

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5523101号
(P5523101)

(45) 発行日 平成26年6月18日 (2014. 6. 18)

(24) 登録日 平成26年4月18日 (2014. 4. 18)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 63/00 (2006. 01)

C O 8 L 63/00 C

C O 8 K 3/34 (2006. 01)

C O 8 K 3/34

C O 8 K 5/00 (2006. 01)

C O 8 K 5/00

C O 8 F 2/44 (2006. 01)

C O 8 F 2/44 A

C O 8 G 59/68 (2006. 01)

C O 8 G 59/68

請求項の数 13 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-533784 (P2009-533784)
 (86) (22) 出願日 平成19年10月15日 (2007. 10. 15)
 (65) 公表番号 特表2010-507696 (P2010-507696A)
 (43) 公表日 平成22年3月11日 (2010. 3. 11)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2007/060924
 (87) 国際公開番号 W02008/049743
 (87) 国際公開日 平成20年5月2日 (2008. 5. 2)
 審査請求日 平成22年10月13日 (2010. 10. 13)
 (31) 優先権主張番号 06122783. 1
 (32) 優先日 平成18年10月24日 (2006. 10. 24)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

前置審査

(73) 特許権者 508120547
 チバ ホールディング インコーポレーテ
 ッド
 C I B A H O L D I N G I N C .
 スイス国, 4 0 5 7 バーゼル, クリベツ
 クシュトラーセ 1 4 1
 (74) 代理人 100078662
 弁理士 津国 肇
 (74) 代理人 100131808
 弁理士 柳橋 泰雄
 (74) 代理人 100119079
 弁理士 伊藤 佐保子
 (74) 代理人 100135873
 弁理士 小澤 圭子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱安定性のカチオン光硬化性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

脂環式エポキシ化合物、グリシジルエーテル、オキセタン化合物、ビニルエーテル、及びエポキシ化合物とアクリレートとの混合物をベースとするハイブリッド系からなる群より選択される少なくとも 1 種の重合性化合物、

少なくとも 1 種のオニウム塩光開始剤、

活性化された、実質的に水を含まないゼオライトである水分捕捉剤、ならびに

立体障害ニトロキシル安定剤、立体障害フェノール系酸化防止剤、及びその混合物からなる群より選択される少なくとも 1 種の安定剤を含む、光硬化性組成物。

【請求項 2】

安定剤が立体障害ニトロキシル安定剤である、請求項 1 記載の光硬化性組成物。

【請求項 3】

立体障害フェノール系酸化防止剤が - (3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸と一価アルコールもしくは多価アルコール、又はチオールとのエステルからなる群より選択される、請求項 1 記載の光硬化性組成物。

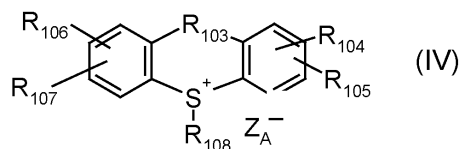
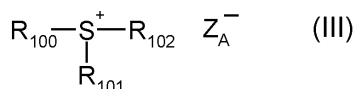
【請求項 4】

立体障害ニトロキシル安定剤がビス (1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) セバケート又は 4 - ヒドロキシ - 1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジンである、請求項 2 記載の光硬化性組成物。

【請求項 5】

オニウム塩光開始剤が式 (I)、(III)、又は (IV) :

【化 2 2】



10

[式中、

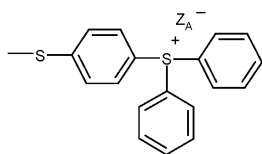
R_1 及び R_2 は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル又は $C_1 \sim C_{24}$ アルコキシで置換されたフェニルであり；

A^- は、アニオンであり；

R_{100} 、 R_{101} 、及び R_{102} は、互いに独立して、非置換のフェニル、又は -S-フェニルもしくは

20

【化 2 3】



で置換されたフェニルであり；

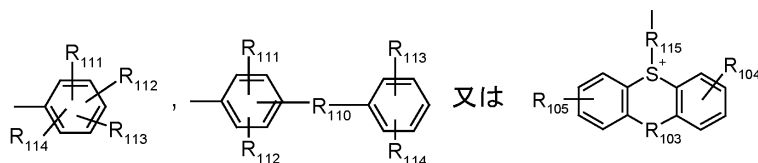
R_{103} は、直接結合、S、O、 CH_2 、 $(CH_2)_2$ 、CO、又は NR_{109} であり；

R_{104} 、 R_{105} 、 R_{106} 、及び R_{107} は、互いに独立して H、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、CN、OH、ハロゲン、 $C_1 \sim C_6$ アルキルチオ、フェニル、ナフチル、フェニル- $C_1 \sim C_7$ アルキル、ナフチル- $C_1 \sim C_3$ アルキル、フェノキシ、ナフチルオキシ、フェニル- $C_1 \sim C_7$ アルキルオキシ、ナフチル- $C_1 \sim C_3$ アルキルオキシ、フェニル- $C_2 \sim C_6$ アルケニル、ナフチル- $C_2 \sim C_4$ アルケニル、S-フェニル、 $(CO)R_{109}$ 、 $O(CO)R_{109}$ 、 $(CO)OR_{109}$ 、 SO_2R_{109} 、又は OSO_2R_{109} であり；

30

R_{108} は、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロキシアルキル、

【化 2 4】



40

であり、

R_{109} は、H、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ ヒドロキシアルキル、フェニル、ナフチル、又はビフェニルであり；

R_{110} は、直接結合、S、O、又は CH_2 であり；

R_{111} 、 R_{112} 、 R_{113} 、及び R_{114} は、互いに独立して、 R_{104} に関して示

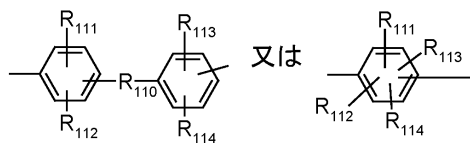
50

される意味のうち 1 つを有するか；

あるいは、 R_{111} 及び R_{113} は、一緒になって、それらが結合しているベンゼン環と縮合環系を形成し；

R_{115} は、

【化 2 5】

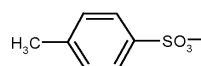


10

であり、

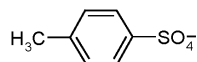
Z_A は、アニオン、特に PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 BF_4^- 、 $(C_6F_5)_4B^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 HSO_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 FSO_3^- 、

【化 2 6】



$CH_3SO_3^-$ 、 ClO_4^- 、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 $CH_3SO_4^-$ 、又は

【化 2 7】



20

である]で示される、請求項 1 記載の光硬化性組成物。

【請求項 6】

オニウム塩光開始剤が式 (I) で示される、請求項 5 記載の光硬化性組成物。

【請求項 7】

水分捕捉剤の含有量が 0.01 ~ 20 重量%である、請求項 1 記載の光硬化性組成物。

【請求項 8】

安定剤の含有量が全組成物に対して 10^{-4} ~ 1 重量%である、請求項 1 記載の光硬化性組成物。

30

【請求項 9】

水分捕捉剤の安定剤に対する重量比が 100 - 0.1 ~ 100 - 10 である、請求項 1 記載の光硬化性組成物。

【請求項 10】

少なくとも 1 種のオニウム塩光開始剤；

活性化された、実質的に水を含まないゼオライトである水分捕捉剤；ならびに

立体障害ニトロキシル安定剤、立体障害フェノール系酸化防止剤、及びその混合物からなる群より選択される少なくとも 1 種の安定剤

を含む、光開始剤組成物。

40

【請求項 11】

脂環式エポキシ化合物、グリシジルエーテル、オキセタン化合物、ビニルエーテル、及びエポキシ化合物とアクリレートとの混合物をベースとするハイブリッド系からなる群より選択される少なくとも 1 種の重合性化合物、

少なくとも 1 種のオニウム塩光開始剤、

活性化された、実質的に水を含まないゼオライトである水分捕捉剤、ならびに

立体障害ニトロキシル安定剤、立体障害フェノール系酸化防止剤、及びその混合物からなる群より選択される少なくとも 1 種の安定剤

を含む組成物の光重合又は架橋のための方法であって、

組成物を、200 nm ~ 600 nm の範囲の波長を有する放射線に付することを特徴とする方

50

法。

【請求項 1 2】

表面コーティング、液体工業用コーティング、コイルコーティング、缶コーティング、粉末コーティング、印刷用インク、印刷版、歯科用組成物、ステレオリソグラフィ用樹脂、接着剤、接着防止コーティング、カラーフィルタ、レジスト材料、又は画像記録材料の製造のための、請求項 1 1 記載の方法。

