

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第2区分

【発行日】平成18年3月23日(2006.3.23)

【公表番号】特表2002-502056(P2002-502056A)

【公表日】平成14年1月22日(2002.1.22)

【出願番号】特願2000-529640(P2000-529640)

【国際特許分類】

G 0 3 F 7/031 (2006.01)

C 0 8 F 22/40 (2006.01)

G 0 3 F 7/027 (2006.01)

【F I】

G 0 3 F 7/031

C 0 8 F 22/40

G 0 3 F 7/027 5 0 1

【手続補正書】

【提出日】平成18年1月30日(2006.1.30)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

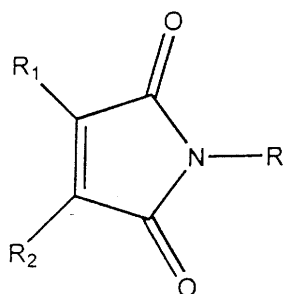
【特許請求の範囲】

【請求項1】 約50重量%以上の量の、少なくとも1つのエチレン性不飽和二重結合を有する少なくとも1種の光重合性化合物、約10重量%未満の量の少なくとも1種のマレイミド化合物、およびマレイミド官能性を持たない少なくとも1種の光活性化化合物を含む光重合性組成物。

【請求項2】 該少なくとも1種のマレイミド化合物がアルキルマレイミド、官能性化脂肪族マレイミド、芳香族マレイミド、マレイミド、無水マレイン酸およびそれらの混合物よりなる群から選択される請求項1記載の組成物。

【請求項3】 該マレイミド化合物が式：

【化1】



[式中、各R₁およびR²は、独立して、水素、C1からC10のアルキル、シクロアルキル、アリール、アルコキシおよびハロゲンよりなる群から選択されるか、あるいはR₁およびR²は一緒になって縮合した置換もしくは非置換の飽和もしくは不飽和の5員または6員の環状炭化水素または複素環系を形成し；および

Rは任意選択的に1個以上のC1 - C4アルキルで置換されていてもよい分岐状または環状C1 - C10アルキルである]

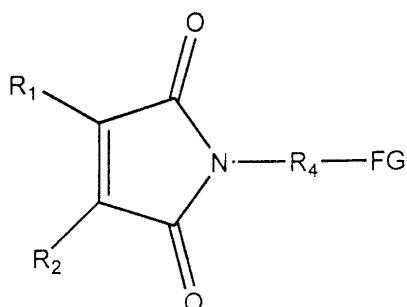
のアルキルマレイミドである請求項2記載の組成物。

【請求項4】 該アルキルマレイミドがメチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、シ

クロヘキシルマレイミドおよびそれらの混合物よりなる群から選択される請求項3記載の組成物。

【請求項5】 該官能性化脂肪族マレイミドが式：

【化2】



[式中、(a)各 R_1 および R^2 は、独立して、水素、C1からC10のアルキル、シクロアルキル、アリール、アルコキシおよびハロゲンよりなる群から選択されるか、あるいは R_1 および R^2 は一緒になって縮合した置換もしくは非置換の飽和もしくは不飽和の5員または6員の環状炭化水素または複素環系を形成し；

(b) R_4 は線状または分岐状のC1からC10のアルキル、ヘテロ原子、またはケイ素-SiH₂-であり；および

(c1) R_4 がC1からC10のアルキルである場合、FGは-OR₃、-SR₃、-SiH₂R₃、-OC(O)N(R₃)₂、-OC(O)C(=CHR₃)R₃、-OC(O)R₃、-C(O)R₃、-N(R₃)₂、-C(O)OR₃、-NCO、-C(O)N(R₃)₂、-OC(O)OR₃、-CN、ハロゲン、-CH₂N-アリール-FG'、-CH₂N-アリール-R₃-FG'、スルホン酸、第四級アンモニウム、およびその塩よりなる群から選択される官能基であり、ここに、各R₃は水素、アルキル、アリール、シクロアルキル、アリールアルキルおよびアルキルアリールよりなる群から選択され、ここに、FG'は-OR₃、-SR₃、-SiH₂R₃、-OC(O)N(R₃)₂、-OC(O)C(=CHR₃)R₃、-OC(O)R₃、-C(O)R₃、-N(R₃)₂、-C(O)OR₃、-NCO、-C(O)N(R₃)₂、-OC(O)OR₃、-CN、ハロゲン、スルホン酸および第四級アンモニウムよりなる群から選択され、あるいは

