

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4575777号
(P4575777)

(45) 発行日 平成22年11月4日(2010.11.4)

(24) 登録日 平成22年8月27日(2010.8.27)

(51) Int.Cl.

F 1

C07D 295/10	(2006.01)	C07D 295/10	C S P Z
C07D 295/12	(2006.01)	C07D 295/12	Z
C09D 7/12	(2006.01)	C09D 7/12	
C09D 11/00	(2006.01)	C09D 11/00	
C09J 11/06	(2006.01)	C09J 11/06	

請求項の数 12 (全 36 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-546040 (P2004-546040)	(73) 特許権者	396023948
(86) (22) 出願日	平成15年10月17日 (2003.10.17)	チバ ホールディング インコーポレーテッド	
(65) 公表番号	特表2006-515833 (P2006-515833A)	C i b a H o l d i n g I n c .	
(43) 公表日	平成18年6月8日 (2006.6.8)	スイス国, 4057 バーゼル, クリベツ	
(86) 國際出願番号	PCT/EP2003/050729	クシュトラーセ 141	
(87) 國際公開番号	W02004/037799	(74) 代理人	100078662
(87) 國際公開日	平成16年5月6日 (2004.5.6)	弁理士 津国 肇	
審査請求日	平成18年10月6日 (2006.10.6)	(74) 代理人	100075225
(31) 優先権主張番号	20021800/02	弁理士 篠田 文雄	
(32) 優先日	平成14年10月28日 (2002.10.28)	(72) 発明者	ウルリヒ, トーマス
(33) 優先権主張国	スイス (CH)		スイス国、ツェーハー-4600 オルテン、シュパイザーシュトラーセ 40

最終頁に続く

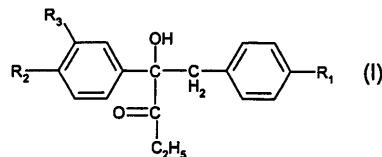
(54) 【発明の名称】光開始剤の貯蔵安定性の改善

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I) :

【化 1】



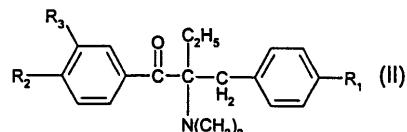
[式中、

R₁は、水素又はアルキルであり；R₂は、C₁～C₄アルコキシ又はモルホリノ基であり；そしてR₃は、水素又はC₁～C₄アルコキシである]で示される化合物。

【請求項 2】

請求項 1 記載の式 (I) の化合物、及び式 (II) :

【化3】



[式中、R₁、R₂及びR₃は、請求項1と同義である]で示される化合物を含む、光開始剤組成物。

【請求項3】

0.1～10%の式(I)の化合物及び90～99.9%の式(II)の化合物を含む、
請求項2記載の光開始剤組成物。

【請求項4】

請求項2記載の式(II)の化合物を含む配合物のための貯蔵安定性改善剤としての、請求項1記載の式(I)の化合物。

【請求項5】

(A)少なくとも1つのエチレン性不飽和光重合性化合物、
(B)少なくとも1つの請求項2記載の式(II)の光開始剤化合物、及び
(C)貯蔵安定性改善剤として、少なくとも1つの請求項1記載の式(I)の化合物を含むことを特徴とする、光重合性組成物。

【請求項6】

成分(B)の他に、更に別の光開始剤(E)及び/又は添加剤(D)を含むことを特徴とする、請求項5記載の組成物。

【請求項7】

組成物に基づいて、0.05～20重量%の光開始剤成分(B)、又は0.05～20重量%の光開始剤成分(B)+(E)を含む、請求項5又は請求項6のいずれか記載の組成物。

【請求項8】

(F)少なくとも1つの塩基触媒重合性又は重縮合性化合物；
(B)少なくとも1つの請求項2記載の式(II)の光開始剤化合物；及び
(C)貯蔵安定性改善剤として、少なくとも1つの請求項1記載の式(I)の化合物、
及び
(D1)場合により増感剤化合物
を含むことを特徴とする、塩基触媒硬化性組成物。

【請求項9】

少なくとも1つのエチレン性不飽和二重結合を有する、不揮発性モノマー、オリゴマー又はポリマー化合物の光重合の方法であって、請求項5～7のいずれか1項記載の組成物を200～600nmの範囲の光で照射する方法。

【請求項10】

着色及び非着色表面コーティング剤、印刷インキ、スクリーン印刷インキ、オフセット印刷インキ、フレキソ印刷インキ、UV硬化性インクジェットインキ、パウダーコーティング剤、印刷版、接着剤、歯科用配合物、光導波管、光学スイッチ、変色試験系、複合材料、ガラス纖維ケーブルコーティング剤、スクリーン印刷ステンシル、レジスト材料、カラーフィルター、ゲルコートの製造における；電気及び電子部品の封入のための；磁気記録材料の製造における；ステレオリソグラフィーによる三次元物品の製造における；写真複製物、画像記録材料の製造における；ホログラフィー記録のための；脱色材料の製造における；画像記録材料用の脱色材料の製造における；マイクロカプセルを用いる画像記録材料の製造における、請求項9記載の方法。

【請求項11】

少なくとも1つの表面が、請求項5～8のいずれか1項記載の組成物でコーティングされている、コーティング基材。

10

20

30

40

50

【請求項 1 2】

着色及び非着色表面コーティング剤、保護コーティング剤、ベースコート、下塗りワニス、プライマー、トップコート、コーティングワニス、自動車修理用コーティング剤、装飾用コーティング剤、UV硬化性パウダーコーティング剤、UV硬化性インクジェットインキ、ネガレジスト又は印刷版の製造における、請求項8記載の塩基触媒硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、選択された光開始剤を含む配合物の貯蔵安定性を改善するのに適した特定の化合物、このような化合物と安定化すべき光開始剤との混合物及び対応する光硬化性組成物に関する。 10

【0002】

光開始剤としてのある種のケトン化合物、特に - アミノケトン類の使用は、当該分野において知られており、そして例えば、US 5,077,402、US 5,534,629及びUS 5,629,356に報告されている。US 6,191,182は、このような化合物の特別な製造方法を開示している。 20

【0003】

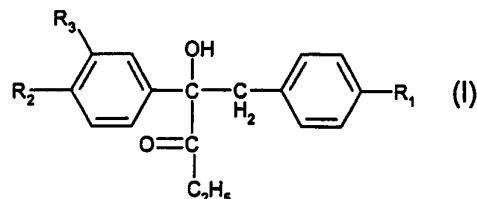
光開始剤を配合物に溶解するとき、例えば、開始剤の結晶化により引き起こされる、貯蔵安定性の問題が発生することがあるため、この配合物はしばしば即時使用する必要がある。今や、開始剤を特定の化合物と混合すると、配合物中のある種の光開始剤は、貯蔵安定性の改善を示すことが見い出された。 20

【0004】

よって本発明は、式(I) :

【0005】

【化4】



【0006】

[式中、

R₁は、水素又はアルキルであり；

R₂は、C₁～C₄アルコキシ又はモルホリノ基であり；そして

R₃は、水素又はC₁～C₄アルコキシである]で示される化合物に関する。 30

【0007】

ある種の - アミノケトン光開始剤化合物を含む配合物にこのような化合物を加えると、この配合物の貯蔵安定性の改善がもたらされる。

【0008】

「アルキル」は、直鎖又は分岐であり、そして例えば、C₁～C₁₂ - 、C₁～C₈ - 、C₁～C₆ - 又はC₁～C₄ - アルキルである。例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n - 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、ドデシルがある。R₁は、例えば、C₁～C₈アルキル、特にC₁～C₆アルキル、好ましくはC₁～C₄アルキル、例えば、メチル又はブチル、好ましくはメチルである。 40

【0009】

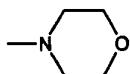
「C₁～C₄アルコキシ」は、直鎖又は分岐基を意味し、そして例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、n - ブトキシ、sec - ブトキシ、イソブトキシ又はtert - ブトキシ、好ましくはメトキシである。 50

【0010】

「モルホリノ基」という用語は、下記式：

【0011】

【化5】



【0012】

で示される基を意味する。

【0013】

「及び／又は」という用語は、定義された選択肢（置換基）の1つが存在できるだけでなく、幾つかの異なる定義された選択肢（置換基）が一緒に存在できること、即ち、異なる選択肢（置換基）の混合物が存在できるということを示そうとしている。

【0014】

「少なくとも1つ」という用語は、「1つ又は1つを超える」、例えば、1つ又は2つ又は3つ、好ましくは1つ又は2つを指すことを目的とする。

【0015】

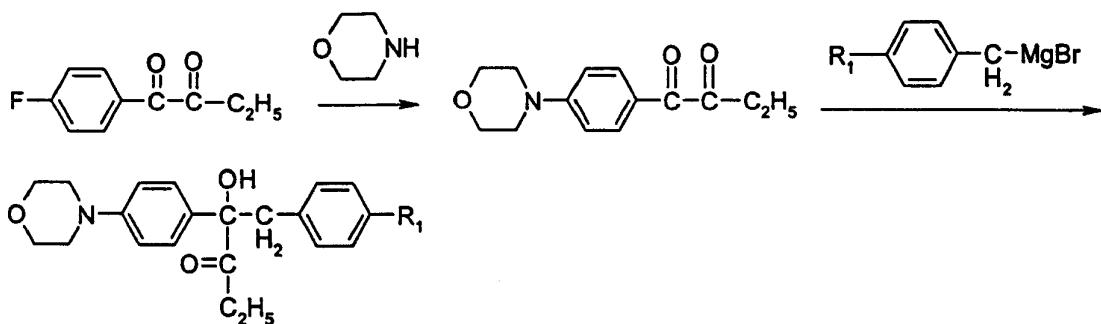
明細書及び請求の範囲において「含む（comprising）」という語は、定義された対象又は定義された対象の群を含むが、特に明記されない限り、具体的に言及されていない他の任意の実体を排除しないものと解釈すべきである。

【0016】

1. 式(I)の化合物は、例えば、適切なベンジル・グリニヤール試薬と対応するジケトン化合物とのグリニヤール反応により調製することができる。例えば、US 6,191,182に報告されているように、モルホリンと4-フルオロ-1-フェニル-ブタン-1,2-ジオン中のフルオロ基との求核置換により、4-モルホリノ-1-フェニル-ブタン-1,2-ジオンが得られる。MiyashitaによりChem. Pharm. Bull.; 46(1), 1998, p.6-11に、又はHolmによりActa Chem. Scand. Ser. B; 41(4), 1987, p.274-284に記述されているように、（場合により置換されている）臭化ベンジルマグネシウム（塩化ベンジルマグネシウム、ヨウ化ベンジルマグネシウム）との以下のグリニヤール反応と、これに続くカラムクロマトグラフィーによって、所望の生成物が得られる。

【0017】

【化6】



【0018】

R₁は、上述されているのと同義である。

【0019】

このグリニヤール試薬は、例えば、Takuwa, Chem. Lett.; 4, 1990, p.639-642により記述されているように、酸介在性又は光化学付加反応における試薬としての、対応するベンジルトリメチルスタンナン誘導体により置き換えることができる。

【0020】

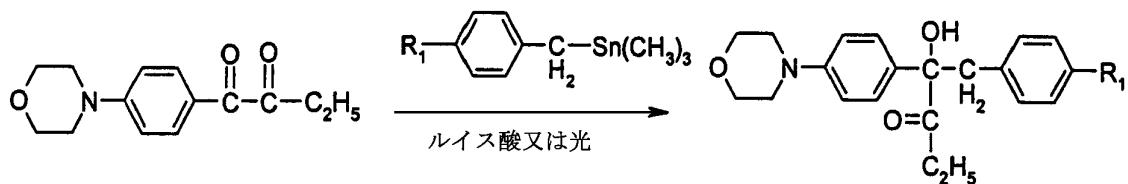
10

20

30

40

【化7】



【0021】

R₁は、上述されているのと同義である。

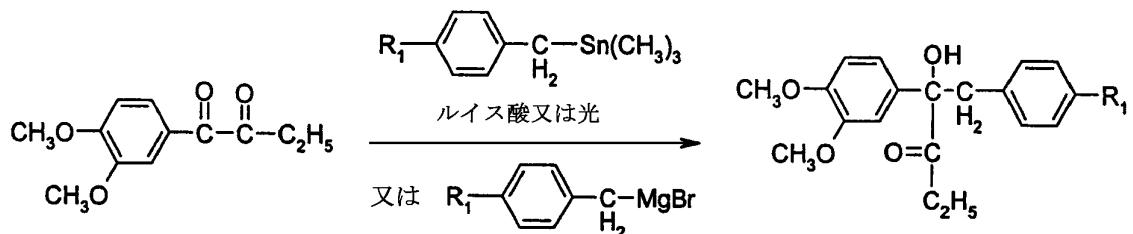
【0022】

10

R₂及びR₃がC₁～C₄アルコキシである、式(I)の化合物は、3，4-ジアルコキシ-1-フェニル-ブタン-1，2-ジオン、例えば、3，4-ジメトキシ-1-フェニル-ブタン-1，2-ジオンから出発して、対応する臭化ベンジルマグネシウム（塩化ベンジルマグネシウム、ヨウ化ベンジルマグネシウム）とのグリニヤール反応により、又はベンジルトリメチルスタンナンとの酸介在性若しくは光化学付加反応により、同様に調製される：

【0023】

【化8】



【0024】

R₁は、上述されているのと同義である。

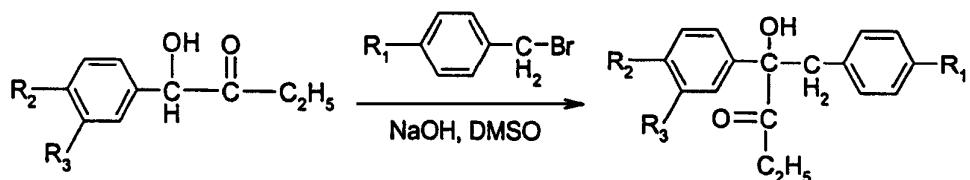
【0025】

20

2.1-ヒドロキシ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-2-オン又は1-ヒドロキシ-1-(3,4-ジメトキシフェニル)-ブタン-2-オンから出発して、式(I)の化合物は、MiyashitaによりChem. Pharm. Bull.; 46(1), 1998, p.6-11に、又はHeineによりJustus Liebigs Ann. Chem.; 735, 1970, p.56-64に記述されているように、塩基性条件下で、例えば、ジメチルスルホキシド(DMSO)のような極性溶媒中での対応する（場合により置換されている）臭化ベンジル（塩化ベンジル、ヨウ化ベンジル）でのアルキル化により得られる：

