

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-505977

(P2010-505977A)

(43) 公表日 平成22年2月25日 (2010.2.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08F 2/46 (2006.01)	C O 8 F 2/46	4 H 0 0 6
C07C 69/66 (2006.01)	C O 7 C 69/66	4 J 0 1 1
C07C 323/22 (2006.01)	C O 7 C 323/22	4 J 0 3 8
C09D 4/02 (2006.01)	C O 9 D 4/02	4 J 0 3 9
C09D 7/12 (2006.01)	C O 9 D 7/12	4 J 0 4 0
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 50 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2009-530842 (P2009-530842)	(71) 出願人	508120547
(86) (22) 出願日	平成19年9月24日 (2007.9.24)		チバ ホールディング インコーポレーテッド
(85) 翻訳文提出日	平成21年5月29日 (2009.5.29)		C I B A H O L D I N G I N C .
(86) 国際出願番号	PCT/EP2007/060093		スイス国, 4 0 5 7 バーゼル, クリベツ
(87) 国際公開番号	W02008/040650		クシュトラーセ 1 4 1
(87) 国際公開日	平成20年4月10日 (2008.4.10)	(74) 代理人	100078662
(31) 優先権主張番号	06121655.2		弁理士 津国 肇
(32) 優先日	平成18年10月3日 (2006.10.3)	(74) 代理人	100113653
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 東田 幸四郎
		(74) 代理人	100116919
			弁理士 齋藤 房幸
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 フェニルグリオキシレート型の光開始剤を含む光硬化性組成物

(57) 【要約】

本発明は、(a) 少なくとも1つの選択されたエチレン性不飽和光重合性化合物；(b) 少なくとも1つの選択されたフェニルグリオキシレート型の硬化剤；及び(c) 少なくとも1つの選択された着色剤を含むUV硬化性着色組成物を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (a) 少なくとも 1 つのエチレン性不飽和光重合性化合物と、
 (b) 少なくとも 1 つの硬化剤と
 (c) 少なくとも 1 つの着色剤と

を含み、

エチレン性不飽和光重合性化合物 (a) が、ポリエステルアクリレートであり、硬化剤 (b) が、フェニルグリオキシレート型の光開始剤化合物であり、そして着色剤 (c) が、UV 及び短可視光線吸収非白色着色剤であることを特徴とする光重合性組成物。

10

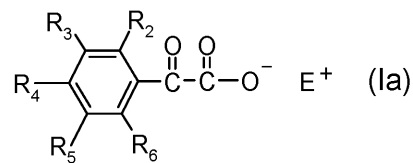
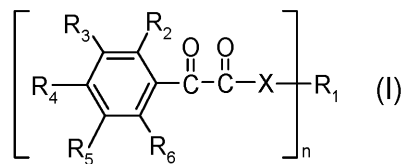
【請求項 2】

着色剤 (c) が、着色顔料又は染料、特に黄色、橙色、赤色、緑色及び黒色顔料又は染料からなる群より選択される着色顔料又は染料である、請求項 1 記載の光重合性組成物。

【請求項 3】

フェニルグリオキシレート型の硬化剤が、式 I 又は Ia :

【化 2 1】



20

〔式中、

n は、1 又は 2 であり；

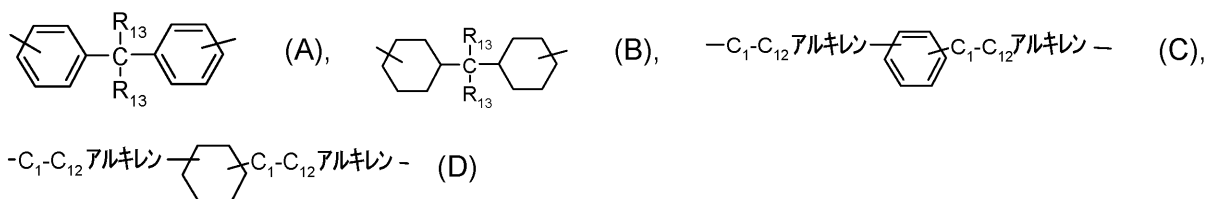
X は、O、S、又は NR₁₂ であり；

R₁ は、n が 1 の場合、水素；場合により OR₇ 及び / 若しくはフェニルで置換されている C₁ ~ C₂₀ アルキル；1 個以上の O で中断され、場合により OR₇ 及び / 若しくはフェニルで置換されている C₂ ~ C₂₀ アルキル；場合により C₁ ~ C₁₂ アルキル、シクロペンチル、シクロヘキシル、OR₇、SR₇ 及び / 若しくは NR₈R₉ で置換されているフェニル；C₃ ~ C₁₂ シクロアルキル、又は C₂ ~ C₁₂ アルケニルであり；

30

R₁ は、n が 2 の場合、場合により OR₇ 及び / 若しくはフェニルで置換されている C₁ ~ C₂₀ アルキレン；1 個以上の O で中断され、場合により OR₇ 及び / 若しくはフェニルで置換されている C₂ ~ C₂₀ アルキレン；場合により C₁ ~ C₁₂ アルキル、シクロペンチル、シクロヘキシル、OR₇、SR₇ 及び / 若しくは NR₈R₉ で置換されているフェニレン；C₃ ~ C₁₂ シクロアルキレン、又は C₂ ~ C₁₂ アルケニレンであるか、或いは下記：

【化 2 2】



40

の基のうちの 1 つであり；

R₂、R₃、R₄、R₅ 及び R₆ は、互いに独立して、水素；場合によりフェニル、OR₇、SR₇ 及び / 若しくは NR₈R₉ で置換されている C₁ ~ C₂₀ アルキル；1 個以上の O で中断され、場合によりフェニル、OR₇、SR₇ 及び / 若しくは NR₈R₉ で置換されている C₂ ~ C₂₀ アルキル；C₃ ~ C₁₂ シクロアルキル；C₂ ~ C₁₂ アルケ

50

ニル；場合により1つ以上の $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 OR_7 、 SR_7 及び/若しくは NR_8R_9 で置換されているフェニルであるか；又は OR_7 、 SR_7 若しくは NR_8R_9 であり；

R_7 は、水素；場合により OH 、 OR_{10} 及び/又はフェニルで置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキル；1個以上の O で中断され、場合により OH 、 OR_{10} 及び/又はフェニルで置換されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキル；場合により1つ以上の $C_1 \sim C_{12}$ アルキルで置換されているフェニルであり；

R_8 及び R_9 は、互いに独立して、水素；場合により OH 、 OR_{10} 及び/又はフェニルで置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキル；1個以上の O で中断され、場合により OH 、 OR_{10} 及び/又はフェニルで置換されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキル；場合により1つ以上の $C_1 \sim C_{12}$ アルキルで置換されているフェニル； COR_{11} であるか、或いは R_8 及び R_9 は、それらが結合している N 原子と一緒にあって、場合により O 又は NR_{12} で中断されている5員、6員又は7員環を形成し；

ここで OR_7 、 SR_7 又は NR_8R_9 の R_7 、 R_8 又は R_9 は、フェニル環において更なる置換基と共に又はフェニル環の C 原子と共に、5員又は6員環を形成し；

R_{10} は、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

R_{11} は、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル又は OR_{10} であり；

R_{12} は、水素；場合によりフェニル、 OH 及び/又は OR_{10} で置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキル；1個以上の O で中断され、場合によりフェニル、 OH 及び/又は OR_{10} で置換されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキル； $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキル；場合により1つ以上の $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 OR_7 、 SR_7 及び/又は NR_8R_9 で置換されているフェニルであり；

R_{13} は、水素又は $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

E は、カチオンである]

で示される化合物である、請求項1記載の光重合性組成物。

【請求項4】

成分(a)及び(b)及び(c)に加えて、更なる光開始剤(e)及び/又は更なる添加剤(d)を含む、請求項1記載の光硬化性組成物。

【請求項5】

組成物全体に基づいて0.05～15重量%の硬化剤(b)を含む、請求項1記載の光硬化性組成物。

【請求項6】

組成物全体に基づいて1～60重量%の着色剤(c)を含む、請求項1記載の光硬化性組成物。

【請求項7】

着色組成物を硬化する方法であって、

請求項1で定義された着色組成物を基材の少なくとも1面に適用すること、及び

組成物を200～600nmの範囲の光で照射すること

を含む方法。

【請求項8】

組成物を、

0.1～300 μm の厚さで基材に適用し、

続いて、200～600nmの波長範囲の光で照射する

請求項7記載の方法。

【請求項9】

200～600nmの波長範囲の光で照射することにより、UV及び短可視光線吸収着色剤を含む着色UV硬化性組成物を硬化するための、硬化剤としてのフェニルグリオキサレート型の光開始剤化合物の使用。

【請求項10】

請求項1記載の着色組成物で少なくとも1面が被覆された被覆基材。

10

20

30

40

50

【請求項 1 1】

着色表面被覆、印刷インク、スクリーン印刷インク、オフセット印刷インク、フレキシ印刷インク、粉末被覆、印刷版、接着剤、複合材料、ゲルコート、ガラスファイバーケーブル被覆、スクリーン印刷ステンシル、レジスト材料、立体リソグラフィによる三次元物品用、写真再生用又は画像記録材料用カラーフィルターの製造のための、請求項 1 記載の組成物の使用。

【請求項 1 2】

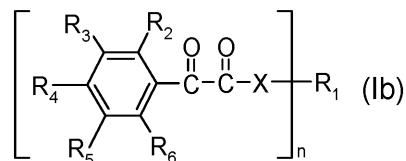
着色表面被覆、印刷インク、スクリーン印刷インク、オフセット印刷インク、フレキシ印刷インク、粉末被覆、印刷版、接着剤、複合材料、ゲルコート、ガラスファイバーケーブル被覆、スクリーン印刷ステンシル、レジスト材料、立体リソグラフィによる三次元物品用、写真再生用又は画像記録材料用カラーフィルターの製造のための、請求項 7 記載の方法。

10

【請求項 1 3】

式 (I b) :

【化 2 3】



20

〔式中、

n は、1 又は 2 であり；

X は、O 又は S、特に O であり；

R_1 は、 n が 1 の場合、分岐鎖 $C_3 \sim C_{20}$ アルキルであるか又は $C_5 \sim C_8$ シクロアルキルであり、これは非置換であるか又は直鎖若しくは分岐鎖 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルで置換されており；

R_1 は、 n が 2 の場合、分岐鎖 $C_3 \sim C_{20}$ アルキレンであり；

R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は、互いに独立して、水素；場合によりフェニル、O R_7 、S R_7 及び / 若しくは N R_8 R_9 で置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキル；1 個以上の O で中断され、場合によりフェニル、O R_7 、S R_7 及び / 若しくは N R_8 R_9 で置換されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキル； $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキル； $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル；場合により 1 つ以上の $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、O R_7 、S R_7 及び / 若しくは N R_8 R_9 で置換されているフェニルであるか；又は O R_7 、S R_7 若しくは N R_8 R_9 であり；

30

但し、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 のうちの少なくとも 1 つは S R_7 であり；

R_7 は、水素；場合により OH、O R_{10} 及び / 又はフェニルで置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキル；1 個以上の O で中断され、場合により OH、O R_{10} 及び / 又はフェニルで置換されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキル；場合により 1 つ以上の $C_1 \sim C_{12}$ アルキルで置換されているフェニルであり；

40

R_8 及び R_9 は、互いに独立して、水素；場合により OH、O R_{10} 及び / 又はフェニルで置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキル；1 個以上の O で中断され、場合により OH、O R_{10} 及び / 又はフェニルで置換されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキル；場合により 1 つ以上の $C_1 \sim C_{12}$ アルキルで置換されているフェニル；C O R_{11} であるか、或いは R_8 及び R_9 は、それらが結合している N 原子と一緒に、場合により O 又は N R_{12} で中断されている 5 員、6 員又は 7 員環を形成し；

ここで O R_7 、S R_7 又は N R_8 R_9 の R_7 、 R_8 又は R_9 は、フェニル環において更なる置換基と共に又はフェニル環の C 原子と共に、5 員又は 6 員環を形成し；

R_{10} は、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

50

R_{11} は、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル又は OR_{10} であり；そして
 R_{12} は、水素；場合によりフェニル、 OH 及び / 又は OR_{10} で置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキル；1 個以上の O で中断され、場合によりフェニル、 OH 及び / 又は OR_{10} で置換されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキル； $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキル；場合により 1 つ以上の $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 OR_7 、 SR_7 及び / 又は NR_8R_9 で置換されているフェニルである]
 で示される化合物。

【請求項 14】

R_4 が、 SR_7 であり；

R_2 、 R_3 、 R_5 及び R_6 が、互いに独立して、水素であり；そして

R_7 が、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルである

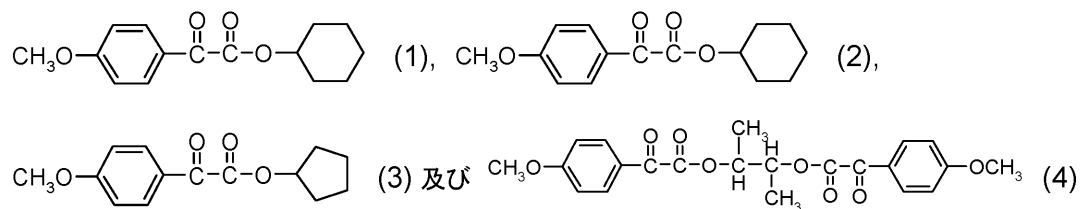
請求項 13 記載の式 (I b) の化合物。

10

【請求項 15】

下記：

【化 24】



20

で示される化合物。

【請求項 16】

(a) 少なくとも 1 つのエチレン性不飽和光重合性化合物と、

(b) 光開始剤として、少なくとも 1 つの、請求項 13 で定義された式 (I b) の化合物又は請求項 15 で定義された式 (1)、(2)、(3) 又は (4) の化合物とを含む、光重合性組成物。

【請求項 17】

式 (I b)、(1)、(2)、(3) 又は (4) の光開始剤 (b) に加えて、少なくとも 1 つの更なる光開始剤 (b1) 及び / 又は更なる共開始剤及び / 又は他の添加剤 (e) を含む、請求項 16 記載の光重合性組成物。

30

【請求項 18】

組成物に基づいて 0.05 ~ 25 重量 % の光開始剤 (b) 又は光開始剤 (b) 及び (b1) を含む、請求項 16 ~ 17 のいずれか 1 項記載の光重合性組成物。

【請求項 19】

エチレン性不飽和二重結合を含有する化合物の光重合の方法であって、請求項 16 ~ 18 のいずれか 1 項記載の組成物に 150 ~ 600 nm の範囲の電磁放射線、又は電子ビーム、又は X 線を照射することを含む方法。

【請求項 20】

光開始剤としての、請求項 13 で定義された式 (I b) の化合物又は請求項 15 で定義された式 (1)、(2)、(3) 若しくは (4) の化合物の使用。

40

【請求項 21】

着色及び非着色塗料、ワニス、粉末被覆、印刷インク、印刷版、接着剤、感圧接着剤、歯科用組成物、ゲルコート、フォトレジスト、電気めっきレジスト、液体及び乾燥膜の両方用のエッチレジスト、はんだレジスト、カラーフィルターを製造するためのレジスト、プラズマディスプレイパネル、エレクトロルミネセンスディスプレイ及び LCD の製造プロセスにおいて構造体を生成するためのレジスト、LCD のための、ホログラフデータ記憶 (HDS) のためのスペーサー、電気及び電子部品を封入するための、磁気記録材料、マイクロメカニカル部品、導波管、光スイッチ、めっきマスク、エッチマスク、カラー校

50

正刷り系、ガラスファイバーケーブル被覆、スクリーン印刷ステンシルを製造するための、立体リソグラフィーによる三次元物体を製造するための組成物として、画像記録材料として、ホログラフ記録、マイクロエレクトロニクス回路、脱色材料、画像記録材料用の脱色材料のために、マイクロカプセルを使用する画像記録材料のために、UV及び可視レーザーの直接画像化系のためのフォトレジスト材料として、プリント回路基板の連続堆積層における誘電層の形成に使用されるフォトレジスト材料として製造することにおける、請求項16～18のいずれか1項記載の組成物の使用。

【請求項22】

着色及び非着色塗料、ワニス、粉末被覆、印刷インク、印刷版、接着剤、感圧接着剤、歯科用組成物、ゲルコート、電子部品用フォトレジスト、電気めっきレジスト、液体及び乾燥膜の両方用のエッチレジスト、はんだレジスト、多様なディスプレイ用途におけるカラーフィルターを製造するためのレジスト、プラズマディスプレイパネル、エレクトロルミネセンスディスプレイ及びLCDの製造プロセスにおいて構造体を生成するためのレジスト、LCDのための、ホログラフデータ記憶(HDS)のためのスペーサー、電気及び電子部品を封入するための、磁気記録材料、マイクロメカニカル部品、導波管、光スイッチ、めっきマスク、エッチマスク、カラー校正刷り系、ガラスファイバーケーブル被覆、スクリーン印刷ステンシルを製造するための、立体リソグラフィーによる三次元物体を製造するための組成物として、画像記録材料として、ホログラフ記録、マイクロエレクトロニクス回路、脱色材料、画像記録材料用の脱色材料のために、マイクロカプセルを使用する画像記録材料のために、UV及び可視レーザーの直接画像化系のためのフォトレジスト材料として、プリント回路基板の連続堆積層における誘電層の形成に使用されるフォトレジスト材料として製造することにおける、請求項19項記載の方法。

【請求項23】

請求項16記載の組成物により少なくとも1面を被覆された被覆基材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な光開始剤及び着色光硬化性化合物、並びにこれらを硬化する方法に関するものである。

【0002】

現在のUV硬化技術は、十分な陰べい力を持つ顔料着色膜を硬化する能力に限定されている。この問題は、特に鮮やかな色に適用される場合、とりわけ黄色、橙色、赤色、緑色及び黒色において存在し続けている。この障害の主な理由は、光が膜の中に浸透するのを防止する、顔料のUV範囲及び短波長可視光線の範囲内における固有の吸光特性である。したがって、膜全体を完全に架橋するのに十分なラジカルが光開始剤から形成されない。そのような膜は、光が表面を硬化するには十分なので光沢及び乾燥表面を示すが、基材の近くでは架橋が低下しているか、又は被覆は、液体若しくは粘着性のままである。不十分な透過硬化は、接着の低下、機械的及び化学的耐性の並びに基質の保護の低下のような膜特性の欠陥をもたらす。白色及び淡色の色合いの不透明膜でしか、現在、ビスアシルホスフィンオキシド型光開始剤を使用して硬化することができない。今までのところ、鮮やかな色は、薄いほぼ透明な膜でしか硬化することができない。鮮やかな色を持つ完全に不透明な膜の硬化を達成するためには、多くの場合、幾つかの個別の層を適用し、硬化する必要がある、このことは、例えばエネルギー及び空間の節約に関してUV硬化技術の利点を制限する。

