

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3878676号
(P3878676)

(45) 発行日 平成19年2月7日(2007.2.7)

(24) 登録日 平成18年11月10日(2006.11.10)

(51) Int. Cl. F I
C08F 2/50 (2006.01) C O 8 F 2/50
G03F 7/028 (2006.01) G O 3 F 7/028

請求項の数 10 (全 11 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平9-517978 (86) (22) 出願日 平成8年11月6日(1996.11.6) (65) 公表番号 特表2000-500168 (P2000-500168A) (43) 公表日 平成12年1月11日(2000.1.11) (86) 国際出願番号 PCT/GB1996/002714 (87) 国際公開番号 W01997/017378 (87) 国際公開日 平成9年5月15日(1997.5.15) 審査請求日 平成15年11月4日(2003.11.4) (31) 優先権主張番号 9522683.3 (32) 優先日 平成7年11月6日(1995.11.6) (33) 優先権主張国 英国 (GB)</p>	<p>(73) 特許権者 506298862 コウツ・ブラザーズ・ピーエルシー イギリス、BR5 3PP ケント オー ピントン、セイント メアリー クレイ、 クレイ アヴェニュー (74) 代理人 100077849 弁理士 須山 佐一 (72) 発明者 イルズリー、デレク・ロナルド イギリス、BR5 2BG、ケント、ブル ックミード ウェイ 18 (72) 発明者 ダイアス、エイルヴィン・アンジェロ オランダ国、6221 ジェイディー マ ーストリヒト、11エフ、スフィンクス ルネット</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
---	---

(54) 【発明の名称】 光重合開始剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

I型光重合開始剤に関して多官能で、かつ、2以上の反応基を含む多価コア材とI型光重合開始剤またはその誘導体との反応生成物として得られる、非重合体の光重合開始剤であって、

前記I型光重合開始剤またはその誘導体は前記多価コア材の反応基と反応可能な反応基を有し、前記多価コア材および前記光重合開始剤またはその誘導体の反応基のうち一方は、次に挙げた(i)~(iv)のうち一つの組み合わせにおける(a)および(b)からなるグループのいずれかから選ばれ、他方は同じ組み合わせの(b)および(a)からなる他のグループから選ばれる基

(i) (a) 酸基、酸無水物基、酸ハライド基、カルボン酸誘導体基

(b) エチレン基に結合したヒドロキシ基、アミン基、エポキシ基

(ii) (a) アクリレート基、メタクリレート基

(b) アミン基、チオール基

(iii) (a) ヒドロキシ基

(b) ハライド基、エポキシ基

(iv) (a) アミン基

(b) ハライド基、エポキシ基

であることを特徴とする光重合開始剤。

【請求項2】

前記 I 型光重合開始剤がエチレン型不飽和光重合開始剤であって、多価コア剤が多価アミンであることを特徴とする請求項 1 記載の光重合開始剤。

【請求項 3】

前記多価アミンが 2 価、4 価および 6 価アミンから選ばれたアミンであることを特徴とする請求項 2 記載の光重合開始剤。

【請求項 4】

前記光重合開始剤の総分子量に対する官能基の平均百分率分子量が少なくとも 30%であることを特徴とする請求項 1 記載の光重合開始剤。

【請求項 5】

前記光重合開始剤の総分子量に対する官能基の平均百分率分子量が少なくとも 40%であることを特徴とする請求項 1 記載の光重合開始剤。 10

【請求項 6】

前記反応生成物が 2 価光重合開始剤であり、多価コア材が分子量 500 未満であることを特徴とする請求項 1 記載の光重合開始剤。

【請求項 7】

前記反応生成物が 4 価光重合開始剤であり、多価コア材が分子量 1000 未満であることを特徴とする請求項 1 記載の光重合開始剤。

【請求項 8】

前記反応生成物が 6 価光重合開始剤であり、多価コア材が分子量 1500 未満であることを特徴とする請求項 1 記載の光重合開始剤。 20

【請求項 9】

前記 I 型光重合開始剤が、4 - (2 - アクリロイルオキシエトキシ) - フェニル - (2 - ヒドロキシ - 2 - プロピル) ケトンであることを特徴とする請求項 1 記載の光重合開始剤。