(c2) R_4 がヘテロ原子またはケイ素-SiH₂-である場合、FGは水素、アルキル、アリール、シクロアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アルキル-FG''、およびアリール-FG''よりなる群より選択され、ここに、FG''は前記(c1)で定義したFG'に同じであり、あるいは

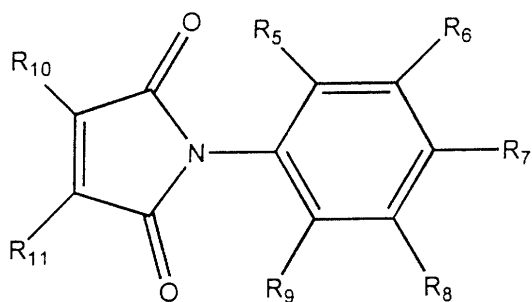
(c3)FGは該マレイミド単位を少なくとも1つの他のマレイミド単位と連結してジ-またはマルチ官能性マレイミド化合物を形成するスペーサー基と組み合わせた(c1)で定義した官能性基である]

の化合物を含む請求項2記載の組成物。

【請求項6】 該官能性化脂肪族マレイミドがヒドロキシメチルマレイミド、ヒドロキシエチルマレイミド、トリエチレングリコールビスカーボネートビスエチルマレイミド、2-エチルカーボネートエチルマレイミド、2-イソプロピルウレタンエチルマレイミド、2-アクリロイルエチルマレイミド、アセトキシエチルマレイミド、イソホロンビスウレタンビスエチルマレイミド、ビスエチルマレイミドカーボネート、4,9-ジオキサ-1,12ドデカンビスマレイミド、ビスプロピルマレイミド、ドデカンN,N'-ビスマレイミド、およびそれらの混合物よりなる群より選択される請求項5記載の組成物。

【請求項7】 該芳香族マレイミドが式：

【化3】



[式中、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 および R_9 の各々は、独立して、 H 、 CX_3 、 $COOR_{12}$ 、 $CO R_{12}$ 、 OR_{12} 、 CN 、 SR_{12} 、 $N(R_{12})_2$ 、 R_{13} 、 X 、およびMIよりなる群から選択され

R_{10} および R_{11} は、各々、独立して、 H 、 $C1$ から $C10$ のアルキル、シクロアルキル、アリール、アルコキシおよびハロゲンよりなる群より選択されるか、あるいは R_1 および R_2 は一緒になって縮合した置換もしくは非置換の飽和もしくは不飽和の5員または6員の環状炭化水素または複素環系を形成し；

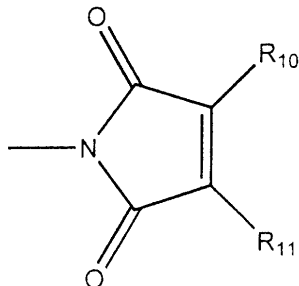
X はハライドであり；

R_{12} は H 、低級アルキル、シクロアルキルおよびアリールよりなる群より選択され；

R_{13} は低級アルキル、シクロアルキル、およびアリールよりなる群より選択されるか、あるいは R_{13} は前記式の少なくとも2つの化合物を連結してジ-またはマルチ-官能性マレイミドを形成するスペーサー基であり；および

MIは：

【化4】



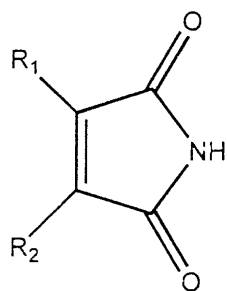
ここに、 R_{10} および R_{13} は前記定義に同じである]