【請求項 1 3】

少なくとも 1 つの表面が請求項 1 記載の光硬化性組成物でコーティングされた、コーティングされた基材。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、水分捕捉剤で安定化されたカチオン性光開始剤を含む熱安定性の光硬化性組成物、ならびに水分捕捉剤で安定化されたカチオン性光開始剤に関する。

【0002】

対応する光開始剤化合物を含むカチオン硬化性組成物は当技術分野で公知である。光開始剤としてのスルホニウム塩が、例えば国際公開公報第 03 / 008404 号及び国際公開公報第 03 / 072567 号に記載されている一方、例えば国際公開公報第 98 / 02493 号及び米国特許第 6306555 号では、ヨードニウム塩光開始剤化合物が開示されている。

20

【0003】

カチオン性の系、すなわちカチオン性光開始剤を含む光硬化性組成物は、不十分な保存安定性を有することが知られている。特に、ヨードニウム塩カチオン性光開始剤を含有するエポキシ樹脂は、低い保存寿命安定性（暗所安定性）を示す。伝統的に、ルイス塩基が、これらの系の保存寿命を伸ばすために使用されているが、このアプローチは光硬化応答を阻害する。

【0004】

アミンを含む安定化されたカチオン性光開始剤系が、例えば国際公開公報第 99 / 35188 号で示唆されている一方、英国特許第 2198736 号では、ラジカル重合性調合物中の安定剤としてのニトロキシル化合物が開示されている。

30

【0005】

カチオン性光開始剤を含む光硬化性組成物の保存寿命安定性を向上させるための戦略は、例えば国際公開公報第 05 / 070989 号に記載されている。少なくとも 1 種のカチオン重合性化合物、少なくとも 1 種のオニウム塩光開始剤、ならびに、有機リン安定剤及びヒンダードニトロキシル安定剤からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物を含む、向上した保存寿命安定性を有するカチオン光硬化性組成物が開示されている。

【0006】

例えば多孔質結晶性のアルミニウムケイ酸塩（ゼオライト）又はオルトギ酸トリエチルなどの水分捕捉剤が、硬化速度に対する阻害効果を有せずに、光硬化性のカチオン性の系の、又はカチオン性光開始剤のきわめて優れた保存寿命安定性を与えることが今やわかった。通常は、ゼオライトの塩基性が理由で、ゼオライトの添加により硬化速度が低下すると予測されていた。

40

【0007】

したがって、本発明は、

少なくとも 1 種のカチオン重合性化合物、

少なくとも 1 種のオニウム塩光開始剤、

少なくとも 1 種の水分捕捉剤、ならびに

ヒンダードニトロキシル安定剤、立体障害フェノール系酸化防止剤、有機リン安定剤、及びその混合物からなる群より選択される少なくとも 1 種の安定剤を含む、カチオン光硬化性組成物に関する。

50

【0008】

水分捕捉剤は、例えばモレキュラーシーブ又はゼオライト、特にそれらの活性化された、実質的に水を含まない形態である。ゼオライトは例えばUOPから市販されている。好適なゼオライトの一例はBaylith L粉末である。さらに、SYLOSIV（登録商標）粉末品として販売されているGRACE Davisonのゼオライトモレキュラーシーブが非常に好適である。さらに、好適な水分捕捉剤は、オルトギ酸トリエチル（TEOF）のようなオルトエステルである。TEOFはBorchersから市販されている。

【0009】

好ましい水分捕捉剤はゼオライトである。

【0010】

ゼオライトは、多孔質のアルミニウムケイ酸塩であり、いずれもかなりの運動の自由度を有し、イオン交換及び可逆的な脱水を許容する、大きなイオン及び水分子で占有されている空洞を取り囲む骨格構造を有するアルミノケイ酸塩として定義することができる。骨格は、電気的中性を実現するために十分なカチオンを必要とする、 SiO_4 が AlO_4 四面体で部分的に置き換えられている、角を共有する四面体の開かれた配置からなる。理想的な式は $\text{M}_{n+x/n}[(\text{AlO}_2)(\text{SiO}_2)_y] \cdot m\text{H}_2\text{O}$ である。

【0011】

SiO_2 と Al_2O_3 とのモル比は、耐温度性及び耐酸性などの化合物の特性の重要なパラメータである。内部表面の選択的特性は、高アルミニウム含有量に基づく極性／親水性挙動から、低アルミニウム含有量に基づく非極性／疎水性挙動まで変化する。

【0012】

したがって、本発明は、水分捕捉剤が、活性化された、実質的に水を含まないゼオライト又はオルトギ酸トリエチルである上記組成物に関する。

【0013】

カチオン重合性化合物は、例えば国際公開公報第05/070989号に定義の通りであり、該開示は参照により本明細書に組み入れられる。前記明細書に開示されている本カチオン重合性化合物は、アルキル又はアリールを含有するカチオン又はプロトンを用いてカチオン重合可能なものである。典型例は、環状エーテル、例えばエポキシド、ならびにビニルエーテル、及びヒドロキシル含有化合物である。

【0014】

エポキシド樹脂の種類は重要ではない。エポキシド樹脂とは、硬化により有用な樹脂に変換可能な、2個以上の1, 2-エポキシド基を含有する任意の分子を意味する。エポキシド樹脂は、内部、末端、又は環状構造上のいずれかに1, 2-エポキシド基を含有し得る。

【0015】

本発明の組成物中で使用されるカチオン重合性化合物は、例えば脂環式エポキシ化合物、グリシジルエーテル、オキセタン化合物、ビニルエーテル、酸架橋性メラミン樹脂、酸架橋性ヒドロキシメチレン化合物、及び酸架橋性アルコキシ-メチレン化合物である。本カチオン重合性化合物は、紫外線硬化用途において周知である、エポキシ化合物と、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリウレタンアクリレート、ポリエーテルアクリレートなどのアクリレートとの混合物をベースとするハイブリッド系を包含する。

【0016】

好適な有機リン安定剤の例は、国際公開公報第05/070989号に開示されているか、又は例えば米国特許第6444733号に開示されているものであり、該開示は参照により本明細書に組み入れられる。有機リン安定剤は公知であり、この種類の多くの化合物は市販されている。

【0017】

有機リン安定剤の具体例は、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、フェニルジアルキルホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリ

10

20

30

40

50

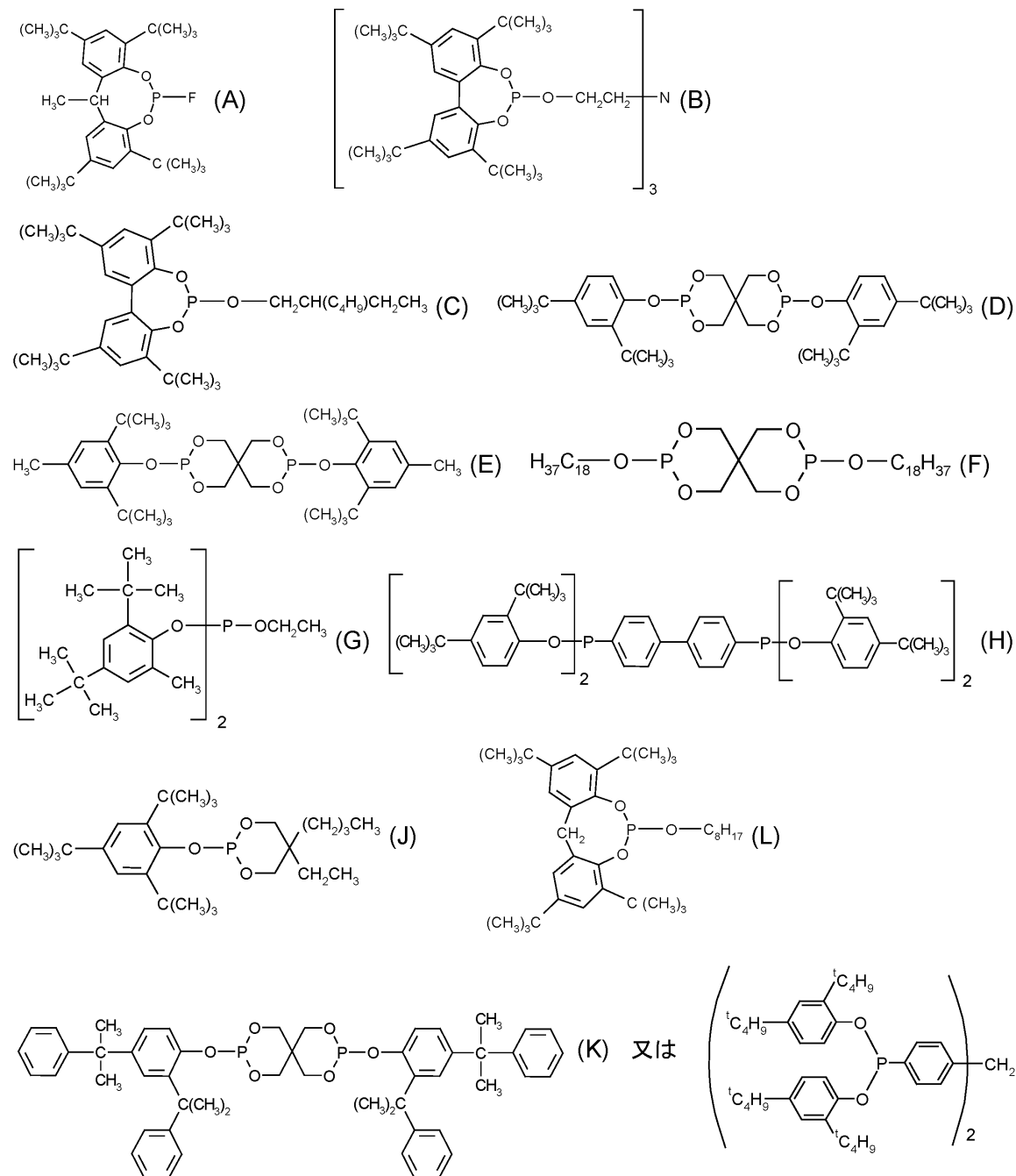
ラウリルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、トリス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル)ホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト(D)、ビス(2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト(E)、ビスイソデシルオキシ - ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4 - ジ - tert - ブチル - 6 - メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4, 6 - トリ - tert - ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、トリスト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 - ジホスホナイト(H)、6 - イソオクチルオキシ - 2, 4, 8, 10 - テトラ - tert - ブチル - ジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサホスフェピン(C)、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(A)、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、又はビス(2, 4 - ジ - tert - ブチル - 6 - メチルフェニル)エチルホスファイト(G)である。

【0018】

有機リン安定剤は、例えばトリス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、

【0019】

【化 1】



10

20

30

【 0 0 2 0 】

である。

【 0 0 2 1 】

有機リン安定剤は、例えばトリス（ 2 , 4 - ジ - tert - ブチルフェニル ）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（ G ）、ビス（ 2 , 4 - ジ - tert - ブチルフェニル ）ペンタエリスリトールジホスファイト（ D ）、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（ H ）、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] （ B ）、化合物（ J ）、化合物（ K ）、又は化合物（ L ）である。

【 0 0 2 2 】

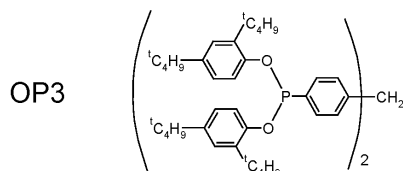
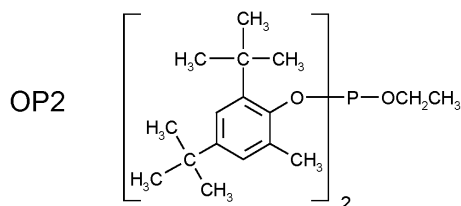
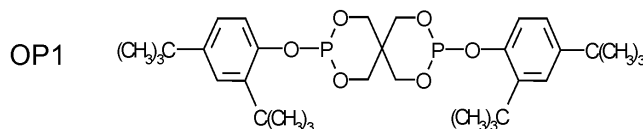
具体的な好ましい例は以下の通りである。

【 0 0 2 3 】

40

50

【化 2】



10

【 0 0 2 4 】

ヒンダードニトロキシル安定剤、又はヒンダードニトロキシドは、当技術分野で周知であり、例えば国際公開公報第 0 5 / 0 7 0 9 8 9 号、米国特許第 6 3 3 7 4 2 6 号、又は米国特許第 5 2 5 4 7 6 0 号に開示されており、当該の開示は参照により本明細書に組み入れられる。

20

【 0 0 2 5 】

典型的なニトロキシル安定剤は、ビス(1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)セバケート、4-ヒドロキシ-1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-エトキシ-1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-プロポキシ-1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-アセトアミド-1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-オン、1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イルアセテート、1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル 2-エチルヘキサノエート、1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イルステアレート、1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イルベンゾエート、1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル 4-t-ブチル-ベンゾエート、ビス(1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)スクシネート、ビス(1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)アジベート、ビス(1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)n-ブチルマロネート、ビス(1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)フタレート、ビス(1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)イソフタレート、ビス(1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)テレフタレート、ビス(1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)ヘキサヒドロテレフタレート、N,N'-ビス(1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)アジパミド、N-(1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)カプロラクタム、N-(1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)ドデシルスクシンイミド、2,4,6-トリス-[N-ブチル-N-(1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)]-s-トリアジン、4,4'-エチレンビス(1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-3-オン)、2-オキシル-1,1,3,3-テトラメチル-2-イソベンザゾール、1-オキシル-2,2,5,5-テトラメチルピロリジン、及びN,N'-ビス-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)ニトロキシドを包含する。

30

40

50

【 0 0 2 6 】

ニトロキシル安定剤は、例えばビス(1 - オキシル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル)セバケート、4 - ヒドロキシ - 1 - オキシル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - エトキシ - 1 - オキシル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - プロポキシ - 1 - オキシル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - アセトアミド - 1 - オキシル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、1 - オキシル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、及び1 - オキシル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - オンである。

【 0 0 2 7 】

本発明の具体的な一態様は、安定剤が立体障害ニトロキシル化合物、特にビス(1 - オキシル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル)セバケート又は4 - ヒドロキシ - 1 - オキシル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジンである組成物である。

【 0 0 2 8 】

立体障害フェノール系酸化防止剤は、当技術分野で周知であり、文献、例えばGaechter-MuellerによるPlastic Additives, 3rd edition, page 40-44に記載されている。

【 0 0 2 9 】

例は、(3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオン酸と一価もしくは多価アルコール、又はチオールとのエステルである。

【 0 0 3 0 】

立体障害フェノールの具体例は、ペンタエリスリトールテトラキス[3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、チオジエチレンビス[3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル - 3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N, N' - ヘキサン - 1, 6 - ジイルビス[3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]、イソオクチル - 3, 5 - ビス(1, 1 - ジメチルエチル) - 4 - ヒドロキシベンゼンプロピオネート、2, 4 - ジメチル - 6 - (1 - メチルペンタデシル)フェノール、ジエチル[[3, 5 - ビス(1, 1 - ジメチルエチル) - 4 - ヒドロキシフェニル]メチル]ホスホネート、3, 3' 3'' - 5, 5' 5'' - ヘキサ - t - ブチル - a, a' a'' - (メシチレン - 2, 4, 6 - トリイル)トリ - p - クレゾール - 、カルシウムジエチルビス[[3, 5 - ビス(1, 1 - ジメチルエチル) - 4 - ヒドロキシフェニル]メチル]ホスホネート、4, 6 - ビス(オクチルチオメチル) - o - クレゾール、エチレンビス(オキシエチレン)ビス[3 - (5 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - m - トリル)プロピオネート]、ヘキサメチレンビス[3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 3, 5 - トリス(3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4, 6 (1 H, 3 H, 5 H) - トリオン、N - フェニルベンゼンアミンと2, 4, 4 - トリメチルペンテンとの反応生成物、2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - (4, 6 - ビス(オクチルチオ) - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イルアミノ)フェノール、ビス(1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル)[[3, 5 - ビス(1, 1 - ジメチルエチル)ヒドロキシフェニル]ブチルマロネート、1 - [2 - [3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]エチル] - 4 - [3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ] - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、及び4 - ベンゾイルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジンである。