【請求項 10】

紫外線照射に暴露されて硬化可能な液組成物であって、

(a) 1 以上のエチレン型不飽和モノマーまたはオリゴマーよりなる重合可能成分と、

(b) 前記請求項のいずれかに記載の光重合開始剤成分と、

を含むことを特徴とする液組成物。

【発明の詳細な説明】 30

本発明は硬化性組成物、特に光硬化型塗料組成物、のための光重合開始剤に関するものである。

このような組成物としては、紫外線に暴露することによって硬化する組成物であればどんなものでも良く、例えば、ラッカーのように、木、金属、または同種基体に、ロールコーティング、カーテンコーティングのようなそれぞれに適した技術を用いて塗工されるものを含む。また、このような組成物は、例えば凸版印刷、オフセット平板印刷、グラビア印刷、シルクスクリーン印刷、またはフレキソグラフ印刷のような技術に適用されるインクに配合してもよい。それぞれの印刷技術に応じて、紙、ボード、ガラス、プラスチック材、または金属等の広範囲な基体に印刷することも可能である。

残存する光重合開始剤成分が、硬化後の製品から移行したりおよび又は抽出されたりすることを、最小限とする必要性が増してきている。例えば、プラスチック製食品包装の印刷に用いられるインクは、塗工および又は印刷されたプラスチックからの抽出可能物を最小限にするための厳しい基準を満たすものでなくてはならない。このような抽出、移行にともなう汚染は、食品の汚れ、悪臭等の問題の原因となることがある。さらに、他のコーティング材組成物においても、基材への接着力の喪失、黄変、其の他の好ましくない作用の原因となる反応性物質の移行を最小限にすることは重要なことである。 40

硬化後の製品内に残存する光重合開始剤の濃度を減らし、それによる移行可能物質および又は抽出可能物質を減少するひとつの対策として、エチレン型不飽和部分を有する光重合開始剤、例えば US-A-4 922 044 記載の 4 - (2 - アクリロイルオキシエトキシ) - フェニル - (2 - ヒドロキシ - 2 - プロピル) ケトンの使用がある。エチレン型不飽和部分を有 50

する基は、硬化過程中に光重合開始剤をその重合構造に取り込まむことができる。

いまひとつの代わりの方法は、硬化したコーティング材またはインク組成物中に残存する移行および又は抽出可能な光重合開始剤のレベルを下げるために、分子サイズの大きな光重合開始剤を用いることである。こうした高分子光重合開始剤としては、EP-A-0 161 463に開示されており、また市販されている組成物である、Fratelli-LambertiのKIP 100がある。高分子ベンゾフェノンの例もいくつかある(C. Carlini他、Polymer 24巻、599頁(1983))。GB-A-2 280 905に開示されているように、ウレタンアクリレートのようなエチレン型不飽和溶剤に光重合開始剤部分を組み入れることによって、巨大分子サイズの利点とエチレン型不飽和物の利点を組み合わせた組成物を得ることも可能である。

本発明の目的は、1価光重合開始剤に比べて、移行および又は抽出可能な残存光重合開始剤成分のレベルを減少させた多価(multifunctional)光重合開始剤(すなわち光活性基に対して多官能価である光重合開始剤)を提供することである。

このように、本発明は、2以上の反応基を含む多価コア材と、この多価コア材の反応基と反応可能な反応基を有する光重合開始剤またはその誘導体との反応生成物として得られる多価光重合開始剤を提供するものである。

特定の理論または説明に縛られることは本意ではないが、出願人らは、既知の1価光重合開始剤を超える利点は、それぞれの光重合開始剤分子がエチレン型不飽和物質の重合を開始させる可能性を増大させるところにあると推測する。かくして、いずれの多価光重合開始剤分子も、硬化した塗料に拘束される可能性が増し、結果として硬化した塗料から移行および又は抽出できる開始剤成分のレベルが下がるのである。

