

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5068413号
(P5068413)

(45) 発行日 平成24年11月7日(2012.11.7)

(24) 登録日 平成24年8月24日(2012.8.24)

(51) Int.Cl.

F 1

C09D	4/00	(2006.01)	C09D	4/00	
C07F	7/18	(2006.01)	C07F	7/18	C S P X
C08F	2/48	(2006.01)	C08F	2/48	
C09D	7/12	(2006.01)	C09D	7/12	
B01F	17/54	(2006.01)	B01F	17/54	

請求項の数 12 (全 90 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-519570 (P2002-519570)
 (86) (22) 出願日 平成13年8月7日 (2001.8.7)
 (65) 公表番号 特表2004-506776 (P2004-506776A)
 (43) 公表日 平成16年3月4日 (2004.3.4)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2001/009123
 (87) 國際公開番号 WO2002/014439
 (87) 國際公開日 平成14年2月21日 (2002.2.21)
 審査請求日 平成20年8月5日 (2008.8.5)
 (31) 優先権主張番号 00810720.3
 (32) 優先日 平成12年8月14日 (2000.8.14)
 (33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 396023948
 チバ ホールディング インコーポレーテッド
 Ciba Holding Inc.
 スイス国, 4057 バーゼル, クリベツ
 クシュトラーセ 141
 (74) 代理人 100078662
 弁理士 津国 肇
 (74) 代理人 100075225
 弁理士 篠田 文雄
 (74) 代理人 100113653
 弁理士 束田 幸四郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】界面活性光開始剤を用いるコーティングの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

コーティングの製造方法であって、

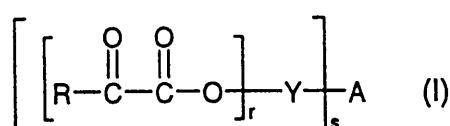
(1) (A) エチレン性不飽和重合性化合物と、
 (B) 配合物の重量に基づき 0.1 ~ 5 重量 % の光開始剤と、を含んでなる光硬化性配合物を調製し；

(2) この配合物を基材に塗布し；そして

(3) 配合物を、波長が 200 nm ~ 赤外領域の電磁線に曝露することによってのみ、あるいは波長が 200 nm ~ 赤外領域の電磁線に曝露しつつその前、それと同時および／またはそれに引き続いて加熱することのいずれかにより硬化させる；

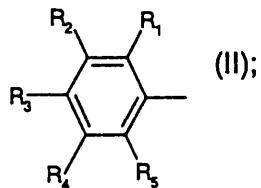
製造方法であり、

配合物が、光開始剤 (B) として、配合物の表面に堆積する、下記一般式 I
 【化 1】



[式中、R は式 II]

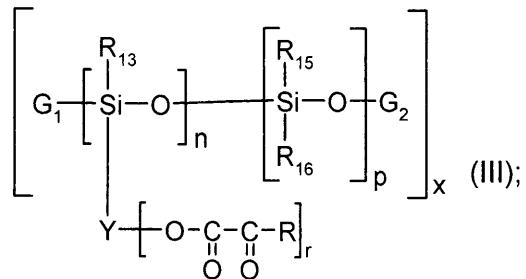
【化2】



の基であり、

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および R_5 は、水素原子であり、
Aは、sが1の場合、下記式I I I；

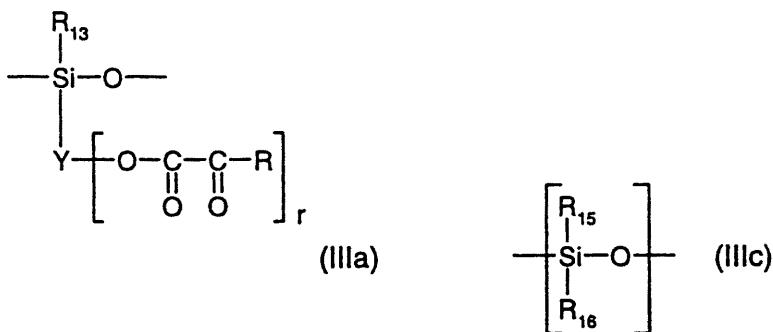
【化3】



10

{式中、I I I a、および/またはI I I c

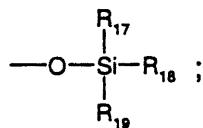
【化4】



20

の単位は、ランダムまたはブロックに配列されており、

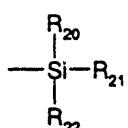
G_1 は、 $C_1 - C_{18}$ アルキルもしくは下記式
【化5】



30

の基であり；

G_2 は、 $C_1 - C_{18}$ アルキルもしくは下記式
【化6】



40

の基であり（ただし、 G_2 = アルキルの場合、 G_2 の基は酸素を介さずにケイ素原子に直接結合している）；

50

R_{13} 、 R_{15} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} および R_{22} は、メチルであり；
 R_{16} は、メチルであり；

あるいは

A は、 s が1より大きい場合、 n が数 s である式I I Iの基に相当し；

r は1または2であり； r が2の場合、式Iの化合物は、同一または異なる、二つの基 R を含有し；

s は1～20の数であり；

n は1～20の数であり；

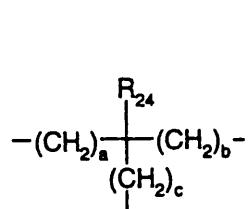
p は、0～25の数であり；

x は、1であり；

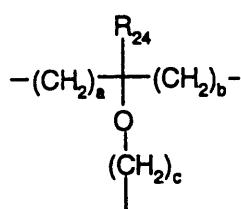
Y は、 $r=1$ および $x=1$ の場合、2価の基 $-(CH_2)_a-O-$ 、 $-[(CH_2)_a-O-(CH_2)_b]_c-$ 、 $-[(CH_2)_a-O]_q-(CH_2)_b-$ 、 $-[(CH_2)_a-O-(CH_2)_b]_c-O-$ であり、

Y は、 $r=2$ の場合、式：

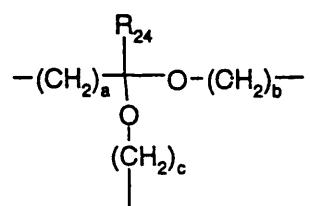
【化7】



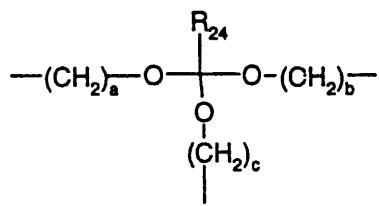
Y-1;



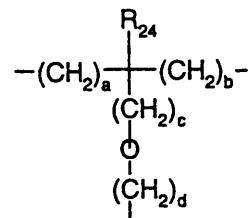
Y-2;



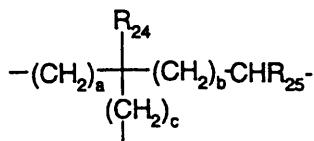
Y-3;



Y-4;



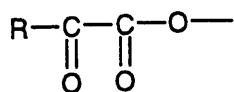
Y-5; または



Y-6

の3価の基であり、ここで、 R_{24} は水素または C_1-C_4 アルキルであり、 R_{25} は C_1-C_4 アルキルであり；そして光開始剤基

【化8】



に対する結合の側では、常に少なくとも1個のメチレン基がある必要があり；そして

a は1～10の数であり；

b 、 c および d は互いに独立に、0～10の数であり；ただし、それらは、しかしながら、当該メチレン基が二つの酸素原子の間にある場合は、少なくとも1であり、そして

q は1～10の数である。】

の界面活性光開始剤の少なくとも1種を含んでなるもの（ただし、前記配合物は、式Iの界面活性光開始剤の他にはいかなるシロキサン改質樹脂成分を含まない）である、製造方法。

10

20

30

40

50

【請求項 2】

配合物が、光開始剤 (B) として、配合物の表面に堆積する、一般式 I の界面活性光開始剤の少なくとも 1 種を含んでなるものであり、一般式 I において、

R はフェニルであり、

A は、s が 1 の場合、式 I I I (式中、G₁ および G₂ は請求項 1 に示した定義を有し、そして R₁₃、R₁₅、R₁₆、R₁₇、R₁₈、R₁₉、R₂₀、R₂₁ および R₂₂ はメチルである) の界面活性基のいずれかであり；

r は 1 または 2 であり；

s は 1 または 2 であり；

n は 1 ~ 10 の数であり；

10

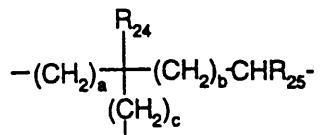
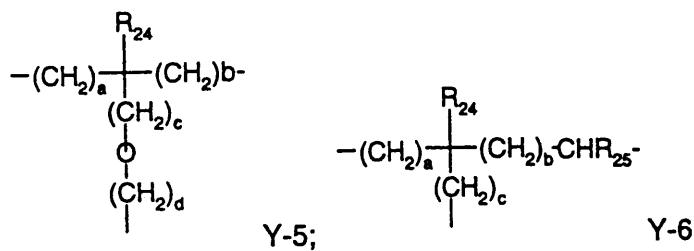
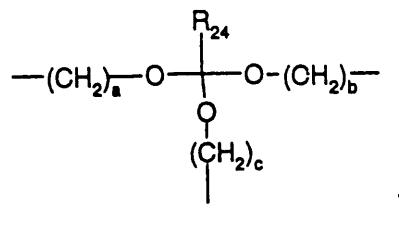
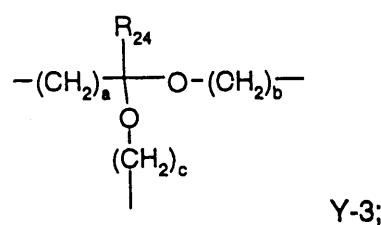
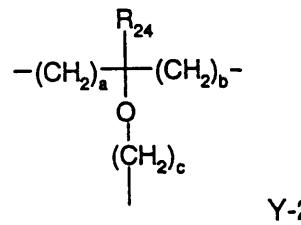
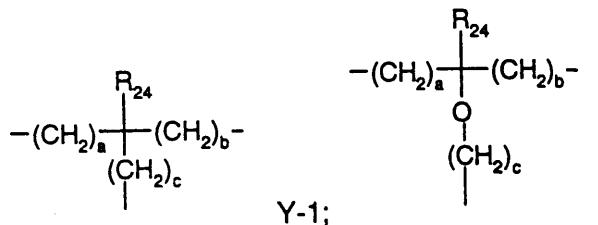
p は、0 ~ 25 の数であり；

x は、1 であり；

Y は、r = 1 および x = 1 の場合、2 倍の基 - (CH₂)_a - O - 、 - [(CH₂)_a - O - (CH₂)_b]_c - 、 - [(CH₂)_a - O]_q - (CH₂)_b - 、 - (CH₂)_a - O - (CH₂)_b - O - であり、

Y は、r = 2 の場合、式：

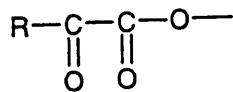
【化 9】



の 3 倍の基であり、そして R₂₄ は水素または C₁ - C₄ アルキルであり、R₂₅ は C₁ - C₄ アルキルであり、そして光開始剤基

40

【化 10】



に対して結合される側では、常に少なくとも 1 個のメチレン基がある必要があり；そして a は 1 ~ 10 の数であり；

b、c および d は互いに独立に、0 ~ 10 の数であり；ただし、それらは、当該メチレン基が二つの酸素原子の間にある場合は、少なくとも 1 であり、そして

50

q は 1 ~ 10 の数である、
請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

光硬化性配合物が、更なる成分として、少なくとも 1 種の熱架橋性化合物 (C) を含んでなり、そして、波長が 200 nm ~ 赤外領域の電磁線に曝露しあつその前、それと同時および / またはそれに引き続いて加熱することにより硬化されることにより硬化される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

熱架橋性化合物 (C) が、メラミンまたはメラミン誘導体を伴うポリアクリラートベースの結合剤、あるいはブロックされていないポリイソシアナートまたはポリイソシアヌラートを伴うポリアクリラートポリオールおよび / またはポリエステルポリオールベースの系である、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

エチレン性不飽和光重合性化合物を含んでなる光重合性混合物に、請求項 1 記載の式 I の界面活性光開始剤を混合物の重量に基づき 0.1 ~ 5 重量 % 添加することを含んでなる、エチレン性不飽和光重合性化合物を含んでなるコーティングの表面に光開始剤を堆積させるのを生起する方法 (ただし、前記混合物は、前記式 I の界面活性光開始剤の他にはいかなるシロキサン改質樹脂成分を含まない)。

【請求項 6】

請求項 1 に記載の、式 I の界面活性光開始剤。

【請求項 7】

請求項 1 又は 2 記載の式 I の化合物を、光開始剤とエチレン性不飽和化合物またはそれを含む混合物との合計重量に基づき 0.1 ~ 5 重量 % の量で使用する、エチレン性不飽和化合物またはそれを含む混合物を光重合するための、界面活性光開始剤としての式 I の化合物の使用 (ただし、前記組成物または混合物は、前記式 I の界面活性光開始剤の他にはいかなるシロキサン改質樹脂成分を含まない)。

【請求項 8】

(A) エチレン性不飽和フリーラジカル光重合性化合物の少なくとも 1 種；および
(B) 請求項 1 記載の式 I の界面活性光開始剤の少なくとも 1 種を組成物の重量に基づき 0.1 ~ 5 重量 % ；
を含んでなる組成物 (ただし、前記組成物は、前記式 I の界面活性光開始剤の他にはいかなるシロキサン改質樹脂成分を含まない)。

【請求項 9】

(A) エチレン性不飽和フリーラジカル光重合性化合物の少なくとも 1 種；
(B) 請求項 1 記載の式 I の界面活性光開始剤の少なくとも 1 種を組成物の重量に基づき 0.1 ~ 5 重量 % ；および
(C) 熱架橋性化合物；
を含んでなる組成物 (ただし、前記組成物は、前記式 I の界面活性光開始剤の他にはいかなるシロキサン改質樹脂成分を含まない)。

【請求項 10】

成分 (A) および (B) あるいは成分 (A), (B) および (C) に加えて、更なる成分 (D) および / または追加の光開始剤 (E) を含んでなる、請求項 8 または 9 記載の組成物 (ただし、成分 (B) および (E) の合計量は、組成物の重量に基づき 0.1 ~ 5 重量 % である)。

【請求項 11】

顔料添加および顔料非添加塗料並びにワニス、粉末コーティング素材、ゲルコート、複合材料またはグラスファイバーケーブルコーティングを調製するための、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

請求項 8 または 9 に記載の組成物で表面の少なくとも一方を塗布されている、塗布された基材。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、シロキサン光開始剤を界面活性開始剤として使用する、安定な傷のつきにくいコーティングの製造方法および新規な界面活性光開始剤に関する。

【0002】

光開始剤と光化学的に架橋されるシリコーン基材との混和性（相溶性）を改善させるために、国際公開第97/49768号、米国特許第5,776,658号、米国特許第4,391,963号およびヨーロッパ特許公開第88,842号明細書には、例えばシリル基、とくに高分子シリル基により改質された光開始剤、例えばヒドロキシケトン、アミノケトン、ベンゾインエーテル、ベンゾフェノンまたはチオキサントン型が提案されている。また、米国特許第4,536,265号、米国特許第4,534,838号およびヨーロッパ特許公開第162,572号の明細書のような特許には、有機ポリシロキサン基を有する多様な種類の光開始剤構造も記載されている。これらの化合物は、例えばジアルコキシアセトフェノン類から誘導され、シリコーン基材における溶解性が増大している。米国特許第4,507,187号明細書は、シリル基含有ジケト光開始剤をシリコーンポリマー中で良好な溶解性の光開始剤として開示し、またこれらの開始剤を用いて得られるポリマーについて開示している。米国特許第4,477,326号明細書は、重合反応を引き起こす基として光開始剤を基として含有する自己重合性シロキサンポリマーを開示している。シロキサン基を有する高分子光開始剤は、米国特許第4,587,276号明細書に記載されている。

10

【0003】

J.M.S. Pure Appl. Chem. A31(3) (1994), 305-318中で、A. Kolar, H.F. Gruber および G. Greberは、反応性シリル由来 - ヒドロキシケトン光開始剤を報告している。前述の参考文献は、とくに、光開始剤と重合されるべき基材との混和性を改善させる問題を解決すること、即ち、基材中に開始剤を可能な限り均一に分布させることに関するものである。国際公開第98/00456号明細書には、ある種のコーティング組成物およびコーティング表面の性質を改良できる硬化方法が提案されている。長鎖アルキルエステル基を有するフェニルグリオキザラートエステルが、例えば、米国特許第4,024,297号明細書に記載されている。

20

【0004】

30

安定な傷のつきにくいコーティングの製造のために、新規で省エネルギーかつ放射を最小にする硬化機構および塗付が、コーティング産業内で探索されている。とくに求められているのは、コーティングの表面の、とくに硬度、耐性および光沢性の改善である。

【0005】

ここに、硬化されるコーティング中である種の光開始剤を用いると、目的の特性が得られることが見出された。この目的のために、光開始剤は、硬化される配合物において可能な限り均一に分布されるのではなく、硬化されるコーティングの表面に特定して堆積されるものであり；言い換えると、配合物の表面に向かって開始剤のある特定の配向が存在することになる。これを達成するために、特別にデザインされた光開始剤を使用することが必要である。

40

【0006】

本発明は、安定な傷のつきにくい表面を有するコーティングの製造方法であって、

(1) (A) エチレン性不飽和重合性化合物と、

(B) 光開始剤と、を含んでなる光硬化性配合物を調製し；

(2) この配合物を基材に塗布し；そして

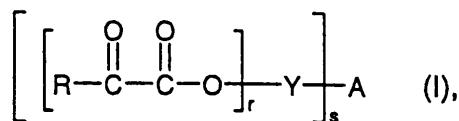
(3) 配合物を、波長が200nm～赤外領域の電磁線に曝露することによってのみ、あるいは波長が200nm～赤外領域の電磁線に曝露しつつその前、それと同時および/またはそれに引き続いて加熱することのいずれかにより硬化させる；製造方法であり、

配合物が、光開始剤(B)として、配合物の表面に堆積する、下記一般式I

【0007】

50

【化13】



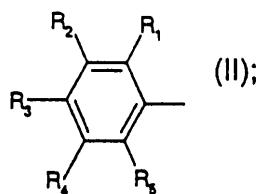
【0008】

[式中、Rは式II]

【0009】

【化14】

10



【0010】

の基；または

Rはナフチル、アントラシル、フェナントリルまたはヘテロ環基であり、

20

ナフチル、アントラシル、フェナントリルおよび/またはヘテロ環の基は、非置換であるかあるいはC₁-C₈アルキル、フェニル、OR₆、SR₇および/またはNR₈R₉で置換されており、ここで、置換基OR₆、SR₇、NR₈R₉は、R₆、R₇、R₈および/またはR₉の基を介して、ナフチル、アントラシルもしくはフェナントリル環上またはヘテロ環上の他の置換基と、あるいはナフチル、アントラシルもしくはフェナントリル環の炭素原子の一つとまたはヘテロ環の炭素原子の一つと5員環または6員環を形成してもよく；そしてR₁、R₂、R₃、R₄およびR₅は互いに独立に、水素原子；非置換のC₁-C₁₂アルキルまたはOH、C₁-C₄アルコキシ、フェニル、ナフチル、ハロゲン、CNおよび/もしくはO(CO)R₁₀で置換されたC₁-C₁₂アルキルであり；または1以上の非連続の酸素原子で割り込まれたC₂-C₁₂アルキルであり；またはOR₆；SR₇；NR₈R₉；ハロゲン；非置換またはC₁-C₄アルキル-および/もしくはC₁-C₄アルコキシ-置換フェニルであり、ここで置換基OR₆、SR₇、NR₈R₉は、R₆、R₇、R₈および/またはR₉の基を介して、フェニル環上の他の置換基またはフェニル環の炭素原子の一つと5員環または6員環を形成してもよく；

R₆およびR₇は互いに独立に、水素原子；非置換のC₁-C₁₂アルキルまたはOH、C₁-C₄アルコキシ、フェニル、フェノキシおよび/もしくはO(CO)R₁₀で置換されたC₁-C₁₂アルキルであり；または1以上の非連続の酸素原子で割り込まれたC₂-C₁₂アルキルであり；または非置換フェニル、C₃-C₆アルケニル、シクロペンチル、シクロヘキシルもしくはナフチルであり；あるいはC₁-C₄アルコキシ-、フェニル-および/もしくはC₁-C₄アルキル-置換フェニル、C₃-C₆アルケニル、シクロペンチル、シクロヘキシルまたはナフチルであり；

30

R₈およびR₉は互いに独立に、水素原子；非置換のC₁-C₁₂アルキルまたはOH、C₁-C₄アルコキシおよび/もしくはフェニルで置換されたC₁-C₁₂アルキルであり；または1以上の非連続の酸素原子で割り込まれたC₂-C₁₂アルキルであり；またはフェニル、-(CO)R₁₀もしくはSO₂R₁₁；あるいは、

40

R₈およびR₉は、それらに結合した窒素原子と共に、-O-もしくはNR₁₂-で割り込まれまたは割り込まれていない5員環、6員環または7員環を形成し；

R₁₀は、C₁-C₈アルキル；非置換フェニル；またはC₁-C₄アルキルおよび/もしくはC₁-C₄アルコキシ置換フェニルであり；

R₁₁は、C₁-C₁₂アルキル；非置換フェニルまたはC₁-C₄アルキル置換フェニルであ

50

り；

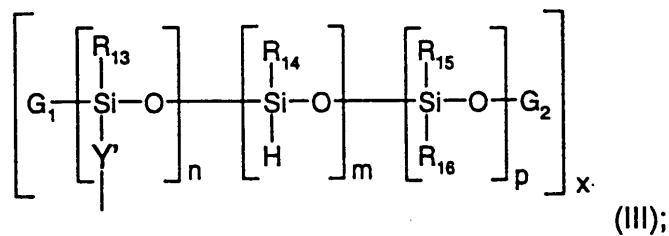
R_{12} は、水素原子；非置換の $C_1 - C_8$ アルキル； OH もしくは $C_1 - C_4$ アルコキシで置換された $C_1 - C_8$ アルキル；非置換フェニル；または OH 、 $C_1 - C_4$ アルキルおよび/もしくは $C_1 - C_4$ アルコキシで置換されたフェニルであり；そして

A は、 s が1の場合、界面活性基 A_0 （ A_0 は非置換の $C_6 - C_{30}$ アルキル、 $C_6 - C_{30}$ アルケニル、 $C_6 - C_{30}$ アルキニル、 $C_6 - C_{30}$ アラルキル； OH 、 $C_1 - C_4$ アルコキシ-、フェニル-、ナフチル-、ハロゲン-、 CN 、 SR_7 、 NR_8R_9 および/または $-O(CO)R_{10}$ 置換 $C_6 - C_{30}$ アルキル、 $C_6 - C_{30}$ アルケニル、 $C_6 - C_{30}$ アルキニル、 $C_6 - C_{30}$ アラルキルであり；そして基 A_0 は1以上の $-O$ 、 $-S$ もしくは NR_{12} で割り込まれまたは割り込まれていない）であるか；

または下記式IIIの界面活性基のいずれかであり；

【0011】

【化15】



10

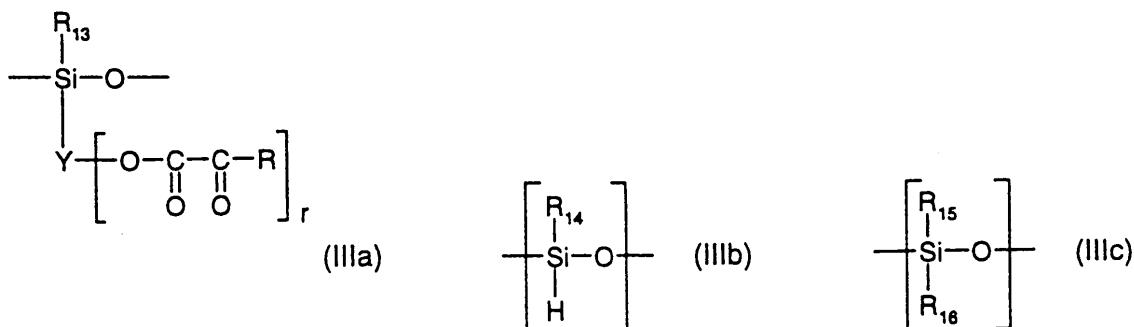
20

【0012】

{式中、IIIa、IIIbおよび/またはIIIc

【0013】

【化16】



30

【0014】

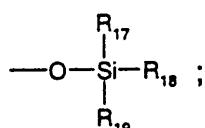
の単位は、ランダムまたはブロックに配列されており；そして

G_1 は、 $C_1 - C_{18}$ アルキルもしくは下記式

【0015】

【化17】

40



【0016】

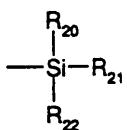
の基であり；

G_2 は、 $C_1 - C_{18}$ アルキルもしくは下記式

【0017】

【化18】

50



【0018】

の基であり（ただし、 G_2 = アルキルの場合、 G_2 の基は酸素を介さずにケイ素原子に直接結合している）；または

G_1 および G_2 は、一緒になって、単結合であり；

R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} および R_{22} は互いに独立に、 C_1 - C_1
8アルキル、フェニル、 C_2 - C_6 ヒドロキシアルキル、 C_2 - C_6 アミノアルキルまたは C_5
- C_8 シクロアルキルであり；

R_{16} は、非置換の C_1 - C_{18} アルキル；ヒドロキシ、 C_1 - C_{12} アルコキシ、ハロゲン、 C
 $_3$ - C_8 シクロアルキルおよび／もしくは $\text{N}(\text{R}_8)(\text{R}_9)$ で置換された C_1 - C_{18} アルキル
；非置換フェニル； C_1 - C_{12} アルキル、 C_1 - C_{12} アルコキシ、ハロゲン、ヒドロキシお
よび／もしくは $\text{N}(\text{R}_8)(\text{R}_9)$ で置換されたフェニル；または C_5 - C_8 シクロアルキル
であり}；

あるいは

A は、 s が1より大きい場合、 n が数 s である式IIIの基に相当し；

あるいは

A は、 s が2の場合、基 A_1 （ A_1 は非置換の C_6 - C_{30} アルキレン、 C_6 - C_{30} アルケニレン、 C_6 - C_{30} アルキニレン、 C_6 - C_{30} アラルキレン； OH - 、 C_1 - C_4 アルコキシ - 、
フェニル - 、ナフチル - 、ハロゲン - 、 CN - 、 SR_7 - 、 NR_8R_9 - および／または -
 $\text{O}(\text{CO})\text{R}_{10}$ - 置換 C_6 - C_{30} アルキレン、 C_6 - C_{30} アルケニレン、 C_6 - C_{30} アルキ
ニレン、 C_6 - C_{30} アラルキレンであり；そしてこれらの基は1以上の - O - 、 - S - も
しくは NR_{12} - で割り込まれまたは割り込まれていない）であり；

r は1または2であり； r が2の場合、式Iの化合物は、同一または異なる、二つの基 R を含有し；ただし、 A が A_0 または A_1 である場合、 r は1であり；

s は1 ~ 1000の数であり；ただし、 A が A_0 または A_1 である場合、 s は1または2であり；

n は1 ~ 1000の数であるか、またはシロキサン出発物質がオリゴマーのシロキサンの
混合物であるときは、 n は1未満であってもよいが、0より大きく；

m は、0 ~ 100の数であり；

p は、0 ~ 10000の数であり；

x は、1、2または3であり；

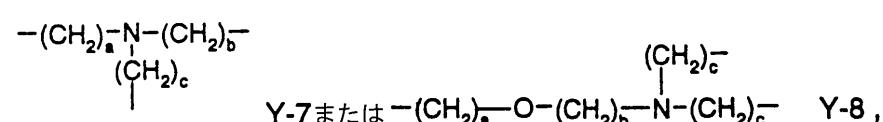
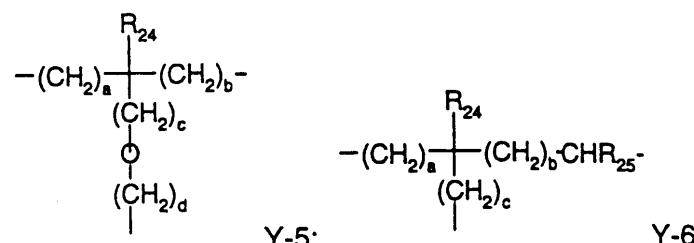
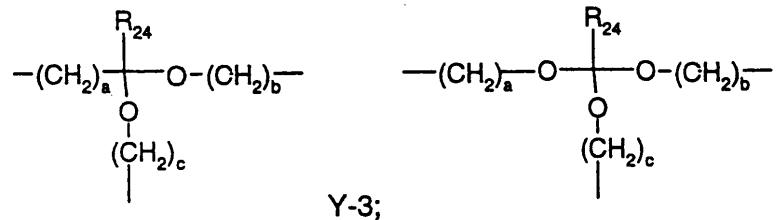
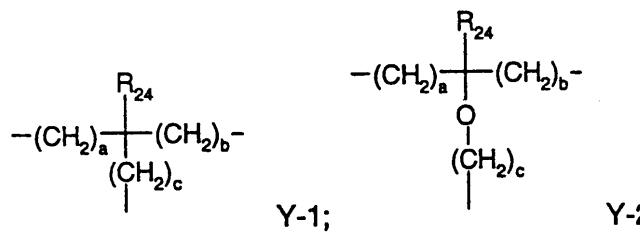
Y は、 $r = 1$ および $x = 1$ の場合、2価の基、 C_1 - C_{10} アルキレン、 C_2 - C_{10} アルケニ
レン、 C_2 - C_{10} アルキニレン、 - $(\text{CH}_2)_a$ - O - 、 - $[(\text{CH}_2)_a - \text{O} - (\text{CH}_2)_b]_c$
- 、 - $[(\text{CH}_2)_a]_q - \text{O} - (\text{CH}_2)_b$ - 、 - $(\text{CH}_2)_a - \text{O} - (\text{CH}_2)_b - \text{O}$ - 、 - $(\text{CH}_2)_a - \text{NR}_8 - (\text{CH}_2)_b$ - 、 - $(\text{CH}_2)_a - \text{O} - (\text{CH}_2)_b - \text{NR}_8 - (\text{CH}_2)_c$ - 、 - $(\text{C}_2 - \text{C}_{10}$ アルケニレン) - $\text{O} - (\text{CH}_2)_a$ - 、 - $(\text{C}_2 - \text{C}_{10}$ アルキニレン) - $\text{O} - (\text{CH}_2)_a$ - であり；

Y は、 $r = 1$ および $x > 1$ の場合、 - $\text{CR}_{23} - [(\text{CH}_2)_b]_2$ 、 - $\text{C} - [(\text{CH}_2)_b]_3$
; $(\text{CH}_2)_a - \text{CH} - [(\text{CH}_2)_b]_2$; $(\text{CH}_2)_a - \text{C} - [(\text{CH}_2)_b]_3$; - $\text{CR}_{23} - [(\text{CH}_2)_a - \text{O} - (\text{CH}_2)_b]_2$; - $\text{C} - [(\text{CH}_2)_a - \text{O} - (\text{CH}_2)_b]_3$; $(\text{CH}_2)_a - \text{CR}_{23} - [(\text{CH}_2)_a - \text{O} - (\text{CH}_2)_b]_2$; $(\text{CH}_2)_a - \text{C} - [(\text{CH}_2)_a - \text{O} - (\text{CH}_2)_b]_3$ であり、ここで R_{23} は水素または C_1 - C_4 アルキルであり、

Y は、 $r = 2$ の場合、式：

【0019】

【化19】

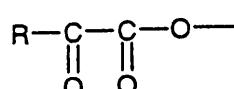


【0020】

の3価の基であり、ここで、 R_{24} は水素または $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキルであり、 R_{25} は $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキルであり；そして光開始剤基

【0021】

【化20】



【0022】

に対する結合の側では、常に少なくとも1個のメチレン基があり；そして

Y は、 A が A_0 または A_1 の場合、単結合であり、

a は1~10の数であり；

b 、 c および d は互いに独立に、0~10の数であり；ただし、それらは、しかしながら、当該メチレン基が二つの酸素原子または一つの酸素原子と一つの窒素原子の間にある場合は、少なくとも1であり、そして

q は1~10の数である。】

の界面活性光開始剤の少なくとも1種を含んでなるものである、製造方法を提供する。

【0023】

$\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ アルキルは、直鎖または分岐鎖であり、例えば $\text{C}_1 - \text{C}_{12} -$ 、 $\text{C}_1 - \text{C}_8 -$ 、 $\text{C}_1 - \text{C}_6 -$ または $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキルである。その例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、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デシルおよびオクタデシルである。

【0024】

10

20

30

40

50

$C_1 - C_{12}$ アルキル、 $C_1 - C_8$ アルキルおよび $C_1 - C_4$ アルキルは、上記と同じ定義を有し、ただし対応する数の炭素原子で定義を有する。

【0025】

$C_6 - C_{30}$ アルキルは、同様に、直鎖または分岐鎖であり、例えば $C_6 - C_{24} -$ 、 $C_6 - C_1$ - 、 $C_{10} - C_{30} -$ 、 $C_{10} - C_{24} -$ または $C_{12} - C_{30}$ アルキルである。例としては、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、ペントデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、イコサデシル、ヘンイコサデシル、ドコシル、トリコシル、テトラコシル、ペントコシル、ヘキサコシル、ヘプタコシル、オクタコシルまたはトリアコンチルである。

10

【0026】

1以上の酸素原子で割り込まれた $C_2 - C_{12}$ アルキルは、例えば-O-で1~9、1~7または1もしくは2回割り込まれる。その基が2以上の-O-で割り込まれる場合、酸素原子はそれぞれ互いに少なくとも1個のメチレン基で分離される。これは、例えば、-CH₂-O-CH₃、-CH₂CH₂-O-CH₂CH₃、-[CH₂CH₂O]_y-CH₃、(ここで、y=1~9)、-(CH₂CH₂O)₇CH₂CH₃、-CH₂CH(CH₃)-O-CH₂CH₂CH₃または-CH₂CH(CH₃)-O-CH₂CH₃等の構造単位をもたらす。

【0027】

$C_2 - C_6$ ヒドロキシアルキルは、ヒドロキシ置換 $C_2 - C_6$ アルキルである。そのアルキル基は、直鎖または分岐鎖であり、(対応する数の炭素原子での)上記の定義を有する。

20

【0028】

$C_2 - C_6$ アミノアルキルは、アミノ基置換 $C_2 - C_6$ アルキルである。そのアルキル基は、直鎖または分岐鎖であり、(対応する数の炭素原子での)上記の定義を有する。

【0029】

$C_1 - C_{12}$ アルコキシは、直鎖または分岐鎖の基を意味し、例えば $C_1 - C_{10}$ 、 $C_1 - C_8$ 、 $C_1 - C_6$ または $C_1 - C_4$ アルコキシである。例としては、メトキシ、エトキシ、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、デシルオキシまたはドデシルオキシ、とくにメトキシ、エトキシ、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、好ましくはメトキシである。 $C_1 - C_4$ アルコキシは、同様に、直鎖または分岐鎖であり、例えば対応する数の炭素原子での上記の定義を有する。

30

【0030】

$C_3 - C_8$ シクロアルキルは、環を少なくとも1個含有する直鎖または分岐鎖アルキルであり、例えばシクロプロピル、シクロペンチル、メチルシクロペンチル、シクロヘキシル、メチル-もしくはジメチル-シクロヘキシルまたはシクロオクチル、とくにシクロペンチルおよびシクロヘキシルである。