【0026】

【化9】



【0027】

R₁、R₂及びR₃は、上述されているのと同義である。

【0028】

30

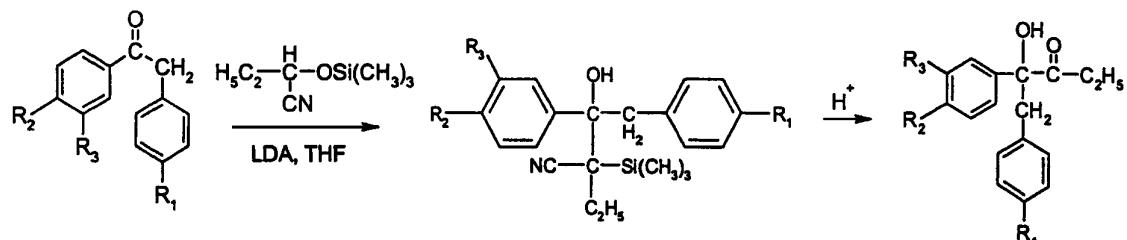
3.式(I)の化合物を調製するための別 の方法は、以下のとおりである：プロパンオールのシリル化シアノヒドリンを、低温でテトラヒドロフラン(THF)中のリチウムジイソプロピルアミド(LDA)で処理する。こうして得られたアニオンを、適切に置換され

50

た 1 , 2 - ジフェニルエタノン誘導体 [R_2 がモルホリノ基であり、そして R_1 がメチルである、式 (I) の化合物の合成には 1 - (4 - モルホリノフェニル) - 2 - (4 - メチルフェニル) - エタノン、 R_2 がモルホリノ基であり、そして R_1 が水素である、式 (I) の化合物の合成には 1 - (4 - モルホリノフェニル) - 2 - フェニル - エタノン、又は R_2 及び R_3 がメトキシである、式 (I) の化合物の合成には 1 - (3 , 4 - ジメトキシフェニル) - 2 - フェニル - エタノン] のカルボニル基に付加する。主要な付加物は、シアノ化物の消失を伴う 1 , 4 - O , O - シリルシフトを受けることにより、対応する化合物のシリルエーテルが得られ、次にこれを加水分解して対応する - ヒドロキシケトンにする。トリメチルシリルエーテルの代わりに、tert - ブチル - ジメチル - シリルエーテル又はヘキシル - ジメチル - シリルエーテルのような他のシリルエーテルを同様に出発物質として使用することができる。このような反応条件は、例えば、Huenig, S.; Wehner, G. *Chem. Ber.* 1979, 112, 2062 ; 又は Huenig, S., Marschner, C; *Chem. Ber.* 1982, 122, 1329 に記載されている : 10

【 0029 】

【 化 10 】



10

20

【 0030 】

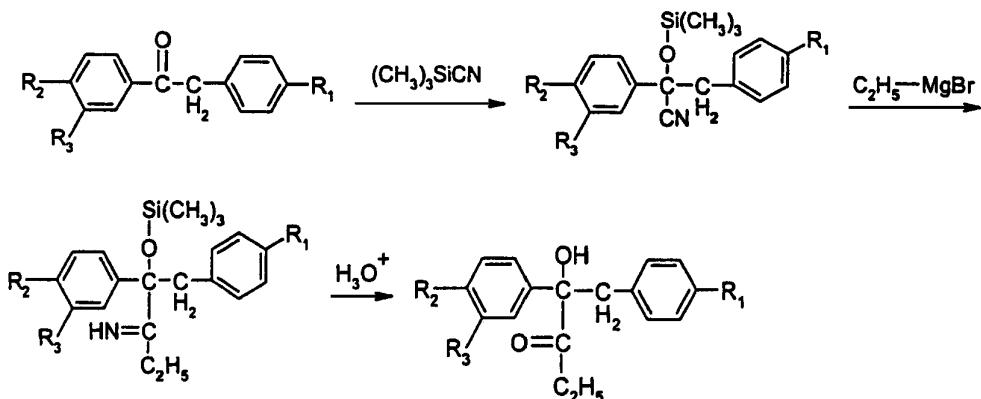
R_1 、 R_2 及び R_3 は、上述されているのと同義である。

【 0031 】

4 . 臭化エチルマグネシウムと適切に置換された 1 , 2 - ジフェニルエタノン誘導体のシリル化シアノヒドリンとのグリニヤール反応により、式 (I) の化合物のイミンのシリルエーテルが生成する。Gill, M., Milton, J.; Deborah, A. *Tetrahedron Lett.* 1986, 27, 1933 ; Murata, S., Yamabe, K., Tashiro, K.; Ishibashi, Y. *Chem. Express* 1988, 3, 363 に報告されているように、酸触媒加水分解によるシリルエーテルの開裂及びイミンの同時加水分解により、対応する - ヒドロキシケトンが得られる : 30

【 0032 】

【 化 11 】



30

40

【 0033 】

R_1 、 R_2 及び R_3 は、上述されているのと同義である。

【 0034 】

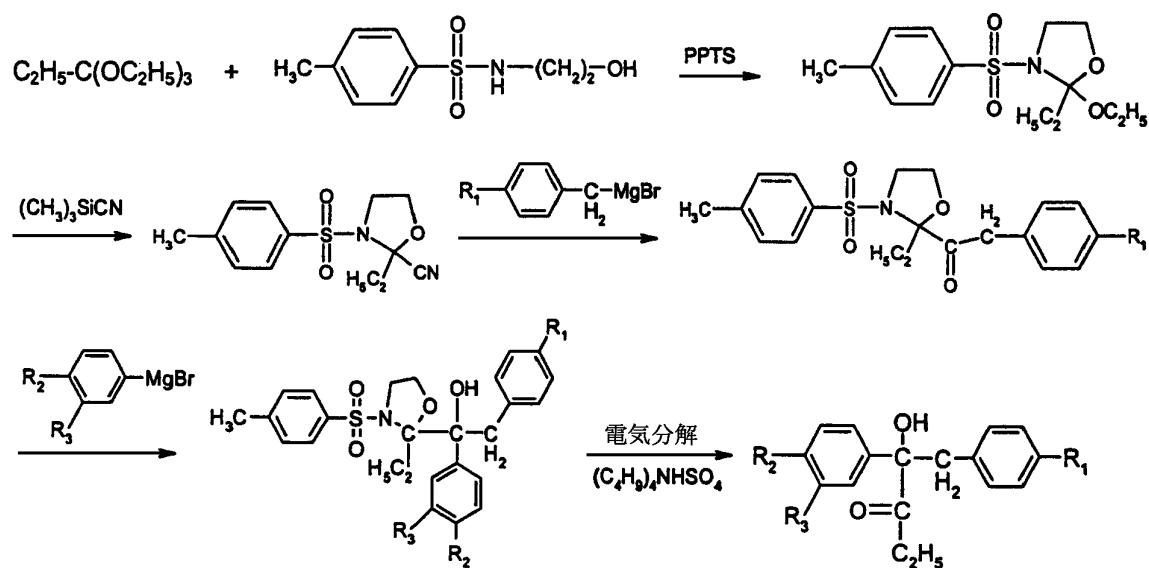
5 . N - トシリル - グリシノールと過剰のオルトプロピオン酸トリエチルとの縮合により

50

、2-エトキシ-1,3-オキサゾリジンが得られる。この化合物は、Harder, T.; Loehl, T.; Bolte, M.; Wagner, K.; Hoppe, D. *Tetrahedron Letters* 1994, 35, 7365により報告されているように、シアノ化トリメチルシリルとのトリメチルトリフラート触媒反応により2-シアノ-1,3-オキサゾリジンに変換される。イミンの酸触媒加水分解後、(場合により置換されている)臭化ベンジルマグネシウムのニトリルへの付加により、ケトンを得るが、これは次に、R₂及びR₃がメトキシである、式(I)の化合物の調製のための臭化3,4-ジメトキシフェニル-マグネシウムのような、適切に置換された臭化アリールマグネシウムを用いる、第2のグリニヤール反応に付される。オキサゾリジン保護基は、次に電気化学による還元的脱トシリル化により脱離され、続いて水処理中に中間体の3H置換オキサゾリジンの加水分解を行うことにより、Harder, T.; Loehl, T.; Bolte, M.; Wagner, K.; Hoppe, D. *Tetrahedron Letters* 1994, 35, 7365により報告されているように、-ヒドロキシケトン生成物が得られる：

【0035】

【化12】



10

20

30

【0036】

R₁、R₂及びR₃は、上述されているのと同義である。PPTSは、ピリジントシラートを意味する。

【0037】

式(I)の化合物の合成のための上述の方法の出発物質の調製法は、当業者には知られており、そして文献に報告されている。

(a) 1-(4-フルオロフェニル)-1-フェニル-ブタン-1,2-ジオン、1-(4-モルホリノ-フェニル)-1-フェニル-ブタン-1,2-ジオン及び1-(3,4-ジメトキシフェニル)-1-フェニル-ブタン-1,2-ジオンのようなジケトン類、並びに

(b) 1-ヒドロキシ-1-(4-フルオロフェニル)-ブタン-2-オン、1-ヒドロキシ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-2-オン及び1-ヒドロキシ-1-(3,4-ジメトキシフェニル)-ブタン-2-オンのようなヒドロキシケトン類。

【0038】

Kaji, *Yakugaku Zasshi*; 76, 1956, p.1250及び1253により、4-フルオロ-ベンズアルデヒド、4-モルホリノ-ベンズアルデヒド又は3,4-ジメトキシ-ベンズアルデヒドから調製したシアノヒドリンへのヨウ化エチルマグネシウム(臭化エチルマグネシウム、塩化エチルマグネシウム)の付加によって、1-ヒドロキシ-1-(4-フルオロフェニル)-ブタン-2-オン、1-ヒドロキシ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-2-オン及び1-ヒドロキシ-1-(3,4-ジメトキシフェニル)-ブタン-2-オ

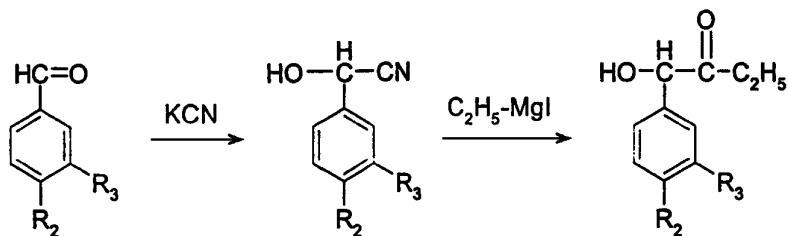
40

50

ンが得られる：

【0039】

【化13】



10

【0040】

R₁、R₂及びR₃は、上述されているのと同義であるが、ここでR₂は、更にFであってもよい。

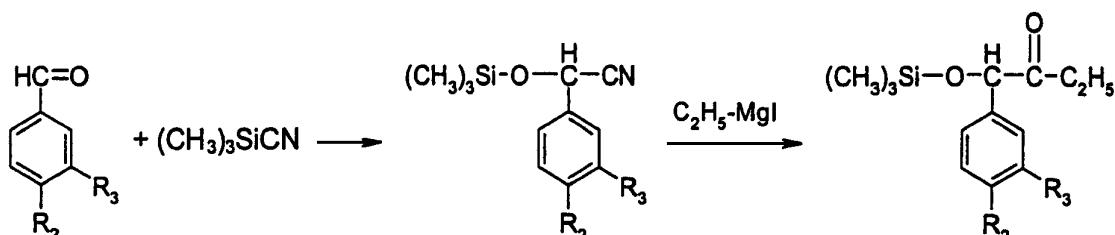
【0041】

所望であれば、例えば、Gill, M.; Kiefel, M.; Lally, D.A. *Tetrahedron Lett.* 1986, 27, 1933に記述されているように、グリニヤール試薬を、4-フルオロ-ベンズアルデヒド、4-モルホリノ-ベンズアルデヒド又は3,4-ジメトキシ-ベンズアルデヒドのトリメチルシラン保護シアノヒドリンに付加することもできる。対応するトリメチルシラン保護シアノヒドリンは、Schnur, J. Med. Chem.; 29(5), 1986, p.770-778により、4-フルオロ-ベンズアルデヒド、4-モルホリノ-ベンズアルデヒド又は3,4-ジメトキシ-ベンズアルデヒドをシアノ化トリメチルシリル及びヨウ化亜鉛と反応させることによって得られる。あるいは、シリル保護シアノヒドリンは、US 4,524,221に記述されているように、触媒量のシアノ化亜鉛の存在下で、対応するベンズアルデヒドとトリメチルクロロシラン及びシアノ化カリウムとの反応によって調製することができる。トリメチルシリル誘導体の代わりに、tert-ブチル-ジメチルシリル又はテキシリルジメチルシリル誘導体のような他のシリル化合物を同様に使用することができる。

20

【0042】

【化14】



30

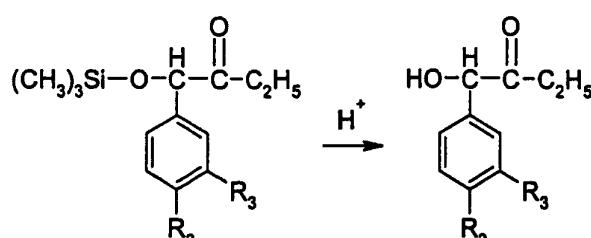
【0043】

トリメチルシリル基は、Schnur, J. Med. Chem.; 29(5), 1986, p.770-778により、酸性水溶液での処理により脱離することができる。

【0044】

【化15】

40



【0045】

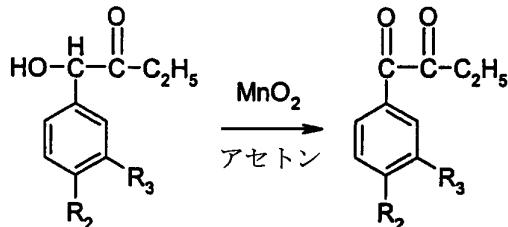
Adler, *Acta. Chem. Scand.*; 15 1961, p.849-852による二酸化マンガンでの1-ヒドロキシ-1-(4-フルオロフェニル)-ブタン-2-オン、1-ヒドロキシ-1-(4

