマーをも含む多価不飽和モノマーとの混合物がしばしば使用され、特にプレポリマーが表面被覆塗膜の性質を決定するため、当業者であれば、プレポリマーを変化させることによって硬化塗膜の性質に影響を及ぼすことができよう。多価不飽和モノマーは、架橋剤として機能して、表面被覆塗膜を不溶性にする。一価不飽和モノマーは、反応性希釈剤として機能し、これによって溶媒を使用する必要なく粘度が低下する。

10

## 【0321】

不飽和ポリエステル樹脂は、一般に一価不飽和モノマー（好ましくはスチレン）と一緒に2成分系において使用される。フォトレジストには、特定の1成分系、例えば、DE 2,308,830に記載されるように、ポリマレイミド類、ポリカルコン類又はポリイミド類がしばしば使用される。

## 【0322】

本発明の化合物及びその混合物はまた、放射線硬化性粉体塗料のためのラジカル光開始剤又は光開始系として使用することもできる。粉体塗料は、固体樹脂及び反応性二重結合を含むモノマー（例えば、マレアート類、ビニルエーテル類、アクリラート類、アクリルアミド類及びその混合物）に基づくことができる。ラジカルUV硬化性粉体塗料は、例えば、M. WittigとTh. Gohmannによる発表「粉体塗料の放射線硬化」、Conference Proceedings, Radtech Europe 1993に記載されているように、不飽和ポリエステル樹脂を、固体アクリルアミド類（例えば、メチルアクリルアミドグリコラートメチルエステル）及び本発明のラジカル光開始剤と混合することにより処方することができる。同様に、ラジカルUV硬化性粉体塗料は、不飽和ポリエステル樹脂を、固体アクリラート類、メタクリラート類又はビニルエーテル類及び本発明の光開始剤（又は光開始剤混合物）と混合することにより処方することができる。粉体塗料はまた、例えば、DE 4,228,514及びEP 636,669に記載されているように、結合剤を含んでいてもよい。UV硬化性粉体塗料はまた、白色又は着色顔料を含んでいてもよい。例えば、特にルチル／二酸化チタンは、良好な隠蔽力を有する硬化粉体塗料が得られるように、約50重量%までの濃度で使用することができる。このプロセスは通常、粉体を静電的に、又は静摩擦的に基体（例えば、金属又は木）上に吹き付けること、加熱により粉体を融解すること、そして滑らかな塗膜が形成された後に、塗料を、例えば、中圧水銀灯、ハロゲン化金属ランプ又はキセノンランプを用いて、紫外線及び／又は可視光で放射線硬化させることを含む。対応する熱硬化性塗料にまさる放射線硬化性粉体塗料の特に有利な点は、粉体粒子が融解した後の流動時間を、滑らかな高光沢塗料の形成を確保するために、適宜延長できることである。熱硬化性系とは異なり、放射線硬化性粉体塗料は、比較的低温で、これらの有効寿命が短くなるという望まれない作用なしに融解するように処方することができる。このため、これらはまた、木又はプラスチックのような感熱性基体用の塗料としても適している。

20

## 【0323】

本発明の光開始剤の他に、この粉体塗料処方はまた、UV吸収剤も含んでいてもよい。適切な例は、ポイント1～8の下にリストとして本明細書に上記されている。

## 【0324】

本発明の光硬化性組成物は、例えば、全ての種類の基体（例えば、木、テキスタイル、紙、セラミックス、ガラス、プラスチック（ポリエステル類、ポリエチレンテレフタレート、ポリオレフィン類及び酢酸セルロースなど））のための被覆材料として、特に塗膜の形状で適しており、そしてまた金属（Al、Cu、Ni、Fe、Zn、Mg又はCoなど）並びにGaAs、Si又はSiO<sub>2</sub>にも適しており、ここに保護層が適用されることになるか、又は画像が、例えば、イメージワイヤー露光により適用されることになる。

40

50

## 【0325】

基体は、液体組成物、溶液又は懸濁液を基体に適用することにより被覆することができる。溶液の選択及びその濃度は、主として組成物の性質及び被覆方法によって左右される。溶媒は不活性であるべき、即ち、成分とのいかなる化学反応にも関与してはならず、かつ被覆操作後には乾燥によって再び除去できなければならない。適切な溶媒は、例えば、ケトン類、エーテル類及びエステル類（メチルエチルケトン、イソブチルメチルケトン、シクロペントノン、シクロヘキサン、N-メチルピロリドン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、2-メトキシ-エタノール、2-エトキシエタノール、1-メトキシ-2-ブロパノール、1,2-ジメトキシエタン、酢酸エチル、酢酸n-ブチル及び3-エトキシプロピオン酸エチルなど）を含む。

10

## 【0326】

この処方は、既知の被覆方法、例えば、回転コーティング、浸漬、ナイフコーティング、カーテン流し塗り、刷毛塗り又は吹付（特に静電吹付）、及びリバースロールコーティング、更にはまた電気泳動電着法により基体に一様に適用される。また、一時的な柔軟な支持体に感光層を適用し、次に積層によって層を移すことにより最終の基体（例えば、銅張り回路基板）を被覆することができる。

## 【0327】

適用される量（層厚）及び基体（層支持体）の性質は、所望の適用の分野に依存する。当業者であれば、当該適用の分野、例えば、フォトレジスト、印刷インキ又はペンキの分野に適した層厚には精通していよう。層厚の範囲は一般に、適用の分野に応じて約0.1  $\mu\text{m}$ から10mmを超える値を含む。

20

## 【0328】

本発明の放射線感受性組成物は、例えば、非常に高度の感光性を有するネガレジストとして使用することができ、そして膨潤することなく水性アルカリ媒体中で現像することができる。これらは、ガルバノレジスト、エッチレジスト（液体及び乾燥塗膜中の両方で）のような電子機器用フォトレジストとして、ソルダーレジストとして；任意の型のディスプレイスクリーン用のカラーフィルターの製造における、又はプラズマディスプレイ及びエレクトロルミネセントディスプレイの製造での構造の形成におけるレジストとして；オフセット印刷版のような印刷版の製造のため；凸版印刷、平版印刷、凹版印刷、フレキソ印刷用の版木又はスクリーン印刷版木の製造のため；レリーフ複写物の製造のため、例えば、点字のテキストの製造のため；成形品のエッティングに使用するため、又は集積回路の製造におけるマイクロレジストとして使用するための金型の製造のために適している。本組成物はまた、光構造性誘電体として、材料のカプセル化のため、又はコンピュータチップ、プリント基板及び他の電気若しくは電子部品の製造用の絶縁被覆として使用することができる。可能な層支持体、及び被覆基体の加工条件は、相応じて変化に富む。