【0031】

$C_5 - C_8$ シクロアルキルは、対応する数の炭素原子での上記の定義を有する。

40

【0032】

$C_3 - C_6$ アルケニルは、モノまたはポリ置換されており、直鎖または分岐鎖であり、例えば $C_3 - C_4$ アルケニルである。例としては、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-ペントジエニル、または1-ヘキセニル、とくにアリルである。

【0033】

$C_6 - C_{30}$ アルケニルは、同様に、直鎖または分岐鎖であり、モノまたはポリ置換されており、例えば $C_6 - C_{24} -$ 、 $C_6 - C_{12} -$ 、 $C_{10} - C_{30} -$ 、 $C_{10} - C_{24} -$ または $C_{12} - C_{30}$ アルケニルである。例としては、ヘキセニル、ヘプテニル、2,4,4-トリメチルペニテニル、2-エチルヘキセニル、オクテニル、ノネニル、デセニル、ウンデセニル、ドデ

50

セニル、テトラデセニル、ペンタデセニル、ヘキサデセニル、ヘプタデセニル、オクタデセニル、ノナデセニル、イコセニル、ヘンイコセニル、ドコセニル、トリコセニル、テトラコセニル、ペンタコセニル、ヘキサコセニル、ヘプタコセニル、オクタコセニルまたはトリアコンテニルである。

【0034】

$C_6 - C_{30}$ アルキニルは、直鎖または分岐鎖であり、モノまたはポリ置換されており、例えば $C_6 - C_{24}$ - 、 $C_6 - C_{12}$ - 、 $C_{10} - C_{30}$ - 、 $C_{10} - C_{24}$ - または $C_{12} - C_{30}$ アルキニルである。例としては、ヘキシニル、ヘプチニル、2, 4, 4 - トリメチルベンチニル、2 - エチルヘキシニル、オクチニル、ノニニル、デシニル、ウンデシニル、ドデシニル、テトラデシニル、ペンタデシニル、ヘキサデシニル、ヘプタデシニル、オクタデシニル、ノナデシニル、イコシニル、ヘンイコシニル、ドコシニル、トリコシニル、テトラコシニル、ペンタコシニル、ヘキサコシニル、ヘプタコシニル、オクタコシニルまたはトリアコンチニルである。

【0035】

$C_6 - C_{30}$ アラルキルは芳香族基で置換されたアルキルである。例としては、フェニル - $C_1 - C_{24}$ アルキル、ナフチル - $C_1 - C_{20}$ アルキル、アントリル - $C_1 - C_{16}$ アルキル、フェナントリル - $C_1 - C_{16}$ アルキル、対応するアルキル基 $C_1 - C_{24}$ 、 $C_1 - C_{20}$ 、 $C_1 - C_{16}$ は各々のケースにおいて、それぞれの対応する芳香族基フェニル、ナフチル、アントリルまたはフェナントリルで置換される。そのアルキル基は、直鎖または分岐鎖であり、上記の定義を有しうる。例としては、ベンジル、フェニルエチル、-メチルベンジル、フェニルベンチル、フェニルヘキシル、または -ジメチルベンジルであり、とくにベンジル、ナフチルメチル、ナフチルエチル、ナフチルプロピルまたはナフチル - 1 - メチルエチル、とくにはナフチルメチルである。このアルキル単位は、ナフチル環系の1 - 位または2 - 位のいずれかに存在する。

【0036】

ハロゲンは、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素であり、とくに塩素または臭素、好ましくは塩素である。

【0037】

置換フェニルは、フェニル環上で、1 ~ 5回、例えば1, 2または3回、とくに1または2回置換される。

【0038】

本明細書中、ヘテロ環基は、1以上の、とくに1または2個のヘテロ原子を有する、脂肪族環のみならず、芳香族環をも包含する。縮合環系も包含される。適切なヘテロ原子の例として、とくに、O、NまたはSが挙げられる。例としては、フリル、チエニル、ピロリル、オキシニル、ジオキシニルまたはピリジルである。5員環または6員環が好ましい。ヘテロ環基Rとしては、例えば、ピロリル、ピロリジニル、オキサゾリル、ピリジニル、1, 3 - ジアジニル、1, 2 - ジアジニル、ピペリジニル、モルホリニル、チアントレニル、フラニル、ピラニル、キサンテニル、イミダゾリル、チアゾイリル、ピリミジニル、インダゾリニル、インドリル、インダゾリル、ブリニル、イソキノリル、キノリル、キサンチル、チオキサンチル、アクリジニル等である。

【0039】

$OR_6 - , SR_7 - , NR_8R_9 -$ 置換ナフチル、アントラシル、フェナントリルまたはヘテロ環が、 R_6 、 R_7 、 R_8 および/または R_9 の基を介して、ナフチル、アントラシルもしくはフェナントリル環上またはヘテロ環基上の他の置換基と、あるいはナフチル、アントラシルもしくはフェナントリル環の炭素原子の一つとまたはヘテロ環の炭素原子の一つと5員環または6員環を形成する場合、これは、例えば以下の構造：

【0040】

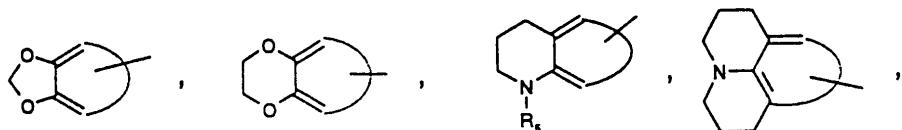
【化21】

10

20

30

40



【0041】

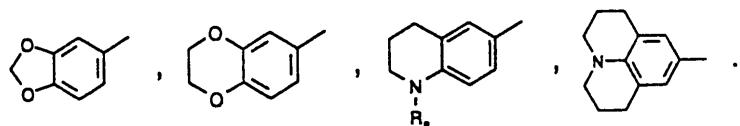
(ここで、円弧および2個の二重結合は当該芳香族環系である)を包含する。

【0042】

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および R_5 が OR_6 、 SR_7 、 NR_8R_9 として、フェニル環上の他の置換基またはフェニル環の炭素原子の一つと5員環または6員環を形成する場合、これは、
10 例えれば以下の系：

【0043】

【化22】



【0044】

を包含する。
20

【0045】

R_8 および R_9 が、それらに結合した窒素原子と共に、-O-もしくは-N₁₂-で割り込まれまたは割り込まれていない5員環または6員環を形成する場合、当該環は、例えれば、飽和または不飽和環であり、例としては、アジリジン、ピペラジン、ピロール、ピロリジン、オキサゾール、ピリジン、1,3-ジアジン、1,2-ジアジン、ピペリジンまたはモルホリンであり；とくにモルホリニル、ピペリジニルまたはピペラジニル環が形成される。

【0046】

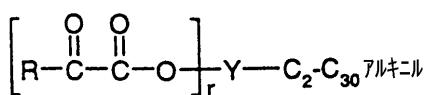
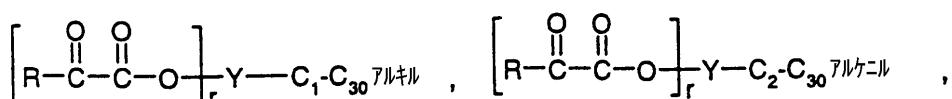
式IIIa、IIIbおよび/またはIIICの単位は、ランダムまたはブロックに配置されており、即ち、式IIIの図において、単位の順序は任意である。例えれば、調製に使用されるシロキサンに依存して、式IIIa、IIIbおよび/またはIIICの単位のブロックは互いの後に続いてもよく、個別の単位がランダムに分布した形で結合することができる。
30

【0047】

基

【0048】

【化23】



【0049】

は、各々、基

【0050】

【化24】

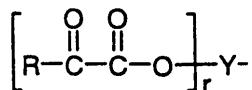
10

20

30

40

50



【0051】

で置換された $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ アルキル、 $\text{C}_2 - \text{C}_{30}$ アルケニル、 $\text{C}_2 - \text{C}_{30}$ アルキニルを表す。

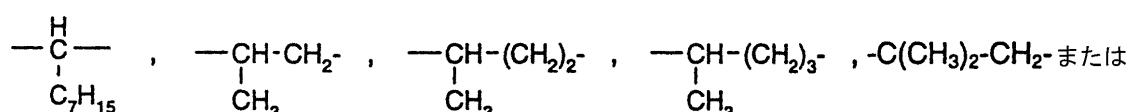
このアルキル、アルケニルおよびアルキニル基の定義は、上記されている。

【0052】

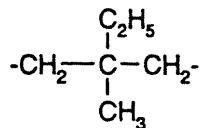
$\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ アルキレン Y は、直鎖または分岐鎖アルキレンであり、例えば $\text{C}_1 - \text{C}_8 -$ 、 $\text{C}_1 - \text{C}_6 -$ 、 $\text{C}_1 - \text{C}_4 -$ 、 $\text{C}_2 - \text{C}_8 -$ 、 $\text{C}_2 - \text{C}_4$ アルキレンであり、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピレン、 n - ブチレン、 sec - ブチレン、イソブチレン、 t 10 ert - ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレンまたはデシレンである。とくに、 Y は $\text{C}_1 - \text{C}_8$ アルキレンであり、例えば、エチレン、オクチレン、

【0053】

【化25】



20



【0054】

$\text{C}_2 - \text{C}_{10}$ アルケニレンは、モノ - またはポリ不飽和の、直鎖または分岐鎖であり、例えば $\text{C}_2 - \text{C}_8 -$ 、 $\text{C}_3 - \text{C}_6 -$ 、 $\text{C}_2 - \text{C}_4$ アルケニレンであり、例えば、エテニレン、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 - ヘキセニレンまたは7 - オクテニレンである。

30

【0055】

$\text{C}_2 - \text{C}_{10}$ アルキニレンは、モノ - またはポリ不飽和の、直鎖または分岐鎖であり、例えば $\text{C}_2 - \text{C}_8 -$ 、 $\text{C}_3 - \text{C}_6 -$ 、 $\text{C}_2 - \text{C}_4$ アルキニレンであり、例えば、ヘキシニレン、ヘプチニレン、2, 4, 4 - トリメチルペンチニレン、2 - エチルヘキシニレン、オクチニレン、ノニニレンまたはデシニレンである。

【0056】

用語「200 nm ~ 赤外領域」は、200 nm ~ 2500 nm、とくに200 nm ~ 1000 nmを意味する。

【0057】

用語「および / または (もしくは)」は、定義された代替物 (置換基) の1個のみが存在してよいことを意味するだけではなく、2以上の共に定義された異なる代替物 (置換基) 、即ち、異なる定義された代替物 (置換基) の混合が存在してよいことを意味することを意図している。

40

【0058】

用語「少なくとも」は、1個または1個より多いことを意味することを意図しており、例えば1または2または3個、好ましくは1または2個である。

【0059】

他の意味で明確に記載されていない限り、明細書および特許請求の範囲中、「含んでなる」という語は、記述された事項または事項の記載されたグループを包含するが、除外する

50

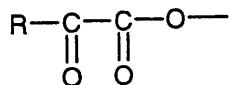
ことが記載されていない他のいかなるものも排斥するものではない。

【0060】

r が 2 であり、 Y が 3 値の基である場合、光開始剤基

【0061】

【化26】



【0062】

10

に対する結合に、常に少なくとも 1 個のメチレン基が存在する必要があり、つまり、部位の結合が $(\text{CH}_2)_b$ または $(\text{CH}_2)_c$ を介する場合、b および / または c は少なくとも 1 である。

【0063】

「a」は、好ましくは 1 ~ 10 の数、とくに 1 ~ 3 であり；

「b」および「c」は、好ましくは 0 ~ 10 の数、とくに 1 ~ 3 であり；

「n」は、好ましくは 1 ~ 100、とくに 1 ~ 20 であり；

「p」は、例えば 1 ~ 1000、1 ~ 100、1 ~ 50 または 1 ~ 25 であり；そして

「m」は、0 ~ 100、例えば 0 ~ 50 または 0 ~ 25、とくに 0 である。

【0064】

20

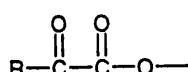
シロキサン出発物質がオリゴマーのシロキサンの混合物の場合、「n」は、1 未満であつてもよいが、0 よりも大きい。この場合、例えば 0.1 と 1000 との；0.5 と 1000 との；0.8 と 1000 との間の数である。

【0065】

「r」は好ましくは 1 である。「r」が 2 の場合、二つの基、

【0066】

【化27】



30

【0067】

は同一または異なっていてもよく、即ち、同一または異なる基 R を含みうる。この場合、基 R は好ましくは同一である。

【0068】

R はとくに、式 II の基またはナフチルであり、好ましくは式 II の基である。

【0069】

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および R_5 はとくに、水素原子、 C_1 - C_4 アルキルまたは C_1 - C_4 アルコキシである。好ましくは、 R_1 ~ R_5 の全ては水素である。

【0070】

40

R_6 および R_7 はとくに、水素原子、 C_1 - C_4 アルキル；非置換または C_1 - C_4 アルキルおよび / もしくは C_1 - C_4 アルコキシ - 置換フェニル、または酸素原子で割り込まれた C_2 - C_8 アルキルであり、好ましくは C_1 - C_4 アルキルまたは水素である。

【0071】

R_8 および R_9 はとくに、 C_1 - C_4 アルキル、好ましくはメチルであり、あるいはそれらが結合している窒素原子と共にモルホリニル基を形成する。

【0072】

R_{10} はとくに、 C_1 - C_4 アルキルまたはフェニルである。

【0073】

R_{11} はとくに、 C_1 - C_4 アルキルまたはフェニルである。

50

【0074】

R_{12} はとくに、水素原子、 $C_1 - C_4$ アルキルまたはOH置換 $C_1 - C_4$ アルキルである。

【0075】

R_{13} 、 R_{14} および R_{15} は、好ましくは $C_1 - C_4$ アルキル、とくにメチルである。

【0076】

R_{16} はとくに、 $C_1 - C_4$ アルキル、例えばメチルである。

【0077】

Yは、好ましくは、 $C_3 - C_6$ アルキレン、 $-(CH_2)_a - O -$ または $-(CH_2)_a - O - (CH_2)_b -$ 、とくに $C_3 - C_6$ アルキレンまたは $-(CH_2)_a - O - (CH_2)_b -$ であり、aはとくに2であり、bはとくに3である。

10

【0078】

Aはとくに式IIIの基、好ましくはxが1である式IIIの基である。

【0079】

「x」はとくに1または2である。

【0080】

A_0 はとくに、非置換のまたはハロゲンで置換された $C_6 - C_{30}$ アルキルである。 A_0 は、好ましくは、非置換のまたはハロゲン、好ましくはフッ素で置換された $C_{12} - C_{30}$ アルキルである。

20

【0081】

$C_6 - C_{30}$ アルキル、 $C_6 - C_{30}$ アルケニル、 $C_6 - C_{30}$ アルキニルまたは $C_6 - C_{30}$ アラルキルがハロゲンで置換されている場合、それらは好ましくはフッ素で置換される。好ましくは、ペルフルオロ化アルキル基または CF_3 置換アルキル基、とくにペルフルオロ化アルキル基である。例としては、オクタデシル、オクタイコシルまたはペルフルオロデシル($C_{10}F_{21}$)である。

【0082】

A_1 はとくに、非置換のまたはハロゲンで置換された $C_6 - C_{30}$ アルキレンである。 A_1 は、好ましくは、非置換のまたはハロゲン、好ましくはフッ素で置換された $C_{12} - C_{30}$ アルキレンである。

【0083】

$C_6 - C_{30}$ アルキレン、 $C_6 - C_{30}$ アルケニレン、 $C_6 - C_{30}$ アルキニレンまたは $C_6 - C_{30}$ アラルキレンがハロゲンで置換されている場合、それらは好ましくはフッ素で置換される。好ましくは、ペルフルオロ化アルキル基または CF_3 置換アルキル基、とくにペルフルオロ化アルキル基である。例としては、ドデシレン、ヘキサデシレンまたはペルフルオロブチレン(C_4F_8)である。

30

【0084】

式Iの化合物は、当業者に既知の、慣用の方法で調製される。

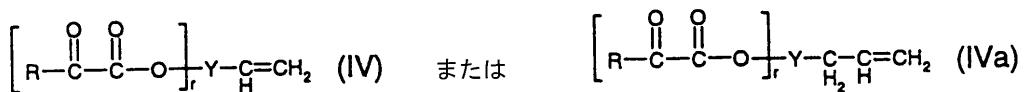
【0085】

例えば、Aが式IIIの基である、式Iの化合物は、種々の方法で得られ、例えば、それらは、適当な触媒の存在下、光開始剤を(少なくとも一つの)アルケニル基(IV)または(IVa)およびシロキサン(V)と反応させることにより調製される:

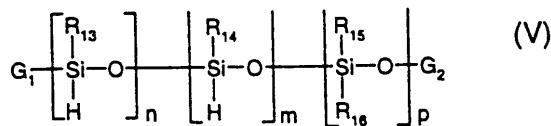
40

【0086】

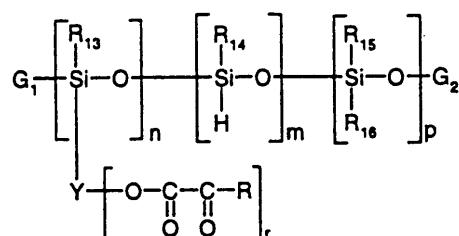
【化28】



+



10

↓
触媒

20

【0087】

(式中、Y、R、R₁₃、R₁₄、R₁₅、R₁₆、Y、G₁、G₂、n、m、pおよびrは、上記と同じである)。

【0088】

式III (式中、rは2である)の化合物を調製するために、適切に改質された光開始剤、即ち、例えばアルキレン単位を2個有するものが使用される。

【0089】

このような反応は、例えば米国特許第4,507,187号明細書に記載されている。そのような反応の条件は、当業者に既知である。式(IV)のアルケニル改質化合物と式(V)のシロキサン化合物のモル比は、各々のケースで目的生成物により変わり、一般的には重大ではない。例えば、使用される式(IV)の量は、(V)中の遊離Si-H基の量およびこれらの基の所望の置換の程度により選択される。全ての基が反応で消費される場合、例えば、過剰量の(IV)を添加することが適当である。しかし、式(V)の成分を過剰量使用することも可能である。

30

【0090】

反応温度は、20~150、好ましくは60~110の範囲に保持することが適切である。

【0091】

40

また、反応を例えば適切な非プロトン性有機溶媒、例えばテトラヒドロフラン(THF)、ジオキサン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、ベンゼンまたはクロロベンゼンで実施することも適切である。しかし、反応を溶媒なしで実施することもできる。

【0092】

反応混合物は、通常、反応が実施されている間に攪拌されている。反応を、不活性条件下、例えばアルゴンまたは窒素雰囲気下で実施することも適切である。

【0093】

反応を実施する上で適切な触媒の例は、貴金属触媒、例えば白金またはロジウム触媒である。白金触媒の例としては、H₂PtCl₆またはPtCl₂(C₆H₅-CH=CH₂)₂であ

50

る。これらの触媒は、例えば適切な支持材、例えば酸化アルミニウムに、例としては、Pt / Al₂O₃（例えば、Heraeus社から入手可能）のように、被着させててもよい。例えば、炭素も支持材として使用しうる（Pt / C - この触媒は無水物である必要はない - Johnson Mattheyより入手可能）。適切な触媒の例としては、白金、パラジウム、ロジウム、ニッケル、コバルトまたは他の金属、とくに粉末または錯体の形態のものである。例としては、白金スポンジ、白金ブラック、クロロ白金酸、クロロ白金酸とアルコールとの反応生成物、クロロ白金酸とビニルシロキサンとの錯体である。

【0094】

この種の触媒は、例えば白金カルボニル - シクロビニルメチルシロキサン錯体、白金 - ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体、白金 - オクチルアルデヒド / オクタノール錯体のように市販されており、または業界で慣用であり、当業者に既知の方法により得ることができる。

【0095】

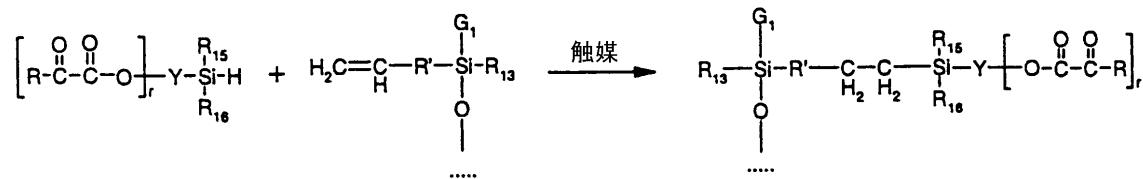
触媒の濃度は、例えば1 ~ 1000 ppm、例えば150 ~ 400 ppmが適切である。

【0096】

界面活性光開始剤を調製する他の方法は、対応するシリル基を含有する光開始剤と、アルケニル改質シロキサンとを反応させることである：

【0097】

【化29】



【0098】

（式中、R、R₁₃、R₁₅、R₁₆、Y、G₁およびrは、上記の定義を有し；Rは、アルキレン基であり；「....」は、式IIIで定義されたシロキサン分子部分の基が、その位置に結合していることを示す（この反応における式IIIによると、原料において、mは0である必要がある））。

【0099】

この方法の反応条件は、上記のものに対応する。そのような反応は、文献、例えば米国特許第4,391,963明細書号およびJMS Pure Applied Chem. A31(3) (1994), 305に記載されている。

【0100】

界面活性光開始剤は、また例えば、OH基含有開始剤をシロキサンと反応させて得てもよい：

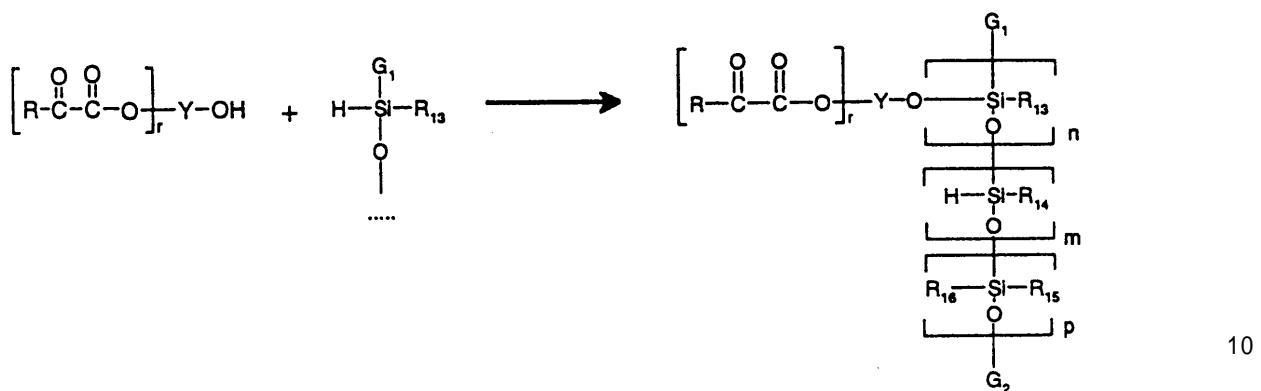
【0101】

【化30】

10

20

30



10

【0102】

(式中、R、Y、r、G₁、G₂、R₁₃、R₁₄、R₁₅、R₁₆、n、mおよびpは、上記の定義を有し；「.....」は、式I I Iで定義されたシロキサン分子部分の基が、その位置に結合していることを示す)。

【0103】

この反応に適切な触媒は、例えばスズオクトアート、ジラウリン酸ジブチルスズ、オクタン酸亜鉛、オクタン酸スズおよびヘキサン酸亜鉛である。そのような反応の例としては、米国特許第4,921,589号明細書(光開始剤単位の代わりに増感剤単位を含む例がなされている)に見出すことができる。

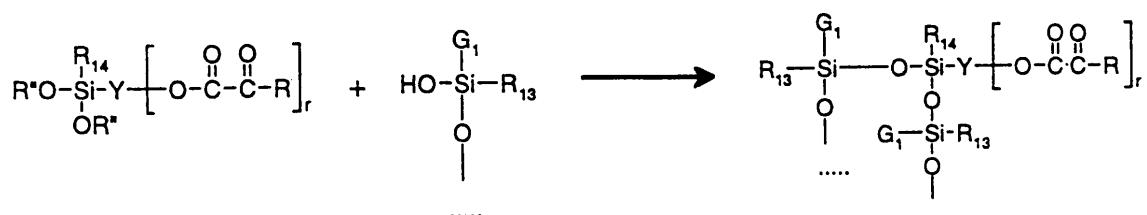
20

【0104】

JMS Pure Appl. Chem. A 34(11) (1997), 2335-2353中でL. Lecampらは、Si(OR)₁₋₃基を含んでなる開始剤と、Si-(OH)₁₋₂基を有するシロキサンとを反応させる、シロキサン開始剤を調製する方法を記載している。例えばジブチルスズジラウラートが触媒として使用されている：

【0105】

【化31】



30

【0106】

(式中、R、Y、r、R₁₃、R₁₄およびG₁は、上記の定義を有し；Rはアルキル、とくにメチルであり；「.....」は、式I I Iで定義されたシロキサン分子部分の基が、その位置に結合していることを示す)。

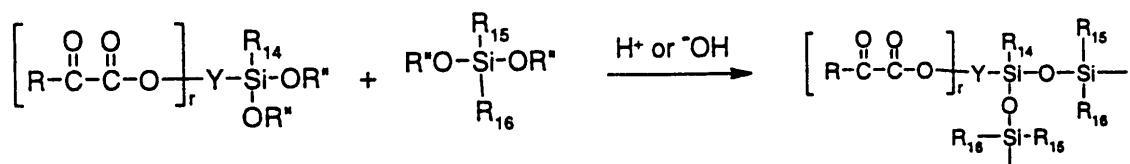
【0107】

米国特許第4,477,326号および特開平9-328522号明細書には、塩基または酸触媒の存在下での、ポリアルコキシシロキサンの重合または共重合が記載されている。記載されている方法は、界面活性開始剤の調製にも適切である：

40

【0108】

【化32】



【 0 1 0 9 】

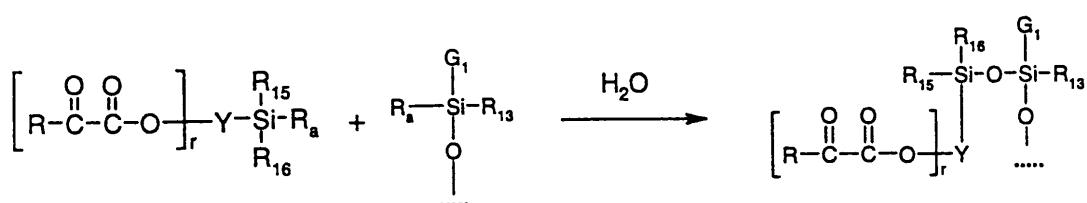
(式中、R、r、Y、 R_{14} 、 R_{15} および R_{16} は、上記の定義を有し；Rはアルキルである)。この反応において、ポリマー生成物および環状生成物の両方が得られる。

[0 1 1 0]

界面活性光開始剤を調製することができる他の方法が、例えば米国特許第4,587,276号および米国特許第4,477,276号明細書に記載されており；加水分解性基（例えばSi-C1）を有するシロキサンの、水の存在下における重合または共重合である。

[0 1 1 1]

【化 3 3】



【 0 1 1 2 】

(式中、R、r、Y、R₁₅、R₁₆、R₁₃およびG₁は、上記の定義を有し；R_aは、例えばC₁またはOC₂H₅であり；「.....」は、式IIIで定義されたシロキサン分子部分の基が、その位置に結合していることを示す)。

【 0 1 1 3 】

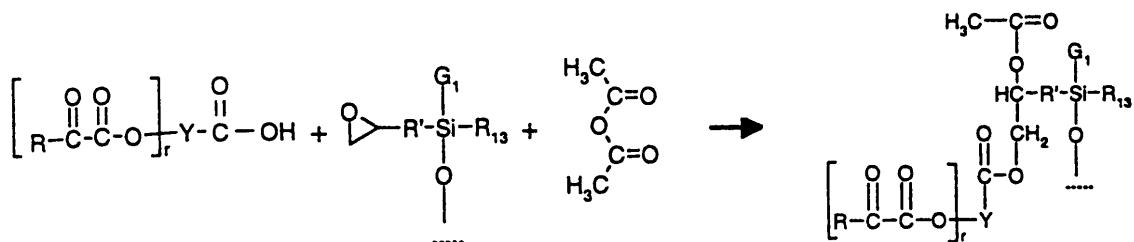
J.M.S Pure Appl. Chem. A 31(3) (1994), 305-318中でA. Kolar et al. は、1,4-ジクロロベンゼンから出発する、シロキサン基を含有する光開始剤の調製法を記述している。グリニヤール反応を用いて反応中心が作り出され、それとジメチルジクロロシランまたはジメチルモノクロロシランとを反応させて、対応するシリル改質クロロベンゼンを形成し、更なる反応により、それに光開始剤カルボニル基を導入する。

[0 1 1 4]

Makromol. Chem. 193 (1992) 1273-1282 中で L. Pouliken et al. は、酸性基を有する光開始剤とエポキシド基を有するシロキサンとの、無水酢酸の存在下における多段階反応を報告している（この参考文献における光開始剤化合物は、フェノン / *tert* - アミン型のものである）：

【 0 1 1 5 】

【化 3 4】



〔 0 1 1 6 〕

(式中、 R 、 r 、 Y 、 G_1 および R_{13} は、上記の定義を有し； R はアルキレンであり；

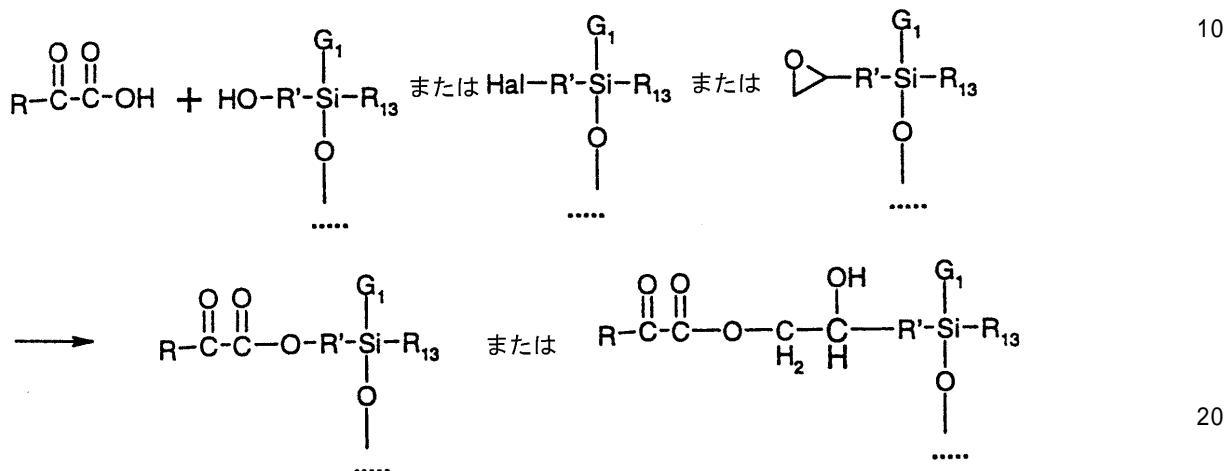
「.....」は、式 I I I で定義されたシロキサン分子部分の基が、その位置に結合していることを示す)。

【0117】

Aが式 I I I の界面活性シロキサン基である、式 I の化合物は、対応するグリオキサル酸とカルビノール基を有するシロキサン、ハロカーボン基を有するシロキサンまたはエボキシド基を有するシロキサンとを反応させることにより調製してもよい:

【0118】

【化35】



【0119】

反応は酸または塩基の存在下に進行する。

【0120】

R、G₁およびR₁₃は、上記の定義を有する。

【0121】

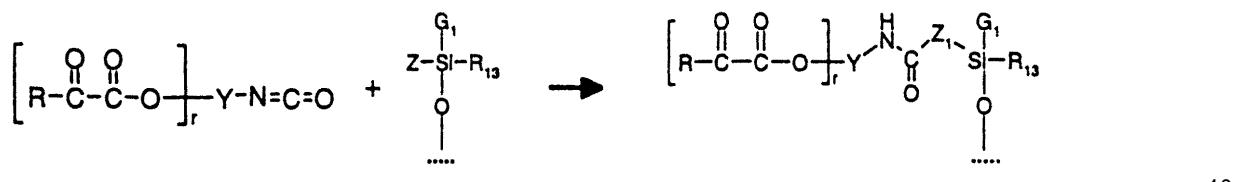
Rはアルキレンである。「.....」は、式 I I I で定義されたシロキサン分子部分の基が、その位置に結合していることを示す。

【0122】

イソシアナート基含有光開始剤とヒドロキシルまたはアミン基を有するシロキサンを反応させて、界面活性光開始剤を形成してもよい:

【0123】

【化36】



【0124】

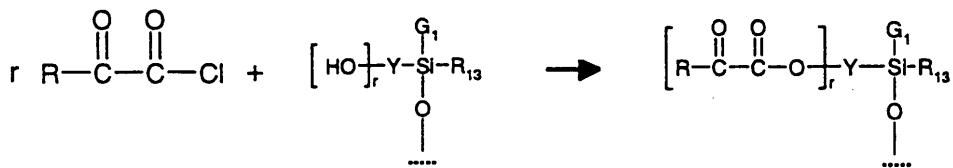
(式中、R、r、Y、G₁およびR₁₃は、上記の定義を有し；Zは、NH₂またはOHであり；Z₁は、NHまたはOであり；「.....」は、式 I I I で定義されたシロキサン分子部分の基が、その位置に結合していることを示す)。そのような反応は、例えば、国際公開第96/20919号明細書に記載されている。

【0125】

Aが式 I I I の界面活性シロキサン基である、式 I の化合物は、対応するグリオキサル酸とヒドロキシ-シロキサンとを反応させることにより調製してもよい:

【0126】

【化37】



【0127】

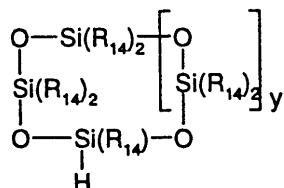
(式中、R、r、Y、G₁およびR₁₃は、上記の定義を有し；「.....」は、式IIIで定義されたシロキサン分子部分の基が、その位置に結合していることを示す)。

【0128】

環状シロキサン基により置換されている光開始剤は、環状シロキサンと、例えば下記式：

【0129】

【化38】



10

【0130】

のシロキサンと、例えば上記の反応を実施することによって得てもよい。

【0131】

環状シロキサン基を有する光開始剤を調製するためには、一方、最初に、直鎖シロキサン基を、例えば上記の方法により導入し、続いて、塩基、例えば水酸化ナトリウムの作用により、または酸の作用により環化することも可能である。