【 0 0 3 1 】

これらの化合物の市販品の例は、IRGANOX (登録商標) 1010、1010FP、1010FF、1035、1035FF、1076、1076FF、1076FD、1098、1135、1141、1222、1330、1425WL、1520L、1520LR、245、245FF、259、3114、5057、565、565FL (Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd. 製) である。

【 0 0 3 2 】

本発明の好ましい一態様では、上記組成物において、フェノール系酸化防止剤は、

10

20

30

40

50

(3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸と一価アルコールもしくは多価アルコール、又はチオールとのエステルからなる群より選択される。

【 0 0 3 3 】

オニウム塩光開始剤の例は、例えば米国特許第 6 3 0 6 5 5 5 号及び米国特許第 6 2 3 5 8 0 7 号に開示されているヨードニウム塩化合物であり、該開示は参照により本明細書に組み入れられる。

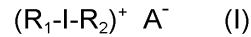
【 0 0 3 4 】

式 (I) :

【 0 0 3 5 】

【 化 3 】

10



【 0 0 3 6 】

[式中、

R_1 及び R_2 は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル又は $C_1 \sim C_{24}$ アルコキシで置換されたフェニルであり；

A^- は、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 $(B(C_6F_5))_4^-$ 、ならびにスルホネートアニオン、例えばトシレート、ペンタフルオロエチルスルホネート、ノナレート、4 - メトキシフェニルスルホネート、4 - クロロフェニルスルホネート、4 - フルオロフェニルスルホネート、2, 4, 6 - トリメチルフェニルスルホネート、2, 4, 6 - (トリ - イソプロピル) - フェニルスルホネート、4 - ドデシルフェニルスルホネート、カンファー - 10 - スルホネート、4 - トリフルオロ - メチルフェニルスルホネート、及びノナフルオロブチルスルホネートからなる群より例えば選択されるアニオンである] で示されるヨードニウム塩光開始剤が関心の対象である。

20

【 0 0 3 7 】

ヨードニウム塩化合物の例示的な例は、ビス (4 - ヘキシルフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート；ビス (4 - ヘキシルフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート；(4 - ヘキシルフェニル) フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート；(4 - ヘキシルフェニル) フェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート；ビス (4 - オクチルフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート；(4 - s e c - ブチルフェニル) - (4 ' - メチルフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート；(4 - イソ - プロピルフェニル) - (4 ' - メチルフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート；[4 - (2 - ヒドロキシテトラデシルオキシ) フェニル] フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート；[4 - (2 - ヒドロキシドデシルオキシ) フェニル] フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート；ビス (4 - オクチルフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート；(4 - オクチルフェニル) フェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート；(4 - オクチルフェニル) フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート；ビス (4 - デシルフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート；ビス (4 - デシルフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート；(4 - デシルフェニル) フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート；(4 - デシルフェニル) フェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート；(4 - オクチルオキシフェニル) フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート；(4 - オクチルオキシフェニル) フェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート；(2 - ヒドロキシドデシルオキシフェニル) フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート；(2 - ヒドロキシドデシルオキシフェニル) フェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート；ビス (4 - ヘキシルフェニル) ヨードニウムテトラフルオロボレート；(4 - ヘキシルフェニル) フェニルヨードニウムテトラフルオロボレート；ビス (4 - オクチルフェニル) ヨードニウムテトラフルオロボレート；(4 - オクチルフェニル) フェニルヨードニウムテトラフルオロボレート；ビス (4 - デシルフェニル) ヨードニウムテトラフルオロボレート；ビス (4 - (混合 $C_8 \sim C_{14}$ アルキル) フェニル) ヨードニウムヘキ

30

40

50

サフルオロアンチモネート；（４－デシルフェニル）フェニルヨードニウムテトラフルオロボレート；（４－オクチルオキシフェニル）フェニルヨードニウムテトラフルオロボレート；（２－ヒドロキシドデシルオキシフェニル）フェニルヨードニウムテトラフルオロボレート；ピフェニレンヨードニウムテトラフルオロボレート；ピフェニレンヨードニウムヘキサフルオロホスフェート；ピフェニレンヨードニウムヘキサフルオロアンチモネートである。

【００３８】

ヨードニウム光開始剤の他の例示的な例は、４－イソブチルフェニル－４’－メチルフェニルヨードニウムヘキサフルオロ－ホスフェート；４－イソブチルフェニル－４’－メチルフェニルヨードニウムペンタフルオロエチルスルホネート；４－イソブチルフェニル－４’－メチルフェニルヨードニウムトシレート；４－イソブチルフェニル－４’－メチルフェニルヨードニウムノナフレート；４－イソブチルフェニル－４’－メチルフェニルヨードニウムトシレート；４－イソブチルフェニル－４’－メチル－フェニルヨードニウム４－メトキシフェニルスルホネート；４－イソブチルフェニル－４’－メチルフェニルヨードニウム４－クロロフェニルスルホネート；４－イソブチルフェニル－４’－メチルフェニルヨードニウム４－フルオロフェニルスルホネート；４－イソブチルフェニル－４’－メチルフェニルヨードニウム２，４，６－トリメチルフェニルスルホネート；４－イソブチルフェニル－４’－メチルフェニルヨードニウム２，４，６－（トリ－イソプロピル）－フェニルスルホネート；４－イソブチルフェニル－４’－メチル－フェニルヨードニウム４－ドデシルフェニルスルホネート；４－イソブチルフェニル－４’－メチルフェニルヨードニウムカンファ－１０－スルホネート；４－イソブチルフェニル－４’－メチルフェニルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）－ボレート；４－イソプロピルフェニル－４’－メチルフェニルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）－ボレート；４－（２－メチルブト－２－イル）フェニル－４’－メチルフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート；４－（２－メチルブト－２－イル）フェニル－４’－メチルフェニルヨードニウムペンタフルオロエチルスルホネート；４－（２－メチルブト－２－イル）フェニル－４’－メチルフェニルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート；４－（２－メチルブト－２－イル）フェニル－４’－メチルフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート；４－（２－メチルブト－２－イル）フェニル－４’－メチルフェニルヨードニウムペンタフルオロエチルスルホネート；４－（２－メチルブト－２－イル）フェニル－４’－メチル－フェニルヨードニウムノナフレート；４－（２－メチルブト－２－イル）フェニル－４’－メチルフェニルヨードニウム４－トリフルオロ－メチルフェニルスルホネート；４－（２－メチルブト－２－イル）フェニル－４’－メチルフェニルヨードニウムトシレート；４－（２－メチルブト－２－イル）フェニル－４’－メチルフェニルヨードニウムカンファ－１０－スルホネート；４－シクロヘキシル－４’－メチルフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート；４－シクロヘキシル－４’－メチルフェニルヨードニウムペンタフルオロエチルスルホネート；４－シクロヘキシル－４’－メチルフェニルヨードニウムカンファ－１０－スルホネート；４－シクロヘキシル－４’－メチルフェニルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート；４－シクロヘキシル－４’－メチル－フェニルヨードニウムトシレート；４－tert－ブチルフェニル－４’－メチルフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート；４－tert－ブチルフェニル－４’－メチルフェニルヨードニウムペンタフルオロエチルスルホネート；４－tert－ブチルフェニル－４’－メチルフェニルヨードニウムカンファ－１０－スルホネート；４－tert－ブチルフェニル－４’－メチルフェニルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート；４－tert－ブチルフェニル－４’－メチルフェニルヨードニウム４－クロロ－フェニルスルホネート；４－tert－ブチルフェニル－４’－メチルフェニルヨードニウム４－フルオロフェニルスルホネート；４－tert－ブチルフェニル－４’－メチルフェニルヨードニウム４－メトキシフェニルスルホネート；４－tert－ブチルフェニル－４’－メチルフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート；４－イソブチルフェニル－４’

10

20

30

40

50

- メチルフェニルヨードニウムノナフルオロブチルスルホネート；4 - シクロヘキシル - 4' - メチルフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート；4 - (2 - メチルプロト - 2 - イル) フェニル - 4' - メチルフェニルヨードニウムノナフルオロブチルスルホネート；4 - イソブチル - フェニル - 2' - メチルフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート；4 - イソブチルフェニル - 4' - エチルフェニル - ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート；及び4 - (分岐ドデシル) - 4 - メチルフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェートである。