本発明における多価光重合開始剤は、官能基間に比較的小さな「コア」を有していることが好ましく、それにより光重合開始剤の総分子量に対する官能基の平均百分率分子量は少なくとも30%、より好ましくは少なくとも40%であることが好ましい。本発明による2価光重合開始剤は分子量500未満のコアを有することが好ましい。本発明による4価光重合開始剤は分子量1000未満のコアを有することが望ましく、本発明による6価光重合開始剤は分子量1500未満のコアを有することが好ましい。

本発明による光重合開始剤の好ましい実施形態は、2以上の反応基を含有する多価コア材と光重合開始剤またはその誘導体との反応生成物として得られる多価光重合開始剤よりなり、光重合開始剤またはその誘導体は多価コアの前記反応基と反応可能な反応基を有している。

本発明による多価光重合開始剤は、良好な光重合開始剤特性を示すのみでなく、更にUS-A-4 922 044またはEP-A-0 161 463に記載される光重合開始剤に優る利点を有する。例えば、エチレン型不飽和材と比べてみると、又は任意の1価材料との実際の比較において、硬化組成物はより高い分子量を有し硬度も高まっている。これは高官能価性(polyfunctional nature)に起因するものである。

EP-A-0 161 463に開示されているような重合光重合開始剤と比較すると、本発明で例示されたものは著しく低粘度組成物であり、これは適度な反応性を持つ重合開始剤が、コンパクトで多価性の反応性コアに付着する結果、高度に枝分かれたものとなるためである。これにより、重合多価材料より優れた粘度特性を有するため、種々の用途に都合よく適用することができ、たとえばフレキソ印刷においては、より塗布しやすくなり、濡れ性が良好になる等の利点がある。さらに、こうした低粘度性により、組成中の希釈剤の量を減らすことができるため、硬化物からの成分の移行を最小限とすることができる。

本発明による多価光重合開始剤は、最終的に硬化した組成物からの光重合開始剤自体の移行を最小化するという、第一の目的にも合致するものである。

いくつかの市販の光重合開始剤は、それ自体が、多価コア材の適当な反応基と反応できる反応基を有している。例えばUS-A-4 922 044記載のエチレン型不飽和材料は、多価アミンと反応できるという利点を有している。しかし、場合によっては、まず、市販の光重合開始剤に多価コア材の反応基と反応できる反応基を賦与することが必要になる。

本発明による好ましい材料の種類は、エチレン型不飽和基を有する光重合開始剤と多価アミンの反応によって得られる物質で構成されており、例えば4価光重合開始剤は4 - (

10

20

30

40

50

2 - アクリロイルオキシエトキシ) - フェニル - (2 - ヒドロキシ - 2 - プロピル) ケトン を 1, 4 - ジアミノブタンに反応させて得られる (エチレン型不飽和材へのアミンの Michael 付加反応)。

その他の適当な多価アミンとしては、2 価材料が得られる N, N' - ジメチルエチレンジアミン、やはり 2 価材料が得られるヘキシルアミン、4 価材料が得られるエチレンジアミン、4 価材料が得られる 1, 4 - ジアミノブタン、および 6 価材料が得られる N, N' - ビス (3 - アミノプロピル) エチレンジアミンがある。

いずれにおいても、I 型 (開裂型) 光重合開始剤または II 型 (水素抽出型) 光重合開始剤を、そのままでも多価コア材の適当な反応基と反応できるか否かに応じて、そのままの形または変性させて使用することができる。

10

I 型として適している光重合開始剤としては、US-A-4 922 004 に記載のもの、JP-A-89-23 0603 記載のもの、または Carlini 他が開示した物質、すなわち - メチロールベンゾインメチルエーテルアクリレート (C Carlini, L Angiolini, N Lelli, F Ciardelli, P A Rollini; FATIPEC-Kongr. 1990, 20th, p.413)、のいずれかを含むものである。

さらに Klos らのビニル官能型ヒドロキシアルキルフェノン材を使うこともできる。(R Klos, H Gruber, G Greber; J. Macromol. Sci. Chem., A28, 925 (1991))。

