

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5073155号  
(P5073155)

(45) 発行日 平成24年11月14日(2012.11.14)

(24) 登録日 平成24年8月31日(2012.8.31)

(51) Int.Cl.	F 1
<b>B05D</b> 7/24	(2006.01) B05D 7/24 302Z
<b>C08F</b> 2/44	(2006.01) C08F 2/44 C
<b>C08F</b> 2/50	(2006.01) C08F 2/50
<b>C09D</b> 4/00	(2006.01) C09D 4/00
<b>C09D</b> 7/12	(2006.01) C09D 7/12

請求項の数 2 (全 57 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-586198 (P2003-586198)
(86) (22) 出願日	平成15年4月17日 (2003.4.17)
(65) 公表番号	特表2005-523803 (P2005-523803A)
(43) 公表日	平成17年8月11日 (2005.8.11)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2003/004036
(87) 國際公開番号	W02003/089479
(87) 國際公開日	平成15年10月30日 (2003.10.30)
審査請求日	平成18年4月4日 (2006.4.4)
審判番号	不服2010-10062 (P2010-10062/J1)
審判請求日	平成22年5月12日 (2010.5.12)
(31) 優先権主張番号	02008254.1
(32) 優先日	平成14年4月19日 (2002.4.19)
(33) 優先権主張國	歐州特許庁 (EP)

(73) 特許権者	396023948 チバ ホールディング インコーポレーテ ッド Ciba Holding Inc. スイス国, 4057 バーゼル, クリベツ クシュトラーセ 141
(74) 代理人	100078662 弁理士 津国 肇
(74) 代理人	100116919 弁理士 齋藤 房幸
(74) 代理人	100119079 弁理士 伊藤 佐保子
(74) 代理人	100149412 弁理士 安藤 雅俊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラズマにより誘導される被覆の硬化

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

複合材料から成形品を製造するための方法であって、支持体が組成物で含浸され、ここで組成物は、

(a) 少なくとも 1 個のモノマー性またはオリゴマー性のフリーラジカル重合性化合物と、(d) プラズマ放電により活性化可能な少なくとも 1 個の光潜在性化合物とを含む組成物；

(b) 酸の作用下で、重合反応、重縮合反応、または重付加反応を開始することができる少なくとも 1 個の化合物と、成分 (d) とを含む組成物；

(c) 塩基の作用下で、重合反応、重縮合反応、または重付加反応を開始することができる少なくとも 1 個の化合物と、成分 (d) とを含む組成物；

(i) 成分 (a) および成分 (b) の混合物と、成分 (d) とを含む組成物；あるいは

(ii) 成分 (a) および成分 (c) の混合物と、成分 (d) とを含む組成物；

から選択され、そして前記含浸された支持体が型に導入され、

硬化がプラズマ放電室で行われ、ここで、組成物がプラズマ放電室に発生したプラズマにより硬化される方法。

## 【請求項 2】

複合材料から成形品を製造するための方法であって、支持体が、組成物で含浸され、ここで組成物は、

(a) 少なくとも 1 個のモノマー性またはオリゴマー性のフリーラジカル重合性化合物

10

20

と、(d) プラズマ放電により活性化可能な少なくとも 1 個の光潜在性化合物とを含む組成物；

(b) 酸の作用下で、重合反応、重縮合反応、または重付加反応を開始することができる少なくとも 1 個の化合物と、成分 (d) とを含む組成物；

(c) 塩基の作用下で、重合反応、重縮合反応、または重付加反応を開始することができる少なくとも 1 個の化合物と、成分 (d) とを含む組成物；

(i) 成分 (a) および成分 (b) の混合物と、成分 (d) とを含む組成物；あるいは

(ii) 成分 (a) および成分 (c) の混合物と、成分 (d) とを含む組成物；

から選択され、そして前記含浸された支持体が型に導入され、

硬化がプラズマ放電室で行われ、ここで、組成物がプラズマ放電室に発生したプラズマにより硬化され、そして、後熱処理が行われる方法。 10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プラズマにより、重合性組成物、特に表面被覆を硬化する方法に関する。

【0002】

JP 08253733-A は、導電性ポリマー、例えばポリピロールまたはポリアニリン上の被覆を記載しており、それらの被覆は、リチウムイオンの導電性を促進させる。そのような薄膜の形態での被覆は、エトキシ基およびフリーラジカル重合性二重結合、例えばトリス (2-メトキシエトキシ) ビニルシランを有する化合物を含む。膜の重合は、プラズマにおいてもたらされる。US 5211993 は、10 (1 nm) の層厚が適用される、モノマーおよびプラズマの作用による重合での基材の被覆によるクロマトグラフ的活性剤の製造を開示する。US 4885077 は、多孔質膜に適用されるモノマー (アクリル酸) の重合が、不活性ガスプラズマ処理によってもたらされる、イオン透過性親水性薄膜の製造を開示する。 20

【0003】

JP 2045634-A は、不飽和エポキシ化合物の塗布とプラズマ処理によるポリオレフィン成型 (moulds) の接着性を改善する方法を記載する。US 2003/0003407 は、フォトレジストがネオン含有プラズマで処理される方法を記載する。US 3943103 および US 3939126 は、アルゴンアークランプによる平面被覆の硬化を開示する。EP 095974 は、平面基材上の被覆の硬化を記載する。 30

【0004】

ガラス板上のフッ素化アシルの重合および共重合は、Polymer 41 (2000) 、3159-3165 に記載されている。

【0005】

JP 08188663-A は、基材のコロナ処理、撥水性を得るための、引き続くモノマーの適用および引き続くヘリウムおよびフッ素含有ガスによるプラズマ処理、その結果フッ素含有被覆が基材上に作製されることを記載している。上記の方法のいずれでも、光開始剤は、使用されないか、あるいは厚い層厚を有する被覆は、作製されない。

【0006】

WO 00/24527 は、被覆対象基材のプラズマ処理、引き続くエチレン性不飽和光開始剤のグラフト、ならびに引き続く従来の紫外線硬化性組成物での被覆および紫外線での照射によるその硬化を記載する。同様の製法は、WO 01/58971 から知られ、その場合、グラフト対象エチレン性不飽和光開始剤は、エチレン性不飽和電子-供与体またはH-供与体により置換される。 40

【0007】

重合性組成物、特に、その形状が逃げ溝および影で覆われた領域を有する、複合材上の、主として金属基材上の被覆に関して効果的に硬化する方法に対して、技術的に、特に被覆および塗装の分野で要求がある。

【0008】

10

20

30

40

50

そのような配合剤の、特に表面被覆の、プラズマ処理による硬化は、利点をもたらすことが今や明らかにされている。

【0009】

従って、本発明は、

(a) 少なくとも1個のフリーラジカル重合性化合物、あるいは

(b) 酸の作用下で、重合反応、重縮合反応、または重付加反応を開始することができる少なくとも1個の化合物、あるいは

(c) 塩基の作用下で、重合反応、重縮合反応、または重付加反応を開始することができる少なくとも1個の化合物、あるいは

成分(a)および成分(b)の混合物、または

10

成分(a)および成分(c)の混合物、ならびに

(d) プラズマ放電により活性化可能な少なくとも1個の光潜在性(photolatent)化合物、

を含む組成物を硬化する方法であって、

組成物が、三次元基材へ適用され、そして

硬化が、プラズマ放電室で行なわれる方法に関する。

【0010】

また、本発明は、

(a) 少なくとも1個のフリーラジカル重合性化合物、あるいは

20

(b) 酸の作用下で、重合反応、重縮合反応、または重付加反応を開始することができる少なくとも1個の化合物、あるいは

(c) 塩基の作用下で、重合反応、重縮合反応、または重付加反応を開始することができる少なくとも1個の化合物、あるいは

成分(a)および成分(b)の混合物、または

成分(a)および成分(c)の混合物、

(d) プラズマ放電により活性化可能な少なくとも1個の光潜在性(photolatent)化合物、ならびに

(e) 少なくとも1個の光安定剤化合物または紫外線吸収剤化合物、

を含む組成物を硬化する方法であって、

硬化がプラズマ放電室で行われる方法に関する。

30

【0011】

不飽和化合物は、オレフィン二重結合を1つ以上含有していてよい。それらは、低分子量(モノマー)であるか、または高分子量(オリゴマー)であっていてよい。二重結合を1つ有するモノマーの例は、アルキル並びにヒドロキシアルキルアクリラートおよびメタクリラートであり、例としては、メチル、エチル、ブチル、2-エチルヘキシルおよび2-ヒドロキシエチルアクリラート、イソボルニルアクリラート並びにメチルおよびエチルメタクリラートである。やはり関心がもたれるものは、シリコンまたはフッ素で改質された樹脂、例えばシリコンアクリラートである。更なる例は、アクリルロニトリル、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、ビニルエステル、例えば酢酸ビニル、ビニルエーテル、例えばイソブチルビニルエーテル、スチレン、アルキル-およびハロ-スチレン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニルおよび塩化ビニリデンである。

40

【0012】

複数の二重結合を有するモノマーの例は、エチレングリコールジアクリラート、プロピレングリコールジアクリラート、ネオペンチルグリコールジアクリラート、ヘキサメチレングリコールジアクリラート、ビスフェノール-Aジアクリラート、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、トリメチロールプロパントリアクリラート、ペンタエリトリトールトリアクリラート、ペンタエリトリトールテトラアクリラート、アクリル酸ビニル、ジビニルベンゼン、ジビニルスクシナート、ジアリルフタラート、トリアリルホスファート、トリアリルイソシアヌラートおよびトリス(2-アクリ

50

ロイルエチル)イソシアヌラートである。

【0013】

高分子量(オリゴマー)ポリ不飽和化合物の例は、アクリル化エポキシ樹脂、アクリル化またはビニルエーテルもしくはエポキシ基含有ポリエステル、ポリウレタンおよびポリエーテルである。不飽和オリゴマーの更なる例は、マレイン酸、フタル酸および1種以上のジオール類から通常得られる不飽和ポリエステル樹脂である。これらのオリゴマーは、約500～3000の分子量を有する。加えて、ビニルエーテルモノマーおよびオリゴマー、並びにポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリビニルエーテルおよびエポキシ主鎖を有するマレイン酸末端オリゴマーも使用できる。特に、WO90/01512に記載されているように、ビニルエーテル基担持オリゴマーとポリマーの組み合わせが適切である。マレイン酸およびビニルエーテルで官能化されているモノマーのコポリマーもまた、検討材料の中に入る。そのような不飽和オリゴマーをプレポリマーと称することもできる。

【0014】

特に適切なものは、例えば、エチレン性不飽和カルボン酸のエステルおよびポリオールまたはポリエポキシドならびにエチレン性不飽和基を鎖部もしくは側基に有するポリマーであり、例としては、不飽和ポリエステル、ポリアミドおよびポリウレタンならびにこれらのコポリマー、アルキド樹脂、ポリブタンジエンとブタンジエンのコポリマー、ポリイソブレンとイソブレンのコポリマー、(メタ)アクリル基を側鎖に有するポリマーおよびコポリマーならびにそのようなポリマーの1種以上の混合物である。

【0015】

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、ケイ皮酸および不飽和脂肪酸、例えば、リノレン酸およびオレイン酸である。アクリル酸およびメタクリル酸が好ましい。

【0016】

適切なポリオールは、芳香族、ならびに特に脂肪族および脂環式ポリオールである。芳香族ポリオールの例は、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)プロパンならびにノボラックおよびレゾールである。ポリエポキシドの例は、上記のポリオール、特に芳香族ポリオールおよ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、ポリマー鎖または側基にヒドロキシル基を含有するポリマーおよびコポリマーであり、例えば、ポリビニルアルコールおよびそのコポリマーまたはポリメタクリル酸ヒドロキシアルキルエステルもしくはそのコポリマーである。更なる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である。

【0017】

脂肪族および脂環式ポリオールの例としては、好ましくは炭素原子2～12個を有するアルキレンジオールが挙げられ、例えば、エチレングリコール、1,2-または1,3-プロパンジオール、1,2-、1,3-または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、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、好ましくは分子量200～1500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-または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、グリセリン、トリス(1-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およびソルビトールである。

【0018】

ポリオールは、1種のまたは異なる不飽和カルボン酸により部分的に、または完全にエステル化されてもよく、部分エステル中の遊離ヒドロキシル基は改質され、例えば、エーテル化または他のカルボン酸によりエステル化されることが可能である。

【0019】

エステルの例は、

10

20

30

40

50

トリメチロールプロパントリアクリラート、トリメチロールエタントリアクリラート、トリメチロールプロパントリメタクリラート、トリメチルロールエタントリメタクリラート、テトラメチレングリコールジメタクリラート、トリエチレングリコールジメタクリラート、テトラエチレングリコールジアクリラート、ペンタエリトリトルジアクリラート、ペンタエリトリトルトリアクリラート、ペンタエリトリトルテトラアクリラート、ジペンタエリトリトルジアクリラート、ジペンタエリトリトルトリアクリラート、ジペンタエリトリトルペンタアクリラート、ジペンタエリトリトルヘキサアクリラート、トリペンタエリトリトルオクタアクリラート、ペンタエリトリトルジメタクリラート、ペンタエリトリトルトリメタクリラート、ジペンタエリトリトルジメタクリラート、ジペンタエリトリトルテトラメタクリラート、トリペンタエリトリトルオクタメタクリラート、ペンタエリトリトルジイタコナー、ジペンタエリトリトルトリスイタコナー、ジペンタエリトリトルペンタイタコナー、ジペンタエリトリトルヘキサイタコナー、エチレングリコールジアクリラート、1,3-ブタンジオールジアクリラート、1,3-ブタンジオールジメタクリラート、1,4-ブタンジオールジイタコナー、ソルビトールトリアクリラート、ソルビトールテトラアクリラート、ペンタエリトリトル改質トリアクリラート、ソルビトールヘキサアクリラート、オリゴエステルアクリラートおよびメタクリラート、グリセロールジ-およびトリ-アクリラート、1,4-シクロヘキサンジアクリラート、分子量200~1500を有するポリエチレングリコールのビスアクリラートおよびビスマタクリラート並びにこれらの混合物、である。10 20

#### 【0020】

また、成分(a)として適切なものは、同一または異なる不飽和カルボン酸のアミド、ならびに好ましくはアミノ基2~6個、特に2~4個を有する芳香族、脂環式および脂肪族ポリアミンである。そのようなポリアミンの例は、エチレンジアミン、1,2-または1,3-プロピレンジアミン、1,2-、1,3-または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アミンならびにジ(-アミノエトキシ)-およびジ(-アミノプロポキシ)エタンである。更なる適切なポリアミンは、側鎖に更にアミノ基を有してもよいポリマーおよびコポリマー、ならびにアミノ末端基を有するオリゴアミドである。そ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、-メタクリルアミドエチルメタクリラートおよびN-[(-ヒドロキシエトキシ)エチル]-アクリルアミドである。30

#### 【0021】

適切な不飽和ポリエステルおよびポリアミドは、例えば、マレイン酸とジオールまたはジアミンとから誘導される。マレイン酸は、他のジカルボン酸で部分的に置き換えられてもよい。そ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してよい。また、ポリエステルおよびポリアミドは、ジカルボン酸とエチレン性不飽和ジオールまたはジアミンとから、特に長鎖を有するもの、例えば炭素原子6~20個を有するものから誘導されてもよい。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、または不飽和ジイソシアナートと飽和ジオールより成るものである。40

#### 【0022】

ポリブタジエンおよびポリイソブレン、ならびにそのコポリマーは、既知である。適切なコモノマーには、例えば、エチレン、プロパン、ブテン、ヘキセン、(メタ)アクリラート、アクリロニトリル、スチレンおよび塩化ビニルのようなオレフィンが挙げられる。側鎖に(メタ)アクリラート基を有するポリマーも同様に既知である。例は、ノボラック性エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応生成物；(メタ)アクリル酸でエステル化50

されたビニルアルコールもしくはそのヒドロキシアルキル誘導体のホモ - またはコポリマー ; およびヒドロキシアルキル (メタ) アクリラートでエステル化された (メタ) アクリラートのホモ - およびコポリマーである。(本出願の文脈中、用語「(メタ) アクリラート」は、「アクリラート」および「メタクリラート」の両方を意味する)。

【0023】

適切な成分 (a) はまた、U S 3 8 4 4 9 1 6、E P 2 8 0 2 2 2、U S 5 4 8 2 6 4 9 または U S 5 7 3 4 0 0 2 に記載されているように、第一級または第二級アミンとの反応によって改質されたアクリラートである。そのようなアミン改質アクリラートはまた、アミノアクリラートとして既知である。アミノアクリラートは、例えば、E B E C R Y L (登録商標) 8 0、E B E C R Y L (登録商標) 8 1、E B E C R Y L (登録商標) 8 3 10 、E B E C R Y L (登録商標) 7 1 0 0 の名称の下に UCB Chemicals から、L a r o m e r (登録商標) P O 8 3 F、L a r o m e r (登録商標) P O 8 4 F、L a r o m e r (登録商標) P O 9 4 F の名称の下に B A S F から、P H O T O M E R (登録商標) 4 7 7 5 F、P H O T O M E R (登録商標) 4 9 6 7 F の名称の下に C o g n i s から、または C N (登録商標) 5 0 1、C N (登録商標) 5 0 3、C N (登録商標) 5 5 0 の名称の下に CrayValley から入手可能である。

【0024】

光重合性化合物は、単独で使用することもできるし、所望の混合物として使用することもできる。ポリオール (メタ) アクリラートの混合物を使用することが好ましい。

【0025】

結合剤はまた、本発明に係る組成物に添加されてもよく、このことは、光重合性化合物が液体または粘質物である場合、特に有利である。結合剤の量は、例えば、固体の総量に基づき、5 ~ 9 5 重量%、好ましくは 1 0 ~ 9 0 重量%、特に 4 0 ~ 9 0 重量% であってもよい。結合剤は、使用分野およびその必要な特性、例えば、水性および有機溶媒系における展開性、基材への付着性および酸素への感受性に応じて選択される。

【0026】

適切な結合剤は、例えば、約 5 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0 0 0 、好ましくは 1 0 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 0 の分子量を有するポリマーである。例としては、アクリラートおよびメタクリラートのホモ - およびコポリマーであり、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) ; セルロースエステルおよびエーテル、例えば、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 ; ポリビニルブチラ - ル、ポリビニルホルマール、環化ゴム、ポリエーテル、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、ポリカルボナート、ポリウレタン、塩化ポリオレフィン、塩化ポリビニル、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とのコポリマー、メタクリル酸メチルおよび酢酸ビニル、酢酸ポリビニル、コポリ (エチレン / 酢酸ビニル)、ポリカブロラクタムおよびポリ (ヘキサメチレンアジパミド) のようなポリマー、ポリ (エチレングリコールテレフタラート) およびポリ (ヘキサメチレングリコールスクシナート) のようなポリエステルである。

【0027】

不飽和化合物はまた、非光重合性な膜形成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、物理的に乾燥したポリマーまたは有機溶媒中のその溶液、例えばニトロセルロースまたはセルロースアセトブチラートであってもよいが、しかしこれらはまた、化学的または熱的に硬化性の樹脂、例えばポリイソシアナート、ポリエポキシドまたはメラミン樹脂、例えば (ポリ) アルコールおよび / または (ポリ) チオールおよび (ポリ) イソシアナートの二成分系であってもよい。熱硬化性樹脂の同時使用は、第一段階で光重合され、第二段階で熱的後処理によって架橋される、いわゆるハイブリッド系における使用に重要である。前記系において、硬化はまた、同時の熱処理および照射同様、第一の熱工程および引き続く紫外線照射により、可能である。

10

20

30

40

50

## 【0028】

成分(a)として、例えば乳状化されるか、あるいは水に溶解されるエチレン性不飽和光重合性化合物がまた考慮に加わる。そのような系の例としては、E P 1 2 3 3 9、E P 4 1 1 2 5 およびD E 2 9 3 6 0 3 9に見出すことができる。

## 【0029】

本発明に係る組成物は、成分(b)として、例えばアルキルもしくはアリール含有カチオンによって、または陽子によってカチオン的に重合可能な樹脂および化合物からなる。その例としては、環状エーテル、特にエポキシドおよびオキセタン、ならびにまたビニルエーテルおよびヒドロキシル含有化合物である。ラクトン化合物ならびに環状チオエーテルおよびまたビニルチオエーテルも使用することができる。更なる例としては、アミノプラスチックまたはフェノール性レゾール樹脂である。これらは、特にメラミン、尿素、エポキシ、フェノール、アクリル、ポリエステルおよびアルキド樹脂であるが、さらに特にはアクリル、ポリエステルまたはアルキド樹脂とメラミン樹脂との混合物である。改質された表面被覆樹脂、例えばアクリル改質ポリエステルおよびアルキド樹脂がまた、含まれる。アクリル、ポリエステルおよびアルキド樹脂の条件で含まれる樹脂の個別のタイプの例としては、例えばin Wagner, Sarx/Lackkunstharze (Munich, 1971), pages 86 to 123 and 229 to 238, or in Ullmann/Encyclopadie der techn. Chemie, 4th edition, Vol. 15 (1978), pages 613 to 628, or Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Verlag Chemie, 1991, Vol. 18,360ff., Vol. A19,371 ff..に記載されている。成分は、好みしくはアミノ樹脂を含む(特に組成物が表面被覆として使用されるとき)。その例としては、エーテル化もしくは非エーテル化メラミン、尿素、グアニジンまたはビウレット樹脂である。酸触媒は、エーテル化アミノ樹脂、例えばメチル化もしくはブチル化メラミン樹脂(N-メトキシメチルもしくはN-ブトキシメチル-メラミン)またはメチル化/ブチル化/グリコールウリルを含む表面被覆の硬化にとって特に重要である。

## 【0030】

また、例えば全ての通常のエポキシド類、例えば芳香族、脂肪族または脂環式エポキシ樹脂などを使用することも可能である。それらは、分子中に少なくとも1個のエポキシ基、好みしくは少なくとも2個のエポキシ基を有する化合物である。それらの例は、脂肪族もしくは脂環式ジオールまたはポリオールのグリシジルエーテルおよび-メチルグリシジルエーテル、例えばエチレングリコール、プロパン-1,2-ジオール、プロパン-1,3-ジオール、ブタン-1,4-ジオール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセロール、トリメチロールプロパンまたは1,4-ジメチロールシクロヘキサンのグリシジルエーテルおよび-メチルグリシジルエーテルあるいは2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンおよびN,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アニリンのグリシジルエーテルおよび-メチルグリシジルエーテル;ジ-およびポリ-フェノール類のグリシジルエーテル、例えばレゾルシノールの、4,4-ジヒドロキシフェニル-2,2-プロパンの、ノボラックのまたは1,1,2,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタンのグリシジルエーテルである。例としては、フェニルグリシジルエーテル、p-tertブチルグリシジルエーテル、o-クレシルグリシジルエーテル、ポリテトラヒドロフラングリシジルエーテル、n-ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、C<sub>12</sub>~C<sub>15</sub>アルキルグリシジルエーテル、シクロヘキサンジメタノールグリシジルエーテルである。更なる例としては、N-グリシジル化合物、例えばエチレン尿素、1,3-プロピレン尿素または5-ジメチルヒダントインのグリシジル化合物あるいは4,4-メチレン-5,5-テトラメチルジヒダントインのグリシジル化合物またはトリグリシジルイソシアヌラートなどの化合物である。