【0039】

4 - イソブチルフェニル - 4' - メチルフェニルヨードニウムヘキサフルオロ - ホスフェート及び4 - イソプロピルフェニル - 4' - メチルフェニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル) - ボレートが好ましい。

10

【0040】

ヨードニウム光開始剤化合物の製造は当業者に公知であり、文献に記載されている。対応する開示は、例えば米国特許第5468902号、米国特許第4399071号、米国特許第4329300号、及び米国特許第4151175号に見られ、該開示は参照により本明細書に組み入れられる。

【0041】

本発明の文脈で好適なさらなるオニウム塩光開始剤は、例えば国際公開公報第03/008404号又は国際公開公報第03/072567号に開示されているスルホニウム塩化合物であり、該開示は参照により本明細書に組み入れられる。

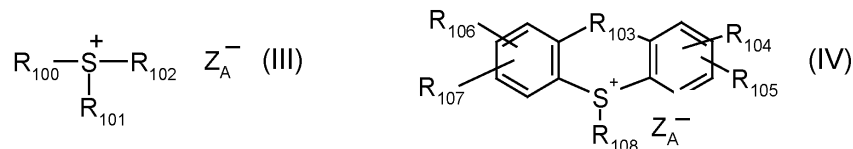
20

【0042】

例は、式(III)又は(IV)：

【0043】

【化4】



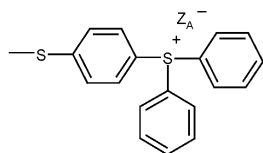
【0044】

[式中、

R_{100} 、 R_{101} 、及び R_{102} は、互いに独立して、非置換のフェニル、又は-S-フェニルもしくは

【0045】

【化5】



30

40

【0046】

で置換されたフェニルであり；

R_{103} は、直接結合、S、O、 CH_2 、 $(CH_2)_2$ 、CO、又は NR_{109} であり； R_{104} 、 R_{105} 、 R_{106} 、及び R_{107} は、互いに独立してH、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、CN、OH、ハロゲン、 $C_1 \sim C_6$ アルキルチオ、フェニル、ナフチル、フェニル- $C_1 \sim C_7$ アルキル、ナフチル- $C_1 \sim C_3$ アルキル、フェノキシ、ナフチルオキシ、フェニル- $C_1 \sim C_7$ アルキルオキシ、ナフチル- $C_1 \sim C_3$ アルキルオキシ、フェニル- $C_2 \sim C_6$ アルケニル、ナフチル- $C_2 \sim C_4$ アルケニル、S-フェニル、 $(CO)R_{109}$ 、 $O(CO)R_{109}$ 、 $(CO)OR_{109}$ 、 SO_2R_{109} 、又は OSO_2R_{109} で

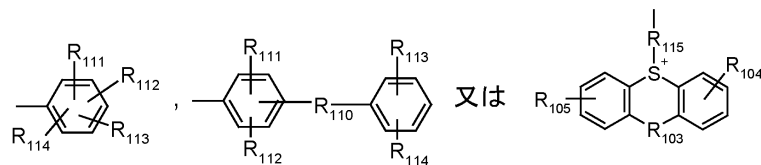
50

あり；

R_{108} は、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロキシアルキル、

【0047】

【化6】



【0048】

10

であり、

R_{109} は、H、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ ヒドロキシアルキル、フェニル、ナフチル、又はビフェニリルであり；

R_{110} は、直接結合、S、O、又は CH_2 であり；

R_{111} 、 R_{112} 、 R_{113} 、及び R_{114} は、互いに独立して、 R_{104} に関して示される意味のうち1つを有するか；

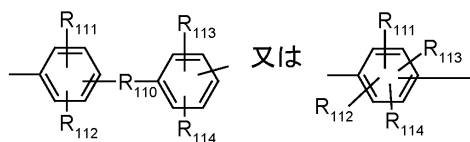
あるいは、 R_{111} 及び R_{113} は、一緒になって、それらが結合しているベンゼン環と縮合環系を形成し；

R_{115} は、

【0049】

20

【化7】



【0050】

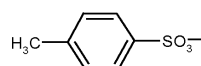
であり、

Z_A は、アニオン、特に PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 BF_4^- 、 $(C_6F_5)_4B^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 HSO_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 FSO_3^- 、

30

【0051】

【化8】

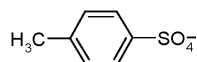


【0052】

$CH_3SO_3^-$ 、 ClO_4^- 、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 $CH_3SO_4^-$ 、又は

【0053】

【化9】



40

【0054】

である]で示される化合物である。

【0055】

具体的なスルホニウム塩は、例えば、Cyracure (登録商標) UVI-6990、Cyracure (登録商標) UVI-6974 (The DOW Chemical Company)、Degacure (登録商標) KI 85 (Degussa)、SP-55、SP-150、SP-170 (Asahi Denka)、GE UVE 1014 (General Electric)、SarCat (登録商標) KI-85 (= トリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェート；Sartomer)、SarCat (登録商標) CD 1010 (= 混合トリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート；Sartomer)；SarCat (登録商標) CD 1011 (= 混合トリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェート；Sartomer)の商品名で得ることが可能である。

50

【 0 0 5 6 】

本発明の組成物及び光開始剤組成物において、好ましいオニウム塩光開始剤は、ヨードニウム塩化合物、特に4 - イソブチルフェニル - 4' - メチルフェニルヨードニウムヘキサフルオロ - ホスフェート及び4 - イソプロピルフェニル - 4' - メチルフェニルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル） - ボレートである。

【 0 0 5 7 】

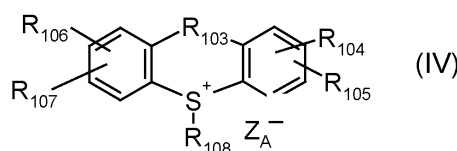
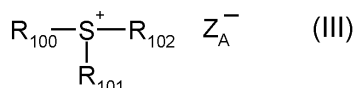
本発明に係る組成物又は光開始剤組成物は、式（Ⅰ）、（ⅢⅢ）、又は（ⅣⅣ）：

【 0 0 5 8 】

【 化 1 0 】



10



【 0 0 5 9 】

20

[式中、

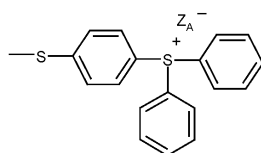
R_1 及び R_2 は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル又は $C_1 \sim C_{24}$ アルコキシで置換されたフェニルであり；

A^- は、アニオンであり；

R_{100} 、 R_{101} 、及び R_{102} は、互いに独立して、非置換のフェニル、又は - S - フェニルもしくは

【 0 0 6 0 】

【 化 1 1 】



30

【 0 0 6 1 】

で置換されたフェニルであり；

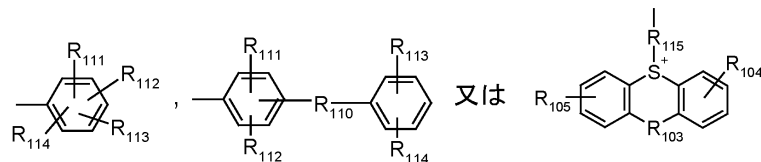
R_{103} は、直接結合、S、O、 CH_2 、 $(CH_2)_2$ 、CO、又は NR_{109} であり；
 R_{104} 、 R_{105} 、 R_{106} 、及び R_{107} は、互いに独立してH、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、CN、OH、ハロゲン、 $C_1 \sim C_6$ アルキルチオ、フェニル、ナフチル、フェニル - $C_1 \sim C_7$ アルキル、ナフチル - $C_1 \sim C_3$ アルキル、フェノキシ、ナフチルオキシ、フェニル - $C_1 \sim C_7$ アルキルオキシ、ナフチル - $C_1 \sim C_3$ アルキルオキシ、フェニル - $C_2 \sim C_6$ アルケニル、ナフチル - $C_2 \sim C_4$ アルケニル、S - フェニル、 $(CO)R_{109}$ 、 $O(CO)R_{109}$ 、 $(CO)OR_{109}$ 、 SO_2R_{109} 、又は OSO_2R_{109} であり；

40

R_{108} は、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロキシアルキル、

【 0 0 6 2 】

【化 1 2】



【0063】

であり、

R_{109} は、 H 、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ ヒドロキシアルキル、フェニル、ナフチル、又はビフェニリルであり；