の化合物を含む請求項2記載の組成物。

【請求項8】 該芳香族マレイミドがフェニルマレイミド、 N -（2- CF_3 -フェニル）マレイミド、 N -（2- t -ブチルフェニル）マレイミド、 N -（2- CF_3 -フェニル）メチルマレイミド、 N -（2,4,6-イソプロピル-3-マロイミドフェニル）マレイミド、 N -（2-ヨードフェニル）マレイミド、 N -（2-プロモ-3,5- CF_3 -フェニル）マレイミド、ジ（4-マレイミドフェニル）メタン、 N -（2-クロロフェニル）マレイミド、 N -（2-プロモフェニル）マレイミド、 N -（2-フルオロフェニル）マレイミド、 N -（4- CF_3 -フェニル）マレイミド、ジ（3,5-ジエチル-4-マレイミドフェニル）メタン、およびそれらの混合物よりなる群から選択される請求項7記載の組成物。

【請求項9】 該マレイミド化合物が式：

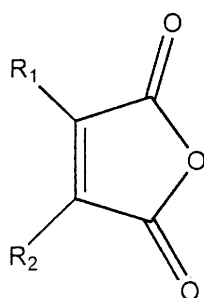
【化5】



[式中、各 R_1 および R_2 は、独立して、水素、C 1 から C 10 のアルキル、シクロアルキル、アリール、アルコキシおよびハロゲンよりなる群より選択されるか、あるいは R_1 および R_2 は一緒になって縮合した置換もしくは非置換の飽和もしくは不飽和の 5 員または 6 員の環状炭化水素または複素環系を形成する]
 のマレイミド化合物を含む請求項 2 記載の組成物。

【請求項 10】 該マレイミド化合物が式：

【化 6】

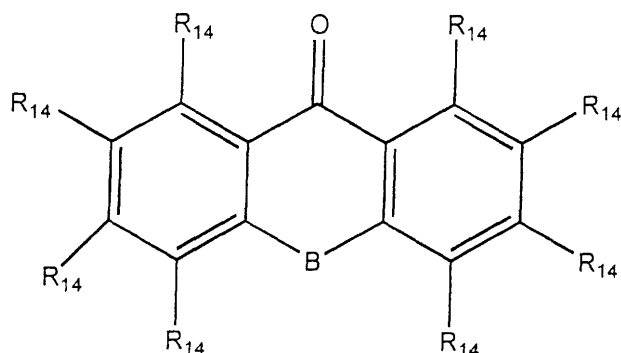


[式中、各 R_1 および R_2 は、独立して、水素、C 1 から C 10 のアルキル、シクロアルキル、アリール、アルコキシおよびハロゲンよりなる群より選択されるか、あるいは R_1 および R_2 は一緒になって縮合した置換もしくは非置換の飽和もしくは不飽和の 5 員または 6 員の環状炭化水素または複素環系を形成する]
 のマレイミド無水物を含む請求項 2 記載の組成物。

【請求項 11】 マレイミド官能性を持たない該少なくとも 1 種の光活性化化合物がベンゾフェノン化合物を含む請求項 1 記載の組成物。

【請求項 12】 該ベンゾフェノン化合物が式：

【化 7】



[式中、B は (H, H)、 $-CH_2-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR_{15}-$ 、または 2 つの芳香族環を架橋する結合であり：

各 R_{14} は、独立して、水素、アルキル、シクロアルキル、アルコキシ、アリール、アルキルアリール、アリールアルキル、ハロゲン、トリハロアルキル、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-C(O)OR_{15}$ 、 $-C(O)R_{15}$ 、 $-OR_{15}$ 、 $-N(R_{15})_2$ 、 $-OC(O)CR_{15}=CHR_{15}$ 、 R_{16} 、 $-OR_{16}$ 、 $-R_{17}-OC(O)CR_{15}=CHR_{15}$ 、重合性部位、およびオ