【0003】

フェニルグリオキシレート型の光開始剤は、現在、鮮やかに着色されたUV硬化性配合物の硬化性、すなわち透過硬化を増加することが確認されている。フェニルグリオキシル酸エステルは、例えば、米国特許4,475,999号、米国特許第4,038,164号、米国特許第6,048,660号、国際公開公報第00/56822号及び欧州特許公報第965621号によって光開始剤として知られているが、今までのところ、着色さ

れた、特に黄色、橙色、赤色、緑色及び黒色のUV硬化性配合物の硬化に適していると教示されたことはない。現在の最先端のビスアシルホスフィンオキシド型光開始剤は長波吸収を示が、驚くべきことに、これらの光開始剤は示さない。フェニルグリオキシレートは、鮮やかな色、より厚い膜厚の有意に改善された硬化性を示し、より多くの着色剤が装填された組成物を硬化することができ、これによって単一の適用硬化工程により不透明なUV硬化性膜が達成される。

【0004】

したがって、本発明の主題は、下記：

- (a) 少なくとも1つのエチレン性不飽和光重合性化合物と、
- (b) 少なくとも1つの硬化剤と
- (c) 少なくとも1つの着色剤と

を含み、

エチレン性不飽和光重合性化合物(a)が、ポリエステルアクリレートであり、硬化剤(b)が、フェニルグリオキシレート型の光開始剤化合物であり、そして着色剤(c)が、UV及び短可視光線吸収非白色着色剤であることを特徴とする光硬化性組成物である。

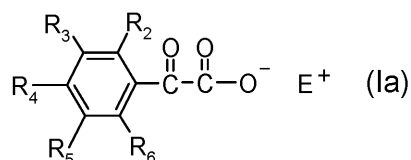
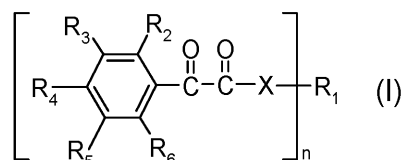
【0005】

フェニルグリオキシレート型の化合物は、フェニルグリオキサル酸、そのエステル、チオエステル、アミド及び塩、並びに対応する誘導体に対応し、特に、アルコキシ -、(場合により置換されている)フェノキシ -、アルキルチオ - 又は(場合により置換されている)フェニルチオ - 置換基との誘導体に対応する。

特に、フェニルグリオキシレート型の硬化剤は、式I又はIa：

【0006】

【化1】



【0007】

〔式中、

nは、1又は2であり；

Xは、O、S、又はNR₁₂であり；

R₁は、nが1の場合、水素；場合によりOR₇及び/若しくはフェニルで置換されているC₁～C₂₀アルキル；1個以上のOで中断され、場合によりOR₇及び/若しくはフェニルで置換されているC₂～C₂₀アルキル；場合によりC₁～C₁₂アルキル、シクロペンチル、シクロヘキシル、OR₇、SR₇及び/若しくはNR₈R₉で置換されているフェニル；C₃～C₁₂シクロアルキル、又はC₂～C₁₂アルケニルであり；

R₁は、nが2の場合、場合によりOR₇及び/若しくはフェニルで置換されているC₁～C₂₀アルキレン；1個以上のOで中断され、場合によりOR₇及び/若しくはフェニルで置換されているC₂～C₂₀アルキレン；場合によりC₁～C₁₂アルキル、シクロペンチル、シクロヘキシル、OR₇、SR₇及び/若しくはNR₈R₉で置換されているフェニレン；C₃～C₁₂シクロアルキレン、又はC₂～C₁₂アルケニレンであるか、或いは下記：

【0008】

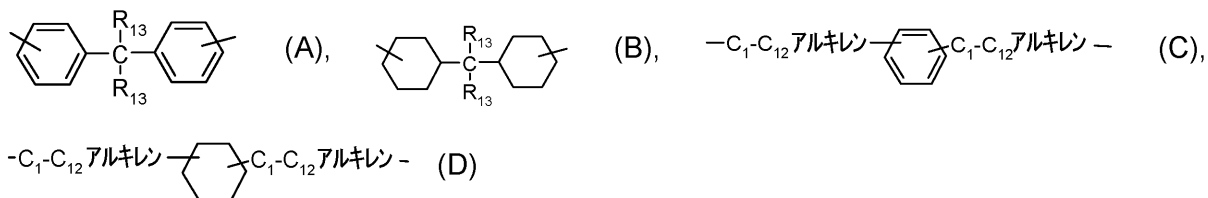
10

20

30

40

【化 2】



【0009】

の基のうちの1つであり；

R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は、互いに独立して、水素；場合によりフェニル、 OR_7 、 SR_7 及び / 若しくは NR_8R_9 で置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキル；1個以上のOで中断され、場合によりフェニル、 OR_7 、 SR_7 及び / 若しくは NR_8R_9 で置換されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキル； $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキル； $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル；場合により1つ以上の $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 OR_7 、 SR_7 及び / 若しくは NR_8R_9 で置換されているフェニルであるか；又は OR_7 、 SR_7 若しくは NR_8R_9 であり；

R_7 は、水素；場合によりOH、 OR_{10} 及び / 又はフェニルで置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキル；1個以上のOで中断され、場合によりOH、 OR_{10} 及び / 又はフェニルで置換されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキル；場合により1つ以上の $C_1 \sim C_{12}$ アルキルで置換されているフェニルであり；

R_8 及び R_9 は、互いに独立して、水素；場合によりOH、 OR_{10} 及び / 又はフェニルで置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキル；1個以上のOで中断され、場合によりOH、 OR_{10} 及び / 又はフェニルで置換されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキル；場合により1つ以上の $C_1 \sim C_{12}$ アルキルで置換されているフェニル； COR_{11} であるか、或いは R_8 及び R_9 は、それらが結合しているN原子と一緒に、場合によりO又は NR_{12} で中断されている5員、6員又は7員環を形成し；

ここで OR_7 、 SR_7 又は NR_8R_9 の R_7 、 R_8 又は R_9 は、フェニル環において更なる置換基と共に又はフェニル環のC原子と共に、5員又は6員環を形成し；

R_{10} は、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

R_{11} は、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル又は OR_{10} であり；

R_{12} は、水素；場合によりフェニル、OH及び / 又は OR_{10} で置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキル；1個以上のOで中断され、場合によりフェニル、OH及び / 又は OR_{10} で置換されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキル； $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキル；場合により1つ以上の $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 OR_7 、 SR_7 及び / 又は NR_8R_9 で置換されているフェニルであり；

R_{13} は、水素又は $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

E は、カチオンである]

で示される化合物である。

【0010】

$C_1 \sim C_{20}$ アルキルは、直鎖又は分岐鎖であり、例えば、 $C_1 \sim C_{18}$ -、 $C_1 \sim C_{14}$ -、 $C_1 \sim C_{12}$ -、 $C_1 \sim C_8$ -、 $C_1 \sim C_6$ - 又は $C_1 \sim C_4$ アルキルである。例は、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、ドデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、オクタデシル及びイコシルである。

分岐鎖 $C_3 \sim C_{20}$ アルキルは、例えば分岐鎖 $C_3 \sim C_{18}$ -、 $C_3 \sim C_{14}$ -、 $C_3 \sim C_{12}$ -、 $C_3 \sim C_8$ -、 $C_3 \sim C_6$ - 又は $C_3 \sim C_4$ アルキルであり、例としてはイソプロピル、sec-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、2, 2-ジメチルプロピル、1-(1-メチルエチル)-2-メチル-プロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、2-エチルヘキシルなどであり、特にイソプロピル、イソブチル、2, 2-ジメチルプロピ

ル又は 1 - (1 - メチルエチル) - 2 - メチル - プロピルである。

$C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{14}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルキル及び $C_1 \sim C_4$ アルキルは、対応する数の C 原子まで $C_1 \sim C_{20}$ アルキルについて上記で与えられた意味と同じ意味を有する。

【 0 0 1 1 】

1 個以上の O により中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルは、例えば、O により 1 ~ 9 回、1 ~ 7 回、又は 1 若しくは 2 回中断されている。基が 1 個を越える O で中断されている場合、前記 O 原子は、少なくとも 1 つのメチレン基により互いに離れており、すなわち O 原子は非連続性である。例は、次の構造単位 - $CH_2 - O - CH_3$ 、- $CH_2 CH_2 - O - CH_2 CH_3$ 、- $[CH_2 CH_2 O]_y - CH_3$ (ここで、 $y = 1 \sim 9$)、- $(CH_2 CH_2 O)_7 CH_2 CH_3$ 、- $CH_2 - CH(CH_3) - O - CH_2 - CH_2 CH_3$ 又は - $CH_2 - CH(CH_3) - O - CH_2 CH_3$ である。

10

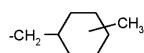
【 0 0 1 2 】

$C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキルは、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル、シクロドデシル、特にシクロペンチル及びシクロヘキシル、好ましくはシクロヘキシルである。本出願の文脈において、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキルは、少なくとも 1 つの環を含むアルキルとして理解されるべきである。例えば、メチル - シクロペンチル、メチル - 又はジメチルシクロヘキシル、下記：

【 0 0 1 3 】

【 化 3 】

20

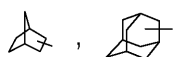


【 0 0 1 4 】

並びに架橋又は縮合環系、例えば下記：

【 0 0 1 5 】

【 化 4 】



【 0 0 1 6 】

なども、この用語に包含されることが意図される。

30

非置換であるか又は直鎖若しくは分岐鎖 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルで置換されている $C_5 \sim C_8$ シクロアルキルは、例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル、シクロドデシル、特にシクロペンチル及びシクロヘキシル、メチルシクロペンチル、メチルシクロヘキシル、エチルシクロペンチル、エチルシクロヘキシル、プロピルシクロペンチル、プロピルシクロヘキシル、イソプロピルシクロペンチル、イソプロピルシクロヘキシル、*t* - ブチルシクロペンチル、*t* - ブチルシクロヘキシルなどである。

【 0 0 1 7 】

$C_2 \sim C_{12}$ アルケニルは、単又は多不飽和、直鎖又は分岐鎖であり、例えば、 $C_2 \sim C_8$ -、 $C_2 \sim C_6$ - 又は $C_2 \sim C_4$ アルケニルである。例は、アリル、メタリル、ビニル、1, 1 - ジメチルアリル、1 - ブテニル、3 - ブテニル、2 - ブテニル、1, 3 - ペンタジエニル、5 - ヘキセニル又は 7 - オクテニル、特にアリル又はビニルである。

40

【 0 0 1 8 】

置換フェニルは、フェニル環において 1 ~ 5 回、例えば、1 回、2 回又は 3 回、特に 1 回又は 2 回置換されている。

【 0 0 1 9 】

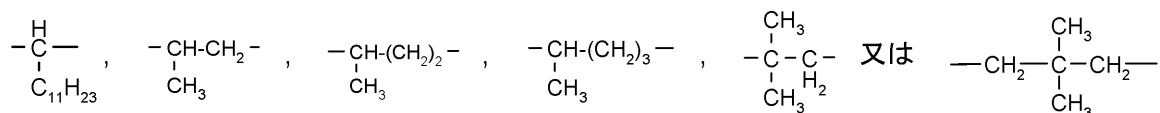
$C_1 \sim C_{20}$ アルキレンは、直鎖又は分岐鎖アルキレンであり、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、1 - メチルエチレン、1, 1 - ジメチルエチレン、ブチレン、1 - メチルプロピレン、2 - メチル - プロピレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレン、デシレン、ドデシレン、テトラデシレン、ヘキサデシレン又はオクタデシレンである。特に、X は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキレンであり、例えば、エチレン、デ

50

シレン、下記：

【 0 0 2 0 】

【 化 5 】



【 0 0 2 1 】

である。

10

【 0 0 2 2 】

1 個以上の O により中断されている $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ アルキレンは、例えば、O により 1 ～ 9 回、例えば 1 ～ 7 回、又は 1 若しくは 2 回中断されている。これは、例えば $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\{ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \}_y-$ 、 $-\{ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \}_y-\text{CH}_2-$ （ここで、 $y = 1 - 9$ ）、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 又は $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ のような構造単位を生じる。中断している原子は、非連続的である。

分岐鎖 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ アルキレンは、例えば、1 - メチルエチレン、1, 1 - ジメチルエチレン、1, 2 - ジメチルエチレン、1 - メチルプロピレン、2 - メチル - プロピレンなどであり、特に 1, 2 - ジメチルエチレンである。

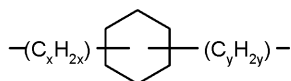
20

【 0 0 2 3 】

$\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ シクロアルキレンは、例えば、シクロプロピレン、シクロペンチレン、シクロヘキシレン、シクロオクチレン、シクロドデシレン、特にシクロペンチレン及びシクロヘキシレン、好ましくはシクロヘキシレンである。しかし $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ シクロアルキレンは、また、例えば、下記：

【 0 0 2 4 】

【 化 6 】



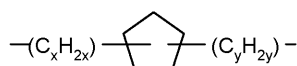
30

【 0 0 2 5 】

のような構造単位であり、ここで x 及び y は、互いに独立して、0 ～ 6 であり、 $x + y$ の合計は 6 であるか、又は下記：

【 0 0 2 6 】

【 化 7 】



40

【 0 0 2 7 】

のような構造単位であり、ここで x 及び y は、互いに独立して、0 ～ 7 であり、 $x + y$ の合計は 7 である。

【 0 0 2 8 】

$\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ アルケニレンは、単又は多不飽和であり、例えば、エチニレン、1 - プロペニレン、1 - ブテニレン、3 - ブテニレン、2 - ブテニレン、1, 3 - ペンタジエニレン、5 - ヘキセニレン又は 7 - オクテニレンである。

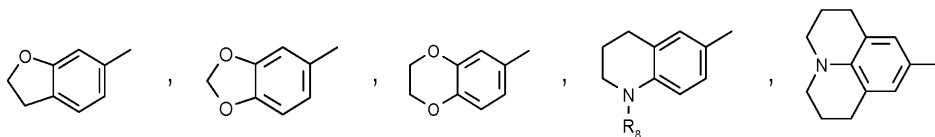
【 0 0 2 9 】

OR_7 、 SR_7 又は NR_8R_9 の R_7 、 R_8 又は R_9 が、フェニル環において更なる置換基と共に又はフェニル環の C 原子と共に、5 員又は 6 員環を形成する場合、例えば以下の構造が包含される：

50

【 0 0 3 0 】

【 化 8 】



【 0 0 3 1 】

R_8 及び R_9 が、それらが結合している N 原子と一緒にあって、場合により - O - 又は - NR_{11} - で中断されている 5 員、6 員又は 7 員環を形成する場合、飽和又は不飽和環が形成され、例えば、アジリジン、ピロール、ピロリジン、オキサゾール、ピリジン、1, 3 - ジアジン、1, 2 - ジアジン、ピペリジン又はモルホリンである。

10

【 0 0 3 2 】

E は、陽イオンを形成することができるラジカルであり、したがって、式 I a の陰フェニルグリオキシレートイオンに対する対イオン E^+ として適切なラジカルである。適切なイオンは無機又は有機カチオンである。

これらの E の例は、Li、Na、K 又は Cs のようなアルカリ金属、特にリチウム又はナトリウム、例えば Mg、Ca、Zn、Cu のようなアルカリ土類金属；例えば Al のような酸化状態 3 + の金属カチオン、例えば Sn 又は Ti のような酸化状態 4 + の金属カチオン（対イオンが 1 を超える正原子価を有する場合、対応する数のフェニルグリオキシレートアニオンが存在することは明白である）；「オニウム」カチオン、例えば、第四級アンモニウム化合物、アンモニウム、テトラ - アルキルアンモニウム、トリ - アルキル - アリール - アンモニウム、ジ - アルキル - ジ - アリール - アンモニウム、トリ - アリール - アルキル - アンモニウム、テトラ - アリール - アンモニウム、テトラ - アルキルホスホニウム、トリ - アルキル - アリール - ホスホニウム、ジ - アルキル - ジ - アリール - ホスホニウム、トリ - アリール - アルキル - ホスホニウム、テトラ - アリール - ホスホニウム、特にアンモニウム又はテトラアルキルアンモニウムである。

20

テトラアルキルアンモニウムの例は、特に、テトラメチルアンモニウム及びテトラブチルアンモニウムであるが、トリスアルキルアンモニウムイオン、例えばトリメチルアンモニウムも適している。適切なホスホニウム及びアンモニウム対イオンは、式： $^+PR_wR_xR_yR_z$ 及び $^+NR_wR_xR_yR_z$ のものであり、ここで R_w 、 R_x 、 R_y 、 R_z は、互いに独立して、水素か、非置換又は置換されているアルキル、シクロアルキル、アルケニル、フェニル又はアリールアルキルである。これらのアルキル、シクロアルキル、アルケニル、フェニル又はアリールアルキルラジカルの置換基は、例えば、ハロゲン化物、ヒドロキシル、ヘテロシクロアルキル（例えば、エポキシ、アジリジル、オキセタニル、フラニル、ピロリジニル、ピロリル、チオフェニル、テトラヒドロフラニルなど）、ジアルキルアミノ、アミノ、カルボキシル、アルキル - 及びアリールカルボニル、アリールオキシ - 及びアルコキシカルボニルである。

30

四価窒素が、5 員又は 6 員環の一部であることもでき、この場合この環は次に他の環系と縮合することができる。これらの系は、追加のヘテロ原子、例えば S、N、O を含むこともできる。四価窒素は、多環式環系の一部であることもでき、例えばアゾニアプロペランである。これらの系は、更なるヘテロ原子、例えば S、N、O を含むこともできる。

40

また適しているものは、ポリアンモニウム塩及びポリホスホニウム塩、特にビス塩であり、ここでは「モノ」化合物について上記に記載したものと同一置換基が存在することが可能である。

用いることができるホウ酸塩に対する他の陽対イオン E^+ は、オニウムイオン、例えばヨードニウム又はスルホニウムイオンである。

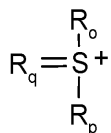
【 0 0 3 3 】

そのような対イオンの例は、下記式：

【 0 0 3 4 】

50

【化 9】



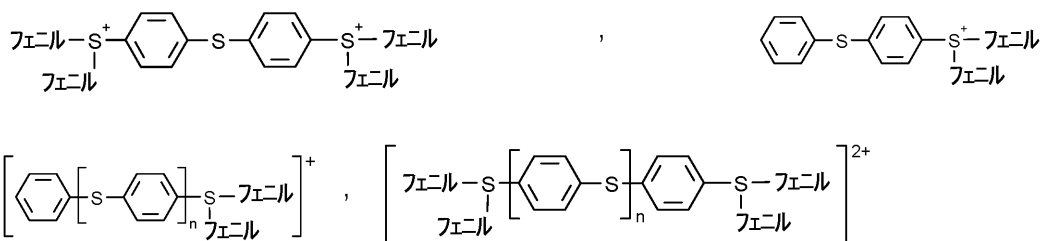
【 0 0 3 5】

のラジカルであり、欧州特許公報第 5 5 5 0 5 8 号及び欧州特許公報第 6 9 0 0 7 4 号に記載されている。また対イオンとして興味深いものは、下記：

