

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4675461号  
(P4675461)

(45) 発行日 平成23年4月20日(2011.4.20)

(24) 登録日 平成23年2月4日(2011.2.4)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>C09D</b>	<b>4/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C09D 4/00
<b>C09D</b>	<b>5/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C09D 5/00 Z
<b>C08F</b>	<b>2/50</b>	<b>(2006.01)</b>	C08F 2/50

請求項の数 10 (全 67 頁)

(21) 出願番号 特願2000-224757 (P2000-224757)  
 (22) 出願日 平成12年7月26日(2000.7.26)  
 (65) 公開番号 特開2001-81115 (P2001-81115A)  
 (43) 公開日 平成13年3月27日(2001.3.27)  
 審査請求日 平成19年7月20日(2007.7.20)  
 (31) 優先権主張番号 19991398/99  
 (32) 優先日 平成11年7月29日(1999.7.29)  
 (33) 優先権主張国 スイス(CH)

(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 100075225  
 弁理士 篠田 文雄  
 (72) 発明者 ジゼル ボーダン  
 スイス国 4123 アルシュヴィル バーゼルマットヴェーク 141

最終頁に続く

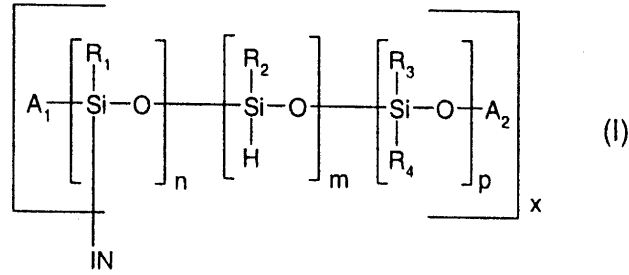
(54) 【発明の名称】 界面活性光開始剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

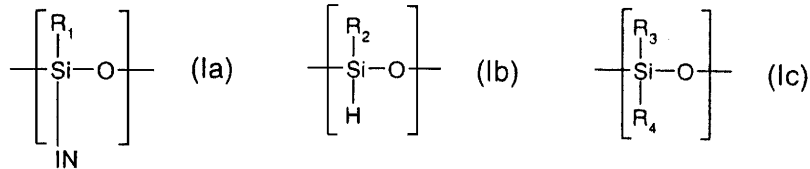
引掻き抵抗性の耐久表面を有する塗膜を調製する方法であり、  
 (I) (A) エチレン性不飽和の重合性化合物；及び (B) 組成物に基づき 0.05 ~ 15 重量%の光開始剤；を含む  
 光硬化性組成物を調製し；  
 (II) 組成物を  
 支持体に塗布し；そして (III) 組成物を、  
 波長 200 ~ 600 nm の電磁線による照射のみでの硬化か、又は  
 波長 200 ~ 600 nm の電磁線による照射、及びその前、同時及び/又は続いて加熱して  
 硬化するかのいずれかにより調製する方法であり；組成物が、組成物の表面に凝集している式 (I)：

## 【化 2 1】



(式中、式 (I a)、(I b) 及び / 又は (I c) ) :

## 【化 2 2】



の単位は、ランダム又はブロックに配置されており、

n は、1 ~ 100 の数であり ;

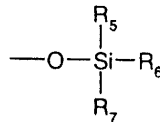
m は、0 ~ 100 の数であり ;

p は、0 ~ 1000 の数であり ;

x は、1 又は 2 の数であり ;

A<sub>1</sub> は、C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub> アルキル若しくは下記式 :

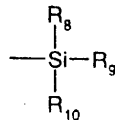
## 【化 2 3】



の基であり ;

A<sub>2</sub> は、C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub> アルキル若しくは下記式 :

## 【化 2 4】



の基であるか ;

又は A<sub>1</sub> 及び A<sub>2</sub> は、一緒になって、単結合であり ;

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub> 及び R<sub>10</sub> は、互いに独立して、C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub> アルキル、フェニル、C<sub>2</sub> - C<sub>6</sub> ヒドロキシアルキル、C<sub>2</sub> - C<sub>6</sub> アミノアルキル又は C<sub>5</sub> - C<sub>8</sub> シクロアルキルであり ;

R<sub>4</sub> は、C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub> アルキル ; ヒドロキシ、C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub> アルコキシ、ハロゲン、C<sub>3</sub> - C<sub>8</sub> シクロアルキルにより及び / 若しくは N (R<sub>11</sub>) (R<sub>12</sub>) により置換されている C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub> アルキルであるか ; 又は R<sub>4</sub> は、フェニル ; 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、ハロゲン、ヒドロキシにより及び / 若しくは N (R<sub>11</sub>) (R<sub>12</sub>) により置換されているフェニルであるか ; 又は R<sub>4</sub> は、C<sub>5</sub> - C<sub>8</sub> シクロアルキルであり ;

R<sub>11</sub> 及び R<sub>12</sub> は、互いに独立して、水素、C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub> アルキル若しくは C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub> ヒドロキシアルキルであるか、又は R<sub>11</sub> 及び R<sub>12</sub> は、一緒になって、C<sub>2</sub> - C<sub>8</sub> アルキレン (これは

10

20

30

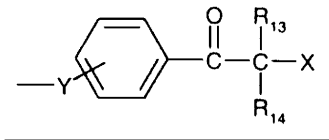
40

50

、酸素原子により中断されてよい)であり；

INは、xが1の場合、下記式：

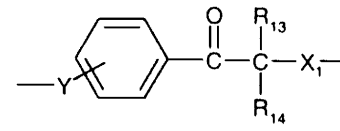
【化25】



の基であるか；又は

INは、xが2の場合、下記式：

【化26】



の基であり；

R<sub>13</sub>及びR<sub>14</sub>は、互いに独立して、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>アルキル、C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>アルケニル、C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>シクロアルキル、フェニル-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>アルキルであるか；又はR<sub>13</sub>及びR<sub>14</sub>は、一緒になって、C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>アルキレン、C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub>オキサアルキレン若しくはC<sub>3</sub>-C<sub>9</sub>アザアルキレンであり；

Yは、-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-O-、-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-O-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-O-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-N(R<sub>12</sub>)-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-N(R<sub>12</sub>)-、-(C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルケニレン)-O-、-(C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルケニレン)-N(R<sub>12</sub>)-、-(C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルケニレン)-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-O-又は-(C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルケニレン)-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-N(R<sub>12</sub>)-であり；

a及びbは、互いに独立して、0~10の数であり；

Xは、OR<sub>15</sub>又はN(R<sub>16</sub>)(R<sub>17</sub>)であり；

R<sub>15</sub>は、水素、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル、C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>アルケニル又はC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルカノイルであり；

R<sub>16</sub>及びR<sub>17</sub>は、互いに独立して、水素、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>アルキル若しくはC<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>アルケニルであるか；又は、R<sub>16</sub>及びR<sub>17</sub>は、一緒になって、C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>アルキレンであり、それらが結合している窒素原子と一緒に、5員若しくは6員環(これは、O又はN(R<sub>12</sub>))により中断されてよい)を形成し；そして

X<sub>1</sub>は、-O-、-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-又は-N(R<sub>12</sub>)-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-の基である)

で示される界面活性光開始剤の少なくとも1種を、光開始剤(B)として含み、

組成物は、式(I)の界面活性光開始剤に加えて、いかなるシロキサン改質樹脂も含有しない、

方法。

【請求項2】

請求項1記載の方法であって、組成物は、組成物の表面に凝集している式(I)の界面活性光開始剤の少なくとも1種を、光開始剤(B)として含み、

ここで、

nは、1~10の数であり；

mは、0~25の数であり；

pは、0~25の数であり；

A<sub>1</sub>は、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル若しくは下記式：

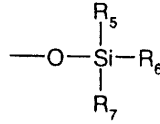
10

20

30

40

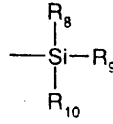
## 【化 1 1 6】



の基であり；

A<sub>2</sub>は、C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>アルキル若しくは下記式：

## 【化 1 1 7】



10

の基であるか；

又はA<sub>1</sub>及びA<sub>2</sub>は、一緒になって、単結合であり；

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>及びR<sub>10</sub>は、互いに独立して、C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>アルキルであり；

R<sub>4</sub>は、C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>アルキルであり；

R<sub>13</sub>及びR<sub>14</sub>は、互いに独立して、C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>アルキルであるか；又はR<sub>13</sub>及びR<sub>14</sub>は、一緒になって、C<sub>2</sub> - C<sub>8</sub>アルキレンであり；

20

Yは、-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-O-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-、又は-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-O-であり；

a及びbは、互いに独立して、2又は3の数であり；

R<sub>15</sub>は、水素であり；

R<sub>16</sub>及びR<sub>17</sub>は、一緒になって、C<sub>4</sub> - C<sub>5</sub>アルキレンであり、それらが結合している窒素原子と一緒に、6員環（これは、Oにより中断されてよい）を形成し；そして

X<sub>1</sub>は、-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-の基である、

方法。

## 【請求項 3】

30

熱架橋性化合物（C）の少なくとも1種を更なる成分として含み、組成物の硬化が、波長200～600nmの光による照射、並びにその前、同時及び/又は続いて加熱することにより実施される、請求項1記載の方法。