30

## 【0329】

本発明の化合物はまた、画像記録又は画像複製（コピー、電子複写）用の単層又は多層材料の製造においても使用されるが、これらは単色であっても多色であってもよい。これらの材料はまた、変色試験系においても使用することができる。この技術では、マイクロカプセルを含む処方を使用することもでき、画像を作成するために露光工程に続いて熱工程を加えることができる。このような系と技術及びその使用は、例えば、US 5,376,459に記載されている。

40

## 【0330】

写真情報記録のために、例えば、ポリエステル、酢酸セルロースの箔又はプラスチック被覆紙が使用される；オフセット印刷版木には、例えば、特別に処理したアルミニウムが、プリント回路の製造には、例えば、銅張り積層板が、更にシリコンウエハー上の集積回路の製造のために使用される。写真材料及びオフセット印刷版木用の通常の層厚は、一般に約0.5  $\mu\text{m}$ ～10  $\mu\text{m}$ 、そしてプリント回路には1.0  $\mu\text{m}$ ～約100  $\mu\text{m}$ である。

## 【0331】

基体を被覆後、一般に溶媒を乾燥により除去することによって、支持体上にフォトレジ

50

ストの層が生じる。

【0332】

「イメージワイズ」な露光という用語は、所定のパターンを有するフォトマスク、例えば、スライドを用いる露光、レーザービームを用いる露光（被覆基体の表面上を、例えばコンピュータ制御下で作動し、こうして画像を作り出す）及びコンピュータ制御電子ビームでの照射の両方を含む。また、ピクセル毎にアドレス指定することにより、ディジタル画像を作り出すことができる、液晶のマスクを使用することもできる（例えば、A. Bertsch, J.Y. Jezequel, J.C. Andre, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1997, 107, pp.275-281及びK.-P. Nicolay, *Offset Printing* 1997, 6, pp.34-37により記載されている）。

10

【0333】

共役ポリマー、例えば、ポリアニリン類は、プロトンをドープすることにより半導体状態から導電性状態に変換することができる。本発明の光開始剤はまた、このようなポリマーを含むポリマー組成物のイメージワイズな露光に使用することにより、絶縁材料（非露光ゾーン）に埋め込まれた導電性構造（照射ゾーンにある）を形成することができる。このような材料は、例えば、電気又は電子部品の製造用の配線部品又は接続部品として使用することができる。

【0334】

材料のイメージワイズな露光後で現像の前に、比較的短時間、熱処理を行うことが有利であろう。熱処理中に、露光領域だけが熱硬化する。使用される温度は一般に、50～150、好ましくは80～130である；熱処理の期間は一般に0.25～10分間である。

20

【0335】

この光硬化性組成物はまた、例えば、DE 4,013,358に記載されているように、版木又はフォトレジストの製造方法においても使用することができる。このような方法では、イメージワイズな照射の前、照射と同時又は照射の後に、組成物をマスクなしに少なくとも400nmの波長の可視光に一時的に露光する。露光及びオプションの熱処理後、感光性被覆の非露光領域をそれ自体既知の方法で現像剤を用いて除去する。

【0336】

既に言及されたように、本発明の組成物は、水性アルカリ媒体中で現像することができる。適切な水性アルカリ現像溶液は、特に水酸化テトラアルキルアンモニウムの、又はアルカリ金属ケイ酸塩、リン酸塩、水酸化物及び炭酸塩の水溶液である。所望であれば、比較的少量の湿潤剤及び/又は有機溶媒をこの溶液に加えることができる。現像液に少量加えることができる典型的な有機溶媒は、例えば、シクロヘキサン、2-エトキシ-エタノール、トルエン、アセトン及びこのような溶媒の混合物である。

30

【0337】

結合剤の乾燥時間が、グラフィック製品の製造の速度における決定因子であり、そして1秒を割るオーダーである必要があるため、光硬化は印刷インキには非常に重要である。UV硬化性インキは、特にスクリーン印刷、フレキソ印刷及びオフセット印刷に重要である。

40

【0338】

既に上述されているように、本発明の混合物はまた、印刷版の製造にも非常に適している。この応用には、例えば、可溶性直鎖ポリアミド又はスチレン/ブタジエン又はスチレン/イソブレンゴムの混合物、カルボキシル基を有するポリアクリレート又はポリメタクリル酸メチル、光重合性モノマーを含むポリビニルアルコール又はウレタンアクリラート、例えば、アクリル酸若しくはメタクリル酸アミド類、又はアクリル酸若しくはメタクリル酸エステル類、及び光開始剤が使用される。これらの系から製造された塗膜及び版（ドライ又はウェット）は、オリジナルのネガ（又はポジ）を通して露光され、次に非硬化部分は適切な溶媒で溶出される。

【0339】

50

光硬化のための別の使用の分野は、例えば、シート及び管、缶又は瓶のクロージャーへの仕上剤の適用における金属被覆であり、更には、例えば、PVC性床材又は壁装材のプラスチック被覆での光硬化である。コーティング紙の光硬化の例は、ラベル、レコードジャケット又はブックカバーへの無色の仕上剤の適用を含む。