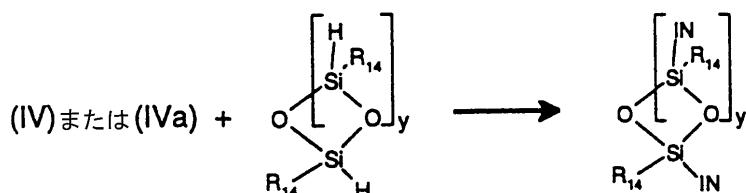
【0132】

環状シロキサン基を含有する界面活性光開始剤の合成は、上記のように、例えば環状シロキサンと、各々の開始剤部分とを反応させることによるか：

【0133】

【化39】

20



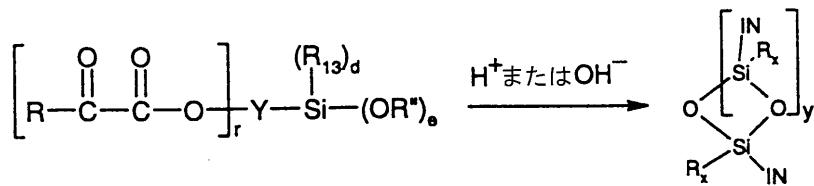
【0134】

(式中、INおよびR₁₄は、上記と同じであり；yは、環の大きさを決定する)、あるいはOR基含有シロキサン改質開始剤部分の、酸またはアルカリの存在下における環化反応により実施しうる：

【0135】

【化40】

40



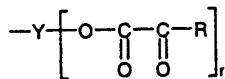
50

【0136】

(式中、INは、基：

【0137】

【化41】



【0138】

であり、 R_{13} 、R、Yおよびrは上記と同じであり；Rはアルキルであり；dは0または1であり；eは2または3であり、d+eの合計は3であり；dおよびeの定義に依存して、 R_x は、 R_{13} またはORのいずれかである)。

【0139】

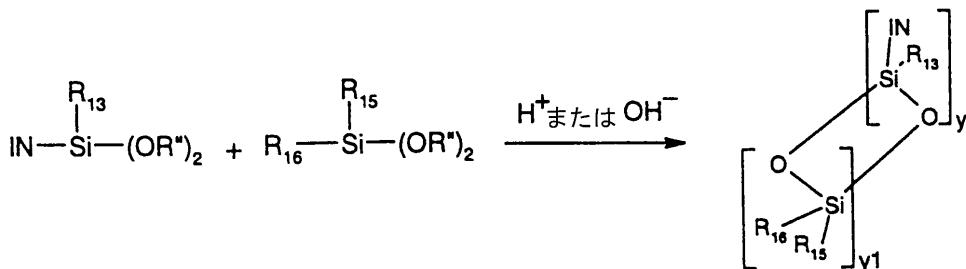
dが2でありかつeが1である化合物をこの方法で反応することが考えられる。しかしながら、この場合には、得られる化合物は本発明の環状化合物というよりはむしろ、直鎖状の化合物である。

【0140】

さらに、環状化合物は、OR基含有シロキサン改質開始剤部分と、OR基含有シロキサンとを反応させて形成することもできる：

【0141】

【化42】



20

30

【0142】

(式中、IN、 R_{13} 、 R_{15} および R_{16} は、上記と同じであり；Rはアルキルであり；yおよびy1の合計は、環員の数を決定する)。

【0143】

Si(IN)(R_{13})基およびSi(R_{15})(R_{16})基の分布は、この場合、ランダムまたはブロックである。

【0144】

もちろん、式Iの化合物の調製において、混合物の生成も可能である。これらは、当業者に公知の慣用の分離方法、例えば蒸留、結晶化、クロマトグラフ法により分離しうる。あるいは、混合物をそのまま、予め分離することなく、本発明のプロセスで使用してもよい。

40

【0145】

アルケニル改質光開始剤(IV)および(IVa)は、当業者に公知の方法、例えば米国特許第4,507,187号またはヨーロッパ特許第161,830号明細書に記載された方法により調製できる。適切な方法は、また、国際公開第98/33761号明細書に記載されている。

【0146】

シロキサン化合物(V)のあるものは、市販されているか、または当業者に公知の方法により得ることができる。例えば、調製方法および/または調製の参考文献は、Gelest社のカタログ「ABCR Gelest 2000」の第434~447頁に見出すことができる。

50

【0147】

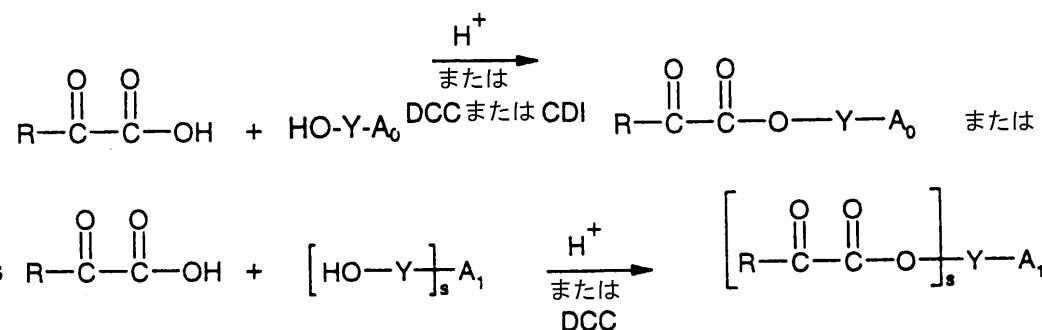
Aが界面活性基A₀またはA₁である、式Iの化合物、即ち、シロキサン基を含まない式Iの化合物は、同様に、当業者に公知の慣用の方法により得ることができる。

【0148】

I. 例えば、それらは、この分野で一般的なエステル化条件下、例えば、酸または光延型のカップリング剤、例えばN,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)もしくは1,1'-カルボニルジイミダゾール(CDI)の存在下に、対応するグリオキサル酸化合物をエステル化することにより得うる(光延型のカップリング剤は当業者に周知であり、例えば、「光延反応における進歩、総説、Org. Prep. Proced. Int. (1996), 28(2), 127-64」または「光延反応、Org. React. (N.Y.) (1992), 42 335-656」に記載されている)：

【0149】

【化43】



【0150】

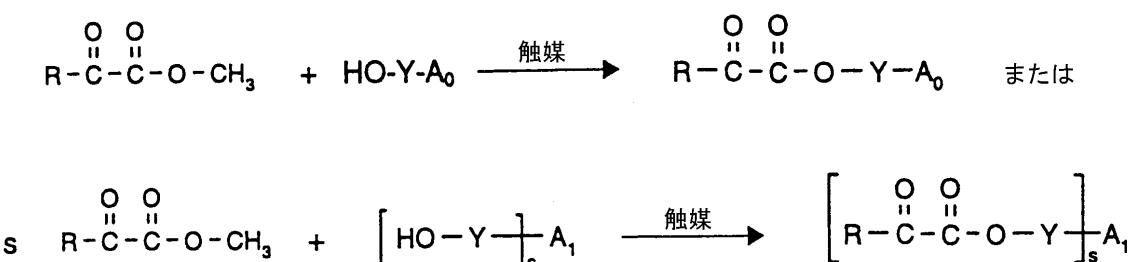
(式中、s、R、Y、A₀およびA₁は、上記の定義を有する)。

【0151】

II. シロキサン基を含まない式Iの化合物を調製する他の可能性は、触媒の存在下にアルコール類とグリオキサル酸エステル、例えば対応するメチルエステルとの反応である：

【0152】

【化44】



【0153】

(式中、R、s、Y、A₀およびA₁は、上記の定義を有する)。そのような化合物は、例えばTetrahedron 53(21) (1997)中にNeckersらにより記述されており、または米国第4,024,297号明細書の教示の一部である。

【0154】

使用される触媒としては、例えば、ジブチルスズオキシドまたはp-トルエンスルホン酸等の、エステル交換反応用の、当業者に周知の触媒が挙げられる。

【0155】

III. 界面活性基A₀および/またはA₁を有する本発明の化合物を得る他の可能性は、アリールグリオキサロイルハライド、好ましくはアリールグリオキサロイルクロリドとアルコールとの塩基触媒反応である：

【0156】

10

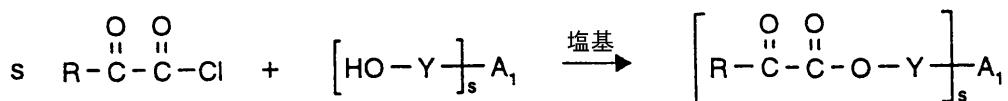
20

30

40

50

【化45】



【0157】

10

(式中、R、s、Y、A₁およびA₀は、上記の定義を有する)。

【0158】

そのような反応に使用される塩基は、当業者に周知である。水性の塩基は使用してはならない。適切な塩基の例は、炭酸塩、トリエチルアミン等のtert-アミン塩基またはピリジンである。

【0159】

IV. さらに、界面活性基A₀および/またはA₁を有する本発明の化合物は、例えば、触媒の存在下にアルコール類を対応するアリール酢酸エステルと反応させ、引き続いて酸化することにより得られる:

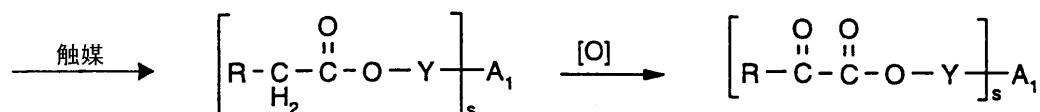
【0160】

20

【化46】



30



【0161】

(式中、R、s、Y、A₁およびA₀は、上記の定義を有する)。

【0162】

使用される触媒は、例えば、エステル交換反応用として当業者に周知である触媒、ジブチルスズオキシドまたはp-トルエンスルホン酸等である。酸化工程は、例えば、J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1993), 323またはSynthesis (1994), 915に記載されたように行われる。

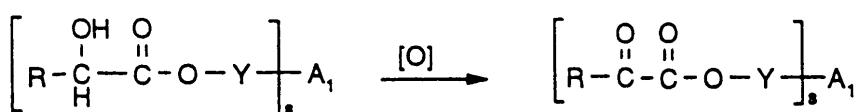
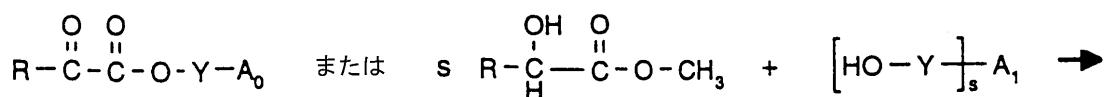
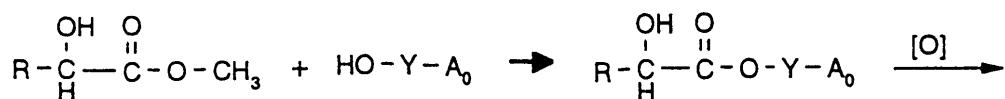
40

【0163】

V. 界面活性基A₀および/またはA₁を有する式IVの本発明の化合物を調製する他の適切な方法の一例は、対応するヒドロキシ-置換アリール酢酸エステルとアルコール類との反応と、引き続いての酸化である:

【0164】

【化47】



【0165】

(式中、R、s、Y、A₁およびA₀は、上記の定義を有する)。

【0166】

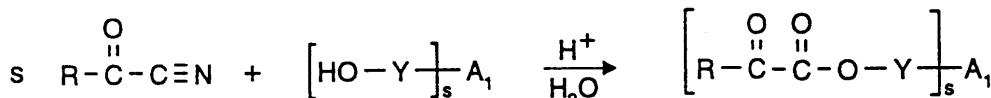
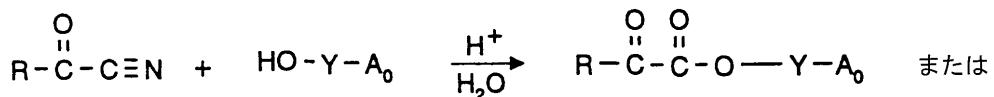
酸化は、例えば、J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1994), 1807に準じて行われる。

【0167】

V I. 界面活性基A₀および/またはA₁を有する本発明の式Iの化合物を調製する他の可能性は、アリールカルボン酸シアニドとアルコール類との酸触媒反応である:

【0168】

【化48】



10

20

30

【0169】

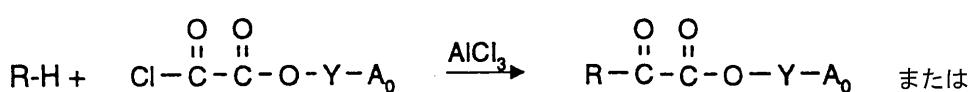
(式中、R、s、Y、A₀およびA₁は、上記の定義を有する)。

【0170】

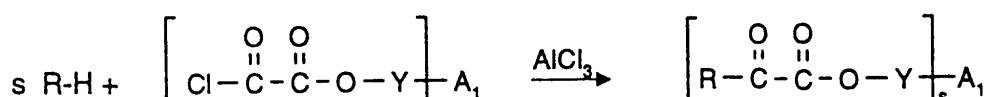
V I I. 界面活性基A₀および/またはA₁を有する本発明の式Iの化合物は、例えば、塩化アルミニウム存在下のアリール類とオキソカルボン酸クロリドとのフリーデル-クラフツ反応により得ることもできる:

【0171】

【化49】



40



【0172】

(式中、R、s、Y、A₀およびA₁は、上記の定義を有する)。

【0173】

50

使用できる触媒は、フリーデル - クラフツ反応用として当業者に周知の慣用の触媒であり、例としては塩化スズ、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、塩化チタンまたは酸性白土である。

【0174】

式1の不斉化合物、即ちsが2でありかつRとYの二つの基は各々異なる意味を有するものの調製において、反応は、対応する異なる出発物質を、適切には1:1の比で用いて行われる。

【0175】

反応I、II、IVおよびVは一般に、溶媒を用いずに、液状の反応成分の一つ、例えばアルコールを溶媒として用いて行いうる。しかしながら、反応を不活性な溶媒中で行うことも可能である。適切な溶媒は、例えば、脂肪族または芳香族炭化水素、例えばアルカンおよびアルカン混合物、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンまたはキシレン等である。これらの溶媒の沸点は、しかしながら、反応中に生成するアルコールの沸点より上である必要がある。

10

【0176】

上記の他の合成は不活性溶媒中で行うことが適切である。適切な例として、上記のものが挙げられる。反応Iのケースにおいては、反応中に生成する水を反応混合物から除去するのを確実にすることが適切である。反応II、IVおよびVのケースにおいては、反応中に生成するアルコールを反応混合物から除去するのを確実にすることが適切である。これは例えば、蒸留により行われる。反応は、使用した溶媒および原料に応じて、異なる温度で行われる。対応する反応に求められる温度および他の反応条件は、当業者の常識であり、周知のことである。

20

【0177】

反応生成物は、慣用の方法、例えば結晶化、蒸留またはクロマトグラフィーにより、分離および精製しうる。

【0178】

本発明の式Iの化合物の合成に必要な出発物質の調製は、当業者の常識であり、周知のことである。実際に、いくつかの化合物は市販されている。

【0179】

例えば、アリールグリオキサル酸エステルは、アリール類と対応するオキソカルボン酸メチルエステルクロリドとのフリーデル - クラフツ反応により、あるいはアリールグリオキサロイルクロリドとアルコール類とのエステル化により得られる。

30

【0180】

アリールグリオキサロイルクロリドは、例えば、 SOCl_2 を用いて、例えば対応する酸を塩素化することにより得られうる。アリールカルボン酸シアニドは、例えば、対応する酸塩化物を CuCN と反応させることにより得られうる。

【0181】

アリール酢酸メチルエステルは、例えば、アリール- CH_2-CN とメタノールとの酸触媒反応により調製できる。この反応は、例えば、Org. Syn. Coll. Vol. I, 270に記載されている。対応するアリール- $\text{CH}_2-\text{シアニド}$ は、例えば、Org. Syn. Coll. Vol. I, 107およびOrg. Syn. Coll. Vol. IV, 576に開示されているように、例えば、 NaCN を用いて、対応する塩化物から得られうる。

40

【0182】

アリール酢酸エチルエステルの合成は、例えば、J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1969), 515に見い出すことができ、その合成では、対応する臭化アリールを $\text{Li}/\text{ジエチルエーテル}$ 、 CuBr の存在下、 $\text{N}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ と反応させる。他の方法、臭化アリールと酢酸エチルおよび NaH との反応が、例えば、J. Am. Chem. Soc. (1959) 81, 1627に記載されている。J. Org. Chem. (1968) 33, 1675には、臭化アリールと $\text{BrCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ とのグリニヤール反応が開示されている。

【0183】

50

アルコール類の調製は、当業者に周知であり、文献に広く記載されている。これらの化合物の多くは市販されている。

【0184】

AまたはA₀で界面活性を示すように改質された本発明の光開始剤出発物質の調製は、当業者に公知であり、慣用の方法に従って行われる。グリオキサル酸エステル開始剤の調製は、例えば、米国特許第4,475,999号、米国特許第4,038,164号、ヨーロッパ特許第132,868号、英国特許第1534320号、米国特許第4,279,718号、米国特許第4,308,394号、米国特許第3,930,868号および国際公開第98/33761号明細書に記載されている。

【0185】

本発明は、式Iの新規化合物をも提供する。

【0186】

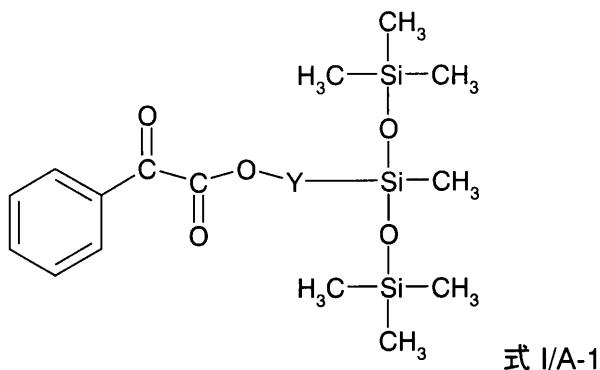
以下の新規化合物は、とくに興味深い。

【0187】

式Iの化合物、式中、R = フェニル；r = 1；s = 1；そして
A - 1 Aは式I I I [式中、n = 1；m = 0；p = 0；x = 1；G₁ = -O-Si-(CH₃)₃；G₂ = -Si-(CH₃)₃]の基である、

【0188】

【化50】



10

20

30

化合物 A, 式 I/A-1 の化合物、ここで Y = -(CH₂)₃-;

実施例 1, 式 I/A-1 の化合物、ここで Y = -(CH₂)₆-;

実施例 5, 式 I/A-1 の化合物、ここで Y = -(CH₂)₄-;

実施例 6, 式 I/A-1 の化合物、ここで Y = -(CH₂)₂-O-(CH₂)₃-;

実施例 25, 式 I/A-1 の化合物、ここで Y = -(CH₂-CH₂-O)₄-(CH₂)₃-

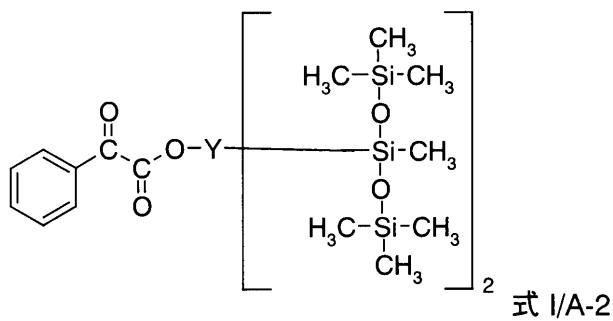
【0189】

A - 2 Aは式I I I [式中、n = 1；m = 0；p = 0；x > 1；G₁ = -O-Si-(CH₃)₃；G₂ = -Si-(CH₃)₃]の基である、

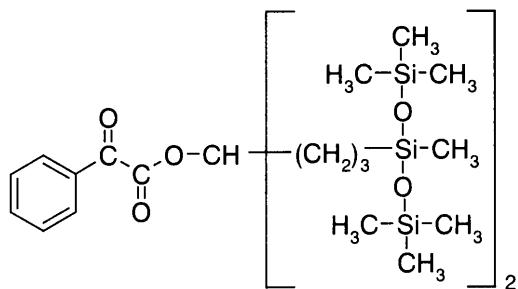
【0190】

【化51】

40



10

実施例 10, $Y = -(CH_2)_2-((CH_2)_3)_2$; $x = 2$

20

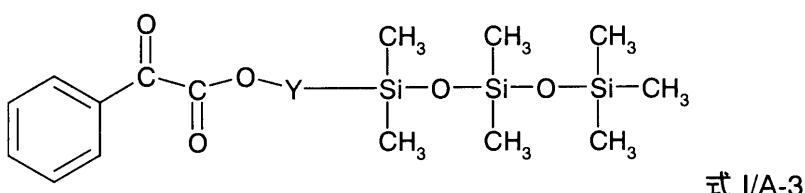
実施例 12, $Y = -CH_2-C(C_2H_5)-CH_2-O-(CH_2)_3)_2$; $x = 2$ 実施例 17, $Y = -CH_2-C-(CH_2-O-(CH_2)_3)_3$; $x = 3$

【0191】

A - 3 A は式 I I I [式中、 $n = 1$; $m = 0$; $p = 1$; $x = 1$; $G_1 = CH_3$; $G_2 = -Si-(CH_3)_3$] の基である、

【0192】

【化52】



30

化合物 B, 式 I/A-3 の化合物、ここで $Y = -(CH_2)_3-$;化合物 C, 式 I/A-3 の化合物、ここで $Y = -(CH_2)_4-$;実施例 2, 式 I/A-3 の化合物、ここで $Y = -(CH_2)_6-$;

40

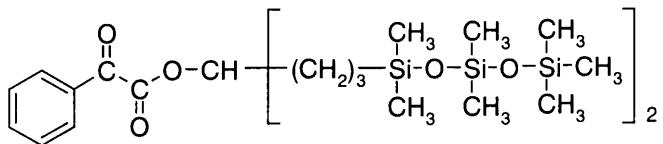
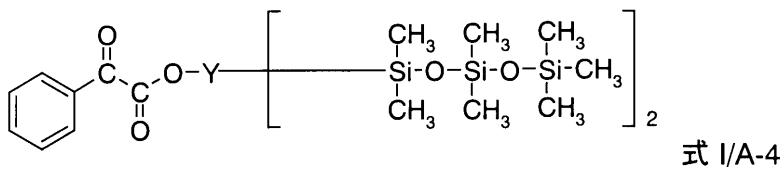
実施例 7, 式 I/A-3 の化合物、ここで $Y = -(CH_2)_2-O-(CH_2)_3-$;

【0193】

A - 4 A は式 I I I [式中、 $n = 1$; $m = 0$; $p = 1$; $x = 2$; $G_1 = CH_3$; $G_2 = -Si-(CH_3)_3$] の基である、

【0194】

【化53】



10

実施例 11, 式 I/A-4 の化合物、ここで $Y = -(CH_2)_2(CH_2)_3-$;

実施例 13, 式 I/A-4 の化合物、ここで $Y = -CH_2-C(C_2H_5)_2-(CH_2-O-(CH_2)_3)_2$

【0195】

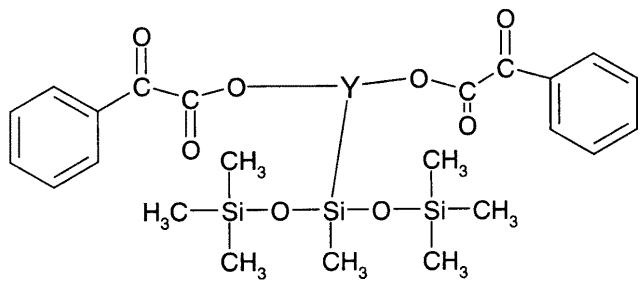
B. 式 I の化合物、式中、R = フェニル；r = 2；s = 1；そして

B-1 A は式 I I I [式中、n = 1；m = 0；p = 0；x = 1；G₁ = -O-Si-(CH₃)₃；G₂ = -Si-(CH₃)₃] の基である、

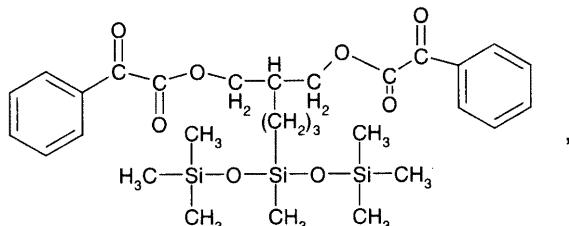
【0196】

【化54】

20



式 I/B-1



10

実施例 21, 式 I/B-1 の化合物、ここで $Y = (-CH_2)(-CH_2)-C(H)(CH_2)_3-$;

(式 Y-1、ここで $a=1, b=1, c=3, R_{24} = H$)

実施例 14, 式 I/B-1 の化合物、ここで $Y = (-CH_2)(-CH_2)C(CH_2-CH_3)(CH_2-O-(CH_2)_3-$)

20

(式 Y-5、ここで $a=1, b=1, c=1, d=3, R_{24} = C_2H_5$)

実施例 18, 式 I/B-1 の化合物、ここで $Y = -C(H)(CH_2-)(CH_2-O-CH_2CH_2CH_2-)$

(式 Y-5、ここで $a=1, b=0, c=1, d=3, R_{24} = H$)

化合物 D, 式 I/B-1 の化合物、ここで $Y = (-CH_2)(-CH_2)C(H)(O-CH_2CH_2CH_2-)$,

(式 Y-2、ここで $a=1, b=1, c=3, R_{24} = H$)

化合物 E, 式 I/B-1 の化合物、ここで $Y = -C(H)(CH_2CH_2-)(CH_2CH_2CH_2-)$

(式 Y-1、ここで $a=2, b=0, c=3, R_{24} = H$)

30

化合物 F, 式 I/B-1 の化合物、ここで $Y = -C(H)(CH_2-CH(CH_3)-)(CH_2CH_2CH_2-)$

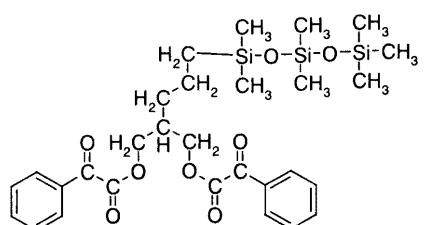
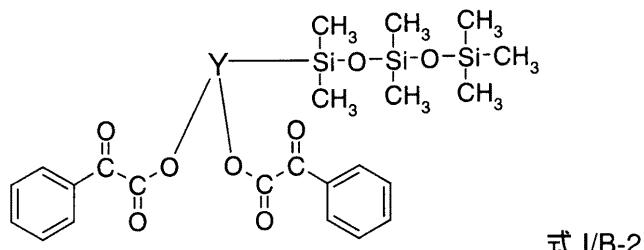
(式 Y-6、ここで $a=0, b=1, c=3, R_{24} = H, R_{25} = CH_3$)

【 0 1 9 7 】

B - 2 A は式 I I I [式中、 $n = 1$; $m = 0$; $p = 1$; $x = 1$; $G_1 = -CH_3$; $G_2 = -Si-(CH_3)_3$] の基である、

【 0 1 9 8 】

【 化 5 5 】



10

化合物 G, 式 I/B-2 の化合物、ここで $Y = (-CH_2)(-CH_2)C(H)(CH_2CH_2CH_2^-)$
(式 Y-1 、ここで $a=1, b=1, c=3, R_{24} = H$)

化合物 H, 式 I/B-2 の化合物、ここで $Y = (-CH_2)(-CH_2)C(H)(O-CH_2CH_2CH_2^-)$
(式 Y-2 、ここで $a=1, b=1, c=3, R_{24} = H$)

20

化合物 I, 式 I/B-2 の化合物、ここで $Y = -C(H)(CH_2CH_2^-)(CH_2CH_2CH_2^-)$
(式 Y-1 、ここで $a=0, b=2, c=3, R_{24} = H$)

化合物 K, 式 I/B-2 の化合物、ここで $Y = -C(H)(CH_2-CH(CH_3)-)(CH_2CH_2CH_2^-)$
(式 Y-6 、ここで $a=0, b=1, c=3, R_{25} = CH_3$)

実施例 15, 式 I/B-2 の化合物、ここで $Y = (-CH_2)(-CH_2)C(CH_2-CH_3)(CH_2-O-(CH_2)_3^-)$
(式 Y-5 、ここで $a=1, b=1, c=1, d=3, R_{24} = C_2H_5$)

実施例 19, 式 I/B-2 の化合物、ここで $Y = -C(H)(CH_2^-)(CH_2-O-CH_2CH_2CH_2^-)$
(式 Y-5 、ここで $a=0, b=1, c=1, d=3, R_{24} = H$)

30

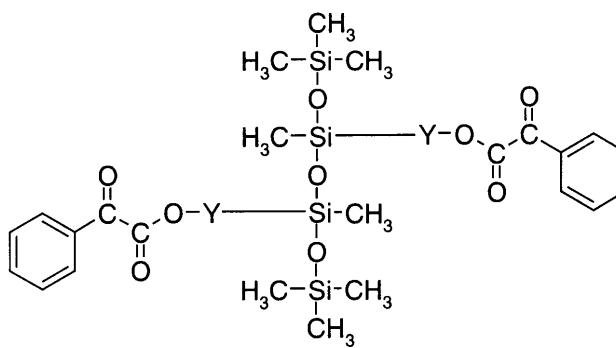
【 0 1 9 9 】

C . 式 I の化合物、式中、 $R = フェニル$; $r = 1$; $s = 2$; そして

C - 1 A は式 I I I [式中、 $n = 2$; $m = 0$; $p = 0$; $x = 1$; $-O-Si-(CH_3)_3$; $G_2 = -Si-(CH_3)_3$] の基である、

【 0 2 0 0 】

【 化 5 6 】



式 I/C-1

10

実施例 3 式 I/C-1 の化合物、ここで $Y = -(CH_2)_6-$;実施例 8 式 I/C-1 の化合物、ここで $Y = (CH_2)_2-O-(CH_2)_3-$;化合物 L 式 I/C-1 の化合物、ここで $Y = -(CH_2)_3-$;化合物 M 式 I/C-1 の化合物、ここで $Y = -(CH_2)_4-$;

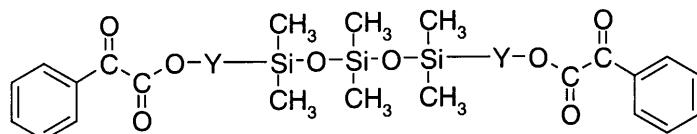
【0201】

C - 2 A は式 I II I [式中、 $n = 2$; $m = 0$; ; $x = 1$; $G_1 = -CH_3$; $G_2 = -CH_3$ 、ただし、 G_2 は酸素を介さずに直接ケイ素原子に結合している] の基である、

20

【0202】

【化57】



式 I/C-2 ,

実施例 4, 式 I/C-2 の化合物、ここで $Y = -(CH_2)_6-$; $p=1$

30

実施例 9, 式 I/C-2 の化合物、ここで $Y = (CH_2)_2-O-(CH_2)_3-$; $p=1$ 実施例 24, 式 I/C-2 の化合物、ここで $Y = -(CH_2)_6-$, $p=8$ 化合物 N, 式 I/C-2 の化合物、ここで $Y = -(CH_2)_3-$; $p=1$ 化合物 O, 式 I/C-2 の化合物、ここで $Y = -(CH_2)_4-$; $p=1$

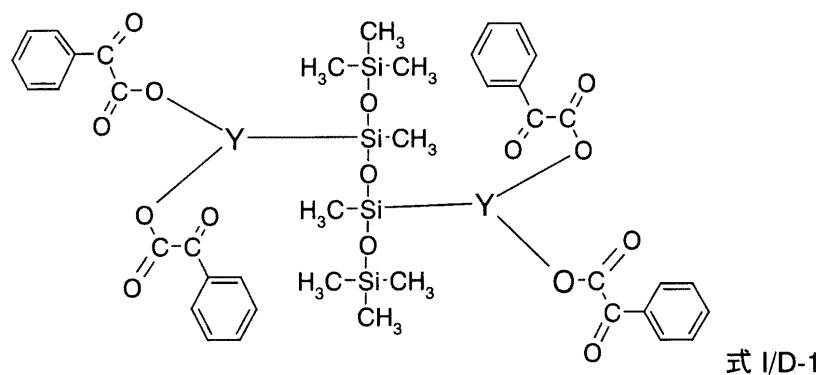
【0203】

D . 式 I の化合物、式中、 $R =$ フェニル ; $r = 2$; $s = 2$; そしてD - 1 A は式 I II I [式中、 $n = 2$; $m = 0$; $p = 0$; $x = 1$; $G_1 = -O-Si-($ $CH_3)_3$; $G_2 = -Si-(CH_3)_3$] の基である、

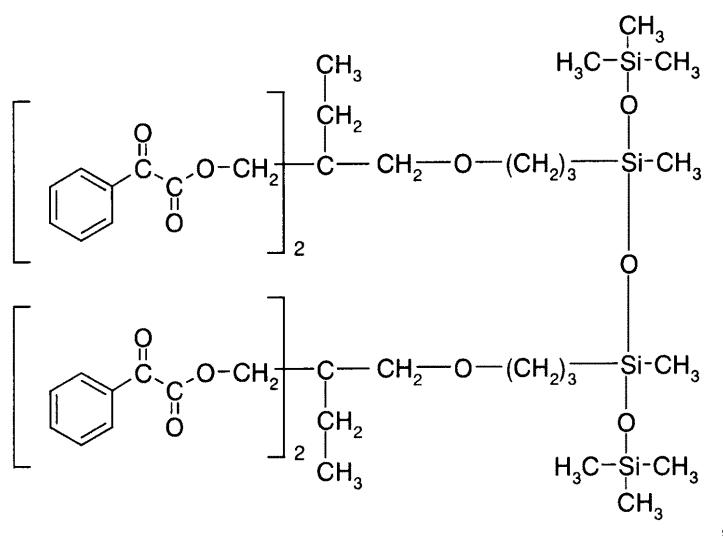
40

【0204】

【化58】



10



20

実施例 16 式 I/D-1 の化合物、ここで $Y = -CH_2-C(-CH_2)-(-CH_2-CH_3)-CH_2-O-(CH_2)_3-$ 、
(式 Y-5、ここで $a=1, b=1, c=1, d=3, R_{24} = C_2H_5$)

実施例 20 式 I/D-1 の化合物、ここで $Y = -CH_2-(CH_2)-CH_2-O-(CH_2)_3-$ 、
(式 Y-5、ここで $a=0, b=1, c=1, d=3, R_{24} = H$)

実施例 23 式 I/D-1 の化合物、ここで $Y = (-CH_2)(-CH)(CH_2)-((CH_2)_3-)$ 、
(式 Y-1、ここで $a=1, b=1, c=3, R_{24} = H$)

化合物 P 式 I/D-1 の化合物、ここで $Y = (-CH_2)C(H)(CH_2)-O-CH_2CH_2CH_2-$ 、
(式 Y-2、ここで $a=1, b=1, c=3, R_{24} = H$)

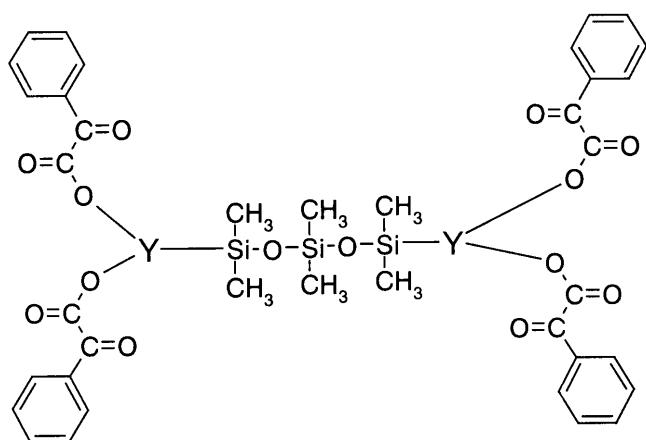
【0205】

D - 2 A は式 I I I [式中、 $n = 2$; $m = 0$; $p = 1$; $x = 1$; $G_1 = -CH_3$; $G_2 = -CH_3$ 、ただし、 G_2 は酸素を介さずに直接ケイ素原子に結合している] の基である、