【 0 0 3 6】

10

【化 1 0】



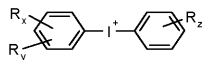
【 0 0 3 7】

20

である。対イオンとして更に興味深いものは、例えば下記：

【 0 0 3 8】

【化 1 1】



【 0 0 3 9】

のようなヨードニウムカチオンである。

【 0 0 4 0】

E は、例えば、酸化状態 + 1 の金属カチオン、 $N^+ R_w R_x R_y R_z$ 又は $P^+ R_w R_x R_y R_z$ であり、ここで R_w 、 R_x 、 R_y 、 R_z は、互いに独立して、水素； $C_1 \sim C_{20}$ アルキル；フェニル；OH 又はフェニルで置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキル；OH 又は $C_1 \sim C_4$ アルキルで置換されているフェニルである。

30

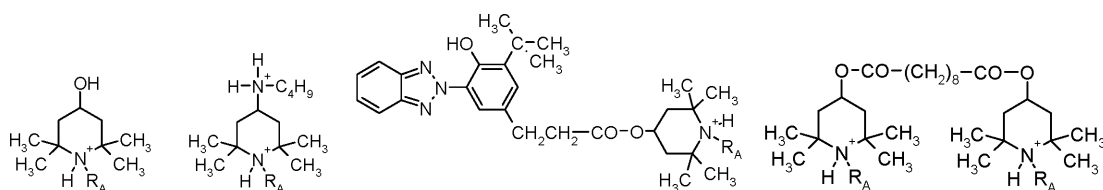
E は、好ましくは、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 、 $N^+ R_w R_x R_y R_z$ 又は $P^+ R_w R_x R_y R_z$ ；特に、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 $N^+ R_w R_x R_y R_z$ 又は $P^+ R_w R_x R_y R_z$ である。

好ましいものは、 Na 、 Li 、 K 、 Mg 、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、テトラ（1 - ヒドロキシ - 3 - メチル - ブタ - 3 - イル）アンモニウム、テトラブチルホスホニウム、トリフェニルエチルホスホニウム、下記：

【 0 0 4 1】

【化 1 2】

40



【 0 0 4 2】

であり、ここで R_A は、水素又はメチルである。

一価カチオン E が好ましい。

【 0 0 4 3】

50

フェニルグリオキシレート化合物は、光開始剤として知られている。当業者は、そのような化合物を調製する方法を熟知しており、この種類の化合物の幾つかは、市販されており、例えば、Ciba Specialty Chemicalsから提供されるIRGACURE（登録商標）754又はメチル - オキシベンゼンアセテートである。化合物の例、並びにこれらの調製は、J.V. Crivello, K. Dietlikerにより、Photoinitiators for Free Radical Cationic & Anionic Photopolymerization, 2nd ed., Chemistry & Technology of UV&EB Formulation for Coatings, Inks & Paints, Vol. III, 1998, J. Wiley and Sonsにおいて、K. DietlikerによりA compilation of Photoinitiators Commercially available for UV today, SITA Technology, Edinburgh, 2002において、並びに米国特許第4,038,164号、米国特許第1,534,320号、米国特許第4,475,999号、国際公開公報第00/56822号、欧州特許公報第965621号、米国特許第6,048,660号、国際公開公報第06/067061号において提示されている。

10

【0044】

エチレン性不飽和成分及び着色剤を含む本発明の組成物において好ましいものは、XがO又はNR₁₂、特にOである式Iの化合物である。

前記組成物において、R₁は、nが1の場合、例えば、水素；場合によりOR₇及び/若しくはフェニルで置換されているC₁～C₂₀アルキル；1個以上のOで中断され、場合によりOR₇及び/若しくはフェニルで置換されているC₂～C₂₀アルキル；場合によりC₁～C₁₂アルキル、シクロヘキシル、OR₇及び/若しくはNR₈R₉で置換されているフェニル；C₃～C₁₂シクロアルキル、又はC₂～C₁₂アルケニルである。

20

或いはR₁は、nが1の場合、例えば、水素；場合によりOR₇で置換されているC₁～C₁₂アルキル；1個以上のOで中断され、場合によりOR₇で置換されているC₂～C₁₂アルキル；場合によりC₁～C₄アルキル、OR₇及び/若しくはNR₈R₉で置換されているフェニル；シクロペンチル、シクロヘキシル、又はアリルである。

好ましくはR₁は、nが1の場合、水素；場合によりOR₇で置換されているC₁～C₈アルキル；1若しくは2個のOで中断され、場合によりOR₇で置換されているC₂～C₁₂アルキル；場合によりC₁～C₄アルキル、OR₇及び/若しくはNR₈R₉で置換されているフェニル；シクロペンチル、シクロヘキシル、又はアリルである。

特に好ましいR₁は、nが1の場合、水素；場合によりOR₇で置換されているC₁～C₈アルキル；1若しくは2個のOで中断され、場合によりOR₇で置換されているC₂～C₁₂アルキル；シクロペンチル、シクロヘキシル、又はアリルであり、特にR₁は、nが1の場合、水素；場合によりOR₇で置換されているC₁～C₆アルキル；1若しくは2個のOで中断されており、場合によりメトキシで置換されているC₂～C₁₂アルキル；シクロペンチル、又はシクロヘキシルである。

30

エチレン性不飽和成分及び着色剤を式Iの化合物に含む本発明の組成物において、

R₁は、nが2の場合、例えば、場合によりOR₇及び/若しくはフェニルで置換されているC₁～C₂₀アルキレン；1個以上のOで中断され、場合によりOR₇及び/若しくはフェニルで置換されているC₂～C₂₀アルキレン；場合によりC₁～C₁₂アルキル、シクロヘキシル、OR₇及び/若しくはNR₈R₉で置換されているフェニレン；C₅～C₁₂シクロアルキレン、又はC₂～C₁₂アルケニレンを示すか、或いは基(A)、(B)、(C)又は(D)のうちの1つである。

40

特にR₁は、nが2の場合、C₁～C₂₀アルキレン；1個以上のOで中断されているC₂～C₂₀アルキレン；場合によりC₁～C₄アルキル、OR₇及び/若しくはNR₈R₉で置換されているフェニレン；C₅～C₁₀シクロアルキレン、又はC₂～C₆アルケニレンであるか、或いは基(A)、(B)、(C)又は(D)のうちの1つである。

好ましいR₁は、nが2の場合、C₁～C₁₂アルキレン；1個以上のOで中断されているC₂～C₁₂アルキレン；場合によりC₁～C₄アルキル、OR₇及び/若しくはNR₈R₉で置換されているフェニレン；C₅～C₁₀シクロアルキレン、又はC₄～C₆アルケニレンであり、特にC₁～C₆アルキレン；1個以上のOで中断されているC₂～C₆アルキレンである。

50

n は、好ましくは 1 である。

組成物において、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は、例えば、互いに独立して、場合によりフェニル、 OR_7 、 SR_7 及び / 若しくは NR_8R_9 で置換されている $C_1 \sim C_{12}$ アルキル；1 個以上の O で中断され、場合によりフェニル、 OR_7 、 SR_7 及び / 若しくは NR_8R_9 で置換されている $C_2 \sim C_{12}$ アルキル； $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル； $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル；場合により 1 つ以上の $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 OR_7 、 SR_7 及び / 若しくは NR_8R_9 で置換されているフェニルであるか；又は水素、 OR_7 、 SR_7 若しくは NR_8R_9 である。

特に、 R_2 及び R_6 は、水素であり、そして R_3 、 R_4 及び R_5 は、互いに独立して、場合によりフェニル、 OR_7 及び / 若しくは NR_8R_9 で置換されている $C_1 \sim C_4$ アルキル；1 若しくは 2 個の O で中断されている $C_2 \sim C_6$ アルキル；シクロヘキシル；アリル；場合により 1 若しくは 2 つの $C_1 \sim C_4$ アルキル、 OR_7 及び / 若しくは NR_8R_9 で置換されているフェニルであるか、又は水素、 OR_7 、 SR_7 若しくは NR_8R_9 である。好ましいものは、 R_2 、 R_5 及び R_6 が、水素であり、そして R_3 及び R_4 が、互いに独立して、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 OR_7 、 SR_7 又は NR_8R_9 である組成物であり、特に R_2 、 R_3 、 R_5 及び R_6 が、水素であり、そして R_4 が、 OR_7 又は SR_7 、特に SR_7 であるものである。

R_7 は、例えば、水素；場合により OH、 OR_{10} 及び / 又はフェニルで置換されている $C_1 \sim C_{12}$ アルキル；1 個以上の O で中断され、場合により OH、 OR_{10} 及び / 又はフェニルで置換されている $C_2 \sim C_{12}$ アルキル；場合により 1 つ以上の $C_1 \sim C_{16}$ アルキルで置換されているフェニルである。好ましい R_7 は、水素； $C_1 \sim C_4$ アルキル；1 又は 2 個の O で中断され、場合により OH 及び / 又は OR_{10} で置換されている $C_2 \sim C_6$ アルキル；場合により 1 又は 2 つの $C_1 \sim C_4$ アルキルで置換されているフェニルである。特に、好ましい R_7 は、メチル又はフェニルである。

R_8 及び R_9 は、例えば、互いに独立して、水素；場合により OH、 OR_{10} 及び / 又はフェニルで置換されている $C_1 \sim C_{12}$ アルキル；1 個以上の O で中断され、場合により OH、 OR_{10} 及び / 又はフェニルで置換されている $C_2 \sim C_{12}$ アルキル；場合により 1 つ以上の $C_1 \sim C_{12}$ アルキルで置換されているフェニル； COR_{11} であるか、或いは R_8 及び R_9 は、それらが結合している N 原子と一緒に、場合により O 又は NR_{12} で中断されている 5 員、6 員又は 7 員環を形成するか、或いは OR_7 、 SR_7 又は NR_8R_9 の R_7 、 R_8 又は R_9 は、フェニル環において更なる置換基と共に又はフェニル環の C 原子と共に、5 員又は 6 員環を形成する。

R_8 及び R_9 は、例えば、好ましくは互いに独立して、水素；場合により OH、 OR_{10} 及び / 又はフェニルで置換されている $C_1 \sim C_4$ アルキル；1 又は 2 個の O で中断され、場合により OH 及び / 又は OR_{10} で置換されている $C_2 \sim C_6$ アルキル；場合により 1 又は 2 つの $C_1 \sim C_4$ アルキルで置換されているフェニル； COR_{11} であるか、或いは R_8 及び R_9 は、それらが結合している N 原子と一緒に、場合により O 又は NR_{12} で中断されている、6 員環を形成し；

ここで OR_7 、 SR_7 又は NR_8R_9 の R_7 、 R_8 又は R_9 は、フェニル環において更なる置換基と共に又はフェニル環の C 原子と共に、5 員又は 6 員環を形成し；

R_8 及び R_9 は、特に、互いに独立して、水素； $C_1 \sim C_4$ アルキル；1 若しくは 2 個の O で中断され、場合により OH 及び / 若しくは OR_{10} で置換されている $C_2 \sim C_6$ アルキル；場合により 1 若しくは 2 つの $C_1 \sim C_4$ アルキルで置換されているフェニル；又は COR_{11} であるか、或いは R_8 及び R_9 は、それらが結合している N 原子と一緒に、場合により O 又は NR_{12} で中断されている 6 員環を形成する。

特に R_8 及び R_9 は、互いに独立して、水素； $C_1 \sim C_4$ アルキル；1 若しくは 2 個の O で中断され、場合により OH 及び / 若しくは OR_{10} で置換されている $C_2 \sim C_6$ アルキル；場合により 1 若しくは 2 つの $C_1 \sim C_4$ アルキルで置換されているフェニルであるか、又は COR_{11} である。

R_{10} は、例えば、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキル、特にメチ

ル又はエチルである。

R_{11} は、例えば、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル又は OR_{10} 、好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキル又は OR_{10} 、特にメチル、エチル又は OR_{10} である。

R_{12} は、例えば、水素；場合によりフェニル、OH 及び / 又は OR_{10} で置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキル；1 個以上の O で中断され、場合によりフェニル、OH 及び / 又は OR_{10} で置換されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキル； $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキル；場合により 1 つ以上の $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 OR_7 、 SR_7 及び / 又は $NR_8 R_9$ で置換されているフェニルであり；

R_{12} は、好ましくは、水素；場合によりフェニル、OH 及び / 又は OR_{10} で置換されている $C_1 \sim C_{12}$ アルキル；1 個以上の O で中断され、場合によりフェニル、OH 及び / 又は OR_{10} で置換されている $C_2 \sim C_{12}$ アルキル； $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル；場合により 1 つ以上の $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 OR_7 及び / 又は $NR_8 R_9$ で置換されているフェニルである。

R_{12} は、特に、水素；場合によりフェニル、OH 及び / 又は OR_{10} で置換されている $C_1 \sim C_4$ アルキル；1 又は 2 個の O で中断され、場合によりフェニル、OH 及び / 又は OR_{10} で置換されている $C_2 \sim C_6$ アルキル；シクロヘキシル；場合により 1 又は 2 つの $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 OR_7 及び / 又は $NR_8 R_9$ で置換されているフェニルである。

特に R_{12} は、水素；場合により OH 及び / 又は OR_{10} で置換されている $C_1 \sim C_4$ アルキル；1 又は 2 個の O で中断され、場合により OH 及び / 又は OR_{10} で置換されている $C_2 \sim C_6$ アルキルである。

【0045】

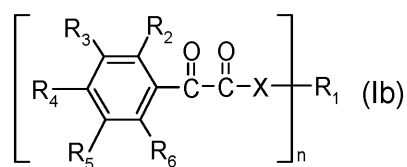
興味深いものは、下記の実施例において、P - 14、P - 6、P - 4、P - 7、P - 9、P - 8、P - 13、P - 3、P - 12、P - 2、P - 10、P - 11、P - 16、P - 17、P - 22、P - 15、特に P - 14、P - 6、P - 4、P - 7、P - 9、P - 8、P - 13、P - 3、P - 12、P - 2、P - 10、P - 11、とりわけ P - 14、P - 6、P - 4、P - 7 と示されている化合物である。

【0046】

本発明の主題は、更に、式 (Ib)：

【0047】

【化13】



【0048】

〔式中、

n は、1 又は 2 であり；

X は、O 又は S、特に O であり；

R_1 は、 n が 1 の場合、分岐鎖 $C_3 \sim C_{20}$ アルキルであるか又は $C_5 \sim C_8$ シクロアルキルであり、これは非置換であるか又は直鎖若しくは分岐鎖 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルで置換されており；

R_1 は、 n が 2 の場合、分岐鎖 $C_3 \sim C_{20}$ アルキレンであり；

R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は、互いに独立して、水素；場合によりフェニル、 OR_7 、 SR_7 及び / 若しくは $NR_8 R_9$ で置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキル；1 個以上の O で中断され、場合によりフェニル、 OR_7 、 SR_7 及び / 若しくは $NR_8 R_9$ で置換されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキル； $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキル； $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル；場合により 1 つ以上の $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 OR_7 、 SR_7 及び / 若しくは $NR_8 R_9$

R_8 、 R_9 で置換されているフェニルであるか；又は OR_7 、 SR_7 若しくは NR_8 、 R_9 であるが；

但し、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 のうちの少なくとも1つは SR_7 であり；

R_7 は、水素；場合により OH 、 OR_{10} 及び / 又はフェニルで置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキル；1個以上の O で中断され、場合により OH 、 OR_{10} 及び / 又はフェニルで置換されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキル；場合により1つ以上の $C_1 \sim C_{12}$ アルキルで置換されているフェニルであり；

R_8 及び R_9 は、互いに独立して、水素；場合により OH 、 OR_{10} 及び / 又はフェニルで置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキル；1個以上の O で中断され、場合により OH 、 OR_{10} 及び / 又はフェニルで置換されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキル；場合により1つ以上の $C_1 \sim C_{12}$ アルキルで置換されているフェニル； COR_{11} であるか、或いは R_8 及び R_9 は、それらが結合している N 原子と一緒にあって、場合により O 又は NR_{12} で中断されている5員、6員又は7員環を形成し；

10

ここで OR_7 、 SR_7 又は NR_8 、 R_9 の R_7 、 R_8 又は R_9 は、フェニル環において更なる置換基と共に又はフェニル環の C 原子と共に、5員又は6員環を形成し；

R_{10} は、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

R_{11} は、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル又は OR_{10} であり；そして

R_{12} は、水素；場合によりフェニル、 OH 及び / 又は OR_{10} で置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキル；1個以上の O で中断され、場合によりフェニル、 OH 及び / 又は OR_{10} で置換されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキル； $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキル；場合により1つ以上の $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 OR_7 、 SR_7 及び / 又は NR_8 、 R_9 で置換されているフェニルである]

20

で示される新規フェニルグリオキシレート化合物である。

【0049】

特に興味深いものは、

R_4 が、 SR_7 であり；

R_2 、 R_3 、 R_5 及び R_6 が、互いに独立して、水素であり；そして

R_7 が、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルである

式 (I b) の化合物である。

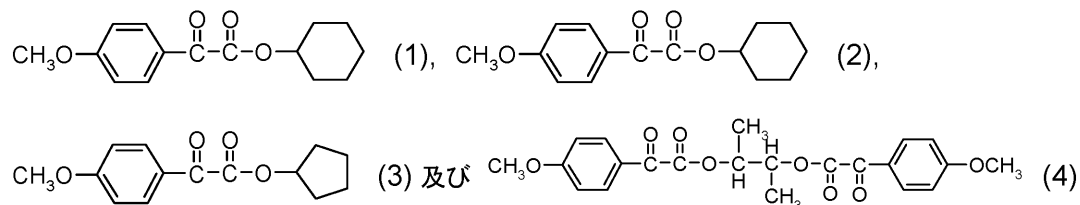
【0050】

30

本発明の更なる主題は、下記：

【0051】

【化14】



【0052】

40

の化合物である。

【0053】

分岐鎖アルキル又はシクロアルキルエステル基を有する式 (I b) の新規化合物は、一般に、対応するメチルエステル化合物のエステル交換反応により調製される。

メチルエステル化合物の調製は既知であり、当業者は、適切な方法について良く知っている。そのような化合物の調製の例は、上記において引用された文献及び下記の調製例に提示されている。

【0054】

好ましいものは、式 I 又は I b の化合物を含む着色された、すなわち非白色の組成物である。

50

好ましくは、式 I 及び I b の化合物において、 n は 1 である。

特に興味深いものは、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 又は R_6 が OR_7 又は SR_7 である式 I 及び I a の化合物であり、特に、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 又は R_6 が OR_7 である化合物である。好ましくは、 R_4 は OR_7 である。

更に興味深いものは、 R_7 が $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、特に $C_1 \sim C_4$ アルキル、とりわけメチル又はフェニルである、式 I 及び I a の化合物である。 R_4 が OR_7 又は SR_7 であり、そして R_3 及び R_5 が $C_1 \sim C_{20}$ アルキルである、式 I 又は I a の化合物が強調される必要がある。

特に興味深いものは、 R_1 が、 n が 1 の場合、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、又は 1 個以上の O で中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルである、式 I の化合物である。特に、 R_1 は、水素、メチル、エチル又は $-(CH_2CH_2O)_2-CH_3$ である。