実際、原則的には、Michael 付加反応機構に適したどのような反応性光重合開始剤もアクリル化することができる。適当な反応性をもつ光重合開始剤は、- ヒドロキシメチルベンゾインや - ヒドロキシメチルベンゾインメチルエーテルをアクリル化することで得られる。その他のヒドロキシ官能型光重合開始剤も、同様な方法で処理できる (1 - ヒドロキシシクロヘキシルアセトフェノン、ヒドロキシアセトフェノン、ヒドロキシプロピオフェノン、ベンゾイン)。

20

II 型光重合開始剤として適しているものには、Carlini らが開示しているもの、つまり 4 - ビニルベンゾフェノンや 4 - アクリロイルオキシベンゾフェノンがある (C Carlini, F Ciardelli, D Donati, RF Gurconi; Polymer, 24, 599 (1983))。

2 - アクリロイルオキシチオキサントンのようなエチレン型反応性チオキサントンも用いることができる。

非常に広範囲の相互に反応を示す基を、多価コア材や光重合開始剤またはその誘導体の個々の反応基として使用できることは注目すべきことである。例えば、これらの一方が酸または酸無水物基であるとき、他方はヒドロキシ基、アミン基、エポキシ基やイソシアネート基から選ぶことができる。

30

あるいは、一方がアクリレート基またはメタクリレート基であるとき、他方は例えばアミン基やチオール基から選べばよい。

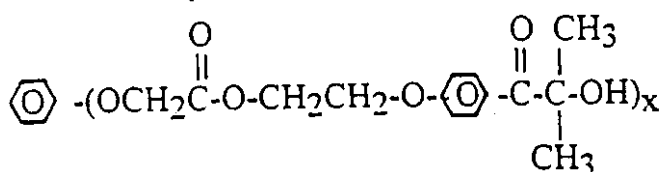
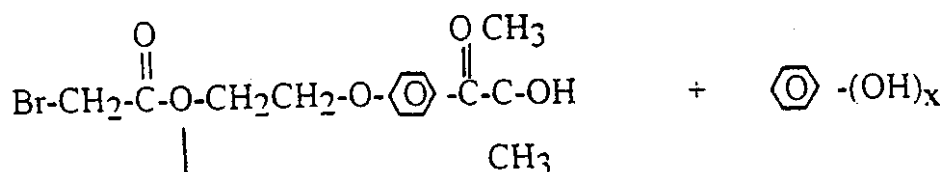
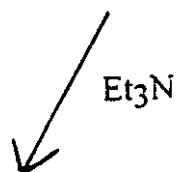
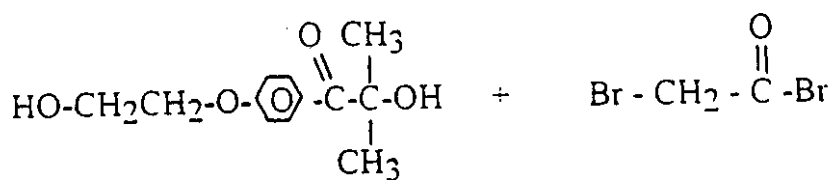
さらにまた、一方がアミン基であるとき、他方は酸基、酸無水基、アクリレート基、イソシアネート基やエポキシ基から選ぶことができる。

上述の基の一方がヒドロキシ基である場合、他方はカルボニル誘導体、イソシアネート、酸あるいは酸無水物、酸ハライド、およびエステルから選んでもよい。

これに適用可能ないくつかの特定の化学物質としては、1, 3, 5 - ベンゼントリカルボン酸塩化物と 4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェニル - (2 - ヒドロキシ 2 - プロピル) ケトンとの反応がある。

40

他の好適な反応機構の例としては、多ヒドロキシ官能型 (multi-hydroxy functional) 芳香族コア材と臭素化光重合開始剤との次のような反応からなるものがある。