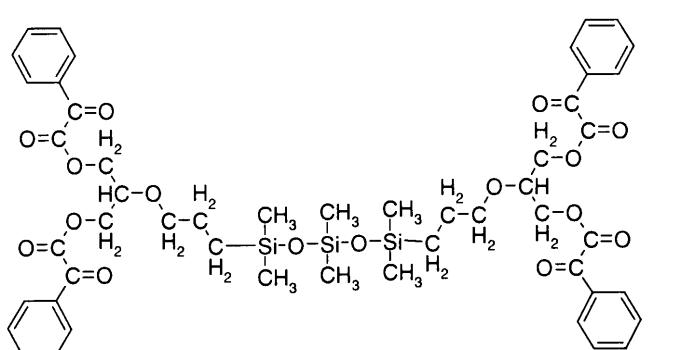
【0206】

【化59】

40



10



20

化合物 R

式 I/D-2 の化合物、ここで $Y = -CH_2-C(H)(CH_2)-(O-CH_2CH_2CH_2-)$
(式 Y-2、ここで $a=1, b=1, c=3, R_{24} = H$)

実施例 22

式 I/D-1 の化合物、ここで $Y = -CH_2-CH(-CH_2)-(CH_2)_3-$
(式 Y-1、ここで $a=1, b=1, c=3, R_{24} = H$)

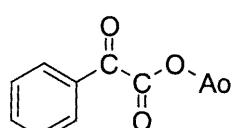
30

【0207】

E. 式 I の化合物、式中、 $R =$ フェニル； Y は単結合； $r = 1$ ； $s = 1$ ；そして、 A は基 A_0 である、

【0208】

【化60】



式 I/E

40

実施例 26, 式 II/E の化合物、ここで $Ao = C_{18}H_{37}$ 実施例 27, 式 II/E の化合物、ここで $Ao = C_{28}H_{57}$ 実施例 30, 式 II/E の化合物、ここで $Ao = -CH_2-CH_2-(CF_2)_7-CF_3$

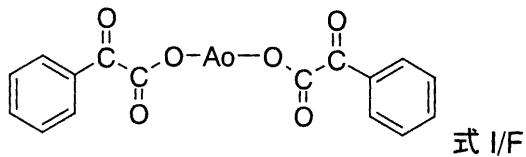
【0209】

F. 式 I の化合物、式中、 $R =$ フェニル； Y は単結合； $r = 1$ ； $s = 2$ ；そして、 A は基 A_0 である、

【0210】

【化61】

50



実施例 28, 式 II/E の化合物、ここで $Ao = C_{16}H_{32}$

実施例 29, 式 II/E の化合物、ここで $Ao = C_{12}H_{24}$

化合物 U, 式 II/E の化合物、ここで $Ao = C_{10}F_{20}$

10

化合物 V, 式 II/E の化合物、ここで $Ao = -CH_2-CH_2-C_4F_8$

化合物 W, 式 II/E の化合物、ここで $Ao = -CH_2-CH_2-C_{18}F_{37}$

【 0 2 1 1 】

好みしい方法は、

R は式 II の基であり、ここで

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および R_5 は互いに独立に、水素原子；非置換の $C_1 - C_{12}$ アルキル；1 以上の非連続の酸素原子で割り込まれた $C_2 - C_{12}$ アルキルであり；または OR_6 ； SR_7 ； NR_8R_9 ；ハロゲン；非置換フェニルであり、ここで置換基 OR_6 、 SR_7 、 NR_8R_9 は、 R_6 、 R_7 、 R_8 および / または R_9 の基を介して、フェニル環上の他の置換基またはフェニル環の炭素原子の一つと 5 員環または 6 員環を形成してもよく；

20

R_6 および R_7 は互いに独立に、水素原子；非置換の $C_1 - C_{12}$ アルキル； OH 置換 $C_1 - C_{12}$ アルキル；非置換フェニル、シクロペンチル、またはシクロヘキシルであり；

R_8 および R_9 は互いに独立に、水素原子；非置換の $C_1 - C_{12}$ アルキル； OH もしくはフェニル置換 $C_1 - C_{12}$ アルキル；フェニル、- (CO) R_{10} ；あるいは R_8 および R_9 は、それらに結合した窒素原子と共に、- O - もしくは NR_{12} - で割り込まれまたは割り込まれていない 5 員環、6 員環または 7 員環を形成し；

R_{10} は、 $C_1 - C_8$ アルキルあるいは非置換または $C_1 - C_4$ アルキルおよび / もしくは $C_1 - C_4$ アルコキシ置換フェニルであり；

R_{12} は、水素原子；非置換または OH もしくは $C_1 - C_4$ アルコキシ置換 $C_1 - C_8$ アルキル；非置換または OH 、 $C_1 - C_4$ アルキルもしくは $C_1 - C_4$ アルコキシ置換フェニルであり；

30

A は、 s が 1 の場合、界面活性基 A_0 (A_0 は非置換の $C_6 - C_{30}$ アルキルまたはハロゲン - 置換 $C_6 - C_{30}$ アルキルであり、1 以上の - O - 、 - S - もしくは NR_{12} - で割り込まれまたは割り込まれていない) であるか、

または式 III (式中、 G_1 および G_2 は上に示した定義を有し、そして

R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} および R_{22} は互いに独立に、 $C_1 - C_8$ アルキル、フェニル、 $C_2 - C_6$ ヒドロキシアルキル、 $C_2 - C_6$ アミノアルキル、シクロペンチルまたはシクロヘキシルであり；

R_{16} は、非置換の $C_1 - C_{18}$ アルキル；ヒドロキシ、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、ハロゲン、シクロヘキシル、シクロペンチルおよび / もしくは $N(R_8)(R_9)$ で置換された $C_1 - C_{18}$ アルキル；非置換フェニル； $C_1 - C_{12}$ アルキル、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、ハロゲン、ヒドロキシおよび / もしくは $N(R_8)(R_8)$ で置換されたフェニル；またはシクロヘキシル、- ペンチルである) の界面活性基のいずれかであり；

40

A は、 s が 2 の場合、式 III の基または基 A_1 (A_1 は非置換の $C_6 - C_{30}$ アルキレンまたはハロゲン - 置換 $C_6 - C_{30}$ アルキレンであり、1 以上の - O - 、 - S - もしくは NR_{12} - で割り込まれまたは割り込まれていない) のいずれかであり；

r は上で定義されたとおりであり；

s は 1 ~ 10、とくに 1 または 2 の数であり；ただし、 A が A_0 または A_1 である場合、 s は 1 または 2 であり；

50

n は 1 ~ 10 の数であるか、またはシロキサン出発物質がオリゴマーのシロキサンの混合物であるときは、n は 1 未満であってもよいが、0 より大きく；

m は、0 ~ 10 の数であり；

p は、0 ~ 100 の数であり；

x は、1、2 または 3 であり；

Y は上で定義されたとおりである、方法である。

【0212】

とくに好ましいものは、

R はフェニルであり、

A は、s が 1 の場合、界面活性基 A₀ (A₀ は非置換またはハロゲン - 置換 C₁₂ - C₃₀ アルキルである) であるか；

または式 I II (式中、G₁ および G₂ は上に示した定義を有し、そして R₁₃、R₁₄、R₁₅、R₁₆、R₁₇、R₁₈、R₁₉、R₂₀、R₂₁ および R₂₂ はメチルである) の界面活性基のいずれかであり；

A は、s が 2 の場合、界面活性基 A₁ (A₁ は非置換またはハロゲン - 置換 C₁₂ - C₃₀ アルキレンである) であるか、

または式 I II (式中、G₁ および G₂ は上に示した定義を有し、そして R₁₃、R₁₄、R₁₅、R₁₆、R₁₇、R₁₈、R₁₉、R₂₀、R₂₁ および R₂₂ はメチルである) の界面活性基であり；

r は 1 または 2 であり；

s は 1 または 2 であり；

n は 1 ~ 10 の数であるか、またはシロキサン出発物質がオリゴマーのシロキサンの混合物であるときは、n は 1 未満であってもよいが、0 より大きく；

m は、0 ~ 10 の数であり；

p は、0 ~ 100 の数であり；

x は、1、2 または 3 であり；

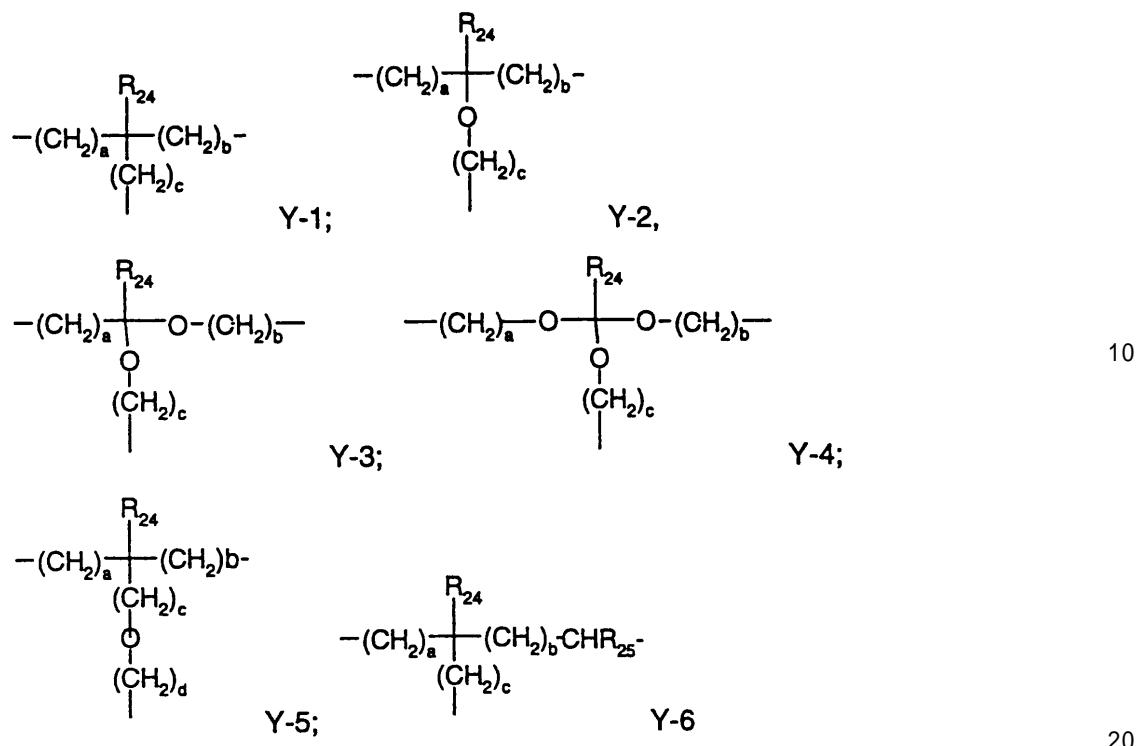
Y は、r = 1 および x = 1 の場合、2 倍の基、C₁ - C₁₀ アルキレン、C₂ - C₁₀ アルケニレン、C₂ - C₁₀ アルキニレン、- (C₂H₂)_a - O - 、- [(C₂H₂)_a - O - (C₂H₂)_b]_c - 、- [(C₂H₂)_a - O] - (C₂H₂)_b - 、- (C₂H₂)_a - O - (C₂H₂)_b - O - 、- (C₂H₂)_a - C₁₀ アルケニレン) - O - (C₂H₂)_a - 、- (C₂ - C₁₀ アルキニレン) - O - (C₂H₂)_a - であり、

Y は、r = 1 および x > 1 の場合、- C R₂₃ - [(C₂H₂)_b]₂、- C - [(C₂H₂)_b]₃ ; (C₂H₂)_a - C H - [(C₂H₂)_b]₂ ; (C₂H₂)_a - C - [(C₂H₂)_b]₃ ; - C R₂₃ - [(C₂H₂)_a - O - (C₂H₂)_b]₂ ; - C - [(C₂H₂)_a - O - (C₂H₂)_b]₃ ; (C₂H₂)_a - C R₂₃ - [(C₂H₂)_a - O - (C₂H₂)_b]₂ ; (C₂H₂)_a - C - [(C₂H₂)_a - O - (C₂H₂)_b]₃ であり、そして R₂₃ は水素または C₁ - C₄ アルキルであり；

Y は、r = 2 の場合、式：

【0213】

【化 6 2】

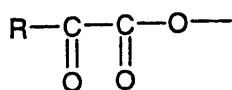


【0214】

の3価の基であり、そしてR₂₄は水素またはC₁ - C₄アルキルであり、R₂₅はC₁ - C₄アルキルであり、そして光開始剤基

【0215】

【化63】



【0216】

30

に対して結合される側では、常に少なくとも1個のメチレン基がある必要があり；そしてYは、AがA₀またはA₁の定義を有する場合、単結合であり、

aは1~10の数であり；

b、cおよびdは互いに独立に、0~10の数であり；ただし、それらは、当該メチレン基が二つの酸素原子または一つの酸素原子と一つの窒素原子の間にある場合は、少なくとも1であり、そして

qは1~10の数である、

方法である。

【0217】

とくに極めて好ましいものは、シロキサンを含有する、式Iの界面活性光開始剤を用いる方法であり、即ち、

Rはフェニルであり、

Aは式III (式中、G₁およびG₂は上に示した定義を有し、そしてR₁₃、R₁₄、R₁₅、R₁₆、R₁₇、R₁₈、R₁₉、R₂₀、R₂₁およびR₂₂はメチルである)の界面活性基であり；

rは1または2であり；

sは1または2であり；

nは1~10の数であるか、またはシロキサン出発物質がオリゴマーのシロキサンの混合物であるときは、nは1未満であってもよいが、0より大きく；

mは、0~10の数であり；

pは、0~100の数であり；

40

50

x は、1、2 または 3 であり；

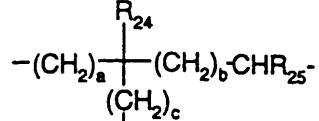
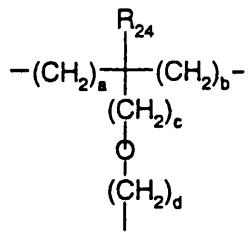
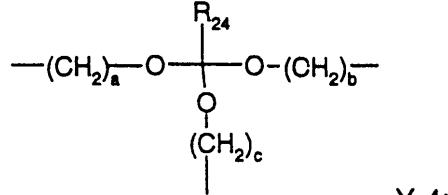
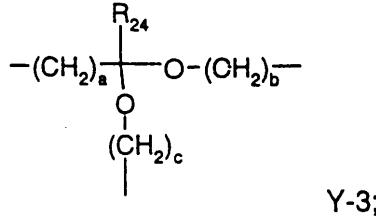
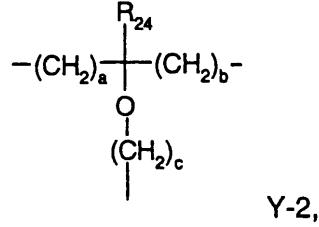
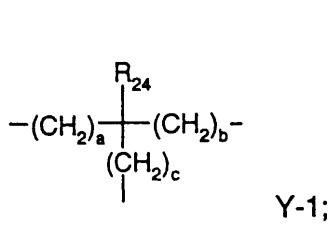
Y は、 $r = 1$ および $x = 1$ の場合、2 値の基、 $C_1 - C_{10}$ アルキレン、 $C_2 - C_{10}$ アルケニレン、 $C_2 - C_{10}$ アルキニレン、 $- (CH_2)_a - O -$ 、 $- [(CH_2)_a - O - (CH_2)_b]_c$ 、 $- - [(CH_2)_a - O]_q - (CH_2)_b -$ 、 $- (CH_2)_a - O - (CH_2)_b - O -$ 、 $- (C_2 - C_{10}$ アルケニレン $) - O - (CH_2)_a -$ 、 $- (C_2 - C_{10}$ アルキニレン $) - O - (CH_2)_a -$ であり、

Y は、 $r = 1$ および $x > 1$ の場合、 $- CR_{23} - [(CH_2)_b]_2$ 、 $- C - [(CH_2)_b]_3$ ； $(CH_2)_a - CH - [(CH_2)_b]_2$ ； $(CH_2)_a - C - [(CH_2)_b]_3$ ； $- CR_{23} - [(CH_2)_a - O - (CH_2)_b]_2$ ； $- C - [(CH_2)_a - O - (CH_2)_b]_3$ ； $(CH_2)_a - CR_{23} - [(CH_2)_a - O - (CH_2)_b]_2$ ； $(CH_2)_a - C - [(CH_2)_a - O - (CH_2)_b]_3$ であり、そして R_{23} は水素または $C_1 - C_4$ アルキルであり、

Y は、 $r = 2$ の場合、式：

【0218】

【化64】

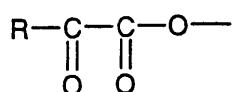


【0219】

の 3 値の基であり、 R_{24} は水素または $C_1 - C_4$ アルキルであり、 R_{25} は $C_1 - C_4$ アルキルであり、そして光開始剤基

【0220】

【化65】



【0221】

に対して結合される側では、常に少なくとも 1 個のメチレン基がある必要があり；そして a は 1 ~ 10 の数であり；

b 、 c および d は互いに独立に、0 ~ 10 の数であり；ただし、それらは、当該メチレン基が二つの酸素原子または一つの窒素原子と一つの酸素原子の間にある場合は、少なくと

10

20

30

40

50

も 1 であり、そして
q は 1 ~ 10 の数である、
方法である。

【 0 2 2 2 】

使用される光開始剤はまた、シロキサンを含有する式 I の光開始剤と、A が A₀ または A₁ である式 I の光開始剤の混合物であってもよい。

【 0 2 2 3 】

本発明によれば、光開始剤は、ラジカル的に重合し得る系に使用され、その目的は、優れた特性を有する硬化表面を得ることである。この目的が達成されるためには、光開始剤が硬化される配合物の表面に堆積することが重要である。上記で既に説明したように、これは、光開始剤上の適切な置換基により達成される。しかしながら、表面特性の改善は、そのような開始剤を、純粋に光硬化性の系のみではなく、熱硬化 / 光硬化性配合物の混合においても使用することにより達成することができる。したがって本発明は、また、式 I の光開始剤の純粋に光硬化性の配合物における使用および、式 I の光開始剤の、光化学的および熱的に硬化性の配合物の混合における使用の双方を提供する。熱硬化は、曝露の前、その間またはその後に実施しうる。

【 0 2 2 4 】

したがって本発明は、また、光硬化性配合物が、熱架橋性化合物 (C) の少なくとも 1 種を更なる成分として含み、そして配合物は、波長が 200 ~ 赤外領域に広がる光に曝露すること、並びにその前、それと同時に / またはそれに続いて加熱することにより硬化される、上記の方法を提供する。

【 0 2 2 5 】

本発明により、式 I の化合物は、エチレン性不飽和化合物またはそのような化合物を含んでなる混合物の光重合用の、界面活性光開始剤として使用しうる。式 I の化合物は、当該配合物の表面に向かって配向する。本発明によれば、式 I の開始剤は、シロキサン改質樹脂を含んでなる配合物において使用されない。何故ならば、そのような配合物では表面での堆積が起こらず、その代わり、開始剤は配合物と相溶であり、したがって容易に配合物と混和するからである。

【 0 2 2 6 】

本発明はまた、エチレン性不飽和重合性化合物を含む重合性混合物に式 I の界面活性光開始剤を添加することを含んでなる、エチレン性不飽和重合性化合物を含むコーティングの表面に光開始剤を堆積するのを生起させる方法を提供する。

【 0 2 2 7 】

光開始剤は、他の光開始剤 (E) および / または更なる添加剤 (D) と組み合わせても使用しうる。

【 0 2 2 8 】

したがって、本発明は、また、(A) エチレン性不飽和のフリーラジカル光重合性化合物の少なくとも 1 種；および (B) 式 I の界面活性光開始剤の少なくとも 1 種を含む光重合性組成物に関する（ただし、式 I の化合物中の A が基 A₀ または A₁ でない場合、組成物は、光開始剤以外に、いかなるシロキサン改質樹脂も含有しない）。

【 0 2 2 9 】

本発明は、更に、(A) エチレン性不飽和のフリーラジカル光重合性化合物の少なくとも 1 種；(B) 式 I の界面活性光開始剤の少なくとも 1 種；および (C) 热架橋性化合物の少なくとも 1 種を含む光重合性配合物に関する（ただし、式 I の化合物中の A が基 A₀ または A₁ でない場合、配合物は、光開始剤以外に、いかなるシロキサン改質樹脂も含有しない）。

【 0 2 3 0 】

本発明によれば、配合物は、更に異なる光開始剤 (E) および / または更なる添加剤 (D) も含んでよい。熱架橋用触媒を加えることも可能である。適切な例は、あとで後述する。

10

20

30

40

50

【0231】

不飽和化合物(A)は、1以上のオレフィン性二重結合を含有しうる。それらは低分子量(モノマー性)または比較的高分子量(オリゴマー性)であってもよい。二重結合を有するモノマーの例としては、アルキルまたはヒドロキシアルキルアクリラート類またはメタクリラート類であり、例えばメチル、エチル、ブチル、2-エチルヘキシルまたは2-ヒドロキシエチルアクリラート、イソボルニルアクリラート、メチルアクリラートまたはエチルメタクリラートである。他の例としては、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、ビニルエステル類、例えば酢酸ビニル、ビニルエーテル類、例えばイソブチルビニルエーテル、スチレン、アルキルスチレンおよびハロスチレン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニルまたは塩化ビニリデンである。

10

【0232】

2以上の二重結合を有するモノマーの例としては、エチレングリコールジアクリラート、プロピレングリコールジアクリラート、ネオペンチルグリコールジアクリラート、ヘキサメチレングリコールジアクリラートおよびビスフェノールAジアクリラート、4,4'-ビス(2-アクリロイルオキシエトキシ)ジフェニルプロパン、トリメチロールプロパントリアクリラート、ペンタエリトリートルトリアクリラートまたはテトラアクリラート、ビニルアクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルスクシナート、ジアリルフタラート、トリアリルホスファート、トリアリルイソシアヌラートあるいはトリス(2-アクリロイルエチル)イソシアヌラートである。

20

【0233】

比較的高分子量(オリゴマー性)のポリ不飽和化合物の例としては、アクリル化エポキシ樹脂およびアクリル化またはビニルエーテル-もしくはエポキシ基含有ポリエステル類、ポリウレタン類およびポリエーテル類である。不飽和オリゴマーの更なる例としては、不飽和ポリエステル樹脂(これは、通常、マレイン酸、フタル酸および1種以上のジオール類から調製され、約500~3000の分子量を有する)である。これらの他に、ビニルエーテルモノマーおよびオリゴマー、並びにポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリビニルエーテルおよびエポキシド主鎖を有するマレイン酸を末端基とするオリゴマーも使用できる。とくに、国際公開第90/01512号明細書に記載された、ビニルエーテル基を有するオリゴマーとポリマーの組み合わせが好適である。また、ビニルエーテルおよびマレイン酸により官能化されているモノマーのコポリマーも好適である。

30

【0234】

同様に、1以上のフリーラジカル重合性二重結合を含有する化合物も好適である。これらの化合物において、フリーラジカル重合性二重結合は好ましくは(メタ)アクリロイル基の形態である。この箇所および以下において、(メタ)アクリロイルおよび(メタ)アクリルは、それぞれ、アクリロイルおよび/またはメタクリロイル、並びにアクリルおよび/またはメタクリルを意味する。好ましくは、少なくとも2個の重合性二重結合が分子中に、(メタ)アクリロイル基の形態で存在する。当該化合物は、例えば、ポリ(メタ)アクリラートの(メタ)アクリロイル-官能性オリゴマー状および/またはポリマー状の化合物を含みうる。この化合物の数平均分子量は、例えば300~10000、好ましくは800~10000である。好ましくはフリーラジカル重合性二重結合を(メタ)アクリロイル基の形態で含有する化合物は、慣用の方法により、例えばポリ(メタ)アクリラートを(メタ)アクリル酸と反応させることにより得ることができる。これら調製方法および他の調製方法は、文献に記載されており、当業者に公知である。この種の不飽和オリゴマーはまた、プレポリマーとも呼ばれる。

40

【0235】

官能化されているアクリラート類も好適である。そのような官能化されているアクリラートおよびメタクリラートポリマーの主鎖(基本ポリマー)を形成するために通常使用される適切なモノマーの例としては、アクリラート、メチルアクリラート、メチルメタクリラート、エチルアクリラート、エチルメタクリラート、n-ブチルアクリラート、n-ブチルメタクリラート、イソブチルアクリラート、イソブチルメタクリラート、2-エチルヘ

50

キシリアクリラート、2-エチルヘキシリメタクリラート等である。加えて、適切な量の官能性モノマーが、官能性ポリマーが得られるように重合の間に共重合される。酸-官能化アクリラートまたはメタクリラートポリマーは、酸-官能性モノマー、例えばアクリル酸およびメタクリル酸を使用して得られる。ヒドロキシ-官能性アクリラートまたはメタクリラートポリマーは、ヒドロキシ-官能性モノマー、例えば2-ヒドロキシエチルメタクリラート、2-ヒドロキシプロピルメタクリラートおよび3,4-ジヒドロキシブチルメタクリラートから生成される。エポキシ-官能化アクリラートまたはメタクリラートポリマーは、エポキシ-官能性モノマー、例えばグリシジルメタクリラート、2,3-エポキシブチルメタクリラート、3,4-エポキシブチルメタクリラート、2,3-エポキシシクロヘキシリメタクリラート、10,11-エポキシウンデシルメタクリラート等を使用して得られる。同様に、例えば、イソシアナート-官能化ポリマーを、イソシアナート-官能化モノマー、例えばメタ-イソプロペニル-、-ジメチルベンジルイソシアナートから調製しうる。

【0236】

とくに適切な化合物は、例えばエチレン性不飽和モノもしくはポリ官能性カルボン酸類およびポリオール類またはポリエポキシド類のエステル類であり、また、エチレン性不飽和基を鎖または側基に有するポリマー、例えば不飽和ポリエステル類、ポリアミド類およびポリウレタン類並びにそれらのコポリマー、アルキド樹脂、ポリブタジエンおよびブタジエンコポリマー、ポリイソブレンおよ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およびコポリマー、並びにそのようなポリマーの1以上の混合物である。

【0237】

適切なモノまたはポリ官能不飽和カルボン酸類の例としては、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、マレイン酸およびフマル酸、並びに不飽和脂肪酸、例えばリノール酸またはオレイン酸である。アクリル酸およびメタクリル酸が好ましい。

【0238】

飽和ジカルボン酸類またはポリカルボン酸類と、不飽和カルボン酸類との混合物も使用し得る。適切な飽和ジまたはポリカルボン酸類の例としては、テトラクロロフタル酸、テトラブロモフタル酸、フタル酸、トリメリット酸、ヘプタンジカルボン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、ヘキサヒドロフタル酸等が挙げられる。

【0239】

適切なポリオール類としては、芳香族および、とくに脂肪族および脂環式ポリオール類が挙げられる。芳香族ポリオール類の例としては、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、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およびレゾールである。ポリエポキシド類の例としては、上記のポリオール類、とくに芳香族ポリオール類とエピクロロヒドリンに基づくものである。更に、適切なポリオール類として、ポリマー鎖または側鎖にヒドロキシル基を含有するポリマーおよびコポリマーが挙げられ、例えば、ポリビニルアルコールおよびそのコポリマーまたはポリヒドロキシアルキルメタクリラート類もしくはそのコポリマーである。更なる適切なポリオール類は、ヒドロキシル末端基を有するオリゴエステル類である。

【0240】

脂肪族および脂環式ポリオール類の例としては、好ましくは炭素原子2~12個を有するアルキレンジオール類であり、例えばエチレングリコール、1,2-または1,3-プロパンジオール、1,2-、1,3-または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類、1,3-シクロペンタンジオール、1,2-、1,3-または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、グリセリン、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

10

20

30

40

50

エリトリトール、ジペンタエリトリトールおよびソルビトールである。

【0241】

ポリオール類は、1以上異なる不飽和カルボン酸により部分的にまたは完全にエステル化されていてもよく、部分エステルにおける遊離ヒドロキシル基が、改質、例えばエーテル化または他のカルボン酸によりエステル化されうる。

【0242】

エステル類の例は次のとおり：トリメチロールプロパントリアクリラート、トリメチロールエタントリアクリラート、トリメチロールプロパントリメタクリラート、トリメチロールエタントリメタクリラート、テトラメチレングリコールジメタクリラート、トリエチレングリコールジメタクリラート、テトラエチレングリコールジアクリラート、ペンタエリトリトールジアクリラート、ペンタエリトリトールトリオクタアクリラート、ジペンタエリトリトールジアクリラート、ジペンタエリトリトールトリオクタアクリラート、ジペンタエリトリトールジメタクリラート、ジペンタエリトリトールペンタアクリラート、ジペンタエリトリトールヘキサアクリラート、トリペンタエリトリトールオクタアクリラート、ペンタエリトリトールジメタクリラート、ペンタエリトリトールトリメタクリラート、ジペンタエリトリトールジメタクリラート、ジペンタエリトリトールテトラメタクリラート、トリペンタエリトリトールオクタメタクリラート、ペンタエリトリトールジイタコナート、ジペンタエリトリトールトリスイタコナート、ジペンタエリトリトールペンタイタコナート、ジペンタエリトリトールヘキサイタコナート、エチレンジオールジアクリラート、1,3-ブタンジオールジアクリラート、1,3-ブタンジオールジメタクリラート、1,4-ブタンジオールジイタコナート、ソルビトールトリアクリラート、ソルビトールテトラアクリラート、改質ペンタエリトリトールトリアクリラート、ソルビトールテトラメタクリラート、ソルビトールペンタアクリラート、ソルビトールヘキサアクリラート、オリゴエステルアクリラート類およびメタクリラート類、グリセリンジアクリラートおよびトリアクリラート、1,4-シクロヘキサンジアクリラート、分子量200~1500を有するポリエチレングリコールのビスアクリラート類およびビスマタクリラート類、並びにこれらの混合物。

【0243】

適切な成分(A)は、また、同一または異なる不飽和カルボン酸類と、アミノ基を好ましくは2~6個、とくに2~4個有する芳香族、脂環式および脂肪族ポリアミン類のアミド類である。そのようなポリアミン類の例としては、エチレンジアミン、1,2-または1,3-プロピレンジアミン、1,2-、1,3-または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アミンおよびジ(-アミノエトキシ)-またはジ(-アミノプロポキシ)エタンである。更なる適切なポリアミン類は、側鎖に更にアミノ基を有するポリマーおよ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類である。そのような不飽和アミド類の例としては、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メタクリルアミド、ビスマ(メタクリルアミドプロポキシ)エタン、-メタクリルアミドエチルメタクリラートおよびN-[(-ヒドロキシエトキシ)エチル]-アクリルアミドである。

【0244】

適切な不飽和ポリエステル類およびポリアミド類は、例えばマレイン酸とジオール類またはジアミン類から誘導される。マレイン酸は、他のジカルボン酸により部分的に置換されていてもよい。それらはエチレン性不飽和コモノマー、例えばスチレンと共に使用しうる。ポリエステル類およびポリアミド類は、また、ジカルボン酸とエチレン性不飽和ジオール類またはジアミン類から、とくに長鎖のもの、例えば炭素原子6~20個を有するものから誘導しうる。ポリウレタン類の例としては、飽和または不飽和ジイソシアナート類と飽和または不飽和ジオール類から合成されるものである。

10

20

30

40

50

【0245】

ポリブタジエンおよびポリイソプレン並びにそのコポリマーは公知である。適切なコモノマーの例としては、オレフィン類、例えばエチレン、プロパン、ブテン、ヘキセン、(メタ)アクリラート類、アクリロニトリル、スチレンまたは塩化ビニルが挙げられる。側鎖に(メタ)アクリラート基を有するポリマーも同じく公知である。それらは、例えばノボラック系エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応生成物；ビニルアルコールのホモポリマーもしくはコポリマーまたは(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ル誘導体；あるいはヒドロキシアルキル(メタ)アクリラートでエステル化された(メタ)アクリラートのホモポリマーおよびコポリマーであり得る。

【0246】

10

光重合性化合物(A)は、単独でまたはどのような所望の混合物としてでも使用しうる。好ましくはポリオール(メタ)アクリラート類の混合物として使用される。

【0247】

結合剤も本発明の配合物に添加することができ、これは、光重合し得る化合物が液体または粘性物質の場合にとくに適切である。結合剤の量は、全固形物に基づき、例えば5~95重量%、好ましくは10~90重量%、とくに40~90重量%であり得る。結合剤は、使用の分野およびその分野で要求される特性、例えば水性および有機溶媒系における展開性、基材への接着性および酸素に対する感受性に従って選択される。

【0248】

20

適切な結合剤は、例えば分子量約5000~2000000、好ましくは10000~1000000を有するポリマーである。その例としては、アクリラート類およびメタクリラート類のホモおよびコポリマー、例えばメチルメタクリラート/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)、ポリ(アクリル酸アルキル)；セルロースエステル類およびエーテル類、例えば酢酸セルロース、酢酸酯酸セルロース、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、環化ゴム、ポリエーテル類、例えば酸化ポリエチレン、酸化ポリプロピレン、ポリテトラヒドロフラン；ポリスチレン、ポリカーボナート、ポリウレタン、塩素化ポリオレフィン類、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およ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)、ポリマー、例えばポリカプロラクタムおよびポリ(ヘキサメチレンアジパミド)、ポリエステル類、例えばポリ(エチレングリコールテレフタラート)およびポリ(ヘキサメチレングリコールスクシナート)である。

【0249】

30

成分(A)として、即ち、UV硬化性成分として、下記の(C1)において記載される樹脂を使用することも可能である。とくに興味深いものの例は、反応性官能基を有する不飽和アクリラート類である。反応性官能基は、例えば、ヒドロキシル、チオール、イソシアナート、エポキシド、無水物、カルボキシル、アミノまたはブロックされたアミノ基から選択され得る。OH基含有不飽和アクリラート類の例としては、ヒドロキシエチルおよびヒドロキシブチルアクリラート類、または、グリシジルアクリラート類である。

【0250】

40

不飽和化合物はまた、非-光重合性被膜形成性成分と混合して使用し得る。これらは、例えば、物理的に乾燥性のポリマーまたは有機溶媒中のそれらの溶液、例えばニトロセルロースもしくはセルロースアセトブチラートでありうる。しかしながら、それらはまた、化学的にまたは熱的に硬化性の樹脂、例えばポリイソシアナート類、ポリエポキシド類またはメラミン樹脂でありうる。メラミン樹脂とは、メラミン(1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリアミン)の縮合物のみならず、メラミン誘導体をも意味する。一般に、その成分は、熱可塑性または熱硬化性樹脂、主には熱硬化性樹脂をベースとする被膜形成性結合剤を含んでなる。それらの例としては、アルキド、アクリル、ポリエステル、フェノール、メラミン、エポキシおよびポリウレタン樹脂並びにそれらの混合物である。熱硬化性樹脂を付加して用いることは、光重合と熱的な架橋の両方が行われるハイブリッド系と

50

して知られている系における使用に、重要である。

【0251】

成分(A)は、例えば下記、

【0252】

(A1) 1個以上のフリーラジカル重合性二重結合を有し、かつ付加反応および/または縮合反応(例は上に示されている)に反応性である、他の官能基の少なくとも1個を更に含有する化合物、