興味深いカチオン E は、特に、金属カチオン及びアンモニウムイオン、とりわけ、Li、Na、K、Mg カチオン及び例えばテトラメチルアンモニウム又はテトラブチルアンモニウムのようなテトラアルキルアンモニウムである。

【0055】

本発明の組成物は、少なくとも 1 つの非白色着色剤 (c) を含む。本発明の主題は、光硬化性組成物であり、ここで着色剤 (c) は、着色顔料又は染料、特に黄色、橙色、赤色、緑色及び黒色顔料又は染料からなる群より選択される着色顔料又は染料である。適用の種類に応じて、有機と無機の顔料が着色剤として使用される。顔料の例は、例えば、例えばルチル又はアナターズ型の二酸化チタン、亜鉛華のような酸化亜鉛、硫化亜鉛、硫酸バリウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、カーボンブラック、酸化鉄黄、酸化鉄赤、黒色酸化鉄、紺青のような酸化鉄、銅クロマイトブラック、酸化クロムグリーン、クロムグリーン、バイオレット (例えば、マンガンバイオレット、リン酸コバルト、 $CoLiPO_4$)、クロムイエロー、クロムグリーン、クロム酸鉛、モリブデン酸鉛、チタン酸カドミウム及び真珠箔、並びに金属顔料、ニッケルチタンイエロー、ウルトラマリーブルー、コバルトブルー、ビスマスバナデート、カドミウムイエロー又はカドミウムレッドのような無機顔料；また、モノアゾ顔料、ジアゾ顔料、ジアゾ縮合顔料、並びにその金属錯体、ペリレン顔料、アントラキノン顔料、チオインジゴ顔料又はトリフェニルメタン顔料のような多環式顔料、並びにジケピロロピロール顔料、イソインドリノン顔料、例えば、テトラクロロイソインドリノン顔料、イソインドリン顔料、ジオキサジン顔料、ベンズイミダゾリン顔料及びキノフタロン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジンバイオレット、バット顔料及びフタロシアニン顔料のような有機顔料である。適切な顔料の例には、黒色被覆にはカーボンブラック、白色被覆には二酸化チタン、黄色被覆にはジアリーリドイエロー又はジアゾベース顔料、青色被覆には、フタロシアニンブルー及び他のフタロシアニン、赤色被覆には、アントラキノンレッド、ナフトールレッド、モノアゾベース顔料、キナクリドン顔料、アントラキノン及びペリレン、緑色被覆には、フタロシアニングリーン及びニトロソベース顔料、橙色被覆には、モノアゾ及びジアゾベース顔料、キナクリドン顔料、アントラキノン及びペリレン、紫色被覆には、キナクリドンバイオレット、塩基性染料顔料及びカルバゾールジオキサジンベース顔料が挙げられる。当業者は、淡緑青色、褐色、灰色、桃色などのような着色被覆が更に必要な場合、更なる適切な顔料の配合及び組み合わせについて十分認識している。

例として、有機顔料の例には、カラーインデックスピグメントイエロー 3、12、13、14、17、24、34、42、53、62、74、83、93、95、108、109、110、111、119、123、128、129、139、147、150、164、168、173、174、184、188、191、191:1、193、199、ピグメントオレンジ 5、13、16、34、40、43、48、49、51、61、64、71、73、ピグメントレッド 2、4、5、23、48:1、48:2、48:3、48:4、52:2、53:1、57、57:1、88、89、101、104、112、122、144、146、149、166、168、177、178、179、181、184、190、192、194、202、204、206、207、209、214、

2 1 6、2 2 0、2 2 1、2 2 2、2 2 4、2 2 6、2 5 4、2 5 5、2 6 2、2 6 4、
 2 7 0、2 7 2、ピグメントブラウン 2 3、2 4、3 3、4 2、4 3、4 4、ピグメント
 バイオレット 1 9、2 3、2 9、3 1、3 7、4 2、ピグメントブルー 1 5、1 5 : 1、
 1 5 : 2、1 5 : 3、1 5 : 4、1 5 : 6、1 6、2 8、2 9、6 0、6 4、6 6、ピグ
 メントグリーン 7、1 7、3 6、3 7、5 0、ピグメントホワイト 6、ピグメントブラッ
 ク 7、1 2、2 7、3 0、3 1、3 2、バットレッド 7 4、3、6 - ジ (3 - シアノ -
 フェニル) - 2、5 - ジヒドロ - ピロロ [3、4 - c] ピロール - 1、4 - ジオン又は 3
 - フェニル - 6 - (4 - tert - ブチル - フェニル) - 2、5 - ジヒドロ - ピロロ [3、
 4 - c] ピロール - 1、4 - ジオンが挙げられる。有機顔料の更なる例をモノグラフにお
 いて見出すことができる。適切な着色剤には、下記が含まれるが、これらに限定されない
 : 3 - ジブチルアミノ - 7 - ジベンジルアミノフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - メ
 チルフルオラン、3 - ジメチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - ジエ
 チルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル -
 7 - (2、4 - ジメチルアニリノ) フルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 -
 クロロフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - (3 - トリフルオロメチルア
 ニリノ) フルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - (2 - クロロアニリノ) フ
 ルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - (4 - クロロアニリノ) フルオラン、
 3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - (2 - フルオロアニリノ) フルオラン、3 - ジエ
 チルアミノ - 6 - メチル - 7 - (4 - n - オクチルアニリノ) フルオラン、3 - ジエチル
 アミノ - 7 - (4 - n - オクチルアニリノ) フルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - メチ
 ル - 7 - (ジベンジルアミノ) フルオラン、3 - ジエチルアミノ - 7 - (ジベンジルアミ
 ノ) フルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - クロロ - 7 - メチルフルオラン、3 - ジエチ
 ルアミノ - 7 - t - ブチルフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 7 - カルボキシエチルフル
 オラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - クロロ - 7 - アニリノフルオラン、3 - ジエチルアミ
 ノ - 6 - メチル - 7 - (3 - メチルアニリノ) フルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - メ
 チル - 7 - (4 - メチルアニリノ) フルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - エトキシエチ
 ル - 7 - アニリノフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 7 - メチルフルオラン、3 - ジエチ
 ルアミノ - 6、8 - ジメチルフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 7 - クロロフルオラン、
 3 - ジエチルアミノ - 7 - クロロフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 7 - (3 - トリフル
 オロメチルアニリノ) フルオラン、3 - ジエチルアミノ - 7 - (2 - クロロアニリノ) フ
 ルオラン、3 - ジエチルアミノ - 7 - (2 - フルオロアニリノ) フルオラン、3 - ジエチ
 ルアミノ - ベンゾ [a] フルオラン、3 - ジエチルアミノ - ベンゾ [c] フルオラン、3
 - ジブチルアミノ - 6 - メチルフルオラン、3 - ジブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニ
 リノフルオラン、3 - ジブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - (2、4 - ジメチルアニリノ)
 フルオラン、3 - ジブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - (2 - クロロアニリノ) フルオラン
 、3 - ジブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - (4 - クロロアニリノ) フルオラン、3 - ジブ
 チルアミノ - 6 - メチル - 7 - (2 - フルオロアニリノ) フルオラン、3 - ジブチルアミ
 ノ - 6 - メチル - 7 - (3 - トリフルオロメチルアニリノ) フルオラン、3 - ジブチルア
 ミノ - 6 - エトキシエチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - ジブチルアミノ - 6 - クロロ
 - アニリノフルオラン、3 - ジブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - (4 - メチルアニリノ)
 フルオラン、3 - ジブチルアミノ - 7 - (2 - クロロアニリノ) フルオラン、3 - ジブチ
 ルアミノ - 7 - (2 - フルオロアニリノ) フルオラン、3 - ジベンチルアミノ - 6 - メチ
 ル - 7 - アニリノフルオラン、3 - ジベンチルアミノ - 6 - メチル - 7 - (4 - 2 - クロ
 ロアニリノ) フルオラン、3 - ジベンチルアミノ - 7 - (3 - トリフルオロメチルアニリ
 ノ) フルオラン、3 - ジベンチルアミノ - 6 - クロロ - 7 - アニリノフルオラン、3 - ジ
 ベンチルアミノ - 7 - (4 - クロロアニリノ) フルオラン、3 - ピロリジノ - 6 - メチル
 - 7 - アニリノフルオラン、3 - ピペリジノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3
 - (N - メチル - N - プロピルアミノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - (N
 - メチル - N - シクロヘキシルアミノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 -
 (N - エチル - N - シクロヘキシルアミノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3

10

20

30

40

50

- (N - エチル - N - n - ヘキシルアミノ) - 7 - アニリノフルオラン、3 - (N - エチル - p - トルイジノ) アミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - (N - エチル - p - トルイジノ) アミノ - 7 - メチルフルオラン、3 - (N - エチル - N - イソアミルアミノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - (N - エチル - N - イソアミルアミノ) - 7 - (2 - クロロアニリノ) フルオラン、3 - (N - エチル - N - イソアミルアミノ) - 6 - クロロ - 7 - アニリノフルオラン、3 - (N - エチル - N - テトラヒドロフルフリルアミノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - (N - エチル - N - イソブチルアミノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - (N - ブチル - N - イソアミルアミノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - (N - イソプロピル - N - 3 - ペンチルアミノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - (N - エチル - N - エトキシプロピルアミノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - シクロヘキシルアミノ - 6 - クロロフルオラン、2 - メチル - 6 - p - (p - ジメチルアミノフェニル) アミノアニリノフルオラン、2 - メトキシ - 6 - p - (p - ジメチルアミノフェニル) アミノアニリノフルオラン、2 - クロロ - 3 - メチル - 6 - p - (p - フェニルアミノフェニル) アミノアニリノフルオラン、2 - ジエチルアミノ - 6 - p - (p - ジメチルアミノフェニル) アミノアニリノフルオラン、2 - フェニル - 6 - メチル - 6 - p - (p - フェニルアミノフェニル) アミノアニリノフルオラン、2 - ベンジル - 6 - p - (p - フェニルアミノフェニル) アミノアニリノフルオラン、3 - メチル - 6 - p - (p - ジメチルアミノフェニル) アミノアニリノフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - p - (p - ジエチルアミノフェニル) アミノアニリノフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - p - (p - ジブチルアミノフェニル) アミノアニリノフルオラン、2, 4 - ジメチル - 6 - [(4 - ジメチルアミノ) アニリノ] フルオラン。

10

20

また適切なものは、W. Herbst, K. Hungerにより"Industrial organic pigments: production, properties, applications" 3rd. completely revised Edition, 2004, Wiley-VCH, Weinheim, ISBN: 3-527-30576-9において記載されている着色剤であり、その開示は引用により本明細書に組み込まれる。

着色剤は、単独の化合物として又は互いに若しくは更なる色形成化合物と組み合わせて使用することができる。

【0056】

好ましいものは、上記に挙げられた無機又は有機の非青着色剤である。

30

本発明の文脈において、例えば二酸化チタン又は酸化亜鉛のような上記に挙げられた白色顔料は、それ自体は着色剤(c)として考慮されないが、非白色着色剤(c)の色合いを鮮やかにする「色合い」成分としてのみ考慮される。すなわち、上記に挙げられた白色顔料は、非白色着色剤と混合されない限り、本発明の成分(c)として考慮されない。

【0057】

顔料は、単一の化学化合物であるか又は複数の化学化合物を含有する固溶体又は混合結晶を含む複数の成分の混合物であることができる。好ましいものは、物理的な混合物及び混合相よりも大きい彩度を生じるので、均一の結晶質顔料である。それでも最終適用においてくすんだ色合いが望ましい場合、これは、それ自体既知の方法により異なる色の着色剤を用いて色調を抑えることによって達成することができる。

40

【0058】

意図される用途に応じて、顔料は当該技術において慣用の量、例えば、配合物全体に基づいて、1 ~ 60重量%又は10 ~ 30重量%の量で使用される。インク被覆における顔料の適切な量は、例えば、1 ~ 20、1 ~ 15、好ましくは1 ~ 10重量%である。上記の量は、異なる顔料の混合物、すなわち2種以上の顔料が用いられる場合、配合物における顔料の総量を意味する。

顔料の平均粒度は、通常、約1 µm以下である。必要であれば、市販の顔料の寸法を微粉砕により減少させることができる。例えば、配合物の他の成分との混合を容易にするため、顔料を分散体の形態で配合物に加えることができる。顔料は、例えば、低粘性液体、例えば、反応性希釈剤に分散される。

50

好ましいことは、有機顔料の使用である。特に、本発明の文脈において好ましいことは、着色された、すなわち非白色の顔料の使用である。特に好ましいものは、鮮やかな色合い、すなわち純色又は 1 / 3 国際標準濃度 (I S D) のものである。

【 0 0 5 9 】

組成物は、異なる部類の有機染料を含むこともできる。例は、アゾ染料、メチン染料、アントラキノン染料又は金属錯体染料である。慣用の濃度は、例えば、配合物全体に基づいて、0 . 1 ~ 2 0 %、特に 1 ~ 5 % である。

適切な着色剤は、例えば、スピロ - ピラン、スピロ - オキサジン、ナフトピラン及びラクトンからなる群より選択される。

例は、フルオラン、トリフェニルメタン、ラクトン、ベンゾオキサジン、スピロピラン、フタリドであり、好ましくはフルオランである。適切な着色剤には、下記が含まれるが、これらに限定されない：3 - ジブチルアミノ - 7 - ジベンジルアミノフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - メチルフルオラン、3 - ジメチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - (2 , 4 - ジメチルアニリノ) フルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - クロロフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - (3 - トリフルオロメチルアニリノ) フルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - (2 - クロロアニリノ) フルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - (4 - クロロアニリノ) フルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - (2 - フルオロアニリノ) フルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - (4 - n - オクチルアニリノ) フルオラン、3 - ジエチルアミノ - 7 - (4 - n - オクチルアニリノ) フルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - (ジベンジルアミノ) フルオラン、3 - ジエチルアミノ - 7 - (ジベンジルアミノ) フルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - クロロ - 7 - メチルフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 7 - t - ブチルフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 7 - カルボキシエチルフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - クロロ - 7 - アニリノフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - (3 - メチルアニリノ) フルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - (4 - メチルアニリノ) フルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - エトキシエチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 7 - メチルフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 , 8 - ジメチルフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 7 - クロロフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 7 - クロロフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 7 - (3 - トリフルオロメチルアニリノ) フルオラン、3 - ジエチルアミノ - 7 - (2 - クロロアニリノ) フルオラン、3 - ジエチルアミノ - 7 - (2 - フルオロアニリノ) フルオラン、3 - ジエチルアミノ - ベンゾ [a] フルオラン、3 - ジエチルアミノ - ベンゾ [c] フルオラン、3 - ジブチルアミノ - 6 - メチルフルオラン、3 - ジブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - ジブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - (2 , 4 - ジメチルアニリノ) フルオラン、3 - ジブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - (2 - クロロアニリノ) フルオラン、3 - ジブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - (4 - クロロアニリノ) フルオラン、3 - ジブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - (2 - フルオロアニリノ) フルオラン、3 - ジブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - (3 - トリフルオロメチルアニリノ) フルオラン、3 - ジブチルアミノ - 6 - エトキシエチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - ジブチルアミノ - 6 - クロロ - アニリノフルオラン、3 - ジブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - (4 - メチルアニリノ) フルオラン、3 - ジブチルアミノ - 7 - (2 - クロロアニリノ) フルオラン、3 - ジブチルアミノ - 7 - (2 - フルオロアニリノ) フルオラン、3 - ジベンチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - ジベンチルアミノ - 6 - メチル - 7 - (4 - 2 - クロロアニリノ) フルオラン、3 - ジベンチルアミノ - 7 - (3 - トリフルオロメチルアニリノ) フルオラン、3 - ジベンチルアミノ - 6 - クロロ - 7 - アニリノフルオラン、3 - ジベンチルアミノ - 7 - (4 - クロロアニリノ) フルオラン、3 - ピロリジノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - ピペリジノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - (N - メチル - N - プロピルアミノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - (N - メチル - N - シクロヘキシルアミノ) - 6 - メチル - 7 - ア

ニリノフルオラン、3 - (N - エチル - N - シクロヘキシルアミノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - (N - エチル - N - n - ヘキシルアミノ) - 7 - アニリノフルオラン、3 - (N - エチル - p - トルイジノ) アミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - (N - エチル - p - トルイジノ) アミノ - 7 - メチルフルオラン、3 - (N - エチル - N - イソアミルアミノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - (N - エチル - N - イソアミルアミノ) - 7 - (2 - クロロアニリノ) フルオラン、3 - (N - エチル - N - イソアミルアミノ) - 6 - クロロ - 7 - アニリノフルオラン、3 - (N - エチル - N - テトラヒドロフルフリルアミノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - (N - エチル - N - イソブチルアミノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - (N - ブチル - N - イソアミルアミノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - (N - イソプロピル - N - 3 - ペンチルアミノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - (N - エチル - N - エトキシプロピルアミノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - シクロヘキシルアミノ - 6 - クロロフルオラン、2 - メチル - 6 - p - (p - ジメチルアミノフェニル) アミノアニリノフルオラン、2 - メトキシ - 6 - p - (p - ジメチルアミノフェニル) アミノアニリノフルオラン、2 - クロロ - 3 - メチル - 6 - p - (p - フェニルアミノフェニル) アミノアニリノフルオラン、2 - ジエチルアミノ - 6 - p - (p - ジメチルアミノフェニル) アミノアニリノフルオラン、2 - フェニル - 6 - メチル - 6 - p - (p - フェニルアミノフェニル) アミノアニリノフルオラン、3 - メチル - 6 - p - (p - ジメチルアミノフェニル) アミノアニリノフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - p - (p - ジエチルアミノフェニル) アミノアニリノフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - p - (p - ジブチルアミノフェニル) アミノアニリノフルオラン、2 , 4 - ジメチル - 6 - [(4 - ジメチルアミノ) アニリノ] フルオラン。

更なる化合物及びこれらの調製は、K. Hunger "Industrial dyes: chemistry, properties, applications", 2003, Wiley-VCH, Weinheim, ISBN 3-527-30426-6及びH. Zollinger "Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments", 3rd revised edition, 2003, Wiley-VCH, Weinheim, ISBN 3-906390-23-3において見出すことができ、この文書は両方とも引用により本明細書に組み込まれる。

【 0 0 6 0 】

着色剤は、単一の化合物として又は互いに若しくは更なる色形成化合物と組み合わせて使用することができる。

【 0 0 6 1 】

適切な顔料及び染料は、市販されているか又は当業者に知られている。特定の例は下記である：

Cromophthal Yellow 8GN (P.Y. 128)、Irgazin Yellow 2093、Irgalite Yellow GO、Irgacolor Yellow 14247、Irgazin Yellow 2RLT、Irgazin Orange 2038、Irgazin DPP Orange RA (P.O. 73)、Irgazin Red 2030、Kronos 2310、Irgalite Res 3RS、Irgazin Green 2180、Special Black 4。