50

- モルホリノフェニル) - ブタン - 2 - オン及び 1 - ヒドロキシ - 1 - (3, 4 - ジメトキシフェニル) - ブタン - 2 - オンの酸化によって、対応するジケトンの 1 - (4 - フルオロフェニル) - 1 - フェニル - ブタン - 1, 2 - ジオン、1 - (4 - モルホリノフェニル) - 1 - フェニル - ブタン - 1, 2 - ジオン及び 1 - (3, 4 - ジメトキシフェニル) - 1 - フェニル - ブタン - 1, 2 - ジオンが得られる。

【0046】

【化16】



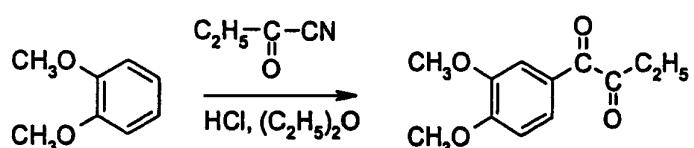
10

【0047】

1 - (3, 4 - ジメトキシフェニル) - 1 - フェニル - ブタン - 1, 2 - ジオンは、あるいはまた、例えば、BorscheによりChem. Ber.; 63, 1930, p.2740及び2742に記述されているように、ジエチルエーテル中で HCl 1 によりオルト - ジメトキシ - ベンゼン及び 2 - オキソ - ブチロニトリルから調製することができる。

【0048】

【化17】



20

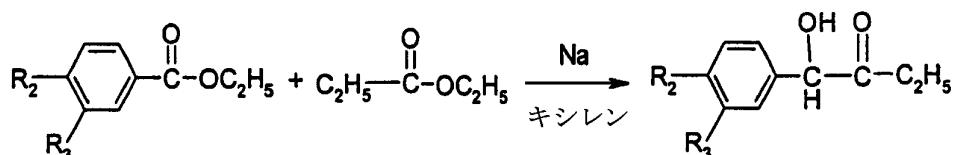
【0049】

1 - ヒドロキシ - 1 - (4 - フルオロフェニル) - ブタン - 1 - オン、1 - ヒドロキシ - 1 - (4 - モルホリノフェニル) - ブタン - 1 - オン及び 1 - ヒドロキシ - 1 - (3, 4 - ジメトキシフェニル) - ブタン - 1 - オンを調製するための追加の方法は、LynnによりJ. Am. Chem. Soc.; 73, 1951, p.4284に記述されているように、キシレン中のナトリウムを用いる、4 - フルオロ - 安息香酸エチルエステル、4 - モルホリノ - 安息香酸エチルエステル及び 3, 4 - ジメトキシ - 安息香酸エチルエステルとプロピオン酸エチルエステルとの反応により与えられる。

30

【0050】

【化18】



40

【0051】

対応するジケトン類は、例えば、上述のように二酸化マンガンでの酸化により得られる。

【0052】

(c) ベンジル 3, 4 - ジメトキシフェニルケトン、ベンジル 4 - モルホリノフェニルケトン及び 4 - メチルベンジル 4 - モルホリノフェニルケトンのようなベンジルフェニルケトン類。

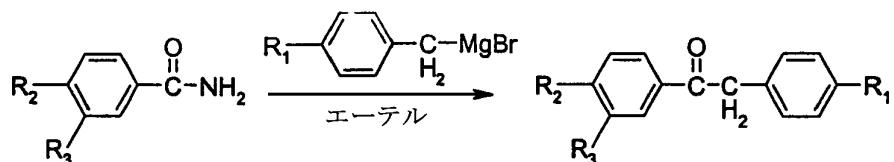
4 - フルオロ - ベンズアミド、4 - モルホリノ - ベンズアミド又は 3, 4 - ジメトキシ - ベンズアミドから出発して、対応するベンジルフェニルケトン類を、例えば、Tiffenea

50

uにより Bull. Chem. Soc.; 37, 1925, p.1250に記述されているように、グリニヤール試薬の臭化ベンジルマグネシウム（塩化ベンジルマグネシウム、ヨウ化ベンジルマグネシウム）、臭化4-メチルベンジルマグネシウム（塩化4-メチルベンジルマグネシウム、ヨウ化4-メチルベンジルマグネシウム）との反応により製造することができる。

【0053】

【化19】



10

【0054】

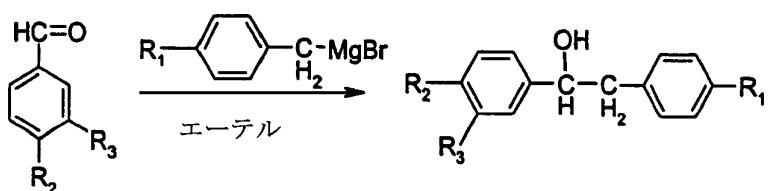
あるいは、同生成物は、例えば、AdlerによりActa. Chem. Scand.; 15, 1961, p.849-852に記述されているように、上述されているようなベンズアルデヒドへの上記グリニヤール試薬の付加と、これに続く二酸化マンガンによるケトンへのアルコールの酸化により、製造することができる。

【0055】

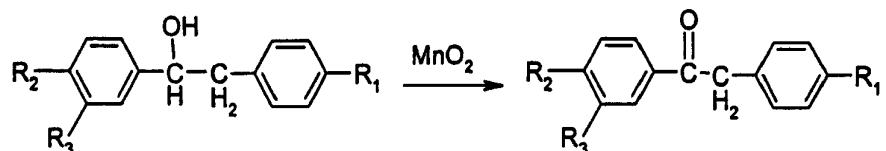
1-(4-モルホリノフェニル)-2-フェニル-エタノンの合成は、Schneider, M.R. ; Schuderer, M.L. Arch. Pharm. 1989, 322, 59に報告されており、1-(3,4-ジメトキシ-フェニル)-2-フェニル-エタノンの合成は、Dyke, S.F. ; Tiley, E.P. ; Whittle, A.W.C. ; Gale, D.P. Tetrahedron (1975), 31(9), 1219-22に報告されている。

【0056】

【化20】



30



【0057】

好ましい化合物は、

R₁が、水素又はC₁~C₄アルキル、特にメチルであり；

R₂が、メトキシ又はモルホリノ基であり；そして

R₃が、水素又はメトキシである、

式(I)の化合物である。

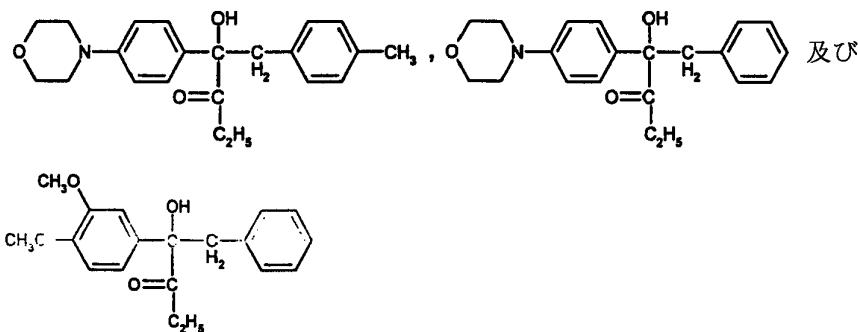
【0058】

特筆すべきは、下記式：

【0059】

40

【化21】



10

【0060】

で示される、式(I)の化合物である。

【0061】

既に言及されているように、ある種の光開始剤への式(I)の化合物の添加により、配合物中の光開始剤の溶解度が増大するため、このような配合物の貯蔵安定性が増大する。

【0062】

よって本発明は、本明細書に後述されるのと同義の式(II)の化合物を含む配合物のための貯蔵安定性改善剤としての式(I)の化合物の使用；並びに本明細書に後述されるのと同義の式(II)の化合物を含む配合物の貯蔵安定性を改善する方法であって、少なくとも1つの上記と同義の式(I)の化合物をこのような配合物に加える方法に関する。

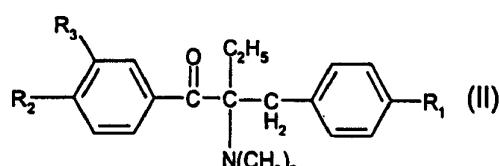
20

【0063】

よってまた興味深いのは、式(I)の化合物と光開始剤との混合物である。本発明は特に、上記と同義の式(I)の化合物と、式(II)：

【0064】

【化22】



30

【0065】

[式中、R₁、R₂及びR₃は、上記と同義である]で示される化合物との混合物に関する。

【0066】

好ましい混合物は、R₁、R₂及びR₃基が、それぞれ両方の構造について同一の意味を有する、式(I)及び(II)の化合物の混合物である。

【0067】

式(I)の化合物と式(II)の化合物との好ましい混合物は、各場合にR₁がメチルであり、R₂がモルホリノ基であり、そしてR₃が水素である、式(I)の化合物及び式(II)の化合物を含むことを特徴とするか；あるいは各場合にR₁が水素であり、R₂がモルホリノ基であり、そしてR₃が水素である、式(I)の化合物及び式(II)の化合物を含むことを特徴とするか；あるいは各場合にR₁が水素であり、そしてR₂及びR₃がメトキシである、式(I)の化合物及び式(II)の化合物を含むことを特徴とする。

40

【0068】

式(I)の化合物と式(II)の化合物との本発明の混合物は、0.1～10%の式(I)の化合物、及び90～99.9%の式(II)の化合物、例えば、0.2～8%の式(I)の化合物及び92～99.8%の式(II)の化合物、好ましくは0.3～4%の式(I)の化合物及び96～99.7%の式(II)の化合物を含む。

【0069】

50

式(II)の化合物は、光開始剤である。このような光開始剤を含む配合物への式(I)の化合物の添加は、驚くべきことに、これらの光開始剤の性質に何ら悪影響を及ぼさない。即ち、開始剤の反応性と黄変性の両方で変化がない。

【0070】

本発明はまた、

(A)少なくとも1つのエチレン性不飽和光重合性化合物、
(B)少なくとも1つの上記と同義の式(II)の光開始剤化合物、及び
(C)貯蔵安定性改善剤として少なくとも1つの上記と同義の式(I)の化合物を含むことを特徴とする、光重合性組成物に関する(この組成物は、成分(B)の他に、他の光開始剤(E)及び/又は他の添加剤(D)を含むことが可能である)。

10

【0071】

不飽和化合物(A)は、1つ以上のオレフィン二重結合を含んでいてもよい。これらは、低分子量(モノマー性)であっても又は高分子量(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には、アクリル酸及びメタクリル酸アルキル及びヒドロキシアルキル、例えば、アクリル酸メチル、エチル、ブチル、2-エチルヘキシル及び2-ヒドロキシエチル、アクリル酸イソボルニル並びにメタクリル酸メチル及びエチルがある。また興味深いのは、ケイ素又はフッ素で修飾された樹脂、例えば、アクリル酸シリコーン類である。更に別の例は、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N置換(メタ)アクリルアミド、酢酸ビニルのようなビニルエステル類、イソブチルビニルエーテルのようなビニルエーテル類、スチレン、アルキル-及びハロ-スチレン類、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル及び塩化ビニリデンである。

20

【0072】

複数の二重結合を有するモノマーの例は、ジアクリル酸エチレングリコール、ジアクリル酸1,6-ヘキサンジオール、ジアクリル酸プロピレングリコール、ジアクリル酸ジブロピレングリコール、ジアクリル酸トリブロピレングリコール、ジアクリル酸ネオペンチルグリコール、ジアクリル酸ヘキサメチレングリコール及びジアクリル酸ビスフェノールA、4,4'-ビス(2-アクリロイルオキシエトキシ)ジフェニルプロパン、トリアクリル酸トリメチロールプロパン、トリアクリル酸ペンタエリトリトール及びテトラアクリル酸ペンタエリトリトール、アクリル酸ビニル、ジビニルベンゼン、コハク酸ジビニル、フタル酸ジアリル、リン酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアクリル酸トリス(ヒドロキシエチル)及びイソシアヌル酸トリス(2-アクリロイルエチル)である。

30

【0073】

また、放射線硬化系において、アルコキシル化ポリオール類のアクリル酸エステル類、例えば、トリアクリル酸グリセロールエトキシラート、トリアクリル酸グリセロールプロポキシラート、トリアクリル酸トリメチロールプロパンエトキシラート、トリアクリル酸トリメチロールプロパンプロポキシラート、テトラアクリル酸ペンタエリトリトールエトキシラート、トリアクリル酸ペンタエリトリトールプロポキシラート、テトラアクリル酸ペンタエリトリトールプロポキシラート、ジアクリル酸ネオペンチルグリコールエトキシラート又はジアクリル酸ネオペンチルグリコールプロポキシラートを使用することもできる。使用されるポリオールのアルコキシル化の程度はまちまちであってよい。

40

【0074】

高分子量(オリゴマー性)多価不飽和化合物の例には、アクリル化エポキシ樹脂、アクリル化又はビニル-エーテル-若しくはエポキシ基含有のポリエステル類、ポリウレタン類及びポリエーテル類がある。不飽和オリゴマーの更に別の例は、通常マレイン酸、フタル酸と、つ以上のジオールとから製造され、そして約500~3000の分子量を有する、不飽和ポリエステル樹脂がある。更に、ビニルエーテルモノマー及びオリゴマー、またポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリビニルエーテル及びエポキシド主鎖を有するマレート末端のオリゴマーを使用することもできる。WO 90/01512に記述されているような、ビニル-エーテル基含有オリゴマー及びポリマーの組合せは、特に適している。

50

るが、マレイン酸及びビニルエーテルで官能基化されたモノマーのコポリマーもまた考慮される。このような不飽和オリゴマーは、プレポリマーと呼ぶこともできる。

【0075】

特に適切なものは、例えば、エチレン性不飽和カルボン酸と、ポリオール又はポリエポキシドとのエステル類、及びエチレン性不飽和基を鎖又は側基に有するポリマー、例えば、不飽和ポリエステル類、ポリアミド類及びポリウレタン類並びにこれらのコポリマー、アルキド樹脂、ポリブタジエン及びブタジエンコポリマー、ポリイソブレン及びイソブレンコポリマー、側鎖に(メタ)アクリル酸基を有するポリマー及びコポリマー、また1種以上のこのようなポリマーの混合物である。

【0076】

不飽和カルボン酸の例は、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、並びにリノレン酸及びオレイン酸のような不飽和脂肪酸がある。アクリル酸及びメタクリル酸が好ましい。