【0340】

また興味深いのは、複合材料から作られた成形品の硬化における本発明の化合物の使用である。複合材料は、自立性マトリックス材料、例えば、ガラス纖維織物、あるいは例えば、植物纖維〔K.-P. Mieck, T. Reussmann, *Kunststoffe* 85 (1995), 366-370を参照のこと〕よりなるが、この材料が、光硬化性処方で含浸される。本発明の化合物を用いて作られた複合材料の成形品は、高度の機械安定性と抵抗性を達成する。本発明の化合物はまた、例えば、EP 7086に記載されるように、材料の成形、含浸及び被覆の際の光硬化剤としても使用することができる。このような材料は、例えば、薄層樹脂（硬化活性及び黄変に対する抵抗性に関して高い要求がなされる）、及び纖維強化成形材料（平面の又は縦方向若しくは横方向が波形のライトパネルなど）である。このような成形材料の製造方法（例えば、手積みプロセス、纖維吹付、回転又は巻き取りプロセス）は、例えば、P.H. Selden, "Glasfaserverstaerkte Kunststoffe", page 610, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1967により記載されている。例えばこのプロセスにより製造することができる物品は、ポート；両側がガラス纖維強化プラスチックで被覆されたチップボード又は合板パネル；パイプ；運動器具；屋根材；容器などである。材料の成形、含浸及び被覆の更に別の例は、ガラス纖維含有成形材料（GRP）用のUP樹脂薄層、例えば、波形パネル及びラミネート紙である。ラミネート紙は、尿素又はメラミン樹脂に基づくことができる。この薄層は、支持体（例えば、箔）上に製造され、次に積層体が製造される。本発明の光硬化性組成物はまた、注型樹脂に、又は物品（例えば、電子部品など）の注封に使用することができる。これらはまた、孔やパイプの内張にも使用することができる。硬化には、UV硬化において通常の中圧水銀灯が使用されるが、例えば、TL 40W/03又はTL 40W/05型のもっと弱いランプも特に興味深い。これらのランプの強度は、大ざっぱに言って日光の強度に相当する。直射日光もまた硬化に使用することができる。更に別の利点は、複合材料を、部分的に硬化したプラスチック状態で光源から離して、成形にかけ、その後完全な硬化を実施できることである。

【0341】

本発明の光開始剤はまた、光ファイバーの被覆剤としての組成物において使用するに適している。一般に、光ファイバーは、その製造直後に保護コートで被覆される。ガラスのファイバーを引き上げ、次に1種以上の被覆剤がガラス糸に適用される。通常、1種、2種又は3種のコートが適用され、例えば、上塗り層が着色される（「インキ層又はインキ被覆」）。更には、こうして被覆した数本の光ファイバーをまとめて一束にし、全て一緒に被覆することができる（即ち、ファイバーのより合わせ）。本発明の組成物は一般に、これらの被覆のいずれにも適しているが、これらは、広い温度範囲にわたる良好な柔軟性、良好な引張り強さ及び韌性並びにUV硬化迅速性を示す必要がある。

【0342】

コートのそれぞれ：内側第1層（通常柔軟な被覆）、外側第1又は第2層（通常内側被覆よりも硬い被覆）、第3層、即ち、より合わせコートは、少なくとも1つの放射線硬化性オリゴマー、少なくとも1つの放射線硬化性モノマー希釈剤、少なくとも1つの光開始剤、及び添加剤を含んでいてよい。

【0343】

一般に、全ての放射線硬化性オリゴマーが適している。好みのものは、少なくとも500、例えば、500～10,000、700～10,000、1000～8000又は1000～7000の分子量を持つオリゴマー、特に少なくとも1個の不飽和基を含むウレタンオリゴマーである。好みの放射線硬化性オリゴマーは、2個の末端官能基を有する。このコートは、1つの特定のオリゴマーだけでなく、異なるオリゴマーの混合物も含んでいてよい。適切なオリゴマーの製造法は、当業者には知られており、例えば、US 6,1

10

20

30

40

50

36,880 (参照により本明細書に組み込まれる) に発表されている。オリゴマーは、例えば、オリゴマージオール (好ましくは 2 ~ 10 個のポリオキサアルキレン基を有するジオール) を、ジイソシアナート又はポリイソシアネート及びヒドロキシ官能基のエチレン不飽和モノマー (例えば、(メタ) アクリル酸ヒドロキシアルキル) と反応させることにより製造される。上に示される成分のそれぞれの具体例、並びにこれらの成分の適切な比は、US 6,136,880 (参照により本明細書に組み込まれる) に与えられる。

【 0 3 4 4 】

放射線硬化性モノマーは、被覆剤処方の粘度を制御するように使用することができる。したがって、少なくとも 1 個の光開始重合が可能な官能基を持つ低粘度モノマーが使用される。量は、例えば、粘度を 1000 ~ 10,000 mPas の範囲に調整するように選択される (即ち、通常は例えば、10 ~ 90、又は 10 ~ 80 重量 % が使用される)。モノマー希釈剤の官能基は、好ましくはオリゴマー成分のものと同種のもの、例えば、アクリラート又はビニルエーテル官能基と、高級アルキル又はポリエーテル残基である。光ファイバーの被覆組成物に適したモノマー希釈剤の例は、US 6,136,880、12段落、11行目 ~ (参照により本明細書に組み込まれる) に発表されている。

【 0 3 4 5 】

第 1 層被覆には、好ましくは、アクリラート又はビニルエーテル官能基とポリエーテル残基を有する、4 ~ 20 個の C 原子のモノマーが使用される。具体例は、参照により組み込まれ、上に引用されたUS特許に与えられる。

【 0 3 4 6 】

この組成物はまた、光ファイバーガラス基体への処方の接着性を改善するために、US 5,595,820 に記載されているように、ポリ (シロキサン) を含んでいてもよい。

【 0 3 4 7 】

この被覆組成物は通常、特に加工中のコートの着色を防ぐため、そして硬化したコートの安定性を改善するために、例えば、上に列挙されたような、更に別の添加剤、例えば、酸化防止剤、光安定剤、UV 吸収剤、特に、(登録商標) ANOX 1035、1010、1076、1222、(登録商標) TINUWIN P、234、320、326、327、328、329、213、292、144、622 LD (全てチバ特殊化学品 (Ciba Specialty Chemicals) 提供)、(登録商標) ANTIGENE P、3C、FR、GA-80、(登録商標) SUMISORB TM-061 (住友化学工業 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.) 提供)、(登録商標) SEESORB 102、103、501、202、712、704 (サイプロ化学 (Sypro Chemical Co., Ltd.) 提供)、(登録商標) SANOL LS770 (三共 (Sankyo Co. Ltd.) 提供) をも含んでいてもよい。特に興味深いのは、立体障害ビペリジン誘導体 (HALS) と立体障害フェノール化合物との組合せ安定剤、例えば、IRGANOX 1035 と TINUWIN 292 の組合せ (例えば、1 : 1 の比で) である。更に、添加剤は、例えば、湿潤剤及び被覆の流動学的性質に影響を及ぼす他の添加剤である。また、アミン類 (例えば、ジエチルアミン) も加えることができる。光ファイバーの被覆用組成物の添加剤の他の例は、シランカップリング剤、例えば、-アミノプロピルトリエトキシシラン、-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、-メタクリルオキシプロピル-トリメトキシシラン、SH 6062、SH 6030 (東レ・ダウコーニング・シリコーン (Toray-Dow Corning Silicone Co., Ltd.) 提供)、KBE 903、KBE 603、KBE 403 (信越化学 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) 提供) である。被覆剤の着色を防ぐために、組成物はまた、蛍光添加剤又は蛍光増白剤 (例えば、チバ特殊化学品提供の (登録商標) UVITEX OB など) を含んでいてもよい。