【 0 0 6 2 】

本発明によると、式 I 及び I a の化合物は、エチレン性不飽和化合物及び着色剤を含む組成物の光重合のための光開始剤として使用することができる、式 (I b)、(1)、(2)、(3) 及び (4) の化合物は、エチレン性不飽和化合物を含む組成物の光重合のための光開始剤として使用することができる。

したがって、本発明の主題は、また、

(a) 少なくとも 1 つのエチレン性不飽和光重合性化合物と、

(b) 光開始剤として、少なくとも 1 つの、上記で定義された式 (I b) の化合物又は上記で定義された式 (1)、(2)、(3) 又は (4) の化合物とを含む光重合性組成物である。

【 0 0 6 3 】

組成物 (式 I、I a、I b、(1)、(2)、(3) 又は (4) の化合物を含む) は、

成分 (b) に加えて、少なくとも 1 つの更なる光開始剤 (b 1) 及び / 又は更なる共開始剤 (d) 及び / 又は別の添加剤 (e) を含むことができる。

【 0 0 6 4 】

不飽和化合物 (a) は、1 つ以上のオレフィン性二重結合を含むことができる。これらは、低 (モノマー) 又は高 (オリゴマー) 分子量であることができる。二重結合を含むモノマーの例は、アルキル若しくはヒドロキシアルキルアクリレート又はメタクリレートであり、例えば、メチル、エチル、ブチル、2 - エチルヘキシル若しくは 2 - ヒドロキシエチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、メチルメタクリレート又はエチルメタクリレートである。また興味深いものは、ケイ素又はフルオロで改質されている樹脂、例えばシリコンアクリレートである。他の例は、アクリロニトリル、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、酢酸ビニルのようなビニルエステル、イソブチルビニルエーテルのようなビニルエーテル、スチレン、アルキル - 及びハロステレン、N - ビニルピロリドン、塩化ビニル又は塩化ビニリデンである。

10

【 0 0 6 5 】

2 つ以上の二重結合を含むモノマーの例は、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール又はビスフェノール A のジアクリレート、及び 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レート、ペンタエリトリールトリアクリレート若しくはテトラアクリレート、ビニルアクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルスクシネート、ジアリルフタレート、トリアリルホスフェート、トリアリルイソシアヌレート又はトリス (2 - アクリロイルエチル) イソシアヌレートである。

20

【 0 0 6 6 】

比較的高分子量 (オリゴマー) の多不飽和化合物の例は、アクリル化エポキシ樹脂、アクリル化ポリエステル、ビニルエーテル又はエポキシ基を含むポリエステル、またポリウレタン及びポリエーテルである。不飽和オリゴマーの更なる例は、不飽和ポリエステル樹脂であり、それは通常マレイン酸、フタル酸及び 1 つ以上のジオールから調製され、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及びオリゴマー、またポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリビニルエーテル及びエポキシ主鎖を有するマレート末端基オリゴマーを用いることも可能である。特に適切なものは、国際公開公報第 90 / 01512 号に記載されているように、ビニルエーテル基を担持するオリゴマーの組み合わせ及びポリマーの組み合わせである。しかし、ビニルエーテルとマレイン酸官能化モノマーとのコポリマーも適している。この種類の不飽和オリゴマーを、プレポリマーと呼ぶこともできる。

30

【 0 0 6 7 】

特に適切な例は、エチレン性不飽和カルボン酸のエステル及びポリオール又はポリエポキシド、並びにエチレン性不飽和基を鎖若しくは側基に有するポリマーであり、例えば、不飽和ポリエステル、ポリアミド及びポリウレタン並びにそれらのコポリマー、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含むポリマー及びコポリマー、またそのようなポリマーの 1 つ以上の混合物である。

40

【 0 0 6 8 】

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、及びリノレン酸又はオレン酸のような不飽和脂肪酸である。アクリル酸及びメタクリル酸が好ましい。

【 0 0 6 9 】

適切なポリオールは、芳香族、特に、脂肪族及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、またノボラック及びレゾールである。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及びエピクロロヒドリンに基づいたものである。他の適切なポリオールは、ポリマー鎖又は側鎖基にヒドロキシ基を含むポリマー

50

及びコポリマーであり、例は、ポリビニルアルコール及びそのコポリマー又はポリヒドロキシアルキルメタクリレート若しくはそのコポリマーである。適切な更なるポリオールは、ヒドロキシル末端基を有するオリゴエステルである。

【0070】

脂肪族及び脂環式ポリオールの例は、エチレングリコール、1, 2 - 又は 1, 3 - プロパンジオール、1, 2 - 、1, 3 - 又は 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 200 ~ 1500 の分子量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 - 又は 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、グリセロール、トリス (- 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、ペンタエリトリール、ジペンタエリトリール及びソルビトリールのような、好ましくは 2 ~ 12 個の C 原子を有するアルキレンジオールである。

【0071】

ポリオールは、1つのカルボン酸により又は異なる不飽和カルボン酸により、部分的に又は全体的にエステル化されていることができ、部分エステルにおいて、遊離ヒドロキシル基は改質されている、例えば、他のカルボン酸によりエーテル化又はエステル化されていることができる。

【0072】

エステルの例は下記である：

トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリトリールジアクリレート、ペンタエリトリールトリアクリレート、ペンタエリトリールテトラアクリレート、ジペンタエリトリールジアクリレート、ジペンタエリトリールトリアクリレート、ジペンタエリトリールテトラアクリレート、ジペンタエリトリールペンタアクリレート、ジペンタエリトリールヘキサアクリレート、トリペンタエリトリールオクタアクリレート、ペンタエリトリールジメタクリレート、ペンタエリトリールトリメタクリレート、ジペンタエリトリールジメタクリレート、ジペンタエリトリールテトラメタクリレート、トリペンタエリトリールオクタメタクリレート、ペンタエリトリールジイタコネート、ジペンタエリトリールトリスイタコネート、ジペンタエリトリールペンタイタコネート、ジペンタエリトリールヘキサイタコネート、エチレングリコールジアクリレート、1, 3 - ブタンジオールジアクリレート、1, 3 - ブタンジオールジメタクリレート、1, 4 - ブタンジオールジイタコネート、ソルビトリールトリアクリレート、ソルビトリールテトラアクリレート、ペンタエリトリール改質トリアクリレート、ソルビトリールテトラメタクリレート、ソルビトリールペンタアクリレート、ソルビトリールヘキサアクリレート、オリゴエステルアクリレート及びメタクリレート、グリセロールジアクリレート及びトリアクリレート、1, 4 - シクロヘキサジアクリレート、200 ~ 1500 の分子量を有するポリエチレングリコールのビスアクリレート及びビスメタクリレート又はこれらの混合物。

【0073】

また成分 (a) として適切なものは、同一又は異なる不飽和カルボン酸と、好ましくは 2 ~ 6 つ、特に 2 ~ 4 つのアミノ基を有する芳香族、脂環式及び脂肪族ポリアミンとのアミドである。そのようなポリアミンの例は、エチレンジアミン、1, 2 - 又は 1, 3 - プロピレンジアミン、1, 2 - 、1, 3 - 又は 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、トリエチレントetraアミン、ジ (- アミノエトキシ) - 又はジ (- アミノプロボキシ) エタンで

10

20

30

40

50

ある。他の適切なポリアミンは、好ましくは側鎖に追加のアミノ基を有するポリマー及びコポリマー、並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メタクリルアミド、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レート及びN-[(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]アクリルアミドである。

【0074】

適切な不飽和ポリエステル及びポリアミドは、例えば、マレイン酸から、及びジオール又はジアミンから誘導される。幾つかのマレイン酸を、他のジカルボン酸に代えることができる。それらを、エチレン性不飽和モノマー、例えばスチレンと一緒に使用することができる。ポリエステル及びポリアミドを、ジカルボン酸から、及びエチレン性不飽和ジオール又はジアミンから、特に、例えば6~20個のC原子の比較的長鎖を有するものから誘導することもできる。ポリウレタンの例は、飽和又は不飽和ジイソシアネートから、及び不飽和又はそれぞれ飽和のジオールから構成されるものである。

【0075】

ポリブタジエン及びポリイソプレン、並びにそのコポリマーは既知である。適切なモノマーの例は、エチレン、プロペン、ブテン及びヘキセン、(メタ)アクリレート、アクリロニトリル、スチレン又は塩化ビニルのようなオレフィンである。側鎖に(メタ)アクリレート基を有するポリマーも同様に知られている。これらは、例えば、ノボラックに基づくエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応生成物であることができるか、又は(メタ)アクリル酸でエステル化されたビニルアルコール若しくはそのヒドロキシアルキル誘導体のホモ-若しくはコポリマーであることができるか、又はヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートでエステル化された(メタ)アクリレートのホモ-及びコポリマーであることができる。

【0076】

光重合性化合物は、単独で又はあらゆる所望の混合物で使用することができる。ポリオール(メタ)アクリレートの混合物を使用することが好ましい。

【0077】

結合剤をこれらの新規な組成物に添加することもでき、このことは、光重合性化合物が液体又は粘性物質である場合に特に好適である。結合剤の量は、総固形分に対して、例えば5~95重量%、好ましくは10~90重量%、特に40~90重量%であることができる。結合剤の選択は、適用分野、並びに水性及び有機溶媒系における現像能力、基材への接着力及び酸素に対する感受性のようなその分野に必要とされる特性に応じて行われる。

【0078】

適切な結合剤の例は、約5000~20000000、好ましくは10000~10000000の分子量を有するポリマーである。例は、アクリレート及びメタクリレートのホモ-及びコポリマー、例えば、メチルメタクリレート/エチルアクリレート/メタクリル酸のコポリマー、ポリ(アルキルメタクリレート)、ポリ(アルキルアクリレート)；酢酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、メチルセルロース、エチルセルロースのようなセルロースエステル及びセルロースエーテル；ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、環化ゴム；ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド及びポリテトラヒドロフランのようなポリエーテル；ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリウレタン、塩素化ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル/塩化ビニリデンコポリマー、塩化ビニリデンとアクリロニトリル、メチルメタクリレート及び酢酸ビニルとのコポリマー、ポリ酢酸ビニル、コポリ(エチレン/酢酸ビニル)；ポリカプロラクタム及びポリ(ヘキサメチレンアジパミド)のようなポリマー、並びにポリ(エチレングリコールテレフタレート)及びポリ(ヘキサメチレングリコールスクシネート)のようなポリエステルである。

【0079】

不飽和化合物を、非光重合性皮膜形成成分との混合物として使用することもできる。こ

10

20

30

40

50

れらは、例えば、物理的な染色ポリマーであるか、又は有機溶媒、例えばニトロセルロース若しくはセルロースアセトブチレート中のその溶液であることができる。しかしこれらは、また、化学的及び/又は熱的に硬化されうる（熱硬化性）樹脂であることができ、例は、ポリイソシアネート、ポリエポキシド及びメラミン樹脂、並びにポリイミド前駆体である。熱硬化性樹脂の同時使用は、ハイブリッド系として知られている系における使用にとって重要であり、第1段階で光重合され、第2段階では、熱後処理によって架橋される。

【0080】

光開始剤として式 I 又は I a の化合物及び着色剤を含む本発明の組成物において、エチレン性不飽和成分は、高分子量のポリエステルアクリレート結合剤及び反応性希釈剤である。本発明の文脈において、ポリエステルアクリレートは、アクリル化又はメタクリル化ポリエステルに基づいているモノマー及びオリゴマーから構成される結合剤系である。そのようなポリエステルは、ポリエステロール（ポリヒドロキシ官能化ポリエステル）とアクリル酸又はメタクリル酸及びその無水物との縮合物である。ポリエステロールの原材料は、ポリオール及びポリカルボン酸又は無水物である。

ポリオールの例は、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、トリメチルペンタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、トリメチロールプロパン、グリセロール、ヒドロキシビバル酸、ネオペンチルグリコールエステル、ペンタエリトリールである。

カルボン酸、エステル及び無水物の例は、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸及びそれらの低級アルキルエステル誘導体、ヘキサヒドロフタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロテレフタル酸、5-tert-ブチルイソフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸及びこれらの低級アルキルエステル誘導体、二量体化脂肪酸、トリメリト酸無水物、ピロメリト酸無水物である。

ポリエステルアクリレートは、更に改質する、例えば塩素化又はフッ素化、アミン改質することができるか、又は酸又はヒドロキシル基と更に架橋若しくは反応させるために官能化することができる。本発明の文脈において、ポリエステルアクリレートは、500～6000の範囲の中分子量を有する結合材料であり、好ましいものは、500～3000、とりわけ700～2000の分子量を有する生成物である。ポリエステルアクリレートの官能価は、1～8の範囲であり、好ましいものは、四から六官能価型のものである。ポリエステロール及びポリエステルアクリレート、並びにこれらの調製の更なる例は、H. Kittel "Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen" Vol. 2 ("Bindemittel für lösemittelhaltige und lösemittelfreie Systeme") 2nd edition, S. Hirzel Verlag Stuttgart-Leipzig, 1998, ISBN 3-7776-0886-6において見出すことができる。

ポリエステルアクリレートの市販のものの例は、BECRYL 436、EBECRYL 438、EBECRYL 446、EBECRYL 450、EBECRYL 505、EBECRYL 524、EBECRYL 525、EBECRYL 584、EBECRYL 586、EBECRYL 657、EBECRYL 770、EBECRYL 800、EBECRYL 810、EBECRYL 811、EBECRYL 812、EBECRYL 830、EBECRYL 851、EBECRYL 852、EBECRYL 870、EBECRYL 880、EBECRYL 1657、EBECRYL 2047、EBECRYL 531、Laromer PE 55 F、Laromer PE 56 F、Laromer PE 44 F、Laromer LR 8800、Laromer LR 8981、Photomer 5018、Photomer 5029、Jaegalux UV 1100、Jaegalux UV 1200、Jaegalux UV 1300、Setacure AP 578、Setacure AP 576、Setacure AP 578、Setacure AP 579、Syntacal UV 190、Synocure AC-1007、Synocure AC-1309、Cra ynor CN 292である。市販のポリエステルアクリレート結合剤の更なる例は、Karsten "Lackrohstoff-Tabellen" 10. edition, Vincentz Verlag Hannover, 2000, ISBN 3-87870-561-1において見出すことができる。

好ましいものは、EBECRYL 800、EBECRYL 810、EBECRYL 830、EBECRYL 885である。

本発明の文脈において、組成物は更にアクリルモノマー、すなわち反応性希釈剤を含むことができる。反応性希釈剤は、低分子量及び低粘性の単官能から多官能のエチレン性不飽和化合物である。単官能反応性希釈剤の例は、ブチルアクリレート、エチルエキシルア

クリレート、オクチルアクリレート、デシルアクリレート、イソデシルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ノニルフェノールエトキシレートモノアクリレート、イソボルニルアクリレートテトラヒドロフルフリルアクリレート及びメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、プロピレングリコールモノアクリレート及びメタクリレート、エトキシ化モノアクリレート、単官能脂肪族ウレタンアクリレート、スチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニルである。

多官能反応性希釈剤の例は、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリトリトールジアクリレート、ペンタエリトリトールトリアクリレート、ペンタエリトリトールテトラアクリレート、ジペンタエリトリトールジアクリレート、ジペンタエリトリトールトリアクリレート、ジペンタエリトリトールテトラアクリレート、ジペンタエリトリトールペンタアクリレート、ジペンタエリトリトールヘキサアクリレート、トリペンタエリトリトールオクタアクリレート、ペンタエリトリトールジメタクリレート、ペンタエリトリトールトリメタクリレート、ジペンタエリトリトールジメタクリレート、ジペンタエリトリトールテトラメタクリレート、トリペンタエリトリトールオクタメタクリレート、ペンタエリトリトールジイタコネート、ジペンタエリトリトールトリスイタコネート、ジペンタエリトリトールペンタイタコネート、ジペンタエリトリトールヘキサイタコネート、エチレングリコールジアクリレート、1, 3 - ブタンジオールジアクリレート、1, 3 - ブタンジオールジメタクリレート、1, 4 - ブタンジオールジイタコネート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ペンタエリトリトール改質トリアクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、オリゴエステルアクリレート及びメタクリレート、グリセロールジアクリレート及びトリアクリレート、1, 4 - シクロヘキサジアカリレート、200 ~ 1500 の分子量を有するポリエチレングリコールのビスアクリレート及びビスメタクリレート又はこれらの混合物である。

反応性希釈剤又はモノマーの更なる例は、Allen, Johnson, Oldring, SaNm "Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks and Paints", Vol. 2 ("Prepolymers and Reactive Diluents for UV and EB Curable Formulations"), SITA Technology London, 1991, ISBN 0-947798-10-2において見出すことができる。

好ましいものは、二又は三官能脂肪族アクリルエステル、とりわけヘキサジオールジアクリレート (HDDA) 及びトリメチロールプロパントリアクリレート (TMPTA) である。

【0081】

光開始剤に加えて、光重合性混合物は、多様な添加剤 (e) を含むことができる。それらの例は、早期重合を防ぐことを意図する熱抑制剤であり、例は、ヒドロキノン、ヒドロキノン誘導体、p - メトキシフェノール、- ナフトール、又は2, 6 - ジ - tert - ブチル - p - クレゾールのような立体障害フェノールである。暗闇保存安定性を増加させるため、例えば、ナフテン酸銅、ステアリン酸銅若しくはオクタン酸銅のような銅化合物、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、トリエチルホスファイト、トリフェニルホスファイト若しくはトリベンジルホスファイト、第四級アンモニウム化合物、例えば、テトラメチルアンモニウムクロリド若しくはトリメチルベンジルアンモニウムクロリド、又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。重合の際に大気中の酸素を排除するため、重合を開始すると、ポリマーに対して可溶性が不足しているため表面に移動し、透明表面層を形成して、空気の進入を防ぐパラフィン又は同様のロウ様物質を添加することが可能である。酸素不透過層を適用することも可能である。少量を添加することができる光安定剤は、

UV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、オキサリアミド又はヒドロキシフェニル - s - トリアジン型のものである。これらの化合物は、立体的障害アミン (HALS) を用いるか又は用いることなく、個別に又は混合物で使用する事ができる。

そのようなUV吸収剤及び光安定剤の例は、下記である。

これらの添加剤に加えて、組成物は更なる添加剤、特に光安定剤を含むことも可能である。そのような追加の添加剤の性質及び量は、該当の被覆の意図される用途によって決まり、当業者には良く知られている。

光安定剤としてUV吸収剤を添加することが可能であり、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、又はヒドロキシフェニル - s - トリアジン型のものである。そのような化合物は、立体障害アミン (HALS) を用いるか又は用いることなく、単独で又は混合物の形態で使用する事ができる。

そのようなUV吸収剤及び光安定剤の例は、国際公開公報第04/074328号、第12頁9行目から第14頁23行目までに開示されており、前記開示は引用により本明細書に組み込まれる。