## 【0031】

本発明に係る方法で使用されるグリシジルエーテル成分(b)の更なる例は、多価フェノールと過剰のクロロヒドリン、例えばエピクロロヒドリン(例えば、2,2-ビス(2,3-エポキシプロポキシフェノール)プロパンのグリシジルエーテル)と反応させるこ

10

20

30

40

50

とにより得られる一価フェノールのグリシジルエーテルである。本発明の文脈で使用されるグリシジルエーテルエポキシドの更なる例は、例えばU S 3 0 1 8 2 6 2 および"Handbook of Epoxy Resins" by Lee and Neville, McGraw-Hill Book Co. , New York (1967) に記載されている。

【0032】

数多くの市販されているグリシジルエーテルエポキシド、例えばビスフェノールAのグリシジルメタクリレート、ジグリシジルエーテル、例えばシェルからE P O N (登録商標) 8 2 8 、 E P O N (登録商標) 8 2 5 、 E P O N (登録商標) 1 0 0 4 およびE P O N (登録商標) 1 0 1 0 の登録商標のもと、ダウケミカルからD E R (登録商標) - 3 3 1 、 D E R (登録商標) - 3 3 2 およびD E R (登録商標) - 3 3 4 の登録商標のもと、入手可能なもの；フェノールホルムアルデヒドノボラックの1, 4 - ブタンジオールジグリシジルエーテル、例えばダウケミカルからの登録商標D E N - 4 3 1 、 D E N - 4 3 8 ；およびレゾルシノールジグリシジルエーテル；アルキルグリシジルエーテル、例えばC<sub>8</sub> ~ C<sub>10</sub>グリシジルエーテル、例えばH E L O X Y M o d i f i e r 7 、 C<sub>12</sub> ~ C<sub>14</sub>グリシジルエーテル、例えばH E L O X Y M o d i f i e r 8 、 ブチルグリシジルエーテル、例えばH E L O X Y M o d i f i e r 6 1 、 クレシルグリシジルエーテル、例えばH E L O X Y M o d i f i e r 6 2 、 p - t e r t ブチルフェニルグリシジルエーテル、例えばH E L O X Y M o d i f i e r 6 5 、 多官能性グリシジルエーテル、例えば1, 4 - ブタンジオールのジグリシジルエーテル、例えばH E L O X Y M o d i f i e r 6 7 、 ネオペンチルグリコールのジグリシジルエーテル、例えばH E L O X Y M o d i f i e r 6 8 、 シクロヘキサンジメタノールのジグリシジルエーテル、例えばH E L O X Y M o d i f i e r 1 0 7 、 トリメチロールエタントリグリシジルエーテル、例えばH E L O X Y M o d i f i e r 4 4 、 トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、例えばH E L O X Y M o d i f i e r 4 8 、 脂肪族ポリオールのポリグリシジルエーテル、例えばH E L O X Y M o d i f i e r 8 4 (すべてのH E L O X Y グリシジルエーテルは、シェルから入手可能である)が、成分(b)として適切である。

また、アクリル酸エステルのコポリマー、例えばスチレン / グリシジルメタクリレートまたはメチルメタクリレート / グリシジルアクリラートを含むグリシジルエーテルも、適切である。例としては、1 : 1のスチレン / グリシジルメタクリレート、1 : 1のメチルメタクリレート / グリシジルアクリラート、6 2 . 5 : 2 4 : 1 3 . 5 のメチルメタクリレート / エチルアクリラート / グリシジルメタクリレートである。

グリシジルエーテル化合物のポリマー類は、それらがカチオン硬化を阻害しない条件で、例えばさらに他の官能性を含んでもよい。

成分(b)として適切な、かつVanticoから市販されている他のグリシジルエーテル化合物は、多官能性で液体および固体状のノボラックグリシジルエーテル樹脂、例えばP Y 3 0 7 、 E P N 1 1 7 9 、 E P N 1 1 8 0 、 E P N 1 1 8 2 およびE C N 9 6 9 9 である。

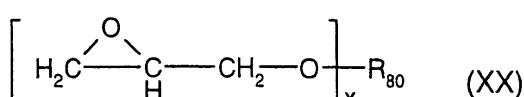
また、成分(b)として異なるグリシジルエーテル化合物の混合物を使用することも可能であることが理解されるであろう。

【0033】

成分(b)に好適なグリシジルエーテル類は、例えば式XX

【0034】

【化20】



【0035】

(式中、

xは、1 ~ 6の数であり、そして

$R_{80}$  は、一価乃至六価のアルキルまたはアリールラジカルである )  
の化合物である。

例えば式 XX

( 式中、  $x$  は 1 、 2 または 3 の数であり、そして

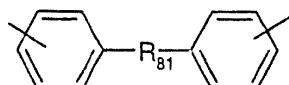
$R_{80}$  は、  $x$  が 1 である場合、非置換もしくは  $C_1 \sim C_{12}$  アルキル置換フェニル、ナフチル、アントラシル、ビフェニルイル、  $C_1 \sim C_{20}$  アルキルまたは 1 個以上の酸素原子により中断されている  $C_2 \sim C_{20}$  アルキルであるか、あるいは

$R_{80}$  は、  $x$  が 2 である場合、 1,3 - フェニレン、 1,4 - フェニレン、  $C_6 \sim C_{10}$  シクロアルキレン、非置換もしくはハロ置換の  $C_1 \sim C_{40}$  アルキレン、 1 個以上の酸素原子により中断されている  $C_2 \sim C_{40}$  アルキレンまたは基

10

【 0036 】

【 化 21 】



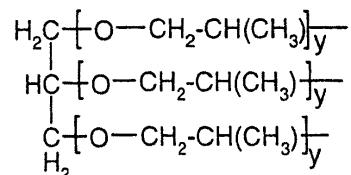
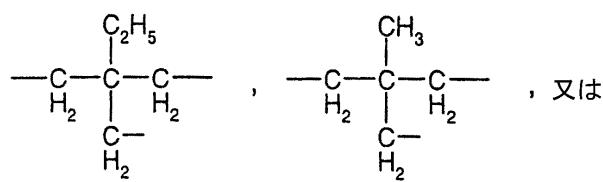
【 0037 】

であるか、あるいは

$R_{80}$  は、  $x$  が 3 である場合、ラジカル

【 0038 】

【 化 22 】



【 0039 】

(  $y$  は、 1 ~ 10 の数である )

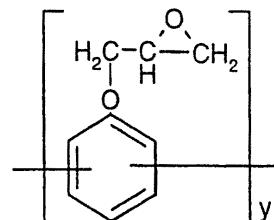
30

であり、そして

$R_{81}$  は、  $C_1 \sim C_{20}$  アルキレン、酸素または

【 0040 】

【 化 23 】



40

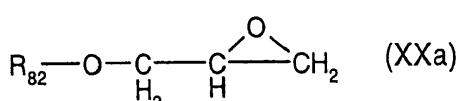
【 0041 】

である ) のグリシジルエーテル化合物が好ましい。

グリシジルエーテルは、例えば式 XXa

【 0042 】

【 化 24 】



50

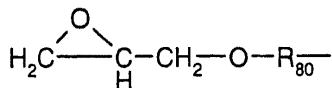
## 【0043】

(式中、

$R_{82}$ は、非置換もしくはC<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキル置換フェニル、ナフチル、アントラシル、ビフェニルイル、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキル、1個以上の酸素原子により中断されているC<sub>2</sub>～C<sub>20</sub>アルキル、または式：

## 【0044】

【化25】



10

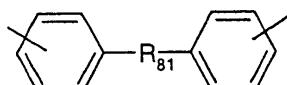
## 【0045】

の基であり、

$R_{80}$ は、フェニレン、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキレン、1個以上の酸素原子により中断されているC<sub>2</sub>～C<sub>20</sub>アルキレン、または基

## 【0046】

【化26】



20

## 【0047】

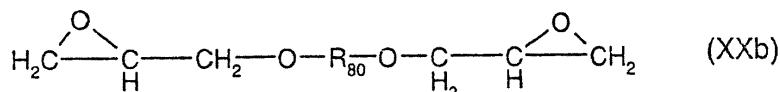
であり、そして

$R_{81}$ は、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキレンまたは酸素である)の化合物である。

式XXb

## 【0048】

【化27】



30

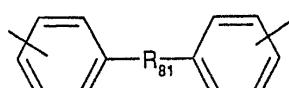
## 【0049】

(式中、

$R_{80}$ は、フェニレン、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキレン、1個以上の酸素原子により中断されているC<sub>2</sub>～C<sub>20</sub>アルキレン、または基

## 【0050】

【化28】



40

## 【0051】

であり、そして

$R_{81}$ は、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキレンまたは酸素である)のグリシジルエーテル化合物が好ましい。

## 【0052】

成分(b)の更なる例は、分子あたり少なくとも2個の遊離のアルコール性および/またはフェノール性水酸基を含む化合物と、対応するエピクロロヒドリンをアルカリ条件下で、もしくは代案として続くアルカリ処理を伴う酸触媒の存在下で反応させることにより得られるポリグリシジルエーテルおよびポリ(-メチルグリシジル)エーテルであり、

50

異なるポリオールの混合物を使用することもまた可能である。

非環式アルコール、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコールおよび高級ポリ(オキシエチレン)グリコール、プロパン-1,2-ジオールおよびポリ(オキシプロピレン)グリコール、プロパン-1,3-ジオール、ブタン-1,4-ジオール、ポリ(オキシテトラメチレン)グリコール、ペンタン-1,5-ジオール、ヘキサン-1,6-ジオール、ヘキサン-2,4,6-トリオール、グリセロール、1,1,1-トリメチロールプロパン、ペンタエリトリトールおよびソルビトールから、脂環式アルコール、例えばレゾルシトール、キニトール、ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンおよび1,1-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキセン-3-エンから、ならびに芳香核を有するアルコール、例えばN,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アニリンおよびp,p'-ビス(2-ヒドロキシエチルアミノ)ジフェニルメタンから、ポリ(エピクロロヒドリン)とともにこの種のエーテルを製造することができる。単核フェノール、例えばレゾルシノールおよびヒドロキノンから、ならびに多核フェノール、例えばビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4,4-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、1,1,2,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)および2,2-ビス(3,5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル)プロパンからもこれらを製造できる。10

ポリグリシジルエーテルおよびポリ(B-メチルグリシジル)エーテルを製造するのに適する更なるヒドロキシ化合物は、アルデヒド、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、クロラールおよびフルフラールと、フェノール類、例えば、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、3,5-ジメチルフェノール、4-クロロフェノールおよび4-tertブチル-フェノールとの縮合により得ることができるノボラックである。20

#### 【0053】

ポリ(N-グリシジル)化合物は、例えばエピクロロヒドリンと、少なくとも2個のアミン水素原子を含むアミン、例えばアニリン、n-ブチルアミン、ビス(4-アミノフェニル)メタン、ビス(4-アミノフェニル)プロパン、ビス(4-メチルアミノフェニル)メタンおよびビス(4-アミノフェニル)エーテル、スルホンおよびスルホキシドとの反応生成物の脱塩化水素により得ることができる。更に適切なポリ(N-グリシジル)化合物は、トリグリシジルイソシアヌレートならびにシクロアルキレン尿素、例えばエチレン尿素および1,3-プロピレン尿素のN,N-ジグリシジル誘導体、ならびにヒダントインのN,N-ジグリシジル誘導体、例えば5,5-ジメチルヒダントインである。30

#### 【0054】

ポリ(S-グリシジル)化合物はまた、適切である。それらの例は、ジチオール、例えばエタン-1,2-ジチオールおよびビス(4-メルカプトメチルフェニル)エーテルのジ-S-グリシジル誘導体である。

#### 【0055】

グリシジルまたはB-メチルグリシジル基が、異種のヘテロ原子に結合しているエポキシ樹脂、例えば4-アミノフェノールのN,N,O-トリグリシジル誘導体、サリチル酸またはp-ヒドロキシ安息香酸のグリシジルエーテル-グリシジルエステル、N-グリシジル-N-(2-グリシジルオキシプロピル)-5,5-ジメチルヒダントインおよび2-グリシジルオキシ-1,3-ビス(5,5-ジメチル-1-グリシジルヒダントイン-3-イル)プロパンがまた、考慮に加わる。40

#### 【0056】

ビスフェノールのジグリシジルエーテルが好ましい。それらの例は、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、例えばVanticoからのARALDIT GY 250、ビスフェノールFジグリシジルエーテルおよびビスフェノールSジグリシジルエーテルである。特に好ましくは、ビスフェノールAジグリシジルエーテルが挙げられる。

#### 【0057】

50

技術的に重要で成分 (b) に使用されるのに適切な更なるグリシジル化合物は、カルボン酸、特にジ-およびポリカルボン酸のグリシジルエステルである。それらの例は、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、テレフタル酸、テトラ-およびヘキサヒドロフタル酸、イソフタル酸またはトリメリト酸、あるいは二量化した脂肪酸である。

【0058】

グリシジル化合物でないポリエポキシドの例は、ビニルシクロヘキサンおよびジシクロペニタジエンのエポキシド、3-(3,4-エポキシシクロヘキシル)-8,9-エポキシ-2,4-ジオキサスピロ-[5.5]ウンデカン、3,4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸の3,4-エポキシシクロヘキシルメチルエステル、(3,4-エポキシシクロヘキシル-メチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシラート)、ブタジエンジエポキシドまたはイソプレンジエポキシド、エポキシ化したリノール酸誘導体およびエポキシ化したポリブタジエンである。

【0059】

更なる適切なエポキシ化合物は、例えばリモネン-酸化物、エポキシ化大豆油、ビスフェノールAおよびビスフェノールFのエポキシ樹脂、例えばAraldit (登録商標) GY250 (A)、Araldit (登録商標) GY282 (F)、Araldit (登録商標) GY285 (F) (Vantico) およびまたエポキシ基を含む光架橋性シロキサンである。

【0060】

更に適切なカチオン重合性または架橋性成分 (b) は、例えばUS3,117,099、4,299,938および4,339,567中に見出すことができる。

【0061】

脂肪族エポキシドの群の中で、例えば10、12、14または16個の炭素原子からなる非分岐鎖を有する単官能性-オレフィンエポキシド類が、特に適切である。

【0062】

多くの異なるエポキシ化合物が、今、商業的に入手し得るので、結合剤の特性を幅広く変えることができる。一つの考えられる変形は、例えば組成物の使用目的によって、異なるエポキシ化合物類の混合物の使用ならびに柔軟剤類および反応性希釈剤類の添加である。

【0063】

適用を容易にするために、このエポキシ樹脂は、例えば適用が噴霧により行われるときには、溶媒で希釈することができる。しかしながら、エポキシ化合物を溶媒なしの状態で用いることが好ましい。室温で粘稠な固体である樹脂は、例えば熱時適用することができる。

【0064】

すべての通常のビニルエーテル、例えば芳香族、脂肪族または脂環式ビニルエーテル、およびまたシリコン含有ビニルエーテルはまた、成分 (b) として適切である。これらは、分子中に少なくとも1個のビニルエーテル基、好適には少なくとも2個のビニルエーテル基を有する化合物である。本発明に係る方法に用いるために適切なビニルエーテルの例は、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1,4-シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、プロピレンカーボナートのプロペニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、tert-アミルビニルエーテル、シクロヘキシリビニルエーテル、2-エチルヘキシリビニルエーテル、エチレングリコールモノビニルエーテル、ブタンジオールモノビニルエーテル、ヘキサンジオールモノビニルエーテル、1,4-シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、エチレングリコールブチルビニルエーテル、ブタンジオール-1,4-ジビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールメチルビニルエーテル

10

20

30

40

50

ル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、プルリオール - E - 200 - ジビニルエーテル、ポリテトラヒドロフラン - ジビニルエーテル - 290、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ジプロピレンジコールジビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、(4-シクロヘキシルメチレンオキシエテン) グルタル酸メチルエステルおよび(4-ブチルオキシエテン) イソフタル酸エステルである。

## 【0065】

ヒドロキシル - 含有化合物の例は、ポリエステルポリオール類、例えばポリカプロラクトン類またはポリエステルアジパートポリオール類、グリコール類およびポリエーテルポリオール類、ヒマシ油、ヒドロキシ官能性ビニルおよびアクリル樹脂、セルロースエスチル類、例えばセルロースアセタートブチラート、およびフェノキシ樹脂である。

10

## 【0066】

更なる適切なカチオン硬化性配合物は、例えばEP-119425に見出すことができる。

## 【0067】

脂環式エポキシド類またはビスフェノールAに基づいたエポキシド類は、成分(b)として好適である。

## 【0068】

塩基触媒重合、付加、縮合または置換反応は、低分子量化合物(モノマー)で、オリゴマーで、ポリマー化合物で、またはこのような化合物の混合物で行うことができる。本発明に係る方法を使用して、モノマーでかオリゴマー/ポリマーでかのいずれかで行うことができる反応の例は、クネーベナゲル(Knoevenagel)反応またはミカエル付加である。更なる成分の存在が、前記反応にとって有利であるかまたは必要であるかもしれない。このことは、例えばEP1092757に開示されている。

20

## 【0069】

成分(c)が、アニオン重合性または架橋性有機物質である組成物は、特別に重要である。

アニオン重合性または架橋性有機物質(成分(c))は、モノ-またはポリ-官能性モノマー、オリゴマーまたはポリマーの形態で存在できる。

特に好ましいオリゴマー/ポリマー系(c)は、塗料産業において慣用の結合剤である。

## 【0070】

30

, -エチレン性不飽和カルボニル化合物、および活性化されたCH<sub>2</sub>基を含有するポリマーの二成分系であり、該活性化されたCH<sub>2</sub>基は、例えば、(ポリ)マロネート基に関してEP-161697に記載されているように、主鎖もしくは側鎖または両方のいずれかに存在する。ポリウレタン、ポリエステル、ポリアクリラート、エポキシ樹脂、ポリアミドまたはポリビニルポリマーにおいて、マロネート基は、主鎖または側鎖のいずれかにおいて結合することができる。使用される, -エチレン性不飽和カルボニル化合物は、カルボニル基により活性化された、いかなる二重結合であってもよい。例は、アクリル酸もしくはメタクリル酸のエステルまたはアミドである。エステル群では、さらなるヒドロキシル基が存在することも可能である。ジエステルおよびトリエステルもまた、可能である。

40

典型的な例は、ヘキサンジオールジアクリラートおよびトリメチロールプロパントリアクリラートである。アクリル酸の代わりに、他の酸、およびそれらのエステルまたはアミド、例えばクロトン酸またはケイ皮酸を使用することも可能である。

活性化されたCH<sub>2</sub>基を有する他の化合物は、(ポリ)アセトアセテートおよび(ポリ)シアノアセテートである。

## 【0071】

更なる例は、活性化されたCH<sub>2</sub>基を含有するポリマー、該活性化されたCH<sub>2</sub>基は主鎖もしくは側鎖または両方のいずれかに存在し、あるいは活性化されたCH<sub>2</sub>基を含有するポリマー、例えば(ポリ)アセトアセテートと(ポリ)シアノアセテート、およびポリアルデヒド架橋剤、例えばテレフタレートアルデヒド、の二成分系である。このような系は

50

、例えばUrankar et al., Polym. Prepr. (1994), 35, 933に記載されている。

【0072】

系の成分は、室温で塩基触媒と互いに反応して、数多くの用途に適切な、架橋された被覆系を形成する。かねて良好なその耐候性により、該系は、例えば、屋外の用途にも同様に適切であり、必要な場合、紫外線吸収剤および他の光安定剤により、さらに安定化することができる。

【0073】

エポキシ系がまた、本発明にかかる組成物中の成分(c)として考慮に加えられる。成分(c)としてエポキシ樹脂を有する、本発明に係る硬化性混合物の製造に適切なエポキシ樹脂は、エポキシ樹脂技術において慣用のものである。このようなエポキシ樹脂の例は 10 、成分(b)のもとに上記に記載されている。

【0074】

適切な例は、特に、分子中に少なくとも2個のカルボキシル基を有する化合物とエピクロロヒドリンおよび-メチルエピクロロヒドリンをそれぞれ反応させることにより得られる、ポリグリシジルエステルおよびポリ(-メチルグリシジル)エステルである。上記反応は、塩基の存在下で都合よく行われる。

【0075】

脂肪族ポリカルボン酸が、分子中に少なくとも2個のカルボキシル基を有する化合物として使用されてもよい。このようなポリカルボン酸の例は、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、および二量化または三量化されたリノール酸である。しかしながら、脂環式ポリカルボン酸、例えばテトラヒドロフタル酸、4-メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸または4-メチルヘキサヒドロフタル酸を使用することも可能である。芳香族ポリカルボン酸、例えばフタル酸、イソフタル酸またはテレフタル酸を使用することも可能である。 20

【0076】

少なくとも2個の遊離のアルコール性水酸基および/またはフェノール性水酸基を有する化合物とエピクロロヒドリンまたは-メチルエピクロロヒドリンをアルカリ条件下で、もしくは続くアルカリ処理を伴う酸触媒の存在下で反応させることにより得られるポリグリシジルエーテルまたはポリ(-メチルグリシジル)エーテルも同様に使用できる。

【0077】

この種のグリシジルエーテルは、例えば非環式アルコール、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコールまたは高級ポリ(オキシエチレン)グリコール、プロパン-1,2-ジオール、もしくはポリ(オキシプロピレン)グリコール、プロパン-1,3-ジオール、ブタン-1,4-ジオール、ポリ(オキシテトラメチレン)グリコール、ペンタン-1,5-ジオール、ヘキサン-1,6-ジオール、ヘキサン-2,4,6-トリオール、グリセロール、1,1,1-トリメチロールプロパン、ペンタエリトリトール、ソルビトールから、ならびにまたポリエピクロロヒドリンから、誘導される。しかしながら、これらはまた、例えば脂環式アルコール、例えば1,4-シクロヘキサンジメタノール、ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)メタンまたは2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンから誘導されてもよく、あるいはそれらは、芳香核、例えばN,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アニリンまたはp,p'-ビス(2-ヒドロキシエチルアミノ)ジフェニルメタンを有する。グリシジルエーテルはまた、单核フェノール、例えばレゾルシノールまたはヒドロキノンから誘導することができ、あるいはそれらは多核フェノール、例えばビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルファン、1,1,2,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル)プロパンに基づき、そしてフェノール類、例えばフェノールと、あるいは塩素原子によって、またはC<sub>1</sub>~C<sub>9</sub>アルキル基、例えば4-クロロフェノール、2-メチルフェノールもしくは4-tertブチルフェノールによって、核において置換されるフェノールと、アルデヒド、例えばホルムアルデ 40

ヒド、アセトアルデヒド、クロラールもしくはフルフルアルデヒドとの縮合によって、あるいはビスフェノール、例えば上記の種類のものとの縮合によって得られるノボラックに基づく。

【0078】

ポリ( N - グリシジル ) 化合物は、エピクロロヒドリンと少なくとも 2 個のアミン水素原子を含有するアミンとの反応生成物の脱塩化水素化により得られる。そのようなアミンは、例えばアニリン、 n - ブチルアミン、ビス( 4 - アミノフェニル ) メタン、 m - キシリレンジアミン、またはビス( 4 - メチルアミノフェニル ) メタンである。