【 0 3 4 8 】

光ファイバーの被覆組成物中の本出願の光開始剤は、1 つ以上の他の既知の光開始剤と混合することができる。これらは、特にモノアシルホスフィンオキシド類 (ジフェニル-2,4,6-トリメチルベンゾイルホスフィンオキシドなど) ; ビスマルホスフィンオキシド類 (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 (

10

20

30

40

50

(登録商標) IRGACURE 819)、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など)；-ヒドロキシケトン類(1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン((登録商標) IRGACURE 184)、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノン((登録商標) DAROCUR 1173)、2-ヒドロキシ-1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-メチル-1-プロパノン((登録商標) IRGACURE 2959)など)；-アミノケトン類(2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-(4-モルホリニル)-1-プロパノン((登録商標) IRGACURE 907)、2-ベンジル-2-(ジメチルアミノ)-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン((登録商標) IRGACURE 369)など)；ベンゾフェノン類(ベンゾフェノン、2,4,6-トリ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、2-メトキシカルボニルベンゾフェノン、4,4-ビス(クロロメチル)ベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、4,4-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2-ベンゾイル安息香酸メチル、3,3-ジメチル-4-メトキシ-ベンゾフェノン、4-(4-メチルフェニルチオ)ベンゾフェノンなど)、及び更にケタール化合物(例えば、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニル-エタノン((登録商標) IRGACURE 651))；モノマー又はダイマーのフェニルグリオキサル酸エステル類(例えば、メチルフェニルグリオキサル酸エステル又は1,2-(ベンゾイルカルボキシ)エタンなど)である。特に適切なものは、モノ-又はビス-アシルホスフィンオキシド類及び/又は-ヒドロキシケトン類との混合物である。  
10

## 【0349】

光開始剤の性質を強化するために、この処方が増感剤化合物、例えば、アミン類を含んでもよいことは明らかである。

## 【0350】

この被覆剤は、「ウェットオンドライ」又は「ウェットオンウェット」のいずれかで適用される。第1の場合には、第1層コートの適用後にUV光での照射による硬化工程は、第2層コートの適用に先立って行われる。第2の場合には、両方の被覆剤が適用され、UV光での照射により一緒に硬化される。  
20

## 【0351】

この適用においてUV照射での硬化は通常、窒素雰囲気で行われる。一般に、光硬化技術において通常使用される全ての放射線源は、光ファイバー被覆剤の硬化に使用することができる。これらは、例えば、以下に列挙される放射線源である。一般に、水銀中圧灯又は/及びヒュージョンD灯(Fusion D lamps)が使用される。またフラッシュライトも適している。ランプの発光が、使用される光開始剤又は光開始剤混合物の吸収と釣り合うことは明らかである。光ファイバー被覆組成物はまた、電子ビーム(特に、例えばWO 98/41484に開示されているような、低出力の電子ビーム)での照射により硬化させてもよい。  
30

## 【0352】

組立体中の異なるファイバーを区別するために、ファイバーは、第3の着色被覆剤(「インキ被覆」)で覆ってもよい。この被覆に使用される組成物は、重合性成分と光開始剤の他に、顔料又は染料を含む。光ファイバー被覆に適している顔料の例は、無機顔料(例えば、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、硫酸バリウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、カーボンブラック、黒色酸化鉄、亜クロム酸銅ブラック、酸化鉄、酸化クロムグリーン、紺青、クロムグリーン、バイオレット(例えば、マンガンバイオレット、リン酸コバルト、 $\text{CoLiPO}_4$ )、クロム酸鉛、モリブデン酸鉛、チタン酸カドミウム並びに真珠光沢及びメタリック顔料など)、更には有機顔料(モノアゾ顔料、ジアゾ顔料、ジアゾ縮合顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジンバイオレット、バット顔料、ペリレン顔料、チオインジゴ顔料、フタロシアニン顔料及びテトラクロロイソインドリノンなど)である。適切な顔料の例は、黒色被覆にはカーボンブラック、白色被覆には二酸化チタン、黄色被覆にはジアリーライド(diarylide)イエロー又はジアゾ含有顔料、青色被覆に  
40

はフタロシアニンブルー、及び他のフタロシアニン類、赤色被覆にはアントラキノンレッド、ナフトールレッド、モノアゾ含有顔料、キナクリドン顔料、アントラキノン及びペリレン類、緑色被覆にはフタロシアニングリーン及びニトロソ含有顔料、橙色被覆にはモノアゾ及びジアゾ含有顔料、キナクリドン顔料、アントラキノン類及びペリレン類、そしてバイオレット色被覆にはキナクリドンバイオレット、塩基性染料の顔料及びカルバゾールジオキサジン含有顔料がある。当業者であれば、水色、褐色、灰色、石竹色などのような更に多色の被覆剤が必要とされるならば、更に別の適した顔料を処方及び組合せることを充分に理解している。顔料の平均粒度は通常、約  $1 \mu\text{m}$  又はこれ未満である。市販の顔料の粒度は、必要であれば、ミリングにより縮小させることができる。顔料は、処方の他の成分との混合を簡単にするために、分散液の形で処方に加えることができる。顔料は、例えば、低粘度液体、例えば、反応性希釈剤に分散させる。好ましいのは、有機顔料の使用である。インキ被覆中の顔料の適切な量は、例えば、1 ~ 20、1 ~ 15、好ましくは1 ~ 10 重量%である。

### 【0353】

インキ被覆はまた一般に、マトリックスからのシングル被覆光ファイバーのブレークアウト性の向上を提供するための滑沢剤を含む。このような滑沢剤の例は、シリコーン、フルオロカーボン油又は樹脂などであり、好ましくはシリコーン油又は官能基化シリコーン化合物、例えば、ジアクリル酸シリコーンが使用される。

### 【0354】

本発明の組成物は、被覆光ファイバーの組立体用のマトリックス材料として更に適している。即ち、第1層、第2層（及び幾つかの場合には第3層）被覆ファイバーの幾つか（例えば、第3コートで異なる色により区別される）が、マトリックス中で組立られる。