【0077】

適切なポリオールは、芳香族、並びに特に脂肪族及び脂環式ポリオールである。芳香族ポリオールの例には、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、2,2'-ジ(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、並びにノボラック及びレゾールがある。ポリエポキシドの例は、該ポリオール、特に芳香族ポリオール及びエピクロロヒドリンに基づくものである。またポリオールとして適切なものは、ポリマー鎖又は側基にヒドロキシル基を含むポリマー及びコポリマー、例えば、ポリビニルアルコール及びそのコポリマー又はポリメタクリル酸ヒドロキシアルキルエステル類若しくはそのコポリマーである。更に別の適切なポリオールは、ヒドロキシル末端基を有するオリゴエステル類である。

【0078】

脂肪族及び脂環式ポリオールの例は、エチレングリコール、1,2-若しくは1,3-プロパンジオール、1,2-、1,3-若しくは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、ドデカンジオールのような、好ましくは2~12個の炭素原子を有するアルキレンジオール類、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、好ましくは200~1500の分子量を有するポリエチレングリコール、1,3-シクロペンタンジオール、1,2-、1,3-若しくは1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-ジヒドロキシメチルシクロヘキサン、グリセロール、トリス(-ヒドロキシエチル)アミン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリトール、ジペンタエリトリトール及びソルビトールを含む。

【0079】

ポリオールは、1つの又は種々の不飽和カルボン酸により部分的又は完全にエステル化されていてもよく、部分エステル中の遊離ヒドロキシル基が修飾、例えば、エーテル化、又は他のカルボン酸によりエステル化されていてもよい。

【0080】

エステル類の例は、以下である：

トリアクリル酸トリメチロールプロパン、トリアクリル酸トリメチロールエタン、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン、トリメタクリル酸トリメチロールエタン、ジメタクリル酸テトラメチレングリコール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、ジアクリル酸テトラエチレングリコール、ジアクリル酸ペンタエリトリトール、トリアクリル酸ペントエリトリトール、テトラアクリル酸ペンタエリトリトール、ジアクリル酸ジペンタエリトリトール、トリアクリル酸ジペンタエリトリトール、テトラアクリル酸ジペンタエリトリトール、オクタアクリル酸トリペンタエリトリトール、ジメタクリル酸ペンタエリトリトール、トリメタクリル酸ペンタエリトリトール、ジメタクリル酸ジペンタエリトリトール、テトラメタクリル酸ジペンタエリトリトール、オクタメタクリル酸トリペンタエリトリトール、ジイタコン酸ペンタエリトリトール、トリスイタコン酸ジペンタエリトリトール、ペンタイタコン酸ジペンタエリトリトール、ヘキサイタコン酸ジペンタエリトリトール

10

20

30

40

50

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

【0081】

また成分(A)として適切なものは、同一であるか又は異なる不飽和カルボン酸と、好みしくは2~6個、特に2~4個のアミノ基を有する、芳香族、脂環式及び脂肪族ポリアミンとのアミド類である。このようなポリアミンの例は、エチレンジアミン、1,2-又は1,3-プロピレンジアミン、1,2-、1,3-又は1,4-ブチレンジアミン、1,5-ペンチレンジアミン、1,6-ヘキシレンジアミン、オクチレンジアミン、ドデシレンジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、フェニレンジアミン、ビスフェニレンジアミン、ジ-アミノエチルエーテル、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン並びにジ(-アミノエトキシ)-及びジ(-アミノプロポキシ)-エタンである。更に別の適切なポリアミンは、側鎖に追加のアミノ基を持っていてもよいポリマー及びコポリマー、並びにアミノ末端基を有するオリゴアミドである。このような不飽和アミドの例は、メチレンビスアクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、ジエチレントリアミントリスマタクリルアミド、ビス(メタクリルアミドプロポキシ)エタン、メタクリル酸-メタクリルアミドエチル及びN-[(-ヒドロキシエトキシ)エチル]-アクリルアミドである。

【0082】

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

【0083】

ポリブタジエン及びポリイソブレン並びにこれらのコポリマーが知られている。適切なコモノマーは、例えば、オレフィン類(例えば、エチレン、プロパン、ブテン及びヘキセン)、(メタ)アクリラート類、アクリロニトリル、スチレン及び塩化ビニルを含む。(メタ)アクリラート基を側鎖に有するポリマーが同様に知られている。例としては、ノボラックに基づくエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応生成物；ビニルアルコール又は(メタ)アクリル酸でエステル化されているそのヒドロキシアルキル誘導体のホモ-又はコ-ポリマー、；並びに(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルでエステル化されている(メタ)アクリラートのホモ-及びコ-ポリマーがある。(「(メタ)アクリラート」という用語は、本出願に関しては、「アクリラート」と「メタクリラート」の両方を意味する。)

【0084】

適切な成分(A)はまた、例えば、GaskeによりUS 3,844,916に、WeissらによりEP 280,222に、MeixnerらによりUS 5,482,649に又はReichらによりUS 5,734,002に記載されているような、第1級又は第2級アミンとの反応により修飾されているアクリラート類である。このようなアミン修飾アクリラート類はまた、アミノアクリラート類としても知られている。アミノアクリラート類は、例えば、UCB化学からエベクリル(EBECRYL)80、エベクリル81、エベクリル83、エベクリル7100の名称の下で、バスフ(BASF)からラロマー(Laromer)P083F、ラロマーP084F、ラロマーP094Fの名称の

10

20

30

40

50

下で、コグニス (Cognis) からフォトマー (PHOTOMER) 4775F、フォトマー 4967F の名称の下で、又はクレイ・バレー (Cray Valley) から CN501、CN503、CN550 の名称の下で入手することができる。

【0085】

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

【0086】

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

【0087】

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

【0088】

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

【0089】

式 (I) の化合物と光開始剤との本発明の混合物はまた、例えば、"Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen", Vol III, 296-328, Verlag W.A. Colombe in der Heenemann GmbH, Berlin-Oberschondorf (1976) に記述されているような、酸化乾燥系の硬化にも適している。

【0090】

この光重合性混合物はまた、光開始剤の他に種々の添加剤 (D) を含んでいてよい。その例としては、早期重合を防ぐことを意図した熱阻害剤、例えば、ヒドロキノン、ヒドロキノン誘導体、p-メトキシフェノール、-ナフトール又は立体障害フェノール類、例えば、2,6-ジ (tert-ブチル) -p-クレゾールがある。暗所貯蔵安定性を増大させるために、例えば、銅化合物 (ナフテン酸、ステアリン酸又はオクタン酸銅など)、リン化合物 (例えば、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル又は亜リン酸トリベンジル)、第 4 級アンモニウム化合物 (例えば、塩化テトラメチルアンモニウム又は塩化トリメチルベンジルアンモニウム)、又はヒドロキシルアミン誘導体 (例えば、N-ジエチルヒドロキシルアミン) を使用することができる。重合中に空中酸素を排除する目的で、パラフィン又は類似のロウ様物質を

10

20

30

40

50

添加することができるが、これらはポリマーに不溶性であるため、重合の開始時に表面に移動して、透明表面層を形成することにより、空気が入るのを防ぐ。同様に酸素に対して不浸透性の層の適用も可能である。光安定剤として、UV吸収剤（例えば、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール、ヒドロキシフェニルベンゾフェノン、シュウ酸アミド又はヒドロキシフェニル-s-トリアジン型のもの）を添加することができる。このような化合物は、立体障害アミン類（HALS）の使用を伴うか又は伴わなずに、そのままで又は混合物の形で使用することができる。

【0091】

適切なヒドロキシフェニル-s-トリアジン化合物及び立体障害アミン類（HALS）は、当業者には知られており、広範に報告されている。光硬化性配合物における光安定剤及びUV吸収剤の使用の例は、例えば、A. ValetによりFarbe Lack 1990, 96, 189に記述されている。

10

【0092】

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

【0093】

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

20

【0094】

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

【0095】

光重合はまた、更に別の添加剤（D）として、分光感度をシフトさせるか又は広げる光増感剤（D1）の添加により促進することができる。これらは特に、芳香族カルボニル化合物、例えば、ベンゾフェノン、チオキサントン（特にイソプロピルチオキサントンを含む）、アントラキノン及び3-アシルクマリン誘導体、テルフェニル類、スチリルケトン類、及び3-(アロイルメチレン)-チアゾリン類、カンファーキノン、更にまたエオシン、ローダミン及びエリトロシン染料を含む。

30

【0096】

このような光増感剤（D1）の更に別の例は以下である：

1. チオキサントン

チオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、2-ドデシルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、1-メトキシカルボニルチオキサントン、2-エトキシカルボニルチオキサントン、3-(2-メトキシエトキシカルボニル)-チオキサントン、4-ブトキシカルボニルチオキサントン、3-ブトキシカルボニル-7-メチルチオキサントン、1-シアノ-3-クロロチオキサントン、1-エトキシカルボニル-3-クロロチオキサントン、1-エトキシカルボニル-3-エトキシチオキサントン、1-エトキシカルボニル-3-アミノチオキサントン、1-エトキシカルボニル-3-フェニルスルフリルチオキサントン、3,4-ジ[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシカルボニル]チオキサントン、1-エトキシカルボニル-3-(1-メチル-1-モルホリノエチル)-チオキサントン、2-メチル-6-ジメトキシメチル-チオキサントン、2-メチル-6-(1,1-ジメトキシベンジル)-チオキサントン、2-モルホリノメチルチオキサントン、2-メチル-6-モルホリノメチルチオキサントン、N-

40

50

アリルチオキサントン - 3 , 4 - ジカルボキシミド、N - オクチルチオキサントン - 3 , 4 - ジカルボキシミド、N - (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル) - チオキサントン - 3 , 4 - ジカルボキシミド、1 - フエノキシチオキサントン、6 - エトキシカルボニル - 2 - メトキシチオキサントン、6 - エトキシカルボニル - 2 - メチルチオキサントン、チオキサントン - 2 - ポリエチレングリコールエステル、2 - ヒドロキシ - 3 - (3 , 4 - ジメチル - 9 - オキソ - 9 H - チオキサントン - 2 - イルオキシ) - N , N , N - トリメチル - 1 - プロパンアミニウムクロリド。

2 . ベンゾフェノン

ベンゾフェノン、4 - フェニルベンゾフェノン、4 - メトキシベンゾフェノン、4 , 4 - ジメトキシベンゾフェノン、4 , 4 - ジメチルベンゾフェノン、4 , 4 - ジクロロベンゾフェノン、4 , 4 - ジメチルアミノベンゾフェノン、4 , 4 - ジエチルアミノベンゾフェノン、4 - メチルベンゾフェノン、2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾフェノン、4 - (4 - メチルチオフェニル) - ベンゾフェノン、3 , 3 - ジメチル - 4 - メトキシベンゾフェノン、2 - ベンゾイル安息香酸メチル、4 - (2 - ヒドロキシエチルチオ) - ベンゾフェノン、4 - (4 - トリルチオ) - ベンゾフェノン、4 - ベンゾイル - N , N , N - トリメチルベンゼンメタンアミニウムクロリド、2 - ヒドロキシ - 3 - (4 - ベンゾイルフェノキシ) - N , N , N - トリメチル - 1 - プロパンアミニウムクロリドモノヒドレート、4 - (13 - アクリロイル - 1 , 4 , 7 , 10 , 13 - ペンタオキサトリデシル) - ベンゾフェノン、4 - ベンゾイル - N , N - ジメチル - N - [2 - (1 - オキソ - 2 - プロペニル) オキシ] エチル - ベンゼンメタンアミニウムクロリド。 20

3 . 3 - アシルクマリン

3 - ベンゾイルクマリン、3 - ベンゾイル - 7 - メトキシクマリン、3 - ベンゾイル - 5 , 7 - ジ (プロポキシ) クマリン、3 - ベンゾイル - 6 , 8 - ジクロロクマリン、3 - ベンゾイル - 6 - クロロクマリン、3 , 3 - カルボニル - ビス [5 , 7 - ジ (プロポキシ) クマリン] 、3 , 3 - カルボニル - ビス (7 - メトキシクマリン) 、3 , 3 - カルボニル - ビス (7 - ジエチルアミノクマリン) 、3 - イソブチロイルクマリン、3 - ベンゾイル - 5 , 7 - ジメトキシクマリン、3 - ベンゾイル - 5 , 7 - ジエトキシクマリン、3 - ベンゾイル - 5 , 7 - ジブトキシクマリン、3 - ベンゾイル - 5 , 7 - ジ (メトキシエトキシ) - クマリン、3 - ベンゾイル - 5 , 7 - ジ (アリルオキシ) クマリン、3 - ベンゾイル - 7 - ジメチルアミノクマリン、3 - ベンゾイル - 7 - ジエチルアミノクマリン、3 - イソブチロイル - 7 - ジメチルアミノクマリン、5 , 7 - ジメトキシ - 3 - (1 - ナフトイル) - クマリン、5 , 7 - ジメトキシ - 3 - (1 - ナフトイル) - クマリン、3 - ベンゾイルベンゾ [f] クマリン、7 - ジエチルアミノ - 3 - チエノイルクマリン、3 - (4 - シアノベンゾイル) - 5 , 7 - ジメトキシクマリン。 30

4 . 3 - (アロイルメチレン) - チアゾリン

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

5 . 他のカルボニル化合物

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

6 . アントラセン

アントラセン、9 - フェニルアントラセン、9 , 10 - ジメトキシアントラセン、9 , 1 50

0 - ジメトキシ - 2 - エチルアントラセン、9, 10 - ジエトキシアントラセン、9 - メトキシアントラセン、9 - メチルアントラセン、9, 10 - ジメチルアントラセン、9 - ビニルアントラセン、9, 10 - アントラセンジカルボニトリル、9, 10 - ジフェニルアントラセン、(9 - アントリル)メタクリラート、9 - アセチルアントラセン、9 - アントラセンメタノール、7, 12 - ジメチルベンズ [a] アントラセン、9, 10 - ビス(フェニルエチニル)アントラセン。

【0097】

硬化プロセスは、特に着色組成物(例えば、二酸化チタンで着色された組成物)の場合にはまた、追加の添加剤(D)として、温熱条件下でフリーラジカルを形成する成分、例えばEP 245,639に記載されているような、アゾ化合物(例えば、2,2 - アゾビス(4 - メトキシ - 2,4 - ジメチルバレロニトリル)、トリアゼン、ジアゾスルフィド、ペンタアザジエン)又はペルオキシ化合物(例えば、ヒドロペルオキシド又はペルオキシカーボナート、例えばtert - ブチルヒドロペルオキシド)などの添加によって促進することもできる。