【0079】

しかしながら、ポリ( N - グリシジル ) 化合物はまた、トリグリシジルイソシアヌラート、環式アルキレン尿素、例えばエチレン尿素または 1 , 3 - プロピレン尿素の N , N - ジグリシジル誘導体、およびヒダントイン、例えば 5 , 5 - ジメチルヒダントインのジグリシジル誘導体を含む。 10

ポリ( S - グリシジル ) 化合物は、例えばジチオール、例えばエタン - 1 , 2 - ジチオールもしくはビス( 4 - メルカプトメチルフェニル ) エーテルから誘導されたジ - S - グリシジル誘導体を含む。

【0080】

脂環式エポキシ樹脂は、例えばビス( 2 , 3 - エポキシシクロペンチル ) エーテル、 2 , 3 - エポキシシクロペンチルグリシジルエーテル、 1 , 2 - ビス( 2 , 3 - エポキシシクロペンチルオキシ ) エタンまたは 3 , 4 - エポキシシクロヘキシリメチル 3 , 4 - 20 エポキシシクロヘキサンカルボキシレートを含む。

【0081】

しかしながら、 1 , 2 - エポキシ基が異なるヘテロ原子もしくは官能基に結合しているエポキシ樹脂を使用することも可能である。そのような化合物は、例えば 4 - アミノフェノールの N , N , O - トリグリシジル誘導体、サリチル酸のグリシジルエーテルグリシジルエステル、 N - グリシジル - N - ( 2 - グリシジルオキシプロピル ) - 5 , 5 - ジメチルヒダントインおよび 2 - グリシジルオキシ - 1 , 3 - ビス( 5 , 5 - ジメチル - 1 - グリシジルヒダントイン - 3 - イル ) プロパンを含む。

【0082】

成分( c )としてエポキシ樹脂の混合物を使用することも可能である。従って、本発明はまた、成分( c )としてエポキシ樹脂または異なるエポキシ樹脂の混合物を含む組成物に関する。 30

【0083】

成分( c )はまた、塩基の作用により異なる形態に変換される化合物を含んでもよい。 それらは、例えば保護基の除去によって塩基触媒されるとき、適切な溶剤でその溶解度を変える化合物である。上記の記述からわかるように、いくつかのモノマー、オリゴマーおよびポリマーは、成分( a )、( b )または( c )として適切である、なぜならそれらは、フリーラジカル架橋性でもあり、酸もしくは塩基架橋性でもあるからである。例えば、塩基触媒される硬化性成分として上記の二成分系( 2 K 系 )はまた、フリーラジカル形成光開始剤の付加によって架橋可能である。 40

【0084】

本発明は、組成物が、重合性成分として単にフリーラジカル重合性化合物( a )を含む上記のような方法に関する。

【0085】

更に、本発明は、フリーラジカル重合性化合物が少なくとも 1 個のモノ - 、ジ - 、トリ - もしくはテトラ官能性アクリラートモノマーおよび / または少なくとも 1 個のモノ - 、ジ - 、トリ - もしくはテトラ官能性アクリラート官能性オリゴマーを含む方法に関する。

【0086】

本発明に係るもう一つの方法は、組成物が、重合性成分として、単にカチオン重合性または架橋性化合物( b )を含む方法である。 50

## 【0087】

本発明はまた、組成物が、重合性成分として、少なくとも1個のフリーラジカル重合性化合物( a )と、少なくとも1個のカチオン重合性化合物( b )との混合物を含む方法に関する。

## 【0088】

二つの成分( a )および( b )は、別個の化合物であってもよいが、フリーラジカルまたはカチオン重合に必要な反応性基はまた、同一の分子に位置することができる。従って、本発明はまた、組み合わせた成分( a )および( b )として、一つの分子の中にフリーラジカル重合性基およびカチオン重合性基の両方を含む化合物を使用する方法に関する。そのような化合物の例は、アクリレートエボキシドまたは、例えばヒドロキシ官能化アクリレートとイソシアネート官能化アクリレートとの組み合わせである。 10

## 【0089】

プラズマ放電により活性化可能な光潜在性化合物( d )の例は、光開始剤、例えばフリーラジカル光開始剤、光潜在性酸および光潜在性塩基である。

## 【0090】

フリーラジカル形成光潜在性化合物の例は、カンホルキノン、ベンゾフェノンおよびその誘導体、アセトフェノンおよびまたアセトフェノン誘導体、例えば - ヒドロキシアセトフェノン、例えば - ヒドロキシシクロアルキルフェニルケトン類、特に( 1 - ヒドロキシシクロヘキシル ) - フェニルケトンもしくは 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、例えば 2 , 2 - ジメトキシ - 1 , 2 - ジフェニルエタン - 1 - オン；または - 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 - モルフォリノ - エタン、( 4 - モルフォリノ - ベンゾイル ) - 1 - ベンジル - 1 - ジメチルアミノ - プロパン；4 - アロイル - 1 , 3 - ジオキソラン；ベンゾインアルキルエーテル類およ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；フェニルグリオキサラートおよびその誘導体、例えばフェニルグリオキサラート二量体、シロキサン改質フェニルグリオキサラート；ペルエステル類、例えば E P 1 2 6 5 4 1 に記載されているようなベンゾフェノンテトラカルボン酸ペルエステル；モノアシルホスフィンオキシド、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；ビスマスホスフィンオキシド、例えばビスマス( 2 , 6 - ジメトキシベンゾイル ) - ( 2 , 4 , 4 - トリメチル - ペント - 1 - イル ) ホスフィンオキシド、ビスマス( 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またはビスマス( 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；トリスマスホスフィンオキシド；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 - ビスマス - 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 - ビスマス - 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 - ビスマス - トリクロロメチル - [ 1 , 3 , 5 ] トリアジン、2 - メチル - 4 , 6 - ビスマス - 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マミダゾール / 共開始剤系、例えば 2 - メルカプトベンゾチアゾールと組み合わせたオルト - クロロヘキサフェニル - ビスマミダゾール；フェロセニウム化合物またはチタノセン、例えばジシクロペニタジエニル - ビスマス( 2 , 6 - ジフルオロ - 3 - ピロロフェニル ) - チタニウム；例えば G B 2 3 3 9 5 7 1 に記載されているような O - アシルオキシムエステル化合物、例えば U S 4 7 7 2 5 3 0 、 G B 2 3 0 7 4 7 3 、 G B 2 3 3 3 7 7 7 に記載されているようなボラート化合物である。上記の化合物は、単独にまたは任意に適切な共開始剤、例えばアミン、チオール、ホスフィン、マレイミド等と組み合わせて使用される。 40

## 【0091】

ベンゾフェノン、ベンゾフェノン誘導体、アセトフェノン、アセトフェノン誘導体、ハロメチルベンゾフェノン、ハロメチルアリールスルホン、ジアルコキシアセトフェノン、アントラセン、アントラセン誘導体、チオキサントン、チオキサントン誘導体、3 - ケトクマリン、3 - ケトクマリン誘導体、アントラキノン、アントラキノン誘導体、 - ヒド 50

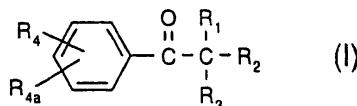
ロキシまたは - アミノアセトフェノン誘導体、 - スルホニルアセトフェノン誘導体、 4 - アロイル - 1 , 3 - ジオキソラン、 ベンゾインアルキルエーテルおよびベンジルケタール、 フェニルグリオキサラートおよびその誘導体、 フェニルグリオキサラート二量体、 ペルエステル、 モノアシルホスフィンオキシド、 ビスアシルホスフィンオキシド、 トリスアシルホスフィンオキシド、 ハロメチルトリアジン、 チタノセン、 ボラート化合物、 O - アシルオキシム化合物、 カンホルキノン誘導体、 ヨードニウム塩、 スルホニウム塩、 鉄アリール錯体 (iron aryl complexes) 、 オキシムスルホン酸エステルおよび光潜在性アミンからなる群から選択される化合物が、 成分 (d) として特に適切である。

## 【0092】

本発明に係る硬化方法におけるフリーラジカル光開始剤として関心がもたれるのは、 特に、 式 I 、 II 、 III または / および IV

## 【0093】

## 【化29】



## 【0094】

(式中、

R<sub>1</sub> は、 C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub> アルキルまたは C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub> アルコキシであり、

R<sub>2</sub> は、 フェニル、 OR<sub>5</sub> または NR<sub>7</sub>R<sub>8</sub> であり、

R<sub>3</sub> は、 R<sub>1</sub> に対して与えられた定義の 1 つを有するか、 または C<sub>3</sub> ~ C<sub>12</sub> アルケニル、 フェニル - C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> アルキルもしくは C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> アルキルフェニル - C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> アルキルであるか、

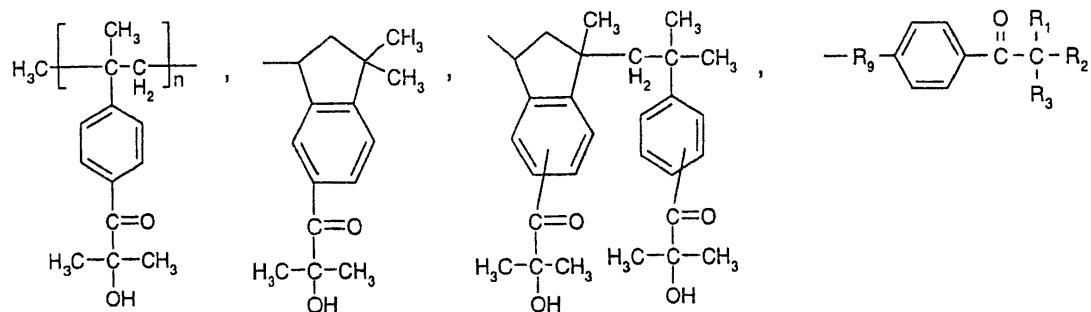
あるいは R<sub>1</sub> および R<sub>3</sub> は、 それらが結合する炭素原子と一緒にになって、 シクロヘキシリ環を形成し、

R<sub>2</sub> は、 R<sub>1</sub> および R<sub>3</sub> が両方ともアルコキシである場合、 フェニルであり、

R<sub>4</sub> および R<sub>4a</sub> は、 それぞれ互いに独立して、 水素、 C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub> アルキル、 C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub> ヒドロキシアルキル、 OR<sub>5</sub> 、 SR<sub>6</sub> 、 NR<sub>7</sub>R<sub>8</sub> 、 ハロゲン、

## 【0095】

## 【化30】



## 【0096】

、 または一価の直鎖もしくは分岐したシロキサンラジカルであり；

n は、 1 ~ 10 の数であり、

R<sub>5</sub> および R<sub>6</sub> は、 それぞれ互いに独立して、 水素、 C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub> アルキル、 C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub> アルケニル、 フェニル、 ベンジル、 Si (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> または - [C<sub>a</sub>H<sub>2a</sub>X]<sub>b</sub> - R<sub>10</sub> であり、

、 R<sub>7</sub> および R<sub>8</sub> は、 それぞれ互いに独立して、 水素、 C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub> アルキル、 または C<sub>2</sub> ~ C<sub>5</sub> ヒドロキシアルキルであるか、 あるいは R<sub>7</sub> および R<sub>8</sub> は、 それらが結合する N 原子と一緒にになって、 5 - または 6 - 員環を形成し、 ここで、 それはまた、 O 原子または NR<sub>11</sub> 基

10

20

30

40

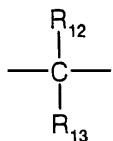
50

を含有していてもよく、

R<sub>9</sub>は、単結合、O、S、NR<sub>11</sub>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-または

【0097】

【化31】



【0098】

10

であり、

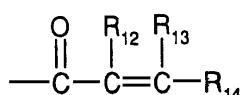
aおよびbは、それぞれ互いに独立して、1~12の数であり、

Xは、S、OまたはNR<sub>11</sub>であり、

R<sub>10</sub>は、水素、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキル、または

【0099】

【化32】



20

【0100】

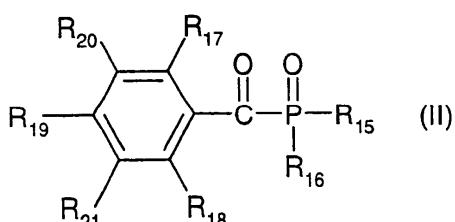
であり、

R<sub>11</sub>は、水素、フェニル、フェニル-C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルまたはC<sub>2</sub>~C<sub>5</sub>ヒドロキシアルキルであり、そして

R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>およびR<sub>14</sub>は、それぞれ互いに独立して、水素またはメチルである)、

【0101】

【化33】



30

【0102】

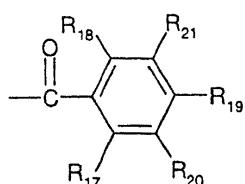
(式中、

R<sub>15</sub>およびR<sub>16</sub>は、それぞれ互いに独立して、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルコキシ、非置換またはOR<sub>22</sub>、SR<sub>23</sub>、NR<sub>24</sub>R<sub>25</sub>、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルもしくはハロゲン置換基の一つ以上によって置換されているフェニルであるか、あるいは

R<sub>15</sub>およびR<sub>16</sub>は、ビフェニルイル、ナフチル、フェニル-C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキルまたは

【0103】

【化34】



【0104】

であり、

40

$R_{17}$  および  $R_{18}$  は、それぞれ互いに独立して、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_3 F_3$  またはハロゲンであり、

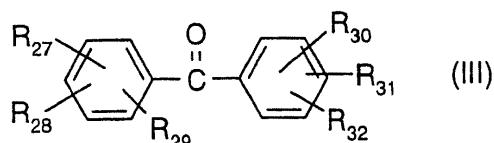
$R_{19}$ 、 $R_{20}$  および  $R_{21}$  は、それぞれ互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_3 F_3$  またはハロゲンであり、

$R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{24}$  および  $R_{25}$  は、それぞれ互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキル、 $C_2 \sim C_{12}$  アルケニル、 $C_3 \sim C_8$  シクロアルキル、フェニル、ベンジル、または $O$  原子によって中断され、そして非置換もしくは $O H$  または $S H$  によって置換されている $C_2 \sim C_{20}$  アルキルであるか、あるいは  $R_{24}$  および  $R_{25}$  は、それらが結合する $N$  原子と一緒にになって、5-または6-員環を形成し、ここで、それはまた、 $O$  原子または $S$  原子または $N R_{26}$  基を含有していてもよく、そして

$R_{26}$  は、水素、フェニル、フェニル- $C_1 \sim C_4$  アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルまたは $C_1 \sim C_{12}$  ヒドロキシアルキルである）、

【0105】

【化35】



【0106】

(式中、

$R_{27}$ 、 $R_{28}$ 、 $R_{29}$ 、 $R_{30}$ 、 $R_{31}$  および  $R_{32}$  は、それぞれ互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_4$  アルキル、フェニル、ナフチル、- $OR_{35}$ 、- $SR_{35}$ 、- $(CO)O(C_1 \sim C_4$  アルキル)、ハロゲン、 $NR_{33}R_{34}$  または一価の直鎖もしくは分岐したシロキサンラジカルであるか、あるいは  $R_{29}$  および  $R_{30}$  は、それぞれカルボニル基に対して $o$ -位置に存在して、一緒にになって $S$  原子を形成しており、そして

$R_{33}$  および  $R_{34}$  は、それぞれ互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_4$  アルキル、 $C_2 \sim C_6$  ヒドロキシアルキルであるか、あるいは

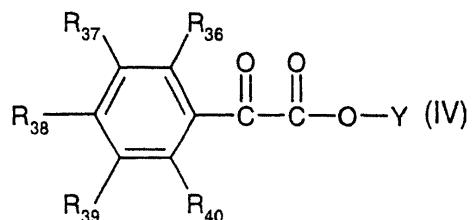
$R_{33}$  および  $R_{34}$  は、それらが結合する $N$  原子と一緒にになって、5-または6-員環を形成しており、ここで、それはまた、 $O$  原子または $NR_{11}$  基を含有していてもよく、そして

$R_{35}$  は、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキル、 $C_2 \sim C_6$  ヒドロキシアルキル、またはフェニルである)

、

【0107】

【化36】



【0108】

(式中、

$R_{36}$ 、 $R_{37}$ 、 $R_{38}$ 、 $R_{39}$  および  $R_{40}$  は、それぞれ互いに独立して、水素、非置換もしくは $O H$ 、 $C_1 \sim C_4$  アルコキシ、フェニル、ナフチル、ハロゲン、 $C N$  によって、および/または $-OCOR_{41}$  によって、置換されている $C_1 \sim C_{12}$  アルキル、または一つ以上の $O$  原子によって中断されている $C_2 \sim C_{12}$  アルキルであるか、あるいは  $R_{36}$ 、 $R_{37}$ 、 $R_{38}$ 、 $R_{39}$  および  $R_{40}$  は、 $OR_{42}$ 、 $SR_{43}$ 、 $NR_{44}R_{45}$ 、ハロゲン、一価の直鎖もしくは分岐したシロキサンラジカル、または非置換もしくは1もしくは2個の $C_1 \sim C_4$  アルキルまたは

10

20

30

40

50

/ および 1 もしくは 2 個の C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> - アルコキシ置換基によって置換されているフェニルであり、置換基 O R<sub>42</sub>、 S R<sub>43</sub>、 N R<sub>44</sub> R<sub>45</sub> は、フェニル環上のさらなる置換基と一緒になって、もしくはフェニル環の炭素原子の 1 個と一緒になって、ラジカル R<sub>42</sub>、 R<sub>43</sub>、 R<sub>44</sub> および / または R<sub>45</sub> を介して 5 - もしくは 6 - 員環を形成することが可能であり、

R<sub>41</sub> は、C<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub> アルキル、または非置換もしくは 1 ~ 3 個の C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル、および / または 1 ~ 3 個の C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルコキシ置換基によって置換されているフェニルであり、

R<sub>42</sub> および R<sub>43</sub> は、それぞれ互いに独立して、水素、非置換もしくは O H、C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルコキシ、フェニル、フェノキシによって、または / および - O C O R<sub>41</sub> によって、置換されている C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub> アルキル、または 1 個以上の O 原子によって中断されている C<sub>2</sub> ~ C<sub>12</sub> アルキルであるか、あるいは R<sub>42</sub> および R<sub>43</sub> は、非置換もしくは C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルコキシ、フェニルによって、または / および C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキルによって置換されているフェニルであるか、あるいは R<sub>42</sub> および R<sub>43</sub> は、C<sub>3</sub> ~ C<sub>6</sub> アルケニル、シクロペンチル、シクロヘキシルまたはナフチルであり、

R<sub>44</sub> および R<sub>45</sub> は、それぞれ互いに独立して、水素、非置換もしくは O H、C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルコキシによって、または / および フェニルによって、置換されている C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub> アルキル、または 1 個以上の O 原子によって中断されている C<sub>2</sub> ~ C<sub>12</sub> アルキルであるか、あるいは R<sub>44</sub> および R<sub>45</sub> は、フェニル、- C O R<sub>41</sub> または S O<sub>2</sub> R<sub>46</sub> であるか、あるいは R<sub>44</sub> および R<sub>45</sub> は、それらが結合する N 原子と一緒になって、5 - 、6 - または 7 - 員環を形成し、ここで、それらはまた、- O - または - N R<sub>47</sub> - によって中断されていてもよく、

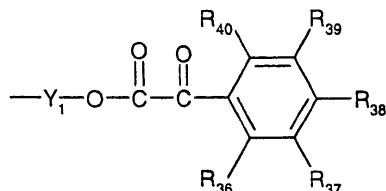
R<sub>46</sub> は、C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub> アルキル、フェニルまたは 4 - メチルフェニルであり、

R<sub>47</sub> は、水素、非置換もしくは O H によって、もしくは C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルコキシによって、置換されている C<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub> アルキルであるか、または非置換もしくは O H、C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキルによって、もしくは C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルコキシによって置換されているフェニルであり、

Y は、

【 0 1 0 9 】

【 化 3 7 】



【 0 1 1 0 】

、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> アルキル、フェニル、ナフチル、フェニル - C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル、または一価の直鎖もしくは分岐したシロキサンラジカルであり、

Y<sub>1</sub> は、C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub> アルキレン、C<sub>4</sub> ~ C<sub>8</sub> アルケニレン、C<sub>4</sub> ~ C<sub>8</sub> アルキニレン、シクロヘキシレン、1 個以上の - O - 、- S - もしくは - N R<sub>48</sub> - によって中断されている C<sub>4</sub> ~ C<sub>40</sub> アルキレンであるか、またはフェニレンであるか、あるいは Y<sub>1</sub> は、基

【 0 1 1 1 】

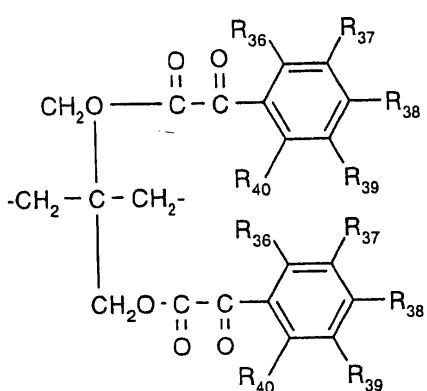
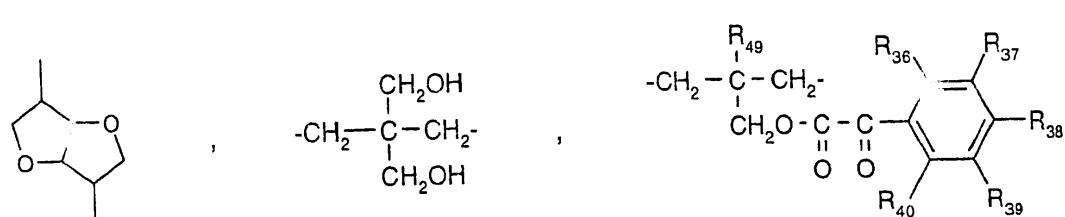
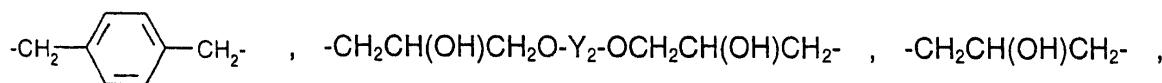
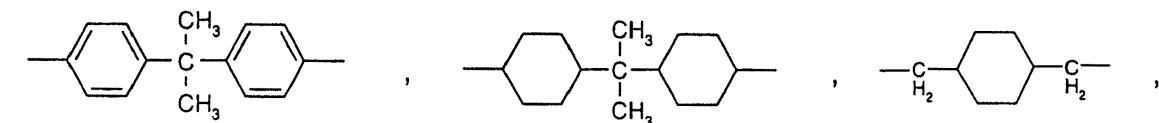
10

20

30

40

## 【化38】



## 【0112】

、または二価の直鎖もしくは分岐したシロキサンラジカルであり、

Y<sub>2</sub>は、式 - C H<sub>2</sub> C H ( O H ) C H<sub>2</sub> O - Y<sub>2</sub> - O C H<sub>2</sub> C H ( O H ) C H<sub>2</sub> - の他はY<sub>1</sub>と同一の定義を有しております、

R<sub>48</sub>は、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルまたはフェニルであり、そして

R<sub>49</sub>は、水素、C H<sub>2</sub> O HまたはC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキルである)