(A2) 1個以上のフリーラジカル重合性二重結合を有し、かつ付加反応および/または縮合反応(例は上に示されている)に反応性である、他の官能基の少なくとも1個を更に含有する化合物であり、付加的な反応性官能基は、成分(A1)の付加的な反応性官能基に対して相補性または反応性である、

(A3) 所望により、フリーラジカル重合性二重結合の他に存在する成分(A1)または(A2)からの官能基に対する付加反応および/または縮合反応に反応性である官能基の少なくとも1個を有する、少なくとも1個のモノマー、オリゴマーおよび/またはポリマー化合物

を含んでなるコーティング組成物を含んでなるものであってよい。

【0253】

成分(A2)は、それぞれのケースで、成分(A1)に対して反応性または相補性の基を有している。この意味で、それぞれのケースで、異なる種類の官能基が一つの成分中に存在することができる。成分(A3)中には、付加反応および/または縮合反応に反応性であり、フリーラジカル重合性二重結合の他に存在する、成分(A1)または(A2)の官能基と反応しうる官能基を含有する更なる成分が存在しうる。成分(A3)は、フリーラジカル重合性二重結合を含有しない。そのような(A1)、(A2)および(A3)の組み合わせの例は、国際公開第99/55785号明細書に見出すことができる。適切な反応性官能基の例は、例えばヒドロキシル、イソシアナート、エポキシ、無水物、カルボキシルおよびブロックされたアミノ基から選択される。例は、上に記載されている。

【0254】

成分(C)の構成成分は、例えばこの分野で慣用の熱硬化性コーティング系の構成成分である。したがって成分(C)は、2以上の構成成分を含み得る。

【0255】

成分(C)の例としては、-、-不飽和酸およびその誘導体から誘導されるオリゴマーおよび/またはポリマーであり、例としては、ポリアクリラート類およびポリメタクリラート類、並びにブチルアクリラートを用いて耐衝撃性が改質されたポリメチルメタクリラート類、ポリアクリルアミド類およびポリアクリロニトリル類である。成分(C)の更なる例としては、ウレタン類、一方は遊離ヒドロキシ基を有するポリエーテル類、ポリエスチル類およびポリアクリラート類から誘導され、他方は脂肪族または芳香族ポリイソシアナート類から誘導されるポリウレタン類並びにその前駆体である。したがって、成分(C)は、また、例えば置換アクリラートから誘導される、架橋性アクリル樹脂であり、例としてはエポキシアクリラート類、ウレタンアクリラート類またはポリエステルアクリラート類である。アルキド樹脂、ポリエステル樹脂およびアクリル樹脂、並びにメラミン樹脂、ウレア樹脂、イソシアナート類、イソシアヌラート類、ポリイソシアナート類、ポリイソシアヌラート類およびエポキシ樹脂で架橋されているそれらの変性物も成分(C)の構成成分になり得る。

【0256】

成分(C)は、例えば、一般的に熱可塑性または熱硬化性樹脂、主に熱硬化性樹脂をベースとするフィルム形成性結合剤を含んでなる。その例としては、アルキド、アクリル、ポリエステル、フェノール、メラミン、エポキシおよびポリウレタン樹脂並びにそれらの混合物である。その例は、例えば、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A18, pp. 368-426, VCH, Weinheim 1991に記載されている。

【0257】

10

20

30

40

50

成分 (C) は冷時硬化性または熱硬化性結合剤であってよく、硬化触媒の添加が有利である。結合剤の硬化を促進する適切な触媒は、例えば Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A18, p. 469, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1991 に記載されている。

【0258】

成分 (C) として適切な特定の結合剤の例は以下のとおりである。

【0259】

1. 硬化触媒を添加したあるいは添加しない、冷時架橋性または熱架橋性アルキド、アクリラート、ポリエステル、エポキシもしくはメラミン樹脂またはそのような樹脂の混合物をベースとする塗料；

2. ヒドロキシ基含有アクリラート、ポリエステルまたはポリエーテル樹脂および脂肪族もしくは芳香族イソシアナーート類、イソシアヌラート類またはポリイソシアナーート類をベースとする 2 成分ポリウレタン塗料；

3. 焼き付けの間に脱ブロックされる、ブロックされたイソシアナーート類、イソシアヌラート類またはポリイソシアナーート類をベースとし、適切ならばメラミン樹脂を添加することも可能である 1 成分ポリウレタン塗料；

4. 脂肪族もしくは芳香族ウレタン類またはポリウレタン類およびヒドロキシル基含有アクリラート、ポリエステルまたはポリエーテル樹脂をベースとする 1 成分ポリウレタン塗料；

5. 硬化触媒を添加したあるいは添加しない、遊離アミン基をウレタン構造に有する脂肪族もしくは芳香族ウレタンアクリラート類またはポリウレタンアクリラート類およびメラミン樹脂またはポリエーテル樹脂をベースとする 1 成分ポリウレタン塗料；

6. (ポリ)ケチミンおよび脂肪族もしくは芳香族イソシアナーート類、イソシアヌラート類またはポリイソシアナーート類をベースとする 2 成分塗料；

7. (ポリ)ケチミンおよび不飽和アクリラート樹脂またはポリアセトアセタート樹脂またはメタクリルアミドグリコラートメチルエステルをベースとする 2 成分塗料；

8. カルボキシルまたはアミノ基含有ポリアクリラート類およびポリエポキシド類をベースとする 2 成分塗料；

9. 無水物基含有アクリラート樹脂およびポリヒドロキシまたはポリアミノ成分をベースとする 2 成分塗料；

10. アクリラート含有無水物およびポリエポキシド類をベースとする 2 成分塗料；

11. (ポリ)オキサゾリン類および無水物基含有アクリラート樹脂または不飽和アクリラート樹脂または脂肪族もしくは芳香族イソシアナーート類、イソシアヌラート類またはポリイソシアナーート類をベースとする 2 成分塗料；

12. 不飽和ポリアクリラート類およびポリマロナート類をベースとする 2 成分塗料；

13. 熱可塑性アクリラート樹脂または外因的に架橋性のアクリラート樹脂とエーテル化メラミン樹脂との組み合わせをベースとする熱可塑性ポリアクリラート塗料；

14. (メタ)アクリロイル基および遊離イソシアナーート基を有するウレタン(メタ)アクリラート、並びに 1 種以上のイソシアナーート反応性化合物、例えばエステル化されたあるいはされていないポリオール類をベースとする塗料系。そのような系は、例えばヨーロッパ特許第 928,800 号公表されている。

【0260】

とくに成分 (C) に使用され得るブロックされたイソシアナーート類は、例えば、Organisch-
er Metallschutz: Entwicklung und Anwendung von Beschichtungsstoffen [金属の有機的な保護 : コーティング材料の開発と応用], pages 159-160, Vincentz Verlag, Hanover (1993) に記載されている。これらは、反応性の高い NCO 基が、特定の基、例えば一級アルコール類、フェノール、アセト酢酸エステル、-カブロラクタム、フタルイミド、イミダゾール、オキシムまたはアミンとの反応により「ブロック」された化合物である。ブロックされたイソシアナーートは、液体系においても、ヒドロキシ基の存在下においても安定である。加熱すると、ブロッキング剤は脱離し、NCO 基が曝露する。

10

20

30

40

50

【0261】

1成分(1K)系および2成分(2K)系は両方とも、成分(C)として使用され得る。そのような系の例は、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A18, Paints and Coatings, pages 404-407, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1991)に記載されている。

【0262】

組成を特別に適合させることにより、例えば結合剤/架橋剤比を変化させて、配合物を最適化することが可能である。そのような方法は、コーティング技術の当業者に周知である。

【0263】

本発明の硬化方法において、成分(C)は、好ましくはアクリラート/メラミン(およびメラミン誘導体)、2成分ポリウレタン、1成分ポリウレタン、2成分エポキシ/カルボキシまたは1成分エポキシ/カルボキシをベースとする混合物である。これらの系の混合物も可能であり、その例は、メラミン(またはその誘導体)を1成分ポリウレタン類に添加することである。

【0264】

成分(C)は、好ましくはポリアクリラートとメラミンをベースとするか、またはメラミン誘導体をベースとする結合剤である。好ましくは、また、ポリオールポリアクリラートおよび/またはポリオールポリエステルとブロックされていないポリイソシアナートまたはポリイソシアヌラートをベースとする系である。

【0265】

成分(C)は、更に、成分(C)の結合剤および/または架橋剤構成成分と反応し得る、OH、NH₂、COOH、エポキシまたはNCO基(=C1)の少なくとも1種を更に含有する、エチレン性不飽和結合(プレポリマー)を有するモノマーおよび/またはオリゴマー化合物を含む。塗布して、熱硬化させた後、エチレン性不飽和結合は、UV曝露により架橋された高分子形態に変換される。そのような成分(C)の例は、例えば上記出版物、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A18, pages 451-453またはS. Urano, K. Aoki, N. Tsuboniva and R. Mizuguchi in Progress in Organic Coatings, 20 (1992), 471-486またはH.Terashima and O. Isozaki in JOCCA 1992 (6), 222に記載されている。

【0266】

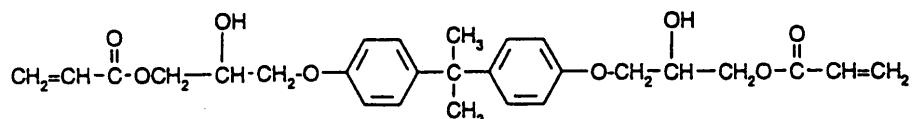
成分(C1)は、例えばOH基含有不飽和アクリラート、例えばヒドロキシエチルもしくはヒドロキシブチルアクリラートまたはグリシジルアクリラートであってもよい。成分(C1)は、どのような所望の構造(例えばポリエステル、ポリアクリラート、ポリエーテル等の単位)であってもよいが、エチレン性不飽和二重結合および更に遊離のOH、COOH、NH₂、エポキシまたはNCO基を有する。

【0267】

成分(C1)は、例えばエポキシ官能性オリゴマーとアクリル酸またはメタクリル酸との反応により得てもよい。ビニル二重結合を有するOH官能性オリゴマーの代表的な例としては、下記式:

【0268】

【化66】



【0269】

であり、これは、CH₂=CHCOOHと下記式:

【0270】

10

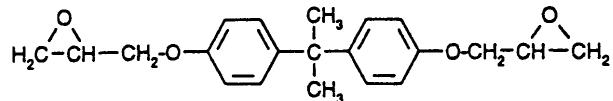
20

30

40

50

【化67】



【0271】

との反応により得られる。

【0272】

成分(C1)を調製する他の可能性は、例えば、エポキシ基を1個のみ含有し、分子の他の部位に遊離OH基を有するオリゴマーの反応である。

10

【0273】

UV架橋および熱的架橋された配合物において、成分(A)と(C)の量比は重大な問題ではない。「二重硬化」系は、当業者に周知であり、したがってかれらは、特定の所望の用途におけるUV架橋性および熱架橋性成分の最適な比率は熟知している。例えば、組成物は、成分(A)および(C)を、例えば5:95~95:5、20:80~80:20または30:70~70:30、例えば40:60~60:40の比率で含有しうる。

【0274】

「二重硬化」系、即ちUV硬化性および熱硬化性成分の両方の例は、とりわけ、米国特許第5,922,473号、第6欄~第10欄に見出すことができる。

【0275】

溶媒または水を本発明の方法で使用する組成物に加えることも可能である。組成物が溶媒無しで使用される場合、それらは、例えば粉末コーティング組成物である。適切な溶媒は、当業者に公知の溶媒であり、とくにコーティング技術で慣用のものである。その例としては、種々の有機溶媒、例えばケトン類、例えばメチルエチルケトン、シクロヘキサン；芳香族炭化水素類、例えばトルエン、キシレンおよびテトラメチルベンゼン；グリコールエーテル類、例えばジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル；エステル類、例えば酢酸エチル；脂肪族炭化水素類、例えばヘキサン、オクタン、デカン；または石油溶媒、例えば石油エーテルである。

20

【0276】

本発明はまた、成分(A)として、水中の懸濁液または溶液の、少なくとも1種のエチレン性不飽和光重合性化合物を含んでなる組成物を提供する。そのような照射硬化性水性プレポリマーフ分散液は、さまざまな形で市販されている。それらは、水の分散液およびその中に分散された少なくとも1種のプレポリマーを含んでなると理解されている。これらの系における水の濃度は、例えば、5~80重量%、とくには30~60重量%である。曝露硬化性プレポリマーまたはプレポリマー混合物は、例えば、95~20重量%、とくには70~40重量%の濃度で存在する。これらの配合物において、水およびプレポリマーについて記したパーセンテージの総計は、各々の場合で100であり；助剤および添加物は、目的とする用途に応じて、異なる量で付加的に存在する。

30

【0277】

水中の分散液またはしばしば溶液である照射硬化性フィルム形成性プレポリマーは、それ自体水性プレポリマーフ分散液で知られており、フリーラジカルにより開始されうる、そして100gのプレポリマーあたり例えば0.01~1.0モルの重合性二重結合含有量を有し、また例えば少なくとも400、とくに500~10000の平均分子量を有する、モノ官能性またはポリ官能性エチレン性不飽和プレポリマーを含んでなる。しかしながら、目的の用途によっては、より高分子量のプレポリマーが好適でありうる。例えば、ヨーロッパ特許第012339号明細書に記載されているような、例えば、重合性C-C二重結合を含有しつつ10以下の酸価を有するポリエステル類、重合性C-C二重結合を含有するポリエーテル類、1分子あたり少なくとも2個のエポキシド基を含有するポリエポキシドと少なくとも1種の，-エチレン性不飽和カルボン酸とのヒドロキシル含有反応生成物、ポリウレタン(メタ)アクリラート、および，-エチレン性不飽和アクリル

40

50

基を含有するアクリルコポリマーが使用される。これらのプレポリマーの混合物も同様に使用しうる。更に適切なプレポリマーの例は、ヨーロッパ特許第033896号明細書に記載の重合性プレポリマーであり、それらは少なくとも600の平均分子量、0.2~15%のカルボキシル基含有量およびプレポリマー100gあたり0.01~0.8モルの重合性C-C二重結合含有量を有する重合性プレポリマーのチオエーテル付加体である。特定の(メタ)アクリル酸アルキルをベースとする他の適切な水性分散液がヨーロッパ特許第041125号明細書に記載されており、ウレタンアクリラートを含んでなる適切な水分散性照射硬化性プレポリマーが、例えばドイツ特許第2936039号明細書に記載されている。

【0278】

10

更なる添加物として、これらの照射硬化性水性プレポリマー分散液は、分散助剤、乳化剤、抗酸化剤、光安定剤、染料、顔料、充填剤、例えばタルク、石膏、シリカ、ルチル、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化鉄、反応促進剤、均染剤、潤滑剤、湿潤剤、増粘剤、つや消し剤、消泡剤、およびコーティング技術において慣用の他の助剤を含みうる。適切な分散助剤として、極性基を含有する高分子量の水溶性有機化合物、例えばポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンまたはセルロースエーテルが挙げられる。使用できる乳化剤として、非イオン性乳化剤、およびおそらくはまた、イオン性の乳化剤が挙げられる。

【0279】

本発明の化合物およびその混合物は、照射硬化性粉末コーティング材料のフリーラジカル光開始剤または光開始系としても使用され得る。粉末コーティング材料は、固体樹脂および反応性二重結合を含有するモノマー、例えばマレアート、ビニルエーテル、アクリラート、アクリル-アミド類およびその混合物をベースとしうる。フリーラジカルUV硬化性粉末コーティング材料は、不飽和ポリエステル樹脂と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)および本発明のフリーラジカル光開始剤を、論文“Radiation Curing of Powder Coating”, Conference Proceedings, Radtech Europe 1993 by M. Wittig and Th. Gohmannに記載されているように混合することにより配合しうる。フリーラジカルUV硬化性粉末コーティング材料は、また、不飽和ポリエステル樹脂と固体アクリラート類、メタクリラート類またはビニルエーテル類および本発明の光開始剤(または光開始剤混合物)を混合することにより配合しうる。粉末コーティング材料は、また、例えばドイツ国特許第4228514号およびヨーロッパ特許第636669号明細書に記載された結合剤を含有しうる。ヨーロッパ特許第636669号明細書に記載されている粉末コーティング配合物は、例えばa)(半)結晶または非結晶性不飽和ポリエステル類、不飽和ポリアクリラート類またはそれと不飽和ポリエステル類との混合物の群からの不飽和樹脂、とくに好ましくは、マレイン酸またはフマル酸から誘導されるもの; b)ビニルエーテル-官能基、ビニルエステル-官能基または(メタ)アクリラート-官能基を有するオリゴマーまたはポリマー架橋剤、とくに好ましくは、ビニルエーテルオリゴマー、例えばジビニル-エーテル官能化ウレタン類; c)光開始剤を含有する。UV硬化性粉末コーティング材料は、白色または着色顔料も含んでいてもよい。例えば、好ましくはルチル、二酸化チタンは、良好な隠蔽力を有する硬化された粉末コーティングを得るために、50重量%までの濃度で使用しうる。その方法は、通常、粉末を静電気的にまたは摩擦静電気的に基材、例えば金属または木材の上にスプレーし、加熱して粉末を溶融し、平滑な被膜が形成されると、紫外光および/または可視光、例えば中圧水銀ランプ、金属ハロゲン化物ランプまたはキセノンランプによりコーティングを曝露硬化する。対応する熱硬化性粉末コーティング材料に対して、曝露硬化性粉末コーティング材料のとくに有利な点は、平滑で高光沢性のコーティングの形成を確実にするために、粉末粒子が溶融した後の流動時間を選択的に延長しうることである。熱硬化性系と異なり、曝露硬化性粉末コーティング材料は、有効寿命を短くする望ましくない効果を有さない、比較的低温度で溶融して配合しうる。このため、熱感受性基材、例えば木材またはプラスチックのコーティングとしても好適である。

【0280】

20

30

40

50

粉末コーティング材料が、熱感受性でない基材、例えば金属に適用される場合（自動車用コーティング）、本発明の光開始剤を有する「二重硬化」粉末コーティング配合物を提供することも可能である。そのような配合物は、当業者にとって公知であり、熱およびUVの両方で硬化される。この種の配合物は、例えば米国特許第5,922,473号明細書に記載されている。粉末コーティング配合物は、本発明の光開始剤に加えて、UV吸収剤を含んでもよい。適切な例は、のちに下記される。

【0281】

光重合性混合物は、光開始剤に加えて、種々の添加剤（D）を含みうる。その例としては、時期尚早な重合を防止することを目的とする熱的阻害剤であり、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、-ナフトールおよび立体障害性フェノール類、例えば2,6-ジ（tert-ブチル）-p-クレゾールである。暗所保管安定性を改良するために、例として、銅化合物、例えばナフテン酸銅、ステアリン酸銅もしくはオクタン酸銅、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、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィンもしくはトリブチルホスフィン、四級アンモニウム化合物、例えばテトラメチルアンモニウムクロリドもしくはトリメチルベンジルアンモニウムクロリドまたはヒドロキシルアミン誘導体、例えばN-ジエチルヒドロキシルアミンを使用することが可能である。重合の間に雰囲気酸素を取り除くために、ポリマー中の溶解性が乏しいために、重合の初期に表面に移動し、空気の進入を防ぐ透明な表面層を形成する、パラフィンまたは同様なワックス状物質を加えることが可能である。酸素不透過性層の適用も同様に可能である。UV吸収剤、例えばヒドロキシフェニルベンゾトリシアゾール、ヒドロキシフェニルベンゾフェノン、シュウ酸アミドまたはヒドロキシフェニル-s-トリアジンタイプを光安定剤として加えてよい。

【0282】

これらの化合物は単独で、あるいは混合物として、立体的障害性アミン類（HALS）と共にまたはそれ無しで使用しうる。

【0283】

そのようなUV吸収剤および光安定剤の例は下記のとおり。

【0284】

1. 2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリシアゾール類、例えば2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-ベンゾトリシアゾール、2-(3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリシアゾール、2-(5-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリシアゾール、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)ベンゾトリシアゾール、2-(3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロ-ベンゾトリシアゾール、2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-5-クロロ-ベンゾトリシアゾール、2-(3-sec-ブチル-5-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリシアゾール、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)ベンゾトリシアゾール、2-(3,5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリシアゾール、2-(3,5-ビス-(-,ジメチルベンジル)-2-ヒドロキシフェニル)-ベンゾトリシアゾール、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-ベンゾトリシアゾール、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-ベンゾトリシアゾール、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-ベンゾトリシアゾール、2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-(2-オクチルオキシカルボニルエチル)フェニル)-ベンゾトリシアゾール、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)-ベンゾトリシアゾール、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)-ベンゾトリシアゾール、2-(3-ドデシル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)

10

20

30

40

50

) ベンゾトリアゾール、2 - (3 - tert - プチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - (2 - イソオクチルオキシカルボニルエチル) フェニルベンゾトリアゾール、2, 2 - メチレン - ビス [4 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル) - 6 - ベンゾトリアゾール - 2 - イル - フェノール] ; ポリエチレングリコール300との2 - [3 - tert - プチル - 5 - (2 - メトキシカルボニルエチル) - 2 - ヒドロキシフェニル] - 2H - ベンゾトリアゾールのエステル交換生成物；[R - CH₂CH₂ - COOCH₂CH₂]₂ - (ここで、R = 3 - tert - プチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - 2H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル - フェニル、2 - [2 - ヒドロキシ - 3 - (, - ジメチルベンジル) - 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 - [2 - ヒドロキシ - 3 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル) - 5 - (, - ジメチルベンジル) フェニル] ベンゾトリアゾール。

【0285】

2. 2 - ヒドロキシベンゼンフェノン類、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 - トリヒドロキシおよび2 - ヒドロキシ - 4, 4 - ジメトキシ誘導体。

【0286】

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

【0287】

4. アクリル酸エステル類、例えば - シアノ - , - ジフェニルアクリル酸エチル、 - シアノ - , - ジフェニルアクリル酸イソオクチル、 - カルボメトキシケイ皮酸メチル、 - シアノ - - メチル - p - メトキシ - ケイ皮酸メチル、 - シアノ - - メチル - p - メトキシ - ケイ皮酸ブチル、 - カルボメトキシ - p - メトキシケイ皮酸メチルおよびN - (- カルボメトキシ - - シアノビニル) - 2 - メチル - インドリン。

【0288】

5. 立体障害性アミン類、例えばビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)セバカート、ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)スクシナート、ビス(1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル)セバカート、ビス(1 - オクチルオキシ - 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル)セバカート、n - ブチル - 3, 5 - ジ - tert - プチル - 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 - 4 - ピペリジル)、1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ヒドロキシピペリジンとコハク酸との縮合物、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 - トリアジンとの直鎖状または環状縮合物、トリス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)ニトリロトリアセタート、テトラキス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - 1, 2, 3, 4 - ブタン - テトラカルボキシラート、1, 1 - (1, 2 - エタンジイル) - ビス(3, 3, 5, 5 - テトラメチルピペラジノン)、4 - ベンゾイル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - ステアリルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、ビス(1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチルピペリジル) - 2 - n - ブチル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - tert - プチルベンジル)マロナート、3 - n - オクチル - 7, 7, 9, 9 - テトラメチル - 1, 3, 8 - トリアザスピロ[4.5]デカン - 2, 4 - ジオン、ビス(1 - オクチルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジル)セバカート、ビス(1 - オクチルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジル)スクシナート、N, N - ビス(2, 2, 6, 6 - テトラ - メチル - 4 - ピペリジル)ヘキサメチレンジア

10

20

30

40

50

ミンと 4 - モルホリノ - 2 , 6 - ジクロロ - 1 , 3 , 5 - トリアジンとの直鎖状または環状縮合物、2 - クロロ - 4 , 6 - ビス (4 - n - ブチルアミノ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジル) - 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、4 - ヘキサデシルオキシ - および 4 - ステアリルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、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 - シクロヘキシルアミノ - 2 , 6 - ジクロロ - 1 , 3 , 5 - トリアジンとの縮合物、1 , 2 - ビス (3 - アミノプロピルアミノ) エタンと 2 , 4 , 6 - トリクロロ - 1 , 3 , 5 - トリアジン並びに 4 - ブチルアミノ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジンとの縮合物 (C A S 登録番号 [136504-96-6]) ; N - (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - n - ドデシルスクシンイミド、2 - ウンデシル - 7 , 7 , 9 , 9 - テトラメチル - オキサ - 3 , 8 - ジアザ - 4 - オキソ - スピロ [4 . 5] デカン、7 , 7 , 9 , 9 - テトラメチル - 2 - シクロウンデシル - 1 - オキサ - 3 , 8 - ジアザ - 4 - オキソスピロ [4 . 5] デカンとエピクロロヒドリンの反応性生物、1 , 1 - ビス (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジルオキシカルボニル) - 2 - (4 - メトキシフェニル) エタン、N , N - ビス - ホルミル - 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、4 - メトキシ - メチレン - マロン酸と 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ヒドロキシピペリジンとのジエステル、ポリ [メチルプロピル - 3 - オキシ - 4 - (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)] シロキサン、マレイン酸無水物 - - オレフィン - コポリマーと 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - アミノピペリジンまたは 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - アミノピペリジンとの反応生成物。

【 0289 】

6 . オキサミド類、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 - ブトキサニリド、2 , 2 - ジドデシルオキシ - 5 , 5 - ジ - tert - ブトキサニリド、2 - エトキシ - 2 - エチルオキサニリド、N , N - ビス (3 - ジメチルアミノプロピル) オキサミド、2 - エトキシ - 5 - tert - ブチル - 2 - エトキサニリドとその 2 - エトキシ - 2 - エチル - 5 , 4 - ジ - tert - ブトキサニリドとの混合物、o - および p - メトキシ - ジ - 置換オキサニリドの混合物、並びに o - および p - エトキシ - ジ - 置換オキサニリドの混合物。

【 0290 】

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

10

20

30

40

50

- 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) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、 2 - [4 - (ドデシルオキシ / トリデシルオキシ - (2 - ヒドロキシプロポキシ) - 2 - ヒドロキシ - フェニル] - 4 , 6 - ビス (2 , 4 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、 2 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - ヒドロキシ - 3 - ドデシルオキシ - プロポキシ) フェニル] - 4 , 6 - ビス (2 , 4 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、 2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - ヘキシルオキシ) フェニル - 4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン、 2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシフェニル) - 4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン、 2 , 4 , 6 - トリス [2 - ヒドロキシ - 4 - (3 - プトキシ - 2 - ヒドロキシ - プロポキシ) フェニル] - 1 , 3 , 5 - トリアジン、 2 - (2 - ヒドロキシフェニル) - 4 - (4 - メトキシフェニル) - 6 - フェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン、 2 - { 2 - ヒドロキシ - [3 - (2 - エチルヘキシル - 1 - オキシ) - 2 - ヒドロ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。 10

【 0291 】

8 . ホスファイト類およびホスホナイト類、例えばトリフェニルホスファイト、ジフェニルアルキルホスファイト類、ファニルジアルキルホスファイト類、トリス (ノニルフェニル) ホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジステアリルペントエリトリトールジホスファイト、トリス (2 , 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) ホスファイト、ジイソデシルペントエリトリトールジホスファイト、ビス (2 , 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) ペンタエリトリトールジホスファイト、ビス (2 , 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メチルフェニル) ペンタエリトリトールジホスファイト、ジイソデシルオキシペントエリトリトールジホスファイト、ビス (2 , 4 - ジ - tert - ブチル - 6 - メチルフェニル) ペンタエリトリトールジホスファイト、ビス - (2 , 4 , 6 - トリス (tert - ブチル) フェニルペントエリトリトールジホスファイト、トリステアリルソルビトールトリホスファイト、テトラキス (2 , 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 4 , 4 - ビフェニレンジホスファイト、 6 - イソオクチルオキシ - 2 , 4 , 8 , 10 - テトラ - tert - ブチル - 12H - ジベンゾ [d , g] - 1 , 3 , 2 - ジオキサホスホシン、ビス (2 , 4 - ジ - tert - ブチル - 6 - メチルフェニル) メチルホスファイト、ビス (2 , 4 - ジ - tert - ブチル - 6 - メチルフェニル) エチルホスファイト、 6 - フルオロ - 2 , 4 , 8 , 10 - テトラ - tert - ブチル - 12 - メチル - ジベンゾ [d , g] - 1 , 3 , 2 - ジオキサホスホシン、 2 , 2 , 2 - ニトリロ [トリエチルトリス (3 , 3 , 5 , 5 - テトラ - tert - ブチル - 1 , 1 - ビフェニル - 2 , 2 - ジイル) ホスファイト、 2 - エチルヘキシル (3 , 3 , 5 , 5 - テトラ - tert - ブチル - 1 , 1 - ビフェニル - 2 , 2 - ジイル) ホスファイト、 5 - ブチル - 5 - エチル - 2 - (2 , 4 , 6 - トリ - tert - ブチルフェノキシ) - 1 , 3 , 2 - ジオキサホスフィラン。 30

【 0292 】

さらに、この分野で慣用の添加剤、例えば帯電防止剤、流動性改善剤および接着促進剤も使用し得る。

【 0293 】

本発明の化合物の界面活性の故に、これらの化合物を流動性改善剤として、単独であるいは他の慣用の流動性改善剤と組み合わせて使用することも可能である。 40

【 0294 】

本発明は、更に、単独であるいは他の慣用の流動性改善剤と組み合わせての、流動性改善剤としての式 I の化合物の使用をも提供する。

【 0295 】

D I N 5 5 9 4 5 は、レベリングを「その塗布の間に生じる平坦ではない状態を補正する静止液体コーティングそれ自体の能力の大きさ」として規定している (J. Bielemann, Lackadditive, [Additives for Coatings], VCH Weinheim 1998, Chapter 6 参照) 。コーティング材料のレベリングは、その流動挙動および表面張力に強く依存している。用語「流動性改善剤」は、粘性および / または表面張力を低下させ、湿潤コーティングを均一に流 50

れ出る膜にすることを助ける物質である。粉末コーティング材料の場合、流動性改善剤は、また、溶融粘度及ガラス移転温度を低下させ、ガス抜き剤としての作用もする。流動性改善剤の使用は、コーティング全体の外観を損なうレベリングの欠陥および表面の欠陥をなくするために使用される。レベリングの欠陥および表面の欠陥には、とりわけ、オレンジの皮効果、構造の形成、へこみ、フィッシュアイ形成、通気に対する感受性、基材湿潤問題、ラシあと、流れ形成、斑点、ピンホール等が含まれる。本発明の化合物を流動性改善剤として使用すると、表面張力を低下させることができる。表面張力は、表面上の1滴の液体の周縁角を決定することにより計算しうる（接触角測定）。

【0296】

光重合を促進するために、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またはミヒラーケトンを更なる添加剤（D）として加えることが可能である。アミン類の作用は、ベンゾフェノン型の芳香族ケトン類を添加することにより増強しうる。酸素捕捉剤として使用できるアミン類は、例えばヨーロッパ特許公開第339841号明細書に記載された置換N,N-ジアルキルアニリン類である。更なる促進剤、共開始剤および自動酸化剤は、例えばヨーロッパ特許第438123号および英国特許第2180358号明細書に記載されたチオール類、チオエーテル類、ジスルフィド類およびホスフィン類である。

【0297】

本発明の組成物に、この分野で慣用の連鎖移動剤を加えることも可能であり、その例は、メルカプタン類、アミン類およびベンゾチアゾールである。

【0298】

光重合は、更に、スペクトル感受性を移動または拡大する光増感剤を、更なる添加剤（D）として加えることにより促進しうる。これらの光増感剤は、とくに芳香族カルボニル化合物、例えばベンゾフェノン誘導体、チオキサントン誘導体、またとくにイソプロピルチオキサントン、アントラキノン誘導体および3-アシルクマリン誘導体、テルフェニル類、スチリルケトン類および3-(アロイルメチレン)チアゾリン類、カンホルキノン並びにまたエオシン染料、ローダミン染料およびエリトロシン染料である。

【0299】

上記のアミン類も、例えば光増感剤として考慮し得る。

【0300】

硬化工程、とくに着色された配合物（例えば、二酸化チタンにより着色された配合物）の硬化工程は、熱条件下で遊離基を形成する成分である更なる添加剤（D）添加することにより支援されてもよく、例えば、2,2-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレノニトリル)等のアゾ化合物、トリアジン、ジアゾスルフィド、ペンタアザジエンまたはペルオキシ化合物、例としてはヒドロペルオキシドもしくはペルオキシカーボナート、例えばヨーロッパ特許第245639号明細書に記載されたtert-ブチルヒドロペルオキシドである。

【0301】

組成物は、例えば光還元性染料、例としてはキサンテン、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、ポルフィリンもしくはアクリジン染料および/または曝露開裂性トリハロメチル化合物を更なる添加剤（D）として含んでもよい。同様の組成物は、例えばヨーロッパ特許第445624号明細書に記載されている。

【0302】

更なる慣用の添加剤（D）は、目的の用途に応じて、螢光増白剤、充填剤、例えばカオリノン、タルク、バライト、石膏、白墨またはケイ酸塩充填剤、顔料、染料、湿潤剤および流動性改善剤である。

【0303】

厚くて着色されたコーティングを硬化するためには、例えば米国特許第5,013,768号明細書に記載されているように、ガラスマイクロビーズまたは粉末化したガラス纖維の添加が適切である。

10

20

30

40

50

【0304】

配合物は、染料および／または白色もしくは着色顔料も含み得る。目的とする用途に応じて、無機および有機顔料の両方を使用しうる。そのような添加剤は、当業者に公知であり、その幾つかの例としては、二酸化チタン顔料、例えはルチルもしくはアナターゼ型のものの、カーボンブラック、酸化亜鉛、例としては亜鉛華、酸化鉄、例としては、黄色酸化鉄、赤色酸化鉄、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、群青、コバルトブルー、ビスマスバナデート、カドミウムイエローまたはカドミウムレッドである。有機顔料の例としては、モノアゾまたはビスマゾ顔料およびその金属錯体、フタロシアニン顔料、多環式顔料、例えはペリレン、アントラキノン、チオインディゴ、キナクリドンまたはトリフェニルメタン顔料およびジケトピロロピロール、イソインドリノン、例えは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、ベンズイミダゾロンおよびキノフタロン顔料である。

10

【0305】

顔料は、配合物中で個別にまたは混合して使用し得る。

【0306】

目的とする用途に応じて、顔料は、当業界において慣用の量で配合物に添加され、例えは全重量に対して1～60重量%または10～30重量%の量である。

【0307】

配合物は、例えは多種多様な有機着色剤も含んでいてもよい。例としては、アゾ染料、メチン染料、アントラキノン染料または金属錯体染料である。慣用の濃度は、例えは全重量に対して0.1～20%、とくに1～5%である。

20

【0308】

添加剤の選択は、各々の適用分野およびこの分野で所望の特性に従ってなされる。上記の添加剤(D)は当業界において慣用であり、したがって当業界において慣用の量で使用される。

【0309】

ある場合において、式Iの光開始剤の2種以上の混合物を使用することが有利であり、例えは、調製の間に直接に得られる混合物を使用することが有利である。勿論、公知の光開始剤(E)との混合物を使用することも可能であり、例としては、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、例えは