【0098】

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

【0099】

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

【0100】

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

【0101】

本配合物はまた、着色料及び/又は白色若しくは着色顔料を含んでいてもよい。使用目的に応じて、無機及び有機顔料の両方を使用することができる。このような添加剤は、当業者には公知であろう;幾つかの例としては、二酸化チタン顔料(例えば、ルチル型又はアナターゼ型)、カーボンブラック、酸化亜鉛(亜鉛華など)、酸化鉄(酸化鉄イエロー、酸化鉄レッドなど)、クロムイエロー、クロムグリーン、ニッケルチタンイエロー、ウルトラマリンブルー、コバルトブルー、バナジン酸ビスマス、カドミウムイエロー及びカドミウムレッドがある。有機顔料の例としては、モノ - 若しくはビス - アゾ顔料、更にその金属錯体、フタロシアニン顔料、多環式顔料(例えば、ペリレン、アントラキノン、チオインジゴ、キナクリドン又はトリフェニルメタン顔料)、更にまたジケト - ピロロ - ピロール、イソインドリノン、例えば、テトラクロロイソインドリノン、イソインドリン、ジオキサジン、ベンゾイミダゾロン及びキノフタロン顔料がある。顔料は、そのまま又は混合物として配合物中に使用することができる。

【0102】

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

【0103】

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

【0104】

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

【0105】

10

20

30

40

50

本発明はまた、成分(A)として、水に溶解又は乳化又は分散された、少なくとも1つのエチレン性不飽和光重合性化合物を含むことを特徴とする組成物に関する。

【0106】

放射線硬化性水性プレポリマー分散液は、種々の形で市販されており、そして連続相としての水と、そこに分散した少なくとも1つのプレポリマーを含む分散液として理解すべきである。放射線硬化性プレポリマー又はプレポリマー混合物は、20～95重量%、特に30～70重量%の濃度で水に分散されて存在する。このような組成物において、水とプレポリマー又はプレポリマー混合物との百分率の和は、いずれの場合にも100になるが、使用目的により種々の量で存在する助剤及び添加剤(例えば、乳化剤)が更にここに加えられる。

10

【0107】

放射線硬化性水性プレポリマー分散液は、少なくとも400、特に500～1000,000の平均分子量 M_n (g/mol)を有する、単官能基又は多官能基のエチレン性不飽和プレポリマーを含むことを特徴とする既知のポリマー系である。しかし使用目的に応じて、より高分子量を有するプレポリマーも適切であろう。

【0108】

EP 12,339に記載されるように、例えば、最大10の酸価を有する重合性C-C二重結合含有ポリエステル類、重合性C-C二重結合含有ポリエーテル類、1分子当たり少なくとも2個のエポキシ基を含むポリエポキシドと少なくとも1個の，-エチレン性不飽和カルボン酸とのヒドロキシル基含有反応生成物、ポリウレタン(メタ)アクリレート、及び，-エチレン性不飽和アクリル酸基を含むアクリル酸コポリマーが使用される。これらのプレポリマーの混合物もまた使用することができる。

20

【0109】

また適切なものは、EP 33,896に記載される重合性プレポリマーであり、これらは、少なくとも600の平均分子量 M_n (g/mol)を有するチオエーテル付加物であり、そして同様に重合性C-C二重結合を含む。

【0110】

特定の(メタ)アクリル酸アルキルエステル重合生成物に基づく、他の適切な水性ポリマー分散液は、EP 41,125に報告されている。

【0111】

30

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

【0112】

ある場合には、2つ以上の光開始剤の混合物、例えば、カンファーキノン、ベンゾフェノン、ベンゾフェノン誘導体、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン、2-メチルベンゾフェノン、3-メチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4,4'-ビス(クロロメチル)ベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、3,3'-ジメチル-4-メトキシ-ベンゾフェノン、[4-(4-メチルフェニルチオ)フェニル]-フェニルメタノン、安息香酸メチル-2-ベンゾイル、アセトフェノン、アセトフェノン誘導体、例えば、-ヒドロキシシクロアルキルフェニルケトン類又は2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパノン、ジアルコキシアセトフェノン類、-ヒドロキシ-又は-アミノ-アセトフェノン類、例えば、(4-メチルチオベンゾイル)-1-メチル-1-モルホリノ-エタン、4-アロイル-1,3-ジオキソラン類、ベンゾインアルキルエーテル類及びベンジルケタール類、例えば、ベンジルジメチルケタール、グリオキサル酸フェニル及びその誘導体、二量体グリオキシル酸フェニル

40

50

類、ペルエステル類、例えば、ベンゾフェノンテトラカルボン酸ペルエステル類（例えば、EP 126,541に記載されるような）、モノアシルホスフィンオキシド類、例えば、(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニル-ホスフィンオキシド、ビスアシルホスフィンオキシド類、例えば、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-(2,4,4-トリメチル-ペンタ-1-イル)ホスフィンオキシド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニル-ホスフィンオキシド又はビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-(2,4-ジペンチルオキシフェニル)ホスフィンオキシド、トリスアシルホスフィンオキシド類、ハロメチルトリアジン類、例えば、2-[2-(4-メトキシ-フェニル)-ビニル]-4,6-ビス-トリクロロメチル[1,3,5]トリアジン、2-(4-メトキシ-フェニル)-4,6-ビス-トリクロロメチル[1,3,5]トリアジン、2-(3,4-ジメトキシ-フェニル)-4,6-ビス-トリクロロメチル[1,3,5]トリアジン、2-メチル-4,6-ビス-トリクロロメチル-[1,3,5]トリアジン、ヘキサアリール-ビスイミダゾール/共同開始剤系、例えば、2-メルカブトベンゾチアゾールと組合せたオルト-クロロヘキサフェニル-ビスイミダゾール；フェロセニウム化合物又はチタノセン類(titanocenes)、例えば、ジシクロペントジエニル-ビス(2,6-ジフルオロ-3-ピロロ-フェニル)-チタンとの混合物を使用するのが有利であろう。また、共同開始剤としてホウ酸化合物を使用することができる。

【0113】

ハイブリッドシステムが使用されるとき、フリーラジカル硬化剤に加えて、カチオン性光開始剤、例えば、過酸化ベンゾイル（他の適切なペルオキシド類は、US 4,950,581、19欄、17-25行目に記載されている）、芳香族スルホニウム、ホスホニウム又はヨードニウム塩（例えば、US 4,950,581、18欄、60行目～19欄、10行目に記載されている）、又はシクロペントジエニルアレーン-鉄(II)錯塩、例えば、(6-イソプロピルベンゼン)(5-シクロペントジエニル)鉄(II)ヘキサフルオロリン酸塩も使用される。

【0114】

この光重合性組成物は、有利には組成物に基づいて、0.05～20重量%、好ましくは0.1～5重量%の量で光開始剤を含む。示される光開始剤の量は、その混合物が使用されるときに添加される全ての光開始剤の総量、即ち、光開始剤(B)及び光開始剤(B)+(C)の両方に関する。

【0115】

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

10

20

30

40

50

にも適している。

【0116】

本組成物はまた、屈熱性を有するゲルの調製にも適している。このようなゲルは、例えば、DE 197 00 064及びEP 678,534に記載されている。

【0117】

本組成物はまた、例えば、Paint & Coatings Industry, April 1997, 72又はPlastics World, Vol. 54, No. 7, page 48(5)に記載されているように、乾燥フィルムペイントにも使用することができる。

【0118】

式(I)の化合物との混合物中の光開始剤はまた、乳化重合、粒状重合又は懸濁重合のための開始剤として、あるいは液晶モノマー及びオリゴマーの配向状態を固定するための重合工程の開始剤として、あるいは有機材料に染料を固定するための開始剤としても使用することができる。

【0119】

表面コーティング剤では、プレポリマーと、一価不飽和モノマーも含む多価不飽和モノマーとの混合物がしばしば使用されるが、特にプレポリマーが表面コーティングフィルムの性質を決定するため、当業者であれば、プレポリマーを変化させることによって硬化フィルムの性質に影響を及ぼすことができる。多価不飽和モノマーは、架橋剤として機能することにより、表面コーティングフィルムを不溶性にする。一価不飽和モノマーは、反応性希釈剤として機能し、これによって溶媒を使用する必要なく粘度が低下する。

【0120】

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

【0121】

式(I)の化合物と混合した光開始剤はまた、放射線硬化性パウダーコーティング剤のためのフリーラジカル光開始剤又は光開始系として使用することができる。パウダーコーティング剤は、固体樹脂及び反応性二重結合を含むモノマー(例えば、マレート類、ビニルエーテル類、アクリラート類、アクリルアミド類及びその混合物)に基づくことができる。フリーラジカルUV硬化性パウダーコーティング剤は、例えば、M. WittigとTh. G. ohmannによる発表「パウダーコーティングの放射線硬化(Radiation Curing of Powder Coating)」、Conference Proceedings, Radtech Europe 1993に記述されているように、不飽和ポリエステル樹脂を、固体アクリルアミド類(例えば、メチルアクリルアミドグリコール酸メチルエステル)及び式(I)の化合物と混合した光開始剤と混合することにより配合することができる。同様に、フリーラジカルUV硬化性パウダーコーティング剤は、不飽和ポリエステル樹脂を、固体アクリラート類、メタクリラート類又はビニルエーテル類及び式(I)の化合物と混合した光開始剤と混合することにより配合することができる。パウダーコーティング剤はまた、例えば、DE 4,228,514及びEP 636,669に記載されているような、結合剤を含んでいてもよい。UV硬化性パウダーコーティング剤はまた、白色又は着色顔料を含んでいてもよい。例えば、特にルチル/ニ酸化チタンは、良好な隠蔽力を有する硬化パウダーコーティングが得られるように、約50重量%以下の濃度で使用することができる。このプロセスは通常、粉体を静電的に、又は静摩擦的に基材(例えば、金属又は木)上に吹き付けること、加熱により粉体を融解すること、そして滑らかなフィルムが形成された後に、例えば、中圧水銀灯、ハロゲン化金属ランプ又はキセノンランプを用いて、紫外線及び/又は可視光でコーティングを放射線硬化させることを含む。対応する熱硬化性コーティング剤にまさる放射線硬化性パウダーコーティング剤の特に有利な点は、粉体粒子が融解した後の流動時間を、滑らかな高光沢コーティングの形成を確保するために、適宜延長できることである。熱硬化系とは異なり、放射線硬化性パウダーコーティング剤は、これらの有効寿命が短くなるという望まれない作用なしに比較的低温で

10

20

30

40

50

融解するように配合することができる。このため、これらはまた、木又はプラスチックのような感熱性基材用のコーティング剤としても適している。

【0122】

本発明の光開始剤及び式(I)の化合物に加えて、このパウダーコーティング配合物はまた、UV吸収剤を含んでいてもよい。適切な例は、本明細書に上記されている。

【0123】

本発明の光硬化性組成物は、例えば、全ての種類の基材(例えば、木、テキスタイル、紙、セラミックス、ガラス、プラスチック(ポリエスチル類、ポリエチレンテレフタラート、ポリオレフィン類及び酢酸セルロースなど))のためのコーティング材料として、特にフィルムの形状で適しており、そしてまた金属(A1、Cu、Ni、Fe、Zn、Mg又はCoなど)並びにGaAs、Si又はSiO₂にも適しており、ここに保護層が適用されることになるか、又は例えば、イメージワイズな露光により画像が適用されることになる。

【0124】

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

【0125】

この配合物は、既知のコーティング方法、例えば、スピンドルコーティング、浸漬、ナイフコーティング、カーテン流し塗り(curtain pouring)、刷毛塗り又は吹付(特に静電吹付)、及びリバースロールコーティング、更にはまた電気泳動塗装(electrophoretic deposition)により、基材に一様に適用される。また、一時的に柔軟な支持体に感光層を適用し、次にラミネーションによって層を移すことにより最終の基材(例えば、銅張り回路基板)をコーティングすることも可能である。

【0126】

適用される量(層厚)及び基材(層支持体)の性質は、所望の適用の分野に依存する。層厚の範囲は一般に、約0.1μmから100μm以上、例えば、20μm又は0.02~10mm、例えば、1~10μmの値を含む。本発明の放射線感受性組成物は、例えば、非常に高度の感光性を有するネガレジストとして使用され、そして膨潤することなく水性アルカリ媒体中で現像することができる。これらは、ガルバノレジスト、エッチレジスト(液体及び乾燥フィルムの両方で)のような電子機器用フォトレジストとして、ソルダーレジストとして；任意の型のディスプレイスクリーン用のカラーフィルターの製造における、又はプラズマディスプレイ及びエレクトロルミネセントディスプレイの製造中の構造体の形成におけるレジストとして；印刷版(例えばオフセット印刷版)の製造において；凸版印刷、平版印刷、凹版印刷、フレキソ印刷又はスクリーン印刷用の版木の製造において；例えば、点字のテキストの製造のためのレリーフ複写物の製造において；成形品のエッチングに使用するため、又は集積回路の製造におけるマイクロレジストとして使用するための金型の製造において適している。本組成物はまた、光構造性誘電体として、材料の封入のため、又はコンピュータチップ、プリント基板及び他の電気若しくは電子部品の製造における絶縁コーティングとして使用することができる。可能な層支持体、及びコーティングされた基材の加工条件は、相応じて変化に富む。

【0127】

共役ポリマー、例えば、ポリアニリン類を、プロトンをドープすることにより半導体状態から導電性状態に変換することができる。また本発明の光開始剤は、このようなポリマ

10

20

30

40

50

ーを含む重合性組成物のイメージワイズな露光に使用することにより、絶縁材料（非露光ゾーン）に埋め込まれた導電性構造（照射ゾーンにある）を形成することができる。このような材料は、例えば、電気又は電子部品の製造における配線部品又は接続部品として使用することができる。