の化合物である。

## 【0113】

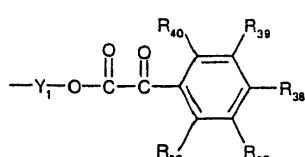
関心がもたれるものは、組成物中の成分(d)が、式Iまたは/およびIIの少なくとも1個の化合物、特に式Iの化合物と式IIの化合物の混合物である、上記のような方法である。

## 【0114】

好みしい組成物は、成分(d)として、R<sub>2</sub>がN R<sub>7</sub> R<sub>8</sub>である式Iの化合物、または/および式IIの化合物、または/およびYが、

## 【0115】

## 【化39】



## 【0116】

10

20

30

40

50

である式 I V の化合物を含む。

【0117】

$C_1 \sim C_{12}$ アルキルは、直鎖または分岐しており、例えば、 $C_1 \sim C_8$ -、 $C_1 \sim C_6$ -、または $C_1 \sim C_4$ -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、ウンデシルまたはドデシルがある。

【0118】

$C_1 \sim C_{12}$ ヒドロキシアルキルおよび $C_2 \sim C_5$ ヒドロキシアルキルは、例えば上記のような $C_1 \sim C_{10}$ -、 $C_2 \sim C_{10}$ -、 $C_1 \sim C_8$ -、 $C_2 \sim C_8$ -、 $C_2 \sim C_4$ -および $C_1 \sim C_4$ -アルキルであるが、OHによってモノ-またはポリ-置換されている。例えば、1~6個、1~4個または1~2個のOH置換基が、アルキルラジカルに位置している。例としては、ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、ジヒドロキシプロピル、ヒドロキシプロピル、ジヒドロキシエチル、特にヒドロキシエチルがある。

10

【0119】

$C_3 \sim C_8$ シクロアルキルは、少なくとも一つの環、例えばシクロプロピル、シクロペンチル、メチルシクロペンチル、シクロヘキシル、メチルもしくはジメチルシクロヘキシルまたはシクロオクチル、特にシクロペンチルまたはシクロヘキシル、好ましくはシクロヘキシルを含む直鎖または分岐したアルキルである。

【0120】

20

O原子によって1回以上中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルは、例えばOにより1~9回、例えば1回~7回、または1回もしくは2回中断されている。ラジカルが複数のO原子により中断されるとき、O原子は、少なくとも1個のメチレン基により互いに分離される。このようにして、構造単位、例えば $-CH_2-O-CH_3$ 、 $-CH_2CH_2-O-CH_2$ 、 $CH_3$ 、 $-[CH_2CH_2O]_y-CH_3$ 、(式中 $y = 1 \sim 9$ である)、 $- (CH_2CH_2O)_{7}CH_2CH_3$ 、 $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2CH_3$ または $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_3$ が得られる。

【0121】

$C_1 \sim C_{12}$ アルコキシは、直鎖または分岐したラジカルを示し、例えば $C_1 \sim C_8$ -、 $C_1 \sim C_6$ -または $C_1 \sim C_4$ アルコキシである。例としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブチルオキシ、sec-ブチルオキシ、イソブチルオキシ、tert-ブチルオキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、2,4,4-トリメチルペンチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、オクチルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシまたはドデシルオキシで、特にはメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブチルオキシ、sec-ブチルオキシ、イソブチルオキシ、tert-ブチルオキシ、更に特にはメトキシがある。

30

【0122】

$C_2 \sim C_{12}$ アルケニルラジカルは、モノ-またはポリ-不飽和でもよく、直鎖または分岐していてもよく、例えば $C_2 \sim C_8$ -、 $C_2 \sim C_6$ -、 $C_4 \sim C_8$ -、 $C_4 \sim C_6$ -、 $C_6 \sim C_8$ -または $C_2 \sim C_4$ アルケニルである。例は、ビニル、アリル、メタアリル、1,1-ジメチルアリル、1-ブテニル、2-ブテニル、1,3-ペンタジエニル、1-ヘキセニル、1-オクテニル、デセニルまたはドデセニル、特にはアリルである。 $C_2 \sim C_8$ アルケニルとしての $R_4$ は、例えば $C_2 \sim C_6$ -、特には $C_2 \sim C_4$ アルケニルである。

40

【0123】

フェニル- $C_1 \sim C_6$ アルキルは、例えばベンジル、フェニルエチル、-メチルベンジル、フェニルペンチル、フェニルヘキシルまたは-ジメチルベンジル、特にはベンジルである。フェニル- $C_1 \sim C_4$ アルキル、特にフェニル- $C_1 \sim C_2$ アルキルが好ましい。

【0124】

$C_1 \sim C_6$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_6$ アルキルは、例えば2,4,6-トリメチルベン

50

ジル、2,6-ジメチルベンジル、2,4,6-トリメチルフェニルエチル、4-メチルベンジルまたは4-メチルフェニルエチル、特には2,4,6-トリメチルベンジルである。

【0125】

置換フェニルは、フェニル環上でモノ-乃至ペンタ-置換、例えばモノ-、ジ-またはトリ-置換、特にはモノ-またはジ-置換されている。

【0126】

ハロゲンは、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素、特には塩素または臭素、好ましくは塩素である。

【0127】

$R_7$ および $R_8$ または $R_{24}$ および $R_{25}$ または $R_{33}$ および $R_{34}$ は、それらが結合するN原子と一緒になっていすれの場合にも、O原子またはS原子またはNR<sub>11</sub>またはNR<sub>26</sub>基を含有していてもよい5-または6-員環を形成し、そのような環は、例えば飽和または不飽和環、例えばアジリジン、ピロール、ピロリジン、オキサゾール、チアゾール、ピリジン、1,3-ジアジン、1,2-ジアジン、ペリジンまたはモルホリンである。

【0128】

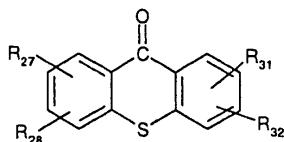
式I I Iにおいて、 $R_{29}$ および $R_{30}$ は、それぞれカルボニル基に対してo-位置に存在して、一緒になってS原子を形成するとき、チオキサントン構造：

【0129】

【化40】

10

20



【0130】

が得られる。

【0131】

本出願の文脈における一価または二価の直鎖もしくは分岐したシロキサンラジカルはまた、例えば直鎖または分岐したアルキレン単位またはオキサアルキレン単位を含んでもよい。

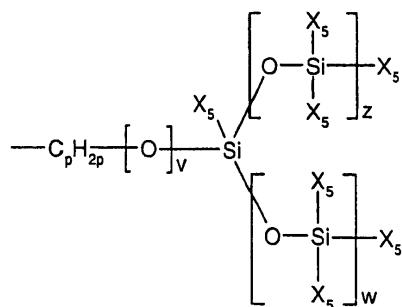
30

【0132】

一価の直鎖もしくは分岐したシロキサンラジカルは、例えば下記のラジカル：

【0133】

【化41】



40

【0134】

(式中、vは0または1であり；wは0~100の数であり、zは0~100の数であり；そして $X_5$ は $C_1$ ~ $C_4$ アルキルである)であると理解されるべきである。ラジカル $C_pH_{2p}$ は、直鎖または分岐している。

【0135】

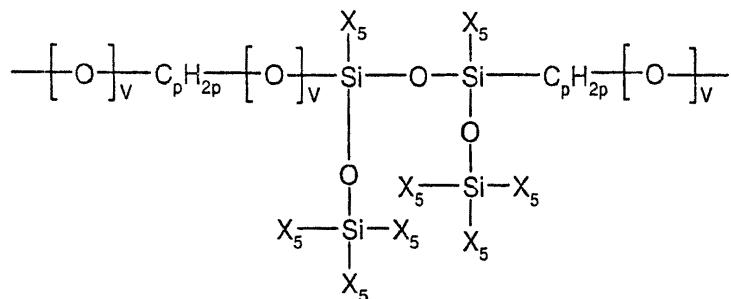
二価の直鎖または分岐したシロキサンラジカルの例も同様に、例えば直鎖もしくは分岐

50

したアルキレン単位またはオキサアルキレン単位、例えば下記ラジカル：

【0136】

【化42】



10

【0137】

を含んでもよい。

【0138】

シロキサンラジカルを有する適切な光開始剤の例は、EP 1 0 7 2 3 2 6、WO 0 2 / 1 4 4 3 9、WO 0 2 / 1 4 3 2 6、国際出願番号 EP 0 3 / 0 0 8 2 0 および EP 0 3 / 0 0 8 1 9 に見出される。

【0139】

上記のような光開始剤化合物は、技術的に知られている。それらのいくつかは市販されており、その製法は文献に発表されており、当業者に知られている。- ヒドロキシケトン類の製法は、例えば EP 3 0 0 2、EP 1 6 1 4 6 3、EP 4 8 7 9 9 3、EP 3 6 8 8 5 0 に開示され、- アミノアセトフェノン類の製法は、EP 3 0 0 2、EP 2 8 4 5 6 1、EP 8 0 5 1 5 2 に開示されている。モノ-、ビス- およびトリス- アシルホスフイン酸化物の製法は、例えば EP 7 5 0 8、EP 1 8 4 0 9 5、WO 9 6 / 0 7 6 6 2 で知られている。

20

【0140】

本発明の方法において好ましいフリーラジカル光開始剤は、例えば 1 - ベンゾイルシクロヘキサノール (Irgacure (登録商標) 1 8 4、Ciba Speialitatenchemie)、1 - [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェニル] - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - プロパン - 1 - オン (Irgacure (登録商標) 2 9 5 9、Ciba Speialitatenchemie)、[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、2, 2 - ジメトキシ - 1, 2 - ジフェニルエタン - 1 - オン (Irgacure (登録商標) 6 5 1、Ciba Speialitatenchemie)、(4 - モルホリノ - ベンゾイル) - 1 - ベンジル - 1 - ジメチルアミノ - プロパン (Irgacure (登録商標) 3 6 9、Ciba Speialitatenchemie)、(4 - メチルチオベンゾイル) - 1 - メチル - 1 - モルホリノ - エタン (Irgacure (登録商標) 9 0 7、Ciba Speialitatenchemie)、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - [4 - (4 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - イル) ベンジル) フェニル] - プロパン；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 (Irgacure (登録商標) 8 1 9、Ciba Speialitatenchemie)、ビス (2, 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2, 4, 4 - トリメチルペンチ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) - (2, 4 - ジベンチルオキシフェニル) - ホスフィンオキシド、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - プロパン (Darocur (登録商標) 1 1 7 3、Ciba Speialitatenchemie)、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - (4 - イソプロピル - フェニル) - プロパン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - (4 - ドデシル - フェニル) - プロパン、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル - フェニル - ホスフィン酸エチルエステル、ポリ {2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - [4 - (1 - メチルビニル) フェニル] プロパン - 1 - オン}、ビス (5 - 2, 4 - シクロペンタジエン - 1 - イル) - ビス [2, 6 - ジフルオロ - 3 -

30

40

50

(1H-ピロール-1-イル)フェニル]チタニウム(Irgacure(登録商標784、Ciba Speialitatenchemie)、2,4,6-トリメチルベンゾフェノンおよび4-メチルベンゾフェノンの混合物；2,4,6-トリメチル-4-フェニルベンゾフェノン、3-メチル-4-フェニルベンゾフェノン、メチルフェニルグリオキシラート、5,5-オキソジ(エチレンオキシジカルボニルフェニル)、4-ジメチルアミノ-フェニルグリオキシル酸メチルエステル、チオキサントン、クロロチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、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、3,3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、1-クロロ-4-プロポキシ-チオキサントン、2,4-ジメチル-チオキサントンもしくは2,4-ジエチル-チオキサントンである。もちろん、上記化合物のいかなる混合物を使用することもまた、可能である。

## 【0141】

また適切なのは、例えばシロキサン含有ラジカルを含む光開始剤化合物である。そのような化合物は、本発明に係る方法によって硬化される表面被覆、特に自動車の仕上げでの使用に特に適する。そのような場合、光開始剤は、硬化される配合剤においてできるだけ均一に分布しないで、硬化される被覆材料の表面で選択的に濃縮されるようになる。すなわち、開始剤は、配合剤の表面に対して特異的に方向付けられるようになる。硬化される配合剤がシロキサンを含有する場合、そのようなシロキサン含有光開始剤を使用することは特に有利である、なぜなら、それらは、配合剤において開始剤の均一な分布を確実にするからである。

## 【0142】

光開始剤の更に適切な例は、J. V. Crivello, K. Dietliker, Photoinitiators for Free Radical, Cationic & Anionic Photopolymerisation, Vol. III, 2nd edition, insbesondere pages 276-298である。

本発明の文脈において、上記リストは、ほんの1例としてであって決して限定ではないと理解されるべきである。

## 【0143】

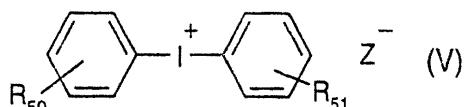
架橋成分(b)に適する光開始剤は、例えばカチオン性光開始剤、例えばUS 4 950 581中18欄60行～19欄10行に記載されているような芳香族スルホニウム、ホスホニウムまたはヨードニウム塩、あるいは、例えばGB 2 348 644, US 4 450 598, US 4 136 055, WO 00/10972, WO 00/26219に記載されているような( <sup>6</sup>-イソプロピルベンゼン)( <sup>5</sup>-シクロペニタジエニル)鉄(II)ヘキサフルオロホスファートまたはオキシム系光潜在性酸などのシクロペニタジエニルアレン-鉄(II)錯塩である。

## 【0144】

好ましい光潜在性酸は、例えば、式V、VI、VIIまたは/およびVIIa

## 【0145】

## 【化43】



## 【0146】

(式中、

R<sub>50</sub>およびR<sub>51</sub>は、それぞれ互いに独立して、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキル、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルコキシ、OH-置換C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルコキシ、ハロゲン、C<sub>2</sub>～C<sub>12</sub>アルケニル、シクロアルキル、特に、メチル、イソプロピル、またはイソブチルであり、そしてZは、アニオン、特に

## 【0147】

10

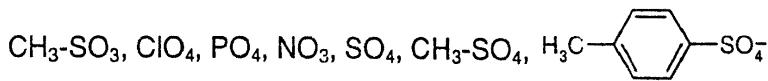
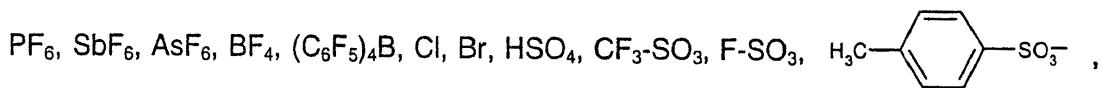
20

30

40

50

【化44】



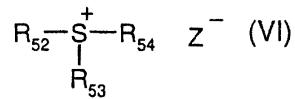
【0148】

である)、

10

【0149】

【化45】



【0150】

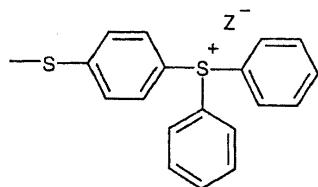
(式中、

$\text{R}_{52}$ 、 $\text{R}_{53}$ および $\text{R}_{54}$ は、それぞれ互いに独立して、非置換のフェニルまたは $-\text{S-}$ フエニルによって、もしくは

20

【0151】

【化46】



【0152】

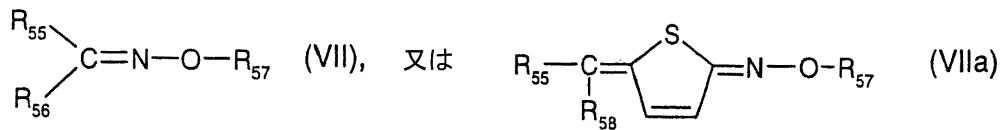
によって、置換されているフェニルであり、

30

 $\text{Z}$ は、上記で定義されたとおりである)、

【0153】

【化47】



【0154】

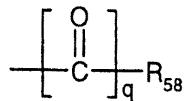
(式中、

40

 $\text{R}_{55}$ は、

【0155】

【化48】

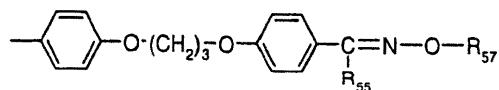


【0156】

、 $(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{O-C}_1\sim\text{C}_4$ アルキル、 $\text{CN}$ または $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ ハロアルキルであり、

50

$R_{56}$ は、 $R_{55}$ に対して与えられた定義の1つを有するか、または  
【0157】  
【化49】



【0158】

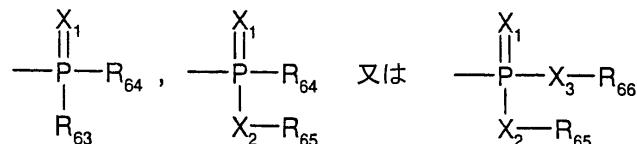
であり、

$R_{57}$ は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルスルホニル、 $C_1 \sim C_{10}$ ハロアルキルスルホニル、カンホリルスルホニル、フェニル- $C_1 \sim C_3$ アルキルスルホニル、 $C_3 \sim C_{30}$ シクロアルキルスルホニル、フェニルスルホニル、ナフチルスルホニル、アントラシルスルホニルまたはフェナントリルスルホニルであり、ラジカル $C_3 \sim C_{30}$ シクロアルキルスルホニル、フェニル- $C_1 \sim C_3$ アルキル-スルホニル、フェニルスルホニル、ナフチルスルホニル、アントラシルスルホニルおよびフェナントリルスルホニルの基シクロアルキル、フェニル、ナフチル、アントラシルおよびフェナントリルは、非置換であるか、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、CN、NO<sub>2</sub>、 $C_1 \sim C_{16}$ アルキル、フェニル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、フェノキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキル-O(CO)-、 $C_1 \sim C_4$ アルキル-(CO)O-、 $R_{67}OSO_2$ -および/または-NR<sub>60</sub>R<sub>61</sub>の1個以上の置換基によって置換されているか、あるいは

$R_{57}$ は、 $C_2 \sim C_6$ ハロアルカノイル、ハロベンゾイル、

【0159】

【化50】



【0160】

(ここで $X_1$ 、 $X_2$ および $X_3$ は、それぞれ互いに独立して、OまたはSであり、qは、0または2である)であり、

$R_{58}$ は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、シクロヘキシル、カンホリル、非置換フェニルまたは水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、OR<sub>59</sub>、SR<sub>59</sub>もしくはNR<sub>60</sub>R<sub>61</sub>置換基の1個以上によって置換されているフェニルであり、

$R_{59}$ は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、フェニル、フェニル- $C_1 \sim C_4$ アルキルまたは $C_1 \sim C_{12}$ ヒドロキシアルキルであり、

$R_{60}$ および $R_{61}$ は、それぞれ互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_2 \sim C_6$ ヒドロキシアルキルであるか、あるいは

$R_{60}$ および $R_{61}$ は、それらが結合するN原子と一緒にになって、5-または6-員環を形成し、ここで、それらはまた、O原子またはNR<sub>62</sub>基を含有していてもよく、

$R_{62}$ は、水素、フェニル、フェニル- $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルまたは $C_2 \sim C_5$ ヒドロキシアルキルであり、

$R_{63}$ 、 $R_{64}$ 、 $R_{65}$ および $R_{66}$ は、それぞれ互いに独立して、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル；あるいは非置換のまたは $C_1 \sim C_4$ アルキルによって、もしくはハロゲンによって、置換されているフェニルであり、そして

$R_{67}$ は、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、フェニルまたはトリルである)の化合物である。

【0161】

ラジカルの具体的な意味は、上記のとおりである。

式V、VI、VIIおよびVIIaの化合物は、一般的に知られていて、時として市販されている。その製法は、当業者に知られ、しばしば文献に記載されている。

10

20

30

40

50

## 【0162】

適切なヨードニウム塩は、例えばトリルクミルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラート、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ナートまたはヘキサフルオロホスファート(SarCat(登録商標)CD1012; Sartomer)、トリルクミルヨードニウムヘキサフルオロホスファート、4-イソブチルフェニル-4-メチルフェニルヨードニウム-ヘキサフルオロホスファート(lrgacure(登録商標)250、Ciba Spezialitaten chemie)、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ァートまたはヘキサフルオロアンチモナート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモナートまたはヘキサフルオロホスファート、ビス(4-メチルフェニル)-ヨードニウムヘキサフルオロホスファート、ビス(4-メトキシフェニル)-ヨードニウムヘキサフルオロホスファート、4-メチルフェニル-4-エトキシフェニルヨードニウム-ヘキサフルオロホスファート、4-メチルフェニル-4-ドデシルフェニルヨードニウム-ヘキサフルオロホスファート、4-メチルフェニル-4-フェノキシフェニルヨードニウム-ヘキサフルオロホスファートである。記載された全てのヨードニウム塩のうち、他のアニオンを有する化合物はまた、もちろん好適である。ヨードニウム塩の製法は、当業者に知られ、文献、例えば U.S.4,151,175、U.S.3,862,333、U.S.4,694,029、E.P.5,628,97、U.S.4,399,071、U.S.6,306,555、W.O.9,8/4,664,47、J.V.Crivello, "Photoinitiated Cationic Polymerization" in: U.V. Curing: Science and Technology, Editor S.P. Pappas, pages 24-77, Technology Marketing Corporation, Norwalk, Conn. 1980, ISBN No.0-68623773-0; J.V.Crivello, J.H.W. Lam, Macromolecules, 10, 1307 (1977) and J.V.Crivello, Ann. Rev. Mater. Sci. 1983, 13, pages 173-190 and J.V.Crivello, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, Vol.37, 4241-4254 (1999)に記載されている。

## 【0163】

適切なスルホニウム塩は、例えばCyraacure(登録商標)UVI-6990、Cyraacure(登録商標)UVI-6974(Union Carbide)、Degacure(登録商標)KI85(Degussa)、SP-55、SP-150、SP-170(Asahi Denka)、GE UVE1014(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ァート; Sartomer)、SarCat(登録商標)CD1010(=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ナート; Sartomer)、SarCat(登録商標)CD1011(=混合トリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスファート; Sartomer)の下、入手可能である。

## 【0164】

適切なオキシムスルホナートおよびその製法は、例えばW.O.0/10972、W.O.0/2,621,9、GB 2,348,644, U.S.5,450,598、W.O.9,8/1,033,5、W.O.9,9/0,142,9、E.P.7,807,29、E.P.8,212,74、U.S.5,237,059、E.P.5,71,330、E.P.2,414,23、E.P.1,396,09、E.P.3,619,07、E.P.1,996,72、E.P.4,86,15、E.P.1,215,8に見出すことができる。

## 【0165】

更なる光潜在性酸供与体の要約は、M.Shirai and M.Tsunooka in Prog.Polym.Sci., Vol.21, 1-45(1996)による総説の形態で与えられる。

## 【0166】

本発明に係る方法において好ましい光潜在性酸は、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ナート、4-(2-ヒドロキシ-テトラデシル-1-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ナート、4-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ァート、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ァート、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(ペンタフルオロフェニル)ボラート、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

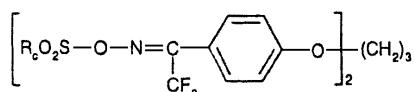
アート、4-イソブチルフェニル-4-メチルフェニルヨードニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボラート、4-イソブチルフェニル-4-メチルフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスファート、Union CarbideからCyra cure(登録商標)6974およびCyra cure(登録商標)UVI6990、(6-イソプロピルベンゼン)(5-シクロペントジエニル)鉄(II)ヘキサフルオロホスファートである。