## 【請求項 4】

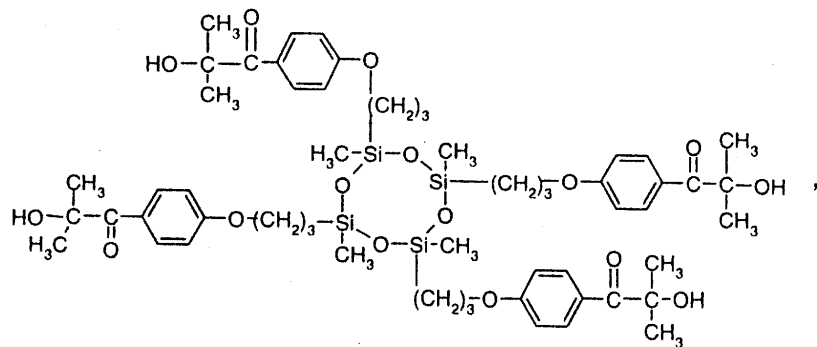
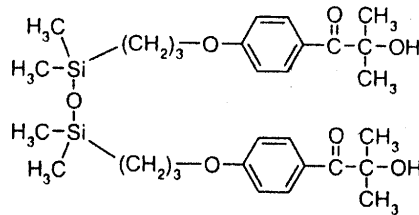
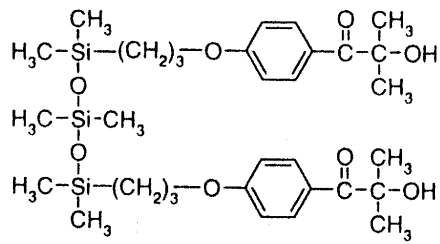
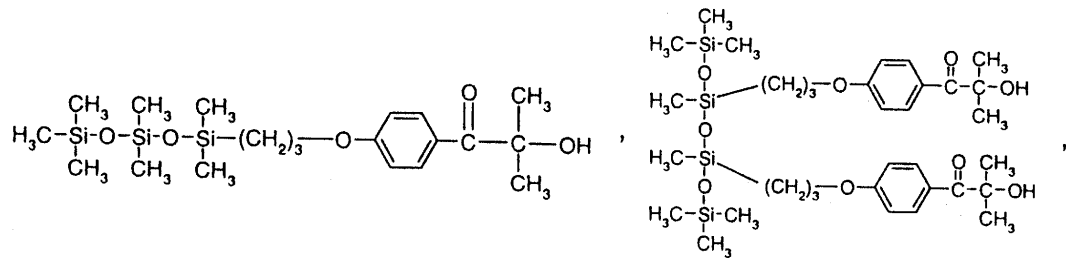
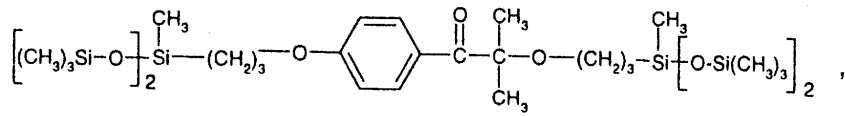
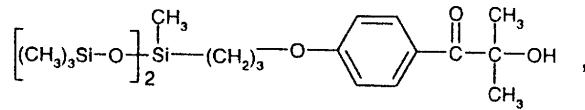
熱架橋性化合物（C）が、ポリアクリラートとメラミンに基づくか、又はメラミン誘導体に基づく結合剤であるか、ポリアクリラートポリオール及び/又はポリエステルポリオールとブロックされていないポリイソシアナート又はポリイソシアヌラートに基づく系である、請求項3記載の方法。

## 【請求項 5】

下記式：

40

## 【化 1】

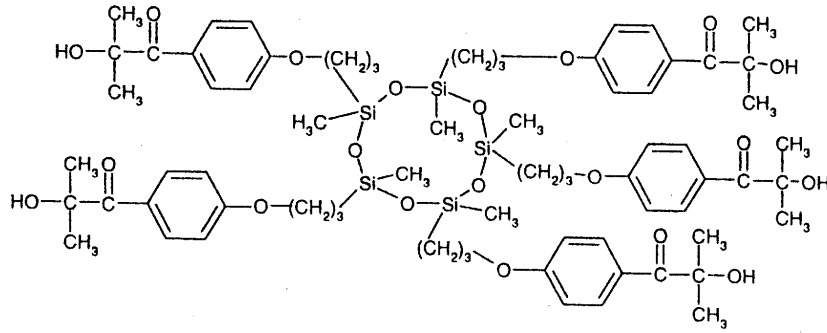


10

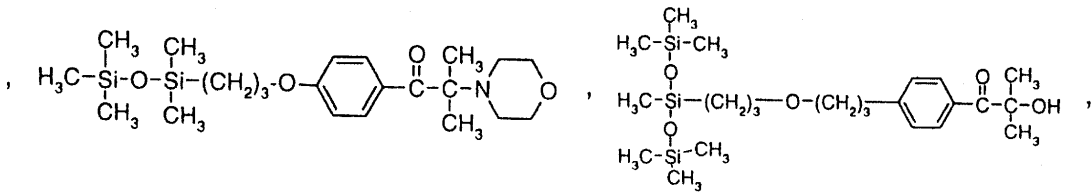
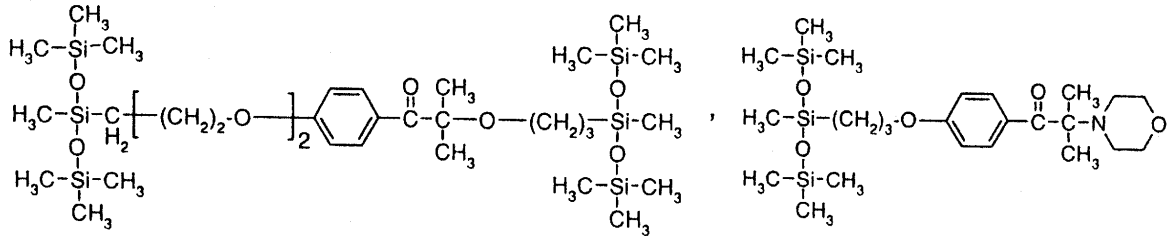
20

30

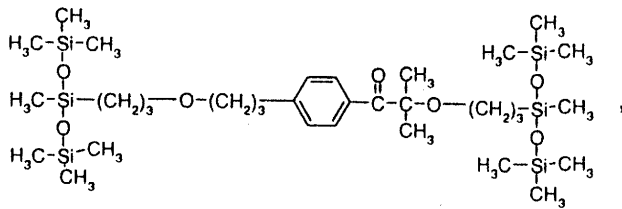
## 【化 2】



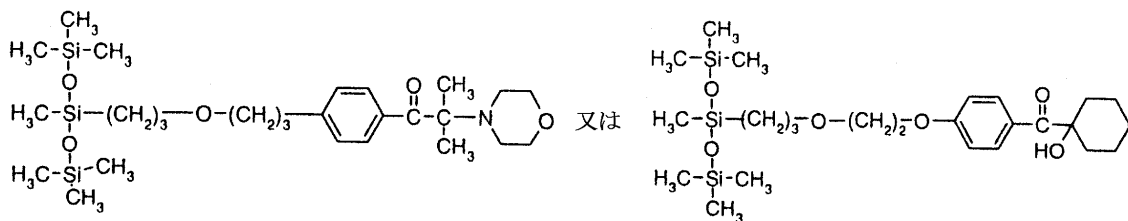
10



20



30



で示される界面活性光開始剤。

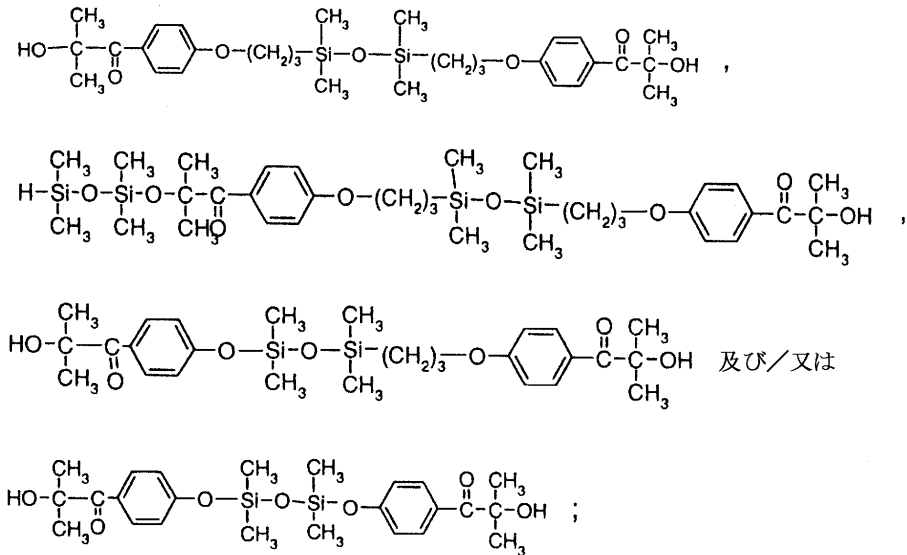
## 【請求項 6】

下記式：

40



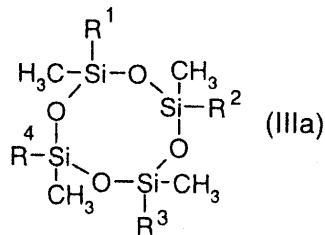
## 【化6】



10

で示される化合物を含む光開始剤混合物；又は式(IIIa)：

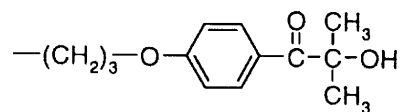
## 【化7】



20

(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は、下記式：

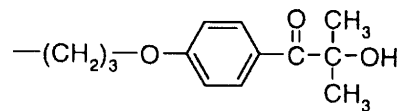
## 【化8】



30

の基である)で示される化合物、式(IIIa)(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は、下記式：

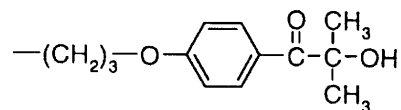
## 【化9】



の基であり、そして $\text{R}^4$ は、Hである)で示される化合物、及び/若しくは式(IIIa)(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は、下記式：