【0128】

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

10

【0129】

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

【0130】

基材をコーティングした後、一般に溶媒を乾燥により除去することによって、支持体上にフォトレジストの層が生じる。

20

【0131】

「イメージワイズ（*imagewise*）」な露光という用語は、所定のパターンを有するフォトマスク（例えば、透明）を介しての露光、レーザービームを用いる露光（コーティングされた基材の表面上を、例えばコンピュータ制御下で移動し、こうして画像を作り出す）、及びコンピュータ制御電子ビームでの照射を含む。また、例えば、A. Bertsch, J.Y. Jezequel, J.C. AndreによりJournal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 1997, 107, p.275-281に、及びK.-P. NicolayによりOffset Printing 1997, 6, p.34-37に記載されているように、ピクセル毎に制御することにより、デジタル画像を作り出すことができる、液晶のマスクを使用することもできる。

30

【0132】

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

【0133】

露光及びオプションの熱処理後、非露光領域の感光性コーティングをそれ自体既知の方法で現像剤を用いて除去する。

【0134】

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

40

【0135】

結合剤の乾燥時間が、グラフィック製品の製造の速度の決定因子であり、そして1秒を割るオーダーである必要があるため、光硬化は印刷インキには非常に重要である。UV硬化性インキは、特にスクリーン印刷には重要である。

【0136】

既に上述されているように、本発明の混合物はまた、印刷版の製造にも非常に適してい

50

る。この適用には、例えば、可溶性直鎖ポリアミド類又はステレン／ブタジエン若しくはステレン／イソブレンゴム、カルボキシル基を有するポリアクリレート又はポリメタクリル酸メチル、ポリビニルアルコール又はウレタンアクリラートと、光重合性モノマー（例えば、アクリル酸若しくはメタクリル酸アミド類、又はアクリル酸若しくはメタクリル酸エステル類）及び光開始剤との混合物が使用される。これらの系から製造されたフィルム及び版（ウェット又はドライ）は、オリジナルのネガ（又はポジ）を通して露光され、次に未硬化部分は適切な溶媒で溶出される。

【0137】

光硬化のための別の使用の分野は、例えば、シート及び管、缶又は瓶のクロージャーへの仕上剤の適用における金属コーティングであり、更には、例えば、PVC性床材又は壁装材のプラスチックコーティング上の光硬化である。

10

【0138】

コーティング紙の光硬化の例は、ラベル、包装材料又は本の表紙（book cover）への無色の仕上剤の適用を含む。

【0139】

また興味深いと予想されるのは、複合材料から作られた成形品の硬化における、本発明の式（I）の化合物と混合した光開始剤の使用である。

【0140】

式（I）の化合物と組合せた光開始剤はまた、ガラス纖維（光ファイバー）のコーティングのための組成物において使用するのに適している。通常このような纖維は、その製造直後に保護コートが備えられる。ガラス纖維を引き上げ、次に1種以上のコーティング剤をガラス糸に適用する。一般に、1、2又は3層が適用され、例えば、一番上のコーティング（トップコーティング）が着色される（「インキ層」又は「インキコーティング」）。更には、こうしてコーティングされた複数の纖維を一般にはまとめて一束にしてコーティングする（即ち、ガラス纖維ケーブルを形成する）。本出願の組成物は一般に、このようなケーブルの上述のコーティングの全てに適している；これらは、広い温度範囲にわたる可撓性、引張り強さ、荷重性（loadability）及び韌性に関する良好な性質と、迅速なUV硬化特性を有する必要がある。

20

【0141】

コートのそれぞれ：内側第1コート、「一次コーティング」（通常は可撓性の柔軟なコーティング）、外側第1又は第2コート、「二次コーティング」（通常は内側コートよりも硬いコーティング）、第3、即ち、ケーブル形成性コート（ケーブル化コート）は、少なくとも1つの放射線硬化性オリゴマー、少なくとも1つの放射線硬化性モノマー、式（I）の化合物と組合せた少なくとも1つの光開始剤、更には添加剤を含んでいてよい。

30

【0142】

一般に、任意の放射線硬化性オリゴマーが適している。好ましいのは、少なくとも500、例えば、500～10,000、700～10,000、1000～8000又は1000～7000の分子量を持つオリゴマー、特に少なくとも1個の不飽和基を有するウレタンオリゴマーである。好ましくは放射線硬化性オリゴマー成分は、2個の末端官能基を有する。このコートは、1つの特定のオリゴマー又は異なるオリゴマーの混合物を含んでいてよい。適切なオリゴマーの製造法は、当業者には知られており、例えば、US 6,136,880に開示されている。オリゴマーは、例えば、オリゴマージオール（好ましくは2～10個のポリオキサアルキレン基を有するジオール）と、ジイソシアート又はポリイソシアネート及びヒドロキシ官能性のエチレン性不飽和モノマー（例えば、（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキル）との反応により得られる。これらの成分のそれぞれの具体例、並びに成分の適切な量比は、US 6,136,880に見い出すことができる。

40

【0143】

放射線硬化性モノマーの添加は、例えば、配合物の粘度を制御するために利用することができる。したがって通常は、放射線硬化性重合に適切な少なくとも1個の官能基を持つ低粘度モノマーが使用される。量は、例えば、1000～10,000mPasの粘度範囲が

50

達成されるように選択される（即ち、通常は例えば、10～90重量%、又は10～80重量%が使用される）。モノマー希釈剤の官能基は、好ましくはオリゴマー成分のものと同種のもの、例えば、アクリラート又はビニルエーテル官能基と、高級アルキル又はポリエーテル残基である。光ファイバー（ガラス纖維）をコーティングするための組成物の構成成分として適したモノマー希釈剤の例は、例えば、US 6,136,880、12欄、11行目～に公開されている。

【0144】

第1コートの「一次コーティング」は、好ましくは、アクリラート又はビニルエーテル官能基と、例えば、4～20個の炭素原子を有するポリエーテル残基を有するモノマーを含む。具体例は、上に言及された米国特許中に見い出すことができる。

10

【0145】

この組成物はまた、ガラス纖維への配合物の接着性を改善するために、US 5,595,820に記載されているように、例えばポリ（シロキサン）を含んでいてもよい。

【0146】

このコーティング組成物は通常、特に製造中のコーティングの変色を防ぐため、そして硬化したコートの安定性を改善するために、更に別の添加剤を含む。例には、酸化防止剤、光安定剤、例えば、上述のような、UV吸収剤、特に、（登録商標）イルガノックス（IRGANOX）1035、1010、1076、1222、（登録商標）チヌビン（TINUVIN）P、234、320、326、327、328、329、213、292、144、622LD（全てチバ特殊化学品（Ciba Spezialitaetenchemie））、（登録商標）アンチジーン（ANTIGENE）P、3C、FR、GA-80、（登録商標）スミソーブ（SUMISORB）TM-061（住友化学工業（Sumitomo Chemical Industries Co.））、（登録商標）シーソーブ（SEESORB）102、103、501、202、712、704（サイプロ化学（Sypor Chemical Co., Ltd.））、（登録商標）サノール（SANOL）LS770（三共（Sankyo Co. Ltd.））がある。特に興味深いのは、立体障害ピペリジン誘導体（HALS）と立体障害フェノール化合物との組合せ安定剤、例えば、イルガノックス1035とチヌビン292の組合せ（例えば、1:1の比で）である。更に別の添加剤は、例えば、湿潤剤又はコーティングの流動学的性質に影響を及ぼす他の添加剤である。また、アミン類（例えば、ジエチルアミン）も加えることができる。

20

【0147】

光ファイバーのコーティング用組成物において使用することができる、添加剤の他の例は、シラン架橋剤、例えば、-アミノプロピルトリエトキシシラン、-メルカプトブロピルトリメトキシシラン、-メタクリルオキシプロピル-トリメトキシシラン、SH6062、SH6030（東レ・ダウコーニング・シリコーン（Toray-Dow Corning Siliccone Co., Ltd.））、KBE903、KBE603、KBE403（信越化学（Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.））である。

30

【0148】

コーティング剤の変色を防ぐために、組成物に、例えば、蛍光添加剤又は蛍光増白剤（例えば、チバ特殊化学品製の（登録商標）ユビテックス（UVITEX）OB）を加えることもできる。

40

【0149】

光ファイバーのコーティング剤における使用のために、式（I）の化合物と組合せた光開始剤は、当然ながら1つ以上の他の光開始剤、特にモノ-又はビス-アシルホスフィンオキシド類、例えば、ジフェニル-2,4,6-トリメチルベンゾイルホスフィンオキシド、ビス（2,4,6-トリメチルベンゾイル）-フェニルホスフィンオキシド（（登録商標）イルガキュア（IRGACURE）819）、ビス（2,6-ジメトキシベンゾイル）-2,4,4-トリメチルベンチルホスフィンオキシド；-ヒドロキシケトン類、例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（（登録商標）イルガキュア184）、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノン（（登録商標）ダロキュア（DAROCUR）1173）、2-ヒドロキシ-1-[4-（2-ヒドロキシエトキシ）フェニ

50

ル] - 2 - メチル - 1 - プロパノン ((登録商標) イルガキュア 2959) ; - アミノケトン類、例えば、2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ) フェニル] - 2 - (4 - モルホリニル) - 1 - プロパノン ((登録商標) イルガキュア 907) ; ベンゾフェノン類、例えば、ベンゾフェノン、2, 4, 6 - トリメチルベンゾフェノン、4 - メチルベンゾフェノン、2 - メチルベンゾフェノン、2 - メトキシカルボニルベンゾフェノン、4, 4 - ビス (クロロメチル) ベンゾフェノン、4 - クロロベンゾフェノン、4 - フェニルベンゾフェノン、4, 4 - ビス (ジメチルアミノ) ベンゾフェノン、4, 4 - ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン、2 - ベンゾイル安息香酸メチル、3, 3 - ジメチル - 4 - メトキシベンゾフェノン、4 - (4 - メチルフェニルチオ) ベンゾフェノン；及び更にケタール化合物、例えば、2, 2 - ジメトキシ - 1, 2 - ジフェニル - エタノン ((登録商標) イルガキュア 651) ; モノマー又はダイマーのフェニルグリオキシル酸エステル類、例えば、メチルフェニルグリオキシル酸エステル、5, 5 - オキソ - ジ (エチレンオキシジカルボニルフェニル) 又は1, 2 - (ベンゾイルカルボキシ) エタンと混合して使用することができる。特に適切なものは、モノ - 又はビス - アシルホスフィンオキシド類及び / 又は - ヒドロキシケトン類との混合物である。
10

【0150】

光開始剤の性質を強化するために、この配合物はまた、増感剤化合物、例えば、アミン類を含んでもよいことは明らかであろう。

【0151】

コーティング剤は、通常「ウェットオンドライ (wet on dry)」又は「ウェットオンウェット (wet on wet)」のいずれかで適用される。第1の場合には、第1コーティング(一次コート)の適用後に、UV光での照射による硬化工程が行われ、次に第2層が適用される。第2の場合には、2つのコーティング剤が適用され、UV光での照射を利用して一緒に硬化する。
20

【0152】

この適用のために、UV光での硬化は通常、窒素雰囲気で行われる。一般に、光硬化技術において通常使用される全ての放射線源は、光ファイバーのコーティング剤の硬化にも使用することができる(即ち、例えば、本明細書に後述される放射線源である)。通常、中圧水銀灯又は / 及びフュージョンD灯 (fusion D lamps) が使用される。またフラッシュランプも適している。ランプの発光スペクトルは、使用される光開始剤又は光開始剤混合物の吸収スペクトルとマッチさせなければならないことは明らかであろう。光ファイバーをコーティングするための組成物は同様に、電子ビーム(特に、例えば、WO 98/41484に記述されているような、低エネルギー電子ビーム)での照射により硬化することができる。
30

【0153】

数本のファイバーの配置中の異なるファイバーを区別することができるよう、ファイバーに、第3の着色コート(「インキコーティング」)を備えることができる。このコーティング剤に使用される組成物は、重合性成分と光開始剤の他に、顔料又は / 及び染料を含む。このようなコーティング剤に適している顔料の例は、無機顔料(例えば、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、カーボン、黒色酸化鉄、黒色亜クロム酸銅、酸化鉄、緑色酸化クロム、紺青、クロムグリーン、バイオレット(例えば、マンガンバイオレット、リン酸コバルト、CoLiPO₄)、クロム酸鉛、モリブデン酸鉛、チタン酸カドミウム並びに真珠光沢及びメタリック顔料)、更には有機顔料(例えば、モノアゾ顔料、ジアゾ顔料、ジアゾ縮合顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジンバイオレット、バット染料、ペリレン顔料、チオインジゴ顔料、フタロシアニン顔料及びテトラクロロイソインドリノン類)である。適切な顔料の例は、黒色コーティング剤にはカーボン、白色コーティング剤には二酸化チタン、黄色コーティング剤にはジアリーリド(diarylide)イエロー又はジアゾ化合物に基く顔料、青色コーティング剤にはフタロシアニンブルー及び他のフタロシアニン類、赤色コーティング剤にはアントラキノンレッド、ナフトールレッド、モノアゾ化合物に基く顔料、キナクリドン顔
40
50

料、アントラキノン及びペリレン類、緑色コーティング剤にはフタロシアニングリーン及びニトロソ化合物に基く顔料、橙色コーティング剤にはモノアゾ及びジアゾ化合物に基く顔料、キナクリドン顔料、アントラキノン類及びペリレン類、そしてバイオレット色コーティング剤にはキナクリドンバイオレット、塩基性色素の顔料及びカルバゾールジオキサジン性の顔料がある。当業者であれば、この配合物には精通しており、そして更に別の色の着色コーティング剤、例えば、水色、褐色、灰色、石竹色などを得るために、任意の更に別の適した顔料及び染料を混合するだろう。

【0154】

顔料の平均粒度は通常、約 $1 \mu\text{m}$ 以下である。必要であれば、市販の顔料の粒度は、例えば、粉碎により低下させることができる。顔料は、例えば、配合物の他の成分との混合を促進するために、分散液の形で配合物に加えることができる。顔料は、例えば、低粘度液体、例えば、反応性希釈剤に溶解する。有機顔料を使用することが通常好ましい。着色コーティング剤中の顔料の割合は、例えば、1 ~ 20 重量%、1 ~ 15 重量%、好ましくは 1 ~ 10 重量% である。

【0155】

着色コーティング剤はまた一般に、マトリックスからの個々のコーティングされたファイバーのブレークアウトに関する性質を改善するために滑沢剤をも含む。このような滑沢剤の例は、シリコーン、フルオロカーボン油又は樹脂などである；特にシリコーン油又は官能基化シリコーン化合物、例えば、ジアクリル酸シリコーンが使用される。