## 【0167】

適切なオキシムスルホナートの例は、- (メチルスルホニルオキシイミノ) - 4-メトキシベンジルシアニド、- (オクチルスルホニルオキシイミノ) - 4-メトキシベンジルシアニド、- (メチルスルホニルオキシイミノ) - 3-メトキシベンジルシアニド、- (メチルスルホニルオキシイミノ) - 3,4-ジメチルベンジルシアニド、- (メチルスルホニルオキシイミノ) - チオフェン-3-アセトニトリル、- (イソプロピルスルホニルオキシイミノ) - チオフェン-2-アセトニトリル、シス/トランス- - (ドデシルスルホニルオキシイミノ) - チオフェン-2-アセトニトリル、

## 【0168】

## 【化51】



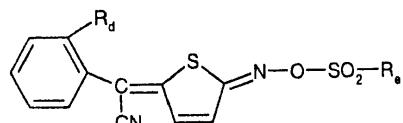
## 【0169】

20

(式中、 $\text{R}_c$ は、ハロアルキル、特に $\text{CF}_3$ 、およびアルキル、特にプロピルである)；

## 【0170】

## 【化52】



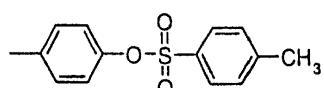
## 【0171】

(式中、 $\text{R}_d$ は、アルキル、特にメチルであり、そして $\text{R}_e$ は、アルキル、特にメチル、プロピル、オクチル、カンフォリル、p-トリルまたは

30

## 【0172】

## 【化53】



## 【0173】

である)などである。

## 【0174】

スルホン酸以外の酸を産するオキシム化合物も同様に適切であり、例えばWO00/26219に開示されている。

40

## 【0175】

本発明の文脈において、上記リストは、ほんの1例としてあって決して限定ではないと理解されるべきである。

## 【0176】

光潜在性塩基として、例えばキャップされたアミン化合物、例えば一般的には技術的に知られた光潜在性塩基が考慮に加わる。例は、前記の部類の化合物: o-ニトロベンジルオキシカルボニルアミン、3,5-ジメトキシ-, -ジメチルベンジルオキシカルボニルアミン、ベンゾイン、カルバメート、アニリドの誘導体、光潜在性グアニジン、一般的な光潜在性第3級アミン、例えば-ケトカルボン酸のアンモニウム塩もしくは他の力

50

ルボン酸塩、ベンズヒドリルアンモニウム塩、N-(ベンゾフェノニルメチル)-トリ-N-アルキルアンモニウムトリフェニルアルキルボラート、金属錯体に基づく光潜在性塩基、例えばコバルトアミン錯体、タンゲステンおよびクロミウムピリジニウムペニカルボニル錯体、金属に基づくアニオン発生光開始剤、例えばクロミウムおよびコバルト錯体「ライネットケ塩」もしくはメタロポルフィリン類、である。それらの例は、J.V.Crivello, K.Dietliker "Photoinitiators for Free Radical, Cationic & Anionic Photopolymerisation", Vol.III of "Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints", 2<sup>nd</sup> Ed., J.Wiley and Sons/SITA Technology (London), 1998に公開されている。

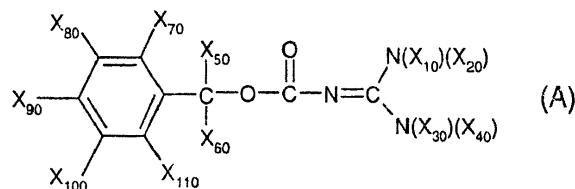
【0177】

10

また、本発明に係る組成物の成分(d)として適切なのは、WO 97/31033に記載されているような塩基である。それらは、特に第二アミン類、グアニジン類またはアミジン類に基づく潜在性塩基である。例は、式(A):

【0178】

【化54】



20

【0179】

(式中、X<sub>10</sub>、X<sub>20</sub>、X<sub>30</sub>、X<sub>40</sub>、X<sub>50</sub>、X<sub>60</sub>、X<sub>70</sub>、X<sub>80</sub>、X<sub>90</sub>、X<sub>100</sub>およびX<sub>110</sub>は、それぞれ互いに独立して、水素、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルキル、アリール、アリールアルキル、ハロゲン、アルコキシ、アリールオキシ、アリールアルキルオキシ、アリール-N-、アルキル-N-、アリールアルキル-N-、アルキルチオ、アリールチオ、アリールアルキルチオ、NO-、CN、カルボン酸エステルラジカル、カルボン酸アミドラジカルまたはケトンもしくはアルデヒドラジカルであるか、あるいはX<sub>10</sub>、X<sub>20</sub>、X<sub>30</sub>およびX<sub>40</sub>は、環構造を形成してもよいし、さらにX<sub>50</sub>、X<sub>60</sub>、X<sub>70</sub>、X<sub>80</sub>、X<sub>90</sub>、X<sub>100</sub>およびX<sub>110</sub>は、X<sub>10</sub>、X<sub>20</sub>、X<sub>30</sub>およびX<sub>40</sub>から独立して一つ以上のさらなる環構造を形成してもよい)の化合物である。

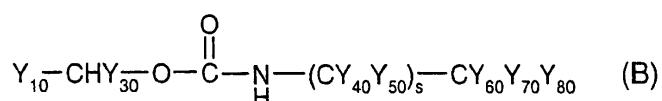
30

【0180】

他の適切な光潜在性塩基は、EP 764698に開示されている。それらは、キャップされたアミノ化合物、例えば式(B)

【0181】

【化55】



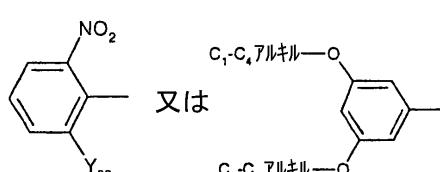
40

【0182】

(式中、Y<sub>10</sub>は、ラジカル

【0183】

【化56】



50

## 【0184】

であり；

$Y_{20}$ は、水素または $\text{NO}_2$ であり、

$Y_{30}$ は、水素または $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキルであり、

$Y_{40}$ 、 $Y_{50}$ 、 $Y_{60}$ 、 $Y_{70}$ および $Y_{80}$ は、それぞれ互いに独立して、水素または $\text{F}$ であり、そして

$s$ は、15～29の数である)の化合物である。

## 【0185】

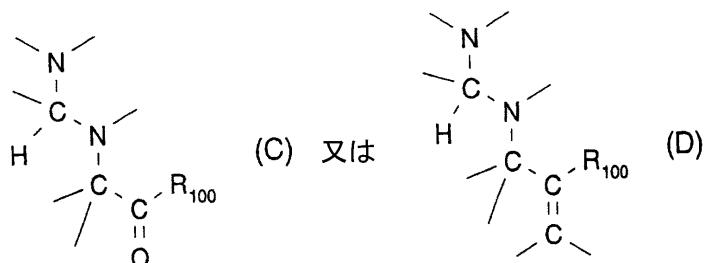
特に、EP 898202およびWO 98/32756に記載されているように - アミノケトン類に基づく化合物、WO 98/38195に開示されているように - アンモニウム、イミニウムもしくはアミジニウムケトン類およびアリールボラートに基づく化合物、およびWO 98/41524による - アミノアルケンに基づく化合物を使用することもまた、可能である。

## 【0186】

本発明に係る組成物において、アミジン基を可視光線または紫外線の照射で取り除いた化合物を使用することは好ましい。それらは式

## 【0187】

## 【化57】



## 【0188】

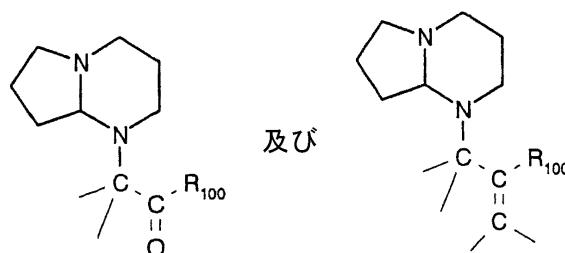
(式中、 $R_{100}$ は、吸収時に、隣接する炭素 - 窒素結合の開裂をもたらす、200～650nmの波長範囲の光を吸収できる芳香族または複素環式芳香族ラジカルである)の構造元素を含む。

## 【0189】

特に関心が持たれるのは

## 【0190】

## 【化58】



## 【0191】

である。

## 【0192】

$R_{100}$ の例は、フェニル、ビフェニル、ナフチル、フェナントリル、アントラシル、ピレニル、5,6,7,8-テトラヒドロ-2-ナフチル、5,6,7,8-テトラヒドロ-1-ナフチル、チエニル、ベンゾ[b]チエニル、ナフト[2,3-]チエニル、チアントレニル、ジベンゾフリル、クロメニル、キサンテニル、チオキサンチル、フェノキサンチニル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピラジニル、ピリミジニル、ビ

10

20

30

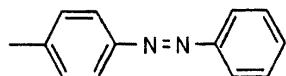
40

50

リダジニル、インドリジニル、イソインドリル、インドリル、インダゾリル、ブリニル、キノリジニル、イソキノリル、キノリル、フタラジニル、ナフチリジニル、キノキサリニル、キナゾリニル、シノリニル、ブテリジニル、カルバゾリル、-カルボリニル、フェナントリジニル、アクリジニル、ペリミジニル、フェナントロリニル、フェナジニル、イソチアゾリル、フェノチアジニル、イソキサゾリル、フラザニル、ターフェニル、スチルベニル、フルオレニルおよびフェノキサジニルであり、それらのラジカルは、非置換であるか、または例えばアルキル、アルケニル、アルキニル、ハロアルキル、NO<sub>2</sub>、アミノ基、N<sub>3</sub>、OH、CN、アルコキシ、アルキルチオ、アルキルカルボニル、アルコキシカルボニルによって、もしくはハロゲンによって、モノ-もしくはポリ-置換されているか、あるいはR<sub>100</sub>は、非置換であるか、または例えばアルキル、アルケニル、アルキニル、ハロアルキル、NO<sub>2</sub>、アミノ基、N<sub>3</sub>、OH、CN、アルコキシ、アルキルチオ、アルキルカルボニル、アルコキシカルボニルによって、もしくはハロゲンによって、モノ-もしくはポリ-置換されている

【0193】

【化59】



【0194】

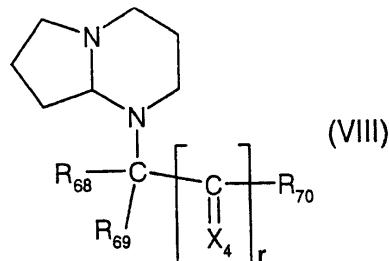
である。

【0195】

好ましい光潜在性塩基は、例えば、式VIII

【0196】

【化60】



【0197】

(式中、

rは、0または1であり、

X<sub>4</sub>は、CH<sub>2</sub>またはOであり、R<sub>68</sub>およびR<sub>69</sub>は、それぞれ互いに独立して、水素またはC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルキルであり、そしてR<sub>70</sub>は、非置換であるか、またはC<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキル-またはC<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルコキシ-置換フェニル、ナフチルもしくはビフェニリルである)の化合物である。

【0198】

式(C)、(D)および(VIII)の化合物の製造は、既知であり、WO 98 / 32756、WO 98 / 38195、WO 98 / 41524、WO 00 / 10964およびEP出願番号EP 02 / 11238に記載されている。これらの明細書はまた、そのような化合物の具体例を提供する。また光潜在性塩基供与体として適切なのは、EP 898202に記載されている-アミノケトン化合物、例えば(4-モルホリノベンゾイル)-1-ベンジル-1-ジメチルアミノ-プロパンまたは(4-メチルチオベンゾイル)-1-メチル-1-モルホリノ-エタンである。

10

20

30

40

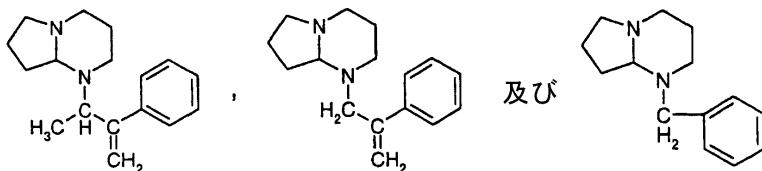
50

〔 0 1 9 9 〕

本発明に係る方法における好ましい光潜在性塩基の例は

【 0 2 0 0 】

【化 6 1】



10

〔 0 2 0 1 〕

である。

〔 0 2 0 2 〕

ある場合には、2個以上の光開始剤の混合物を使用することは、有利であるかもしれない。それらは、複数のフリーラジカル光開始剤の混合物、複数の光潜在性酸の混合物、複数の光潜在性塩基の混合物、およびまたフリーラジカル光開始剤と光潜在性酸（例えば、いわゆるハイブリッド系で使用される）との混合物、またはフリーラジカル光開始剤と光潜在性塩基との混合物、またはフリーラジカル光開始剤と光潜在性酸および光潜在性塩基との混合物であってもよい。

[ 0 2 0 3 ]

20

光重合性組成物は、組成物に基づき、0.01～20重量%、例えば0.05～15重量%、好ましくは0.1～20重量%、例えば1～15重量%、好ましくは1～5重量%の量で、有利に光開始剤(d)を含む。光開始剤の所定量は、その混合物が使用されるとき、添加された全ての光開始剤の合計に合致する。

〔 0 2 0 4 〕

特別な言及は、

( a ) 少なくとも 1 個のフリーラジカル重合性化合物、あるいは

(b) 酸の作用下で、重合反応、重縮合反応、または重付加反応を開始することができる少なくとも1個の化合物、あるいは

(c) 塩基の作用下で、重合反応、重縮合反応、または重付加反応を開始することができる少なくとも1個の化合物、あるいは

成分( a )および成分( b )の混合物、または

成分 ( a ) および成分 ( c ) の混合物、ならびに

(d) プラズマ放電により活性化可能な少なくとも 1 個の光潜在性化合物、を含む組成物が、基材、好ましくは三次元の基材、および特に金属もしくはプラスチック基材に適用され、その後、プラズマ放電室で硬化される方法になされるべきである。

[02051]

例えば、U.S.5,446,073に記載されるような配合剤は、またプラズマ硬化系と見なされるべきである。それらは、例えば電子供与体基を含む少なくとも1個の不飽和化合物と、電子受容体基を含む少なくとも1個の化合物とからなる電荷移動複合化合物を含む配合剤である。光開始剤は、一般的にはそのような配合剤を硬化させるためには必要とされない。例は、電子受容体基としてのマレイン酸、フマール酸もしくはイタコン酸エステル、アミド類およびアミドセミエステル類と、電子供与体基としてのビニルエーテルおよびアルケニルエーテル化合物との配合剤である。明確な記述としては、例えば上記の米国特許に言及がなされている。

40

【 0 2 0 6 】

光開始剤の添加なしでも硬化できるか、あるいはそれら自身が光開始剤として機能するこれらの系は、例えばマレイミド化合物（MI）または特にマレイミド／ビニルエーテル化合物（MI／VE）の組み合わせに基づくが、「ビニルエーテル」成分として他のビニールまたはアリル誘導体を使用することも可能である。また、マレイミドとスチリルオキ

50

シ化合物もしくは例えばビニルアミドとの組み合わせが、非光開始剤系として使用されることも可能である。

【0207】

適切なマレイミド成分の例は、ベルサミンのビスマレイミド、N-n-ブチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-tertブチルマレイミド、N-メチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(2,6-ジメチルフェニル)マレイミド、N-ベンジルマレイミド、シクロヘキシルエステルマレイミド、トリエチレングリコールビスマレイミドおよびまたトリスマレイミド化合物である。マレイミド類は、またオリゴマー形態であることもできる。

「ビニルエーテル」成分の例は、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-(\text{CO})-(\text{CH}_2)_2-(\text{CO})-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、トリス[(4-エテニルオキシ)ブチル]-1,2,4-フェニルトリカルボン酸エステル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、N-ビニルピロリドン、ビニルエーテル樹脂の芳香族ポリエステル、ビニルエーテル樹脂の多官能性ポリエステルおよび脂肪族ウレタンジビニルエーテル樹脂である。そのような系は、また例えばAylvin A. Diazらによって"Conference Proceedings Radtech Europe, 1999, Berlin", pp 473-482およびNorbert Pietschmannによる"Conference Proceedings Radtech Europe, 2001, Basel", pp 53-537に記載されている。他の適切なビニル-アクリレート系非光開始剤系は、例えばEP 1 260 557、US 2003/0021565およびUS 6 470 128に記載されている。

【0208】

従って、本発明はまた、

(1)少なくとも1個の電子受容体化合物、特にマレイミド化合物と、少なくとも1個の電子供与体化合物、特にビニルエーテル化合物との組み合わせ、および  
(2)場合により少なくとも1個のフリーラジカル重合性化合物(a)  
を含む組成物を硬化する方法であって、硬化が、プラズマ放電室で行われる方法に関する。

【0209】

本発明に係る方法を使用して、熱硬化性成分および紫外線硬化性成分の両方を含む組成物を硬化することも可能である。

従って、本発明はまた、

(a)場合により付加的にOH、NH<sub>2</sub>、COOH、エポキシまたはNCO基で官能化される、少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する、少なくとも1個のフリーラジカル重合性成分、および

(a1)メラミンと、もしくはメラミン誘導体と組み合わせた、またはブロック化もしくは非ブロック化ポリイソシネートと組み合わせた少なくとも1個のポリアクリラートまたは/およびポリエステルポリオール、あるいは

(a2)エポキシ官能性ポリエステルまたはポリアクリラートと組み合わせた少なくとも1個のカルボキシル-、無水物-もしくはアミノ官能性ポリエステルまたは/および少なくとも1個のカルボキシル-、無水物-もしくはアミノ-官能性ポリアクリラート、あるいは

(a3)(a1)と(a2)の混合物；

(d)プラズマ放電により活性化可能な少なくとも1個の光潜在性化合物、を含む組成物を硬化する方法であって、組成物の硬化がプラズマ放電室で行われ、場合により熱的前または後処理が行われる方法に関する。

【0210】

適切なフリーラジカル重合性成分(a)は、上記のものである。特に適切な成分(a)は、エチレン性不飽和二重結合に加えて、さらなる官能性基、例えばOH、NH<sub>2</sub>、CO、COOH、エポキシまたはNCOを含むものである。そのような化合物は、当業者に知られ、

10

20

30

40

50

そして技術的に広く使用されている。

【0211】

熱架橋性成分として、組成物は、例えばポリアクリラートまたは／およびポリエステルポリオールの組み合わせをメラミンまたは特にメラミン誘導体（a1）と組み合わせて含む。エポキシ-官能性ポリエステルまたはポリアクリラート（a2）と組み合わせた、カルボキシル-、無水物-もしくはアミノ-官能性ポリエステルまたは／およびカルボキシル-、無水物-もしくはアミノ-官能性ポリアクリラートの組み合わせもまた、適切である。そのような化合物は、同様に当業者にはよく知られている。もちろん、熱硬化性成分（a1）および（a2）のどのような望ましい混合物もまた、使用することは可能である。

10

【0212】

そのような系の例は、下記のとおりである：

ヒドロキシル基含有ポリアクリラート、ポリエステルおよび／またはポリエーテルならびに脂肪族もしくは芳香族ポリイソシアナートの二成分系；官能性ポリアクリラートおよびポリエポキシドの二成分系、該ポリアクリレートは、例えばEP898202に記載されているようにチオール、アミノ、カルボキシルおよび／または無水物基を含有する；フッ素改質もしくはシリコーン改質ヒドロキシル基含有ポリアクリラート、ポリエステルおよび／またはポリエーテルならびに脂肪族もしくは芳香族ポリイソシアナートの二成分系；（ポリ）ケチミンおよび脂肪族もしくは芳香族ポリイソシアナートの二成分系；（ポリ）ケチミンおよび不飽和アクリラート樹脂もしくはアセトアセタート樹脂もしくはメチル-

20

-アクリルアミド-メチルグリコラートの二成分系；（ポリ）オキサゾリジンおよび無水物基含有ポリアクリラートまたは不飽和アクリラート樹脂またはポリイソシアナートの二成分系；エポキシ基含有ポリアクリラートおよびカルボキシル基含有またはアミノ基含有ポリアクリラートの二成分系；アリルグリシジルエーテルに基づくポリマー；（ポリ）アルコールおよび／または（ポリ）チオールおよび（ポリ）イソシアナートの二成分系；

，-エチレン性不飽和カルボニル化合物および活性CH<sub>2</sub>基を含有しているポリマーの二成分系、該活性CH<sub>2</sub>基は、例えば（ポリ）マロネート基としてEP161697に記載されているように、主鎖もしくは側鎖かのいずれか、または両方に存在する。活性CH<sub>2</sub>基を有する他の化合物は、（ポリ）アセトアセタートおよび（ポリ）シアノアセタートである；活性CH<sub>2</sub>基を含有しているポリマー、該活性CH<sub>2</sub>基は、主鎖もしくは側鎖かのいずれか、または両方に存在する、あるいは活性CH<sub>2</sub>基を有するポリマー、例えば（ポリ）アセトアセタートまたは（ポリ）シアノアセタート、ならびにポリアルルデヒド架橋剤、例えばテレフタールアルデヒドの二成分系。そのような系は、例えばUrakarらのPolym. Prepr. (1994), 35, 933に記載されている。

30

【0213】

これらの組み合わせの中で、下記のものが特に好ましい：

ヒドロキシル基含有ポリアクリラート、ポリエステルおよび／またはポリエーテルならびに脂肪族もしくは芳香族ポリイソシアナートの二成分系；官能性ポリアクリラートおよびポリエポキシドの二成分系、該ポリアクリラートは、チオール、アミノ、カルボキシルおよび／または無水物基を含有する；エポキシ基含有ポリアクリラートおよびカルボキシル基含有またはアミノ基含有ポリアクリラートの二成分系；（ポリ）アルコールおよび／または（ポリ）チオールおよび（ポリ）イソシアナートの二成分系、ならびに，-エチレン性不飽和カルボニル化合物および活性CH<sub>2</sub>基を含有するポリマーの二成分系、該活性CH<sub>2</sub>基は主鎖もしくは側鎖かのいずれか、または両方に存在する。

40

【0214】

本発明はまた、本発明に係る方法により少なくとも一つの表面に被覆された被覆基材に関する。

【0215】

光開始剤に加えて、光重合性混合物は、種々の添加剤（h）を含んでもよい。これらの例は、早期重合を防止することを目的とする熱阻害剤、例えばヒドロキノン、ヒドロキノ

50

ン誘導体、p-メトキシフェノール、-ナフトールもしく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、または4-ヒドロキシ-2,2,6,6,-テトラメチル-ピペリジン-1-オキシル(p-ヒドロキシ-テンポ)、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-1-オキシル-4-ピペリジニル)-セバカートおよび1-メチル-8-(2,2,6,6-テトラメチル-1-オキシル-4-ピペリジニル)-セバカートである。暗所貯蔵安定性を増すため、例えば銅化合物、例えば銅ナフテナート、ステアラートもしくはオクトアート、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もしくは亜リン酸トリベンジル、第四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もしくは塩化トリメチルベンジルアンモニウム、また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可能である。 10