### 【0355】

組立体の被覆はまた、好ましくは上述の添加剤の他に、光ファイバーケーブルの架設中に個々のファイバーに容易にアクセスできるように剥離剤を含む。

### 【0356】

このような剥離剤の例は、テフロン、シリコーン類、アクリル酸ケイ素類、フルオロカーボン油又は樹脂などである。剥離剤は、適切には0.5 ~ 20 重量%の量で加えられる。インキ被覆及び被覆光ファイバーのマトリックス材料の例は、US特許6,197,422、6,130,980及びEP 614,099（参照により本明細書に組み込まれる）に与えられる。

### 【0357】

本発明の組成物及び化合物はまた、光導波管及び光学スイッチの製造において使用することができるが、ここでは、露光及び非露光領域の間の屈折率の差の生成が利用される。

### 【0358】

また重要なのは、画像化プロセス用及び情報媒体の光学的製造用の光硬化性組成物の使用である。この適用には、既に上述のように、支持体に適用される層（ウェット又はドライ）が、フォトマスクを用いてUV又は可視光で照射され、層の非露光領域が溶媒（=現像剤）での処理により除去される。この光硬化性層はまた、電着プロセスにおいて金属に適用することができる。露光領域は、架橋ポリマーであり、よって不溶性であるため支持体上に残る。適切に着色されると、可視画像が形成される。支持体が金属被覆層であるとき、露光及び現像後、金属は、非露光領域ではエッティングで除去されるか、又は直流通電により強化することができる。こうしてプリント電子回路及びフォトレジストを製造することができる。

### 【0359】

本発明の組成物の感光性は通常、約  $200\text{ nm}$  ~ 約  $600\text{ nm}$  (UV領域) にわたる。適切な放射線は、例えば、日光又は人工光源からの光中に存在する。したがって多数の最も変化に富む種類の光源を使用することができる。点光源と扁平放射体（ランプカーペット）の両方が適している。例としては、カーボンアーク灯、キセノンアーク灯、中圧、高圧及び低圧水銀アーク放射体（適宜、ハロゲン化金属でドープされている）（金属ハロゲン灯）、マイクロ波誘導金属蒸気灯、エキシマー灯、超アクチニド蛍光管、蛍光灯、アルゴン

10

20

30

40

50

白熱灯、フラッシュランプ、写真用投光照明灯、発光ダイオード（LED）、電子ビーム及びX線がある。ランプと本発明の露光すべき基体との間の距離は、使用目的及びランプの型と出力に応じて変化し、そして例えば、2cm～150cmであろう。特に適しているのは、レーザー光源、例えば、248nmでの露光用のクリプトンF（Krypton-F）レーザーのようなエキシマーレーザーである。可視領域のレーザーもまた利用することができる。この方法により、電子産業におけるプリント回路、リソグラフィーのオフセット印刷版又はレリーフ印刷版、及び更に写真画像記録材料を製造することができる。

#### 【0360】

よって本発明はまた、少なくとも1個のエチレン不飽和二重結合を有する不揮発性のモノマー、オリゴマー又はポリマー化合物の光重合プロセスに関するものであり、ここで、上述の組成物は、200～600nmの範囲の光で照射される。本発明はまた、200～600nmの範囲の光での照射による、少なくとも1個のエチレン不飽和二重結合を有する不揮発性のモノマー、オリゴマー又はポリマー化合物の光重合用の光開始剤としての式（I）の化合物の使用に関する。 10

#### 【0361】

本発明はまた、着色及び非着色表面塗料、印刷インキ、例えば、スクリーン印刷インキ、オフセット印刷インキ、フレキソ印刷インキ、粉体塗料、印刷版、接着剤、歯科用コンパウンド、光導波管、光学スイッチ、変色試験系、ポンディング・コンパウンド、ガラス繊維ケーブル被覆、スクリーン印刷ステンシル、レジスト材料、カラーフィルターの製造のための上述の組成物の使用又はプロセス；電気及び電子部品を封入するため、磁気記録材料の製造のため、立体リソグラフィーによる三次元物品の製造のため、写真複製物のためのその使用；並びに画像記録材料（特にホログラフィー記録用）として、材料を脱色するため、画像記録材料用、及びマイクロカプセルを用いる画像記録材料用の材料を脱色するためのその使用に関する。 20

#### 【0362】

本発明はまた、少なくとも1つの表面が上述の組成物で被覆されている被覆基体、及び被覆基体をイメージサイズに露光し、次に非露光部分を溶媒で除去する、レリーフ画像の写真製造方法に関する。イメージサイズな露光は、マスクを通すか、又はレーザービームにより達成することができるが、レーザービームによる露光が特に興味深い。 30

#### 【0363】

本発明のビスアシルホスフィンオキシド類は、その特定の置換によって、吸収スペクトルの顕著な深色シフトを示す。よってこれらはまた、400nmを超える波長範囲の光開始剤としても適している。本発明の化合物は、強く着色した層、暗色の層、非常に厚い層、ゲルコート及びポンディング・コンパウンドを硬化するための光開始剤として適している。これらはまた、接着結合材料、例えば、高い割合の400nm未満の光を吸収する塗膜、例えば、ポリカーボネート材料にも使用することができる。本発明の化合物は、低い割合のUV光を放射するランプを使用して硬化させるとき、光開始剤として特に適している。このことは、高価なUV照射装置の設置のない、例えば、着色樹脂処方から作られる歯科用充填剤の硬化、又は修復被覆剤、例えば、自動車修復被覆剤の硬化において重要である。本発明の開始剤はまた、日光での硬化にも適している。 40

#### 【0364】

以下の実施例により本発明を更に説明する。説明の残り部分及び特許請求の範囲と同様に、部及び百分率は、他に記載がなければ重量に関する。その異性体の形の指示が何もない、3個を超える炭素原子を有するアルキル又はアルコキシ基に関して述べる場合、それぞれのn-異性体が対象とされる。

#### 【0365】

##### ホスフィン類の調製

実施例1 4-[ビス-(2-メトキシ-エチル)アミノ]-フェニル-ホスフィンの調製

4-[ビス(2-メトキシ-エチル)アミノ]-ベンゼン78.4g(0.37mol)