【0082】

例えば帯電防止剤、流動性向上剤及び付着促進剤のような当該技術で既知の更なる添加剤を添加することができる。

【0083】

光重合を促進させるために、アミン、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 - ジメチルアミノベンゾエート又はミヒラーケトン添加することが可能である。アミンの作用は、ベンゾフェノン型の芳香族ケトン添加することにより増強することができる。酸素捕捉剤として使用できるアミンの例は、欧州特許公報第339841号に記載されている置換N, N - ジアルキルアニリンである。他の促進剤、共開始剤及び自動酸化剤は、例えば、欧州特許公報第438123号、英国特許第2180358号及び特開平6 - 68309に記載されている、チオール、チオエーテル、ジスルフィド、ホスホニウム塩、ホスフィンオキシド又はホスフィンである。

【0084】

更に、当該技術において慣用である連鎖移動剤を、本発明の組成物に添加することが可能である。例は、メルカプタン、アミン及びベンゾチアゾールである。

【0085】

光重合は、更なる光増感剤又は共開始剤 (d) を添加することによって促進することもできる。これらは、特に、芳香族カルボニル化合物、例えば、ベンゾフェノン、チオキサントン、アントラキノン及び3 - アシルクマリン誘導体あり、また、3 - (アロイルメチレン) チアゾリン、カンファーキノンであるが、エोजン、ローダミン及びエリトロシンでもあり、同様に、上記に記載された共開始剤として使用する事ができる全ての化合物である。

【0086】

そのような光増感剤又は共開始剤 (d) の更なる特定の例は、下記である：

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、2 - クロロチオキサントン、1 - クロロ - 4 - プロボキシチオキサントン、2 - ドデシルチオキサントン、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 - フェニルスルフィドチオキサントン、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, 3 - ジメチル - 2 - ヒドロキシ - 9 H - チオキサントン - 9 - オン 2 - エチルヘキシルエーテル、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、2 - メチル - 6 - 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 - カルボン酸ポリエチレングリコールエステル、2 - ヒドロキシ - 3 - (3, 4 - ジメチル - 9 - オキソ - 9 H - チオキサントン - 2 - イルオキシ) - N, N, N - トリメチル - 1 - プロパンアミウムクロリド;

10

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 - 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、4, 4 - ビス(メチルエチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4 - ビス(p - イソプロピルフェノキシ)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、3 - メチル - 4 - フェニル - ベンゾフェノン、2, 4, 6 - トリメチル - 4 - フェニル - ベンゾフェノン、4 - (4 - メチルチオフエニル) - 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、メチル - 2 - ベンゾイルベンゾエート、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、1 - [4 - (4 - ベンゾイルフェニル)スルファニル] - フェニル} - 2 - メチル - 2 - (トルエン - 4 - スルホニル) - プロパン - 1 - オン、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 - ペンタオキサチリデシル) - 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;

20

30

3. クマリン類

Coumarin 1、Coumarin 2、Coumarin 6、Coumarin 7、Coumarin 30、Coumarin 102、Coumarin 106、Coumarin 138、Coumarin 152、Coumarin 153、Coumarin 307、Coumarin 314、Coumarin 314T、Coumarin 334、Coumarin 337、Coumarin 500、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 - ジメトキシクマリン、3 - ベンゾイル - 5, 7 - ジプロボキシクマリン、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(プロボキシ)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 - ジエトキシ - 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、3 - (4 - シアノベンゾイル) - 5, 7 - ジプロボキシクマリン、7 - ジメチルアミノ - 3 - フェニルクマリン、7 - ジエチルアミノ - 3 - フェニルクマリン、特開平09 - 179299 - A 及び特開平09 - 325209 - A に開示されているクマリン誘導体、例

40

50

例えば 7 - [{ 4 - クロロ - 6 - (ジエチルアミノ) - S - トリアジン - 2 - イル } アミノ] - 3 - フェニルクマリン ;

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 ;

5 . ローダニン 類

4 - ジメチルアミノベンザルローダニン、4 - ジエチルアミノベンザルローダニン、3 - エチル - 5 - (3 - オクチル - 2 - ベンゾチアゾリニリデン) - ローダニン、特開平 08 - 305019 A に開示されている式 [1]、[2]、[7] のローダニン誘導体 ;

6 . 他の化合物

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、4 , 4 - ビス (ジメチルアミノ) ベンジル、2 - アセチルナフタレン、2 - ナフトアルデヒド、ダンシル酸誘導体、9 , 10 - アントラキノン、アントラセン、ピレン、アミノピレン、ペリレン、フェナントレン、9 - フルオレノン、ジベンゾスベロン、クルクミン、キサントン、チオミヒラーケトン、- (4 - ジメチルアミノベンジリデン) ケトン、例は 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、2 - (4 - ジメチルアミノ - ベンジリデン) - インダン - 1 - オン、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、N - メチル - 3 , 5 - ジ (エチルチオ) フタルイミド、フェノチアジン、メチルフェノチアジン、アミン、例は N - フェニルグリシン、4 - ジメチルアミノ安息香酸エチル、4 - ジメチルアミノ安息香酸ブトキシエチルベンゾエート、4 - ジメチルアミノアセトフェノン、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、2 - (ジメチルアミノ) エチルベンゾエート、ポリ (プロピレングリコール) - 4 - (ジメチルアミノ) ベンゾエート。

【 0087 】

硬化する方法は、例えば欧州特許公報第 245639 号に記載されているように、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 - ジメチルバレロニトリル)、トリアゼン、ジアゾスルフィド、ペンタザジエンのようなアゾ化合物又はペルオキシ化合物、例えばヒドロペルオキシド若しくはペルオキシカーボネート、例えば t - ブチルヒドロペルオキシドを添加することによって、補助することができる。

【 0088 】

意図される用途に応じて、更なる慣用の添加剤 (e) は、蛍光増白剤、充填剤、湿潤剤又は均展助剤である。

厚い着色被覆を硬化するには、例えば米国特許第 5 , 013 , 768 号に記載されているガラス微少球又は微粉碎ガラス繊維を添加することが適している。

【 0089 】

添加剤の選択は、適用分野及びこの分野に必要な特性に応じて行われる。上記に記載された添加剤は、当該技術において慣用であり、したがってそれぞれの用途において通常の量で添加される。

【 0090 】

本発明は、成分 (a) として、水中に乳化、分散又は溶解されている少なくとも 1 つのエチレン性不飽和光重合性化合物を含む組成物も提供する。そのような放射線硬化性水性プレポリマー分散体の多くの変種が市販されている。

プレポリマー分散体は、水の分散体であり、少なくとも 1 つのプレポリマーがその中に分散されていると理解されている。水中に分散されている放射線硬化性プレポリマー又はプレポリマーの混合物の量は、例えば、約 20 ~ 95 重量 %、特に 30 ~ 70 重量 % である。これらの組成物において、水及びプレポリマーで提示された百分率の合計は、それぞれの場合において 100 であり、助剤及び添加剤 (例えば、乳化剤) は、意図される用途

10

20

30

40

50

に応じて異なる量が添加される。

放射線硬化性水性プレポリマー分散体は、少なくとも400、特に500～10000の平均分子量 M_n (g/mol)を有する単官能又は多官能エチレン性不飽和プレポリマーを含む既知のポリマー系である。しかし、より高い分子量を有するプレポリマーを、意図される用途に応じて考慮することもできる。例えば、10以下の酸価を有するポリエステル、重合性C-C二重結合を含むポリエーテル、1分子当たり少なくとも2つのエポキシド基を含むポリエポキシドと、少なくとも1つの、エチレン性不飽和カルボン酸とのヒドロキシル基含有反応生成物、ポリウレタン(メタ)アクリレート、及び、エチレン性不飽和アクリルラジカルを含むアクリルコポリマーが用いられ、それは欧州特許公報第012339号に記載されている。これらのプレポリマーの混合物も同様に使用することができる。また適切なものは、欧州特許公報第33896号に記載されている重合性プレポリマーであり、これは、追加的に重合性C-C二重結合を含む、少なくとも600の平均分子量 M_n (g/mol)を有する重合性プレポリマーのチオエーテル付加物である。特定のアルキル(メタ)アクリレートポリマーに基づいた他の適切な水性分散体は、欧州特許公報第41125号に記載されている。

10

これらの放射線硬化性水性プレポリマー分散体を含めることができる更なる添加剤(e)は、分散助剤、乳化剤、酸化防止剤、光安定剤、充填剤、例えばタルク、石膏、ケイ酸、ルチル、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化鉄、反応促進剤、均展剤、滑剤、湿潤剤、増粘剤、つや消し剤、消泡剤及び塗料技術において慣用の他の助剤である。適切な分散助剤は、高分子量であり、かつ極性基を含む水溶性有機化合物であり、例は、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン又はセルロースエーテルである。使用することができる乳化剤は、非イオン性乳化剤であり、また望ましい場合はイオン性乳化剤である。

20

【0091】

特定の場合において、式Iの2つ以上の光開始剤の混合物を使用することが有益でありうる。当然のことながら、他の種類の既知の光開始剤(b1)との混合物を使用することも可能であり、例えば、カンファークイノン；ベンゾフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン、2-メチルベンゾフェノン、3-メチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2-メトキシカルボニルベンゾフェノン、4,4'-ビス(クロロメチル)ベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4-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、[4-(4-メチルフェニルチオ)フェニル]-フェニルメタノン、メチル-2-ベンゾイルベンゾエート、3-メチル-4-フェニルベンゾフェノン、2,4,6-トリメチル-4-フェニルベンゾフェノン、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)ベンゾフェノンのようなベンゾフェノン誘導体；ケタール化合物、例としてはベンジルジメチルケタール(IRGACURE(登録商標)651)；アセトフェノン、アセトフェノン誘導体、例えば-ヒドロキシシクロアルキルフェニルケトン、又は2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパノン(DAROCUR(登録商標)1173)、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン(IRGACURE(登録商標)184)、1-(4-ドデシルベンゾイル)-1-ヒドロキシ-1-メチル-エタン、1-(4-イソプロピルベンゾイル)-1-ヒドロキシ-1-メチル-エタン、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)2959)；2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル]-フェニル}-2-メチル-プロパン-1-オン(IRGACURE(登録商標)127)；2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-フェノキシ]-フェニル}-2-メチル-プロパン-1-オン；ジアルコキシアセトフェノン、-ヒドロキシ-若しくは-アミノアセトフェノン、例は(4-メチルチオベンゾイル)-1-メチル-1-モルホリノエタン(IRGACURE(登録商標)907)、(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)369)、(4-モルホリノベンゾイル)-1-(4-メチルベンジル)-1-ジメチルアミノプロパン(IRGACURE(登録商標)379)、(4-(2-ヒドロキシエチル)アミ

30

40

50

ノベンゾイル) - 1 - ベンジル - 1 - ジメチルミノプロパン)、(3 , 4 - ジメトキシベンゾイル) - 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及びベンジルケタール、例はジメチルベンジルケタール、フェニルグリオキサル酸エステル及びそれらの誘導体、例はオキソ - フェニル - 酢酸 2 - (2 - ヒドロキシ - エトキシ) - エチルエステル、二量体フェニルグリオキサル酸エステル、例はオキソ - フェニル - 酢酸 1 - メチル - 2 - [2 - (2 - オキソ - フェニル - アセトキシ) - プロポキシ] - エチルエステル (IRGACURE (登録商標) 754) ; オキシムエステル、例は 1 , 2 - オクタジオン 1 - [4 - (フェニルチオ) フェニル] - 2 - (O - ベンゾイルオキシム) (IRGACURE (登録商標) OXE01) 、エタノン 1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチルベンゾイル) - 9 H - カルバゾール - 3 - イル] - 1 - (O - アセチルオキシム) (IRGACURE (登録商標) OXE02) 、9 H - チオキサンテン - 2 - カルボキシアリデヒド 9 - オキソ - 2 - (O - アセチルオキシム) 、過酸エステル、例はベンゾフェノンテトラカルボン酸過酸エステル、例えば欧州特許公報第 1 2 6 5 4 1 号に記載されているもの、モノアシルホスフィンオキシド、例は (2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) ジフェニルホスフィンオキシド (DAROCUR (登録商標) TPO) 、エチル (2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイルフェニル) ホスフィン酸エステル; ビスアシルホスフィンオキシド、例はビス (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) - フェニルホスフィンオキシド (IRGACURE (登録商標) 819) 、ビス (2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) - 2 , 4 - ジペントキシフェニ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、例は 2 - [2 - (4 - メトキシ - フェニル) - ビニル] - 4 , 6 - ビス - 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 - 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 - トリクロロメチル - [1 , 3 , 5] トリアジン、2 - メチル - 4 , 6 - ビス - トリクロロメチル - [1 , 3 , 5] トリアジン、ヘキサアリアルビスイミダゾール / 共開始剤系、例は 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 - ビスイミダゾール、フェロセニウム化合物又はチタノセン、例はビス (シクロペンタジエニル) - ビス (2 , 6 - ジフルオロ - 3 - ピリル - フェニル) チタン (IRGACURE (登録商標) 784) との混合物である。更に、ホウ酸塩化合物を共開始剤として使用することができる。

【 0 0 9 2 】

光重合性組成物は、一般に、組成物全体に基づいて 0 . 0 5 ~ 1 5 重量 % 、好ましくは 0 . 1 ~ 5 重量 % の硬化剤 (b) を含む。この量は、開始剤の混合物が用いられる場合は、添加された全ての光開始剤の合計を意味する。したがって、この量は、光開始剤 (b) 又は光開始剤 (b) + (b 1) のいずれかを意味する。

【 0 0 9 3 】

光重合性組成物は多様な目的のため、例えば、印刷インク、例は、スクリーン印刷インク、フレキソ印刷又はオフセット印刷、枚葉紙印刷用インクとして、例えば木材又は金属用の着色仕上げとして、粉末被覆として、とりわけ紙、木材、金属若しくはプラスチック用の被覆材料として、建物用マーキング及び道路のマーキングのため、写真再生技術のため、ホログラフ記録材料のため、画像記録技術のため又は有機溶媒により若しくは水性アルカリにより現像できる印刷版を製造するため、スクリーン印刷用マスクを製造するための日光硬化性被覆として、接着剤として、感圧接着剤として、積層用樹脂として、フォトレジスト、例は液体及び乾燥膜の両方での、エッチングレジスト、電気めっきレジスト又はパーマネントレジストとして、光構造的誘電体として及びプリント回路基板用のはんだマスクとして、あらゆる種類のディスプレイ用のカラーフィルターを製造するため又はプラズマディスプレイパネル及びエレクトロルミネセンスディスプレイの製造プロセスにおいて構造体を生成するため、光スイッチ、光格子 (干渉グリッド) 、光回路を製造するため、塊硬化 (透明成形型中の UV 硬化) によるか又は例えば米国特許第 4 , 5 7 5 , 3 3 0 号に記載されているような立体リソグラフィ技術により三次元物品を製造するため、複合材

料（例えば、所望であれば、ガラス繊維及び／又は他の繊維及び他の助剤を含有することができるスチレンポリエステル）及び他の厚層組成物を製造するため、電子部品及びチップを被覆又は封入するためのレジストとして、ゲルコートとして、或いは光ファイバーの被覆として使用することができる。

本発明の組成物は、更に、医療装置、補助具又は移植片、例えばコンタクトレンズの製造のために適している。

更に、本発明の組成物は、例えばドイツ国特許第 1 9 7 0 0 0 6 4 号及び欧州特許公報第 6 7 8 5 3 4 号に記載されている熱互変特性を有するゲルの調製のために適している。

本発明の組成物は、例えば、Paint&Coatings Industry, April 1997, 72又はPlastics World, Vol. 54, No. 7, page 48(5)に記載されている乾燥塗膜に使用することもできる

10

。式 I 又は I a の硬化剤は、有機材料に染料を固着させる開始剤として追加的に用いることができる。

【0094】

被覆材料において、プレポリマーと、多不飽和モノマーとの混合物の使用が頻繁に行われ、これは追加的に単不飽和モノマーを含むこともできる。ここで、被覆膜の特性を主に規定するのがプレポリマーであり、当業者は、それを変えることによって、硬化膜の特性に影響を与えることができる。多不飽和モノマーは、膜を不溶性にする架橋剤として機能する。単不飽和モノマーは、反応性希釈剤として機能し、それは溶媒を用いる必要なく粘度を低減するために使用される。

20

不飽和ポリエステル樹脂は、通常、単不飽和モノマー、好ましくはスチレンと一緒に 2 成分系において使用される。フォトレジストでは、多くの場合、特定の 1 成分系が使用され、例えば、ドイツ国特許第 2 3 0 8 8 3 0 号に記載されているポリマレイミド、ポリカルコン又はポリイミドである。

【0095】

本発明の組成物は、放射線硬化性粉末被覆として使用することもできる。粉末被覆は、固体樹脂、並びに反応性二重結合を含むモノマー、例えば、マレエート、ビニルエーテル、アクリレート、アクリルアミド及びそれらの混合物に基づくことができる。フリーラジカル UV 硬化性粉末被覆は、不飽和ポリエステル樹脂を、固体アクリルアミド（例えば、メチルアクリルアミドグリコール酸メチル）及び新規フリーラジカル光開始剤と混合することによって配合することができ、そのような配合物は、例えば M. Wittig 及び Th. Gohmann による論文 "Radiation Curing of Powder Coating", Conference Proceedings, Radtech Europe 1993 において記載されている。粉末被覆は、例えば、ドイツ国特許第 4 2 2 8 5 1 4 号及び欧州特許公報第 6 3 6 6 6 9 号に記載されている結合剤を含むこともできる。フリーラジカル UV 硬化性粉末被覆は、また、不飽和ポリエステル樹脂を、固体アクリレート、メタクリレート又はビニルエーテル及び新規な光開始剤（又は光開始剤混合物）と混合することによって配合することもできる。粉末被覆は、また、例えばドイツ国特許第 4 2 2 8 5 1 4 号及び欧州特許公報第 6 3 6 6 6 9 号に記載されている結合剤を含んでもよい。この手順は、通常、粉末を基材、例えば、金属又は木材に静電又は摩擦静電吹付けし、加熱により粉末を溶融し、平滑な膜が形成された後、例えば、中圧水銀灯、メタルハライドランプ又はキセノンランプを使用する紫外線及び／又は可視光線を用いて被覆を放射線硬化することを含む。放射線硬化性粉末被覆のその熱硬化性対応物に対する特に有利な点は、平滑で非常に光沢のある被覆の形成を確実にするため、粉末粒子が溶融した後、流動時間を遅延させることである。熱硬化系と対照的に、放射線硬化粉末被覆は、その寿命を縮める望ましくない効果を有することなく低温で溶融して配合することができる。このため、感熱性基材、例えば木材又はプラスチック用の被覆としても適している。

30

40

光開始剤に加えて、粉末被覆配合物は、UV 吸収剤を含むこともできる。適当な例は、上記の項目 1 ~ 8 において提示されている。

【0096】

新規な光硬化性組成物は、例えば、全種類の基材、例えば木材、織物、紙、セラミック

50

、ガラス、特に膜の形態のポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリオレフィン又は酢酸セルロースのようなプラスチック、また、保護層が適用される又は画像様式の暴露により画像を生成することが意図されるAl、Cu、Ni、Fe、Zn、Mg又はCo及びGaAs、Si又はSiO₂のような金属のための被覆材料として適している。