## 【0216】

光安定剤(e)として、紫外線吸収剤、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、シュウ酸アミドまたはヒドロキシフェニル-s-トリアジン型のものを加えることが可能である。そのような化合物は、それ自体または混合物の形態で、立体障害アミン(HALS)を用いるか、または用いないで使用できる。

## 【0217】

そのような紫外線吸収剤および光安定剤(e)の例は、下記である。

1. 2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール類、例えば、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(5-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3-sec-ブチル-5-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ビス(ジメチルベンジル)-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール；2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-(2-オクチルオキシカルボニルエチル)フェニル)-5-クロロベンゾトリアゾールと、2-(3-tert-ブチル-5-[2-(2-エチルヘキシルオキシ)カルボニルエチル]-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾールと、2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-(2-メトキシカルボニルエチル)フェニル)-5-クロロベンゾトリアゾールと、2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-(2-メトキシカルボニルエチル)フェニル)ベンゾトリアゾールと、2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-(2-オクチルオキシカルボニルエチル)フェニル)ベンゾトリアゾールと、2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)カルボニルエチル)-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾールと、2-(3-ドデシル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾールと、2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-(2-イソオクチルオキシカルボニルエチル)フェニル)-ベンゾトリアゾールとの混合物；2,2-メチレン-ビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-ベンゾトリアゾール-2-イル-フェノール]；2-[3-tert-ブチル-5-(2-メトキシカルボニルエチル)-2-ヒドロキシフェニル]ベンゾトリアゾールとポリエチレングリコール300とのエステル交換生成物；[R-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>-(式中、Rは、3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-2H-ベンゾトリアゾール-2-イルフェニルである)。 20 30 40 50

## 【0218】

2 . 2 - ヒドロキシベンゾフェノン類、例えば、4 - ヒドロキシ、4 - メトキシ、4 - オクチルオキシ、4 - デシルオキシ、4 - ドデシルオキシ、4 - ベンジルオキシ、4 , 2 , 4 - トリヒドロキシまたは2 - ヒドロキシ - 4 , 4 - ジメトキシ誘導体。

## 【0219】

3 . 非置換または置換安息香酸のエステル類、例えば、4 - *tert* - プチルフェニルサリチラート、フェニルサリチラート、オクチルフェニルサリチラート、ジベンゾイルレゾルシノール、ビス(4 - *tert* - プチルベンゾイル)レゾルシノール、ベンゾイルレゾルシノール、3 , 5 - ジ - *tert* - プチル - 4 - ヒドロキシ安息香酸 2 , 4 - ジ - *tert* - プチルフェニルエステル、3 , 5 - ジ - *tert* - プチル - 4 - ヒドロキシ安息香酸ヘキサデシルエステル、3 , 5 - ジ - *tert* - プチル - 4 - ヒドロキシ安息香酸オクタデシルエステルおよび3 , 5 - ジ - *tert* - プチル - 4 - ヒドロキシ安息香酸 2 - メチル - 4 , 6 - ジ - *tert* - プチルフェニルエステル。 10

## 【0220】

4 . アクリレート類、例えば、-シアノ - , -ジフェニルアクリル酸エチルエステルまたはイソオクチルエステル、-メトキシカルボニルケイ皮酸メチルエステル、-シアノ - -メチル - *p* - メトキシケイ皮酸メチルエステルまたはブチルエステル、-メトキシカルボニル - *p* - メトキシケイ皮酸メチルエステルおよびN - (-メトキシカルボニル - -シアノビニル) - 2 - メチルインドリン。 20

## 【0221】

5 . 立体障害アミン類、例えば、ビス(2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジル)セバカート、ビス(2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジル)スクシナート、ビス(1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチルピペリジル)セバカート、*n* - ブチル - 3 , 5 - ジ - *tert* - プチル - 4 - ヒドロキシベンジルマロン酸ビス(1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチルピペリジル)エステル；1 - ヒドロキシエチル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ヒドロキシピペリジンとコハク酸の縮合生成物；N , N - ビス(2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)ヘキサメチレンジアミンと4 - *tert* - オクチルアミノ - 2 , 6 - ジクロロ - 1 , 3 , 5 - *s* - トリアジンの縮合生成物；トリス(2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)ニトリロトリアセタート、テトラキス(2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - 1 , 2 , 3 , 4 - ブタンテトラオアート、1 , 1 - (1 , 2 - エタンジイル)ビス(3 , 3 , 5 , 5 - テトラメチルピペラジノン)、4 - ベンゾイル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、4 - ステアリルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、ビス(1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチルピペリジル) - 2 - *n* - ブチル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - *tert* - ブチルベンジル)マロナート、3 - *n* - オクチル - 7 , 7 , 9 , 9 - テトラメチル - 1 , 3 , 8 - トリアザスピロ[4 . 5]デカン - 2 , 4 - ジオン、ビス(1 - オクチルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジル)セバカート、ビス(1 - オクチルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジル)スクシナート；N , N - ビス(2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)ヘキサメチレンジアミンと4 - モルホリノ - 2 , 6 - ジクロロ - 1 , 3 , 5 - トリアジンの縮合生成物；2 - クロロ - 4 , 6 - ジ(4 - *n* - ブチルアミノ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジル) - 1 , 3 , 5 - トリアジンと1 , 2 - ビス(3 - アミノプロピルアミノ)エタンの縮合生成物；2 - クロロ - 4 , 6 - ジ(4 - *n* - ブチルアミノ - 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチルピペリジル) - 1 , 3 , 5 - トリアジンと1 , 2 - ビス(3 - アミノプロピルアミノ)エタンの縮合生成物；8 - アセチル - 3 - ドデシル - 7 , 7 , 9 , 9 - テトラメチル - 1 , 3 , 8 - トリアザスピロ[4 . 5]デカン - 2 , 4 - ジオン、3 - ドデシル - 1 - (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)ピロリジン - 2 , 5 - ジオン、3 - ドデシル - 1 - (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル)ピロリジン - 2 , 5 - ジオン、2 , 4 - ビス[N - (1 - シクロヘキシルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) - *n* - ブチル - アミノ] - 6 - (2 - ヒドロキシエチル)アミノ - 1 , 3 , 5 - トリアジンおよび 40

2, 4 - ビス [ 1 - シクロヘキシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル ] ブチルアミノ ] - 6 - クロロ - s - トリアジンと N, N - ビス ( 3 - アミノプロピル ) エチレンジアミンの縮合生成物。

## 【 0 2 2 2 】

6. シュウ酸ジアミン類、例えば、4, 4 - ジオクチルオキシオキサニリド、2, 2 - ジエトキシオキサニリド、2, 2 - ジオクチルオキシ - 5, 5 - ジ - tert - ブチルオキサニリド、2, 2 - ジドデシルオキシ - 5, 5 - ジ - tert - ブチルオキサニリド、2 - エトキシ - 2 - エチルオキサニリド、N, N - ビス ( 3 - ジメチルアミノプロピル ) オキサルアミド、2 - エトキシ - 5 - tert - ブチル - 2 - エチルオキサニリドおよびこれと 2 - エトキシ - 2 - エチル - 5, 4 - ジ - tert - ブチルオキサニリドとの混合物、o - と p - メトキシ - ジ置換オキサニリドとの混合物、および o - と p - エトキシ - ジ置換オキサニリドとの混合物。

## 【 0 2 2 3 】

7. 2 - ( 2 - ヒドロキシフェニル ) - 1, 3, 5 - トリアジン類、例えば、2, 4, 6 - トリス ( 2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル ) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - ( 2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル ) - 4, 6 - ビス ( 2, 4 - ジメチルフェニル ) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - ( 2, 4 - ジヒドロキシフェニル ) - 4, 6 - ビス ( 2, 4 - ジメチルフェニル ) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - ( 2, 4 - ジヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル ) - 4, 6 - ビス ( 4 - メチルフェニル ) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - ( 2 - ヒドロキシ - 4 - ドデシルオキシフェニル ) - 4, 6 - ビス ( 2, 4 - ジメチルフェニル ) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - [ 2 - ヒドロキシ - 4 - ( 2 - ヒドロキシ - 3 - ブチルオキシ - プロピルオキシ ) フェニル ] - 4, 6 - ビス ( 2, 4 - ジメチルフェニル ) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - [ 2 - ヒドロキシ - 4 - ( 2 - ヒドロキシ - 3 - オクチルオキシ - プロピルオキシ ) フェニル ] - 4, 6 - ビス ( 2, 4 - ジメチルフェニル ) - 1, 3, 5 - トリアジン、および 2 - [ 4 - ( ドデシルオキシ / トリデシルオキシ - ( 2 - ヒドロキシプロピル ) オキシ - 2 - ヒドロキシ - フェニル ) - 4, 6 - ビス ( 2, 4 - ジメチルフェニル ) - 1, 3, 5 - トリアジン。

## 【 0 2 2 4 】

8. ホスフィット類およびホスホニット類、例えば、トリフェニルホスフィット、ジフェニルアルキルホスフィット、フェニルジアルキルホスフィット、トリス ( ノニルフェニル ) ホスフィット、トリラウリルホスフィット、トリオクタデシルホスフィット、ジステアリルペンタエリトリトールジホスフィット、トリス ( 2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル ) ホスフィット、ジイソデシルペンタエリトリトールジホスフィット、ビス ( 2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル ) ペンタエリトリトールジホスフィット、ビス ( 2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メチルフェニル ) ペンタエリトリトールジホスフィット、ビスイソデシルオキシペンタエリトリトールジホスフィット、ビス ( 2, 4 - ジ - tert - ブチル - 6 - メチルフェニル ) ペンタエリトリトールジホスフィット、ビス ( 2, 4, 6 - トリ - tert - ブチルフェニル ) ペンタエリトリトールジホスフィット、トリステアリルソルビトールトリホスフィット、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ニット、6 - イソオクチルオキシ - 2, 4, 8, 10 - テトラ - tert - ブチル - 12H - ジベンゾ [ d, g ] - 1, 3, 2 - ジオキサホスホチン ( dioxaphosphocine ) 、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 - ジオキサホスホチン、ビス ( 2, 4 - ジ - tert - ブチル - 6 - メチルフェニル ) メチルホスフィット、およびビス ( 2, 4 - ジ - tert - ブチル - 6 - メチルフェニル ) エチルホスフィット。

## 【 0 2 2 5 】

9. 更なる無機化合物、例えばナノ - チタニウムジオキシド。

また、成分 ( e ) として適切な紫外線吸収剤および光安定剤の例として、例えば E P 1

10

20

30

40

50

80548に記載されている“Krypt-o-UV-A”が挙げられる。また、例えばby Hida et al in RadTech Asia 97, 1997, page 212に記載されているように、潜在性紫外線吸収剤を使用することが可能である。

【0226】

本発明に係る配合剤中の光安定剤(e)の割合は、結合剤固体に基づき、例えば0.01~10重量%、例えば0.05~5重量%、特に0.1~5重量%である。使用されるべき濃度は、被覆の層の厚さに従って変化する。層が薄ければ薄いほど、選択される成分(e)の濃度を高くする必要がある。このことは当業者に知られ、また広く文献に記載されている。

【0227】

技術的に通例である添加剤、例えば静電気防止剤、流動性向上剤および接着促進剤もまた使用することができる。

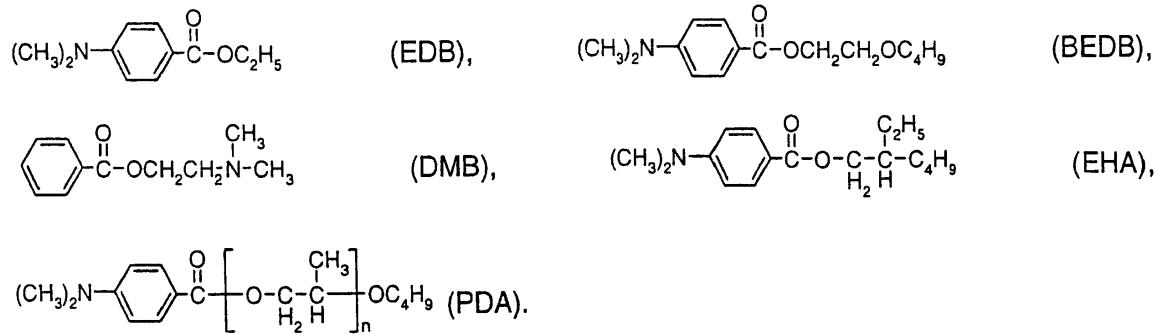
【0228】

光重合を促進させるため、更なる添加剤(h)として、多くのアミン類、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またはミヒラーケトンおよび対応する誘導体を使用することができる。

アミド類および他のアミン誘導体は、また促進剤として知られている。(成分(a)として)既に上記で記載したアミン改質アクリラート(アミノアクリラート)もまた、この文脈において、促進剤としての機能を果たす事ができ、上記に記載したアクリル化ポリエチレングリコール誘導体もまた機能を果たす事ができる。やはり特に関心がもたれるものは、当業者に公知のアミン相乗剤化合物、例えばミヒラーケトンおよび対応する誘導体

【0229】

【化62】



【0230】

である。

【0231】

例えばベンゾフェノン型の芳香族ケトンを加えることにより、アミンの作用を増強することができる。更なる促進剤、共開始剤および自動酸化剤は、例えば、EP 438123およびGB 2180358に記載されているような、チオール、チオエーテル、ジスルフィドおよびホスフィンである。

当該技術において慣用の連鎖移動試薬を本発明の組成物に加えることも可能である。例は、メルカプタン、アミンおよびベンゾチアゾールである。

【0232】

硬化方法は、特に着色組成物(例えば二酸化チタンで着色された)によって、およびまた追加の添加剤(h)として、熱条件下でフリーラジカルを形成する成分、例えば、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレオニトリル)、トリアゼン、ジアゾスルフィド、ペンタアザジエンのようなアゾ化合物、または過酸化水素もしくはペルオキシカルボナートのようなペルオキシ化合物、例えばEP 245639に記載されているような、例えばtert-ブチルヒドロペルオキシドを添加する事によって、補助することができる。

10

20

30

40

50

## 【0233】

本発明に係る組成物は、また、更なる添加剤( h )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、ポルフィリンもしくはアクリジン染料、および/また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。同様な組成物は、例えばEP-445624に記載されている。

## 【0234】

機械的安定性を、例えば引っかき抵抗性を向上させるため、添加剤( h )としてナノ粒子の形状で添加剤を加えることもまた可能である。実施例がEP114917に開示されている。

## 【0235】

更なる慣用の添加剤( h )は、意図される用途に応じて、蛍光増白剤、充填剤、顔料、白色もしくは有色顔料、染料、静電気防止剤、湿潤剤および流動性向上剤である。

## 【0236】

厚く着色された被覆材料の硬化には、例えばUS5013768に記載されているように、ガラスミクロスフィアまたは微粉碎ガラス纖維を加えることが適切である。

## 【0237】

添加剤の選択は、当該使用分野およびその分野に望ましい特性により左右される。上記の添加剤( h )は、技術的に通例であり、従って技術的に通常の量で使用される。

本発明に係る配合剤中における追加の添加剤( h )の割合は、例えば0.01~10重量%、例えば0.05~5重量%、特に0.1~5重量%である。

## 【0238】

架橋は、スペクトル感受性を移動または広げる光増感剤( f )の添加により促進できる。そのような光増感剤は、特に芳香族カルボニル化合物、例えば、ベンゾフェノン誘導体、チオキサントン誘導体、特に、イソプロピルチオキサントン、アントラキノン誘導体および3-アシルクマリン誘導体、テルフェニル、スチリルケトン、ならびに3-(アロイルメチレン)-チアゾリン、カンホルキノン、およびまた、エオシン、ローダミンおよびエリトロシン染料である。

## 【0239】

例えば、上記に記載したアミンも光増感剤として考慮されていてもよい。

## 【0240】

そのような光増感剤の更なる例は:

## 1. チオキサントン類

チオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、3-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-ドデシルチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、2,4-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、N-アリルチオキサントン-3,4-ジカルボキシイミド、N-オクチルチオキサントン-3,4-ジカルボキシイミド、N-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)チオキサントン-3,4-ジカルボキシイミド、1-フェ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

10

20

30

40

50

、2-ヒドロキシ-3-(3,4-ジメチル-9-オキソ-9H-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；

【0241】

2. ベンゾフェノン類

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-水和物、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、2,4,6-トリメチル-4-フェニル-ベンゾフェノン、3-メチル-4-フェニル-ベンゾフェノン；

【0242】

3. アシリクマリン類

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；

【0243】

4. 3-(アロイルメチレン)チアゾリン類

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；

【0244】

5. 他のカルボニル化合物類

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、ジベンゾスペロン、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)ケトン類、たとえば2-(4-ジメチルアミノベンジリデン)インダン-1-オンまたは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；

である。

【0245】

本発明に係る配合剤中における増感剤(f)の割合は、例えば0.01~10重量%、例えば0.05~5重量%、特には0.1~5重量%である。

10

20

30

40

50

## 【0246】

製剤は、染料および／または白色もしくは有色顔料( g )を含んでいてもよい。意図される用途に応じて、無機または有機顔料を使用してもよい。そのような添加剤は、当業者にとって既知であり、その幾つかの例としては、例えば、ルチルまたはアナターゼ型の二酸化チタン顔料、カーボンブラック、酸化亜鉛、例えば鉛白、酸化鉄、例えば黄酸化鉄、赤酸化鉄、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、ウルトラマリーンブルー、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およびカドミウムレッドである。有機顔料の例は、モノ-またはビスマスアゾ顔料およびまたその金属錯体、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、チオインディゴ、キナクリドンまたはトリフェニルメタン顔料、ならびにまたジケト-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、ベンズイミダゾロンおよびキノフタロン顔料である。

10

## 【0247】

顔料は、個別に、または混合物として配合剤中で使用することができる。

意図される用途に応じて、顔料は、当該技術で慣用の量、例えば、全体重量に基づき、0.1～60重量%、0.1～30重量%または10～30重量%の量で配合剤に添加される。

## 【0248】

また、配合剤は、例えば多種多様な有機染料を含んでいてもよい。例は、アゾ染料、メチン染料、アントラキノン染料および金属錯体染料である。慣用の濃度は、例えば、全体重量に基づき、0.1～20重量%、特に1～5重量%である。

20

## 【0249】

使用される配合剤により、安定剤として、酸を中和する化合物、特にアミン類を使用することも可能である。適切な系は、例えばJP-A11-199610に記載されている。例は、ピリジンおよびその誘導体、N-アルキル-またはN,N-ジアルキルアニリン、ピラジン誘導体、ピロール誘導体などである。

## 【0250】

本発明はまた、組成物が光潜在性成分( d )に加えて、他の添加剤( h )、増感剤化合物( f )または／および染料または顔料( g )を含む上記のような方法に関する。

30

## 【0251】

本発明はまた、組成物が更なる添加剤( e )として、少なくとも1つの光安定剤または／および少なくとも1つの紫外線吸収剤化合物を含む、請求項1記載の方法に関する。

## 【0252】

本発明に係る方法において使用される組成物は、種々の被覆目的のため、例えば印刷インク、例えばスクリーン印刷インク、フレキソ印刷インク、もしくはオフセット印刷インクとして、クリアコートとして、カラーコートとして、ホワイトコートとして、パウダーコートとして、または塗料として、特に金属またはプラスチック用に使用することができる。

## 【0253】

特別な関心がもたれるものは、幅広い種類の基材、特に金属、例えば乗り物の被覆用、例えば自動車部品、鉄道部品または航空機部品などの自動車または乗り物部品用装飾塗料の製造における組成物の使用である。更なる例は、自転車フレーム、モーターバイクフレーム、モーターバイクタンクなどである。組成物は、同様に自動車の基本仕上げおよび修理仕上げ、ならびに自動車車体、自動車用プラスチック部品および付属品を仕上げるため使用することができる。本発明に係る製法は、被覆家具、特にプラスチック家具にも好適である。本発明に係る方法における組成物は、例えば充填剤、ベースコートまたはクリアコートの多層構造にも使用することができる。着色されたトップコートにおける使用も可能である。

40

## 【0254】

本発明に係る方法により硬化される組成物は、好ましくは表面被膜である。

50

## 【0255】

表面被覆または塗料は、基材に適用される場合、保護、装飾または／および特別の技術的特性を有する不透明な被覆をもたらす液体、ペースト状または粉末状の着色された被覆材料である。着色されない被覆は、クリアコートと呼ばれる。本出願の文脈では、用語「被覆」は、着色された被覆材料および着色されない被覆材料の両方を含む。被覆材料は、有機性結合剤の性質により、溶剤および／または水分を含んでもよいし、あるいは無溶媒でもまたは水分がなくてもよい。被覆材料はまた、顔料に加えて充填剤および他の添加剤を含んでもよい。粉末被覆材料は、無溶媒である。どのような被覆材料も、本発明に係る方法での被覆材料、例えば粉末被覆材料、ハイソリッド被覆材料、エフェクト被覆材料(effect coatings)、ハイグロス被覆材料、シルク仕上げ被覆材料、マット仕上げ被覆材料、吹付け被覆材料、浸漬被覆材料、流し被覆材料等として適切である。対応する原材料および組成物は、当業者に知られており、例えば"Lehrbuch der Lacktechnologie", Vincentz Verlag, 1998に記載されている。

## 【0256】

適切な被覆材料用光安定剤は、例えば上記のものである。例は、また"Lichtschutzmittel fur Lacke", Vincentz Verlag, 1996に記載されている。

## 【0257】

被覆材料では、モノ不飽和单量体も含む、プレポリマーとポリ不飽和单量体との混合物が頻用される。ここで、被覆薄膜の特性に関して特に重要な要素は、プレポリマーであり、それを変えることによって、当業者は、硬化した薄膜の特性に影響を与えることができる。ポリ不飽和单量体は、架橋剤として機能して、薄膜を不溶性にする。モノ不飽和单量体は、反応性希釈剤として機能して、溶媒の使用を必要とせずに粘度を下げるのを助ける。

不飽和ポリエステル樹脂は、主として、モノ不饱和单量体、好ましくはスチレンとともに、二成分系に用いられる。

## 【0258】

また、本発明に係る方法は、例えば放射線硬化性粉体塗料配合剤を硬化するためにも用いることができる。粉体塗料は、例えば固体樹脂と、反応性二重結合を含有する单量体、例えばマレイン酸エステル、ビニルエーテル、アクリラート、アクリルアミド、およびそれらの混合物とに基づくことができる。例えばM.WittigおよびTh.Gohmannによる論文「粉体塗料の放射線硬化(Radiation Curing of Powder Coating)」、Conference Proceedings, Radtech Europe 1993に記載されているように、フリーラジカル型の紫外線硬化性粉体塗料は、不飽和ポリエステル樹脂を、固体のアクリルアミド類(例えばメタクリルアミドグリコール酸メチル)、およびフリーラジカル型の光開始剤と混合することによって配合することができる。更に、フリーラジカル型紫外線硬化性粉体塗料は、不飽和ポリエステル樹脂を、固体のアクリラート、メタクリラートまたはビニルエーテルおよび光開始剤(または光開始剤混合物)と混合することによって処方することができる。粉体塗料は、たとえば、D E 4 2 2 8 5 1 4 および E P 6 3 6 6 6 9 に記載されているように、結合剤をも含有してもよい。紫外線硬化性粉体塗料は、白色または有色顔料もまた含むことができる。たとえば、ルチル型二酸化チタンを、特に約50重量%までの濃度を用いて、優れた被覆力を有する硬化した粉体塗料を得ることができる。この方法は、通常、基材、例えば金属または木材に、粉末を静電的もしくは摩擦静電的に吹き付け、熱によって粉体を融解し、滑らかな薄膜を形成した後に、塗料を放射線硬化させることを含む。放射線硬化性粉体塗料の、対応する熱硬化性粉体塗料に優る特別な利点は、粉体粒子を溶融した後の流動時間を要望どおり遅らせて、滑らかで、光沢の強い塗料の形成を確実にすることである。熱硬化性の系とは異なって、放射線硬化性粉体塗料は、その耐用年数を短縮するという望ましくない効果なしに、比較的低温で溶融するよう配合する事ができる。そのため、熱に敏感な基材、たとえば木材またはプラスチックの塗料としても適する。