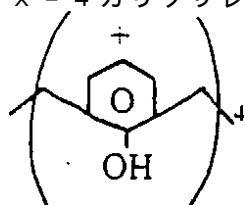


x = 1 フェノール

x = 2 レゾルシノール、ビスフェノール A、ジヒドロキシベンゾフェノン

x = 3 フロログルシノール

x = 4 カリクサレン



本発明による多価光重合開始剤を製造するさらに他の合成方法としては、次のようなものがある

1) 高官能価(polyfunctional)イソシアネート+ヒドロキシ/アミン官能型PI
-(NCO)_x+x HO-PIまたはxH₂N-PI

2) 高官能価酸誘導体+ヒドロキシ/アミン官能型PI

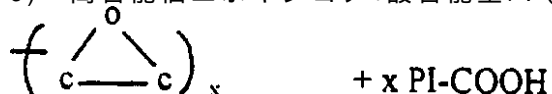
酸 -(COOH)_x }

酸塩化物 -(COCl)_x }+x HO-PIまたはxH₂N-PI

エステル -(COOR)_x }

無水物 -(COOOCR)_x }

3) 高官能価エポキシコア+酸官能型PI (ヒドロキシ官能型PI)



PI= 光重合開始剤

本発明による多価光重合開始剤を作り出す好ましい方法としては、上記の他の化学品と同様に高官能価アミンに依るものである。原則的には、非常に広範囲の高官能価アミンが適用できる。下記の同族系列は、こうした適用可能性の範囲についての概念を示したもので

10

20

30

40

50

あり、これに限定されるものではない。

2 価：ブチルアミン

ヘキシルアミン

オクチルアミン

デシルアミン

その他

2 価：N, N' - ジメチルエチレンジアミン

N, N' - ジメチルブチレンジアミン

N, N' - ジメチルヘキシレンジアミン

その他

4 価：エチレンジアミン

1, 4 - ジアミノブタン

1, 6 - ジアミノヘキサン

その他

6 価：N, N' - ビス(2 - アミノエチル) - 1, 3 - プロパンジアミン

N, N' - ビス(3 - アミノプロピル) - 1, 4 - ブタンジアミン

N, N' - ビス(3 - アミノプロピル)エチレンジアミン

N, N' - ビス(3 - アミノプロピル) - 1, 3 プロパンジアミン

反応性ヒドロキシル基を含む光重合開始剤の例は、4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - フェニル - 2 - (2 - ヒドロキシ)プロピルケトン、(特に好ましいものとして) *p* - ヒドロキシベンゾフェノン、*m* - ヒドロキシベンゾフェノン、ヒドロキシアセトフェノンおよびヒドロキシプロピオフェノンである。

本発明について、下記の実施例を用いてより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例 A : 1 価光重合開始剤のコントロールの調製

1 ml のアセトニトリルに 0.234 g (3.96×10^{-3} モル) の N - メチルエチルアミンを溶かし、これに 1.00 g (3.60×10^{-3} モル) の 4 - (2 - アクリロイルオキシエトキシ) - フェニル - (2 - ヒドロキシ)プロピルケトン(光重合開始剤「X」)を徐々に加えた。反応が完結するまで(4 時間)これらの試薬を室温チッソ雰囲気下で攪拌した。この反応に続いて、80%のエーテルと20%のヘキサンの混合物を溶出剤として用いて、薄層クロマトグラフィー(TLC)にかけた。溶媒と余分のアミンを留去して生成物を分離した。

実施例 1 - 5

所定のアミン原料を用いて、本発明の実施例 1 - 5 の多価光重合開始剤を実施例 A と同様の方法で調製した。これらの各実施例および実施例 A について、混合比の理論値、反応条件、純度を表 1 に記載した。

10

20

30

表 1

実施例	付加物	アミン	WT アミン (g)	WT アクリル化 ¹ PI (g) (光重合開始剤「X」)	アミン:アクリルの理論値 ²	反応時間 ³	純度 ⁴
A	1 付加物	N-メチルアミン	0.234	1.00	1.1:1	4 時間	95%
1	2 付加物	ジメチルエチレンジアミン	0.381	2.00	1.2:1	4 時間	95%
2		ヘキシルアミン	0.182	1.00	1:1	7 日	95%
3	4 付加物	エチレンジアミン	0.108	2.00	1:1	4 日	> 90%
4		1,4-ジアミノブタン	0.079	1.00	1:1	4 日	> 90%
5	6 付加物	N,N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン	0.106	1.00	1:1	7 日	80%

