

【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 2 部門第 1 区分

【発行日】平成 19 年 6 月 28 日 (2007.6.28)

【公表番号】特表 2007-506550 (P2007-506550A)

【公表日】平成 19 年 3 月 22 日 (2007.3.22)

【年通号数】公開・登録公報 2007-011

【出願番号】特願 2006-530197 (P2006-530197)

【国際特許分類】

**B 0 5 D 7/24 (2006.01)**

**B 0 5 D 3/06 (2006.01)**

**B 0 5 D 3/08 (2006.01)**

**C 0 9 J 7/02 (2006.01)**

**C 0 9 J 201/02 (2006.01)**

**C 0 9 D 201/02 (2006.01)**

**C 0 9 D 7/12 (2006.01)**

**C 0 9 D 5/00 (2006.01)**

**C 0 8 F 2/50 (2006.01)**

【F I】

B 0 5 D 7/24 3 0 3 E

B 0 5 D 3/06 Z

B 0 5 D 3/08

C 0 9 J 7/02 Z

C 0 9 J 201/02

C 0 9 D 201/02

C 0 9 D 7/12

C 0 9 D 5/00 Z

C 0 8 F 2/50

【手続補正書】

【提出日】平成 19 年 5 月 8 日 (2007.5.8)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

無機又は有機基体上の強力接着性被覆の製造方法であって、

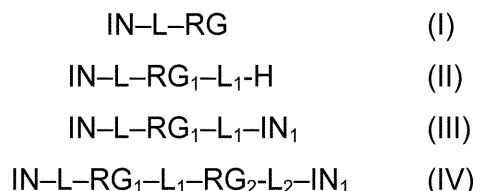
a) 無機又は有機基体上に、低温プラズマ処理、コロナ放電処理又は火炎処理を行い、

b) 無機又は有機基体上に、1 つ以上の光開始剤、又は光開始剤と少なくとも 1 個のエチレン性不飽和基を含むモノマー若しくはノ及びオリゴマーとの混合物、あるいは前述の物質の溶液、懸濁液又は乳濁液を適用し、そして場合により

c) 適切な方法を用いて、これら前述の物質を乾燥するか、かつノ又は電磁波で照射し、そして

光開始剤として少なくとも 1 つの式 (I)、(II)、(III) 及びノ又は (IV) :

## 【化 1】



[ 式中、

IN 及び IN<sub>1</sub> は、それぞれ他と独立に、モノアシルホスフィン、モノアシルホスフィンオキシド又はモノアシルホスフィンスルフィド光開始剤基であり；

L、L<sub>1</sub> 及び L<sub>2</sub> は、それぞれ他と独立に、単結合又はスペーサー基であり；

RG は、少なくとも 1 個のエチレン性不飽和な C = C 結合を有する 1 価ラジカルであり；そして

RG<sub>1</sub> 及び RG<sub>2</sub> は、それぞれ他と独立に、少なくとも 1 個のエチレン性不飽和な C = C 結合を有する 2 価ラジカルである ] で示される化合物を使用する方法。

## 【請求項 2】

無機又は有機基体上の強力接着性被覆の製造方法であって、

a) 無機又は有機基体上に、低温プラズマ処理、コロナ放電処理又は火炎処理を行い、

b) 無機又は有機基体上に、1 つ以上の請求項 1 記載の式 (I)、(II)、(III) 及び / 若しくは (IV) の光開始剤、又はこのような光開始剤と少なくとも 1 個のエチレン性不飽和基を含むモノマー若しくは / 及びオリゴマーとの混合物、あるいは前述の物質の溶液、懸濁液又は乳濁液を適用し、場合により

c) 適切な方法を用いて、これら前述の物質を乾燥するか、かつ / 又は電磁波で照射し、そして

d 1) こうして光開始剤でプレコーティングした基体を、少なくとも 1 つのエチレン不飽和モノマー又はオリゴマーを含む組成物でコーティングし、そしてこの被覆を UV / VIS 線又は電子ビームを用いて硬化させるか；又は

d 2) こうして光開始剤でプレコーティングした基体を、印刷インキでコーティングして乾燥するか；又は

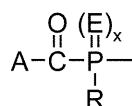
d 3) 金属、半金属、金属酸化物又は半金属酸化物を、こうして光開始剤でプレコーティングした基体上に気相から堆積させる方法。