10

20

30

40

50

と塩化亜鉛 0.5 g (0.0037 mol) を三塩化リン 203.3 g (1.48 mol) 中に導入して、80 ~ 90 に加熱した。一晩攪拌後、過剰の三塩化リンを反応懸濁液から蒸留により除去した。残渣をトルエン少量にとって、濾過補助具 (ハイフロ (Hyflo)) を通して濾過により清澄にし、次にロータリーエバポレーターを用いて濃縮した。標題化合物の中間体として、二塩化リンを清澄な橙色の油状物の形で得た ( $^{31}\text{P}$  - NMR : 164.9 ppm)。標題化合物の合成のため、この中間体 78 g (0.263 mol) をアルゴン下 0 で、テトラヒドロフラン 600 ml 中の水素化アルミニウムリチウム 20.0 g (0.527 mol) の懸濁液に滴下によりゆっくり加えた。反応を終了させるために室温で一晩攪拌後、0 で水 20 g、続いて 10% 水酸化ナトリウム溶液 20 g 及び更に水 60 g を滴下によりゆっくり加えた。この白色の反応懸濁液を、アルゴン下で吸引濾過して、ロータリーエバポレーターを用いて母液を濃縮した。高真空下で蒸留 (沸点 123 / 0.0654 mbar) 後、標題化合物を清澄な無色の油状物の形で得た ( $^{31}\text{P}$  - NMR : -125.3 ppm)。

【0366】

実施例 2 4 - N, N -ジメチルアミノフェニルホスフィンと 4 - (N -メチル - N -エチルアミノ) - フェニルホスフィンとの混合物の調製のための実施例

亜リン酸トリエチル 62.3 g (0.37 mol) をアルゴン下 160 で 90 分以内に、4 - ブロモ - N, N -ジメチルアニリン 50.0 g (0.25 mol) と塩化ニッケル 6.5 g (0.05 mol) との懸濁液に滴下によりゆっくり加えると、臭化工チルが生じた。得られた反応溶液を 160 で一晩攪拌し、次にトルエンにとって、シリカゲルで精製すると、標題化合物の中間体としてホスホン酸エステルを帶黄色の油状物の形で得た ( $^{31}\text{P}$  - NMR : 22.32 ppm)。標題化合物の合成のため、この中間体 10.0 g (0.039 mol) をアルゴン下 -20 で、テトラヒドロフラン 250 ml 中の水素化アルミニウムリチウム 2.2 g (0.0584 mol) の懸濁液に滴下によりゆっくり加えた。室温で一晩攪拌後、0 で水 2.2 g、続いて 10% 水酸化ナトリウム溶液 2.2 g 及び更に水 6.6 g を滴下によりゆっくり加えた。この白色の反応懸濁液をアルゴン下で吸引濾過して、ロータリーエバポレーターを用いて母液を濃縮した。高真空下で蒸留 (沸点 157 / 0.004 mbar) 後、標題化合物を淡帯黄色の油状物の形で得た ( $^{31}\text{P}$  - NMR : -122.5 ppm)。

【0367】

実施例 3 ~ 6

実施例 3 ~ 6 の化合物は、それぞれのアミンとチオ出発物質を用いて、実施例 2 に記載された方法と同様に調製した。化合物とその物理データは、下記の表 1 に列挙される。

【0368】

【表1】

表1

実施例	ホスフィン	<sup>31</sup> P-NMR データ
3	<chem>H2Pc1ccc(N2CCOC2)cc1</chem>	ホスフィン: -124.6 ppm エステル: 21.6 ppm
4	<chem>H2Pc1ccc(SC)cc1</chem>	ホスフィン: -122.5 ppm エステル: 20.11 ppm
5	<chem>H2Pc1ccc(N2=CC=C2)cc1</chem>	ホスフィン: -122.9 ppm エステル: 19.2 ppm
6	<chem>H2Pc1ccc(N(C2H5)2)cc1</chem>	ホスフィン: -122.5 ppm エステル: 21.81 ppm

10

20

## 【0369】

## ビスアシルホスフィンオキシド類の調製

実施例7 ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-4-[ビス(2-メトキシ-エチル)アミノ]-フェニル-ホスフィンオキシドの調製のための実施例

ブチルリチウム200ml(0.332mol; 1.6M)を0でアルゴン下30分かけて、テトラヒドロフラン100ml中のジイソプロピルアミン33.6g(0.332mol)の溶液に滴下により加えた。生じた溶液を-20で2時間かけて、テトラヒドロフラン200ml中の塩化2,4,6-トリメチルベンゾイル60.6g(0.332mol)と4-[ビス(2-メトキシ-エチル)アミノ]-フェニル-ホスフィン(実施例1に記載されたように調製)36.4g(0.151mol)との溶液に滴下により加えた。2時間の攪拌後、この黄色の反応溶液を室温まで加熱し、ロータリーエバポレーターを用いて溶媒を除去した。残渣をトルエン200mlにとって、水で1回洗浄した。過酸化水素17.1g(0.151mol; 30%)を有機相に加えた。2時間の攪拌後、洗浄を最初に水で、次に飽和炭酸水素ナトリウム溶液で行った。次いで硫酸マグネシウムで乾燥を行い、続いて濾過し、ロータリーエバポレーターを用いて濃縮した。イソプロパノールから結晶化後、標題化合物30.2g(理論値の36.4%)を、103~106の融点を有する黄色の粉末の形で得た(<sup>31</sup>P-NMR: 10.23ppm)。

<sup>1</sup>H-NMR (ppm) 7.55-7.62 (t), 7.14-7.21 (t), 6.77 (s), 6.62-6.67 (m), 3.51-3.57 (m), 3.33 (s), 2.23 (s) 及び 2.15 (s) CDCl<sub>3</sub>中で測定。