30

-ヒドロキシシクロアルキルフェニルケトン類もしくは2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパノン、ジアルコキシアセトフェノン類、-ヒドロキシ-もしくは-アミノアセトフェノン類、例えは(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-ジメチルアミノブロパン、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およびベンジルケタール類、例えはベンジルジメチルケタール、フェニルグリオキサラート類およびその誘導体、二量体フェニルグリオキサラート類、ペルエステル類、例えはヨーロッパ特許第126541号に記載されたベンゾフェノンテトラカルボン酸ペルエステル類、モノアシルホスフィンオキシド類、例えは(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、ビスマシルホスフィンオキシド類、例えはビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)(2,4,4-トリメチルベンタ-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)(2,4-ジペントキシフェニル)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、例えは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／共開始剤系、例えは2-メルカプトベンゾチアゾール、フェロセニウム化合物もしくはジシクロペンタジエニルビス(2,6-ジフルオ

40

50

ロ - 3 - ピロロ - フェニル)チタン等のチタノセン類と一緒にオルト - クロロヘキサフェニルビスイミダゾールまたはボラート光開始剤との混合物である。

【0310】

式I I Iのラジカル硬化剤および場合により異なるラジカル硬化剤に加えて、本発明の光開始剤がハイブリッド系、即ち、フリーラジカルおよびカチオンの両方で硬化しうる系において使用される場合、カチオン性光開始剤、例えば過酸化ベンゾイル(他の適切な過酸化物は、米国特許第4,950,581号、第19欄、第17行～第25行に記載されている)、米国特許第4,950,581号、第18欄、第60行～第19欄、第10行に記載されているような、芳香族スルホニウム、ホスホニウムまたはヨードニウム塩が使用される。

10

【0311】

光重合性組成物は、光開始剤を、組成物に対して、0.05～15重量%、好ましくは0.1～5重量%の量で含有することが適切である。示された光開始剤の量は、光開始剤の混合物が使用される場合、添加される全ての光開始剤の合計、即ち光開始剤(B)または光開始剤(B)+(E)のいずれかに基づくものである。

【0312】

光重合性組成物は、多様な目的のために使用されてよく、例えば木材または金属のための、プリントインク、クリアコーティング材料、白色塗料、着色塗料として、例えば、とりわけ紙、木材、金属またはプラスチックのための粉末コーティング材料、コーティング材料として、構造物および道路のマーキングのための日光硬化性コーティングとして、写真による複製技術のため、ホログラフ記録材料のため、画像記録技術のためまたは有機溶媒によりもしくは水性/アルカリ性媒体を使用して現像されるプリント板の生産のため、スクリーンプリント用マスクの生産のために、歯科充填コンパウンドとして、感圧接着剤を含む接着剤として、積層樹脂として、液状およびドライフィルムの形態のエッティングレジストまたは永久レジストとして、光構造性誘電体として、電子回路用のはんだレジストとして、あらゆる種類のスクリーン用のカラーフィルターの製造のために、プラズマディスプレイおよびエレクトロルミネッセンスディスプレイの製造工程における構造を生産するために、光スイッチ、光格子(干渉格子)の製造のために、例えば米国特許第4,575,330号明細書に記載されているようなマスクユアリング(透明金型内のUV硬化)または立体リトグラフ工程による3次元物品の製造のために、複合材料(例えば、適切ならばガラス繊維および/または他の繊維並びに他の補助剤を含んでいてもよい)スチレン系ポリエステル類)の製造のために、ゲルコートおよび他の高フィルム形成配合物の、電子部品のコーティングまたはシールのための、或いは光ファイバーのコーティングとして、使用され得る。配合物は、光学レンズ、例えばコンタクトレンズまたはフレネルレンズの製造に、また、医学装置、補助器具またはインプラントの製造にも好適である。

20

【0313】

組成物は、例えば、ドイツ国特許第19700064号およびヨーロッパ特許第678534号明細書に記載されているような、サーモトロピックな性質を有するゲルの製造にも使用されうる。

30

【0314】

式Iの化合物は、また、乳化、ビーズもしくは懸濁重合の開始剤としてまたは液晶モノマーおよびオリゴマーの配向状態を固定させるための重合における開始剤として並びに有機材料に染料を固着するための開始剤として使用し得る。

40

【0315】

本発明の光硬化性組成物は、例えば、すべての種類の基材に対するコーティング材料として好適であり、基材としては、例えば木材、織物、紙、セラミック、ガラス、プラスチック、例としては、とくにフィルムの形態のポリエステル類、ポリエチレンテレフタラート、ポリオレフィン類または酢酸セルロース、および金属、例としてはAl、Cu、Ni、Fe、Zn、MgまたはCoおよびGaAs、SiまたはSiO₂であり、それに保護層が塗布されるか、または画像の形に露光されることにより画像が与えられるものである。

50

【0316】

基材は、液体組成物、溶液または懸濁液を基材に塗布することによりコーティングされる。溶媒の選択および濃度は、主に組成物の性質および塗布方法により決定される。溶媒は不活性、即ち成分と化学反応を起こしてはならず、塗布後に乾燥して除去できる必要がある。適切な溶媒の例としては、ケトン類、エーテル類およびエスチル類、例えば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、シクロヘキサノン、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-プロパノール、1,2-ジメトキシエタン、酢酸エチル、n-酢酸ブチルおよびエチル3-エトキシプロピオナートである。

【0317】

10

配合物は、公知の塗布方法、例えばスピンドルコート、浸漬、ナイフコート、カーテンコート法、ブラシ塗布またはスプレー、とくに静電気スプレーおよびリバースロールコート、並びに電気泳動塗装により基材に均一に塗布する。また、感光層を仮の柔軟な支持体に塗布し、次にラミネーションを経て層を移動することにより最終基材に塗布することも可能である。

【0318】

塗布量（コート厚）および基材（コート支持体）の種類は、所望の応用分野による。乾燥フィルム厚の範囲は、一般的に約0.1μm～100μmを超える値、好ましくは0.02～2cmの値が含まれる。

【0319】

20

光硬化を使用する更なる分野は、金属塗布の分野、例えば金属板および管、缶またはボトルクロージャーのコーティングの分野であり、プラスチックコーティング、例えばPVCベースの床または壁被覆の光硬化の分野である。

【0320】

紙コーティングの光硬化の例としては、ラベル、レコードジャケットまたはブックカバーの無色ニス塗りである。

【0321】

本発明の組成物の光感受性は、一般的に約200nm～約600nmの範囲（UV領域）である。適切な放射は、例えば日光または人工光源に存在する。したがって、使用する光源としては多数の広範囲な種類の光源が挙げられる。点光源および平板形放射体（ランプカーペット）の両方が好適である。その例としては、炭素アーク灯、キセノンアーク灯、中圧、高圧および低圧水銀灯、適切ならば金属ハロゲン化物によりドープされている（金属ハロゲンランプ）、マイクロ波-励起金属蒸気ランプ、エキシマーランプ、超化学線蛍光管、蛍光灯、アルゴン白熱灯、フラッシュ灯、写真用投光照明灯、発光ダイオード（LED）、電子ビームおよびX線である。ランプと曝露される基材との距離は、目的とする用途並びにランプの種類および出力により変わるものであり、例えば2cm～150cmである。

30

【0322】

既に上述したように、本発明の工程において、硬化は電磁線に曝露することのみにより実施することができる。しかし、硬化される配合物の組成に応じて、曝露の前、その間、またはその後の熱硬化が適当である。

40

【0323】

熱硬化は、当業者に公知の方法に従って実施される。硬化は、一般的にオーブン、例えば空気循環炉中で、ホットプレート上でまたはIRランプを用いる曝露により実施される。使用される結合剤系に応じて、補助剤を用いない室温での硬化も同様に可能である。硬化温度は、一般的に室温～150、例えば25～150または50～150である。粉末コーティング材料またはコイルコーティング材料の場合は、硬化温度はまた、より高温であってよく、例えば350までである。

【0324】

本発明によると、配合物が熱硬化性成分（C）を含む場合、熱乾燥触媒または硬化触媒を

50

付加的な添加剤 (D) として配合物に添加することも可能である。可能な乾燥触媒または熱硬化触媒の例は、有機金属化合物、アミン類および/またはホスフィン類である。有機金属化合物は、例えば金属カルボキシラート類、とくに金属、Pb、Mn、Co、Zn、Hf、ZrもしくはCuのものまたは金属キレート、とくに金属Al、Ti、HfもしくはZrのもの、或いは有機金属化合物、例えば有機錫化合物である。金属カルボキシラート類の例としては、Pb、MnもしくはZnのステアラート類、Co、ZnもしくはCuのオクトアート類、MnおよびCoのナフテナート類または対応するリノレアート類もしくはタラート類である。金属キレート類の例としては、アセチルアセトン、エチルアセチルアセタート、サリチルアルデヒド、サリチルアルドキシム、o-ヒドロキシアセトフェノンもしくはトリフルオロアセチルアセタートのアルミニウム、チタンまたはジルコニウムキレート類およびこれらの金属のアルコキシド類である。有機スズ化合物の例としては、酸化ジブチルスズ、ジブチルスズジラウラートおよびジブチルスズジオクトアートである。アミン類の例としては、とくに三級アミン類、例えばトリブチルアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-ジメチルエタノールアミン、N-エチルモルホリン、N-メチルモルホリンまたはジアザビシクロオクタン(トリエチレンジアミン)およびその塩である。更なる例としては、四級アンモニウム塩、例えばトリメチルベンジルアンモニウムクロリドである。ホスフィン類、例えばトリフェニルホスフィンも硬化触媒として使用できる。適切な触媒は、また、例えばJ. Bieleman, Lackadditive [コーティング用添加剤], Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1998, pages 244-247に記載されている。その例としては、スルホン酸類、例えばp-トルエンスルホン酸、デシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸およびジノニルナフタレンジスルホン酸である。例えば、潜在的なまたはロックされたスルホン酸類を使用することも可能であり、そこでは酸のプロッキングがイオン的または非イオン的である。

【0325】

そのような触媒は、当業界において慣用であり、当業者に公知である濃度で使用される。

【0326】

本発明は、また、少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する、非揮発性モノマー、オリゴマーまたはポリマー化合物を光重合する方法を提供するものであり、その方法は、上記の配合物を200nm~600nmの範囲の電磁線に曝露することを含んでなる。

【0327】

本発明は、また、上記の配合物の使用並びに着色および非着色塗料およびニス、粉末コーティング材料、ゲルコート、複合材料またはガラス纖維ケーブルコーティングの製造方法を提供する。

【0328】

本発明は、また、少なくとも一つの面が上記の配合物で塗布されている塗布基材を提供する。

【0329】

下記の実施例は本発明を更に詳細に説明するが、本発明を実施例に限定するものではない。部および%は、特記のない限り、記載の残りの部分および請求項において、重量部および重量%である。炭素原子3個以上を有するアルキル基の記述が異性体の表示なしになされている場合、常にn-異性体を示すものと理解されたい。

【0330】

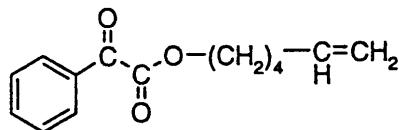
【実施例】

出発化合物の調製：

A.1: ヘキサ-5-エニル グリオキサラートの調製

【0331】

【化68】



【0332】

ベンゾイルギ酸メチル(メチルグリオキサラート)25g、5-ヘキセン-1-オール15.25gおよびp-トルエンスルホン酸1.02gの混合物を120で18時間加熱した。生成したメタノールを蒸留により除去した。混合物を水(70ml)に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機相を水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。濾過、溶媒の留去、クロマトグラフィー(溶離液:3:1のヘキサン/酢酸エチル)および蒸留(0.006mbarでb.p.=115)により、ヘキサ-5-エニル グリオキサラート(22.8g、64%)を淡黄色液体として得た。

【0333】

【表1】

¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 7.99 (m, 2 H arom.); 7.65 (m, 1 H arom.); 7.50 (m, 2 H arom.); 5.82 (m, 1 H, -CH=CH₂); 4.98 (m, 2 H, -CH=CH₂); 4.40 (m, 2 H, CH₂-O-C(O)-); 2.14 (m, 2 H, -CH₂-); 1.81 (m, 2 H, -CH₂-); 1.53 (m, 2 H, -CH₂-).

10

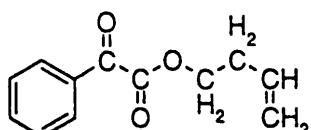
20

【0334】

A.2: ブト-3-エニル グリオキサラートの調製

【0335】

【化69】



【0336】

30

水分離器を備えたフラスコ中で、トルエン130ml中のベンゾイルギ酸(グリオキサル酸)11.02g、3-ブテン-1-オール6.62gおよびp-トルエンスルホン酸0.42gの混合物を110で22時間加熱した。溶液を飽和NaHCO₃溶液と水で洗浄した。有機相を硫酸ナトリウムで乾燥した。濾過、溶媒の留去および蒸留(0.035mbarでb.p.=85)により、ブト-3-エニル グリオキサラート(8.08g、54%)を淡黄色液体として得た。

【0337】

【表2】

¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 7.97 (m, 2 H arom.); 7.47 (m, 1 H arom.); 7.30 (m, 2 H arom.); 5.79 (m, 1 H, -CH=CH₂); 5.14 (m, 2 H, -CH=CH₂); 4.43 (t, J=6.6, 2 H, CH₂-O); 2.51 (dt, J=6.9, J=13.5, 2 H, -CH₂-CH₂-O).

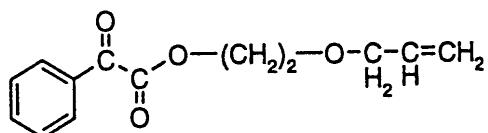
40

【0338】

A.3: 2-アリルオキシエチル グリオキサラートの調製

【0339】

【化70】



【0340】

トルエン 200ml 中のベンゾイルギ酸メチル (メチルグリオキサラート) 16g、2-(アリルオキシ)エタノール 13.6g および p-トルエンスルホン酸 0.6g の溶液を 4.5 時間加熱還流した。混合物を飽和 NaHCO_3 溶液に注ぎ、相を分離した。有機相を水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。濾過、溶媒の留去および蒸留 (0.05 mbar で $b.p. = 121^\circ\text{C}$) により、2-アリルオキシエチル グリオキサラート (18.7g、75%) を淡黄色液体として得た。

【0341】

【表3】

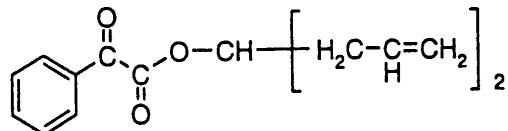
$^1\text{H-NMR} (\text{CDCl}_3) \delta [\text{ppm}]$: 7.93 (m, 2 H arom.); 7.55 (m, 1 H arom.); 7.40 (m, 2 H arom.); 5.80 (m, 1 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.16 (m, 2 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$); 4.45 (t, $J = 4.8$, 2 H, $\text{CH}_2\text{-O-C(O)-}$); 3.95 (d, $J = 5.7$, 2 H, $-\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$); 3.67 (t, $J = 2$ H, $-\text{C(O)-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$).

【0342】

A.4 : 1-アリルブト-3-エニル グリオキサラートの調製

【0343】

【化71】



【0344】

1.1モル当量の1,6-ヘプタジエン-4-オールをアルコールとして用いて、実施例 A.3 に記載した方法により、実施例 A.4 の化合物を調製した。

【0345】

【表4】

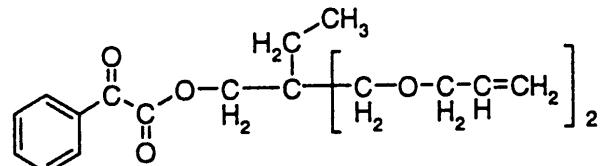
$^1\text{H-NMR} (\text{CDCl}_3) \delta [\text{ppm}]$: 7.76 (m, 2 H arom.); 7.43 (m, 1 H arom.); 7.26 (m, 2 H arom.); 5.60 (m, 2 H, $2\text{-CH}=\text{CH}_2$); 5.10 (m, 1 H, $-\text{C(O)-O-CH-}$); 4.97 (m, 4 H, $2\text{-CH}=\text{CH}_2$); 2.26 (m, 4 H, $2\text{-CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$).

【0346】

A.5 : 2,2-ビスアリルオキシメチルブチル グリオキサラートの調製

【0347】

【化72】



【0348】

1.5モル当量のトリメチロールプロパンジアリルエーテルをアルコールとして用いて、

10

20

30

40

50

実施例 A.3 に記載した方法により、実施例 A.5 の化合物を調製した。

〔 0 3 4 9 〕

【表5】

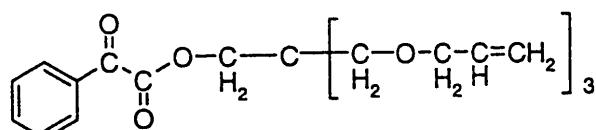
¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 7.97 (m, 2 H arom.); 7.63 (m, 1 H arom.); 7.48 (m, 2 H arom.); 5.87 (m, 2 H, 2 -CH=CH₂); 5.18 (m, 4 H, 2 -CH=CH₂); 4.38 (m, 2 H, -C(O)-O-CH₂); 3.87 (m, 4 H, 2 -O-CH₂-CH=CH₂); 3.36 (m, 4 H, 2 -CH₂-O-CH₂-CH=CH₂); 1.50 (q, 2 H, J = 7.5, -CH₂-CH₃); 0.90 (t, 3 H, J = 7.5, -CH₂-CH₃).

〔 0 3 5 0 〕

A. 6 : 3 - アリルオキシ - 2 , 2 - ビスアリルオキシメチルプロピル グリオキサラートの調製

[0 3 5 1]

【化 7 3】



[0 3 5 2]

1.5 モル当量のペンタエリトリートリアリルエーテルをアルコールとして用いて、実施例 A.3 に記載した方法により、実施例 A.6 の化合物を調製した。

〔 0 3 5 3 〕

【表 6】

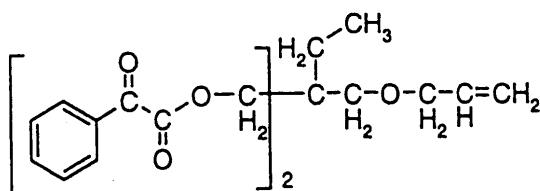
¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 8.01-7.23 (m, 5 H arom.); 5.84 (m, 3 H, 3 -CH=CH₂); 5.17 (m, 6 H, 3 -CH=CH₂); 4.48 (s, 2 H, -C(O)-O-CH₂); 3.94 (m, 6 H, 3 -O-CH₂-CH=CH₂); 3.49 (s, 6 H, 3 -CH₂-O-CH₂-CH=CH₂).

[0 3 5 4]

A. 7 : 2 - アリルオキシメチル - 2 - (2 - オキソ - 2 - フェニルアセトキシメチル) ブチル オキソフェニルアセタートの調製

【 0 3 5 5 】

【化 7 4】



[0 3 5 6]

塩化メチレン 75.0 ml 中のベンゾイルギ酸（グリオキサル酸）15 g、トリメチロールプロパンモノアリルエーテル 7.95 g および 4-ジメチルアミノピリジン 1.11 g の溶液を 0℃ に冷却した。塩化メチレン 80 ml 中の N,N'-ジシクロヘキシリカルボジイミド 18.8 g の溶液を 30 分かけて滴下した。混合物を室温まで温め、一晩攪拌した。濾過、溶媒の留去およびクロマトグラフィー（溶離液：6:1 の塩化メチレン / 酢酸エチル）により、2-アリルオキシメチル-2-(2-オキソ-2-フェニルアセトキシメチル)ブチル オキソフェニルアセタート (9.43 g, 47%) を黄色液体として得た。

[0 3 5 7]

【表7】

¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 7.98 (m, 4 H arom.); 7.62 (m, 2 H arom.); 7.50 (m, 4 H arom.); 5.86 (m, 1 H, -CH=CH₂); 5.20 (m, 2 H, -CH=CH₂); 4.40 (s, 4 H, 2 -C(O)-O-CH₂); 3.95 (m, 2 H, -O-CH₂-CH=CH₂); 3.41 (s, 2 H, -CH₂-O-CH₂-CH=CH₂); 1.58 (q, J = 7.5, 2 H, -CH₂-CH₃); 0.94 (t, J = 7.5, 3 H, -CH₂-CH₃).

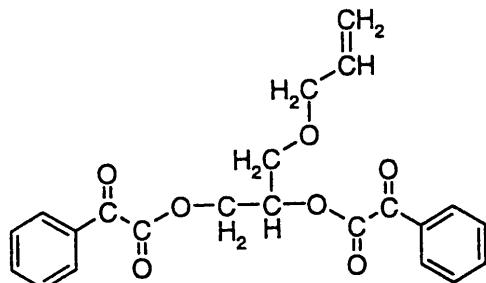
【0358】

A.8 : 1 - アリルオキシメチル - 2 - (2 - オキソ - 2 - フェニルアセトキシ) エチル オキソフェニルアセタートの調製

10

【0359】

【化75】



20

【0360】

2.2 モル当量のベンゾイルギ酸(グリオキサル酸)および1モル当量の3 - アリルオキシ - 1,2 - プロパンジオールを用いて、実施例A.7に記載した方法により、実施例A.8の化合物を調製した。

【0361】

【表8】

¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 7.99 (m, 4 H arom.); 7.61 (m, 2 H arom.); 7.45 (m, 4 H arom.); 5.86 (m, 1 H, -CH=CH₂); 5.71 (m, 1 H, -C(O)-O-CH-); 5.24 (m, 2 H, -CH=CH₂); 4.82 (dd, J = 3, J = 12, 1 H, -C(O)-O-CH₂); 4.82 (dd, J = 9, J = 12, 1 H, -C(O)-O-CH₂); 4.04 (m, 2 H, -O-CH₂-CH=CH₂); 3.77 (d, J = 6, 2 H, -CH₂-O-CH₂-CH=CH₂).

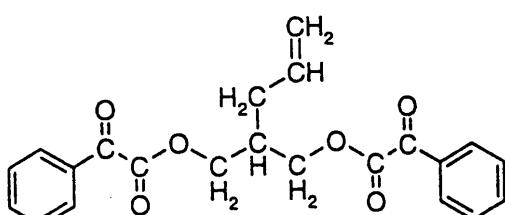
30

【0362】

A.9 : 2 - (2 - オキソ - 2 - フェニルアセトキシメチル) ペント - 4 - エニル オキソフェニルアセタートの調製

【0363】

【化76】



40

【0364】

2.2 モル当量のベンゾイルギ酸(グリオキサル酸)および1モル当量の2 - アリルプロパン - 1,3 - ジオールを用いて、実施例A.7に記載した方法により、実施例A.9の化合物を調製した。

50

【0365】

【表9】

¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 7.99 (m, 4 H arom.); 7.64 (m, 2 H arom.); 7.49 (m, 4 H arom.); 5.80 (m, 1 H, -CH=CH₂); 5.15 (m, 2 H, -CH=CH₂); 4.44 (m, 4 H, 2 -C(O)-O-CH₂); 2.41 (m, 1 H, (-C(O)-O-CH₂)₂-CH-); 2.27 (m, 2 H, -CH₂-CH=CH₂).

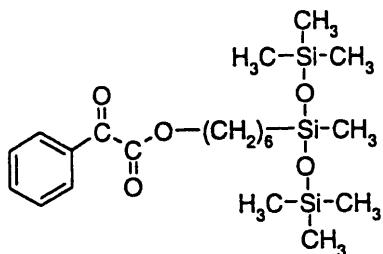
【0366】

本発明の実施例実施例1:

10

【0367】

【化77】



20

【0368】

(R = 式IIの基、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ = H、r = s = 1、Y = - (CH₂)₆-、A = 式IIIの基、R₁₃、R₁₇、R₁₈、R₁₉、R₂₀、R₂₁、R₂₂ = CH₃、n = 1、m = p = 0、x = 1)

トルエン中の1当量のA.1に記載したように調製した化合物と1当量の1,1,1,3,5,5,5-ヘプタメチルトリシロキサンの混合物を、0.004当量(Pt 含量に基づいて 120 ppm)の炭素担持 Pt 触媒の存在下に 100 で 20 時間加熱した。次いで、混合物をシリカゲルを通して濾過した。濾過および溶媒の留去により、その化合物を油状体として定量的に得た。

【0369】

30

【表10】

U.V. (CH₃CN) max. at 254 nm (ε 12 751). ¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 7.89 (m, 2 H arom.); 7.52 (m, 1 H arom.); 7.41 (m, 2 H arom.); 4.30 (m, 2 H, -CH₂-O-C(O)); 1.66 (m, 2 H, -CH₂-CH₂-O-C(O)); 1.25 (m, 6 H, -(CH₂)₃-CH₂-CH₂-O-C(O)); 0.37 (m, 2 H, -CH₂-Si-); 0.01 (m, 21 H, 7 Si-CH₃).

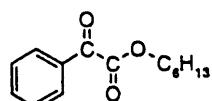
【0370】

m/z (CI) 455 (MH⁺) ; マススペクトルによれば、更なる化合物が少量存在した: 235 (MH⁺)。

40

【0371】

【化78】



M = 234

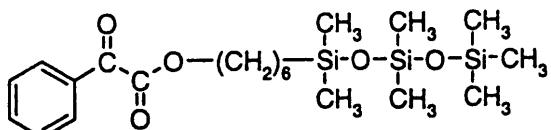
【0372】

実施例2:

50

【0373】

【化79】



【0374】

(R = 式 I I の基、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 = H、 r = s = 1、 Y = $-(CH_2)_6-$ 、
 A = 式 I I I の基、 R_{13} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 G_1 = CH_3 、 n = p = 1、 m = 0、 x = 1) 10

1モル当量のA.2に記載したように調製した化合物と1モル当量の1,1,1,3,3,5-ヘプタメチルトリシリキサンを用いて、実施例1に記載した方法により、実施例2の化合物を調製した。

【0375】

【表11】

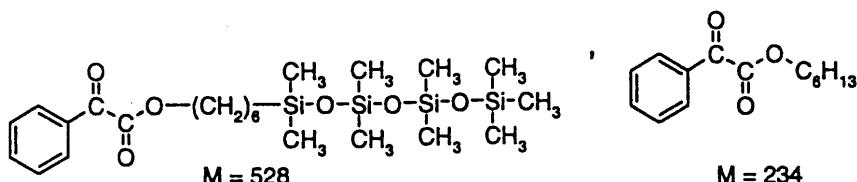
U.V. (CH_3CN) max. at 254 nm (ϵ 12 550). 1H NMR ($CDCl_3$) δ [ppm]: 7.89 (m, 2 H arom.); 7.56 (m, 1 H arom.); 7.41 (m, 2 H arom.); 4.30 (m, 2 H, $-CH_2-O-C(O)$); 1.66 (m, 2 H, $-CH_2-CH_2-O-C(O)$); 1.28 (m, 6 H, $-(CH_2)_3-CH_2-CH_2-O-C(O)$); 0.45 (m, 2 H, $-CH_2-Si-$); 0.01 (m, 21 H, 7 $Si-CH_3$). 20

【0376】

m/z (C I) 455 (MH^+) ; マススペクトルによれば、更なる化合物が少量存在した: 529 (MH^+) ; 235 (MH^+)。

【0377】

【化80】

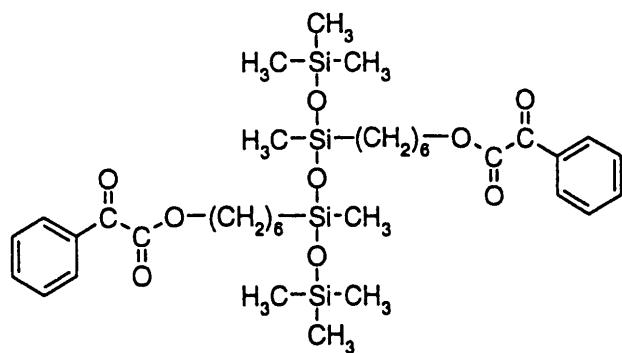


【0378】

実施例3:

【0379】

【化81】



【0380】

(R = 式 I I の基、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 = H、 r = 1、 s = 2、 Y = $-(CH_2)_6-$) 50

- 、 A = 式 I I I の基、 R₁₃、 R₁₇、 R₁₈、 R₁₉、 R₂₀、 R₂₁、 R₂₂ = C H₃、 n = 2、 m = p = 0、 x = 1)

2 モル当量の A . 1 に記載したように調製した化合物と 1 モル当量の 1 , 1 , 1 , 3 , 5 , 7 , 7 , 7 - オクタメチルテトラシロキサンを用いて、実施例 1 に記載した方法により、実施例 3 の化合物を調製した。

【 0 3 8 1 】

【表 1 2 】

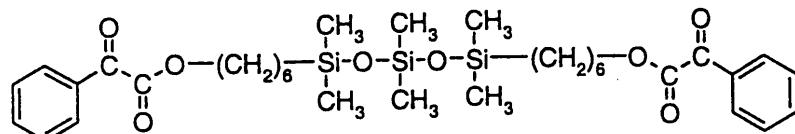
U.V. (CH₃CN) max. at 254 nm (ϵ 23 079). ¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 8.16 (m, 4 H arom.); 7.88 (m, 2 H arom.); 7.36 (m, 4 H arom.); 4.28 (m, 4 H, 2 -CH₂-O-C(O)); 1.53 (m, 4 H, 2 -CH₂-CH₂-O-C(O)); 1.21 (m, 12 H, 2 -(CH₂)₃-CH₂-CH₂-O-C(O)); 0.77 (m, 4 H, 2 -CH₂-Si-); 0.01 (m, 24 H, 8 Si-CH₃). m/z (Cl) 746 (M⁺).

【 0 3 8 2 】

実施例 4 :

【 0 3 8 3 】

【 化 8 2 】



【 0 3 8 4 】

(R = 式 I I の基、 R₁、 R₂、 R₃、 R₄、 R₅ = H、 r = 1、 s = 2、 Y = - (C H₂)₆ - 、 A = 式 I I I の基、 R₁₃、 R₁₅、 R₁₆、 G₁、 G₂ = C H₃、 n = 2、 m = 0、 p = 1、 x = 1)

2 モル当量の A . 1 に記載したように調製した化合物と 1 モル当量の 1 , 1 , 3 , 3 , 5 , 5 - ヘキサメチルトリシロキサンを用いて、実施例 1 に記載した方法により、実施例 4 の化合物を調製した。

【 0 3 8 5 】

【表 1 3 】

U.V. (CH₃CN) max. at 254 nm (ϵ 24 552). ¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 7.95 (m, 4 H arom.); 7.63 (m, 2 H arom.); 7.45 (m, 4 H arom.); 4.33 (m, 4 H, 2 -CH₂-O-C(O)); 1.55 (m, 4 H, 2 -CH₂-CH₂-O-C(O)); 1.26 (m, 12 H, 2 -(CH₂)₃-CH₂-CH₂-O-C(O)); 0.47 (m, 4 H, 2 -CH₂-Si-); 0.01 (m, 18 H, 6 Si-CH₃).

【 0 3 8 6 】

m / z (C I) 672 (M⁺) ; マススペクトルによれば、更なる化合物が少量存在した : 968 (M⁺) ; 894 (M⁺) ; 820 (M⁺) ; 746 (M⁺) ; 598 (M⁺) 。

【 0 3 8 7 】

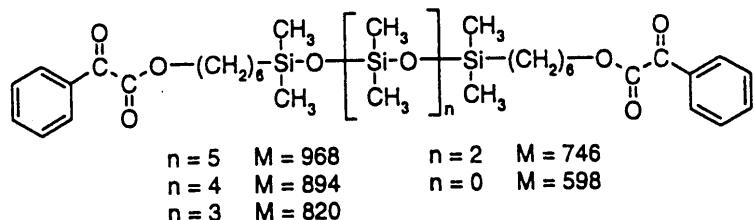
【 化 8 3 】

10

20

30

40



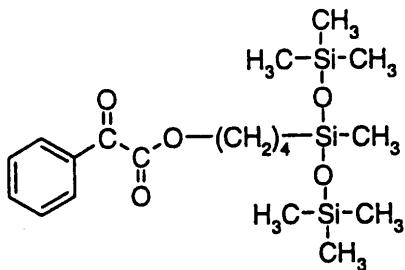
【0388】

実施例5:

10

【0389】

【化84】



20

【0390】

(R = 式IIの基、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ = H、r = s = 1、Y = -(CH₂)₄-、
 A = 式IIIの基、R₁₃、R₁₇、R₁₈、R₁₉、R₂₀、R₂₁、R₂₂ = CH₃、n = 1、m =
 p = 0、x = 1)

1モル当量のA.2に記載したように調製した化合物と1モル当量の1,1,1,3,5,
 5,5-ヘプタメチルトリシロキサンを用いて、実施例1に記載した方法により、実施
 例5の化合物を調製した。

【0391】

【表14】

30

U.V. (CH₃CN) max. at 254 nm (ϵ 24 552). ¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 7.93 (m, 2 H arom.);
 7.57 (m, 1 H arom.); 7.41 (m, 2 H arom.); 4.35 (m, 2 H, -CH₂-O-C(O)); 1.74 (m, 2 H,
 -CH₂-CH₂-O-C(O)); 1.38 (m, 2 H, -CH₂-CH₂-CH₂-O-C(O)); 0.44 (m, 2 H, -CH₂-Si-); 0.01 (m,
 21 H, 7 Si-CH₃).

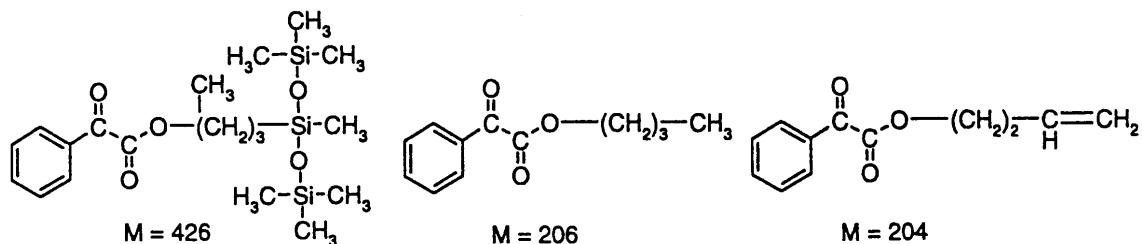
【0392】

m/z (CI) 426 (M⁺) ; マススペクトルによれば、更なる化合物が少量存在した
 : 426 (M⁺ ; 異性体) ; 206 (M⁺) ; 204 (M⁺)。

【0393】

【化85】

40



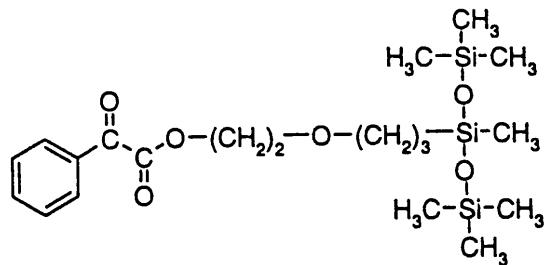
【0394】

50

実施例 6 :

【0395】

【化86】



10

【0396】

(R = 式IIの基、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ = H、r = s = 1、Y = -(CH₂)₂-O-、(CH₂)₃-、A = 式IIIの基、R₁₃、R₁₇、R₁₈、R₁₉、R₂₀、R₂₁、R₂₂ = CH₃、n = 1、m = p = 0、x = 1)

1モル当量のA.3に記載したように調製した化合物と1モル当量の1,1,1,3,5,5-ヘプタメチルトリシリコンを用いて、実施例1に記載した方法により、実施例6の化合物を調製した。

【0397】

20

【表15】

U.V. (CH₃CN) max. at 254 nm (ϵ 12 600). ¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 7.93 (m, 2 H arom.); 7.54 (m, 1 H arom.); 7.39 (m, 2 H arom.); 4.43 (m, 2 H, -CH₂-O-C(O)); 3.66 (t, J = 6, 2 H, -CH₂-CH₂-O-C(O)); 3.37 (t, J = 6, 2 H, -CH₂-O-CH₂-CH₂-O-C(O)); 1.49 (m, 2 H, -CH₂-CH₂-Si-); 0.39 (m, 2 H, -CH₂-Si-); 0.01 (m, 21 H, 7 Si-CH₃).