リゴマーおよびポリマー部位よりなる群から選択され；

R₁₅は水素、アルキル、アリール、シクロアルキル、アリールアルキル、アルキルアリールよりなる群から選択され；

R₁₆は任意選択的に1個以上のアルキル、シクロアルキル、またはハロゲンで置換されていてもよい、1以上の飽和もしくは不飽和の5員もしくは6員の炭化水素または複素環系であり；および

R₁₇はアルキル、アリール、シクロアルキル、アリールアルキル、およびアルキルアリールよりなる群から選択される]

の化合物を含む請求項1記載の組成物。

【請求項13】 該ベンゾフェノン化合物がベンゾフェノン、チオキサントン、イソプロピルチオキサントン、クロロキサントン、4-モルホリノベンゾフェノン、4,4'-ジフェノキシベンゾフェノン、メチルO-ベンゾイルベンゾエート、1-メチル-2-(2-エチルヘキシルオキシ)チオキサントン、4,4'-ジ-(4-イソプロピルフェノキシ)ベンゾフェノン、アクリル酸4-ベンゾイルフェニルエステル、4,4'-ジフェニルベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、およびそれらの混合物よりなる群から選択される請求項1記載の組成物。

【請求項14】 該少なくとも1種の光重合性化合物が、任意選択的に、それと共重合できる溶媒に分散または溶解させてもよい、アクリル酸およびメタクリル酸から誘導されたモノマーおよびオリゴマーよりなる群から選択される請求項1記載の組成物。

【請求項15】 該光重合性化合物がアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-またはtert-ブチル、アクリル酸イソオクチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、ヒドロキシアクリレート、グリコールアクリレート、アクリル酸アリル、エポキシアクリレート、アミノプラスタクリレート、アクリル化エポキシド、アクリル化ポリエステル、アクリル化ポリウレタン、およびそれらの混合物よりなる群から選択される請求項14記載の組成物。

【請求項16】 該組成物が少なくとも1種の水素原子ドナー化合物をさらに含む請求項1記載の組成物。

【請求項17】 該水素原子ドナー化合物が第三級アミンを含む請求項1記載の組成物。

【請求項18】 該光重合性化合物が水素原子ドナー分子成分を含む請求項1記載の組成物。

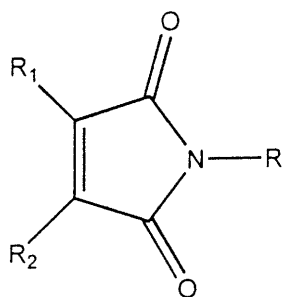
【請求項19】 該マレイミド化合物を約0.01から約2モル%の量で含む請求項1記載の組成物。

【請求項20】 約10重量%未満の量の少なくとも1種のマレイミド化合物およびマレイミド官能性を持たない少なくとも1種の光活性化合物の存在下で、約50重量%以上の量の少なくとも1つのエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物を含む組成物を放射線に暴露することを特徴とする該重合性化合物を重合させる方法。

【請求項21】 該少なくとも1種のマレイミド化合物がアルキルマレイミド、官能性脂肪族マレイミド、芳香族マレイミド、マレイミド、無水マレイン酸およびそれらの混合物よりなる群から選択される請求項20記載の方法。

【請求項22】 該マレイミド化合物が式：

【化8】



[式中、各 R_1 および R_2 は、独立して、水素、C 1 から C 10 のアルキル、シクロアルキル、アリール、アルコキシおよびハロゲンよりなる群から選択されるか、あるいは R_1 および R_2 は一緒になって縮合した置換もしくは非置換の飽和もしくは不飽和の 5 員または 6 員の環状炭化水素または複素環系を形成し；および

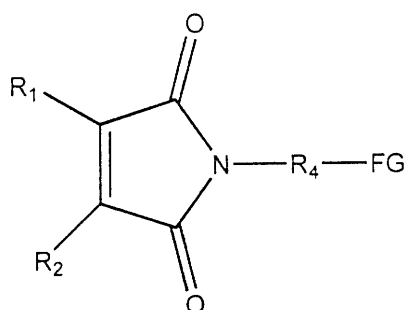
R は任意選択的に 1 個以上の C 1 - C 4 アルキルで置換されていてもよい直鎖、分岐状または環状 C 1 - C 10 アルキルである]