## 【0370】

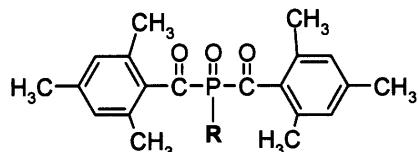
実施例8~12

実施例8~12の化合物は、適切な出発物質を使用して、実施例7に記載された方法と同様に調製した。化合物は、下記の表2に示される。

## 【0371】

【表2】

表2



実施例	R	出発原料	NMR データ [ppm] $\text{CDCl}_3$ 中 で測定／融点 [°C]
8	の混合物 及び 	2,4,6-トリメチルベンゾイルクロリド 4-ジメチルアミノ-フェニルホスフィン及び4-(N-メチル-N-エチルアミノ)-フェニルホスフィン の混合物	$^{31}\text{P-NMR}$ 10.98 $^1\text{H-NMR}$ 7.57-7.66 (m), 6.78 (s), 6.61-6.64 (m), 3.38-3.45 (q), 3.01 (s), 2.24 (s), 2.17 (s) and 1.11-1.16 (t) / 融点 179 - 180
9		2,4,6-トリメチルベンゾイルクロリド 4-メチルチオ-フェニルホスフィン	$^{31}\text{P-NMR}$ 8.02 $^1\text{H-NMR}$ 7.65-7.71 (t), 7.14-7.19 (m), 6.72 (s), 2.42 (s), 2.18 (s) and 2.08 (s) / m.p. 93 - 95
10		2,4,6-トリメチルベンゾイルクロリド 4-モルボリノ-フェニルホスフィン	$^{31}\text{P-NMR}$ 9.62 $^1\text{H-NMR}$ 7.68-7.74 (t), 6.84-6.87 (m), 6.79 (s), 3.83-3.86 (t), 3.25-3.29 (t), 2.25 (s) 及び 2.16 (s)
11		2,4,6-トリメチルベンゾイルクロリド 4-ピリドロ-フェニルホスフィン	$^{31}\text{P-NMR}$ 7.41 $^1\text{H-NMR}$ 7.89-7.95 (t), 7.43-7.46 (m), 7.15-7.16 (t), 6.89 (s), 6.38-6.39 (t), 2.26 (s) 及び 2.17 (s)
12		2,4,6-トリメチルベンゾイルクロリド 3-N,N-ジエチルアミノ-フェニルホスフィン	$^{31}\text{P-NMR}$ 9.89 $^1\text{H-NMR}$ 8.15-8.18 (m), 6.98-7.18 (m), 6.72 (s), 3.16-3.28 (q), 2.17 (s), 2.11 (s) 及び 1.02-1.04 (t)

## 【0372】

## モノアシルホスフィンオキシド類の調製

実施例 13 2,4,6-トリメチルベンゾイル-ベンジル- (4-ジメチル-アミノ-フェニル)-ホスフィンオキシド及び2,4,6-トリメチルベンゾイル-ベンジル- [4-(N-エチル-N-メチル)-アミノ-フェニル]-ホスフィンオキシドの調製のための実施例

ブチルリチウム (1.6 M) 33 ml (0.0053 mol) を -20° で、テトラヒドロフラン 100 ml 中の 4-ジメチルアミノ-フェニルホスフィンと 4-(N-エチル-N-

10

20

30

40

50

メチル - アミノ ) フェニルホスフィンとの混合物 ( 実施例 2 に記載されたように調製 ) 4 . 5 g ( 0 . 0 2 6 5 mol ) に滴下によりゆっくり加えた。温度を変化させずに、塩化 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル 4 . 8 g ( 0 . 0 2 6 5 mol ) を滴下により加えた。室温まで加熱後、臭化ベンジル 4 . 5 g ( 0 . 0 2 6 5 mol ) を滴下により加えた。2 時間の搅拌後、橙色 - 褐色の反応懸濁液をロータリーエバポレーターを用いて濃縮した。残渣をトルエン 1 0 0 ml にとって、過酸化水素 ( 3 0 % ) 3 . 0 g ( 0 . 0 2 6 5 mol ) を加えた。20 ~ 30 で 2 時間の搅拌後、反応を終了させた。この反応乳濁液を水中に注ぎ入れ、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、次に硫酸マグネシウムで乾燥して濾過した。ロータリーエバポレーターを用いて母液を濃縮した。分取高圧液体クロマトグラフィー ( HPLC ) により残渣を精製して、高真空中で乾燥した。 10

【 0 3 7 3 】

2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル - ベンジル - ( 4 - ジメチル - アミノ - フェニル ) - ホスフィンオキシドは、164 ~ 166 の融点を有する黄色の粉末の形で得、そして 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル - ベンジル - ( 4 - N - エチル - 4 - N - メチル - アミノ - フェニル ) - ホスフィンオキシドは、120 ~ 123 の融点を有する黄色の粉末の形で得た。

【 0 3 7 4 】

$^{31}\text{P}$ -NMR 28.11 ppm;  $^1\text{H}$ -NMR ( ppm ) 7.54-7.61 ( t ), 7.11-7.30 ( m ), 6.62-6.68 ( m ), 3.75-3.84 ( t ), 3.37-3.47 ( t ), 2.96 ( s ), 2.13 ( s ) 及び 1.67 ( s ),  $\text{CDCl}_3$  中で測定。  
2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル - ベンジル - ( 4 - N - エチル - 4 - N - メチル - アミノ - フェニル ) - ホスフィンオキシド : 20

$^{31}\text{P}$ -NMR 28.24 ppm;  $^1\text{H}$ -NMR ( ppm ) 7.31-7.58 ( t ), 7.10-7.30 ( m ), 6.61-6.69 ( m ), 3.76-3.85 ( t ), 3.28-3.46 ( m ), 2.89 ( s ), 2.12 ( s ) 及び 1.66 ( s ),  $\text{CDCl}_3$  中で測定。

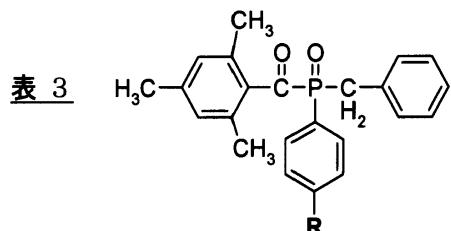
【 0 3 7 5 】

実施例 1 4 ~ 1 6

実施例 1 4 ~ 1 6 の化合物は、適切な出発物質を用いて、実施例 1 3 に記載された方法と同様に得られた。化合物は、下記の表 3 に示される :

【 0 3 7 6 】

## 【表3】



実施例	R	出発原料	NMR データ [ppm] CDCl <sub>3</sub> 中で 測定／融点 [°C]	
14		4-モルホリノ-フェニルホスフィン 2,4,6-トリメチルベンツイルクロリド ベンツイルブロミド	<sup>31</sup> P-NMR 27.13 <sup>1</sup> H-NMR 7.68-7.74 (t), 7.18-7.36 (m), 6.91-6.94 (m), 6.70 (s), 3.82-3.91 (m), 3.45-3.55 (t), 3.26-3.29 (t), 2.20 (s) 及び 1.75 (s) / 融点 179 - 181°C	10
15		4-ピリド-フェニルホスフィン 2,4,6-トリメチルベンツイルクロリド ベンツイルブロミド	<sup>31</sup> P-NMR 25.64 <sup>1</sup> H-NMR 7.89-7.95 (t), 7.43-7.46 (m), 7.15-7.17 (m), 6.90 (s), 6.38-6.40 (t), 2.26 (s) 及び 2.17 (s) / 融点 60 - 62°C	20
16	SCH <sub>3</sub>	4-メチオ-フェニルホスフィン 2,4,6-トリメチルベンツイルクロリド ベンツイルブロミド	<sup>31</sup> P-NMR 26.27 <sup>1</sup> H-NMR 7.69-7.75 (m), 7.18-7.37 (m), 6.69 (s), 3.84-3.89 (t), 3.47-3.56 (t), 2.49 (s), 2.19 (s) 及び 1.74 (s) / 融点 139 - 142°C	30