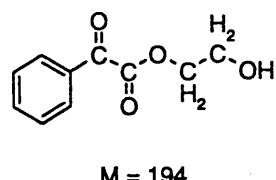
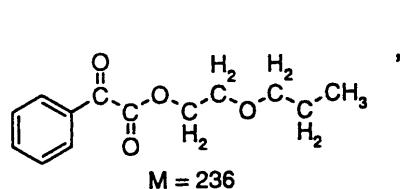
【0398】

m/z (CI) 457 (MH⁺) ; マススペクトルによれば、更なる化合物が少量存在した: 237 (MH⁺) ; 195 (MH⁺)。

30

【0399】

【化87】



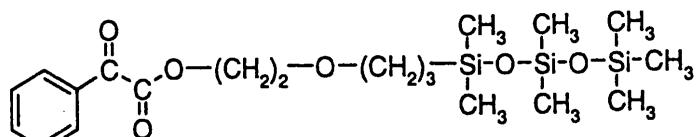
【0400】

実施例7:

40

【0401】

【化88】



【0402】

(R = 式IIの基、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ = H、r = s = 1、Y = -(CH₂)₂-O-

50

- (C₂H₅)₃-、A = 式I I Iの基、R₁₃、R₁₅、R₁₆、R₂₀、R₂₁、R₂₂、G₁ = C₂H₅、n = p = 1、m = 0、x = 1)

1モル当量のA.3に記載したように調製した化合物と1モル当量の1,1,1,3,3,5-ヘプタメチルトリシロキサンを用いて、実施例1に記載した方法により、実施例7の化合物を調製した。

【0403】

【表16】

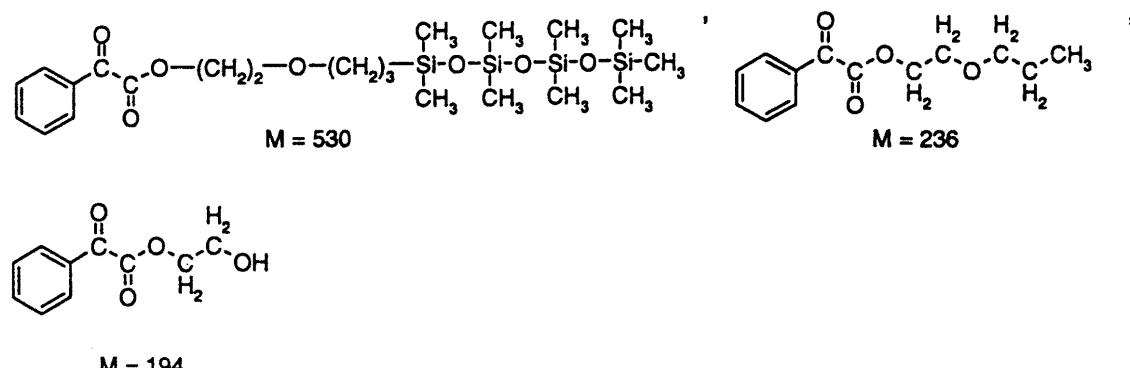
U.V. (CH₃CN) max. at 254 nm (ϵ 12 600). ¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 7.90 (m, 2 H arom.); 7.53 (m, 1 H arom.); 7.40 (m, 2 H arom.); 4.43 (m, 2 H, -CH₂-O-C(O)); 3.65 (m, 2 H, -CH₂-CH₂-O-C(O)); 3.37 (m, 2 H, -CH₂-O-CH₂-CH₂-O-C(O)); 1.54 (m, 2 H, -CH₂-CH₂-Si-); 0.44 (m, 2 H, -CH₂-Si-); 0.01 (m, 21 H, 7 Si-CH₃).

【0404】

m/z (C I) 457 (M H⁺) ; マススペクトルによれば、更なる化合物が少量存在した: 531 (M H⁺) ; 237 (M H⁺) ; 195 (M H⁺)。

【0405】

【化89】

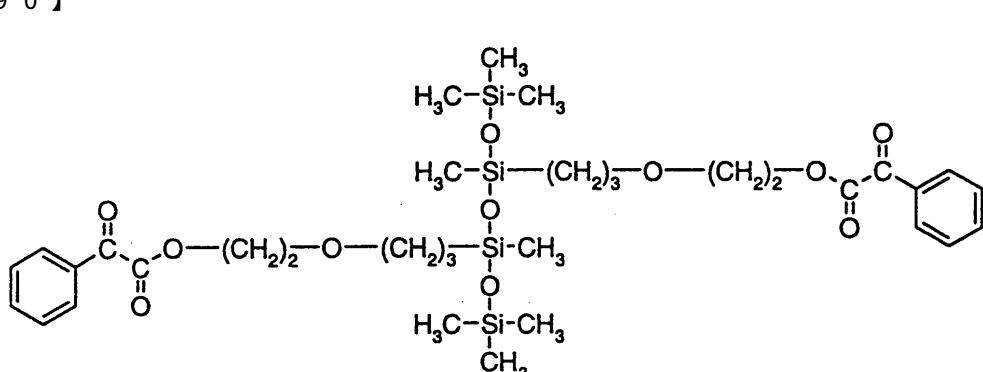


【0406】

実施例8:

【0407】

【化90】



【0408】

(R = 式I Iの基、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ = H、r = 1、s = 2、Y = - (C₂H₅)₂-O- (C₂H₅)₃-、A = 式I I Iの基、R₁₃、R₁₇、R₁₈、R₁₉、R₂₀、R₂₁、R₂₂ = C₂H₅、n = 2、m = p = 0、x = 1)

2モル当量のA.3に記載したように調製した化合物と1モル当量の1,1,1,3,3,5,7,7,7-オクタメチルテトラシロキサンを用いて、実施例1に記載した方法により

10

20

30

40

50

、実施例 8 の化合物を調製した。

【0409】

【表17】

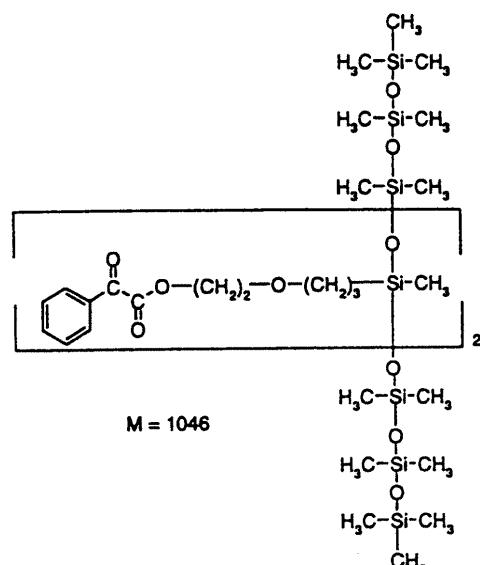
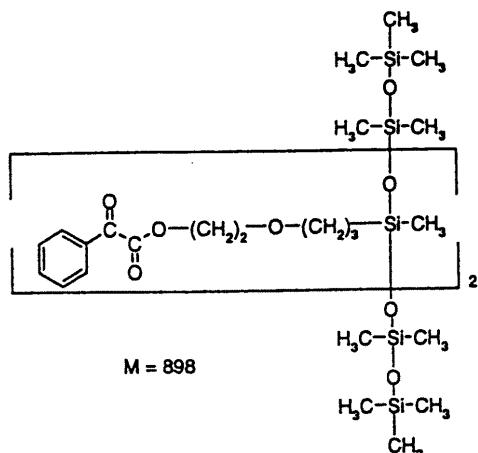
U.V. (CH_3CN) max. at 254 nm (ϵ 21 731). ^1H NMR (CDCl_3) δ [ppm]: 7.93 (m, 4 H arom.); 7.56 (m, 2 H arom.); 7.41 (m, 4 H arom.); 4.43 (m, 4 H, 2 - $\text{CH}_2\text{-O-C(O)}$); 3.65 (m, 4 H, 2 - $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-C(O)}$); 3.37 (m, 4 H, 2 - $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-C(O)}$); 1.54 (m, 4 H, 2 - $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si-}$); 0.42 (m, 4 H, 2 - $\text{CH}_2\text{-Si-}$); 0.01 (m, 24 H, 8 Si- CH_3).

【0410】

m / z (C I) 750 (M^+) ; マススペクトルによれば、更なる化合物が少量存在した : 898 (M^+) ; 1046 (M^+)。

【0411】

【化91】

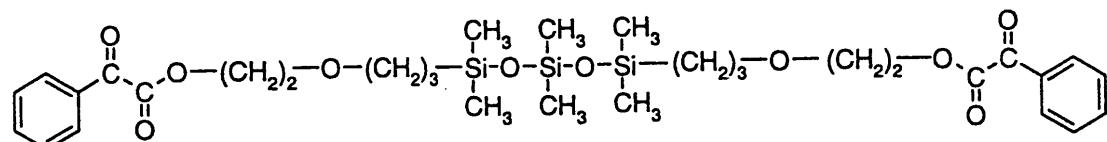


【0412】

実施例 9 :

【0413】

【化92】



【0414】

(R = 式IIの基、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 = H、 r = 1、 s = 2、 Y = - $(\text{CH}_2)_2$ - O - $(\text{CH}_2)_3$ -、 A = 式IIIの基、 R_{13} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 G_1 、 G_2 = CH_3 、 n = 2、 m = 0、 p = 1、 x = 1)

2モル当量のA.3に記載したように調製した化合物と1モル当量の1,1,3,3,5,5-ヘキサメチルトリシロキサンを用いて、実施例1に記載した方法により、実施例9の化合物を調製した。

【0415】

【表18】

10

20

30

40

50

U.V. (CH₃CN) max. at 254 nm (ϵ 23 844). ¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 7.95 (m, 4 H arom.); 7.57 (m, 2 H arom.); 7.44 (m, 4 H arom.); 4.48 (m, 4 H, 2 -CH₂-O-C(O)); 3.69 (m, 4 H, 2 -CH₂-O-CH₂-CH₂-O-C(O)); 3.40 (m, 4 H, 2 -CH₂-CH₂-O-C(O)); 1.55 (m, 4 H, 2 -CH₂-CH₂-Si-); 0.47 (m, 4 H, 2 -CH₂-Si-); 0.01 (m, 18 H, 6 Si-CH₃).

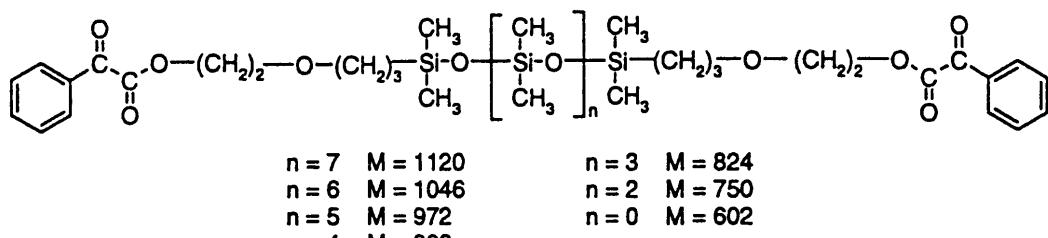
【0416】

m/z (C I) 676 (M⁺) ; マススペクトルによれば、更なる化合物が少量存在した
: 1120 (M⁺) ; 1046 (M⁺) ; 972 (M⁺) ; 898 (M⁺) ; 824 (M⁺)
; 750 (M⁺) ; 602 (M⁺) ; 528 (M⁺)。

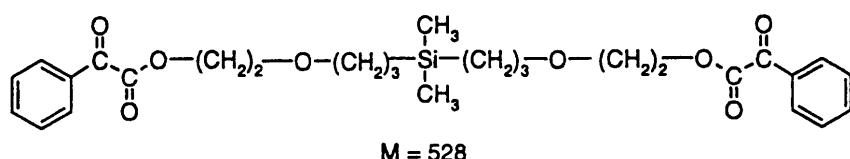
10

【0417】

【化93】



20



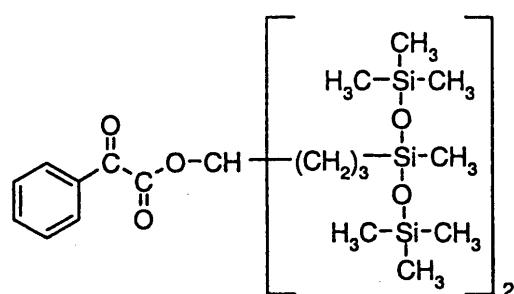
【0418】

実施例10:

【0419】

【化94】

30



【0420】

40

(R = 式IIの基、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ = H、r = s = 1、Y = -CH-((CH₂)₃)₂-、A = 式IIIの基、R₁₃、R₁₇、R₁₈、R₁₉、R₂₀、R₂₁、R₂₂ = CH₃、n = 1、m = p = 0、x = 2)

1モル当量のA.4に記載したように調製した化合物と2モル当量の1,1,1,3,5,5-ヘプタメチルトリシロキサンを用いて、実施例1に記載した方法により、実施例10の化合物を調製した。

【0421】

【表19】

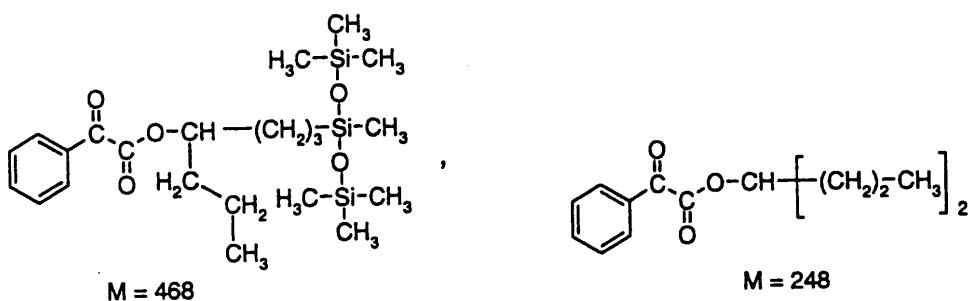
U.V. (CH_3CN) max. at 254 nm (ϵ 13 006). ^1H NMR (CDCl_3) δ [ppm]: 7.92 (m, 2 H arom.); 7.44 (m, 1 H arom.); 7.27 (m, 2 H arom.); 5.14 (m, 1 H, $-\text{CH}-\text{O}-\text{C}(\text{O})$); 1.60 (m, 4 H, 2 $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si-}$); 1.35 (m, 4 H, 2 $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si-}$); 0.42 (m, 4 H, 2 $-\text{CH}_2\text{-Si-}$); 0.01 (m, 42 H, 14 Si-CH_3).

【 0 4 2 2 】

m/z (C.I.) 689 (MH⁺) ; マススペクトルによれば、更なる化合物が少量存在した: 469 (MH⁺) ; 249 (MH⁺)。

〔 0 4 2 3 〕

【化 9 5】

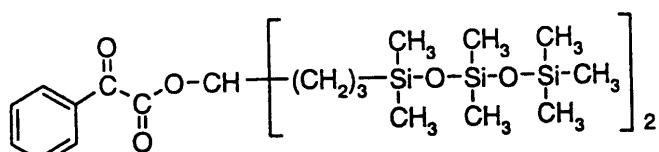


[0 4 2 4]

寒施例 1.1 :

[0 4 2 5]

【化 9 6】



[0 4 2 6]

($R =$ 式 I I の基、 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 = H$ 、 $r = s = 1$ 、 $Y = -CH - (CH_2)_3)_2 -$ 、 $A =$ 式 I I I の基、 $R_{13}, R_{15}, R_{16}, R_{20}, R_{21}, R_{22}, G_1 = CH_3$ 、 $n = p = 1$ 、 $m = 0$ 、 $x = 2$)

1 モル当量の A . 4 に記載したように調製した化合物と 2 モル当量の 1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 5 , 5 - ヘプタメチルトリシロキサンを用いて、実施例 1 に記載した方法により、実施例 1 1 の化合物を調製した。

[0 4 2 7]

【表20】

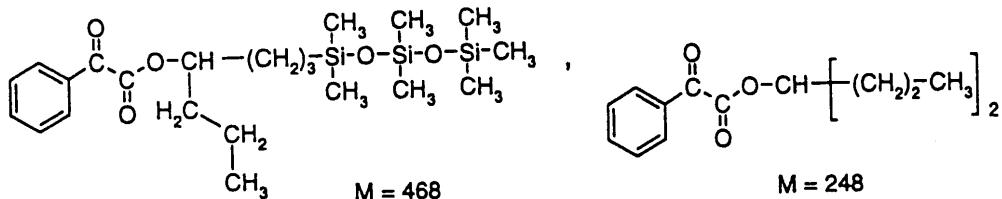
U.V. (CH_3CN) max. at 254 nm (ϵ 8 161). ^1H NMR (CDCl_3) δ [ppm]: 7.92 (m, 2 H arom.); 7.43 (m, 1 H arom.); 7.32 (m, 2 H arom.); 5.14 (m, 1 H, $-\text{CH}-\text{O}-\text{C}(\text{O})$); 1.58 (m, 4 H, 2 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-$); 1.33 (m, 4 H, 2 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-$); 0.48 (m, 4 H, 2 $-\text{CH}_2-\text{Si}-$); 0.01 (m, 42 H, 14 $\text{Si}-\text{CH}_3$).

【 0 4 2 8 】

m/z (C.I.) 689 (MH⁺) ; マススペクトルによれば、更なる化合物が少量存在した: 469 (MH⁺) ; 249 (MH⁺)。

【 0 4 2 9 】

【化 9 7】



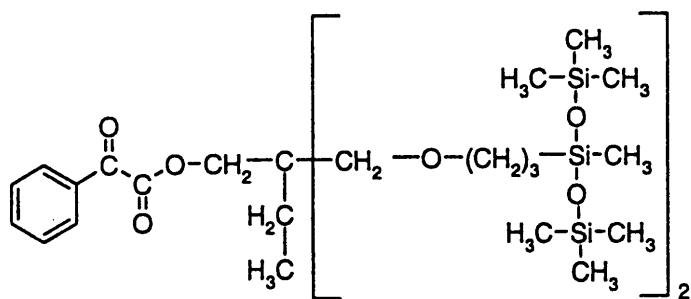
【0430】

実施例12:

【0431】

【化98】

10



20

【0432】

(R = 式IIの基、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 = H、 r = s = 1、 Y = $-CH_2-C(-CH_2-$
 $CH_3)$ ($-CH_2-O-(CH_2)_3$)₂ -、 A = 式IIIの基、 R_{13} 、 R_{17} 、 R_{18} 、
 R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} = CH_3 、 n = 1、 m = p = 0、 x = 2)

1モル当量のA.5に記載したように調製した化合物と2モル当量の1,1,1,3,5
 $,5,5$ -ヘプタメチルトリシロキサンを用いて、実施例1に記載した方法により、実施
例12の化合物を調製した。

【0433】

【表21】

30

U.V. (CH_3CN) max. at 254 nm (ϵ 13 646). 1H NMR ($CDCl_3$) δ [ppm]: 7.92 (m, 2 H arom.);
7.56 (m, 1 H arom.); 7.42 (m, 2 H arom.); 4.27 (s, 2 H, $-CH_2-O-C(O)$); 3.20 (m, 8 H,
 $2-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_2-Si-$); 1.47 (m, 6 H, 2 $-CH_2-CH_2-Si$ - and CH_2-CH_3); 0.72 (m, 3 H, -
 CH_2-CH_3); 0.37 (m, 4 H, 2 $-CH_2-Si$ -); 0.01 (m, 42 H, 14 Si- CH_3).

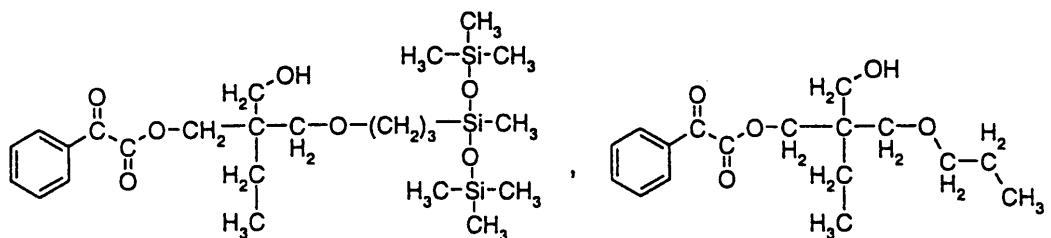
【0434】

m/z (C.I.) 791 (MH^+) ; マススペクトルによれば、更なる化合物が少量存在し
た: 529 (MH^+) ; 309 (MH^+) ; 307 (MH^+)。

【0435】

【化99】

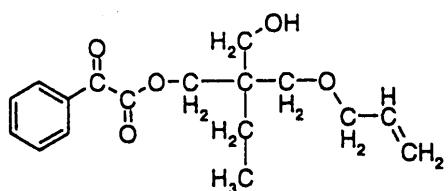
40



M = 528

M = 308

10



M = 306

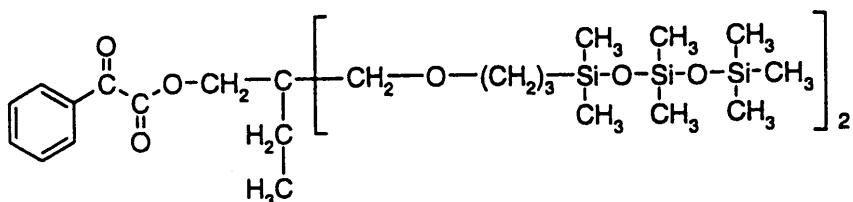
【0436】

実施例13：

【0437】

【化100】

20



【0438】

(R = 式 I I の基、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ = H、r = s = 1、Y = -CH₂-C(-C(H₂-CH₃)(-CH₂-O-(CH₂)₃)₂-、A = 式 I I I の基、R₁₃、R₁₅、R₁₆、R₂₀、R₂₁、R₂₂、G₁ = CH₃、n = p = 1、m = 0、x = 2)

30

1モル当量のA.5に記載したように調製した化合物と2モル当量の1,1,1,3,3,5,5-ヘプタメチルトリシロキサンを用いて、実施例1に記載した方法により、実施例13の化合物を調製した。

【0439】

【表22】

U.V. (CH₃CN) max. at 254 nm (ϵ 12 736). ¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 7.92 (m, 2 H arom.);

7.56 (m, 1 H arom.); 7.42 (m, 2 H arom.); 4.26 (s, 2 H, -CH₂-O-C(O)); 3.23 (m, 8 H,

40

2-CH₂-O-CH₂-CH₂-Si-); 1.50 (m, 6 H, 2-CH₂-CH₂-Si- und CH₂-CH₃); 0.81 (m, 3 H

-CH₂-CH₃); 0.43 (m, 4 H, 2-CH₂-Si-); 0.01 (m, 42 H, 14 Si-CH₃).

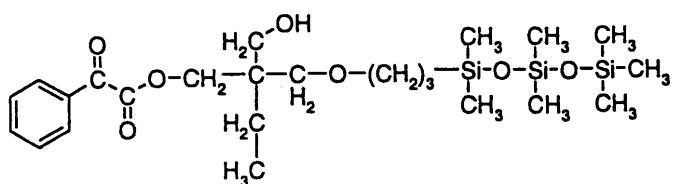
【0440】

m/z (C I) 791 (MH⁺) ; マススペクトルによれば、更なる化合物が少量存在した: 529 (MH⁺) ; 309 (MH⁺) ; 307 (MH⁺)。

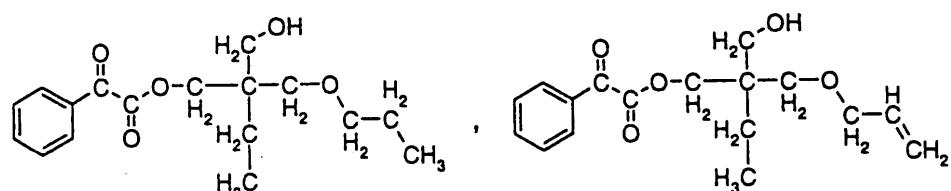
【0441】

【化101】

10



M = 528



M = 308

M = 306

10

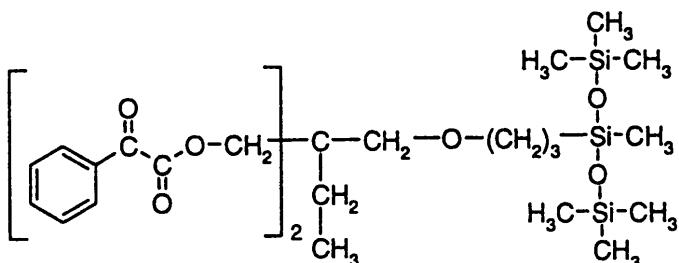
【0442】

実施例14:

【0443】

【化102】

20



【0444】

(R = 式IIの基、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ = H、r = 2、s = 1、Y = -CH₂-C(-CH₂-) (-CH₂-CH₃) -CH₂-O-(CH₂)₃-、A = 式IIIの基、R₁₃、R₁₇、R₁₈、R₁₉、R₂₀、R₂₁、R₂₂ = CH₃、n = 1、p = m = 0、x = 1)

30

1モル当量のA.7に記載したように調製した化合物と1モル当量の1,1,1,3,5,5,5-ヘプタメチルトリシロキサンを用いて、実施例1に記載した方法により、実施例14の化合物を調製した。

【0445】

【表23】

U.V. (CH₃CN) max. at 254 nm (ε 22 582). ¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 7.90 (m, 4 H arom.);

7.56 (m, 2 H arom.); 7.41 (m, 4 H arom.); 4.30 (s, 4 H, 2-CH₂-O-C(O)); 3.27 (m, 4 H,

40

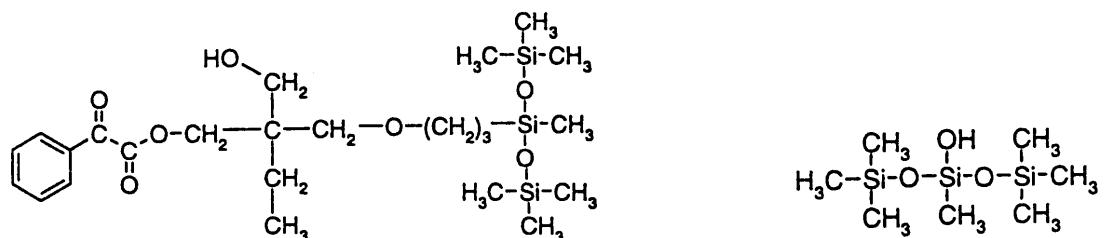
-CH₂-O-CH₂-CH₂-Si-); 1.44 (m, 4 H, -CH₂-CH₂-Si- and CH₂-CH₃); 0.84 (m, 3 H, -CH₂-CH₃); 0.37 (m, 2 H, -CH₂-Si-); 0.01 (m, 21 H, 7 Si-CH₃).

【0446】

m/z (CII) 660 (MH⁺) ; マススペクトルによれば、更なる化合物が少量存在した: 528 (M⁺) ; 238 (M⁺)。

【0447】

【化103】



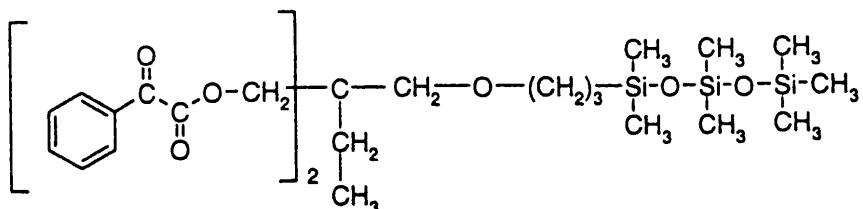
【0448】

10

実施例15：

【0449】

【化104】



20

【0450】

(R = 式 I I の基、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 = H、 r = 2、 s = 1、 Y = $-CH_2-C(-CH_2-)$ ($-CH_2-CH_3$) $-CH_2-O-(CH_2)_3-$ 、 A = 式 I I I の基、 R_{13} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 G_1 = CH_3 、 n = p = 1、 m = 0、 x = 1)

1モル当量のA.7に記載したように調製した化合物と1モル当量の1,1,1,3,3,5,5-ヘプタメチルトリシロキサンを用いて、実施例1に記載した方法により、実施例15の化合物を調製した。

【0451】

【表24】

30

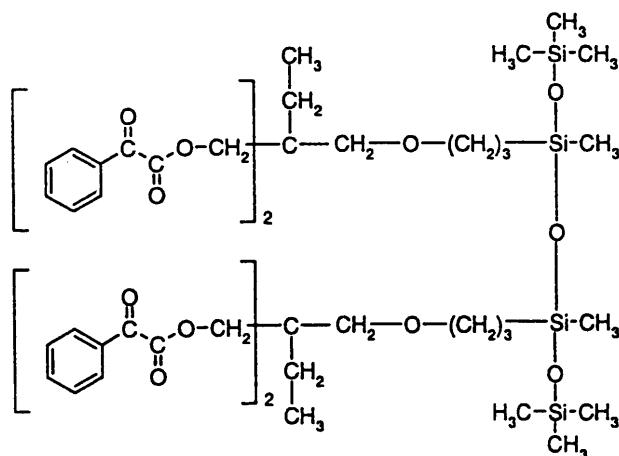
1H NMR ($CDCl_3$) δ [ppm]: 7.89 (m, 4 H arom.); 7.56 (m, 2 H arom.); 7.41 (m, 4 H arom.); 4.27 (s, 4 H, $2-CH_2-O-C(O)$); 3.25 (m, 4 H, $-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_2-Si-$); 1.50 (m, 4 H, $-CH_2-CH_2-Si$ - and CH_2-CH_3); 0.81 (m, 3 H, $-CH_2-CH_3$); 0.42 (m, 2 H, $-CH_2-Si-$); 0.01 (m, 21 H, 7 Si- CH_3).

【0452】

実施例16：

【0453】

【化105】



10

【0454】

(R = 式 I I の基、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 = H、 r = 2、 s = 2、 Y = - CH_2 - C (- CH_2 -) (- CH_2 - CH_3) - CH_2 - O - (CH_2)₃ - 、 A = 式 I I I の基、 R_{13} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} = CH_3 、 n = 2、 p = m = 0、 x = 1)

2 モル当量の A . 7 に記載したように調製した化合物と 1 モル当量の 1 , 1 , 1 , 3 , 5 , 7 , 7 , 7 - オクタメチルテトラシロキサンを用いて、実施例 1 に記載した方法により、実施例 1 6 の化合物を調製した。

【0455】

【表 25】

¹H NMR ($CDCl_3$) δ [ppm]: 7.91 (m, 8 H arom.); 7.55 (m, 4 H arom.); 7.41 (m, 8 H arom.); 4.29 (m, 8 H, 4 - CH_2 -O-C(O)-); 3.51 (s, 4 H, 2 -C(CH₂-CH₃)-CH₂-O-(CH₂)₃-); 3.27 (m, 4 H, 2 -O-CH₂-CH₂-CH₂-Si-); 1.44 (m, 8 H, 2 -CH₂-CH₂-Si- and 2 -CH₂-CH₃); 0.84 (m, 10 H, 2 -CH₂-Si- and 2 -CH₂-CH₃); 0.01 (m, 24 H, 8 Si-CH₃).

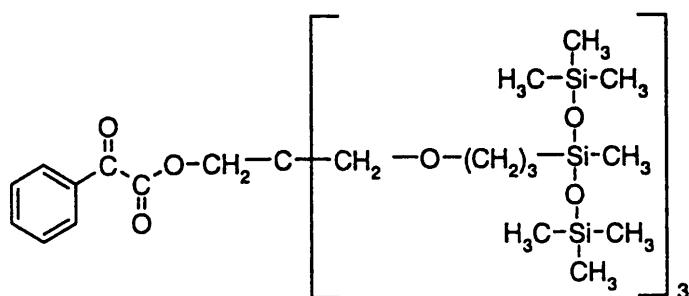
【0456】

30

実施例 1 7 :

【0457】

【化 1 0 6】



40

【0458】

(R = 式 I I の基、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 = H、 r = s = 1、 Y = - CH_2 - C - (CH_2 - O - (CH_2)₃)₃ - 、 A = 式 I I I の基、 R_{13} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} = CH_3 、 n = 1、 m = p = 0、 x = 3)

1 モル当量の A . 6 に記載したように調製した化合物と 3 モル当量の 1 , 1 , 1 , 3 , 5 , 5 , 5 - ヘプタメチルトリシロキサンを用いて、実施例 1 に記載した方法により、実施例 1 7 の化合物を調製した。

【0459】

50

【表26】

U.V. (CH_3CN) max. at 255 nm (ϵ 12 593). ^1H NMR (CDCl_3) δ [ppm]: 7.92 (m, 2 H arom.); 7.56 (m, 1 H arom.); 7.41 (m, 2 H arom.); 4.36 (s, 2 H, $-\text{CH}_2\text{-O-C(O)}$); 3.36 (m, 6 H, 3 $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si-}$); 3.25 (m, 6 H, 3 $-\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si-}$); 1.48 (m, 6 H, 3 $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si-}$); 0.36 (m, 6 H, 3 $-\text{CH}_2\text{-Si-}$); 0.01 (m, 63 H, 21 Si- CH_3).

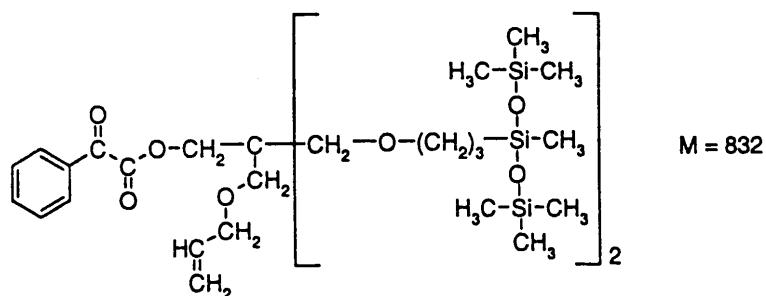
【0460】

m/z (ESI-MS) 1077 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$) ; マススペクトルによれば、更なる化合物が少量存在した: 855 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$)。

10

【0461】

【化107】



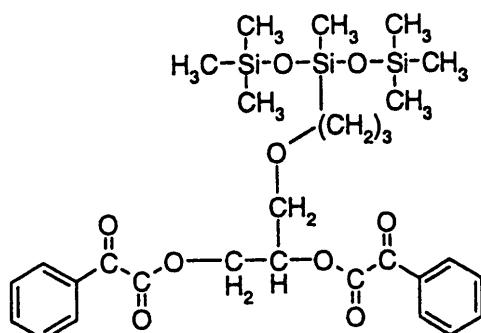
20

【0462】

実施例18:

【0463】

【化108】



30

【0464】

(R = 式IIの基、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 = H、 $\text{r} = 2$ 、 $\text{s} = 1$ 、 $\text{Y} = -\text{CH}_2-$ (C H -) - $\text{CH}_2\text{-O-}$ (C H ₂) ₃ -、 A = 式IIの基、 R_{13} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} = C H ₃、 $\text{n} = 1$ 、 $\text{m} = \text{p} = 0$ 、 $\text{x} = 1$)

1モル当量のA.8に記載したように調製した化合物と1モル当量の1,1,1,3,5,5,5-ヘプタメチルトリシロキサンを用いて、実施例1に記載した方法により、実施例18の化合物を調製した。

40

【0465】

【表27】

U.V. (CH_3CN) max. at 255 nm (ϵ 22 800). ^1H NMR (CDCl_3) δ [ppm]: 7.94 (m, 4 H arom.); 7.56 (m, 2 H arom.); 7.39 (m, 4 H arom.); 5.57 (m, 1 H, $-\text{CH}_2\text{-O-C(O)}$); 4.65 (m, 2 H, $-\text{CH}_2\text{-O-C(O)}$); 3.66 (d, $J = 6$, 2 H, $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si-}$); 3.36 (m, 2 H, $-\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si-}$); 1.53 (m, 2 H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si-}$); 0.37 (m, 2 H, $-\text{CH}_2\text{-Si-}$); 0.01 (m, 21 H, 7 Si- CH_3).