## 【請求項 3】

式 (I)、(II)、(III) 及び (IV) の化合物において、

IN 及び IN<sub>1</sub> が、それぞれ他と独立に、下記式：

## 【化 2】



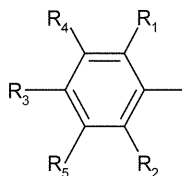
[ 式中、

E は、O 又は S であり；

x は、0 又は 1 であり；

A は、下記式：

## 【化 3】



で示される基、シクロペンチル、シクロヘキシル、ナフチル、ピフェニリル、アントリル又はO -、S - 若しくはN - 含有5員若しくは6員複素環（ここで、ラジカル：シクロペンチル、シクロヘキシル、ナフチル、ピフェニリル、アントリル又はO -、S - 若しくはN - 含有5員若しくは6員複素環は、非置換であるか、又はハロゲン、 $C_1 - C_4$ アルキル若しくは $C_1 - C_4$ アルコキシにより置換されている）であり；

$R_1$ 及び $R_2$ は、それぞれ他と独立に、 $C_1 - C_{24}$ アルキル、 $OR_{11}$ 、 $CF_3$ 又はハロゲンであり；

$R_3$ 、 $R_4$ 及び $R_5$ は、それぞれ他と独立に、水素、 $C_1 - C_{24}$ アルキル、 $OR_{11}$ 又はハロゲンであるか；あるいは

ラジカル： $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 又は $R_5$ のうち2個は、一緒になって、 $C_2 - C_{12}$ アルキレン（中断されていないか、又は1個以上のO、S若しくは $NR_{14}$ により中断されている）であり；

Rは、 $C_1 - C_{24}$ アルキル（非置換であるか、又は $C_3 - C_{24}$ シクロアルキル、 $C_3 - C_2$ シクロアルケニル、フェニル、 $CN$ 、 $C(O)R_{11}$ 、 $C(O)OR_{11}$ 、 $C(O)N(R_{14})_2$ 、 $OC(O)R_{11}$ 、 $OC(O)OR_{11}$ 、 $N(R_{14})C(O)N(R_{14})$ 、 $OC(O)NR_{14}$ 、 $N(R_{14})C(O)OR_{11}$ 、ハロゲン、 $OR_{11}$ 、 $SR_{11}$ 若しくは $N(R_{12})(R_{13})$ により置換されている）であるか；あるいは

Rは、 $C_2 - C_{24}$ アルキル（不連続のO又はSにより1回以上中断されており、そして非置換であるか、又はフェニル、 $OR_{11}$ 、 $CN$ 、 $C(O)R_{11}$ 、 $C(O)OR_{11}$ 若しくは $C(O)N(R_{14})_2$ により置換されている）であるか；あるいは

Rは、 $C_2 - C_{24}$ アルケニル（中断されていないか、又は不連続のOにより1回以上中断されており、そして非置換であるか、又は $OR_{11}$ 若しくは $C_1 - C_{12}$ アルキルにより置換されている）であるか；あるいは

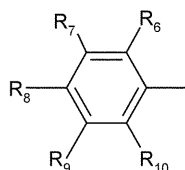
Rは、 $C_5 - C_{24}$ シクロアルケニル（中断されていないか、又は不連続のO、S若しくは $NR_{14}$ により1回以上中断されており、そして非置換であるか、又は $OR_{11}$ 若しくは $C_1 - C_{12}$ アルキルにより置換されている）であるか；あるいは

Rは、 $C_7 - C_{24}$ アリアルアルキル（非置換であるか、又はアリアルラジカルで $C_1 - C_{12}$ アルキル若しくは $C_1 - C_{12}$ アルコキシにより置換されている）であるか；あるいは

Rは、 $C_4 - C_{24}$ シクロアルキル（中断されていないか、又は不連続のO、S若しくは $NR_{14}$ により1回以上中断されており、そして非置換であるか、又は $OR_{11}$ 若しくは $C_1 - C_{12}$ アルキルにより置換されている）であるか；あるいは