【0156】

本出願の組成物はまた、コーティングされた光ファイバーの配置用のマトリックス材料として適している。即ち、第1、第2（及びある場合には第3（場合により着色されている））コートを備えた異なるファイバーがマトリックス中に取り込まれる。異なるコーティングされた光ファイバーのこのように配置（集成体）用のコーティング剤は通常、既に上述された添加剤の他に、例えば、ケーブルの架設中に、個々のファイバーへのアクセスを確保するために剥離剤を含む。このような剥離剤の例は、テフロン、シリコーン類、アクリル酸シリコーン、フルオロヒドロカーボン油及び樹脂などである。このような添加剤は通常、0.5 ~ 20 重量% の量で使用される。着色コーティング剤（インキコーティング剤）及びコーティングされた光ファイバー用のマトリックス材料の例は、例えば、US特許6,197,422及び6,130,980並びにEP 614,099に見い出すことができる。

【0157】

本発明の組成物はまた、露光及び非露光領域の間の屈折率の差の生成を利用する、光導波管及び光学スイッチの製造において使用することができる。

【0158】

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

【0159】

本発明の組成物の感光性は通常、約 150 nm ~ 約 600 nm (UV 領域) にわたる。適切な放射線は、例えば、日光又は人工光源からの光中に存在する。したがって多数の最も変化に富む種類の光源を使用することができる。点光源と扁平放射体（ランプカーペット（lamp array））の両方が適している。例としては、カーボンアーク灯、キセノンアーク灯、中圧、超高圧、高圧及び低圧水銀放射体（適宜、ハロゲン化金属でドープされている）（金属ハロゲン灯）、マイクロ波誘導金属蒸気灯、エキシマー灯、超アクチニド蛍光管、

10

20

30

40

50

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

【0160】

よって本発明はまた、少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する不揮発性のモノマー、オリゴマー又はポリマー化合物の光重合のプロセスに関するものであり、そしてここで上述の組成物は、200～600nmの範囲の光で照射される。

10

【0161】

本発明はまた、着色及び非着色表面コーティング剤、印刷インキ、スクリーン印刷インキ、オフセット印刷インキ、フレキソ印刷インキ、UV硬化性インクジェットインキ、パウダーコーティング剤、印刷版、接着剤、歯科用配合物、光導波管、光学スイッチ、変色試験系、複合材料、ガラス纖維ケーブルコーティング剤、スクリーン印刷ステンシル、レジスト材料、カラーフィルター、ゲルコート（緻密層（fine layer））の製造における；電気及び電子部品の封入のための；磁気記録材料の製造における；ステレオリソグラフィーによる三次元物品の製造における；写真複製物、画像記録材料の製造における；ホログラフィー記録のための；脱色材料の製造における；画像記録材料用の脱色材料の製造における；マイクロカプセルを用いる画像記録材料の製造における上述の組成物の使用、並びに

20

着色及び非着色表面コーティング剤、印刷インキ、スクリーン印刷インキ、オフセット印刷インキ、フレキソ印刷インキ、パウダーコーティング剤、UV硬化性インクジェットインキ、印刷版、接着剤、歯科用配合物、光導波管、光学スイッチ、変色試験系、複合材料、ガラス纖維ケーブルコーティング剤、スクリーン印刷ステンシル、レジスト材料、カラーフィルター、ゲルコート（緻密層）の製造のための；電気及び電子部品の封入のための；磁気記録材料の製造のための；ステレオリソグラフィーによる三次元物品の製造のための；写真複製物、画像記録材料の製造のための；ホログラフィー記録のための；脱色材料の製造のための；画像記録材料用の脱色材料の製造のための；マイクロカプセルを用いる画像記録材料の製造のための方法に関する。

30

【0162】

本発明はまた、少なくとも1つの表面が上述のフリーラジカル-光重合性又は塩基触媒硬化性組成物でコーティングされている、コーティング基材に関する。

【0163】

式（I）の化合物と組合せた式（II）の光開始剤はまた、光硬化系における光潜在性塩基として（即ち、光化学的に活性化される塩基の発生源として）の使用にも適している。

【0164】

よって本発明はまた、

（F）少なくとも1つの塩基触媒重合性又は重縮合性化合物；
 （B）少なくとも1つの請求項4記載の式（II）の光開始剤化合物；及び
 （C）貯蔵安定性改善剤として、少なくとも1つの請求項1記載の式（I）の化合物、及び

40

（D1）場合により（上述のような）増感剤化合物

を含むことを特徴とする、塩基触媒硬化性組成物に関する。

【0165】

このような配合物は、例えば、EP 0,898,202又はWO 01/92362に記述されている。このような応用に適した配合物は、少なくとも1つの塩基触媒重合性又は重縮合性成分を含むことを特徴とする。このような配合物は、成分（F）として、塩基触媒下の付加又は縮合反応において反応することができる、少なくとも2個の異なる反応性基を有する化合物を

50

含む。

【0166】

この2個(又はそれ以上)の反応性基は、1つの樹脂成分に含まれていても、又は2つ以上の異なる樹脂成分中に存在していてもよい。これらの成分は、式(II)の光開始剤から放出されるアミン類の作用下で架橋を受ける。このような応用の例は、成分(F)の構成成分として、エポキシ基で官能基化されている、ポリマー、オリゴマー又はモノマーであって、同じポリマー、オリゴマー又はモノマー中に塩基触媒下でエポキシドと反応することができる官能基を含むか、あるいはこのような官能基を有する1個以上の別のオリゴマー又はモノマーを含む、ポリマー、オリゴマー又はモノマーを含むことを特徴とする配合物である。

10

【0167】

成分(F)の構成成分として、塩基触媒下でエポキシドと反応することができる適切な官能基を有する化合物は、例えば、カルボン酸、カルボン酸無水物、チオール、アミン、アミド又は一般に「活性」水素原子を含む化合物である。適切なエポキシド、カルボン酸などは、例えば、EP 898,202、p.9~に見い出すことができる。

【0168】

適切なエポキシ化合物は、一般にエポキシ基を含む任意の化合物、モノマー又はダイマー-エポキシド、更にはエポキシ基を有するオリゴマー又はポリマー化合物、例えば、エポキシ化アクリレート、ビスフェノールAのグリシジルエーテル(2,2-ビス[4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル]プロパンなど)、フェノール及びクレゾールエポキシノボラック、脂肪族ジオールのグリシジルエーテル、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル(2,2-ビス[4-(2,3-エポキシプロポキシ)シクロヘキシル]プロパンなど)、1,1,2,2-テトラキス[4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル]エタン、イソシアヌル酸トリグリシジル、及び当業者には知られている他の多くの化合物である。好ましいのは、少なくとも2個のエポキシ基を有する化合物である。例は、「ウルマンの工業化学の百科事典(Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry)、第5版」、Vol. A9, Weinheim, New York, pages 547-553に見い出すことができる。

20

【0169】

カルボン酸として適切なものは、エポキシドと反応することができる、少なくとも1個のカルボン酸基を含む任意の化合物、例えば、ジカルボン酸又はポリマー酸である。具体的例は、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ポリマー酸、例えば、部分加水分解ポリアクリレート、例えば、カルボセット(Carboset)樹脂(グッドリッヂ米国(Goodrich USA)から入手できる)である。また、酸官能基を持つか又は持たない不飽和化合物のコポリマーを使用することもできる。例は、部分エステル化スチレン/無水マレイン酸コポリマー、例えば、スクリプセット(Scripset)の商品名の下でモンサント(Monsanto)から入手可能なものがある。エポキシ基と酸基の両方を含むコポリマーも使用することができる。適切な無水物の例は、特に二塩基酸無水物である。具体的例は、無水フタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、無水コハク酸、無水マレイン酸、イタコン酸無水物である。例は、US 5,009,982及びJP-A 89-141904に開示されている。少なくとも2個の酸基を有する化合物が好ましい。

30

【0170】

適切なチオールは、モノマー、オリゴマー、脂肪族又は芳香族チオールである。例は、テトラ(メルカプト酢酸)ペンタエリトリトール、テトラ(メルカプトプロピオン酸)ペンタエリトリトール、4,4'-チオビス-ベンゼンチオール、ジチオトレイトール(=トレオ-1,4-ジメルカプト-2,3-ブタンジオール)、ジチオエリトリトール(=エリトロ-1,4-ジメルカプト-2,3-ブタンジオール)、メルカプトエタノール、ドデカンチオール、チオグリコール酸、3-メルカプトプロピオン酸及びジメルカプト酢酸エチレングリコールである。

40

50

【0171】

更に別の例は、EP 706,091、EP 747,770、WO 96/41240及びDE 196 22 464に見い出すことができる。US 4,943,516も同様に、光潜在性塩基で硬化することができる樹脂の例を与える。

【0172】

式(I)の化合物で安定化されている式(II)の光開始剤のような、塩基により架橋することができる結合剤システムの更に別の例は、以下である：

1. 例えば、US 4,772,672又はUS 4,444,974に記述されているような、アルコキシシラン又はアルコキシシロキサン側基を有するアクリレートポリマー；

2. ヒドロキシル基により置換されているポリアクリレート、ポリエステル及び/又はポリエーテルオリゴマーと、脂肪族又は芳香族ポリイソシアネートとからなる、2成分系；

3. ポリアクリレートとポリエポキシドとからなる2成分系であって、ポリアクリレートがカルボキシラート、カルボン酸無水物、チオール又はアミノ基により置換されている系；

4. ヒドロキシル基により置換されている、フルオロ-又はシリコーン-変性ポリアクリレート、ヒドロキシル基を含むポリエステル及び/又はポリエーテルと、芳香族又は脂肪族ポリイソシアネートとからなる、2成分系；

5. (ポリ)ケチミンと脂肪族又は芳香族ポリイソシアネートとからなる、2成分系；

6. (ポリ)ケチミンと、不飽和アクリレート又はアセトアセテート樹脂、あるいはメチル- -アクリルアミド-メチルグリコラートとからなる2成分系、カルボン酸無水物基により置換されているポリアクリレートとポリアミンとからなる2成分系；

7. (ポリ)オキサゾリジンと、カルボン酸無水物基により置換されているポリアクリレート、あるいは不飽和アクリレート樹脂又は脂肪族若しくは芳香族ポリイソシアネートとからなる、2成分系；

8. エポキシ基を含むポリアクリレートと、カルボキシル又はアミノ基を含むポリアクリレートとからなる、2成分系；

9. アリル又はグリシルエーテルに基づくポリマー；

10. (ポリ)アルコールと、脂肪族又は芳香族ポリイソシアネートとからなる、2成分系；

11. (ポリ)チオールと、脂肪族又は芳香族ポリイソシアネートとからなる、2成分系。

【0173】

ポリチオール及びポリイソシアネートの説明は、例えば、WO 01/92362に見い出すことができる。

【0174】

当然ながらまた、上述の成分の任意の組合せを使用することができる。同様に、言及された官能基、例えば、ヒドロキシル基及びチオール基を2個以上有する成分を使用することができる。

【0175】

1成分系の場合には、2つの成分を、最初に式(I)の化合物で安定化されている式(II)の光開始剤と混合することができ、そして次にこのワンポットシステムは、望まれない架橋が起こることなく、光硬化するまで暗所で貯蔵することができる。

【0176】

また、2成分を別々に貯蔵して、加工の直前に一緒に混合することができる。この場合に、式(I)の化合物で安定化されている式(II)の光開始剤は、1つ以上の樹脂成分と混合することができる。2成分系としての本配合物の使用は、特に2成分が触媒なしに室温でゆっくり反応できるときに有利である。使用される配合物が、加工の直前に混合される多成分系であるとき、式(I)の化合物で安定化されている式(II)の光開始剤はまた、例えば、これを適切な溶媒に溶解して、得られた溶液を成分の混合中に配合物に加える

ことにより、別個の成分として使用することができる。適切な溶媒は、例えば、トルエン、オルト-、メタ-若しくはパラ-キシレン又はこれらの異性体の混合物である。また適切なものは、酢酸n-ブチル及び酢酸イソブチルである。当業者であれば、更に別の適切な溶媒を容易に特定することができよう。式(I)の化合物で安定化されている式(II)の光開始剤は、所望であれば、光の作用下でアミンを生成する、更に別の光開始剤と混合することができる。その例は、例えば、WO 00/10964に記述されているような、N-置換4-(オルト-ニトロフェニル)-ジヒドロピリジン類、又は有機ホウ酸の第4級アンモニウム塩である。

【0177】

光潜在性塩基は通常、樹脂成分に基づいて、0.01~10重量%、好ましくは0.05~5重量%の量で使用される。 10

【0178】

式(I)の化合物で安定化されている式(II)の光開始剤はまた、所望であれば、特に比較的長波長の光に対するその感光性を上昇させるために、増感剤と混合することができる。適切な増感剤は、上述の化合物を含む。

【0179】

また、上述の配合成分と、フリーラジカル重合に加わることができる成分との組合せを使用することができる。この場合にそれは、幾分の架橋が、光開始フリーラジカル重合により起こる一方で、別の部分の架橋が、上述の塩基触媒架橋反応の1つにより起こる、いわゆるハイブリッドシステムである。条件に応じて、フリーラジカル重合は、塩基触媒架橋の前又は後に行うことができるか、あるいは2つのプロセスを同時に使う。 20

【0180】

式(I)の化合物で安定化されている式(II)の光開始剤は、フリーラジカルとアミンとの両方を生成するため、このようなハイブリッドシステムの硬化プロセスは、これらの光開始剤を単独で使用して行うことができる。しかしながら所望であればまた、上述の1つ以上のフリーラジカル光開始剤を更に加えることができる。また、1つ以上の上述の光潜在性アミンを加えることができる。塩基触媒架橋プロセスの完全な反応のために、適宜、照射後に熱後処理が行われる。

【0181】

幾つかの応用では、配合成分、例えば、C₁-C₄アルコキシポリアルキレンオキシド基のような、非イオン基を有する親水性有機ポリイソシアネートはまた、水性分散液の形で使用することができる。このような場合に、水は一般に、例えば、支持材料への配合物の適用後の熱前処理によって、架橋工程の前に除去される。 30

【0182】

完全な硬化は、150nm~600nmの波長の光での照射によって達成される。適切な光源は、既に上述されているものである。応用に応じて、照射は、全領域又はイメージワイズに行われ、後者の場合には、上述されているような、フォトマスクのような適切な道具、又は直接制御可能なレーザー照射装置が使用される。