光開始剤系に加えて、粉体塗料配合剤は、紫外線吸収剤を含むこともできる。適切な例は、前記の1.~8.に列挙されている。

10

20

30

40

50

本発明に係る方法において、例えば熱硬化性塗料と紫外線硬化性粉体塗料との組み合わせが、使用され、異なるプラズマガスを使用する異なるプラズマの適用によって硬化される事も可能である。

【0259】

本発明に係る方法は、同様に複合材料の硬化または印刷板の製造に使用することができる。

【0260】

本発明に係る方法は、複合材料から製造された成形品の硬化においてやはり関心がもたら。この複合物は、光硬化性配合物を含浸させた、自己支持性のマトリックス材料、例えばガラス繊維の織物、またはこれに代えて、例えば植物繊維からなる [K.-P.Mieck, T.Reussmann:Kunststoffe 85(1995),366-370を参照されたい]。そのように製造された複合材料の成形品は、高水準の機械的安定性および耐久性を達成する。例えばE P 7 0 8 6に記載されたように、材料を成形、含浸および被覆をする際に、硬化させることが可能である。そのような材料は、例えば硬化活性および耐黄変性に関する厳格な要求がなされる薄層樹脂、および繊維強化成形材料、例えば、扁平か、または縦もしくは横方向に波形を有する光パネルである。そのような樹脂から製造される部品は、例えばポート、ガラス繊維強化プラスチックで両面を被覆された合板またはベニヤ板、パイプ、スポーツ用品、ルーフカバー、コンテナ等である。材料を成形、含浸および被覆をする更なる例は、ガラス繊維含有成形材料 (G R P) としてのU P樹脂の薄層で、例えば波形を有するパネルである。薄層は、薄板の製造に先立ち支持体(例えば被膜)の上に作られる。光硬化性組成物はまた、鋳型用樹脂のため、または物品、例えば電子部品等の陶器 (potting) のために使用することができる。更なる利点は、複合材料が、部分的に硬化されたプラスチック状態でプラズマから取り除かれ、成形に付されることができ、その後十分に硬化できるということである。

10

20

【0261】

本発明に係る製法はまた、コイル被覆材料の硬化のためにも使用することができる。コイル被覆材料は、望ましい被覆材料、例えばラッカーで被覆されている金属の細い帯またはポリマー箔である。基材すなわち金属箔を被覆した後、本発明に係る製法により硬化がもたらされる。次に、コイル被覆材料は、例えば深絞りにより自動車部品に適用することができる。このような被覆材料は、例えば下記出版物 7 に記載されている。Automotive Circle International Conference, 12. /13. 03.2003 in Frankfurt, tci-Technik & Kommunikations Verlags GmbH, Berlin: A-Schnell, Lackierprozesse mit Coil Coating Stilen [Coating processes with coil coat steels]; Dr. P. Schubach, Innovative Korrosionsschutzkonzepte mit bandbeschichtetem Material [innovative concepts for corrosion inhibition with coil coat material]; Dr. V. Berger, Verkürzte Automobilackierkonzepte auf Basis von vorlackierten Substraten [Shortened concepts for varnishing automobiles based on pre-laquered substrates]; Dr. I. Rogner, Vorgefülltes Stahlfeinblech - der nächste Schritt zum Einsatz bandlackierter Karosseriebleche [Prefilled fine steel - the next step for employing coil coated car bodies].

30

【0262】

40

本発明はまた、複合材料から成形品を製造する方法であって、支持体が、

(a) 少なくとも 1 個のフリーラジカル重合性化合物、または

(b) 酸の作用下で、重合反応、重縮合反応、もしくは重付加反応を開始することができる少なくとも一個の化合物、または

(c) 塩基の作用下で、重合反応、重縮合反応、もしくは重付加反応を開始することができる少なくとも一個の化合物、または

成分 (a) および成分 (b) の混合物、または

成分 (a) および成分 (c) の混合物、ならびに

(d) プラズマ放電により活性化可能な少なくとも 1 個の光潜在性化合物、を含む組成物で含浸され、そして型に導入され；

50

硬化がプラズマ放電室で行われ、そして場合により熱後処理が行われる方法に関する。

【0263】

本発明に係る方法は、例えばガラス纖維光導体（光ファイバー）の被覆材料の硬化の際に使用することができる。

【0264】

やはり関心がもたれるものは、組成物が印刷用インクである、本発明に係る方法である。

【0265】

そのような印刷用インクは、当業者に公知であり、技術的に広く使用され、かつ文献に記載されている。例えば、それらは顔料性の印刷用インクであって、染料で着色された印刷用インクである。

10

【0266】

印刷用インクは、例えば着色剤（顔料または染料）、結合剤、および場合により溶剤および／または場合により水および添加剤を含む液体またはペースト状の分散物である。技術的に慣用の印刷用インク配合剤のように、適切な顔料および染料は、一般的に知られ、広く技術的に記載されている。

【0267】

本発明の方法では、適切な印刷用インクは、溶媒系および水系もしくは無溶媒系、例えば放射線硬化系の両方である。

20

印刷用インクは、また、例えば酸化的に乾燥するアルキド系を含んでもよい。適切な水性印刷用インク組成物は、例えば顔料または顔料、分散剤および結合剤の組み合わせを含む。適切な分散剤は、例えば当業者に知られる慣用の分散剤を含む。

【0268】

印刷用インク組成物はまた、追加的な成分として、例えば水分保持性を有する薬剤（湿潤剤）、防腐剤、酸化防止剤、脱気剤／消泡剤、粘度を調節する薬剤、流動性向上剤、沈降防止剤、光沢向上剤、流動促進剤、接着促進剤、皮張り防止剤、マット剤、乳化剤、安定剤、疎水剤、光保護剤、可溶化剤、増粘剤、緩衝剤、制泡剤、菌類および／または細菌の成長を抑制する物質、処理向上剤および静電気防止剤を含む。

【0269】

硬化される組成物を適用するのに適する基材は、例えば全ての種類の無機および有機の基材、例えば木材、布、紙、セラミックス、ガラス、プラスチックス、例えば特に薄膜の形態での、ポリエステル、ポリエチレン、テレフタラート、ポリオレフィンまたは酢酸セルロース、ならびにまた金属、例えばA1、Cu、Ni、Fe、Zn、MgおよびCo、ならびに金属合金、ならびに例えば保護層が適用されるGaAs、SiまたはSiO<sub>2</sub>である。金属およびプラスチック、特に金属が好ましい。

30

【0270】

本発明に係る製法において、被覆される基材は、好ましくはガラスではない。被覆される表面は、同様に下塗りであってもよい、すなわち、基材は、下塗りで塗装され、そしてそこに、本発明の方法に従って硬化される配合剤が適用される。

40

【0271】

また複数の層、例えば充填剤、着色用下塗りおよびクリアコートを適用し、本発明の方法により全ての被覆材料を一緒に硬化することが可能である。

【0272】

処理される無機または有機基材は、どのような固体形状であってもよい。基材は、好ましくは粉末、纖維、フィルムの形状で、または特に好ましくは三次元加工品の形状である。

【0273】

本発明に係る方法は、特には三次元基材の被覆の硬化に適し、更に特には形状が紫外線ランプによる均一な照射を可能にしない形状のものの被覆の硬化に適する。ランプでの照射による従来の硬化と対比して、本発明に係る方法を使用して硬化が行われる場合、被覆

50

は、そのような形状の陰で覆われた領域ででも十分に硬化される。

【0274】

無機または有機基材は、好ましくは熱可塑性の、エラストマー性の、本質的に架橋されたまたは架橋されたポリマー、金属酸化物または金属である。

【0275】

熱可塑性の、エラストマー性の、本質的に架橋されたまたは架橋されたポリマーの例は、下記に記載される。

【0276】

1. モノ - およびジオレフィンのポリマー、例えば、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリブテン - 1、ポリ - 4 - メチルペンテン - 1、ポリイソブレンまたはポリブタジエン、およびまた、シクロオレフィンのポリマー、例えば、シクロペンテンまたはノルボルネンのポリマー；ならびにまたポリエチレン（場合により架橋されていてもよい）、例えば、高密度ポリエチレン（H D P E）、高分子量の高密度ポリエチレン（H D P E - H M W）、超高分子量の高密度ポリエチレン（H D P E - U H M W）、中密度ポリエチレン（M D P E）、低密度ポリエチレン（L D P E）、ならびに直鎖状低密度ポリエチレン（L L D P E）、（V L D P E）および（U L D P E）。ポリオレフィン、即ちモノオレフィンのポリマー（前段に例として記載されているように）、特にポリエチレンおよびポリプロピレンが、種々の方法、特に下記の方法により製造できる：

a ) フリーラジカル重合（通常、高圧および高温）による方法；

b ) 触媒を用いる方法であり、該触媒は、通常 1 つ以上の I V b、V b、V I b または V I I I 族の金属を含有する。これらの金属は、一般的に、1 つ以上のリガンド、例えば、- もしくは - 配位のいずれかであってもよい酸化物、ハロゲン化物、アルコラート、エステル、エーテル、アミン、アルキル、アルケニルおよび / またはアリールを有する。そのような金属錯体は、担体を持たないか、または例えば、活性化された塩化マグネシウム、塩化チタン（I I I）、酸化アルミニウムまたは酸化ケイ素のような担体に固定されていてもよい。そのような触媒は、重合媒体に可溶性または不溶性でもよい。触媒は、それ自体重合において活性であるか、または更に活性剤を使用することができ、例えば、アルキル金属、金属水素化物、アルキル金属ハロゲン化物、アルキル金属酸化物または金属アルキルオキサンであり、該金属は I a、I I a および / または I I I a 族の元素である。活性剤は、例えば、更にエステル、エーテル、アミンまたはシリルエーテル基により改質されてもよい。これらの触媒系は、通常、Phillips、Standard Oil Indiana、Ziegler (-Natta)、TNZ (DuPont)、メタロセンまたはシングルサイト触媒（S S C）と呼ばれる。

【0277】

2. 1 ) に記載されたポリマーの混合物、例えば、ポリプロピレンとポリイソブチレンの混合物、ポリプロピレンとポリエチレンの混合物（例えば、P P / H D P E、P P / L D P E）およびポリエチレンの異なる型（例えば、L D P E / H D P E）の混合物。

【0278】

3. モノオレフィンとジオレフィンの相互のコポリマーまたは他のビニルモノマーとのコポリマー、例えば、エチレン / プロピレンコポリマー、直鎖状低密度ポリエチレン（L L D P E）およびそれと低密度ポリエチレン（L D P E）との混合物、プロピレン / ブテン - 1 コポリマー、プロピレン / イソブチレンコポリマー、エチレン / ブテン - 1 コポリマー、エチレン / ヘキセンコポリマー、エチレン / メチルペンテンコポリマー、エチレン / ヘプテンコポリマー、エチレン / オクテンコポリマー、プロピレン / ブタジエンコポリマー、イソブチレン / イソブレンコポリマー、エチレン / アクリル酸アルキルコポリマー、エチレン / メタクリル酸アルキルコポリマー、エチレン / 酢酸ビニルコポリマーおよびそれと - 酸化炭素とのコポリマー、またはエチレン / アクリル酸コポリマーおよびその塩（イオノマー）、またエチレンの、プロピレンおよびジエン、例えばヘキサジエン、ジシクロペンタジエンまたはエチリデンノルボルネンとのターポリマー；また、そのようなコポリマーの互いの混合物または 1 ) に記載のポリマーとの混合物、例えば、ポリプロピレン - エチレン / プロピレンコポリマー、L D P E - エチレン / 酢酸ビニルコポリマー、L

10

20

30

40

50

D P E - エチレン / アクリル酸コポリマー、L L D P E - エチレン / 酢酸ビニルコポリマー、L L D P E - エチレン / アクリル酸コポリマーおよび交互またはランダム構造ポリアルキレン - 一酸化炭素コポリマーおよびそれと他のポリマー例えばポリアミドとの混合物。

【 0 2 7 9 】

4. その水素化改質物(例えば、粘着付与剤樹脂)を含む炭化水素樹脂(例えば、C<sub>5</sub> ~ C<sub>9</sub>)およびポリアルキレンとデンプンの混合物。

【 0 2 8 0 】

5. ポリスチレン、ポリ(p-メチルスチレン)、ポリ(-メチルスチレン)。

【 0 2 8 1 】

6. スチレンまたは - メチルスチレンとジエンまたはアクリル酸誘導体とのコポリマー、例えば、スチレン / ブタジエン、スチレン / アクリロニトリル、スチレン / メタクリル酸アルキル、スチレン / ブタジエン / アクリル酸アルキル、スチレン / ブタジエン / メタクリル酸アルキル、スチレン / 無水マレイン酸、スチレン / アクリロニトリル / アクリル酸メチル；スチレンコポリマーと他のポリマー、例えば、ポリアクリラート、ジエンポリマーまたはエチレン / プロピレン / ジエンターポリマーからなる高耐衝撃性混合物；およびスチレンのブロックコポリマー、例えば、スチレン / ブタジエン / スチレン、スチレン / イソブレン / スチレン、スチレン / エチレン - ブチレン / スチレンまたはスチレン / エチレン - プロピレン / スチレン。

【 0 2 8 2 】

7. スチレンまたは - メチルスチレンのグラフトコポリマー、例えば、ポリブタジエン上のスチレン、ポリブタジエン / スチレンまたはポリブタジエン / アクリロニトリルコポリマー上のスチレン；ポリブタジエン上のスチレンおよびアクリロニトリル(またはメタクリロニトリル)；ポリブタジエン上のスチレン、アクリロニトリルおよびメタクリル酸メチル；ポリブタジエン上のスチレンおよび無水マレイン酸；ポリブタジエン上のスチレン、アクリロニトリルおよび無水マレイン酸またはマレイン酸イミド；ポリブタジエン上のスチレンおよびマレイン酸イミド；ポリブタジエン上のスチレンおよびアクリル酸アルキルまたはメタクリル酸アルキル；エチレン / プロピレン / ジエンターポリマー上のスチレンおよびアクリロニトリル；アクリル酸ポリアルキルまたはメタクリル酸ポリアルキル上のスチレンおよびアクリロニトリル；アクリラート / ブタジエンコポリマー上のスチレンおよびアクリロニトリル、ならびにそれと6)に記載されたコポリマーとの混合物、例えば、いわゆるA B S、M B S、A S AまたはA E Sポリマーとして既知のもの。

【 0 2 8 3 】

8. ハロゲン含有ポリマー、例えば、ポリクロロブレン、塩化ゴム、イソブチレン / イソブレンの塩素化および臭素化コポリマー(ハロブチルゴム)、塩素化またはクロロスルホン化ポリエチレン、エチレンと塩素化エチレンのコポリマー、エピクロロヒドリンホモ-およびコポリマー、特にハロゲン含有ビニル化合物のポリマー、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン；およびそれらのコポリマー、例えば、塩化ビニル / 塩化ビニリデン、塩化ビニル / 酢酸ビニルまたは塩化ビニリデン / 酢酸ビニル。

【 0 2 8 4 】

9. - 不飽和酸およびその誘導体から誘導されるポリマー、例えば、ポリアクリラートおよびポリメタクリラート；またはアクリル酸ブチルにより耐衝撃性を改良した、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリルアミドおよびポリアクリロニトリル。

【 0 2 8 5 】

10. 9)に記載されたモノマーの相互のコポリマーまたは他の不飽和モノマーとのコポリマー、例えば、アクリロニトリル / ブタジエンコポリマー、アクリロニトリル / アクリル酸アルキルコポリマー、アクリロニトリル / アクリル酸アルコキシアルキルコポリマー、アクリロニトリル / ハロゲン化ビニルコポリマーまたはアクリロニトリル / メタクリル酸アルキル / ブタジエンターポリマー。

10

20

30

40

50

## 【0286】

11. 不飽和アルコールおよびアミンもしくはそのアシル誘導体またはアセタールから誘導されるポリマー、例えば、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルステアラート、ポリビニルベンゾアートまたはポリビニルマレアート、ポリビニルブチラル、ポリアリルフタラート、ポリアリルメラミン；およびそれらと1)に記載されたオレフィンとのコポリマー。

## 【0287】

12. 環式エーテルのホモ-およびコポリマー、例えば、ポリアルキレングリコール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドまたはそれらとビスグリシジルエーテルとのコポリマー。

10

## 【0288】

13. ポリアセタール、例えばポリオキシメチレン、およびまたコモノマー、例えばエチレンオキシドを含有するこれらのポリオキシメチレン；熱可塑性ポリウレタン、アクリラートまたはMBSで改質されているポリアセタール。

## 【0289】

14. ポリフェニレンオキシドおよびポリフェニレンスルフィド、ならびにこれらとスチレンポリマーまたはポリアミドとの混合物。

## 【0290】

15. 一方にヒドロキシル末端基を有し、他方に脂肪族または芳香族ポリイソシアナートを有するポリエーテル、ポリエステルおよびポリブタジエンから誘導されたポリウレタン、ならびにその初期生成物。

20

## 【0291】

16. ジアミンとジカルボン酸から、および/またはアミノカルボン酸もしくは対応するラクタムから誘導されるポリアミドおよびコポリアミド、例えば、ポリアミド4、ポリアミド6、ポリアミド6/6、6/10、6/9、6/12、4/6、12/12、ポリアミド11、ポリアミド12、m-キシレン、およびジアミンとアジピン酸から誘導される芳香族ポリアミド；ヘキサメチレンジアミンとイソ-および/またはテレ-フタル酸、ならびに場合により改質剤としてエラストマーから製造されるポリアミド、例えば、ポリ-2,4,4-トリメチルヘキサメチレンテレフタルアミドまたはポリ-m-フェニレンイソフタルアミド。上記のポリアミドとポリオレフィン、オレフィンコポリマー、イオノマーまたは化学的に結合したもしくはグラフトしたエラストマーとのブロックコポリマー；またはポリエーテル、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールもしくはポリテトラメチレングリコールとのブロックコポリマー。また、EPMまたはABSにより改質されたポリアミドまたはコポリアミド；および加工中に縮合されるポリアミド（「RIMポリアミド系」）。

30

## 【0292】

17. ポリ尿素、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエステルイミド、ポリヒダントインおよびポリベンズイミダゾール。

## 【0293】

18. ジカルボン酸とジアルコールから、および/またはヒドロキシカルボン酸もしくは対応するラクトンから誘導されるポリエステル、例えば、ポリエチレンテレフタラート、ポリブチレンテレフタラート、ポリ-1,4-ジメチロールシクロヘキサンテレフタラート、ポリヒドロキシベンゾアート、また同様に、ヒドロキシル末端基を有するポリエーテルから誘導されるブロックポリエーテルエステル；また同様に、ポリカルボナートまたはMBSで改質されているポリエステル。

40

## 【0294】

19. ポリカルボナートおよびポリエステルカルボナート。

## 【0295】

20. ポリスルホン、ポリエーテルスルホンおよびポリエーテルケトン。

## 【0296】

50

21. 一方がアルデヒドから、他方がフェノール、尿素またはメラミンから誘導される架橋ポリマー、例えば、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、およびメラミン-ホルムアルデヒド樹脂。

【0297】

22. 乾燥性および非乾燥性アルキド樹脂。

【0298】

23. 飽和および不飽和ジカルボン酸と多価アルコールとのコポリエステルおよび架橋剤としてのビニル化合物から誘導される不飽和ポリエステル樹脂、およびまたそのハロゲン含有難燃性改質物。

【0299】

24. 置換アクリル酸エステルから、例えば、エポキシアクリラート、ウレタンアクリラートまたはポリエステルアクリラートから誘導される架橋性アクリル樹脂。

【0300】

25. メラミン樹脂、尿素樹脂、イソシアナート、イソシアヌラート、ポリイソシアナートまたはエポキシ樹脂で架橋されているアルキド樹脂、ポリエステル樹脂およびアクリラート樹脂。

【0301】

26. 脂肪族、脂環式、複素環または芳香族グリシジル化合物から誘導される架橋エポキシ樹脂、例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテルの生成物であり、これらは慣用の硬化剤、例えば、酸無水物またはアミンにより、促進剤を用いて、または用いないで架橋されている。

【0302】

27. 天然ポリマー、例えば、セルロース、天然ゴム、ゼラチンまたはこれらの重合同族的で化学的に改質されている誘導体、例えば、酢酸セルロース、プロピオン酸セルロースおよび酪酸セルロースならびにセルロースエーテル、例えば、メチルセルロース；またコロホニウム樹脂および誘導体。

【0303】

28. 前記ポリマーの混合物（ポリブレンド）、例えば、PP/EPDM、ポリアミド/EPDMもしくはABS、PVC/EVA、PVC/ABS、PVC/MBS、PC/ABS、PBTP/ABS、PC/ASA、PC/PBT、PVC/CPE、PVC/アクリラート、POM/熱可塑性PUR、PC/熱可塑性PUR、POM/アクリラート、POM/MBS、PPO/HIPS、PPO/PA 6.6およびコポリマー、PA/HDPE、PA/PP、PA/PPO、PBT/PC/ABSまたはPBT/PET/PC。

【0304】

本発明の文脈の範囲内において、紙は本質的に架橋されているポリマー、特に、例えば、Teflon（登録商標）で更に被覆されうる厚紙の形状であると理解されるべきである。例えば、そのような基材は市販されている。

【0305】

熱可塑性の、架橋されたまたは本質的に架橋されたプラスチックは、好ましくはポリオレフィン、ポリアミド、ポリアクリラート、ポリカルボナート、ポリスチレンまたはアクリル/メラミン、アルキドもしくはポリウレタン被覆である。

【0306】

ポリカルボナート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミドおよびポリイミドが特に好ましい。プラスチックは、フィルム、射出成形品、押出し加工品、纖維、フェルトまたは織布の形状が可能である。

【0307】

考慮に加わる無機基材は、特に金属酸化物および金属、特に金属である。これらは、好ましくは、平均粒径10nm～2000μmを有する粉末の形状のケイ酸塩および半金属または金属酸化物でもよい。粒子は、コンパクトまたは多孔であってよい。酸化物およびケ

10

20

30

40

50

イ酸塩の例は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、シリカゲル、クレーおよびゼオライトである。金属の他に、好ましい無機基材は、シリカゲル、酸化アルミニウム、酸化チタンおよびこれらの混合物である。

【0308】

基材は、液体組成物、溶液または懸濁液を該基材に施すことにより被覆することができる。溶剤の選択およびその濃度は、組成物の性質および被覆方法により主に左右される。溶剤は、不活性であるべきで、すなわち、溶剤は、成分とのいかなる化学反応にも影響を与えるべきではないし、被覆操作の後の乾燥時に溶剤を再び取り除くことができるべきである。適切な溶剤は、例えばケトン、エーテルおよびエステル、例えばメチルエチルケトン、イソブチルメチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、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-ブチルおよび3-エトキシプロピオン酸エチルを含む。