のアルキルマレイミドである請求項 2 1 記載の方法。

【請求項 2 3】 該アルキルマレイミドがメチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド、およびそれらの混合物よりなる群から選択される請求項 2 2 記載の組成物。

【請求項 2 4】 該官能性化脂肪族マレイミドが式：

【化 9】



[式中、(a) 各 R_1 および R_2 は、独立して、水素、C 1 から C 10 のアルキル、シクロアルキル、アリール、アルコキシおよびハロゲンよりなる群から選択されるか、あるいは R_1 および R_2 は一緒になって縮合した置換もしくは非置換の飽和もしくは不飽和の 5 員または 6 員の環状炭化水素または複素環系を形成し； (b) R_4 は線状または分岐状の C 1 から C 10 のアルキル、ヘテロ原子、またはケイ素 - Si H₂ - であり；および

(c 1) R_4 が C 1 から C 10 のアルキルである場合、FG は - OR₃、- SR₃、- Si H₂ R₃、- OC(O)N(R₃)₂、- OC(O)C(=CHR₃)R₃、- OC(O)R₃、- C(O)R₃、- N(R₃)₂、- C(O)OR₃、- NCO、- C(O)N(R₃)₂、- OC(O)OR₃、- CN、ハロゲン、- CH₂N-アリール-FG'、- CH₂N-アリール-R₃-FG'、スルホン酸、第四級アンモニウム、およびその塩よりなる群から選択される官能基であり、ここに、各 R₃ は水素、アルキル、アリール、シクロアルキル、アリールアルキルおよびアルキルアリールよりなる群から選択され、ここに、FG' は - OR₃、- SR₃、- Si H₂ R₃、- OC(O)N(R₃)₂、- OC(O)C(=CHR₃)R₃、- OC(O)R₃、- C(O)R₃、- N(R₃)₂、- C(O)OR₃、- NCO、- C(O)N(R₃)₂、- OC(O)OR₃、- CN、ハロゲン、スルホン酸および第四級アンモニウムよりなる群から選択され、あるいは

(c 2) R_4 がヘテロ原子またはケイ素 - Si H₂ - である場合、FG は水素、アルキル、アリール、シクロアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アルキル-FG''、およびアリール-FG''よりなる群から選択され、ここに、FG'' は前記 (c 1) で定

義したFG'に同じであり、あるいは

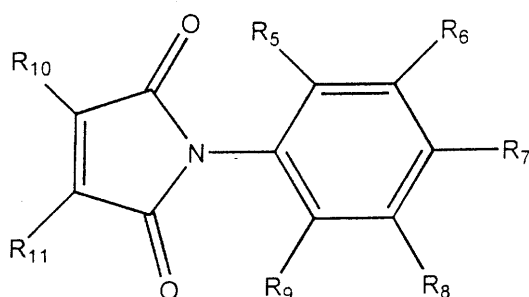
(c3)FGは該マレイミド単位を少なくとも1つの他のマレイミド単位と連結してジ-またはマルチ官能性マレイミド化合物を形成するスペーサー基と組み合わせた(c1)で定義した官能性基である]

の化合物を含む請求項21記載の方法。

【請求項25】 該官能性化脂肪族マレイミドがヒドロキシメチルマレイミド、ヒドロキシエチルマレイミド、トリエチレングリコールビスカーボネートビスエチルマレイミド、2-エチルカーボネートエチルマレイミド、2-イソプロピルウレタンエチルマレイミド、2-アクリロイルエチルマレイミド、アセトキシエチルマレイミド、イソホロンビスウレタンビスエチルマレイミド、ビスエチルマレイミドカーボネート、4,9-ジオキサ-1,12ドデカンビスマレイミド、ビスプロピルマレイミド、ドデカンN,N'-ビスマレイミド、およびそれらの混合物よりなる群より選択される請求項24記載の方法。