【0183】

使用される配合成分の反応性及び所望の硬化速度により、完全な硬化は、室温での照射により達成される。他の場合には、迅速かつ完全な硬化を達成するために、照射後に熱後処理を行うことが望ましい。後処理温度は、システムに応じて、25~180、好ましくは25~160の範囲である。 40

【0184】

イメージワイズな露光が行われるとき、既に上述されているように、一般に完全な硬化に続いて現像工程がある。

【0185】

幾つかの場合には、式(I)の化合物で安定化されている式(II)の光開始剤の他に、追加の塩基性触媒を配合物に加えることが望ましい。このような触媒は、例えば、EP 0,898,202, p.14, 53行目~に記述されているように、例えば、イミダゾール誘導体、トリア

ジン誘導体又はグアニジン誘導体である。樹脂成分の1つが、ポリイソシアネートであるとき、イソシアナートとの付加反応の触媒として知られている、金属錯体又は金属塩を加えることもできる。例としては、例えば、アルミニウム錯体K-KAT(登録商標)XC5218(キングス工業(Kings Industries))又はチタンジイソプロポキシドビス-2,4-ペントジオナート(タイザー(Tyzor)(登録商標)AA、デュポン(DuPont))のような有機チタン酸類、あるいはスズ触媒、例えば、ジブチルスズジラウラート又はジブチルスズジアセタートがある。

【0186】

更に、必要であれば、光潜在性アミンにより硬化する任意の配合物を、当業者には知られている通常の添加剤及び助剤と混合することができる。これらは、例えば、既に本明細書に上述されているように、安定化剤、光安定剤、流動性向上剤、接着性促進剤のような添加剤、又は例えば、ロウ、充填剤、顔料のような添加剤を含む。酸、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸の添加は、この配合物の貯蔵安定性を更に増強することができる。

【0187】

式(I)の化合物で安定化されている式(II)の光開始剤を含む、記載された塩基触媒架橋性配合物は、例えば、保護コーティング剤、ベースコート(basecoats)、下塗りワニス(priming varnishes)、プライマー(primers)、トップコート(topcoats)、コーティングワニス(coating varnishes)、自動車修理用コーティング剤、装飾用コーティング剤、UV硬化性パウダーコーティング剤、ネガレジスト又は印刷版において使用することができる。本配合物は、任意の支持材料、例えば、金属、プラスチック、木、ガラス、セラミックスに、又は他のコーティング剤に適用することができる。

【0188】

よって本発明はまた、着色及び非着色表面コーティング剤、保護コーティング剤、ベースコート、下塗りワニス、プライマー、トップコート、コーティングワニス、自動車修理用コーティング剤、装飾用コーティング剤、UV硬化性パウダーコーティング剤、UV硬化性インクジェットインキ、ネガレジスト又は印刷版の製造における、塩基触媒硬化性組成物の使用；並びに上述される組成物の塩基触媒硬化による、着色及び非着色表面コーティング剤、保護コーティング剤、ベースコート、下塗りワニス、プライマー、トップコート、コーティングワニス、自動車修理用コーティング剤、装飾用コーティング剤、UV硬化性パウダーコーティング剤、UV硬化性インクジェットインキ、ネガレジスト又は印刷版の製造方法に関する。

【0189】

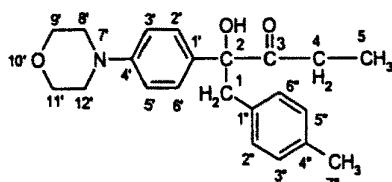
以下の実施例により本発明を更に説明する。実施例では、説明の残り部分及び特許請求の範囲と同様に、特に断りない限り、部及び百分率は重量に関する。その異性体の形について何も触れずに、3個を超える炭素原子を有するアルキル又はアルコキシ基が言及される場合、このデータは、それぞれのn-異性体に関する。

【0190】

実施例1：2-ヒドロキシ-2-(4-モルホリノフェニル)-1-(4-メチルフェニル)-ペンタン-3-オンの調製

【0191】

【化23】



【0192】

1.1：2-(4-モルホリノフェニル)-2-トリメチルシリルオキシ-エタンニトリル

10

20

30

40

50

テトラヒドロフラン 50 ml 中のシアノ化トリメチルシリル 0.11 mol を、0 度で無水テトラヒドロフラン 250 ml 中の 4 - モルホリノベンズアルデヒド 0.1 mol 及びヨウ化亜鉛 0.01 mol の溶液に滴下により加えた。この反応混合物を室温で一晩攪拌した。溶媒を除去して、更に精製することなく粗生成物を次の工程に使用した。

【0193】

1.2 : 1 - ヒドロキシ - 1 - (4 - モルホリノフェニル) - ブタン - 2 - オン

わずかに還流させながらエーテル中の臭化エチルの溶液をマグネシウムにゆっくり加えることにより、エーテル中の臭化エチルマグネシウムを調製した。全てのマグネシウムが溶解したら、この溶液を 0 度に冷却して、2 - (4 - モルホリノフェニル) - 2 - トリメチルシリルオキシ - エタンニトリル（工程 1.1 により調製）1 当量の溶液をゆっくり加えた。反応混合物を室温で 2 時間保持し、続いて更に 5 時間加熱還流した。冷却後、反応混合物を、2 M HCl と氷の混合物に注ぎ入れた。この懸濁液を室温で一晩効率的に攪拌した。有機層を分離し、水相をジクロロメタンで抽出して、合わせた有機抽出液をブランで洗浄して硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒の留去及びシリカゲルでのクロマトグラフィー（ヘキサン / 酢酸エチル、4 : 1）により、1 - ヒドロキシ - 1 - (4 - モルホリノフェニル) - ブタン - 2 - オンを得た。

【0194】

1.3 : 2 - ヒドロキシ - 2 - (4 - モルホリノフェニル) - 1 - (4 - メチルフェニル) - ペンタン - 3 - オン

1 - ヒドロキシ - 1 - (4 - モルホリノフェニル) - ブタン - 2 - オン、臭化 4 - メチルフェニルメチル 1 当量及び水酸化ナトリウム 1.2 当量を、ジメチルスルホキシドに懸濁して、生じた混合物を室温で 24 時間攪拌した。反応混合物を同量の水で希釈して、ジクロロメタンで数回抽出した。合わせた有機抽出液を、硫酸ナトリウムで乾燥して、溶媒を留去することにより、粗 2 - ヒドロキシ - 2 - (4 - モルホリノフェニル) - 1 - (4 - メチルフェニル) - ペンタン - 3 - オンを粘性油状物として得た。この化合物をシリカゲルでのクロマトグラフィー（溶離液：ヘキサン / 酢酸エチル、9 : 1）により精製した。こうして純粋な 2 - ヒドロキシ - 2 - (4 - モルホリノフェニル) - 1 - (4 - メチルフェニル) - ペンタン - 3 - オンを 160 度の融点を持つ無色の結晶として得た。

元素分析：C₂₂H₂₇NO₃ (MW = 353.47)

【0195】

【表 1】

	C %	H %	N %
計算値：	74.76	7.70	3.96
実測値：	74.22	7.76	3.94

IR (cm⁻¹, KBr ペレット): 3379 (OH), 1707 (C=O).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 7.41 (d, 2H-C(3'/5')); 7.05 (broad s, 4 H-C(2", 3", 5", 6")); 3.85 (m, 4 H-C(9'/11')); 3.58 (d, 1H-C(1)); 3.28 (d, 1H-C(1)); 3.17 (m, 4 H-C(8'/12')); 2.65-2.34 (m, 2 H-C(4)); 2.29 (s, 3 H-C(7")); 1.58 (broad s, OH); 0.98 (t, 3 H-C(5)).

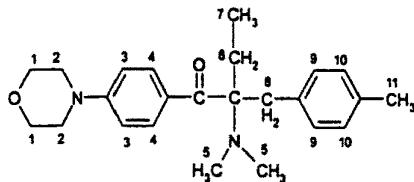
¹³C-NMR (300 MHz, CDCl₃): 212 (C(3)); 150.7 (C(5')); 136.6 (C(1")); 132.3 and 132.2 (C(2")) and C(6")); 130.2, 129.1, 127.0 (6 aromatic C)); 115.3 (C(3'/5')); 82.5 (C(2)); 66.9 (C(9) and C(11)); 49.0 (C(8') and C(12')); 43.0 (C(1)); 29.9 (C(4)); 21.0 (C(7")); 7.9 (C(5)).

【0196】

実施例 2： 下記式：

【0197】

【化24】



【0198】

で示される化合物の調製

合成を、臭化ベンジルを臭化4-メチルベンジルにより置き換えることによって、EP 8 10 05152-A、実施例25の記載に従い実施した。

【0199】

メタノールからの結晶化後、82.5の融点を持つ粗生成物を帯黄色の結晶として得た。この結晶40gをジエチルエーテル200mlに溶解して、10% HCl 58mlを加えた。激しく攪拌後、水相を分離して、ジエチルエーテル50mlで5回洗浄した。水相に10% NaOH 63mlを加え、生成物を2回に分けたジエチルエーテル50mlで抽出した。有機層を分離し、硫酸ナトリウムで乾燥して、蒸発乾固した。この温かいシロップ状物に、メタノール160mlを加え、この溶液を攪拌しながら室温まで冷却した。生成物は淡黄色の結晶として結晶化した。生成物を更に精製するために、メタノールによる結晶化工程を2回繰り返した。この手順により、標題生成物を、85.5で融解する、わずかに帯黄色の結晶として得た。 20

【0200】

分析データ：

【0201】

【表2】

¹H NMR (ppm; 内部標準としてTMS=0 ppmを使用); 1 as t at 3.83-3.87, 2 as t at 3.27-3.31, 3 as d at 6.80+6.83, 4 as d at 8.35+8.38, 5 as s at 2.36, 6 as 2x broad m (AB-system) at 1.80-2.11, 7 as t at 0.68-0.73, 8 as s at 3.15, 9 as d at 7.11+7.13, 10 as d at 7.01+7.03, 11 as s at 2.29. 30

【0202】

実施例3：トリアクリラート中の光開始剤の溶液の貯蔵安定性

下記成分を一緒に混合することにより、光開始剤を含む以下の配合物を調製した：

光開始剤A： 100.0% 実施例2の化合物

安定化光開始剤B： 97.5% 実施例2の化合物及び

2.5% 実施例1の化合物

【0203】

24重量%の光開始剤Aと24重量%の安定化光開始剤Bを、それぞれトライアクリル酸トリプロピレングリコールに入れて攪拌した。この2つの溶液を冷蔵庫内で5で貯蔵した。24時間後、非安定化溶液(光開始剤A)は沈殿物を含んでいたが、式(I)の化合物を含む溶液(光開始剤B)は清澄なままだった。 40

【0204】

本実施例は、式(I)の化合物の添加により、光開始剤を含む溶液の貯蔵安定性が改善されたことを示している。

【0205】

実施例4：光開始剤の貯蔵安定性

30重量%の実施例3に記載された光開始剤A及びBを、ジアクリル酸ヘキサンジオールに入れて攪拌した。この2つの溶液を室温で貯蔵した。3日後、非安定化溶液(光開始 50

剤 A) は結晶を含んでいたが、本発明の式 (I) の化合物を含む溶液 (光開始剤 B) は清澄なままだった。

【 0 2 0 6 】

実施例 5 : 白色スクリーン印刷インキの光硬化

下記成分を一緒に混合することにより、光硬化性配合物を調製した :

8 . 0 g	アミン変性ポリエステルアクリレート ((登録商標) エベクリル (Ebacryl) 8 3 ; U C B)	
1 4 . 0 g	エポキシアクリレート (E B 6 0 4) + 2 0 % ジアクリル酸 1 , 6 - ヘキサンジオール (= I R R 3 3 ; U C B)	
4 . 0 g	4 0 % ジアクリル酸トリプロピレングリコールに希釈した、 完全アクリル化オリゴマー (エベクリル 7 4 0 ; U C B)	10
1 3 . 0 g	トリアクリル酸トリメチロールプロパン	
8 . 0 g	ジアクリル酸 1 , 6 - ヘキサンジオール	
2 . 0 g	ケイ酸 ((登録商標) アエロシリル (Aerosil) 2 0 0 ; デグッサ (Degussa))	
0 . 5 g	流動剤 ((登録商標) モーダフロー (Modaflow) ; モンサント (Monsanto))	
0 . 5 g	消泡剤 ((登録商標) バイク (Byk) V P - 1 4 1 ; バイク・マリンクロット (Byk-Mallinckrodt))	
5 0 . 0 g	二酸化チタン	20
1 0 0 . 0 g	白色スクリーン印刷インキ	

【 0 2 0 7 】

光開始剤 A 及び B (実施例 3 に記載されている) は、それぞれこの配合物に 4 重量 % の濃度で混合した。

【 0 2 0 8 】

このコーティング剤を、反応性試験のためにアルミニウムシートに、そして変色試験のために白色厚紙に適用し、次に硬化させた。硬化は、所定の速度で移動するコンベヤベルト上の試料を、2 個の 8 0 W/cm の中圧水銀灯 (I S T 、ドイツ) 下を通過させることにより行った。試料のぬぐい取りに対する抵抗性、スルー硬化 (through-curing) 及び黄変を試験した。両方の配合物について、誤差の限界の範囲内で同等の結果が達成された。

【 0 2 0 9 】

本実施例は、光開始剤への式 (II) の化合物の添加が、配合物の硬化結果に有害な作用を及ぼさなかったことを示している。

20

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 07C 49/255 (2006.01) C 07C 49/255 B

(72)発明者 ボレ, トーマス
ドイツ国、7 9 5 8 8 エフリンゲン - キルヒエン、バーンホフシュトラーセ 3 / 2

(72)発明者 ディートリカ, クルト
スイス国、ツェーハー - 4 1 2 3 アルシュヴィル、バーゼルマットヴェーク 1 3 2

(72)発明者 ヴォルフ, ジャン - ピエール
スイス国、ツェーハー - 4 4 6 4 マイスプラッハ、ヒルメートヴェーク 6

(72)発明者 フックス, アンドレ
ドイツ国、7 9 4 1 8 シュリングен - オーバーエッゲン、イム・キルシュガルテン 1 9

審査官 新留 素子

(56)参考文献 特開昭63-264560 (JP, A)
Tetrahedron Letters, 1994年, Vol.35, No.40, pp.7365-7368
Chemistry Letters, 1990年, No.9, pp.1761-1764

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D
C09D
C09J
C07C
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)