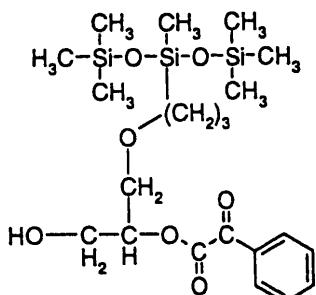
50

【0466】

m/z (C I) 618 (M⁺) ; マススペクトルによれば、更なる化合物が少量存在した
: 486 (M⁺)。

【0467】

【化109】



10

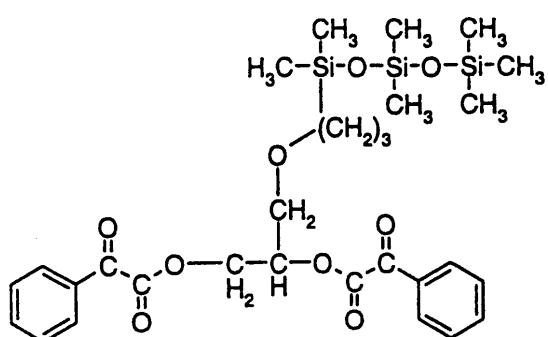
M = 486

【0468】

実施例19:

【0469】

【化110】



20

【0470】

30

(R = 式IIの基、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ = H、r = 2、s = 1、Y = -CH₂- (CH₂)₃-O-、A = 式IIIの基、R₁₃、R₁₅、R₁₆、R₂₀、R₂₁、R₂₂、G₁ = CH₃、n = p = 1、m = 0、x = 1)

1モル当量のA.8に記載したように調製した化合物と1モル当量の1,1,1,3,3,5,5-ヘプタメチルトリシロキサンを用いて、実施例1に記載した方法により、実施例19の化合物を調製した。

【0471】

【表28】

U.V. (CH₃CN) max. at 256 nm (ε 22721). ¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 7.91 (m, 4 H arom.); 7.53 (m, 2 H arom.); 7.37 (m, 4 H arom.); 5.58 (m, 1 H, -CH₂-O-C(O)); 4.73 (dd, J = 3, J = 12, 1 H, -CH₂-O-C(O)); 4.51 (dd, J = 9, J = 12, 1 H, -CH₂-O-C(O)); 3.67 (d, J = 6, 2 H, -CH₂-O-CH₂-CH₂-CH₂-Si-); 3.37 (m, 2 H, -O-CH₂-CH₂-CH₂-Si-); 1.52 (m, 2 H, -CH₂-CH₂-Si-); 0.46 (m, 2 H, -CH₂-Si-); 0.01 (m, 21 H, 7 Si-CH₃).

40

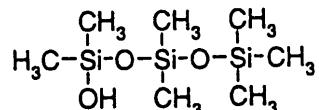
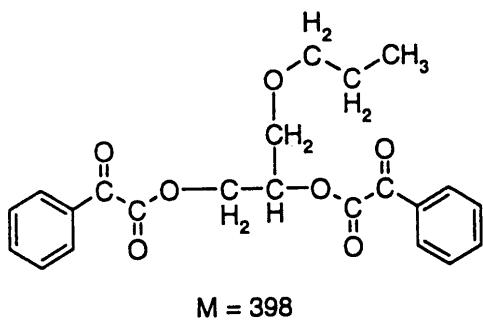
【0472】

m/z (EI) 660 (M⁺) ; マススペクトルによれば、更なる化合物が少量存在した
: 398 (M⁺) ; 238 (M⁺)。

【0473】

【化111】

50

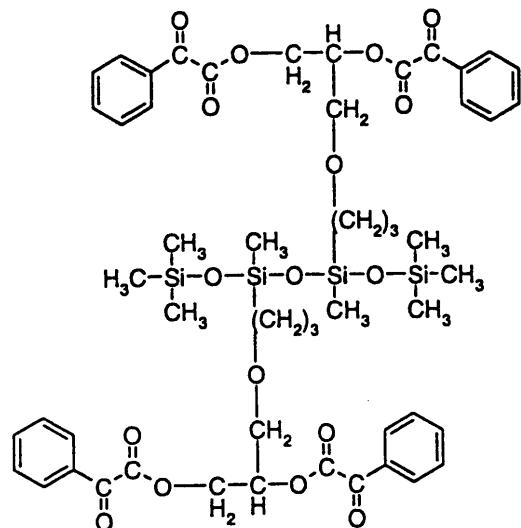


【 0 4 7 4 】

実施例 2 0 :

【 0 4 7 5 】

【 化 1 1 2 】



10

20

30

【 0 4 7 6 】

(R = 式 I I の基、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 $R_5 = H$ 、 $r = 2$ 、 $s = 2$ 、 $Y = -CH_2 - (CH_2 -) - CH_2 - O - (CH_2)_3 -$ 、 A = 式 I I I の基、 R_{13} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} 、 $R_{22} = CH_3$ 、 $n = 2$ 、 $m = p = 0$ 、 $x = 1$)

2 モル当量の A . 8 に記載したように調製した化合物と 1 モル当量の 1 , 1 , 1 , 3 , 5 , 7 , 7 , 7 - オクタメチルテトラシロキサンを用いて、実施例 1 に記載した方法により、実施例 2 0 の化合物を調製した。

【 0 4 7 7 】

【 表 2 9 】

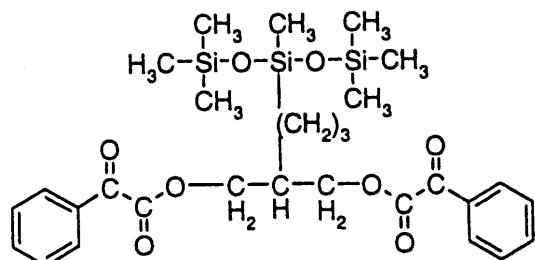
U.V. (CH_3CN) max. at 256 nm (ϵ 41 935). 1H NMR ($CDCl_3$) δ [ppm]: 7.91 (m, 8 H arom.); 7.53 (m, 4 H arom.); 7.37 (m, 8 H arom.); 5.57 (m, 2 H, $-CH_2-O-C(O)$); 4.74 (m, 2 H, 2 $-CH_2-O-C(O)$); 4.50 (m, 2 H, 2 $-CH_2-O-C(O)$); 3.65 (d, $J = 6, 4$ H, 2 $-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_2-$ Si-); 3.39 (m, 4 H, 2 $-O-CH_2-CH_2-CH_2-Si-$); 1.51 (m, 4 H, 2 $-CH_2-CH_2-Si-$); 0.41 (m, 4 H, 2 $-CH_2-Si-$); 0.01 (m, 24 H, 8 Si- CH_3).

40

【 0 4 7 8 】

実施例 2 1 :

【 化 1 1 3 】



〔 0 4 7 9 〕

($R =$ 式 I I の基、 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 = H$ 、 $r = 2$ 、 $s = 1$ 、 $Y = -CH_2-CH$ 10
 $(-CH_2-)$ - $(CH_2)_3$ - 、 $A =$ 式 I I I の基、 $R_{13}, R_{17}, R_{18}, R_{19}, R_{20}, R_2$
 $R_{22} = CH_3$ 、 $n = 1$ 、 $m = p = 0$ 、 $x = 1$)

1 モル当量の A . 9 に記載したように調製した化合物と 1 モル当量の 1 , 1 , 1 , 3 , 5 , 5 , 5 - ヘプタメチルトリシロキサンを用いて、実施例 1 に記載した方法により、実施例 2-1 の化合物を調製した。

(0 4 8 0)

【表30】

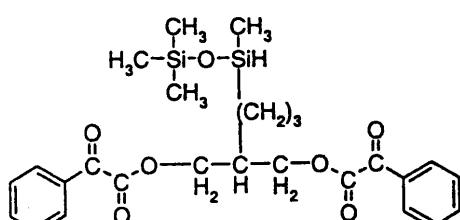
U.V. (CH_3CN) max. at 255 nm (ϵ 37 687). ^1H NMR (CDCl_3) δ [ppm]: 7.89 (m, 4 H arom.); 7.53 (m, 2 H arom.); 7.39 (m, 4 H arom.); 4.34 (m, 4 H, 2 $-\text{CH}_2\text{-O-C(O)}$); 2.20 (m, 1 H, $-\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si-}$); 1.37 (m, 4 H, $-\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si-}$); 0.40 (m, 2 H, $-\text{CH}_2\text{-Si-}$); 0.01 (m, 21 H, 7 Si-CH_3).

[0 4 8 1]

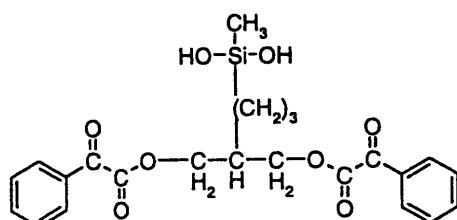
m/z (EI) 602 (M^+) ; マススペクトルによれば、更なる化合物が少量存在した : 514 (M^+) ; 459 (M^+) ; 380 (M^+)。

[0 4 8 2]

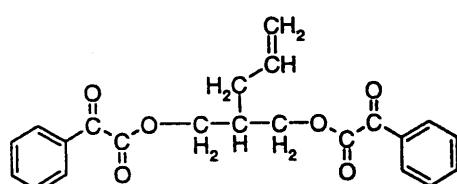
【化 1 1 4】



M = 514



M = 458



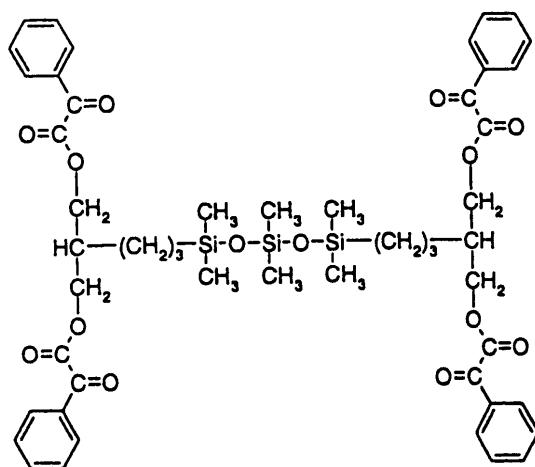
M = 380

【 0 4 8 3 】

实施例 2 2 :

【 0 4 8 4 】

【化 1 1 5 】



10

【0485】

(R = 式 I I の基、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ = H、r = 2、s = 2、Y = -CH₂-CH-(-CH₂-) - (CH₂)₃-、A = 式 I I I の基、R₁₃、R₁₅、R₁₆、G₁、G₂ = CH₃、n = 2、m = 0、p = 1、x = 1)

2 モル当量の A . 9 に記載したように調製した化合物と 1 モル当量の 1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルトリシロキサンを用いて、実施例 1 に記載した方法により、実施例 2 の化合物を調製した。

【0486】

【表 3 1】

U.V. (CH₃CN) max. at 255 nm (ϵ 44 341). ¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 7.90 (m, 8 H arom.); 7.60 (m, 4 H arom.); 7.39 (m, 8 H arom.); 4.36 (m, 8 H, 4 -CH₂-O-C(O)); 2.23 (m, 2 H, 2 -CH-CH₂-CH₂-CH₂-Si-); 1.39 (m, 8 H, 2 -CH-CH₂-CH₂-CH₂-Si-); 0.49 (m, 4 H, 2 -CH₂-Si-); 0.01 (m, 18 H, 6 Si-CH₃). m/z (ESI-MS) 992 ([M+Na]⁺).

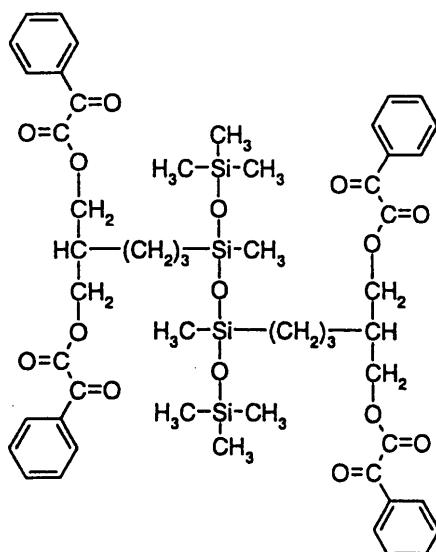
【0487】

30

実施例 2 3 :

【0488】

【化 1 1 6】



40

【0489】

50

(R = 式IIの基、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ = H、r = 2、s = 2、Y = -Y = -CH₂- (CH₂-) -CH₂-O- (CH₂)₃-₃-、A = 式IIIの基、R₁₃、R₁₇、R₁₈、R₁₉、R₂₀、R₂₁、R₂₂ = CH₃、n = 2、m = p = 0、x = 1)

2モル当量のA.9に記載したように調製した化合物と1モル当量の1,1,1,3,5,7,7,7-オクタメチルテトラシロキサンを用いて、実施例1に記載した方法により、実施例23の化合物を調製した。

【0490】

【表32】

¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 7.90 (m, 8 H arom.); 7.61 (m, 4 H arom.); 7.42 (m, 8 H arom.); 4.37 (m, 8 H, 4 -CH₂-O-C(O)); 2.24 (m, 2 H, 2 -CH-CH₂-CH₂-CH₂-Si-); 1.40 (m, 8 H, 2 -CH-CH₂-CH₂-CH₂-Si-); 0.44 (m, 4 H, 2 -CH₂-Si-); 0.01 (m, 24 H, 8 Si-CH₃).

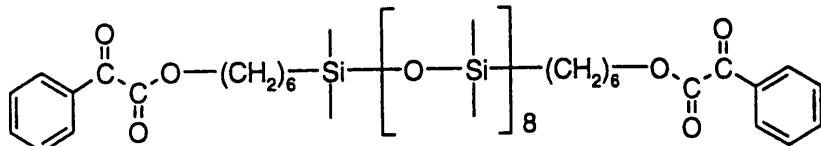
10

【0491】

実施例24:

【0492】

【化117】



20

【0493】

(R = 式IIの基、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ = H、r = 1、s = 2、Y = - (CH₂)₆-、A = 式IIIの基、R₁₃、R₁₅、R₁₆、G₁、G₂ = CH₃、n = 2、m = 0、p = 8、x = 1)

塩化メチレン500ml中のベンゾイルギ酸(グリオキサル酸)10g、ジカルビノールシリコサンテゴマーH-Si2111(Goldschmitより)27.06gおよび4-ジメチルアミノビリジン0.74gの溶液を0に冷却した。塩化メチレン50ml中のN,N-ジシクロヘキシリカルボジイミド12.24gの溶液を30分かけて滴下した。混合物を室温まで温め、17時間攪拌した。混合物をろ過し、溶媒を留去した。生成物をヘキサン150mlに入れ、濾過した。クロマトグラフィー(溶離液:3:1のヘキサン/酢酸エチル)により、生成物(25.19g、70%)を淡黄色液体として得た。

30

【0494】

【表33】

U.V. (CH₃CN) max. at 254 nm (ε 11804). ¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 7.92 (m, 2 H arom.); 7.55 (m, 1 H arom.); 7.42 (m, 2 H arom.); 4.30 (t, J = 6, 2 x 2 H, -C(O)-O-CH₂-); 1.68 (tt, J = 9, J = 9, 2 x 2 H, -C(O)-O-CH₂-CH₂-); 1.27 (m, 12 H, 2 x 3 -CH₂-); 0.45 (m, 4 H, 2 -CH₂-Si-); 0.01 (m, 60 H, 20 -Si-CH₃).

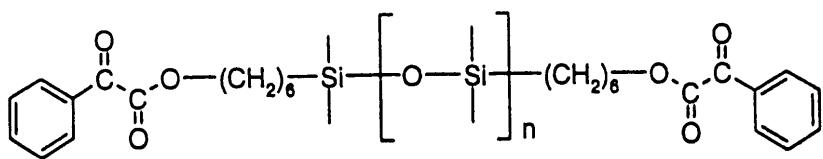
40

【0495】

m/z (EIS) 1116 (M⁺) ; マススペクトルによれば、更なる化合物が少量存在した: 1042 (M⁺) ; 968 (M⁺) ; 894 (M⁺) ; 820 (M⁺) ; 746 (M⁺) ; 672 (M⁺)。

【0496】

【化118】



$M = 1042$	$n = 7$
$M = 968$	$n = 6$
$M = 894$	$n = 5$
$M = 820$	$n = 4$
$M = 746$	$n = 3$
$M = 672$	$n = 2$

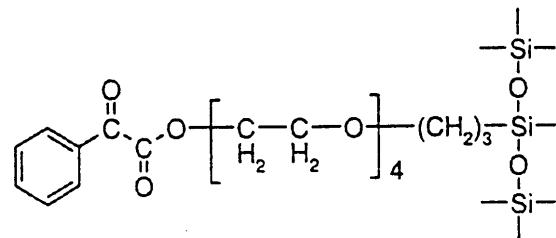
【0497】

実施例25:

【0498】

【化119】

10



【0499】

($R =$ 式IIの基、 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 = H$ 、 $r = s = 1$ 、 $Y = - (CH_2 - CH_2 - O)_4 - (CH_2)_3 -$ 、 $A =$ 式IIIの基、 $R_{13}, R_{17}, R_{18}, R_{19}, R_{20}, R_{21}, R_{22} = CH_3$ 、 $n = 1$ 、 $m = p = 0$ 、 $x = 1$)

20

1,1'-カルボニルジイミダゾール6.22gを少量づつ、テトラヒドロフラン470ml中のベンゾイルギ酸(グリオキサル酸)5gの溶液に加えた。この混合物を30分間攪拌し、テトラヒドロフラン470ml中のカルビノールシロキサンQ2-5211(Dow Corningより)6.37gに滴下した。混合物を70℃に加熱し、70℃で20時間、ついで室温で16時間攪拌した。溶媒を留去したのち、生成物をトルエンに溶解し、溶液をNaCl溶液と水を用いて洗浄した。有機相を硫酸マグネシウムで乾燥した。濾過、溶媒の留去およびクロマトグラフィー(溶離液:3:1のヘキサン/酢酸エチル)により、生成物を黄色油状体として得た。

30

【0500】

【表34】

U.V. (CH_3CN) max. at 254 nm ($\epsilon 11804$). 1H NMR ($CDCl_3$) δ [ppm]: 7.93 (m, 2 H arom.); 7.57 (m, 1 H arom.); 7.43 (m, 2 H arom.); 4.46 (m, 2 H, $-C(O)-O-CH_2-$); 3.75 (m, 2 H, $-C(O)-O-CH_2-CH_2-$); 3.58 (m, 12 H, 3 $-CH_2-CH_2-O-$); 3.23 (t, $J = 6, 2$ H, $-O-CH_2-CH_2-CH_2-Si-$); 1.51 (m, 2 H, $-CH_2-CH_2-CH_2-Si-$); 0.34 (m, 2 H, $-CH_2-CH_2-CH_2-Si-$); 0.01 (m, 21 H, 7 $-Si-CH_3$). m/z (EI) 1190 (M^+).

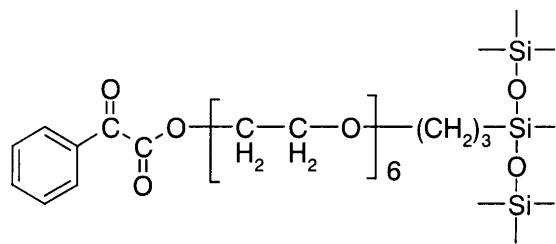
40

【0501】

実施例26:

【0502】

【化120】



【0503】

(R = 式IIの基、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ = H、r = s = 1、Y = - (CH₂ - CH₂ - O)₆ - (CH₂)₃ - 、A = 式IIの基、R₁₃、R₁₇、R₁₈、R₁₉、R₂₀、R₂₁、R₂₂ = CH₃、n = 1、m = p = 0、x = 1) 10

2モル当量のベンゾイルギ酸(グリオキサル酸)、2.3モル当量の1,1-カルボニルジイミダゾールおよび1モル当量のカルビノールシロキサンL7608(Witco)を用いて、実施例25に記載した方法により、実施例26の化合物を調製した。

【0504】

【表35】

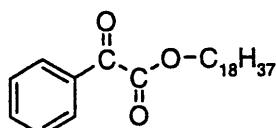
U.V. (CH₃CN) max. at 255 nm (ϵ 20'470). ¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 7.93 (m, 2 H arom.); 7.57 (m, 1 H arom.); 7.43 (m, 2 H arom.); 4.46 (m, 2 H, -C(O)-O-CH₂-); 3.75 (m, 2 H, -C(O)-O-CH₂-CH₂-O-); 3.58 (m, 20 H, 5 -CH₂-CH₂-O-); 3.23 (m, J = 6, 2 H, -O-CH₂-CH₂-CH₂-Si-); 1.49 (m, 2 H, -CH₂-CH₂-CH₂-Si-); 0.34 (m, 2 H, -CH₂-CH₂-CH₂-Si-); 0.01 (m, 21 H, 7 -Si-CH₃).

【0505】

実施例27:

【0506】

【化121】



【0507】

(R = 式IIの基、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ = H、r = s = 1、Y = 単結合、A = - (CH₂)₁₇ - CH₃) 30

トルエン60ml中のベンゾイルギ酸(グリオキサル酸)5g、オクタデカノール11.3gおよびp-トルエンスルホン酸0.19gの溶液を22時間加熱還流した。混合物を飽和NaHCO₃溶液に注ぎ、相を分離した。有機相を水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。濾過および溶媒の留去により、オクタデシルグリオキサラート(17.7g、75%)を黄色固体として得た。生成物をメタノールから再結晶して、淡黄色結晶(11.29g、84%)を得た。

【0508】

【表36】

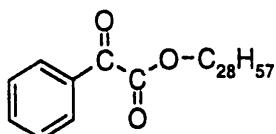
U.V. (CH₃CN) max. at 254 nm (ϵ 11'804). ¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 7.80 (m, 2 H arom.); 7.47 (m, 1 H arom.); 7.32 (m, 2 H arom.); 4.19 (t, J = 6.7, 2 H, -C(O)-O-CH₂-); 1.56 (m, 2 H, -C(O)-O-CH₂-CH₂-); 1.06 (m, 30 H, 15 -CH₂-); 0.68 (t, J = 6.3, 3 H, -CH₃). m/z (EI) 403 (MH⁺).

【0509】

実施例28:

【0510】

【化122】



【0511】

10

(R = 式IIの基、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ = H、r = s = 1、Y = 単結合、A = - (C_{H₂})₂₇ - C_{H₃})

1モル当量のベンゾイルギ酸(グリオキサル酸)および1.25モル当量の1-オクタコサノールを用いて、実施例27に記載した方法により、実施例27の化合物を調製した。

【0512】

【表37】

U.V. (CH₃CN) max. at 256 nm (ϵ 11 816). ¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 7.92 (m, 2 H arom.); 7.58 (m, 1 H arom.); 7.44 (m, 2 H arom.); 4.31 (t, J = 6.6, 2 H, -C(O)-O-CH₂-); 1.71 (m, 2 H, -C(O)-O-CH₂-CH₂-); 1.18 (m, 50 H, 25 -CH₂-); 0.81 (t, J = 6.3, 3 H, -CH₃). m/z (EI) 542 (M⁺).

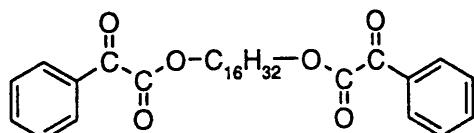
20

【0513】

実施例29:

【0514】

【化123】



30

【0515】

(R = 式IIの基、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ = H、r = 1、s = 2、Y = 単結合、A = - (C_{H₂})₁₆ -)

塩化メチレン50ml中のベンゾイルギ酸(グリオキサル酸)1.27g、1,16-ヘキサデカンジオール1gおよび4-ジメチルアミノピリジン0.09gの溶液を0℃に冷却した。塩化メチレン20ml中のN,N'-ジシクロヘキシリカルボジイミド1.59gの溶液を20分かけて滴下した。混合物を室温まで加熱し、一晩攪拌した。混合物をシリカゲルを通してろ過し、溶媒を留去することにより、生成物(1.17g、58%)を白色固体として得た。

【0516】

40

【表38】

U.V. (CH₃CN) max. at 254 nm (ϵ 23 654). ¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 7.93 (m, 4 H arom.); 7.59 (m, 2 H arom.); 7.49 (m, 4 H arom.); 4.31 (t, J = 6.9, 4 H, 2 -C(O)-O-CH₂-); 1.72 (m, 4 H, 2 -C(O)-O-CH₂-CH₂-); 1.20 (m, 24 H, 12 -CH₂-). m/z (EI) 522 (M⁺).

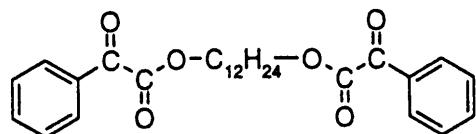
【0517】

実施例30:

【0518】

【化124】

50



【0519】

(R = 式IIの基、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ = H、r = 1、s = 2、Y = 単結合、A = - (CH₂)₁₂-)

2.2モル当量のベンゾイルギ酸(グリオキサル酸)および1モル当量の1,12-ドデカンジオールを用いて、実施例28に記載した方法により、実施例29の化合物を調製した。 10

【0520】

【表39】

U.V. (CH₃CN) max. at 254 nm (ϵ 23 869). ¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 8.00 (m, 4 H arom.); 7.66 (m, 2 H arom.); 7.52 (m, 4 H arom.); 4.39 (t, J = 6.6, 4 H, 2 -C(O)-O-CH₂-); 1.77 (m, 4 H, 2 -C(O)-O-CH₂-CH₂-); 1.28 (m, 16 H, 8 -CH₂-). m/z (Cl) 466 (M⁺).

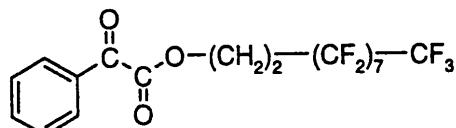
【0521】

実施例31:

20

【0522】

【化125】



【0523】

(R = 式IIの基、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ = H、r = s = 1、Y = 単結合、A = - (CH₂)₂- (CF₂)₇-CF₃)

1モル当量のベンゾイルギ酸(グリオキサル酸)および1.25モル当量の1H, 1H, 2H, 2H-ペルフルオロデカン-1-オールを用いて、実施例27に記載した方法により、実施例30の化合物を調製した。 30

【0524】

【表40】

U.V. (CH₃CN) max. at 256 nm (ϵ 12 618). ¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 7.90 (m, 2 H arom.); 7.58 (m, 1 H arom.); 7.40 (m, 2 H arom.); 4.57 (t, J = 7.5, 2 H, -C(O)-O-CH₂-); 2.49 (m, 2 H, -C(O)-O-CH₂-CH₂-). m/z (Cl) 596 (M⁺).

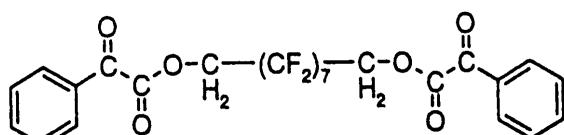
40

【0525】

実施例32:

【0526】

【化126】



50

【0527】

(R = 式 I I の基、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ = H、r = 1、s = 2、Y = 結合、A = -(CH₂)₂ - (CF₂)₇ - CH₂ -)

2.2モル当量のベンゾイルギ酸(グリオキサル酸)および1.0モル当量の1H, 1H, 9H, 9H-ペルフルオロ-1, 9-ノナジオールを用いて、実施例27に記載した方法により、実施例32の化合物を調製した。

【0528】

【表41】

¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 8.00 (m, 2 × 2 H arom.); 7.70 (m, 2 × 1 H arom.); 7.52 (m, 2 × 2 H arom.); 4.87 (AB Syst., 2 × 2 H, -C(O)-O-CH₂-).

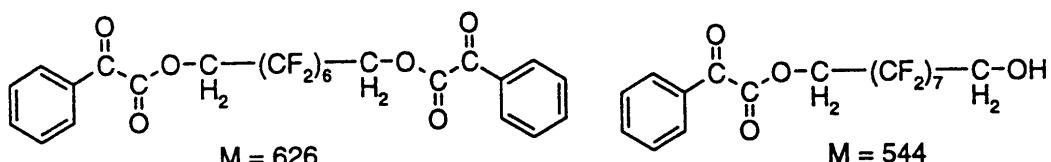
10

【0529】

m/z (EI + CI) 677 (MH⁺) ; マススペクトルによれば、更なる化合物が少量存在した: 627 (MH⁺) ; 545 (MH⁺)。

【0530】

【化127】



20

【0531】

応用例:

UV硬化性クリアコートの硬化

下記の成分を混合して、ポリウレタンアクリラートベースのクリアUV硬化性系を調製した。

【0532】

二官能ウレタンアクリラート((登録商標)Actilan 200、Akrons社)50.0部
トリプロピレングリコールジアクリラート(SR306、Cray Valley社)25.0部

30

トリメチロールプロパントリアクリラート(TMPTA)(UCB社)15.0部

ジペンタエリトリトールペンタアクリラート(SR 399、Cray Valley社)10.0部

光開始剤2%を加えて試料を調製した。

【0533】

混合物を白色ポール紙のパネルに塗布し、3m/分のベルト速度で、UVプロセッサー(2 × 80 W/cm)を使用して曝露した。厚さ約50 μmの非粘着性乾燥フィルムが得られた。

【0534】

硬化30分後、Koenig(DIN53157)に従って振子硬度を測定した。KruessのG10接触角測定システムを使用して、静水接触角を測定することにより、コーティングの表面エネルギーを決定した。振子硬度測定の値が高い程、硬化表面の硬度が大きい。接触角が大きい程、防湿性および傷つきにくさが良好である。

40

【0535】

開始剤	振子硬度(sec)	水接触角
ヌボポール	132	68
(メチルオキソベンゼンアセタート)		
ヌボポール二量体	127	64
E x . 3	127	85
E x . 4	130	92
E x . 5	141	95

50

E x . 6	1 1 8	8 3	
E x . 7	1 1 8	8 1	
E x . 8	1 2 9	8 9	
E x . 9	1 2 9	8 6	
E x . 1 0	1 3 2	8 3	
E x . 1 1	1 3 0	8 1	
E x . 1 2	1 2 3	8 9	
E x . 1 3	1 2 9	8 5	
E x . 1 4	1 4 4	8 2	
E x . 1 8	1 3 4	8 9	10
E x . 1 9	1 4 4	8 3	
E x . 2 0	1 3 0	8 4	
E x . 2 1	1 4 4	8 8	
E x . 2 2	1 3 8	7 9	
E x . 2 4	1 2 6	8 9	
E x . 2 6	1 2 0	8 8	
E x . 2 7	8 8	8 5	
E x . 3 1	1 4 3	9 4	

下記の成分を混合してクリア「二重硬化」系を調製した。

【 0 5 3 6 】

Desmophen (登録商標) LS 2009/1、ヒドロキシ官能性ポリアクリラート (バイエル社)
2 1 . 1 部

Roskydal (登録商標) FWO 2518C、酢酸ブチル中の 8 0 % イソシアヌラートベースのウレタ

ンアクリラート (バイエル社) 3 2 . 3 部

Baysilone (登録商標) OL 17、流動性改善剤、キシレン中 1 0 % (バイエル社) 0 . 3 部

Modaflow (登録商標) 流動性改善剤、(モンサント社) 0 . 3 部

1 - メトキシ - 2 - プロパノール (Fluka Chemicals社) 2 6 . 0 部

Byk (登録商標) 3 0 6 、流動性改善剤 (Byk-Chemie社) 0 . 5 部

Roskydal (登録商標) FWO 2545 E、イソシアナ - ト基含有ウレタンアクリラート (バイ
エル社) 1 1 . 2 部

【 0 5 3 7 】

試料を、光開始剤 2 ~ 3 % を添加して調製し、光安定剤及び H A L S (ヒンダードアミン
光安定剤) をある程度用いた。

【 0 5 3 8 】

混合物を白色にコイル塗布されたアルミニウムパネルに塗布し、室温で 5 分間空気乾燥し
、ホットプレート上で 8 0 で 1 0 分間加熱した。その後、2 0 個のフラッシュ (Visi
からのフラッシュ光ランプ) を使用して 2 0 cm の距離で曝露した。厚さ約 4 0 μ m の非粘着
性乾燥フィルムが得られた。

【 0 5 3 9 】

硬化 4 5 分後、Koenig (DIN53157) に従って振子硬度を秒単位で測定した。Kruess の G 1
0 接触角測定システムを使用して、静水接触角 を測定することにより、コーティングの
表面エネルギーを決定した。振子硬度測定の値が高い程、硬化表面の硬度が大きい。接触
角が大きい程、防湿性および傷つきにくさが良好である。

【 0 5 4 0 】

開始剤 振子硬度 (sec) 水接触角

ヌボポール

(メチルオキソベンゼンアセタート)

ヌボポール二量体

E x . 3

5 0

1 0 0

40

50

E x . 4	3 9	9 4
E x . 5	2 8	9 5
E x . 6	6 2	9 1
E x . 8	4 5	9 5
E x . 9	5 3	9 2
E x . 1 9	6 3	9 0
E x . 2 0	8 8	9 3
E x . 2 1	4 1	9 4
E x . 2 4	4 8	9 7
E x . 2 6	4 5	9 4
E x . 2 7	3 8	9 0
E x . 3 1	5 5	1 0 8

10

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 3 F 7/075 (2006.01) G 0 3 F 7/075 5 0 1
B 0 5 D 5/00 (2006.01) G 0 3 F 7/075 5 1 1
B 0 5 D 5/00 Z

(72)発明者 ボーダン, ジゼル

スイス国 ツェーハー-4123 アルシュヴィル バーゼルマットヴェーク 141

(72)発明者 ユング, トウニヤ

ドイツ国 79618 ラインフェルデン-ヘルテン エッグベルクシュトラーセ 19

審査官 安藤 達也

(56)参考文献 特開昭52-037989 (JP, A)
特表2001-511137 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B1/00 ~ B32B43/00

C08F2/00 ~ C08F2/60

C09D1/00 ~ C09D201/10

C07B31/00 ~ C07B63/04

C07F7/00 ~ C07F7/30

B05D1/00 ~ B05D7/26

B01F17/00 ~ B01F17/56

G03F7/00 ~ G03F7/42

CAPlus(STN)

REGISTRY(STN)