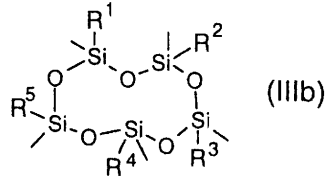
40

## 【化10】



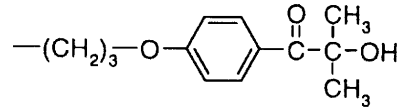
の基であり、そして $\text{R}^4$ は、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ である)で示される化合物を含む光開始剤混合物；又は、式(IIIb)：

## 【化 1 1】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 及び $R^5$ は、下記式：

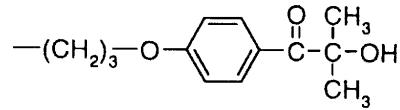
## 【化 1 2】



10

の基である)で示される化合物、式(IIIb)(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は、下記式：

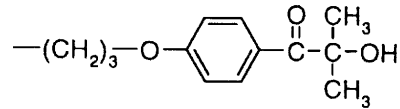
## 【化 1 3】



20

の基であり、そして $R^5$ は、Hである)で示される化合物、及び/若しくは式(IIIb)(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は、下記式：

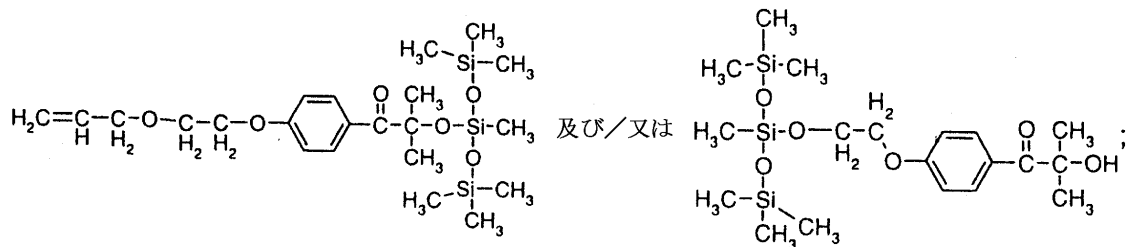
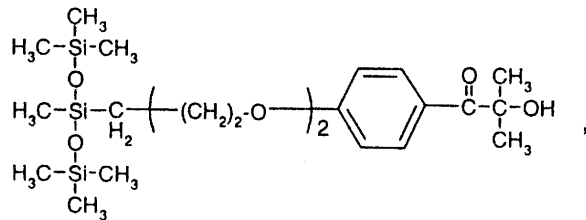
## 【化 1 4】



の基であり、そして $R^4$ 及び $R^5$ は、Hである)で示される化合物を含む光開始剤混合物；又は下記式：

## 【化 1 5】

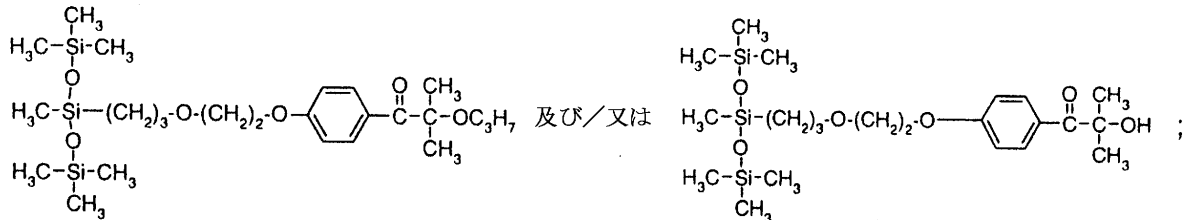
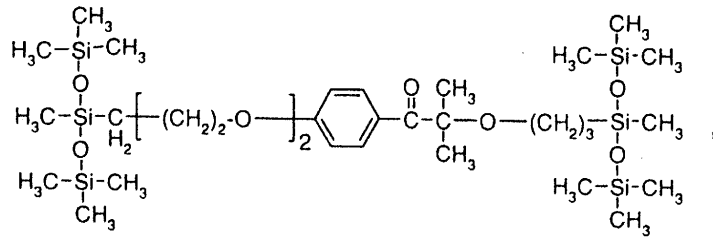
30



40

で示される化合物を含む光開始剤混合物；又は下記式：

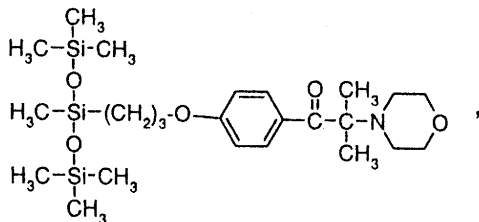
## 【化 1 6】



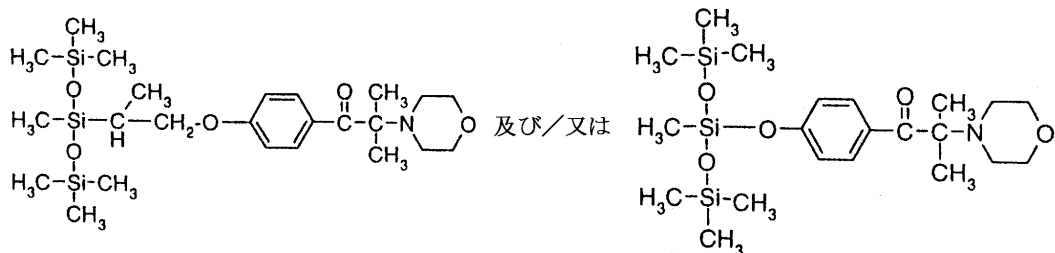
10

で示される化合物を含む光開始剤混合物；又は下記式：

## 【化 1 7】



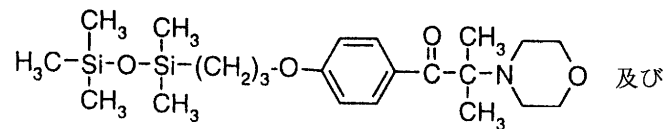
20



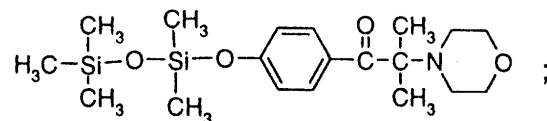
30

で示される化合物を含む光開始剤混合物；又は下記式：

## 【化 1 8】

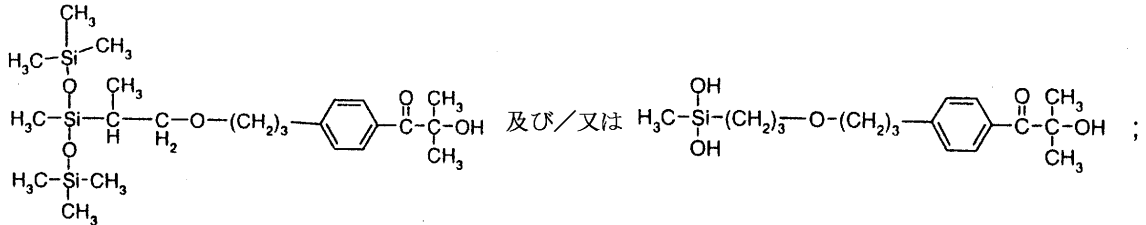
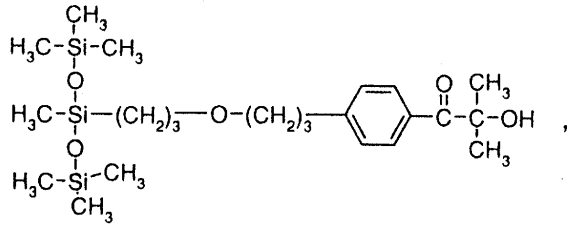


40



で示される化合物を含む光開始剤混合物；又は下記式：

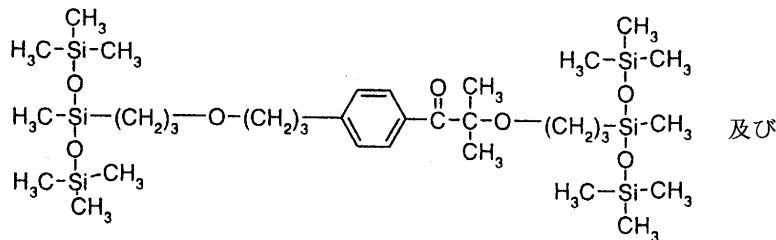
## 【化19】



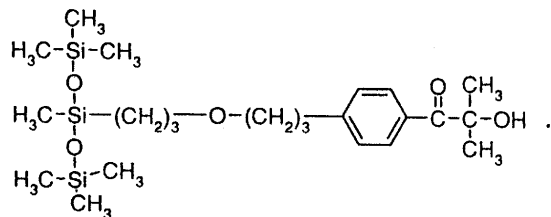
10

で示される化合物を含む光開始剤混合物；又は下記式：

## 【化20】



20



30

で示される化合物を含む光開始剤混合物。

## 【請求項7】

エチレン性不飽和の化合物又はそのような化合物を含む混合物の光重合のための、界面活性光開始剤としての請求項1で定義された式(I)の化合物の使用であって、式(I)の化合物が、混合物に基づき0.05~15重量%の量で使用される使用(ただし、混合物は、光開始剤に加えて、いかなるシロキサン改質樹脂も含有しない)。

## 【請求項8】

(A) エチレン性不飽和のラジカル光重合性化合物の少なくとも1種；及び  
(B) 組成物に基づき0.05~15重量%の請求項1で定義された式(I)の界面活性光開始剤の少なくとも1種を含む組成物(ただし、組成物は、光開始剤に加えて、いかなるシロキサン改質樹脂も含有しない)。

40

## 【請求項9】

着色及び非着色表面塗膜、粉末塗膜組成物、複合体及びガラス繊維ケーブル塗膜の調製方法のための、請求項1記載の方法。

## 【請求項10】

請求項8記載の組成物により少なくとも一つの面が塗布されている塗布された基板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

50

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、シロキサン含有光開始剤を界面活性開始剤として使用する、引掻き抵抗性の耐久塗膜の製造方法及び新規な界面活性光開始剤に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