R_{110} は、直接結合、 S 、 O 、又は CH_2 であり；

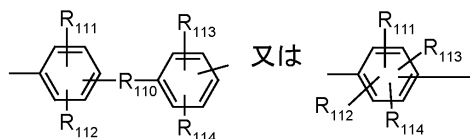
R_{111} 、 R_{112} 、 R_{113} 、及び R_{114} は、互いに独立して、 R_{104} に関して示される意味のうち 1 つを有するか；

あるいは、 R_{111} 及び R_{113} は、一緒になって、それらが結合しているベンゼン環と縮合環系を形成し；

R_{115} は、

【0064】

【化 1 3】



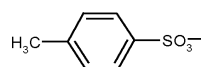
【0065】

であり、

Z_A は、アニオン、特に PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 BF_4^- 、 $(C_6F_5)_4B^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 HSO_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 FSO_3^- 、

【0066】

【化 1 4】

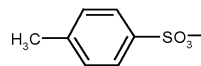


【0067】

$CH_3SO_3^-$ 、 ClO_4^- 、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 $CH_3SO_4^-$ 、又は

【0068】

【化 1 5】



【0069】

である]で示されるオニウム塩光開始剤を特に含む。

【0070】

オニウム塩光開始剤が式 (I) で示される上記組成物が好ましい。

【0071】

好ましいアニオン A^- は、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、及び $(B(C_6F_5)_4)^-$ である。

【0072】

本発明に係る組成物は、1 種以上の異なるオニウム塩の混合物、例えば 1 種以上の異なるヨードニウム塩の混合物、1 種以上の異なるスルホニウム塩の混合物、ならびに 1 種以上の異なるヨードニウム塩及びスルホニウム塩の混合物を含む場合がある。

【0073】

本発明の組成物中の水分捕捉剤の含有量は、例えば全組成物に対して 0.01 重量% ~

10

20

30

40

50

10重量%又は0.1重量%～10重量%、好ましくは0.5重量%～10重量%、特に0.1重量%～5重量%又は0.5重量%～5重量%である。

(重量%は重量パーセントを指す)

【0074】

本発明の組成物中の立体障害ニトロキシル安定剤、立体障害フェノール系酸化防止剤、有機リン安定剤、及びその混合物からなる群より選択される安定剤の含有量は、例えば 10^{-4} 重量%～2重量%、好ましくは 10^{-4} 重量%～1重量%、特に 10^{-4} 重量%～0.5重量%又は 10^{-4} 重量%～0.1重量%である。

【0075】

水分捕捉剤の安定剤に対する重量比は、例えば100-0.1～100-10である。

10

【0076】

本発明の組成物中で、オニウム塩光開始剤は、例えば組成物の重量に対して約0.05重量%～約15重量%又は約0.1重量%～約10重量%、好ましくは約0.5重量%～約5重量%の量で存在する。

【0077】

さらに、光硬化性組成物は、例えばヒンダードニトロキシル安定剤、立体障害フェノール系酸化防止剤、及び/又は有機リン安定剤から選択されるさらなる安定剤で安定化される。

【0078】

水分捕捉剤とさらなる安定剤との混合物は、例えば、水を含まない溶媒中の安定剤1～50重量部の溶液を最初に調製することで調製する。固体安定剤の溶解後、所望量10～500重量部のゼオライトを攪拌しながら加える。次の工程で、20～150の温度で溶媒を蒸発させる。このプロセスは、粉末中の安定剤の均一な分布を確実にする。

20

【0079】

溶媒は、例えば酢酸ブチルである。

【0080】

水分捕捉剤は、安定剤と共に使用することで、調合されるカチオン光硬化性組成物に保存寿命安定性を与えるか、又はオニウム塩光開始剤に直接加えることで、後続の調合される硬化性組成物に保存寿命安定性を与える。

【0081】

30

したがって、本発明の別の主題は、

少なくとも1種のオニウム塩光開始剤；

少なくとも1種の水分捕捉剤；ならびに

立体障害ニトロキシル安定剤、立体障害フェノール系酸化防止剤、有機リン安定剤、及びその混合物からなる群より選択される少なくとも1種の安定剤を含む、カチオン性光開始剤組成物である。

【0082】

場合によって、増感剤が本発明の組成物中に存在する。例は、芳香族炭化水素クラスの化合物、典型的にはアントラセン及びその誘導体、キサントン、ベンゾフェノン、及びその誘導体の群の化合物、例えばミヒラーケトン、マンニッヒ塩基、又はビス(p-N, N-ジメチルアミノベンジリデン)アセトンである。チオキサントン及びその誘導体、典型的にはイソプロピルチオキサントン；又は染料、例えばアクリジン、トリアリールメタン、例えばマラカイトグリーン、インドリン、チアジン、例えばメチレンブルー、オキサジン、フェナジン、典型的にはサフラニン、もしくはローダミンも好適である。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、アントラキノン、及び3-アシルクマリン誘導体、ならびに3-(アロイルメチレン)チアゾリン、ならびにエオシン染料、ローダニン染料、及びエリスロシン染料が特に好適である。

40

【0083】

好ましい増感剤は、アントラセン、キサントン、ベンゾフェノン、及びチオキサントン、好ましくはイソプロピルチオキサントンからなる群より選択されるものである。

50

【 0 0 8 4 】

増感剤は、硬化される組成物中で、例えば組成物の重量に対して約 0 . 0 5 ~ 約 1 0 重量 %、例えば約 0 . 1 ~ 5 重量 %、好ましくは約 0 . 1 ~ 2 重量 % の量で存在する。

【 0 0 8 5 】

本発明に係る組成物は、さらなる光開始剤、例えばカチオン性光開始剤、光酸形成剤を、組成物の重量に対して 0 . 0 1 ~ 1 5 重量 %、例えば 0 . 1 ~ 5 重量 % の量で場合によってさらに含む。

【 0 0 8 6 】

さらに、当技術分野で慣用的なさらなる添加剤が、本発明の硬化性組成物中に存在していてもよい。そのような添加剤は、当技術分野で慣用的な、当業者に一般に公知の量で組成物に加える。そのような添加剤の典型例は、紫外線吸収剤などの光安定剤、典型的にはヒドロキシフェニルベンズトリアゾール型、ヒドロキシルフェニルベンゾフェノン型、シユウ酸アミド型、又はヒドロキシフェニル - s - トリアジン型のものである。

【 0 0 8 7 】

他の慣用的添加剤は、例えば熱抑制剤、蛍光増白剤、充填剤及び顔料、防錆顔料、導電性顔料、ならびに白色及び有色顔料、染料、帯電防止剤、接着促進剤、湿潤剤、流動補助剤、潤滑剤、ワックス、接着防止剤、分散剤、乳化剤、酸化防止剤、充填剤、例えばタルク、セッコウ、ケイ酸、ルチル、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化鉄、反応促進剤、増粘剤、艶消し剤、消泡剤、ならびに、例えばラッカー技術及びコーティング技術で慣用的な他の補助剤を包含する。

【 0 0 8 8 】

本発明に係る組成物は、染料、及び / 又は白色もしくは有色顔料を含んでいてもよい。

【 0 0 8 9 】

本発明に係る組成物は熱硬化性成分も含んでいてもよい。

【 0 0 9 0 】

本発明に係る硬化性組成物は、フリーラジカル重合性成分、例えばエチレン性不飽和モノマー、オリゴマー、又はポリマーを含んでいてもよい。好適な材料は、少なくとも 1 個のエチレン性不飽和二重結合を含有しており、付加重合を経ることが可能である。

【 0 0 9 1 】

フリーラジカル重合性成分を本発明の組成物に加える際には、1 種以上の好適なフリーラジカル光開始剤、例えばベンゾフェノン及びその誘導体、アセトフェノン及びその誘導体、又はモノ - もしくはビス - アシルホスフィンオキシドを加えることが有利なことがある。

【 0 0 9 2 】

さらに使用してもよいフリーラジカル硬化性化合物及びフリーラジカル光開始剤は、例えば米国特許第 6 3 0 6 5 5 5 号に開示されており、該開示は参照により本明細書に組み入れられる。

【 0 0 9 3 】

本発明に係る組成物は、数多くの用途、例えば液体工業用コーティング、コイルコーティング、缶コーティング、粉末コーティング組成物、印刷用インク、印刷版、歯科用化合物、ステレオリソグラフィ用樹脂、接着剤、接着防止コーティング、カラーフィルタ、レジスト材料、又は画像記録材料などの表面コーティング組成物の製造に使用することができる。