1. 光重合開始剤「X」は 4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)-フェニル-(2-ヒドロキシ)プロピルケトン
2. アミン官能基の光重合開始剤のアクリレート基に対する割合
3. 薄層クロマトグラフィー(TLC)およびゲル透過クロマトグラフィー(GPC)により決定
4. ゲル透過クロマトグラフィーにより決定

特性確認

すべての光重合開始剤は下記の方法によって特性確認された。

- (i) TLC
- (ii) GPC
- (iii) ¹H nmr
- (iv) FAB MS

実施例 6

3.00 g の 4-ベンゾイル安息香酸(0.0133 モル)と 2.15 g の N,N'-カルボニルジイミダゾル(0.0133 モル)を 50 ml のテトラヒドロフラン(THF)に溶解し、3 時間攪拌した。0.56 g のフロログルシノール(0.0044 モル)を反応物に加え、この混合物をさらに 24 時間攪拌した。生成物を濾過し、溶剤を留去した。固形物を 50 ml のジクロロメタンに溶解し、希塩酸(5 x 100 ml)、次いで水(2 x 100 ml)、そして最後に希釈した水酸化ナトリウム(3 x 100 ml)で洗浄した。有機層を分離し、乾燥し、濾過し、溶媒を留去した。未精製の残渣を、酢酸エチルと石油エーテルの 80:20 混合物を溶出溶媒としたカラムクロマトグラフィー(シリカゲル)により精製した。

実施例 7

15 ml の新たに蒸留したテトラヒドロフラン(THF)に 1.00 g のベンゼントリカルボニルトリクロライド(0.0038 モル)を投入し、2.562 g の Darocur^R 2959(0.0114 モル)と 1.52 g のトリエチルアミンの 5 ml のテトラヒドロフラン氷冷溶液に加えた。

10 分後、反応混合物を室温に暖め、その後 24 時間攪拌した。この混合物を濾過し、溶媒を留去した。残渣をジクロロメタンに溶解し、希塩酸(5 x 100 ml)、ついで水(2 x 100 ml)で洗浄した。有機層を分離し、乾燥し、次いで、溶媒を除去した。生成物は実施例 6 と同様の方法で精製した。

実施例 8

3.00 g の 4 - ベンゾイル安息香酸 (0.0133 モル) と 2.30 g の N,N'カルボニルジイミダゾル (0.0142 モル) をテトラヒドロフラン (THF) 50 ml に溶解し、3 時間攪拌した。0.66 g の トリエタノールアミン (0.0044 モル) を反応物に加え、さらに 24 時間反応させた。洗浄と精製は、実施例 6 と同様の手順で行った。

実施例 9

2.00 g のアゼライン酸 (0.0106 モル) と 3.44 g の N,N'カルボニルジイミダゾル (0.0213 モル) をテトラヒドロフラン (THF) 50 ml に溶解し 3.5 時間攪拌した。4.77 g の Darocur[®] 2959 (0.0213 モル) をこの溶液に加え、その混合物を 3 日間攪拌した。溶媒を留去し、残渣をジクロロメタンに溶解した。洗浄と精製は、実施例 7 と同様の手順で行った。

実施例 10

7.00 g の 2 - ベンゾイル安息香酸 (0.031 モル) を 5.48 g の ポリ (ビスフェノール A - co - エピクロロヒドリン) (分子量 355 まで) (0.015 モル) とともにテトラヒドロフラン (THF) 40 ml に溶解した。反応混合物を 0.30 g のテトラメチル臭化アンモニウム の存在下で 7 時間還流させながら加熱した。溶媒を留去し、ついで生成物を前記の条件でカラムクロマトグラフにかけ精製した。

実施例 11

10.86 g (イソシアネート 0.060 モル相当) の Desmodur[®] N3200 と 13.89 g (0.062 モル) の Darocur[®] 2959 と 0.01 g のジブチルチンジラウレート を 100 g の乾燥メチルエチルケトンに溶解した。この試薬液をチッソ雰囲気 で 6 時間還流した。ついで溶媒を留去して生成物を得た。