光開始剤と光化学的に架橋されるシリコン含有基板との混和性（相溶性）を向上させるために、例えば国際公開第97/49768号、米国特許第5,776,658号、米国特許第4,391,963号及びヨーロッパ特許第88,842号には、シリル基、特に高分子シリル基により改質された光開始剤、例えばヒドロキシ-ケトン、アミノケトン、ベンゾインエーテル、ベンゾフェノン又はチオキサントン型が提案されている。米国特許第4,536,265号、米国特許第4,534,838号及びヨーロッパ特許第162,572号の特許明細書には、有機ポリシロキサン基を有する多様な種類の光開始剤構造も記載している。これらの化合物は、例えばジアルコキシアセトフェノン類から誘導され、シリコン基板における可溶性が向上している。米国特許第4,507,187号は、シリコンポリマーにおいて容易に溶解するシリル基含有ジケト光開始剤を光開始剤として、またこれらの開始剤により得られるポリマーについて開示している。米国特許第4,477,326号は、重合反応を引き起こす基として光開始剤単位を含有する塊重合シロキサンポリマーを開示している。シロキサン基を含有する高分子光開始剤は、米国特許第4,587,276号に記載されている。J.M.S. Pure Appl. Chem. A31(3) (1994), 305-318, A. Kolar, H.F. Gruber and G. Greberには、反応性シリル由来 - ヒドロキシケトン光開始剤が記載されている。前述の参考文献は、特に、光開始剤と重合されるべき基板との混和性を向上させる問題を解決すること、即ち、基板において開始剤を可能な限り均質的に分布させることに関わっている。国際公開第98/00456号には、特定の塗布組成物及び塗膜表面の性質を改良できる方法による硬化工程が提案されている。

## 【0003】

## 【発明が解決しようとする課題】

可能な限り少量の放射で生ずる新規の省エネルギー硬化機構及び適用が、引掻き抵抗性の耐久塗膜の生産のために、塗膜産業により求められている。特に、塗膜の表面の、特に硬度、耐性及び光沢性の改良の必要性がある。現在、硬化される塗膜において特定の光開始剤を使用して、目的の特性が得られることが見出されている。その目的のために、光開始剤は、硬化される組成物において可能な限り均質に分布されるのではなく、硬化される塗膜の表面に目標を定めて凝集され、そのため開始剤は組成物の表面に向かって目標を定めて配向される。この目的のために、特別な方法でデザインされた光開始剤を使用することが必要である。

## 【0004】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、引掻き抵抗性の耐久表面を有する塗膜を調製する方法であり、

(I) (A) エチレン性不飽和の重合性化合物；及び

(B) 光開始剤；を含む

光硬化性組成物を調製し、

(II) 組成物を支持体に塗布し；そして

(III) 組成物を、

波長200～600nmの電磁線による照射のみでの硬化か、又は

波長200～600nmの電磁線による照射、及びその前、同時及び/又は続いて加熱して硬化するかのいずれかにより調製する方法であり；

組成物が、組成物の表面に凝集している界面活性光開始剤の少なくとも1種を、光開始剤(B)として含む方法に関する。

## 【0005】

界面活性光開始剤は、光開始剤(B)として使用される。光開始剤(B)は、硬化されるべき配合物と非相溶性であり、即ち、不十分な混和性を有し、したがって配合物の表面に

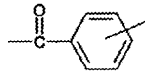
凝集できる光開始剤化合物である。上記に記載された方法における適切な界面活性光開始剤 (B) は、慣用の光開裂光開始剤分子部分 (b1) 及び硬化されるべき配合物と非相溶性である分子部分 (b2) を含む化合物である。

【0006】

慣用の光開裂分子部分は、当業者に既知であり、例えば - 開裂基である。特に興味深いのは、光開裂光開始剤分子部分 (b1) が、下記式：

【0007】

【化27】



10

【0008】

の基を含有する化合物である。

【0009】

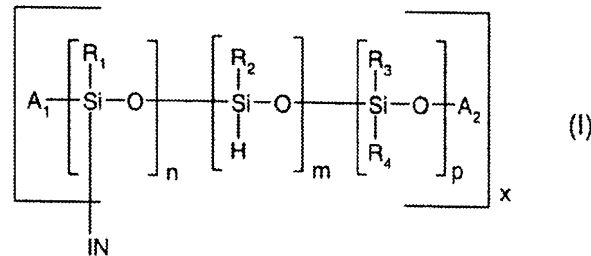
硬化されるべき配合物と不十分な相溶性を有する分子部分 (b2) は、シロキサン基である。

【0010】

適切な光開始剤 (B) は、特に、式 (I)：

【0011】

【化28】



20

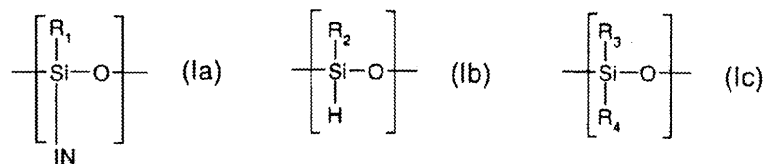
30

【0012】

(式中、式 (Ia)、(Ib) 及び / 又は (Ic)：

【0013】

【化29】



40

【0014】

の単位は、ランダム又はブロックに配列されており、

n は、1 ~ 1000 の数であるか、又はシロキサン出発物質がオリゴマーシロキサンの混合物である場合、n は、1 未満であってもよいが、0 を超えており；

m は、0 ~ 100 の数であり；

p は、0 ~ 10000 の数であり；

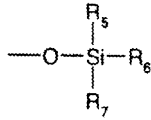
x は、1 又は 2 の数であり；

A<sub>1</sub> は、C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>アルキル若しくは下記式：

50

【 0 0 1 5 】

【 化 3 0 】



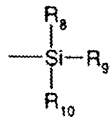
【 0 0 1 6 】

の基であり；

A<sub>2</sub>は、C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>アルキル若しくは下記式：

【 0 0 1 7 】

【 化 3 1 】



【 0 0 1 8 】

の基であるか；又は

A<sub>1</sub>及びA<sub>2</sub>は、一緒になって、単結合であり；

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>及びR<sub>10</sub>は、互いに独立して、C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>アルキル、フェニル、C<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>ヒドロキシアルキル、C<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>アミノアルキル又はC<sub>5</sub> - C<sub>8</sub>シクロアルキルであり；

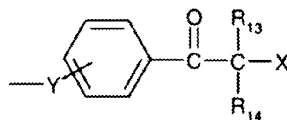
R<sub>4</sub>は、C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>アルキル；ヒドロキシ、C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>アルコキシ、ハロゲン、C<sub>3</sub> - C<sub>8</sub>シクロアルキルにより及び／若しくはN(R<sub>11</sub>)(R<sub>12</sub>)により置換されているC<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>アルキルであるか；又はR<sub>4</sub>は、フェニル；C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>アルキル、C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>アルコキシ、ハロゲン、ヒドロキシにより及び／若しくはN(R<sub>11</sub>)(R<sub>12</sub>)により置換されているフェニルであるか；又はR<sub>4</sub>は、C<sub>5</sub> - C<sub>8</sub>シクロアルキルであり；

R<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>は、互いに独立して、水素、C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>アルキル若しくはC<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>ヒドロキシアルキルであるか、又はR<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>は、一緒になって、C<sub>2</sub> - C<sub>8</sub>アルキレン（これは、酸素原子により中断されてよい）であり；

INは、xが1の場合、下記式：

【 0 0 1 9 】

【 化 3 2 】



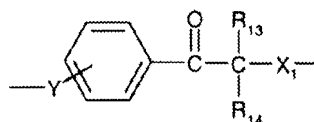
【 0 0 2 0 】

の基であるか；又は

INは、xが2の場合、下記式：

【 0 0 2 1 】

【 化 3 3 】



10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 2 】

の基であり；

$R_{13}$  及び  $R_{14}$  は、互いに独立して、 $C_1 - C_{12}$  アルキル、 $C_2 - C_8$  アルケニル、 $C_5 - C_8$  シクロアルキル、フェニル -  $C_1 - C_3$  アルキルであるか；又は  $R_{13}$  及び  $R_{14}$  は、一緒になって、 $C_2 - C_8$  アルキレン、 $C_3 - C_9$  オキサアルキレン若しくは  $C_3 - C_9$  アザアルキレンであり；

Y は、 $-(CH_2)_a-$ 、 $-(CH_2)_a-O-$ 、 $-O-(CH_2)_a-O-$ 、 $-(CH_2)_b-O-(CH_2)_a-$ 、 $-(CH_2)_b-O-(CH_2)_a-O-$ 、 $-(CH_2)_a-N(R_{12})-$ 、 $-(CH_2)_b-O-(CH_2)_a-N(R_{12})-$ 、 $-(C_2 - C_{10}$  アルケニレン) - O -、 $-(C_2 - C_{10}$  アルケニレン) - N( $R_{12}$ ) -、 $-(C_2 - C_{10}$  アルケニレン) - O - ( $CH_2$ )<sub>a</sub> - O - 又は  $-(C_2 - C_{10}$  アルケニレン) - O - ( $CH_2$ )<sub>a</sub> - N( $R_{12}$ ) - であり；

a 及び b は、互いに独立して、0 ~ 10 の数であり；

X は、 $OR_{15}$  又は  $N(R_{16})(R_{17})$  であり；

$R_{15}$  は、水素、 $C_1 - C_4$  アルキル、 $C_2 - C_8$  アルケニル又は  $C_1 - C_4$  アルカノイルであり；

$R_{16}$  及び  $R_{17}$  は、互いに独立して、水素、 $C_1 - C_{12}$  アルキル若しくは  $C_2 - C_6$  アルケニルであるか；又は、 $R_{16}$  及び  $R_{17}$  は、一緒になって、 $C_4 - C_5$  アルキレンであり、それらが結合している窒素原子と一緒にあって、5 員若しくは 6 員環（これは、O 又は  $N(R_{12})$ ）により中断されてよい）を形成し；そして