【請求項26】 該芳香族マレイミドが式：

【化10】



[式中、R₅、R₆、R₇、R₈およびR₉の各々は、独立して、H、C_xH₃、COOR₁₂、COR₁₂、OR₁₂、CN、SR₁₂、N(R₁₂)₂、R₁₃、X、およびMIよりなる群から選択され

R₁₀およびR₁₁は、各々、独立して、H、C₁からC₁₀のアルキル、シクロアルキル、アリール、アルコキシおよびハロゲンよりなる群より選択されるか、あるいはR₁およびR₂は一緒になって縮合した置換もしくは非置換の飽和もしくは不飽和の5員または6員の環状炭化水素または複素環系を形成し；

Xはハライドであり；

R₁₂はH、低級アルキル、シクロアルキルおよびアリールよりなる群から選択され；

R₁₃は低級アルキル、シクロアルキル、およびアリールよりなる群から選択されるか、あるいはR₁₃は前記式の少なくとも2つの化合物を連結してジ-またはマルチ-官能性マレイミドを形成するスペーサー基であり；および

MIは：

【化11】



ここに、R₁₀およびR₁₁は前記定義に同じである]

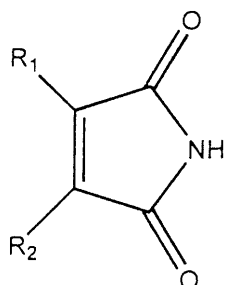
の化合物を含む請求項21記載の方法。

【請求項27】 該芳香族マレイミドがフェニルマレイミド、N-(2-CF₃-フェニル)マレイミド、N-(2-t-ブチルフェニル)マレイミド、N-(2-CF₃-

フェニル)メチルマレイミド、N-(2,4,6-イソプロピル-3-マロイミドフェニル)マレイミド、N-(2-ヨードフェニル)マレイミド、N-(2-ブromo-3,5-CF₃-フェニル)マレイミド、ジ(4-マレイミドフェニル)メタン、N-(2-クロロフェニル)マレイミド、N-(2-ブromoフェニル)マレイミド、N-(2-フルオロフェニル)マレイミド、N-(4-CF₃-フェニル)マレイミド、ジ(3,5-ジエチル-4-マレイミドフェニル)メタン、およびそれらの混合物よりなる群から選択される請求項26記載の方法。

【請求項28】 該マレイミド化合物が式：

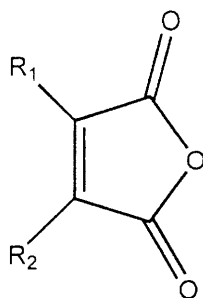
【化12】



[式中、各R₁およびR₂は、独立して、水素、C1からC10のアルキル、シクロアルキル、アリール、アルコキシおよびハロゲンよりなる群より選択されるか、あるいはR₁およびR₂は一緒になって縮合した置換もしくは非置換の飽和もしくは不飽和の5員または6員の環状炭化水素または複素環系を形成する]のマレイミド化合物を含む請求項21記載の方法。

【請求項29】 該マレイミド化合物が式：

【化13】

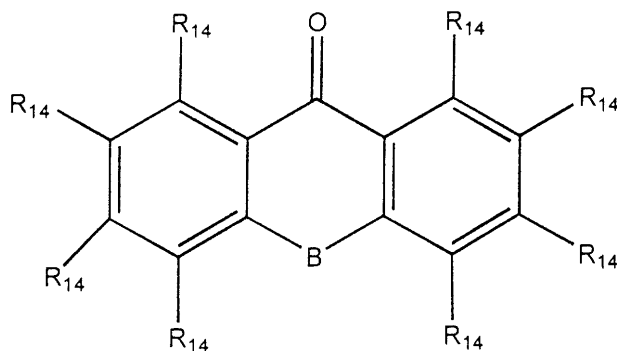


[式中、各R₁およびR₂は、独立して、水素、C1からC10のアルキル、シクロアルキル、アリール、アルコキシおよびハロゲンよりなる群より選択されるか、あるいはR₁およびR₂は一緒になって縮合した置換もしくは非置換の飽和もしくは不飽和の5員または6員の環状炭化水素または複素環系を形成する]のマレイミド無水物を含む請求項21記載の方法。