【0097】

基材の被覆は、基材に液体組成物、溶液又は懸濁液を適用することによって実施することができる。溶媒及びその濃度の選択は、主に組成物の種類及び被覆技術によって左右される。溶媒は不活性であるべきであり、すなわち成分と化学反応を起こすべきではなく、被覆後の乾燥の間に再び除去することができるべきである。適切な溶媒の例は、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-ブチル及び3-エトキシプロピオン酸エチルのような、ケトン、エーテル及びエステルである。

溶液は、既知の被覆技術、例えば、スピンコーティング、浸漬被覆、ナイフコーティング、流し塗り、刷毛塗り、吹付け、特に静電吹付け及びリバースロールコーティングにより、また電気泳動塗装により基材に均等に適用される。感光層を仮の軟質支持体に塗布し、次に積層により層を移転して最終基材、例えば、銅張り回路基板を被覆することも可能である。

適用量（被覆厚）及び基材（層支持体）の性質は、所望の適用分野によって左右される。被覆厚の範囲は、一般に、約0.1 µm~100 µm超、例えば、0.1~300 µm、例は0.1~200 µm、0.1~150 µm、10~300 µm、10~200 µm、50~300 µm、100~300 µm、100~200 µm又は120~300 µmの値を含む。

好ましいものは、100 µmを超える、例えば100~300 µm、100~200 µm又は120~300 µmの湿潤被膜厚である。

したがって、高厚の膜を適用及び硬化するためには、着色剤の量を60%まで、好ましくは10~40%増加して、隠ぺい力を増加することができる。より高い顔料装填により適用される厚さは、0.1~200 µm、例えば0.1~150 µm、10~100 µm、20~60 µmの範囲である。

【0098】

光硬化は、インクの乾燥時間が印刷美術製品(graphic product)の生産速度にとって重要な要因であり、1秒の何分の一のオーダーであるべきなので、印刷にとって極めて重要である。UV硬化性インクは、スクリーン印刷及びオフセットインクにとって特に重要である。

【0099】

組成物は、印刷版を製造するためにも適している。この用途は、例えば、可溶性直鎖ポリアミド又はスチレン/ブタジエン及び/若しくはスチレン/イソブレンゴム、カルボキシル基含有ポリアクリレート又はポリメチルメタクリレート、ポリビニルアルコール又はウレタンアクリレートと光重合性モノマー、例えば、アクリルアミド及び/若しくはメタクリルアミド、又はアクリレート及び/若しくはメタクリレート、並びに光開始剤の混合物を使用する。これらの系の膜及び版（湿潤又は乾燥）を、印刷された原本のネガティブ（又はポジティブ）で暴露し、続いて未硬化部分を適当な溶媒又は水溶液を使用して洗い流す。

【0100】

光硬化が用いられる別の分野は、例えば金属板又は管の被覆、缶又は瓶のキャップの被覆の場合、金属の被覆であり、例えばPVCに基づいた床又は壁仕上げ材の場合、ポリマー被覆の光硬化である。

紙被覆の光硬化の例は、ラベル、レコードジャケット及びブックカバーの無色のワニス塗りである。

10

20

30

40

50

【 0 1 0 1 】

また興味深いことは、複合材組成物から作製される造形物品を硬化するための新規な組成物の使用である。複合材合成物は、自立マトリックス材料、例えば、ガラス繊維織物、或いは例えば、植物繊維から構成され〔K. -P. Mieck, T. Reussmann in Kunststoffe 85 (1995), 366-370を参照すること〕、これは、光硬化配合物で含浸されている。新規な化合物を使用して製造される場合、複合材合成物を含む造形部分は、高いレベルの機械的安定性及び抵抗性を達成する。新規な化合物は、例えば欧州特許公報第 7 0 8 6 号に記載されているように、成形、含浸及び被覆組成物における光硬化剤として用いることもできる。そのような組成物の例は、硬化活性及び黄変耐性に関して厳格な要件に付されるゲルコート樹脂、及び繊維補強成形体、例えば平面であるか又は長手方向若しくは横方向の波形を有する光拡散パネルである。手積み、吹付け積み、遠心分離流し込み又はフィラメント巻きのような、そのような成形体を製造する技術が、例えばP.H. Seldenにより"Glasfaserverstaerkte Kunststoffe", page 610, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1967において記載されている。これらの技術により製造することができる物品の例は、ボート、ファイバーボート、ガラス繊維補強プラスチックで両面被覆されたチップボードパネル、管、容器などである。成形、含浸及び被覆組成物の更なる例は、波形シート及び紙積層品のような、ガラス繊維を含有する成形体 (G R P) のための U P 樹脂ゲルコートである。紙積層品は、尿素樹脂又はメラミン樹脂に基づいていることができる。積層品の製造の前に、ゲルコートを支持体 (例えば、膜) 上に製造する。新規な光硬化性組成物は、樹脂の流し込み、又は物品、例えば電子部品などの埋め込みに使用することもできる。硬化は、通常、中圧水銀灯を使用して実施され、これは U V 硬化において慣用的である。しかし、より強度の低いランプ、例えば TL 40W/03 又は TL40W/05 型も興味深いものである。これらのランプの強度は、およそ日光に相当する。硬化するのに直射日光を使用することも可能である。更に有利な点は、部分的に硬化され、可塑化した状態で複合材料を光源から移動し、造形することができ、その後完全な硬化が実施されることである。

【 0 1 0 2 】

新規な組成物の感光性は、一般に約 1 5 0 nm ~ 6 0 0 nm、例えば 1 9 0 ~ 6 0 0 nm (U V ~ 可視領域) にわたることができる。適切な放射線は、例えば、日光、又は人工光源からの光に存在する。したがって、多数の非常に異なる種類の光源が用いられる。点光源及び配列 (「ランプカーペット」) の両方が適している。例は、カーボンアークランプ、キセノンアークランプ、低圧、中圧、高圧及び超高圧水銀灯、可能であれば金属ハロゲン化物でドーブされているもの (金属ハロゲンランプ) 、マイクロ波励起金属蒸気ランプ、エキシマランプ、超化学線蛍光管、蛍光灯、アルゴン白熱灯、電子閃光灯、写真用投光ランプ、電子ビーム及び X 線である。ランプと、本発明に従って暴露される基材との間隔は、意図される用途、並びにランプの種類及び出力に応じて変わることができ、例えば、2 cm ~ 1 5 0 cm であることができる。レーザー光源、例えば、1 5 7 nm で暴露する F₂ エキシマレーザー、2 4 8 nm で暴露する Kr F エキシマレーザー及び 1 9 3 nm で暴露する Ar F エキシマレーザーのようなエキシマレーザーも適している。可視領域のレーザーを用いることもできる。或いは、化学線は、発光ダイオード (L E D) 、例えば U V 発光ダイオード (U V - L E D) により提供される。前記 L E D は、放射線供給源の瞬時のオンオフの切り替えを可能にする。更に、U V - L E D は、一般に狭い波長分布を有し、ピーク波長を特別に設定することが可能であり、また、電気エネルギーの U V 放射への効率的な変換をもたらす。

【 0 1 0 3 】

したがって、本発明は、着色組成物を硬化する方法であって、上記で定義された着色組成物を基材の少なくとも 1 面に適用すること及び組成物を 2 0 0 ~ 6 0 0 nm の範囲の光で照射することを含む方法、並びに組成物を、0 . 1 ~ 3 0 0 μ m の厚さで基材に適用し、続いて 2 0 0 ~ 6 0 0 nm の波長範囲の光で照射する方法も提供する。

【 0 1 0 4 】

更に本発明は、2 0 0 ~ 6 0 0 nm の波長範囲の光で照射して、U V 及び短可視光線吸収

着色剤を含む着色UV硬化性組成物を硬化するために、硬化剤としてフェニルグリオキサレート型の光開始剤化合物の化合物を使用することに関する。

短波長可視光線は、380～500nmの範囲の放射線であると考慮される。

【0105】

本発明は、更に、上記記載の組成物により少なくとも1面が被覆されている被覆基材を提供する。

【0106】

本発明の別の主題は、着色表面被覆、印刷インク、スクリーン印刷インク、オフセット印刷インク、フレキシ印刷インク、粉末被覆、印刷版、接着剤、複合材料、ゲルコート、ガラスファイバーケーブル被覆、スクリーン印刷ステンシル、レジスト材料、立体リソグラフィによる三次元物品用、写真再生用又は画像記録材料用カラーフィルターの調製のための上記に記載された組成物の使用、並びに着色表面被覆、印刷インク、スクリーン印刷インク、オフセット印刷インク、フレキシ印刷インク、粉末被覆、印刷版、接着剤、複合材料、ゲルコート、ガラスファイバーケーブル被覆、スクリーン印刷ステンシル、レジスト材料、カラーフィルター立体リソグラフィによる三次元物品用、写真再生用又は画像記録材料用カラーフィルターの調製である。

10

【0107】

本発明の更なる主体は、光開始剤として式(Ib)、(1)、(2)、(3)又は(4)の化合物を含む上記に記載された組成物を150～600nmの範囲の電磁線により又は電子ビームにより又はX線により照射することを含む、エチレン性不飽和二重結合を含む化合物の光重合方法；並びに上記で定義された式(Ib)の化合物又は請求項15で定義された化合物(1)、(2)、(3)若しくは(4)の化合物の使用；着色及び非着色塗料、ワニス、粉末被覆、印刷インク、印刷版、接着剤、感圧接着剤、歯科用組成物、ゲルコート、フォトレジスト、電気めっきレジスト、液体及び乾燥膜の両方用のエッチレジスト、はんだレジスト、カラーフィルターを製造するためのレジストとして、プラズマディスプレイパネル、エレクトロルミネセンスディスプレイ及びLCDの製造プロセスにおいて構造体を生成するためのレジストとして、LCDのための、ホログラフデータ記憶(HDS)のためのスペーサー、電気及び電子部品を封入するための、磁気記録材料、マイクロメカニカル部品、導波管、光スイッチ、めっきマスク、エッチマスク、カラー校正刷り系、ガラスファイバーケーブル被覆、スクリーン印刷ステンシルを製造するための、立体リソグラフィーによる三次元物体を製造するための組成物として、画像記録材料として、ホログラフ記録、マイクロエレクトロニクス回路、脱色材料、画像記録材料用の脱色材料のために、マイクロカプセルを使用する画像記録材料のために、UV及び可視レーザーの直接画像化系のためのフォトレジスト材料として、プリント回路基板の連続堆積層における誘電層の形成に使用されるフォトレジスト材料としての、式(Ib)、(1)、(2)、(3)又は(4)の化合物を含む上記に記載された組成物の使用である。

20

30

本発明の別の態様は、着色及び非着色塗料、ワニス、粉末被覆、印刷インク、印刷版、接着剤、感圧接着剤、歯科用組成物、ゲルコート、電子部品用フォトレジスト、電気めっきレジスト、液体及び乾燥膜の両方用のエッチレジスト、はんだレジスト、多様なディスプレイ用途におけるカラーフィルターを製造するためのレジスト、プラズマディスプレイパネル、エレクトロルミネセンスディスプレイ及びLCDの製造プロセスにおいて構造体を生成するためのレジスト、LCDのための、ホログラフデータ記憶(HDS)のためのスペーサー、電気及び電子部品を封入するための、磁気記録材料、マイクロメカニカル部品、導波管、光スイッチ、めっきマスク、エッチマスク、カラー校正刷り系、ガラスファイバーケーブル被覆、スクリーン印刷ステンシルを製造するための、立体リソグラフィーによる三次元物体を製造するための組成物として、画像記録材料として、ホログラフ記録、マイクロエレクトロニクス回路、脱色材料、画像記録材料用の脱色材料のために、マイクロカプセルを使用する画像記録材料のために、UV及び可視レーザーの直接画像化系のためのフォトレジスト材料として、プリント回路基板の連続堆積層における誘電層の形成に使用されるフォトレジスト材料として製造する方法；並びに上記に記載された式(Ib)

40

50

）、（１）、（２）、（３）又は（４）の光開始剤を含む組成物で少なくとも１面が被覆されている被覆基材である。

【０１０８】

本発明の組成物は、特に被覆適用において、とりわけ、より厚い被覆厚又は増加した着色剤含有量を用いる着色被覆のために適している。

【０１０９】

以下の実施例は、本発明をより詳細に説明するが、その実施例だけにより範囲を制限するものではない。記載の残りの部分及び請求項において、部及び百分率は、特に記述のない限り重量に基づいている。３個を超える炭素原子を有するアルキルラジカルが、実施例において特定の異性体の記述がなく言及される場合、それぞれの場合で n - 異性体が意図される。

10

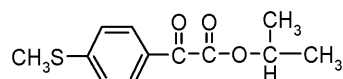
【０１１０】

調製例

例１ 下記の調製

【０１１１】

【化１５】



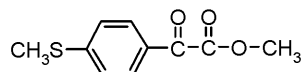
【０１１２】

20

３ g (0 . 0 1 4 mol) の下記：

【０１１３】

【化１６】



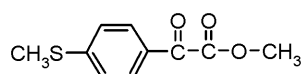
【０１１４】

を、イソプロパノール 40 g (0 . 6 7 mol) に溶解した。反応混合物を 75 の温度まで加熱した。40 の温度で、エステル交換触媒として４滴のジブチル - スズ - ジラウレートを加えた。反応混合物を、出発材料が消費されるまで、75 の温度で一晩保持した。反応混合物を室温に冷却し、塩化メチレンで希釈し、水で２回抽出した。有機相を MgSO_4 で乾燥し、溶媒を蒸発させた。黄色の油状残渣を、溶離混合物としてヘプタン/トルエン (1 : 1) を用いるカラムクロマトグラフィーにより精製した。標記生成物 2 . 4 g を黄色の油状物の形態で得た (収率 : 7 2 %) 。 (出発材料化合物：

30

【０１１５】

【化１７】



【０１１６】

40

は、国際公開公報第 9 8 3 3 7 6 1 A 1 号に記載されているように合成した)。

【０１１７】

例 2 ~ 6

例 2 ~ 6 の化合物は、エステル交換反応のために対応するアルコールを使用し、例 1 に記載された手順に従って調製した。化合物及びそれらの物理データを表 1 にまとめた。

【０１１８】

【表 1】

表 1

例	化合物	UV CH ₃ CN中[(λ _{max} (nm), ε-値 (l/mol.cm)]	mp (°C)	収率 [トルエン/ ヘプタンに よる%]
1		326 nmで22.100	油状物 (黄色)	72
2		326 nmで22.500	油状物 (黄色)	81
3		326 nmで22.600	油状物 (黄色)	70
4		325 nmで22.550	油状物 (黄色)	24
5		325 nmで22.000	油状物 (黄色)	44
6		327 nmで40.600	112-113	28

10

20

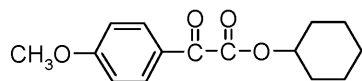
【0119】

30

例 7 下記の調製

【0120】

【化18】



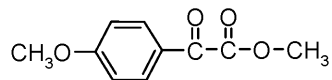
【0121】

2 g (0.01 mol) の下記：

【0122】

【化19】

40



【0123】

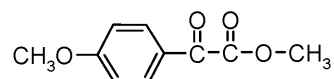
を、シクロヘキサノール 15 g (0.15 mol) 及びエステル交換触媒としてのジブチル - スズ - ジラウレート 10 mg に溶解した。反応混合物を 120 の温度まで加熱した。反応混合物を、出発材料が消費されるまで、120 の温度で一晩保持した。反応混合物を室温に冷却し、塩化メチレンで希釈し、水で 2 回抽出した。有機相を MgSO₄ で乾燥し、溶媒を蒸発させた。黄色の油状残渣を、溶離混合物としてヘプタン/トルエン (1 : 1) を用いるカラムクロマトグラフィーにより精製した。標記生成物 1.68 g を黄色の油

50

状物の形態で得た（収率：62％）。（出発材料化合物：

【0124】

【化20】



【0125】

は、国際公開公報第9833761A1号に記載されているように合成した）。

【0126】

例8～9

例8及び9の化合物は、エステル交換反応のために対応するアルコールを使用し、例7に記載された手順に従って調製した。化合物及びそれらの物理データを表2にまとめた。

【0127】

【表2】

表 2

例	化合物	UV CH ₃ CN中[(λ _{max} (nm), ε-値 (l/mol.cm)]	mp (°C)	収率 [トルエン／ ヘプタンに よる%]
7		292 nmで18.850	油状物 (黄色)	62
8		288 nmで24.600	油状物 (黄色)	58
9		294 nmで33.500	75-80	18

【0128】

適用例：

適用例において、以下の光開始剤を用いた：

【0129】

10

20

30

【表 3】

P-1		P-2		
P-3		P-4		
P-5		P-6		10
P-7		P-8		
P-9		P-10		
P-11		P-12		20
P-13		P-14		
P-15		P-16	調製例 1 の化合物	
P-17	調製例 3 の化合物	P-18	調製例 8 の化合物	
P-19	調製例 9 の化合物	P-20	調製例 7 の化合物	
P-21		P-22	調製例 4 の化合物	30
P-23	調製例 2 の化合物	P-24	調製例 5 の化合物	
P-25	調製例 6 の化合物			

【 0 1 3 0 】

適用例 1 : 黄色着色組成物の硬化

配合 :

六官能ポリエステルアクリレート (Cytec Surface Specialtiesから提供された (EBECR YL (登録商標) 830) 54 . 60 部

ヘキサジオールジアクリレート (Cytec Surface Specialtiesから提供された反応性希釈剤) 13 . 65 部

トリメチロールプロパントリアクリレート (Cytec Surface Specialtiesから提供された反応性希釈剤) 13 . 65 部

有機黄色顔料 (P . Y . 128) (Ciba Specialty Chemicalsから提供されたCROMOPHT AL (登録商標) Yellow 8GN) 9 . 10 部

ポリマー分散剤 (Ciba Specialty Chemicalsから提供されたEFKA (登録商標) 4050) 9 . 01 部

40

30

50

顔料、反応性希釈剤及び分散剤を、顔料が湿潤になるまで歯車を使用して予備混合した。EBECRYL（登録商標）830を加え、予備混合を15分間続けた。ガラスビーズ（2mm）200部を加え、配合物を、パールミルを使用して60分間分散し、続いて配合物とガラスビーズを分離した。

試験する光開始剤は、形成されるラジカルの等モル量で使用した。光開始剤を予備計量し、配合物10gを加え、密閉容器の中、磁石式攪拌機を使用して、60で30分間攪拌した。試験した光開始剤を表1に提示した。試料を、スリット塗布機を使用し、スリットサイズを増加しながら（スリットを10μm段階で30～130μm、次に150～200μm）白色のプレコートアルミニウムコイル被覆パネルに適用した。

【0131】

スリットサイズは、適用された湿潤膜厚（WFT）であること考慮される。適用後、試料を、100%（120W/cm）で2Hg電球、アルミニウム反射鏡及びライン速度2.5m/分を使用するFusion UV硬化装置で硬化した。硬化した後、パネルを、パネルの中央で横方向に曲げて被覆に亀裂を生じ、基材から剥離させた。被覆の裏側を手で触って、透過硬化を評価し、乾燥した感触は、良好な透過硬化を意味し、裏側が粘着性又は液体であると、不十分な透過硬化を意味した。決定されるものは、最大硬化湿潤膜厚（WFT_{max}）であり、光開始剤の透過硬化性の測度である。適用可能な最大スリットサイズが、最大硬化湿潤膜厚（WFT_{max}）である。+/-10μmのWFT_{max}の偏差が考慮された。