$X_1$  は、 $-O-$ 、 $-O-(CH_2)_a-$  又は  $-N(R_{12})-(CH_2)_a-$  の基である）化合物

## 【 0 0 2 3 】

式 (I) の化合物の多くは新規であり、本明細書の目的の一部を形成する。

## 【 0 0 2 4 】

$C_1 - C_{18}$  アルキルは、直鎖又は分岐鎖であり、例えば  $C_1 - C_{12}$ 、 $C_1 - C_8$ 、 $C_1 - C_6$  又は  $C_1 - C_4$  アルキルである。その例としては、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、ドデシル、ヘキサデシル及びオクタデシルである。例えば、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$  及び  $R_{10}$  は、 $C_1 - C_8$  アルキル、特に  $C_1 - C_6$  アルキル、好ましくは  $C_1 - C_4$  アルキルであり、例えばメチル又はブチル、特にメチルである。

## 【 0 0 2 5 】

$C_1 - C_{12}$  アルキル、 $C_1 - C_{10}$  アルキル及び  $C_1 - C_8$  アルキルは、また直鎖又は分岐鎖であり、例えば炭素原子の対応する数までの上記の意味を有する。置換されているアルキルは、例えばモノ~ペンタ置換、モノ~トリ置換又はモノ若しくはジ置換である。ハロゲンにより置換されているアルキルは、例えばフッ素、塩素、臭素又はヨウ素により置換されている。OH により置換されているアルキルは、OH によりモノ又はポリ置換、特にモノ置換されている。その例としては、2-ヒドロキシエタ-1-イル、3-ヒドロキシプロパ-1-イル及びヒドロキシメチルである。 $C_2 - C_6$  ヒドロキシアルキルは、ヒドロキシ置換  $C_2 - C_6$  アルキル（ここで、アルキルは、炭素原子の数に対応して上記の意味を有する）である。 $C_2 - C_6$  アミノアルキルは、アミノ基により、特に  $-NH_2$  により置換されている  $C_2 - C_6$  アルキル（ここで、アルキルは、炭素原子の数に対応して上記の意味を有する）である。

## 【 0 0 2 6 】

$C_2 - C_8$  アルキレンは直鎖又は分岐鎖であり、例えばエチレン、プロピレン、イソプロピレン、*n*-ブチレン、*sec*-ブチレン、イソブチレン、*tert*-ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン又は、オクチレンである。 $R_{13}$  及び  $R_{14}$  が共に  $C_2 - C_8$  アルキレンの場合、それらは特にペンチレンであり、即ち、それらが結合している炭素原子と一緒にあって、シクロヘキシル環（下記式：

## 【 0 0 2 7 】

10

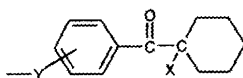
20

30

40

50

## 【化34】

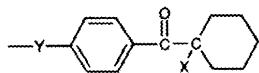


## 【0028】

特に下記式：

## 【0029】

## 【化35】



## 【0030】

の構造が意図される)を形成する。

## 【0031】

$C_3 - C_9$ オキサアルキレン及び $C_3 - C_9$ アザアルキレンはアルキレンであり、上記のように、O-により又はN( $R_{12}$ )により中断されている。

## 【0032】

$C_5 - C_8$ シクロアルキルは、環を少なくとも1個含有する直鎖又は分岐鎖アルキルであり、例えばシクロペンチル、メチルシクロペンチル、シクロヘキシル、メチル-若しくはジメチル-シクロヘキシル又はシクロオクチル、特にシクロペンチル及びシクロヘキシルである。

## 【0033】

$C_1 - C_{12}$ アルコキシは、直鎖又は分岐鎖の基を意味し、例えば $C_1 - C_8$ 、 $C_1 - C_6$ 又は $C_1 - C_4$ アルコキシである。その例としては、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、デシルオキシ及びドデシルオキシ、特にメトキシ、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、好ましくはメトキシである。

## 【0034】

$C_1 - C_8$ アルコキシは、また直鎖又は分岐鎖であり、例えば炭素原子の対応する数までの上記の意味を有する。

## 【0035】

$C_2 - C_8$ アルケニルは、モノ又はポリ置換されており、直鎖又は分岐鎖であり、例えば $C_2 - C_6$ 又は $C_2 - C_4$ アルケニルである。その例としては、アリル、メタリル、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-ヘキセニル及び1-オクテニル、特にアリルである。 $C_2 - C_8$ アルケニルとしての $R_{13}$ 及び $R_{14}$ は、例えば $C_2 - C_6$ アルケニル、特に $C_2 - C_4$ アルケニルである。

## 【0036】

$C_2 - C_{10}$ アルケニレンは、モノ又はポリ不飽和であり、直鎖又は分岐鎖の二価基であり、例えば $C_2 - C_6$ 又は $C_2 - C_4$ アルケニレンである。その例としては、アリレン、メタリレン、1,1-ジメチルアリレン、ピニレン、1-ブテニレン、2-ブテニレン、1,3-ペンタジエニレン、1-ヘキセニレン及び1-オクテニレン、特にアリレンである。

## 【0037】

$C_1 - C_4$ アルカノイルは、直鎖又は分岐鎖であり、例えばホルミル、アセチル、プロピオ

10

20

30

40

50

ニル、ブタノイル又はイソブタノイルである。

【0038】

ハロゲンは、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素であり、例えばフッ素、塩素又は臭素、特に塩素又はフッ素である。

【0039】

フェニル -  $C_1 - C_3$ アルキルは、例えばベンジル、フェニルエチル、 $\alpha$ -メチルベンジル又は $\beta$ -ジメチルベンジル、特にベンジルである。

【0040】

$R_{16}$ 及び $R_{17}$ が、それらが結合している窒素原子と一緒にあって、6員脂肪環（これは、更に窒素又は酸素原子により中断されてもよい）を形成する場合、それは、例えばモルホリニル、ピペリジニル又はピペラジニル環である。

10

【0041】

$R_{11}$ 及び $R_{12}$ が共に、酸素原子により中断されてよい $C_2 - C_8$ アルキレンの場合、それらが結合している窒素原子と一緒にあって、例えばピペリジニル又はモルホリニル環を形成する。

【0042】

式(Ia)、(Ib)及び/又は(Ic)の単位は、ランダム又はブロックに配置されており、即ち、式(I)のために与えられた式の図において、単位は、どのような順序で配置されてもよい。例えば、調製中に使用されるシロキサンの依存して、式(Ia)、(Ib)及び(Ic)の単位のブロックは互いの後に続いてもよく、個別の単位がランダム分布で結合してもよい。

20

【0043】

表現「及び/又は」は、定義された代替物（例えば置換基）の1個のみが存在してよいことを意味するだけでなく、異なる定義された代替物（例えば置換基）の複数が共に存在することを意味し、即ち、異なる定義された代替物（例えば置換基）の混合物が存在してよいことを意味する。

【0044】

表現「少なくとも1個」は、1個又は1個超を意味することを意図しており、例えば1又は2又は3個、好ましくは1又は2個である。

【0045】

$R_{13}$ 及び $R_{14}$ は、例えば $C_1 - C_4$ アルキル、特にメチルである。好ましくは $R_{13}$ 及び $R_{14}$ は、メチルであるか、又は一緒にあって $C_3 - C_8$ アルキレンであり；特に、それらが結合している炭素原子と一緒にあって、シクロヘキシル環を形成するか、或いは $R_{13}$ は、 $C_1 - C_4$ アルキル、特にエチルであり、 $R_{14}$ は、アリル又はベンジルである。

30

【0046】

「a」は、好ましくは0~10の数、例えば0~3、特に3であり；「n」は、好ましくは1~100であり；「p」は、例えば1~1000、1~100、1~50又は1~25であり；「m」は、0~100、例えば0~50又は0~25、特に0である。シロキサン出発物質がオリゴマーシロキサンの混合物の場合、「n」は、1未満であってもよいが、0を超えている。その場合、「n」は、例えば0.1~1000、0.5~1000、0.8~1000等の数である。

40

【0047】

Xは、好ましくは $OR_{15}$ であり、 $R_{15}$ は、好ましくは水素である。

【0048】

Yは、好ましくは $-(CH_2)_a-O-$ 、 $-(CH_2)_a-O-(CH_2)_a-$ 又は $-(CH_2)_a-O-(CH_2)_a-O-$ （ここで、aは特に3である）である。IN基においてYは、特に、フェニル環上でカルボニル基に関してパラ位置に位置している。

【0049】

$R_{16}$ 及び $R_{17}$ は、特に $C_1 - C_4$ アルキル、好ましくはメチルであるか、又はそれらが結合している窒素原子と一緒にあって、モルホリニル基を形成する。

50

## 【0050】

$R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ は、好ましくは $C_1$ - $C_4$ アルキル、特にメチルである。 $R_4$ は、特に $C_1$ - $C_4$ アルキルであり、例えばメチルである。

## 【0051】

好ましくは、界面活性光開始剤(B)が、式(I)(式中、 $n$ は、1~10の数であるか、又はシロキサン出発物質がオリゴマーシロキサンの混合物である場合、 $n$ は、1未満であってもよいが、0を超えており；

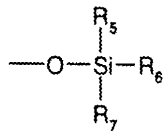
$m$ は、0~25の数であり；

$p$ は、0~25の数であり；

$A_1$ は、 $C_1$ - $C_4$ アルキル若しくは下記式：

## 【0052】

## 【化36】



10

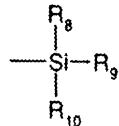
## 【0053】

の基であり；

$A_2$ は、 $C_1$ - $C_4$ アルキル若しくは下記式：

## 【0054】

## 【化37】



20

## 【0055】

の基であるか；又は

$A_1$ 及び $A_2$ は、一緒になって、単結合であり；

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 及び $R_{10}$ は、互いに独立して、 $C_1$ - $C_4$ アルキルであり；