【 0 0 9 4 】

したがって、本発明の主題はまた、表面コーティング、液体工業用コーティング、コイルコーティング、缶コーティング、粉末コーティング、印刷用インク、印刷版、歯科用組成物、ステレオリソグラフィ用樹脂、接着剤、接着防止コーティング、カラーフィルタ、レジスト材料、又は画像記録材料の製造のための、上記組成物の使用である。

【 0 0 9 5 】

上記で示す用途、例えばコーティング中での調合物の使用について、調合物の十分な保

10

20

30

40

50

存寿命安定性が重要である。十分な保存寿命安定性は、例えば安定した流動学的性質、一定の硬化速度、ならびに乾燥フィルム特性、例えば耐溶媒性、接着性、色安定性、及び耐候安定性を特徴とする。

【0096】

さらに、組成物は、コーティングの塗布用に組成物の一定の流動性を確保するために、基材に対する塗布の前及び途中、ならびに架橋前に一定の粘度を保持することが重要である。

【0097】

0 ~ 80 の間の温度で加工（製造又は塗布）される液体コーティングの粘度範囲は、例えば約 1 mPas ~ 2000 mPas、例えば 10 mPas ~ 1200 mPas、好ましくは 10 mPas ~ 800 mPas である。粘度の絶対値とは関係なく、本発明の組成物において実現される組成物の初期粘度値を維持することが必要である。

10

【0098】

一般に、層の厚さの範囲は、約 0.1 μm ~ 100 μm 超、例えば 1 μm ~ 500 μm まで、好ましくは 0.5 マイクロメートル ~ 50 マイクロメートルの値を包含する。

【0099】

コーティング用途での他の関連する特性は、例えば硬化コーティングの光沢及び曇りである。本特許請求の範囲の組成物は、前記の良好な曇り性及び光沢性を与える。

【0100】

基材のコーティングは、例えば液体組成物、溶液、又は懸濁液を基材に塗布することで行う。

20

【0101】

本組成物を硬化するプロセスでは、紫外線（UV）照射を、普通は 200 ~ 600 nm の範囲の波長を有する光を用いて行う。好適な放射線は、例えば日光、又は人工光源からの光を包含する。使用される光源は多数の非常に広範囲の種類を包含する。好適な光源は、点光源、ならびに反射形ランプのアレイ（ランプカーペット）である。典型例は：炭素アークランプ、キセノンアークランプ、望ましい場合は金属ハロゲン化物でドープされている水銀（中圧、高圧、及び低圧）ランプ（メタルハライドランプ）、マイクロ波励起金属蒸気ランプ、エキシマランプ、超化学線ネオンランプ、蛍光ランプ、アルゴンフィラメントランプ、閃光電球、写真用投光照明ランプ、発光ダイオード（LED）、電子線、及び X 線である。ランプと照射される基材との間の距離は、最終用途の要件、及びランプの種類又はランプの輝度に応じて、約 2 cm ~ 約 150 cm の間で異なることができる。レーザ光源、例えばエキシマレーザも好適である。可視範囲内のレーザを使用することも可能である。

30

【0102】

照射時間（露光時間）は、普通は例えば約 0.5 秒 ~ 1 秒もしくは数分まで、例えば 0.5 秒 ~ 60 秒又は 1 秒 ~ 20 秒などの範囲である。

【0103】

通常、本発明に係る組成物は、基材に対する塗布の前に好適な溶媒に溶解させる。そのような溶媒の例は、二塩化エチレン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチrolakton、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸 2-メトキシエチル、酢酸 2-エトキシエチル、2-エトキシエタノール、ジエチルグリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メチルメトキシプロピオネート、エチルエトキシプロピオネート、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、及びテトラヒドロフランを包含する。そのような溶媒は、例えば単独又は組み合わせで使用することができる。溶媒の好ましい例は、酢酸 2-メトキシエチル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロ

40

50

ピレングリコールモノ - メチルエーテルアセテート、メチルメトキシプロピオネート、エチルエトキシプロピオネート、及び乳酸エチルなどのエステルを包含する。

【 0 1 0 4 】

場合によって界面活性剤を溶媒に加える。好適な界面活性剤の例は、非イオン性界面活性剤、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンアセチルエーテル、及びポリオキシエチレンオレイルエーテル；ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル、例えばポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル及びポリオキシエチレンニルフェノールエーテル；ポリオキシエチレンノポリオキシプロピレンブロック共重合体、ソルビトールノ脂肪酸エステル、例えばソルビトールモノラウレート、ソルビトールモノパルミテート、ソルビトールモノステアレート、ソルビトールモノオレエート、ソルビトールトリオレエート；フルオロケミカル界面活性剤、例えばF-top EF301、EF303、及びEF352 (New Akita Chemical Company、日本)、Megafac F171及びF17.3 (Dainippon Ink & Chemicals, Inc.、日本)、Fluorad FC 430及びFC431 (Sumitomo #M Ltd.、日本)、Asahi Guard AG710ならびにSurflon S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、及びSC106 (Asahi Glass Co., Ltd.、日本)；オルガノシロキサンポリマーKP341 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.、日本)；ならびにアクリル又はメタクリル(コ)ポリマーPoly-flow Now.75及びN0.95 (Kyoisha Chemical Co., Ltd.、日本)である。一般に、組成物中の界面活性剤の割合は、例えば、組成物中の固形分 1 0 0 重量部当たり約 2 重量部以下、例えば 0 . 1 重量部以下である。界面活性剤は単独又は組み合わせで使用してもよい。

10

20

【 0 1 0 5 】

本発明に係る組成物の溶液は、既に上述した一般に公知の方法によって基材に均一に塗布される。好適な層の厚さも既に上記で示した通りである。

【 0 1 0 6 】

本発明はさらに、
少なくとも 1 種のカチオン重合性化合物、
少なくとも 1 種のオニウム塩光開始剤、
少なくとも 1 種の水分捕捉剤、ならびに

立体障害ニトロキシル安定剤、立体障害フェノール系酸化防止剤、有機リン安定剤、及びその混合物からなる群より選択される少なくとも 1 種の安定剤
を含む組成物の光重合又は架橋のための方法であって、
組成物を、2 0 0 nm ~ 6 0 0 nm の範囲の波長を有する放射線に付することを特徴とする方法；ならびに表面コーティング、液体工業用コーティング、コイルコーティング、缶コーティング、粉末コーティング、印刷用インク、印刷版、歯科用組成物、ステレオリソグラフィ用樹脂、接着剤、接着防止コーティング、カラーフィルタ、レジスト材料、又は画像記録材料の製造方法を対象とする。

30

【 0 1 0 7 】

本発明の別の目的は、少なくとも 1 つの表面が上記組成物でコーティングされたコーティング基材である。

【 0 1 0 8 】

本明細書及び後続の特許請求の範囲を通じて、文脈上別途要求されない限り、「含む (comprise)」という用語、又は「含む (comprises)」もしくは「含む (comprising)」などの変形は、述べられた整数もしくは段階又は整数もしくは工程の群の包含を意味するものであり、任意の他の整数もしくは工程又は整数もしくは工程の群の排除を意味するものではないと理解されるであらう。

40

【発明を実施するための形態】

【 0 1 0 9 】

下記の実施例により本発明をさらに詳細に例示する。部及び百分率は、特記なき限り、本明細書の残り及び特許請求の範囲と同様、重量による。

【 0 1 1 0 】

50

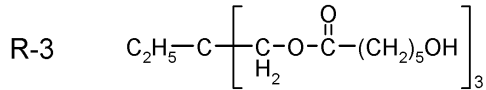
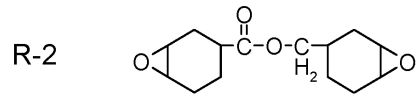
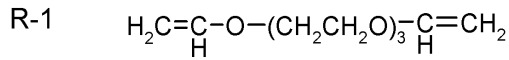
下記の化合物を実施例で使用した。

【 0 1 1 1 】

カチオン硬化性成分：

【 0 1 1 2 】

【 化 1 6 】



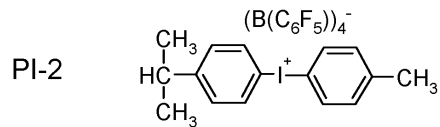
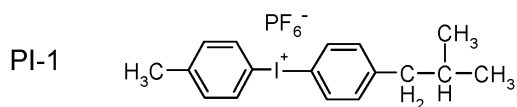
10