【請求項30】 マレイミド官能性を持たない該少なくとも1種の光活性化合物がベンゾフェノン化合物を含む請求項20記載の方法。

【請求項31】 該ベンゾフェノン化合物が式：

【化14】



[式中、B は (H , H)、- C H₂ -、- S -、- O -、- C O -、- N R₁₅ -、または 2 つの芳香族環を架橋する結合であり；

各 R₁₄ は、独立して、水素、アルキル、シクロアルキル、アルコキシ、アリール、アルキルアリール、アリールアルキル、ハロゲン、トリハロアルキル、- C N、- N O₂、- C (O) O R₁₅、- C (O) R₁₅、- O R₁₅、- N (R₁₅)₂、- O C (O) C R₁₅ = C H R₁₅、R₁₆、- O R₁₆、- R₁₇ - O C (O) C R₁₅ = C H R₁₅、重合性部位、およびオリゴマーおよびポリマー部位よりなる群から選択され；

R₁₅ は水素、アルキル、アリール、シクロアルキル、アリールアルキル、アルキルアリールよりなる群から選択され；

R₁₆ は任意選択的に 1 個以上のアルキル、シクロアルキル、またはハロゲンで置換されていてもよい、1 以上の飽和もしくは不飽和の 5 員もしくは 6 員の炭化水素または複素環系であり；および

R₁₇ はアルキル、アリール、シクロアルキル、アリールアルキル、およびアルキルアリールよりなる群から選択される]

の化合物を含む請求項 30 記載の方法。

【請求項 32】 該ベンゾフェノン化合物がベンゾフェノン、チオキサントン、イソプロピルチオキサントン、クロロキサントン、4 - モルホリノベンゾフェノン、4, 4' - ジフェノキシベンゾフェノン、メチル O - ベンゾイルベンゾエート、1 - メチル - 2 - (2 - エチルヘキシルオキシ) チオキサントン、4, 4' - ジ - (4 - イソプロピルフェノキシ) ベンゾフェノン、アクリル酸 4 - ベンゾイルフェニルエステル、4, 4' - ジフェニルベンゾフェノン、4 - フェニルベンゾフェノン、およびそれらの混合物よりなる群から選択される請求項 30 記載の方法。

【請求項 33】 該少なくとも 1 種の光重合性化合物が、任意選択的に、それと共重合できる溶媒に分散または溶解させてもよい、アクリル酸およびメタクリル酸から誘導されたモノマーおよびオリゴマーよりなる群から選択される請求項 20 記載の方法。

【請求項 34】 該光重合性化合物がアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n - または tert - ブチル、アクリル酸イソオクチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 2 - エチルヘキシル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、ヒドロキシアクリレート、グリコールアクリレート、アクリル酸アリル、エポキシアクリレート、アミノプラスタクリレート、アクリル化エポキシド、アクリル化ポリエステル、アクリル化ポリウレタン、およびそれらの混合物よりなる群から選択される請求項 33 記載の組成物。

【請求項 35】 該組成物がさらに水素原子ドナー化合物を含む請求項 20 記載の方法。

【請求項 36】 該水素原子ドナー化合物が第三級アミンを含む請求項 35 記載の方法。

【請求項 37】 該光重合性化合物が水素原子ドナー分子成分を含む請求項 20 記載の方法。

【請求項 38】 該マレイミド化合物を約 0 . 0 1 から約 2 モル % の量で含む請求項

20記載の方法。

【請求項39】 該組成物が少なくとも1つのエチレン性不飽和二重結合を有する少なくとも約80重量%の量の該光重合性化合物を含む請求項1に記載の組成物。

【請求項40】 該組成物が少なくとも1つのエチレン性不飽和二重結合を有する少なくとも約80重量%の量の該光重合性化合物を含む請求項20記載の方法。