$R_4$ は、 $C_1$ - $C_4$ アルキルであり；

$R_{13}$ 及び $R_{14}$ は、互いに独立して、 $C_1$ - $C_4$ アルキルであるか；又は $R_{13}$ 及び $R_{14}$ は、一緒になって、 $C_2$ - $C_8$ アルキレンであり；

$Y$ は、 $-(CH_2)_a-O-$ 、 $-(CH_2)_b-O-(CH_2)_a-$ 又は $-(CH_2)_b-O-(CH_2)_a-O-$ であり；

$a$ 及び $b$ は、互いに独立して、2~3の数であり；

$R_{15}$ は、水素であり；

$R_{16}$ 及び $R_{17}$ は、一緒になって、 $C_4$ - $C_5$ アルキレンであり、それらが結合している窒素原子と一緒に、 $O$ により中断されている6員環を形成し；そして

$X_1$ は、 $-O-(CH_2)_a$ の基である)の化合物である上記の方法である。

## 【0056】

特に興味深いのは、下記式：

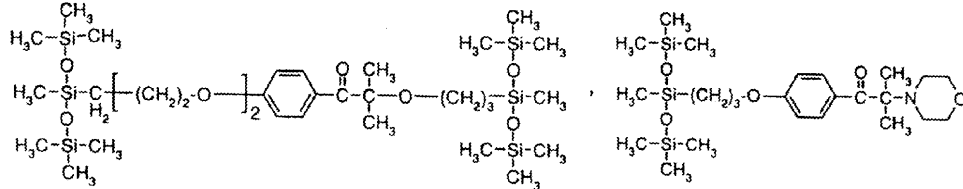
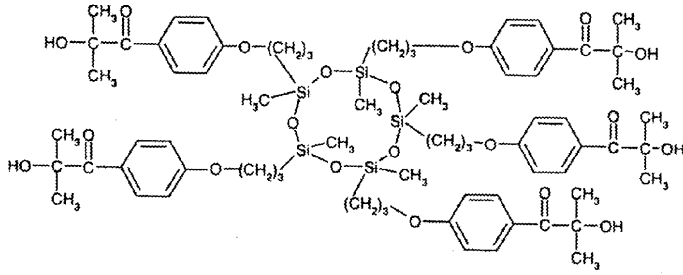
## 【0057】

## 【化38】

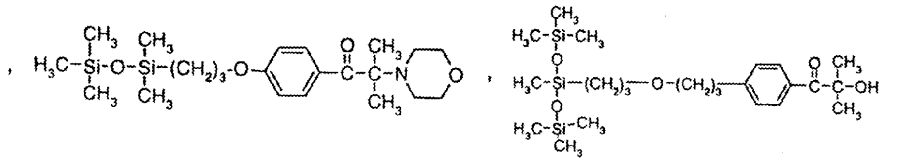
30

40

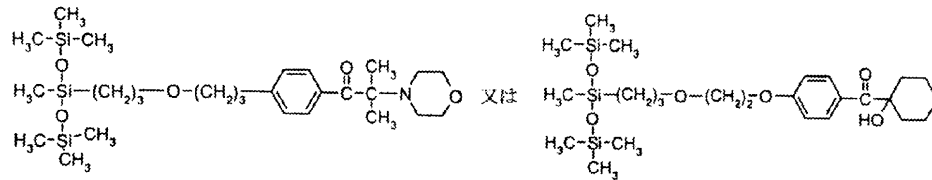
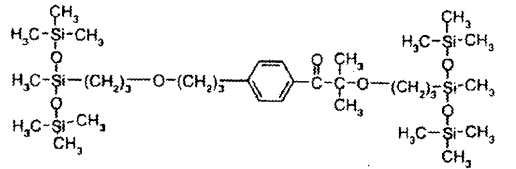




10



20



30

【0059】

の化合物である。

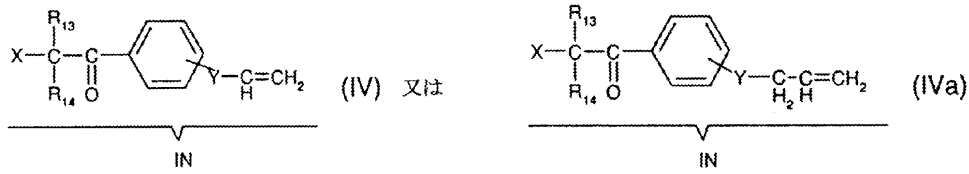
【0060】

式(I)の化合物は、当業者に慣用の方法により調製される。したがって、式(I)の化合物は、例えば、光開始剤と式(IV)又は式(IVa)のアルキル基の少なくとも1種及び式(V)のシロキサンを、適切な触媒の存在下に反応させて得てもよい：

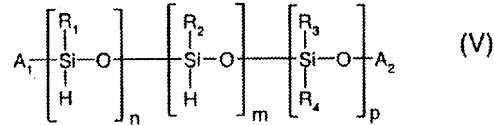
【0061】

【化40】

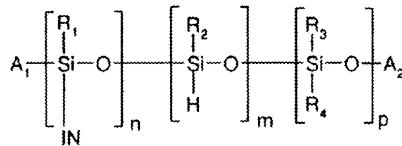
40



+



↓ 触媒



## 【0062】

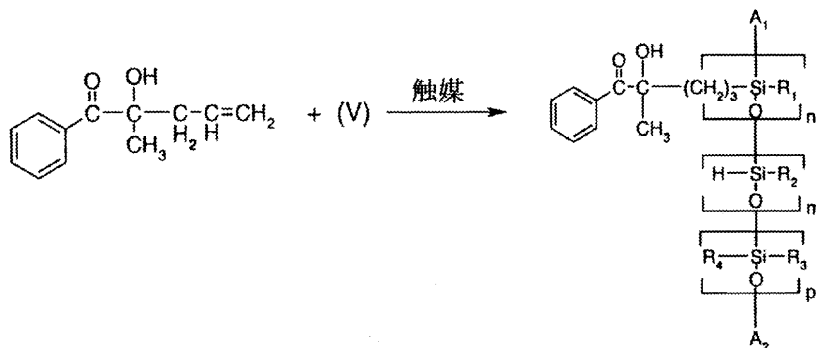
(式中、IN、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>、X、Y、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、n、m及びpは、上記と同義である)。式(I)(式中、xは2である)の化合物を調製するために、適切に改質した光開始剤、即ち、例えばアルキレン単位を2個有するものが使用される。

## 【0063】

アルキレン単位は、例えば光開始剤分子上で異なる位置に存在してよく、次に、シロキサンの結合は、その位置において行われる：

## 【0064】

## 【化41】



## 【0065】

このような反応は、例えば米国特許第4,391,963号、ヨーロッパ特許第162,572号又はN.S. Allen et al., J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 62 (1991), 125-139に記載されている。そのような反応の反応条件は、当業者に既知である。式(IV)のアルキニル改質化合物及び式(V)のシロキサン化合物のモル比は、目的生成物に依存し、一般的には重大ではない。例えば、使用される式(IV)の化合物の量は、式(V)の遊離Si-H基の含有量及び特定の場合におけるその基の所望の置換の程度により選択される。全ての基を反応させる場合、例えば、過剰量の式(IV)の化合物を使用することが有利である。しかし、式(V)の化合物の過剰量を使用することも可能である。反応温度は

10

20

30

40

50

、20～150、好ましくは60～110の範囲に有利に保持される。反応を例えば適切な非プロトン性有機溶媒、例えばテトラヒドロフラン（THF）、ジオキサン、ヘキササン、ヘプタン、シクロヘキササン、トルエン、キシレン、ベンゼン又はクロロベンゼンで実施することも有利である。しかし、反応を例えば溶媒なしで実施してもよい。反応混合物は、通常、反応が実施されている間に攪拌されている。

【0066】

反応を、不活性条件下、例えばアルゴン又は窒素雰囲気下で実施することも有利である。反応を実施するために適切な触媒は、例えば貴金属触媒、例としては白金又はロジウム触媒である。その例としては、 $H_2PtCl_6$ 及び $PtCl_2(C_6H_5-CH=CH_2)_2$ である。そのような触媒は、例えば適切な支持体、例えば酸化アルミニウム、例としては、 $Pt/Al_2O_3$ （例えば、Heraeus社から入手可能）に適用してもよい。適切な触媒の例としては、白金、パラジウム、ロジウム、ニッケル、コバルト又は他の金属の粉末形態又は錯体；白金スポンジ、白金ブラック、クロロ白金酸、クロロ白金酸とアルコールとの反応生成物、クロロ白金酸とビニルシロキサンとの錯体である。このような触媒は、市販されており、例えば白金/カルボニル/シクロビニルメチルシロキサン錯体、白金/ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体、白金/オクタンアルデヒド/オクタノール錯体であるか又は業界で慣用であり、当業者に既知の方法により得てもよい。触媒の濃度は、有利には、例えば1～1000ppm、例えば150～400ppmである。

10

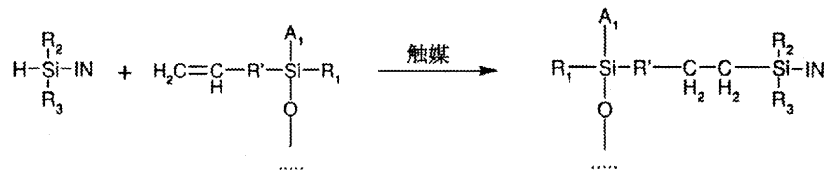
【0067】

界面活性光開始剤を調製する更なる可能な方法は、適切なシリル基を含有する光開始剤と、アルケニル改質シロキサンとを反応させることである：

20

【0068】

【化42】



30

【0069】

（式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $IN$ 及び $A_1$ は、上記と同義であり； $R$ は、アルキレン基であり；「.....」は、式（I）で定義されたシロキサン分子部分の基が、その位置に結合していることを示す（この反応における式（I）によると、出発物質において、 $m$ は0でなければならない））。この方法の反応条件は、上記のものに対応する。そのような反応は、文献、例えば米国特許第4,391,963号及びJMS Pure Applied Chem. A31(3) (1994), 305に記載されている。