【 0 1 1 3 】

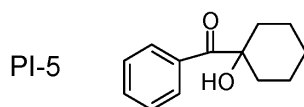
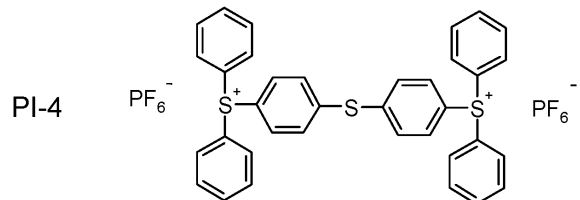
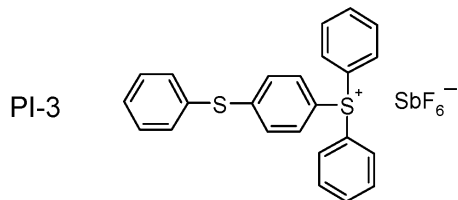
光開始剤：

【 0 1 1 4 】

【 化 1 7 】



20



30

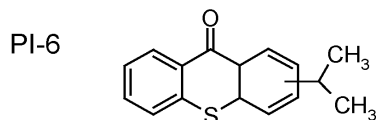
【 0 1 1 5 】

光増感剤：

【 0 1 1 6 】

【 化 1 8 】

(イソプロピルチオキサントン)

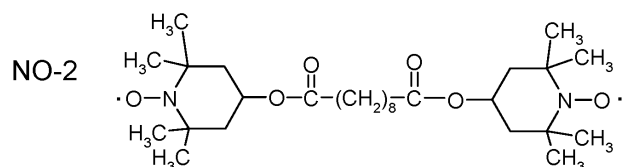
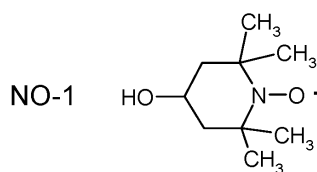


【 0 1 1 7 】

ヒンダードニトロキシル安定剤：

【 0 1 1 8 】

【 化 1 9 】



40

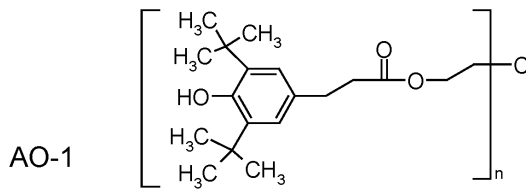
【 0 1 1 9 】

50

立体障害フェノール系酸化防止剤：

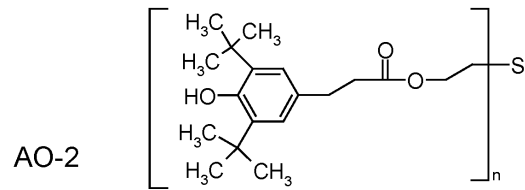
【 0 1 2 0 】

【 化 2 0 】



$n = 4$

IRGANOX (登録商標) 1010 (Ciba Specialty Chemicals)



$n = 2$

IRGANOX (登録商標) 1035 (Ciba Specialty Chemicals)

10

【 0 1 2 1 】

[PI-1、PI-5、及びPI-6は、Ciba Specialty ChemicalsからIRGACURE (登録商標) 250、IRGACURE (登録商標) 184、及びDAROCUR (登録商標) ITXの商品名で入手可能である]

【 0 1 2 2 】

下記実施例 1 及び 2 でのゼオライト、及びヒンダードニトロキシル安定剤又は立体障害フェノール系酸化防止剤をベースとする安定剤混合物の調製は下記の通り行った：

【 0 1 2 3 】

プロセスは、有機溶媒（酢酸ブチル）50部及びヒンダードニトロキシル安定剤（又はフェノール系酸化防止剤をそれぞれ）0.5部の既製の溶液をベースとした。固体安定剤の溶解後、ゼオライト50部を撹拌下で加えた。次の工程で、50の温度で溶媒を蒸発させた。このプロセスは、粉末中の安定剤の均一な分布を確実にする。

【 0 1 2 4 】

実施例 1

樹脂 R - 2 : R - 3 の 56.5 : 36.9 重量混合物、ならびにカチオン性光開始剤 PI - 1 4 重量pph、フリーラジカル光開始剤 PI - 5 2 重量pph、増感剤 PI - 6 0.5 重量pph、及びレベリング剤としてのByk 306 (Byk提供) 0.1 pphを用いて光硬化性組成物を調製した。

【 0 1 2 5 】

新しい組成物は600 mPasの粘度を示した。40で84日経過後、安定化されていない調合物は5000 mPasの粘度を示し；ゼオライト (Grace DavisonからのSYLOSIV A 300) 99部とニトロキシル安定剤 NO - 1 1部との混合物をベースとした2 pphで安定化された調合物は790 mPasの粘度を有し、ゼオライト95部と立体障害フェノール系酸化防止剤 AO - 1 5部との混合物をベースとした2 pphで安定化された調合物は840 mPasの粘度を有し、ゼオライト2 pphの安定化された調合物は1200 mPasの粘度を有していた。概要を下記の表 1 に示す。

【 0 1 2 6 】

20

30

【表 1】

表 1

サンプル安定剤	0 日後の粘度	84 日(40°C) 後の粘度
安定剤なし	600 mPas	5000 mPas
2 pph (99% ゼオライト / 1% ニトロキシル安定剤 NO-1)	600 mPas	790 mPas
2 pph (95% ゼオライト / 5% フェノール系酸化防止剤 AO-1)	600 mPas	840 mPas
2 pph ゼオライト	600 mPas	1200 mPas
1.50 pph AO-1	600 mPas	2730 mPas

10

【 0 1 2 7 】

実施例 2

5 7 . 9 : 3 7 . 9 重量比の樹脂 R - 2 : R - 3、ならびにカチオン性光開始剤 P I - 3 4 . 1 重量pph及びレベリング剤 0 . 1 pphを用いて光硬化性組成物を調製した。

【 0 1 2 8 】

新たな組成物は 5 4 0 mPasの粘度を示した。

【 0 1 2 9 】

4 0 で 8 4 日経過後、安定化されていない調合物は 3 8 0 0 mPasの粘度を示し；ゼオライト 9 9 部とニトロキシル安定剤 N O - 1 1 部の混合物をベースとした 2 pphで安定化された調合物は 6 6 0 mPasの粘度を有し、ゼオライト 2 pphで安定化された調合物は 6 7 0 mPasの粘度を有していた。結果の概要を表 2 に示す。

20

【 0 1 3 0 】

【表 2】

表 2

サンプル安定剤	0 日後の粘度	84 日 (40°C) 後の粘度
安定剤なし	540 mPas	3800 mPas
2 pph (99% ゼオライト / 1% ニトロキシル安定剤)	540 mPas	660 mPas
2 pph ゼオライト	540 mPas	670 mPas

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 9 D 163/00	(2006.01)	C 0 9 D 163/00
C 0 9 D 201/02	(2006.01)	C 0 9 D 201/02
C 0 9 D 7/12	(2006.01)	C 0 9 D 7/12

(74)代理人 100122736
弁理士 小國 泰弘

(74)代理人 100122747
弁理士 田中 洋子

(74)代理人 100132540
弁理士 生川 芳徳

(74)代理人 100146031
弁理士 柴田 明夫

(72)発明者 リンケル, カルステン
ドイツ国、4 8 4 2 9 ライネ、ズィードラーシュトラッセ 7 4

審査官 中村 英司

(56)参考文献 特開平02 - 196812 (JP, A)
特表2008 - 518067 (JP, A)
特開2006 - 124636 (JP, A)
国際公開第2005 / 095485 (WO, A1)
特開平07 - 035917 (JP, A)
特開2006 - 008740 (JP, A)
特開2005 - 320434 (JP, A)
特開2005 - 320435 (JP, A)
特開2006 - 257257 (JP, A)
特開2006 - 244978 (JP, A)
特開2004 - 051656 (JP, A)
国際公開第2006 / 107748 (WO, A1)
国際公開第2005 / 070989 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 G 5 9 / 0 0 - 5 9 / 7 2
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
C 0 8 F 2 / 0 0