Rは、下記式：

## 【化 4】



で示される基、 $C_8 - C_{24}$ アリアルシクロアルキル又は $C_8 - C_{24}$ アリアルシクロアルケニルであり；

$R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 及び $R_{10}$ は、それぞれ他と独立に、水素、 $C_1 - C_{24}$ アルキル（非

置換であるか、又は  $SR_{11}$ 、 $N(R_{12})(R_{13})$ 、 $OR_{11}$  若しくはフェニルにより置換されている)であるか；あるいは  $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$  及び  $R_{10}$  は、 $C_2 - C_{24}$  アルキル (不連続の O により 1 回以上中断されており、そして非置換であるか、又は  $SR_{11}$ 、 $N(R_{12})(R_{13})$ 、 $OR_{11}$  若しくはフェニルにより置換されている)であるか；あるいは  $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$  及び  $R_{10}$  は、 $SR_{11}$ 、 $N(R_{12})(R_{13})$ 、 $OR_{11}$ 、フェニル又はハロゲンであり；

$R_{11}$  は、水素、 $C_1 - C_{20}$  アルキル、 $C_2 - C_{20}$  アルケニル、 $C_3 - C_8$  シクロアルキル、ベンジルであるか；あるいは  $R_{11}$  は、O により 1 回以上中断されている  $C_2 - C_{20}$  アルキル又は O により 1 回以上中断されている  $C_2 - C_{20}$  アルケニルであるか；あるいは  $R_{11}$  は、フェニル (非置換であるか、又は  $C_1 - C_4$  アルキル若しくは  $C_1 - C_4$  アルコキシにより置換されている)であり；

$R_{12}$  及び  $R_{13}$  は、それぞれ他と独立に、水素、 $C_1 - C_{20}$  アルキル、 $C_2 - C_{20}$  アルケニル、 $C_3 - C_8$  シクロアルキル又はベンジルであるか；あるいは  $R_{12}$  及び  $R_{13}$  は、O により 1 回以上中断されている  $C_2 - C_{20}$  アルキル又は O により 1 回以上中断されている  $C_2 - C_{20}$  アルケニルであるか；あるいは  $R_{12}$  及び  $R_{13}$  は、フェニル (非置換であるか、又は  $C_1 - C_4$  アルキル若しくは  $C_1 - C_4$  アルコキシにより置換されている)であるか；あるいは  $R_{12}$  及び  $R_{13}$  は、これらが結合している窒素原子と一緒にあって、5 員又は 6 員環 (中断されていないか、又は O 若しくは  $NR_{14}$  により中断されている)を形成し；

$R_{14}$  は、水素、 $C_1 - C_{12}$  アルキル；フェニル (非置換であるか、又は  $C_1 - C_4$  アルキル若しくは  $C_1 - C_4$  アルコキシにより置換されている)、又はベンジル (非置換であるか、又は  $C_1 - C_4$  アルキル若しくは  $C_1 - C_4$  アルコキシにより置換されている)であるか；あるいは  $R_{14}$  は、O により 1 回以上中断されている  $C_2 - C_{12}$  アルキルであり；

L は、 $-Z-[(A_1)_a-Y]_c-[(A_2)_b-X]_d$  - ラジカルであり；

X、Y 及び Z は、それぞれ他と独立に、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R_{16})-$ 、 $-(CO)-$ 、 $-(CO)O-$ 、 $-(CO)N(R_{16})-$ 、 $-O-(CO)-$ 、 $-N(R_{16})-(CO)-$  又は  $-N(R_{16})-(CO)O-$  であり；

$A_1$  及び  $A_2$  は、それぞれ他と独立に、 $C_1 - C_{12}$  アルキレン、 $C_3 - C_{12}$  シクロアルキレン、フェニレン、フェニレン- $C_1 - C_4$  アルキレン又は  $C_1 - C_4$  アルキレン-フェニレン- $C_1 - C_4$  アルキレンであり；

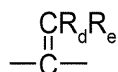
a、b、c 及び d は、それぞれ他と独立に、0 ~ 4 の数であり；そして

$R_{16}$  は、水素、 $C_1 - C_{12}$  アルキル又はフェニルである]で示される基であり、

$RG$  が、 $-R_dC=CR_eR_f$  ラジカルであり；

$RG_1$  及び  $RG_2$  が、それぞれ他と独立に、 $-R_dC=CR_e-$  又は下記式：

【化 5】



で示される基であり；そして

$R_d$ 、 $R_e$  及び  $R_f$  は、それぞれ他と独立に、水素、 $C_1 - C_4$  アルキル、フェニル、 $(CO)O-(C_1 - C_4$  アルキル) 又は  $C_1 - C_4$  アルキルフェニルである、請求項 1 又は 2 記載の方法。