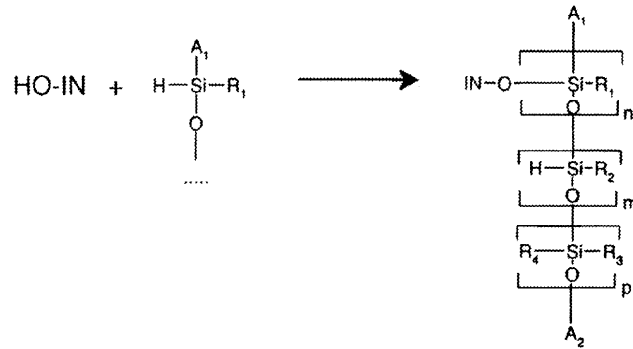
【0070】

界面活性光活性剤は、例えばOH基含有開始剤をシロキサンと反応させて得てもよい：

【0071】

【化43】

40



10

## 【0072】

(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $IN$ 、 $A_1$ 、 $n$ 、 $m$ 、 $p$ 、 $R_4$ 及び $A_2$ は、上記と同義であり；「.....」は、式(I)で定義されたシロキサン分子部分の基が、その位置に結合していることを示す)。この反応に適切な触媒は、例えばオクタート錫、ジブチル錫ジラウラート、オクタノアート亜鉛、オクタノアート錫及びオクタノアート亜鉛である。そのような反応の例としては、米国特許第4,921,589号(実施例には、光開始剤単位の代わりに増感剤が使用されているが)に見出すことができる。

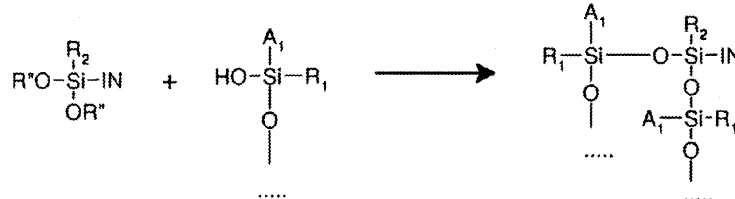
## 【0073】

JMS Pure Appl. Chem. A 34(11) (1997), 2335-2353, L. Lecamp et al.には、 $\text{Si}(\text{OR})_{1-3}$ 基を含有する開始剤と、 $\text{Si}-(\text{OH})_{1-2}$ 基を有するシロキサンとを反応させる、シロキサン含有開始剤を調製する方法が記載されている。使用される触媒は、例えばジブチル錫ジラウラートである：

20

## 【0074】

## 【化44】



30

## 【0075】

(式中、 $IN$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $A_1$ は、上記と同義であり； $R$ はアルキル、特にメチルであり；「.....」は、式(I)で定義されたシロキサン分子部分の基が、その位置に結合していることを示す)。

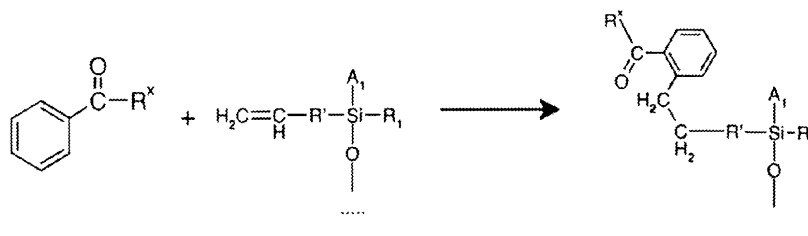
## 【0076】

本発明の界面活性光開始剤は、例えば芳香環上にカルボニル基を少なくとも1個含有する光開始剤と、 $\text{C}-\text{C}$ 結合を末端基(例えばアリル又はビニル)として含有するシロキサンとを反応させて得ることもできる：

40

## 【0077】

## 【化45】

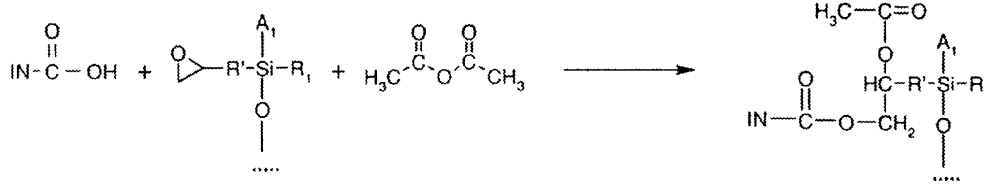


50



【 0 0 8 7 】

【 化 4 8 】



10

【 0 0 8 8 】

(式中、IN、A<sub>1</sub>及びR<sub>1</sub>は、上記と同義であり；R はアルキレンであり；「.....」は、式(I)で定義されたシロキサン分子部分の基が、その位置に結合していることを示す)。

【 0 0 8 9 】

イソシアナート基含有光開始剤及ヒドロキシル又はアミン基を有するシロキサンを反応させて、界面活性光開始剤を形成してもよい：

【 0 0 9 0 】

【 化 4 9 】



20

【 0 0 9 1 】

(式中、IN、A<sub>1</sub>及びR<sub>1</sub>は、上記と同義であり；Zは、NH<sub>2</sub>又はOHであり；Z<sub>1</sub>は、NH又はOであり；「.....」は、式(I)で定義されたシロキサン分子部分の基が、その位置に結合していることを示す)。そのような反応は、国際公開第96/20919号に記載されている。

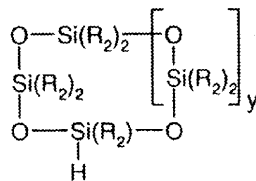
30

【 0 0 9 2 】

環式シロキサン基により置換されている光開始剤は、例えば下記式：

【 0 0 9 3 】

【 化 5 0 】



40

【 0 0 9 4 】

の環式シロキサンにより、例えば上記の反応を実施することによって得てもよい。

【 0 0 9 5 】

環式シロキサン基を有する光開始剤を調製するために、最初に、直鎖シロキサン基を、例えば上記の方法により導入し、続いて、塩基、例えば水酸化ナトリウムの作用により、又は酸の作用により環化することも可能である。

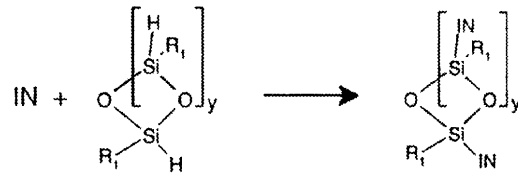
【 0 0 9 6 】

環式シロキサン基を含有する界面活性光開始剤の合成は、例えば環式シロキサンと、当該の開始剤部分とを反応させるか：

50

【 0 0 9 7 】

【 化 5 1 】

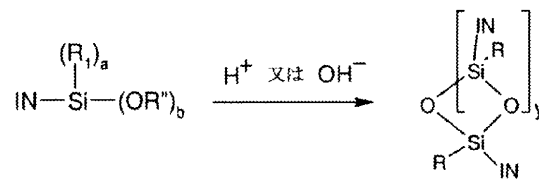


【 0 0 9 8 】

(式中、IN及びR<sub>1</sub>は、上記と同義であり；yは、環の大きさを決定する)、又はOR基含有シロキサン改質開始剤部分の、酸又はアルカリの存在下における環化反応：

【 0 0 9 9 】

【 化 5 2 】



10

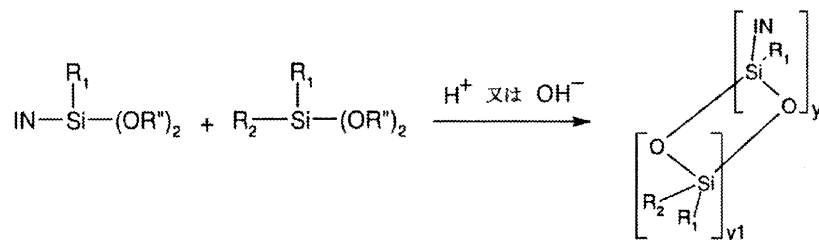
20

【 0 1 0 0 】

(式中、R<sub>1</sub>及びINは、上記と同義であり；Rはアルキルであり；aは0又は1であり；bは1又は2であり(ここで、a+bの合計は3であり；a及びbの値に依存してRは、R<sub>1</sub>又はORのいずれかである)により上記のように実施できる。環化化合物は、OR基含有シロキサン改質開始剤部分と、OR基含有シロキサンとを反応させて形成することもできる：

【 0 1 0 1 】

【 化 5 3 】



30

【 0 1 0 2 】

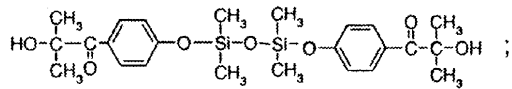
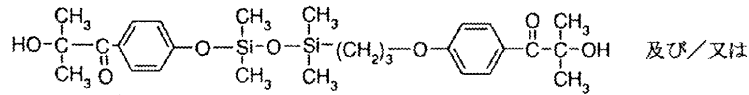
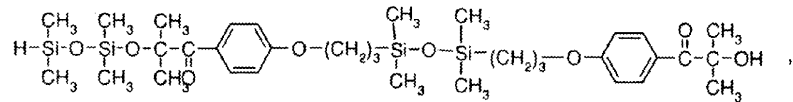
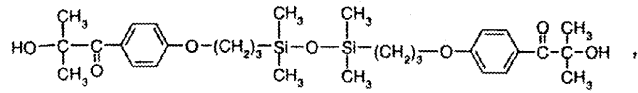
(式中、IN、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、上記と同義であり；Rはアルキルであり；y及びy<sub>1</sub>の合計は、環員の数を決する)。Si(IN)(R<sub>1</sub>)基及びSi(IN)(R<sub>2</sub>)基の分布は、ランダム又はブロックのいずれかである。界面活性光開始剤の調製から、活性化化合物の混合物も得られる。そのような混合物は、慣用の方法、例えば蒸留、結晶化、クロマトグラフィーにより分離できるか、又は重合される組成物中の界面活性光開始剤として使用されてもよい。本発明は、また、下記式：