## 【0377】

## 実施例 17

白色印刷インキは、以下を混合することにより調製した：

1 1 . 5 部	ポリエステルアクリレート (エベクリル (Ebecryl) 83、UCB)
5 . 7 部	40%ジアクリル酸トリプロピレングリコールで希釈したアクリル樹脂 (エベクリル 740 / 40TP、UCB)
2 0 . 0 部	湿潤剤 (IRR 331、UCB)
1 8 . 5 部	トリアクリル酸トリメチロールプロパン (UCB)
1 1 . 4 部	ジアクリル酸 1,6-ヘキサンジオール
0 . 5 部	流動性向上剤 (モーダフロー (Modaflow) 1990、 ソリューティア (Solutia Inc.))
2 . 0 部	増粘剤 (エーロシリル (Aerosil) 200)
0 . 5 部	消泡剤 (バイク (Byk) P-141)
3 0 . 0 部	二酸化チタン

## 【0378】

実施例 10 からの光開始剤 5 部を、生じた混合物に加えた。この混合物をアルミニウム塗膜に適用して、一定速度で移動するベルト上でランプ下の試料を運ぶことにより、2 ×

8.0 W/cmの水銀灯下で硬化させた。完全に硬化したスミア抵抗層が得られた。

【0379】

実施例 18

実施例 17 に記載された組成物において、実施例 10 からの化合物の代わりに光開始剤として実施例 13 からの化合物を使用した。適用及び露光は、実施例 17 に記載されたのと同様に行った。完全に硬化したスミア抵抗層が得られた。

【0380】

実施例 19

第 2 層光ファイバー被覆樹脂 (OFC-2 樹脂) は、以下の成分を混合することにより調製した：

20部	ウレタンアクリラートオリゴマー (BR 5824、 ボマー (Bomar) 提供)
20部	エトキシル化ジアクリル酸ビスフェノールA (EBDA) (SR 601、サルトマー (Sartomer) 提供)
32部	プロポキシル化トリアクリル酸トリメチロールプロパン (TMPA) (SR 492、サルトマー 提供)
25部	テトラアクリル酸ジ-トリメチロールプロパン (SR 355、サルトマー 提供)

【0381】

50 ~ 80 に 1 時間穩やかに加熱しながら全成分を一緒に混合し、次に室温で更に 1 時間混合を続けた。光開始剤 (表 4) を種々の重量 % 濃度で OFC-2 樹脂に加え、次にこの混合物を 50 ~ 60 に 1 時間加熱した。実施例 8 の光開始剤の場合は、温度を 80 まで上げて、更に 4 時間加熱を続けた。

【0382】

バード・フィルムアプリケーター (Bird Film applicator) を用いて、光開始剤を含む OFC-2 樹脂をガラス板に適用することにより、0.05 mm (2 ミル、50 ミクロン) 厚の塗膜を調製し、次にこれらを N<sub>2</sub> 環境下でヒュージョン (Fusion) コンベヤベルトシステム (窒素不活性化能を持つヒュージョン UV モデル DRS-10/12 コンベヤシステム) で UV 光露光した。ランプは、「D-ランプ」(Fe をドープした水銀灯電球) を取り付けたヒュージョン VPS/I 600 (F600 シリーズ) 照射器とした。ベルト速度は、全操作を通じて 1.5 m/min (50 フィート / 分) に維持した。

【0383】

硬化塗膜は、光退色試験により分析した。

光退色は、長波長吸収バンド (380 ~ 400 nm に存在) の吸収における相対偏差から求めた。光退色 % は、下記式：

$$\% \text{OD} / \text{OD} = -100^* (\text{OD} - \text{OD}_{\text{初期}}) / \text{OD}_{\text{初期}} \quad (\text{ここで、OD}_{\text{初期}} = 1.6 \text{ mJ/cm}^2 \text{ の露光でのOD})$$

として定義した。%OD/OD は、露光線量の指指数的に上昇する関数であることが判る。データに対する指指数関数の最小二乗法のフィットによって、特性臨界線量 (ベータ) が得られる： %OD/OD = アルファ \* (1 - exp(-線量 / ベータ))

【0384】

光退色効率は、ベータの大きさ (mJ/cm<sup>2</sup> の単位で表現) によって定義される。もっと高い光退色効率は、ベータの低い値によって定義される。

結果は、表 4 に集められた。

【0385】

【表4】

実施例の光開始剤	ベータ [mJ/cm <sup>2</sup> ]
8	308.6
16	236.5
A	538.0
B	315.2

10

光開始剤Aはビ<sup>ス</sup>(2,4,6-トリメチルペ<sup>ン</sup>ソ<sup>ン</sup>イル)フェニルホスフィンオキシド<sup>ト</sup>である。

光開始剤Bは2,4,6-トリメチルペ<sup>ン</sup>ソ<sup>ン</sup>イル-ジ-フェニルホスフィンオキシド<sup>ト</sup>である。

## 【0386】

結果は、本発明の化合物が優れた光退色性を示すことを明らかに証明した。

---

フロントページの続き

(51)Int.CI.	F I
C 0 9 D 7/12 (2006.01)	C 0 9 D 7/12
C 0 9 D 11/00 (2006.01)	C 0 9 D 11/00
C 0 9 D 201/00 (2006.01)	C 0 9 D 201/00
G 0 3 F 7/029 (2006.01)	G 0 3 F 7/029

(72)発明者 フーク, ゲブハルト  
スイス国、ツェーハー - 4 3 1 0 ラインフェルデン、ブッヒエンヴェーク 3 0

審査官 藤森 知郎

(56)参考文献 特開平06-279471 (JP, A)  
国際公開第00/032612 (WO, A1)  
西獨国特許出願公開第03139984 (DE, A)

(58)調査した分野(Int.CI., DB名)

CAplus(STN)  
REGISTRY(STN)