実施例 12 : 多価重合開始剤の光重合開始活性の評価 (DPC を用いて)

光重合開始剤「X」と実施例 A、1、4、5 の光重合開始剤の光重合開始活性を 100 ワット水銀短アークランプ付きの Perkin Elmer DPA7 を用いて評価した。光重合開始剤を、Craynor の CN934 (ウレタンジアクリレート) と TMPTA の 80 : 20 の混合物に、0.2% (重量%) の溶液となるように調整し、40 のセル温度でサーモグラムを記録した。酸素による妨害を防ぐために、個々の実験を行なう前に、DPC 室を 5 分間窒素でパージし、酸素を除去した。

次の表に DPC の結果を要約する。

材料	官能価 ¹	熱流量 (W/g) ²	発熱最大値について光重合開始剤「X」との比較 ³
光重合開始剤「X」	1 価 (重合可能)	-21.5	1.0
実施例 A	1 価	-20.5	1.05
実施例 1	2 価	-19.5	1.10
実施例 4	4 価	-19.5	1.10
実施例 5	6 価	-21	1.02

1. 各光重合開始剤は、高官能価アミンコアを基準として記されている。
2. 実験期間中の平均熱流量である。
3. 発熱最大値の比較値は、初期の光重合の割合との比較である。

すべての光重合開始剤の最終的なアクリレート 2 重結合の転化率は 71% (± 1.0%) であった。

したがって、上記の結果から、光重合開始剤の光重合開始活性が維持されていることが判る。

実施例 13：多価光重合開始剤によるラウリルアクリレート (Lauryl Acrylate) の硬化

ラウリルアクリレートに多価光重合開始剤を含む混合物を、光活性基の濃度が 1.04% (重量%) になるように調整した。この混合物を Primarc Minicure rig を用いて硬化し、ゲル透過クロマトグラフィーで生成物を分析した。次の材料が用いられた。

i) Darocure2959

ii) 実施例 A

iii) 実施例 1

iv) 実施例 4

光重合開始剤「X」(4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)-フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン)は2価性、即ち光重合開始基とアクリレート基の両方を有するため、この一連は実験には用いられなかった。

硬化したラウリルアクリレート (lauryl acrylate) 生成物を、ゲル透過クロマトグラフィーにかけた結果を表2に示す。多価光重合開始剤の官能価が増加するに従って、重合生成物の分子量も増加する(最大高さに達する時間は短くなる)。どの光重合開始基も光重合を開始する確率はすべての多価光重合開始剤について同じであると仮定し、重合条件も同じであると仮定すると、こうした重合生成物の分子量の増加は、官能価が高い多価光重合開始剤による多重開始(multi-initiation)という言葉で説明できる。1つの光重合開始剤分子が多重開始を行えば、その光重合開始剤分子が紫外線硬化網の中に捕らえられる機会は増加する。その結果、抽出されたり移行する可能性をもつ光重合開始剤の量が減少すると推測される。このことは抽出結果からも認められる。

表 2 GPC 保持時間 (硬化ラウリルアクリレート)

実施例	官能価	保持時間/分
DAROCUR 2959	1 価	25.0
A	1 価	25.0
1	2 価	23.5
4	4 価	21.5

もし多重開始が起これば、もう一つの結果として、硬化したアクリレートフィルムの架橋結合密度は増大するであろう。架橋結合密度の増大は、例えば、硬度のような、硬化フィルムの物理的特性を変化させるであろう。この問題を検索するため、多価光重合開始剤によって硬化されたフィルムの硬度を測定した。

実施例 14：硬化した多価アクリレート混合物の硬度試験

下記の光重合開始剤、即ち Darocure2959、光重合開始剤「X」、実施例 A (1 価)、実施例 1 (2 価)、実施例 4 (4 価)、を 2 重量% を含む多価アクリレート混合物 (80% CN934 と 20% TMPTA) を No.5K バー (K-Bar) でガラス板の上に塗った。そのフィルムを Minicure UV rig 中に 1 分あたり 50 フィートの速度で通過させ硬化させた。この硬化したフィルムを一夜放置し Sheen 振子型硬度計で硬度を測定した。