【請求項 4】

式 (I)、(II)、(III) 及び / 又は (IV) の化合物に加えて、更に別の光開始剤 (p) が使用される、請求項 1 又は 2 記載の方法。

【請求項 5】

式 (I)、(II) (III) 及び / 又は (IV) の光開始剤、あるいはモノマー又はオリゴマーとのその混合物を、1 つ以上の液体 (溶媒又は水など) と組合せて、溶液、懸濁液及び乳濁液の形で使用する、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】

工程 b ) において光開始剤 ( 単数又は複数 ) の濃度が、 0 . 0 1 ~ 9 9 . 5 % である、請求項 1 又は 2 記載の方法。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載の方法により得られる、強力接着性被覆。

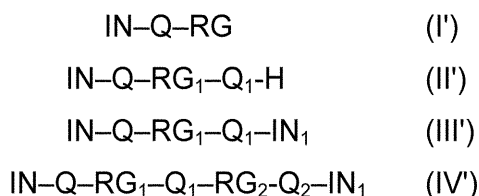
【請求項 8】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載の方法における、請求項 1 記載の式 ( I )、( II )、( III ) 又は ( IV ) の化合物の使用。

【請求項 9】

式 ( I' )、( II' )、( III' ) 又は ( IV' ) :

【化 1 3】



[ 式中、

IN 及び IN<sub>1</sub> は、それぞれ他と独立に、モノアシルホスフィン、モノアシルホスフィンオキシド又はモノアシルホスフィンスルフィド光開始剤基であり；

Q、Q<sub>1</sub> 及び Q<sub>2</sub> は、単結合又は式： - Z<sub>1</sub> - [ ( A<sub>1</sub> )<sub>a</sub> - Y ]<sub>c</sub> - [ ( A<sub>2</sub> )<sub>b</sub> - X ]<sub>d</sub> - のスペーサー基であり；

X 及び Y は、それぞれ他と独立に、単結合、- O -、- S -、- N ( R<sub>16</sub> ) -、- ( CO ) -、- ( CO ) O -、- ( CO ) N ( R<sub>16</sub> ) -、- O - ( CO ) -、N ( R<sub>16</sub> ) - ( CO ) - 又は - N ( R<sub>16</sub> ) - ( CO ) O - であり；

Z<sub>1</sub> は、単結合、- S -、- ( CO ) -、- ( CO ) O -、- ( CO ) N ( R<sub>16</sub> ) -、- O - ( CO ) -、N ( R<sub>16</sub> ) - ( CO ) - 又は - N ( R<sub>16</sub> ) - ( CO ) O - であり；

A<sub>1</sub> 及び A<sub>2</sub> は、それぞれ他と独立に、C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub> アルキレン、C<sub>3</sub> - C<sub>12</sub> シクロアルキレン、フェニレン、フェニレン - C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> アルキレン又は C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> アルキレン - フェニレン - C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> アルキレンであり；

a、b、c 及び d は、それぞれ他と独立に、0 ~ 4 の数であり；

R<sub>16</sub> は、水素、C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub> アルキル又はフェニルであり；

RG は、少なくとも 1 個のエチレン性不飽和な C = C 結合を有する 1 価ラジカルであり；そして

RG<sub>1</sub> 及び RG<sub>2</sub> は、それぞれ他と独立に、少なくとも 1 個のエチレン性不飽和な C = C 結合を有する 2 価ラジカルである (ただし、

スペーサー基 Q がメチレンであり、同時に RG がビニルである式 ( I ) の化合物、及びスペーサー基 Q が単結合であり、同時に RG がアリルである式 ( I ) の化合物は、除外され；そして

Z<sub>1</sub> が - O ( CO ) - であり、a 及び c が 0 でなく、そして同時に A<sub>1</sub> が単結合でないとき ) ] で示される化合物。