試験化合物、並びにその結果を表3にまとめた。

【0132】

【表4】

表 3:

光開始剤	重量 [g/配合物100g]	WFT _{max} [μm]
P-1	4.23	150
P-3	4.05	150
P-5	3.33	130
P-7	3.63	130
P-9	3.15	150
P-11	3.84	100
P-13	4.30	150
P-15	3.10	150
P-17	4.00	110
P-19	3.11	110
P-21	4.33	120
P-24	3.97	100

光開始剤	重量 [g/配合物100g]	WFT _{max} [μm]
P-2	3.12	130
P-4	3.87	130
P-6	2.70	130
P-8	2.91	120
P-10	4.08	150
P-12	3.36	150
P-14	2.94	120
P-16	3.60	150
P-18	3.72	120
P-20	3.93	120
P-22	4.42	150

【0133】

適用例 2 純色及び白色減退の硬化

2.1 配合物

基本的な配合成分は下記である：

Cytec Surface Specialtiesから提供された六官能ポリエステルアクリレートであるEBECRYL（登録商標）830；Cytec Surface Specialtiesから提供された反応性希釈剤であるヘキサンジオールジアクリレート（HDDA）；Cytec Surface Specialtiesから提供された反応性希釈剤であるトリメチロールプロントリアクリレート（TMPTA）；Ciba Specialty Chemicalsから提供されたポリマー分散剤であるEFKA 4050；BYK-Chemieから提

供された分散剤であるDisper-byk 110。

顔料のリスト：

CROMOPHTAL (登録商標) Yellow 8GN (P.Y.128); IRGAZIN (登録商標) Yellow 2093 (P.Y.184); IRGAZIN (登録商標) DPP Orange RA (P.O.73); IRGAZIN (登録商標) Red 2030; IRGALITE (登録商標) Red 3RS (P.R.112); IRGAZIN (登録商標) Green 2180 (P.G.007) (全てCiba Specialty Chemicalsより提供された); Degussaより提供されたSpecial Black 4; Kronosより提供されたKronos 2310。

【 0 1 3 4 】

純色 (F S) の配合物：

【 表 5 】

FS-1 “CROMOPHTAL (登録商標) Yellow 8 GN”: 例 1に記載されたものに相当する配合物	FS-5 “IRGALITE (登録商標) Red 3RS”: 10.00部 IRGALITE (登録商標) Red 3RS 14.50部 HDDA 14.00部 TMPTA 4.50部 EFKA (登録商標) 4050 57.00部 EBECRYL® 830
FS-2 “IRGAZIN (登録商標) Yellow 2093”: 10.00部 IRGAZIN (登録商標) Yellow 2093 15.00部 HDDA 14.30部 TMPTA 0.70部 EFKA (登録商標) 4050 60.00部 EBECRYL (登録商標) 830	FS-6 “IRGAZIN (登録商標) Green 2180” (ペースト) 10.00部 IRGAZIN (登録商標) Green 2180 15.00部 HDDA 14.50部 TMPTA 2.50部 EFKA (登録商標) 4050 58.00部 EBECRYL (登録商標) 830
FS-3 “IRGAZIN (登録商標) DPP Orange RA”: 9.77部 IRGAZIN (登録商標) DPP Orange RA 14.66部 HDDA 14.66部 TMPTA 2.28部 EFKA (登録商標) 4050 58.63部 EBECRYL (登録商標) 830	FS-7 “Special Black 4”: 3.00部 Special Black 4 17.00部 HDDA 16.00部 TMPTA 2.00部 EFKA (登録商標) 4050 62.00部 EBECRYL (登録商標) 830
FS-4 „IRGAZIN (登録商標) red 2030”: 9.72部 IRGAZIN (登録商標) red 2030 14.58部 HDDA 14.58部 TMPTA 2.81部 EFKA (登録商標) 4050 58.31部 EBECRYL (登録商標) 830	FS-8 “Kronos 2310”: 30.00部 IRGALITE (登録商標) Red 3RS 9.50部 HDDA 12.00部 TMPTA 1.50部 DISPERBYK (登録商標) 110 47.00部 EBECRYL (登録商標) 830

顔料、HDDA、TMPTA、分散剤及び半分の量のEBECRYL (登録商標) 830を、ガラスビーズ (2 mm) 230 g と合わせ、LAU Disperserにより、120分間分散したFS-6、IRGAZIN (登録商標) Green 2180以外は、60分間分散した。残りの量のEBECRYL (登録商標) 830を配合物に加え、溶解機ユニットを使用して、低速度で攪拌してから、ガラスビーズと配合物を分離した。

IRGAZIN(登録商標)Green 2180 (ペースト) をKronos 2310 (F S) と 5 0 : 5 0 の顔料

10

20

30

40

50

比で合わせ、十分に混合するまで磁石式攪拌装置で攪拌した。ここで、この塗料を F S - 6 IRGAZIN (登録商標) Green 2180 (5 0 : 5 0) と呼ぶ。

【 0 1 3 5 】

白色減退 (W R) の配合物 :

W R 配合物は、白色配合物Kronos 2310 (F S - 8) を、対応する顔料着色された純色と共に混合することによって調製した。IRGAZIN (登録商標) Yellow 2093、IRGALITE (登録商標) Red 3RS、IRGAZIN (登録商標) Green 2180による白色減退は、1 / 3 国際標準濃度 (I S D) に適合するように調製した。白色減退は、以下の顔料比に従って調製した :

【 0 1 3 6 】

【表 6】

白色減退	着色顔料	着色顔料の顔料比	Kronos 2310の顔料比
WR-1	CROMOPHTAL (登録商標) Yellow 8 GN	10.00	90.00
WR-2	IRGAZIN (登録商標) Yellow 2093, 1/3 ISD	1.00	1.00
WR-3	IRGAZIN (登録商標) DPP Orange RA	10.00	90.00
WR-4	IRGAZIN (登録商標) Red 2030	10.00	90.00
WR-5	IRGALITE (登録商標) Red 3RS, 1/3 ISD	1.00	4.50
WR-6	IRGAZIN (登録商標) Green 2180, 1/3 ISD	1.00	1.30
WR-7	Special Black 4	6.00	94.00

10

20

【 0 1 3 7 】

塗料試料 :

【 0 1 3 8 】

【表 7】

純色配合物:

塗料	光開始剤 P-9 [重量%]	光開始剤 P-10 [重量%]
FS-1	3.15	4.08
FS-2	3.00	---
FS-3	---	4.08
FS-4	---	4.08
FS-5	3.00	---
FS-6	3.00	---
FS-7	3.00	---

白色減退配合物:

塗料	光開始剤 P-9 [重量%]	光開始剤 P-10 [重量%]
WR-1	3.15	4.08
WR-2	3.00	---
WR-3	---	4.08
WR-4	---	4.08
WR-5	3.00	---
WR-6	3.00	---
WR-7	3.00	---

30

40

【 0 1 3 9 】

塗料試料 1 0 g は、光開始剤を予め計量し、次に配合物を加えることによって調製した。次に試料を、磁石式攪拌装置により 6 0 で 3 0 分間攪拌した。

【 0 1 4 0 】

2 . 2 実験及び結果

塗料の適用、硬化及び最大硬化湿潤膜厚の決定は、例 1 に記載されているとおりに実施した。結果を表 4 にまとめた。

50

【 0 1 4 1 】

【 表 8 】

表 4

塗料	P-9のWFT _{max} [μm]	P-7のWFT _{max} [μm]
FS-1	150	150
FS-2	200	---
FS-3	---	150
FS-4	---	130
FS-5	100	---
FS-6	100	---
FS-7	120	---

塗料	P-9のWFT _{max} [μm]	P-7のWFT _{max} [μm]
WR-1	150	150
WR-2	130	---
WR-3	---	200
WR-4	---	150
WR-6	130	---

10

【 0 1 4 2 】

適用例 3 : 黄色着色組成物の硬化

例 1 の手順を繰り返したが、六官能ポリエステルアクリレート EBECRYL (登録商標) 830 の代わりに、以下のポリエステルアクリレート及び下記に示した光開始剤を使用した :

F - 2 : EBECRYL (登録商標) 800 四官能ポリエステルアクリレート

F - 3 : EBECRYL (登録商標) 810 四官能ポリエステルアクリレート

F - 4 : EBECRYL (登録商標) 885 三官能ポリエステルアクリレート

EBECRYL (登録商標) 樹脂は、全て、Cytec Surface Specialtiesから供給された。樹脂は、官能価の他に、更に、分子量分布、樹脂の組成、粘度、反応性、ガラス移転点が異なっている。対応する樹脂の情報は、Cytec Surface Specialties (又は旧UCB Surface Specialties) により公表されている情報小冊子及び技術データにおいて見出すことができる。

20

以下の光開始剤を試験した :

【 0 1 4 3 】

【 表 9 】

30

光開始剤	[重量%]
P-4	3.87
P-6	2.70

【 0 1 4 4 】

最大硬化湿潤膜厚の決定も、例 1 に記載されているとおりに実施した。結果を表 5 に提示した。

【 0 1 4 5 】

【 表 1 0 】

40

表 5

樹脂	P-4のWFT _{max} [μm]	P-6のWFT _{max} [μm]
F-2	150	150
F-3	130	150
F-4	80	80

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2007/060093

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. G03F7/031 G03F7/004 C07C59/205 C08F2/50 G03F7/00
G03F7/038

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F C07C C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98/33761 A (CIBA GEIGY AG [CH]) 6 August 1998 (1998-08-06) cited in the application abstract; examples 1-8, 10-12, 15, 16, 18 page 11, paragraph 3 page 15, paragraph 2 - page 17, paragraph 1 page 18, paragraph 2-4 page 27, paragraphs 1, 2 claims 1, 12-14	1, 2, 4-8, 10-12
X	WO 02/14439 A (CIBA SC HOLDING AG [CH]; BAUDIN GISELE [CH]; JUNG TUNJA [DE]) 21 February 2002 (2002-02-21) abstract page 49, lines 4-6 page 56, line 1 - page 59, paragraph 1 page 61	1, 2, 4-8, 10-12
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *S* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 September 2008

Date of mailing of the international search report

20/10/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rández García, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No
 PCT/EP2007/060093

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	HU S ET AL: "ALKYL-PHENYLGLYOXALATES AS RADICAL PHOTOINITIATORS CREATING NEGATIVE PHOTOIMAGES" JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, THE ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, CAMBRIDGE, GB, vol. 7, no. 9, September 1997 (1997-09), pages 1737-1740, XP000724167 ISSN: 0959-9428 abstract	1,2,4-8, 10-12
A	US 4 077 806 A (MUZYCZKO THADDEUS M ET AL) 7 March 1978 (1978-03-07) the whole document	1,2,4-8, 10-12
A	US 6 159 654 A (MACHIDA SHIGERU [JP] ET AL) 12 December 2000 (2000-12-12) abstract column 28; compounds C-14	13,20
X	WO 03/091287 A (CIBA SC HOLDING AG [CH]; WOLF JEAN-PIERRE [CH]; HUESLER RINALDO [CH];) 6 November 2003 (2003-11-06) claims 1,11,13,16 page 18, last paragraph - page 21, paragraph 1 page 27; compound XII page 29, lines 6-8 page 23, paragraph 3 - page 24, paragraph 3	3
X	JP 05 076837 A (SEKISUI CHEMICAL CO LTD) 30 March 1993 (1993-03-30) abstract paragraphs [0010] - [0012]	3
X	US 6 562 464 B1 (SCHWALM REINHOLD [DE] ET AL) 13 May 2003 (2003-05-13) cited in the application abstract column 2, lines 19,45-49 column 4, lines 21,22,28-35 column 5, lines 6-26,60-64 column 6, lines 3-7,36,37 column 7, line 43	1-8,10
A	EP 0 769 721 A (THREE BOND CO LTD [JP]) 23 April 1997 (1997-04-23) page 11, line 1 page 24, lines 19,20	1-8, 10-14, 16-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2007/060093

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependant claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This international Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☒ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
1, 2, 3 (partially, only formula I), 4-8, 10-12, 13, 14, 16-23 (partially only parts related to formula Ib of claim 13)
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☒ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/EP2007/060093

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1,2,4-8,10-12

Photocurable compositions comprising (a) at least one a polyester acrylate; (b) at least one photoinitiator compound of the phenylglyoxylate type; and (c) at least one uv- and short-vis-absorbing non-white colorant, characterized by the relative amounts of said and/or additional components.
Processes for curing such coloured compositions.
Use of such coloured compositions.
Substrate coated with such a coloured composition.

2. claim: 3 (partially)

Photocurable compositions comprising (a) at least one a polyester acrylate; (b) at least one photoinitiator compound of the phenylglyoxylate type; and (c) at least one uv- and short-vis-absorbing non-white colorant, characterized by the phenylglyoxylate compound being according to formula (I).

3. claim: 3 (partially)

Photocurable compositions comprising (a) at least one a polyester acrylate; (b) at least one photoinitiator compound of the phenylglyoxylate type; and (c) at least one uv- and short-vis-absorbing non-white colorant, characterized by the phenylglyoxylate compound being according to formula (Ia).

4. claim: 9

Use of a phenylglyoxylate-type photoinitiator as curing agent for curing coloured UV-curable compositions comprising a UV- and short-vis-absorbing colourant by irradiation with light in the wavelength range from 200 to 600nm.

5. claims: 13,14,16-23 (partially)

Isolated phenylglyoxylate compounds according to formula (Ib).

6. claims: 15, 16-23 (partially)

Specific isolated phenylglyoxylate compounds.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2007/060093

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9833761	A	06-08-1998	AU 718619 B2	20-04-2000
			AU 6096398 A	25-08-1998
			BR 9806940 A	28-03-2000
			CA 2275667 A1	06-08-1998
			CN 1244190 A	09-02-2000
			DE 69809029 D1	05-12-2002
			DE 69809029 T2	05-06-2003
			DK 956280 T3	24-02-2003
			EP 0956280 A1	17-11-1999
			ES 2184233 T3	01-04-2003
			JP 2001511137 T	07-08-2001
			TW 460450 B	21-10-2001
			US 6048660 A	11-04-2000
			ZA 9800724 A	30-07-1998
WO 0214439	A	21-02-2002	AT 360666 T	15-05-2007
			AU 9373201 A	25-02-2002
			BR 0113233 A	24-06-2003
			CA 2417112 A1	21-02-2002
			CN 1447844 A	08-10-2003
			DE 60128105 T2	27-12-2007
			JP 2004506776 T	04-03-2004
			MX PA03001383 A	06-06-2003
			TW 244495 B	01-12-2005
			US 2003213931 A1	20-11-2003
US 4077806	A	07-03-1978	US 3930868 A	06-01-1976
			US 4083724 A	11-04-1978
US 6159654	A	12-12-2000	NONE	
WO 03091287	A	06-11-2003	AT 320452 T	15-04-2006
			AU 2003233984 A1	10-11-2003
			BR 0309779 A	08-03-2005
			CA 2483004 A1	06-11-2003
			CN 1649905 A	03-08-2005
			DE 60304035 T2	03-08-2006
			DK 1499645 T3	17-07-2006
			EP 1499645 A1	26-01-2005
			ES 2259413 T3	01-10-2006
			JP 2005523923 T	11-08-2005
			MX PA04010254 A	03-02-2005
			RU 2320641 C2	27-03-2008
			US 2005228062 A1	13-10-2005
			ZA 200407897 A	22-02-2006
JP 5076837	A	30-03-1993	JP 2588330 B2	05-03-1997
US 6562464	B1	13-05-2003	AT 268364 T	15-06-2004
			DE 19913353 A1	28-09-2000
			WO 0056822 A1	28-09-2000
			EP 1165704 A1	02-01-2002
			JP 2002540243 T	26-11-2002
EP 0769721	A	23-04-1997	BR 9605176 A	25-08-1998
			CN 1153794 A	09-07-1997
			DE 69618311 D1	07-02-2002
			DE 69618311 T2	14-08-2002

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/060093

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0769721	A	DE 69626707 D1	17-04-2003
		DE 69626707 T2	21-08-2003
		HK 1008887 A1	13-09-2002
		SG 52854 A1	28-09-1998
		US 6503959 B1	07-01-2003

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 9 D 5/00 (2006.01)	C 0 9 D 5/00	Z
C 0 9 J 11/06 (2006.01)	C 0 9 J 11/06	
C 0 9 J 4/02 (2006.01)	C 0 9 J 4/02	
C 0 9 D 11/10 (2006.01)	C 0 9 D 11/10	
C 0 8 F 2/44 (2006.01)	C 0 8 F 2/44	B

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

- (72) 発明者 ロジャース, ジョナサン
アメリカ合衆国、ニューヨーク 1 0 6 0 6、ホワイト・ブレインズ、バンク・ストリート 1 5
、アパートメント 1 2 1 アイ
- (72) 発明者 ベンコフ, ヨハネス
スイス国、ツェーハー - 4 0 5 7 パーゼル、シェーフェルヴェーク 2 9
- (72) 発明者 パウエル, カーリン
ドイツ国、7 9 5 4 0 レールラハ、フリドリンスガッセ 4
- (72) 発明者 ユング, トゥニヤ
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ッセ 1 9
- (72) 発明者 ディートリカー, クルト
スイス国、ツェーハー - 4 1 2 3 アルシュヴィル、パーゼルマッットヴェーク 1 3 2
- (72) 発明者 ハヨ, パスカル
スイス国、ツェーハー - 4 1 1 4 ホーフシュテッテン、エッティンガーシュトラッセ 5 5
- (72) 発明者 ビルボーム, ジャン - リュク
スイス国、ツェーハー - 4 1 0 2 ピニンゲン、ブルーダーホルツシュトラッセ 1 7
- (72) 発明者 ヴォーゲル, トーマス
ドイツ国、7 9 5 7 6 ハルティンゲン、ニコラウス・ヘーニガーヴェーク 4
- (72) 発明者 ヒュースラー, リナルド
スイス国、ツェーハー - 4 0 5 5 パーゼル、ネフェルゼーシュトラッセ 4 1

F ターム (参考) 4H006 AA01 AB49 BJ20 BJ50 BP30 BR30 TA04
4J011 PA23 PA35 PA43 PB25 PC02 PC08 QB13 QB14 SA02 SA04
SA06 SA21 SA22 SA23 SA24 SA25 SA26 SA27 SA28 SA29
SA42 SA61 SA62 SA64 SA72 SA77 SA83 TA03 UA01 UA02
UA03 VA01 WA01 WA02 WA05 WA06
4J038 FA261 JC38 KA03 KA08 PA17 PB10
4J039 AD21 BE01 BE02 BE27 EA05 EA06 EA15 EA17 EA20 GA01
GA02 GA03 GA04
4J040 FA271 HD41 JB07 JB08 JB09 KA13 KA35 KA42