【0309】

配合剤は、既知の塗布方法、例えば、スピニ塗布、浸漬、ナイフ塗布、流し塗(curtain pouring)、ブラシ塗布または吹付によって、特に、例えば静電吹付およびリバースロール塗布によって、また電気泳動析出によって、基材に一様に適用される。感光性層を一時的に柔軟な支持体に適用し、次いで、ラミネーションを経て層を転写することにより最終的な基材を塗布することもまた可能である。

【0310】

適用される量(層の厚さ)は、所望の利用分野に依存する。当業者は、該当する利用分野、例えば印刷用インクまたは塗料の分野に適切な層の厚さを熟知しているだろう。層の厚さの範囲は、一般的には、利用分野によりおよそ1~100 μm、例えば5~80 μm、特に10~60 μmの値を含む。

【0311】

本発明に係る方法は、金属被膜、例えばシートおよび管、缶またはピンを締めるもの、乗り物の部品または乗り物全体、特に自動車の被覆に対して特別の関心がある。

【0312】

本発明は、上記の方法により得られる被覆材料に関する。

【0313】

真空状況下でプラズマを得る可能な方法は、文献に頻繁に記述されてきた。電気エネルギーは、誘導的または容量的な方法により結合できる。電気エネルギーは、直流または交流であってよく、交流の周波数は、数kHzからメガヘルツ領域まで変えることができる。マイクロ波領域(ギガヘルツ)における電力供給も可能である。

【0314】

低温プラズマの発生は知られており、例えば、J.R.Holahan, A.T.Bell編纂 "Technology and Application of Plasma Chemistry" 中の A.T.Bell, "Fundamentals of Plasma Chemistry", Wiley, New York(1974)、および H.Suhr, Plasma Chem. Plasma Process 3(1), 1, (1983) によって記載されている。

【0315】

一次プラズマガスとして、例えば、 $\text{N}_2$ 、 $\text{He}$ 、 $\text{Ar}$ 、 $\text{Ne}$ 、 $\text{Kr}$ または $\text{Xe}$ を単独または混合して使用することが可能である。さらに、ドーピング目的のため、例えば金属およびメタルハライドを加えることも可能である。

【0316】

$\text{N}_2$ および $\text{He}$ 、または $\text{N}_2$ および $\text{Ar}$ の混合物と同様に、 $\text{N}_2$ 、 $\text{He}$ および $\text{Ar}$ が好ましく使用される。更に、二種類より多くの気体の混合物を使用することができる。初めに一種類の固有の気体を導入し、後にもう一種類の気体を導入することも可能である。例えば、初めに $\text{Ar}$ を使用して、プラズマの活性の後に、 $\text{N}_2$ と混合させる。

【0317】

プラズマを発生させるのに必要な真空の発生およびガスの導入の両方を各々引き起こす

10

20

30

40

50

ために、硬化室は、有利には複数の吸気口と排気口を装備する、例えば鋼の部屋である。硬化室は、プラズマの励起がその助力で引き起こされる磁気装置または適切な電極を備えている。適切な装置は技術的に知られ、市販されている（例えば、Roth&Rau Oberflachen technik AG, ドイツから）。硬化室は、例えばIRランプでの照射を可能にするように更に吸気口と排気口を有してもよい。更に、硬化室は、金属製の（例えば、アルミニウム製の）壁を備えることができる。硬化室は、特に三次元の加工品の処理のために設定され、被覆される基材の個々の実際の形状にマイクロ波の結合（coupling-in）を合わせる事ができる。被覆される基材は、また例えば硬化室と（導電）接触させることができるか、または分離と同時に挿入することができる。さらに、硬化室の導電性に影響をあたえるように電位をかけることができる。

10

### 【0318】

気圧は、気体の吸気口により、さらには硬化室の一部分である特別のシャッターにより、制御することができる。

### 【0319】

被覆は、硬化室に発生するプラズマにより硬化される。そのためには、特に、使用される特定の気体または混合気体のプラズマ放電により（放射される）発生した波長スペクトラムが有効になる。そのような波長は、例えば50～850nm、例えば50～700nm、好ましくは150～700nm、特には200～600nmの波長である。

### 【0320】

プラズマ室での処理に続いて、場合により、次に熱工程を行う事ができる。プラズマ室での処理に先立ち、被覆基材を熱処理に付し、熱前処理および熱後処理の両方を行うことも可能である。硬化される被覆のプラズマ処理および熱処理を同時に行うこともまた可能である。熱処理は、例えば対流（循環空気乾燥）により、および／または特にIRランプでの照射により、行われる。さらに、熱処理は、例えばマイクロ波照射を使用して行うことができる。温度は、通常、使用される特別のバインダー系により管理され、例えば室温～150°C、例えば25～150°Cまたは50～150°Cである。粉体被覆の場合には、温度は、より高く、例えば250°Cまで可能となる。

20

### 【0321】

プラズマを使用した被覆の硬化は、紫外線放射器を使用した従来の硬化以上に決定的な利点を有する。不規則な形状の三次元成形品が、プラズマ室で硬化される場合、全ての領域が、放射線エネルギーによって到達されるのに対して、光で照射する場合、影で覆われた領域は、どこも不十分に照射されるか、あるいは全く照射されないので、むらのある硬化を受ける。例えば、本発明に係る方法は、例えば大きく被覆された領域の硬化のために、例えば自動車の車体全体のために、このようにして使用することもできる。

30

### 【0322】

下記の実施例は、本発明をさらに説明する。明細書の残りおよび特許請求項においては、他に特に指示がなければ、部または%は、重量に関する。3個より多い炭素原子を有するアルキルラジカルまたはアルコキシラジカルへの言及が、その異性体の形態を全く表示すことなくななる場合、それぞれのn-異性体が意図される。

### 【0323】

下記の実施例は、およそ50リットルの容積を有するプラズマ室で実施される。プラズマ室は、プロセスガスの導入のため、マイクロ波アンテナおよびガスランプを備える。二段階ポンプシステムを使用して、プラズマ室の空気を抜き、およそ $10^{-4}$ ミリバールの圧力にすることができる。変化するプロセスパラメータは、いずれの場合にも、使用する気体（N<sub>2</sub>、He、Ar、Neなど）およびそれらの混合比である。他の変化するプロセスパラメータは、供給される気体の流量 [sccm] および排出パワーに応じた処理時間、供給されるマイクロ波電力およびプラズマ室中のプロセス圧力である。マイクロ波アンテナに対するプラズマ室中の被覆基材の位置もまた、重要である。

40

### 【0324】

実施例 1

50

放射線硬化性配合剤は、下記成分を一緒に混合することにより製造される。

89.0部 ヘキサンジオールジアクリラートの75%エポキシアクリラート( E b e c r y l (登録商標) 604; UCB、ベルギー)

10.0部 ポリエチレングリコール400ジアクリラート( S a r t o m e r (登録商標) S R 3 4 4 ; Sartomer)

1.0部 シリコーンジアクリラート( E b e c r y l (登録商標) 350; UCB、ベルギー)

2.0部 フェニル1-ヒドロキシシクロヘキシル-ケトン( I r g a c u r e (登録商標) 184、Ciba Spezialitaetenchemie、スイス)

【0325】

10

およそ50リットルの容積を有し、ECRプラズマ源RR2509(Roth & Rau Oberflachentechnik AG, Germany)を備えた真空装置では、上記の配合剤で被覆された角のあるアルミニウムシートが、基材支持体の上に配置される。

【0326】

装置の容器を排気しベースプレッシャーをおよそ $10^{-5}$ mbarにした後、マイクロ波プラズマに対して作動圧力範囲0.01mbarまで、ECRプラズマに対して作動圧力範囲およそ0.003mbarまで、流量コントローラを用いて容器にアルゴンまたは窒素(プラズマ励起の性質により)を入れ、そしてプラズマを発生させる。プラズマを発生させるため、電力およそ400~600ワットを供給する。90秒間の露光ののち、プラズマ処理を中断して空気を容器に入れる。被覆シートを取り除く。塗布された被覆層は硬化される。

20

【0327】

実施例2

およそ50リットルの容積を有し、HF平行板のプラズマ装置を備えた真空装置では、実施例1に係る配合剤で被覆した角のあるアルミニウムシートが、基材支持体として設定されているプラズマ装置の底面に配置される。真空装置の容器を排気しベースプレッシャーをおよそ $10^{-5}$ mbarにした後、流量コントローラを用いて作動圧力範囲0.01mbarまで容器にアルゴンまたは窒素を入れ、ガス放電を発生させ、そして基材支持体自身および対極からなる平行板の電極システムに渡り電圧を加えることによりHFプラズマを発生させる。プラズマを発生させるため、電力およそ10~200ワットを供給する。90秒間の露光ののち、プラズマ処理を中断して空気を容器に入れる。被覆シートを取り除く。塗布された被覆層は硬化される。

30

【0328】

実施例3

下記の放射線硬化性配合剤を実施例1に記載されているように塗布し、プラズマ中で硬化する:

60.0部 ビスフェノールAエポキシ樹脂( A r a l d i t e (登録商標) G Y 2 5 0 、Vantico)

24.0部 トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル( G r i n o l i t (登録商標) V 5 1 - 3 1 、Emschemie)

16.0部  $C_{12} \sim C_{14}$ アルキルグリシジルエーテル( G r i n o l i t (登録商標) E p o x i d 8 、Emschemie)

40

配合剤を50°Cに加熱し、補助としてガラスピーブの存在下、20分間攪拌により均一に混合する。1.5%(4-イソブチルフェニル)-p-トリル-ヨードニウムヘキサフルオロホスファートを添加し、攪拌により配合剤に溶解させる。

【0329】

実施例4

下記の放射線硬化性配合剤を実施例1に記載されているように塗布し、プラズマ中で硬化する:

40.9部 A r a l d i t e (登録商標) C Y 1 7 9 (脂環式ジエポキシド、Vantico)

50

5.0部 Tone (登録商標) 0301 (ポリカプロラクトントリオール、連鎖移動剤、UCC)

2.0部 ジプロピレングリコール

1.5% 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ナートをこの配合剤に含有させる。

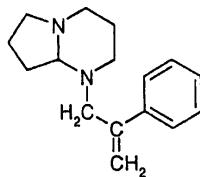
【0330】

実施例5

下記(5.1)のウレタンアクリラート1.3重量部を、下記(5.2)のマロン酸エステル1重量部と混合する。2.5%光潜在性塩基

【0331】

【化63】



【0332】

および0.5% Quantacure (登録商標) 1TXを、結果として生じた樹脂混合物に添加する。

【0333】

5.1 イソホロンジイソシアナートおよび4-ヒドロキシブチルアクリラートに基づくウレタンアクリラートの製造

反応は、窒素雰囲気下で行う；使用する全ての市販薬品は、更なる精製なしで使用する。イソホロンジイソシアナート1566.8g (NCO13.78mol)、ジブチルチングラウラート2.3g、2,5-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール2.3g およびブチルアセタート802.8g をコンデンサーおよび滴下添加装置を有する三つ口フラスコに導入する。乾燥窒素を反応混合物を介して泡立たせ、温度をゆっくりと60°Cに上昇させる。4-ヒドロキシブチルアクリラート1987g (13.78mol) を添加し、反応溶液の温度をゆっくりと80°Cに上昇させる。温度を80°Cに維持して、滴下添加装置をブチルアセタート(86.6g)で洗浄する。反応は、残留イソシアナートの滴定によりモニターし、イソシアナート含有量が、固体物に基づき0.2%未満である場合、終了する。下記の物理的特性を有する反応生成物が得られる：

残留物：4-ヒドロキシブチルアクリラート：固体物に基づき、<0.002% (HPLC分析)

色：<< Gardner 1

粘度：43cPas (20°C)

固体物：79.3% (140°Cで1時間)

GPCデータ (ポリスチレン標準)、 $M_n$  778、 $M_w$  796、 $d = 1.02$

【0334】

5.2 マロン酸ポリエステルの製造

反応は、窒素雰囲気下で行う；使用する全ての市販薬品は、更なる精製なしで使用する。

攪拌器およびコンデンサーを有する反応容器において、1.5-ペンタンジオール1045g、マロン酸ジエチル1377.4g およびキシレン242.1g を還流で注意深く加熱する。反応混合物の最高温度は、196°Cであり、一方コンデンサー上部の温度は、79°Cで維持される。97.7%の変換率に相当する、エタノール862g が、そのようにして蒸留される。その後、キシレンが、温度200°Cで真空中にて除去される。結果として生じるポリマーは、固体物に基づき、固体分98.6%、粘度2710mmPas およびKOH/g 0.3mgの酸価数を有する。 $M_n$  は1838、 $M_w$  は3186、色度は

10

20

30

40

50

APHAスケール(米国公衆衛生協会の方法; “ヘイズン(Hazen)カラーナンバー”; ISO 6271)で175である。

【0335】

乾燥層厚30μmが得られるように、角のあるコイル被覆アルミニウムに被覆を施す。被覆を室温で5分間フラッシュオフで塗布し、次にプラズマ室で硬化させる。硬化は、ガス量比160/40sccmを有するN<sub>2</sub>/Ar雰囲気下で行う;マイクロ波電力は、90秒間800Wに相当する。試料とマイクロ波アンテナとの間の距離は、150mmである。十分硬化した粘着性のない被覆が得られる。

【0336】

実施例6

10

粉末被覆配合剤は、下記の成分を一緒に混合することにより製造される:

579.2部 メタクリル二重結合およびアクリル二重結合を含有するアモルファス樹脂(Uvacoat 3000、UCB Chemicals)

58.8部 流動性向上剤(Resiflow PV5、Woerlee)

29.4部 脱気剤(Woerlee Add 902、Woerlee)

12.0部 光開始剤として2-ヒドロキシ-1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-メチル-1-プロパノン(Irgacure 2959、Ciba Spezialitätenchemie)

押し出しおよび研磨のあと、スプレー塗布を用いて角のあるコイル被覆アルミニウムシートに粉末被覆を施す。溶融は、150°Cで5分間、循環空気乾燥器で行う。硬化は、気体の量比160/40sccmを有するN<sub>2</sub>/Ar雰囲気のもとプラズマ室で生じる;マイクロ波電力は、90秒間800Wに相当する。試料とマイクロ波アンテナとの間の距離は、150mmである。十分硬化した粘着性のない被覆が得られる。最終硬化の程度は、ケニッヒ振り子式硬度(DIN 53157)を用いて決定される。振り子式硬度の値が高ければ高いほど、被覆はより強力である。硬化した粉末被覆は、振り子式硬度180sを有する。

【0337】

実施例7

20

光硬化性配合剤は、下記の成分を一緒に混合することにより製造される:

44.5部 脂肪族ウレタンアクリラート(Ebecryl 284; 脂肪族ウレタンアクリラート88部/ヘキサンジオールジアクリラート12部; Bayer AG)

32.2部 脂肪族ウレタントリ/テトラ-アクリラート(Roskydal UA VP LS 2308; Bayer AG)

50.0部 イソプロパノール

1.5部 流動性向上剤(Byk 306; Byk Chemie)

2.7% 1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニルケトン(Irgacure 184、Ciba Spezialitätenchemie)、0.5% 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(Irgacure 819、Ciba Spezialitätenchemie)、1.5% Tinuvin 400(=2-[4-[(2-ヒドロキシ-3-ドデシルオキシプロピル)オキシ]-2-ヒドロキシフェニル]-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジンおよび2-[4-[(2-ヒドロキシ-3-トリデシルオキシプロピル)オキシ]-2-ヒドロキシフェニル]-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジンの混合物、Ciba Spezialitätenchemie)および1% Tinuvin 292(=ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ペリジニル)セバカートおよび1-(メチル)-8-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ペリジニル)セバカートの混合物、Ciba Spezialitätenchemie)(固体物に基づいて)を表に示された配合剤に添加し、水浴で40°Cで攪拌する。コイル被覆アルミニウムは、上下逆のU字形に形成される。結果として30μmの乾燥層厚が得られるようにスプレー塗布を用いて被覆を施す。三次元の基材の被覆を室温で5分間フラッシュオフし、次に循環空気乾燥器で80°Cで10分間、次いでプラズマ室で硬化する。硬化は、気体の量比

30

40

50

135 / 65 sccmを有するN<sub>2</sub> / He雰囲気下で行う；マイクロ波電力は、90秒間500Wに相当する。試料とマイクロ波アンテナとの距離は、150mmである。十分硬化された粘着性のない被覆が得られる。完全硬化の程度は、ケーニッヒ振り子式硬度(DIN 53157)を用いて決定される。振り子式硬度の値が高ければ高いほど、被覆はより強力になる。U字形シートの左手側は振り子式硬度67s、右手側は振り子式硬度91sを有する。U字形シートの上部側は振り子式硬度126sを達成する。

### 【0338】

#### 実施例8

成分AおよびBは、下記の成分を一緒に混合することにより製造される。

#### 成分A

11.38部 ヒドロキシル基含有ポリアクリラート、酢酸ブチルにおいて70%(Desmophen A 870、Bayer AG)  
 21.23部 ポリエステルポリオール、酢酸ブチルにおいて75%(Desmophen VP LS 2089、Bayer AG)  
 0.55部 流動性向上剤(Byk 306、Byk Chemie)  
 32.03部 メタノール

下記光開始剤および光安定剤を攪拌しながら成分Aに加える：

0.17部 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(Irgacure 819、Ciba Spezialitatenchemie)  
 1.52部 1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニルケトン(Irgacure 184、Ciba Spezialitatenchemie)  
 0.85部 Tinuvin 400(2-[4-[(2-ヒドロキシ-3-ドデシルオキシプロピル)オキシ]-2-ヒドロキシ-フェニル]-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジンおよび2-[4-[(2-ヒドロキシ-3-トリデシルオキシプロピル)オキシ]-2-ヒドロキシフェニル]-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジンの混合物、Ciba Spezialitatenchemie)  
 0.56部 Tinuvin 292(ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジニル)セバカートおよび1-(メチル)-8-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジニル)セバカートの混合物、Ciba Spezialitatenchemie)

#### 次に成分B

イソシアナート基含有ウレタンアクリラート32.09部(Roskydal U A V P LS 2337、Bayer AG)を添加し均一に分散させる。

被覆を100μmのスロットのあるナイフを用いて平面状コイル被覆アルミニウムに施し、その結果乾燥層厚30μmが得られる。該被覆を室温で5分間フラッシュオフし、次に循環空気乾燥器で120°Cで15分間熱架橋し、次いでプラズマ室で硬化させる。硬化は、気体の量比160/40sccmを有するN<sub>2</sub> / Ar雰囲気下で行う；マイクロ波電力は、90秒間800Wに相当する。試料とマイクロ波アンテナとの距離は、150mmである。十分硬化された粘着性のない被覆が得られる。完全硬化の程度は、ケーニッヒ振り子式硬度(DIN 53157)を用いて決定される。振り子式硬度の値が高ければ高いほど、被覆はより強力になる。値118sが得られる。

### 【0339】

#### 実施例9

光硬化性配合剤は、下記成分を一緒に混合することにより製造される：

60.0部 ポリエステルアクリラート(Ebecryl 1830; UCB Chemicalsベルギー)  
 15.0部 ヘキサンジオールジアクリラート(UCB Chemicalsベルギー)  
 15.0部 トリメチロールプロパントリアクリラート(UCB Chemicalsベルギー)  
 9.0部 チタニウムジオキシド(Kronos 2310、Kronos Chemicals)  
 1.0部 銅フタロシアニン(Irgalit Blau BSP、Ciba Specialty Chemicals)

10

20

30

40

50

3 % Irgacure 2020 (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20部および1-ベンゾイル-1-ヒドロキシ-1-メチル-エタン80部の混合物; Ciba Specialty Chemicals)を光開始剤として、結果として生じた配合剤に添加する。

乾燥層厚30μmが得られるように、被覆を角のあるコイル被覆アルミニウムに施す。被覆を室温で5分間フラッシュオフし、次にプラズマ室で硬化させる。硬化は、ガス量比160/40sccmを有するN<sub>2</sub>/Ar雰囲気下で行う；マイクロ波電力は、90秒間800Wに相当する。試料とマイクロ波アンテナとの間の距離は、150mmである。十分硬化された粘着性のない被覆が得られる。

#### 【0340】

10

#### 実施例10

光硬化性配合剤は、下記成分を一緒に混合することにより製造される：

98.5部 メタクリル二重結合およびアクリル二重結合を有するアモルファス樹脂(Uvecoat 3000; UCB Chemicals)

1.0部 流動性向上剤(Resiflow PV5; Woerlee)

0.5部 脱気剤(Woerlee Add 902; Woerlee)

1.5部 2-ヒドロキシ-1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-メチル-1-プロパノン(Irgacure 2959; Ciba Specialty Chemicals)

1.5部 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(Irgacure 819; Ciba Specialty Chemicals)

20

0.5部 カーボンブラック(Spezial schwarz 250; Degussa)

押し出し成形および研磨のあと、スプレー塗布を用いて角のあるコイル被覆アルミニウムシートに粉末被覆を施す。溶融は、150°Cで5分間、循環空気乾燥器で行う。硬化は、気体の量比160/40sccmを有するN<sub>2</sub>/Ar雰囲気のもとプラズマ室で生じる；マイクロ波電力は、90秒間800Wに相当する。試料とマイクロ波アンテナとの間の距離は、150mmである。十分硬化した粘着性のない被覆材料が得られる。最終硬化の程度は、ケーニッヒ振り子式硬度(DIN 53157)を用いて決定される。振り子式硬度の値が高ければ高いほど、被覆はより強力である。値195sが得られる。

---

フロントページの続き

(51) Int.CI. F I  
C 0 9 D 11/00 (2006.01) C 0 9 D 11/00

(72) 発明者 ミゼフ, リューボミール  
スイス国、ツェーハー - 4 2 2 6 ブライテンバッハ、ラインヴェーク 7  
(72) 発明者 ヴァレット, アンドレアス  
ドイツ国、7 9 5 8 9 ピンツエン、イム・ウンターヴェルス 1 5  
(72) 発明者 ズインメンディンガー, ペーター  
スイス国、4 0 5 2 バーゼル、ゲルトシュトラーセ 1 6 4  
(72) 発明者 ユング, トウニヤ  
ドイツ国、7 9 6 1 8 ラインフェルデン - ヘルテン、エッグベルクシュトラーセ 1 9

## 合議体

審判長 栗林 敏彦  
審判官 紀本 孝  
審判官 一ノ瀬 薫

(56) 参考文献 特許第 4 2 4 3 5 4 8 (JP, B2)  
特開昭 5 1 - 5 2 4 9 4 (JP, A)  
欧州特許出願公開第 9 5 9 7 4 (EP, A1)  
特開平 1 1 - 1 6 9 7 8 4 (JP, A)  
特開 2 0 0 2 - 6 9 3 3 1 (JP, A)  
特表 2 0 0 1 - 5 1 1 1 3 7 (JP, A)  
国際公開第 0 0 / 2 6 2 1 9 (WO, A1)  
特表 2 0 0 1 - 5 1 5 5 0 0 (JP, A)

(58) 調査した分野(Int.CI., DB名)

B05D