光重合開始剤	硬度 (試料のスイング数/ガラスのスイング数 x 100)
Darocure 2959	11.67
光重合開始剤「X」	16.67
実施例 A	16.67
実施例 1	19.17
実施例 4	21.67

この結果から、光重合開始剤の官能価が増加するとフィルムの硬度も増大することがわか

る。このことは、硬化したアクリレートのフィルム中に架橋結合が増えていることを示唆している。これは、より官能価が高い光重合開始剤により、多重開始が可能となるという見解を支持するものである。

実施例 15：新規化合物を光重合開始剤として用いて硬化したアクリレートフィルムからの抽出物質量の評価

それぞれの光重合開始剤 2% を含むアクリレート混合物 (80% CN934 と 20% TMPTA) を No.5Kバーでガラス板の上に塗り、1分間 50 フィートの速さで Minicure UV rig (1中圧水銀ランプ) を通した。硬化したフィルムを 24 時間放置後取り外した。それぞれの硬化フィルム約 0.40 g を 5.0 g のテトラヒドロフランに 24 時間浸漬した。浸漬を終えたところで、テトラヒドロフラン溶液を別の容器に移して、残ったフィルムを真空オーブン中で 25℃ で乾燥した。テトラヒドロフランで抽出されたことによる重量損失を測定した。

光重合開始剤	開始剤の官能価	損失重量%
Darocure2959 ¹	1 価	20.2
光重合開始剤「X」	1 価 (重合可能)	9.9
実施例 A	1 価	7.5
実施例 1	2 価	6.0
実施例 4	4 価	5.5
実施例 5	6 価	7.4 ²

1 Darocure2959 (4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - フェニル - (2 - ヒドロキシ) プロピルケトン) は光重合開始剤「X」(4 - (2 - アクリロイルオキシエトキシ) - フェニル - (2 - ヒドロキシ) プロピルケトン) のアクリレート化していないもので、さらなるコントロール実験として用いられたものである。

2 6 価光重合開始剤を用いて硬化したフィルムからの抽出物のレベルがやや高いのは、この光重合開始剤の純度が低かったためと思われる。

このように本発明の光重合開始剤は、抽出物レベルの低い硬化フィルムを作り出している。

実施例 16：多価光重合開始剤の溶液粘度

本発明の光重合開始剤の粘性上の利点を説明するために、上述したアクリレート混合物 (80% CN934 : 20% TMPTA) に光重合開始剤を溶解した 10% (w/w) 溶液を用意し、25℃ における粘度を REL 粘度計で測定した。比較のため、Fratelli-Lamberti の KIP100 (100%) の 10% 溶液も用意した。KIP100 とは、分子量約 480 の低重合 (oligomeric) - ヒドロキシアルキルフェノンである。下記の表に、粘度の測定結果を示す。

10% 光重合開始剤を含むアクリレート混合物の粘度

光重合開始剤	分子量	粘度 (ポアズ)
実施例 A	338	88
実施例 1	644	99
実施例 4	1200	121
実施例 5	1850	133
KIP100	480	153

したがって、これらの多価光重合開始剤のアクリレート混合物の粘度に与える影響は、従来からある重合光重合開始剤である KIP100 と同程度でないことがわかる。

上述の実施例の、請求項で規定される本発明の範囲内に含まれる変形例は、他の実施例と同様に、本開示によって同業者にとって明白なものとなるであろう。

フロントページの続き

- (72)発明者 デイヴィドソン、ロバート・スティーヴン
イギリス、LE5 6QB、レスター、アッピンガム ロード 496
- (72)発明者 バローズ、ロジャー・エドワード
イギリス、CT2 9NF、ケント、カンタベリー、タイラー ヒル、ハッキントン ロード 10

審査官 吉澤 英一

- (56)参考文献 特開平04-226933(JP,A)
特開平07-126551(JP,A)
特開平07-330816(JP,A)
特開平06-263811(JP,A)
特開平06-263813(JP,A)
特開平06-263814(JP,A)
特開平07-033811(JP,A)
特開昭60-226505(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 2/50

G03F 7/028