【 0 1 0 3 】

【 化 5 4 】

40





10

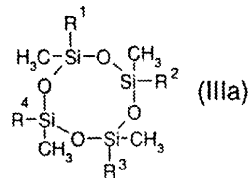
【0110】

の化合物を含む光開始剤混合物；又は式(IIIa)：

【0111】

【化58】

20



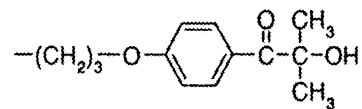
【0112】

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、下記式：

【0113】

【化59】

30



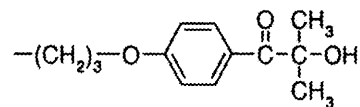
【0114】

の基である)の化合物、式(IIIa)(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、下記式：

【0115】

【化60】

40

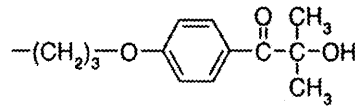


【0116】

の基であり、そしてR<sup>4</sup>は、Hである)の化合物、及び/若しくは式(IIIa)(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、下記式：

【0117】

【化61】



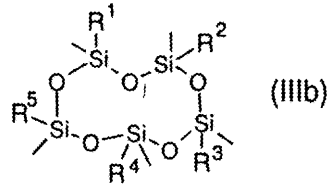
【0118】

の基であり、そしてR<sup>4</sup>は、-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>である)の化合物を含む光開始剤混合物;又は、式(IIIb):

【0119】

【化62】

10



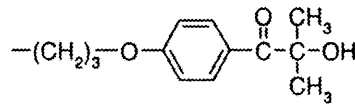
【0120】

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は、下記式:

【0121】

【化63】

20



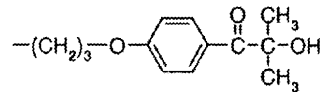
【0122】

の基である)の化合物、式(IIIb)(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、下記式:

【0123】

【化64】

30



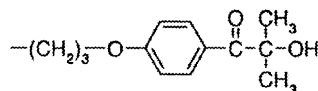
【0124】

の基であり、そしてR<sup>5</sup>は、Hである)の化合物、及び/若しくは式(IIIb): (式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、下記式:

【0125】

【化65】

40

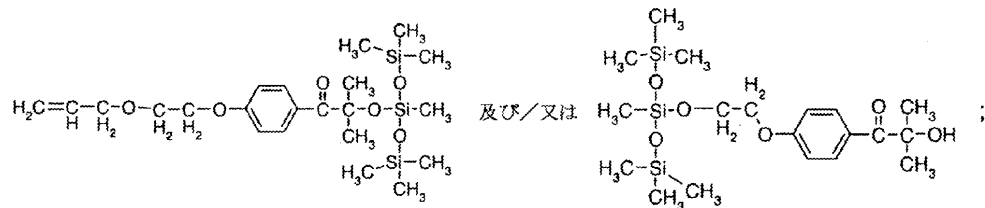
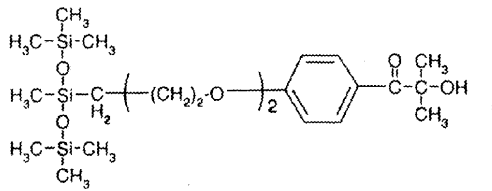


【0126】

の基であり、そしてR<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は、Hである)の化合物を含む光開始剤混合物;又は、下記式:

【0127】

【化66】



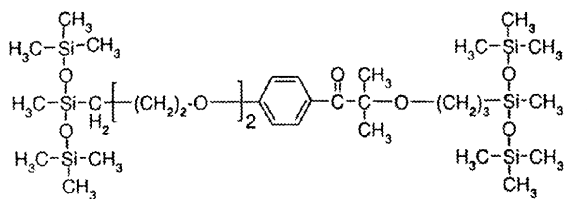
10

【 0 1 2 8 】

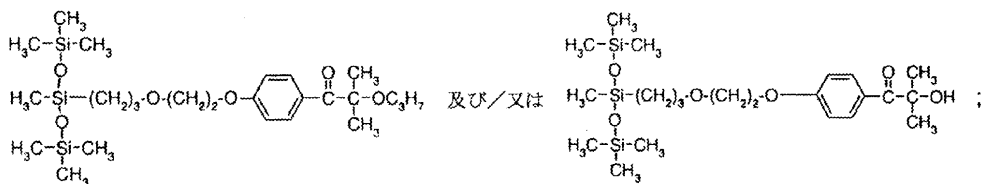
の化合物を含む光開始剤混合物；又は下記式：

【 0 1 2 9 】

【 化 6 7 】



20



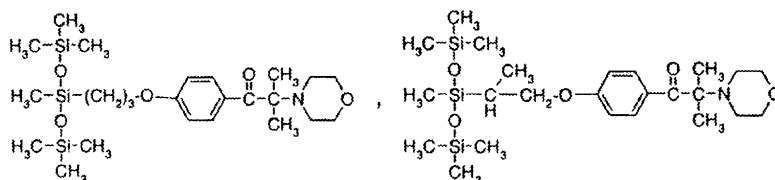
30

【 0 1 3 0 】

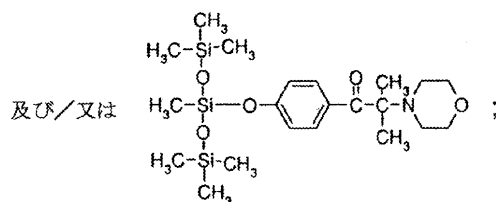
の化合物を含む光開始剤混合物；又は下記式：

【 0 1 3 1 】

【 化 6 8 】



40



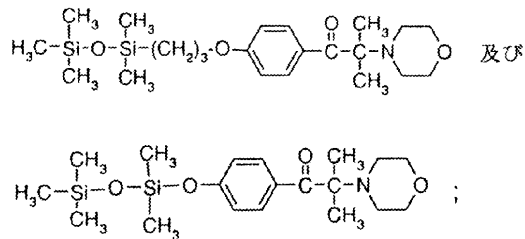
【 0 1 3 2 】

の化合物を含む光開始剤混合物；又は下記式：

50

【 0 1 3 3 】

【 化 6 9 】



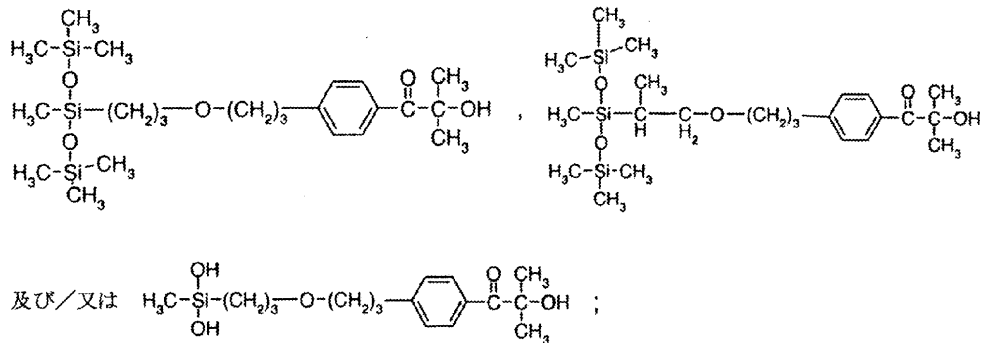
10

【 0 1 3 4 】

の化合物を含む光開始剤混合物；又は下記式：

【 0 1 3 5 】

【 化 7 0 】



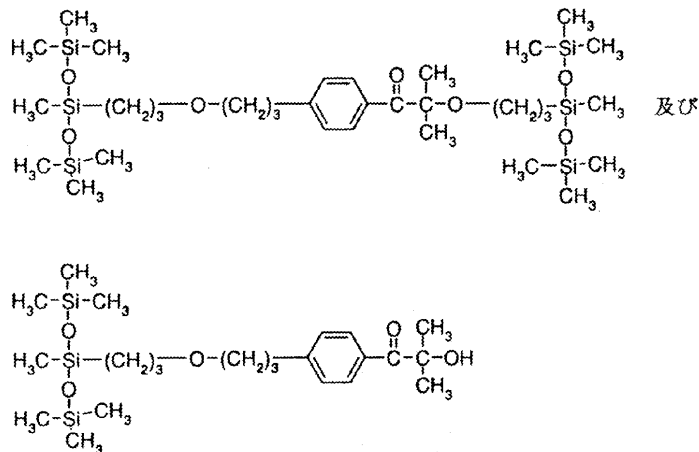
20

【 0 1 3 6 】

の化合物を含む光開始剤混合物；又は下記式：

【 0 1 3 7 】

【 化 7 1 】



40

【 0 1 3 8 】

の化合物を含む光開始剤混合物に関する。

【 0 1 3 9 】

アルキル改質光開始剤 (IV) は、当業者に既知の方法、例えばヨーロッパ特許第 2 8 1 , 9 4 1 号に記載された方法により調製できる。適切な方法は、また、国際公開第 9 7 / 4 9 7 6 8 号に開示された方法である。

50

## 【0140】

シロキサン化合物(V)の幾つかは、市販されているか、又は当業者に既知の方法により得ることができる。例えば、調製方法及び調製の参考文献は、Geleste社のカタログ「ABC R Geleste 2000」の第434～447頁において見出すことができる。

## 【0141】

光開始剤は、硬化された表面が優れた特性を有するために、ラジカル的に重合し得る系において本発明に従って使用される。重要な要素は、光開始剤が硬化される組成物の表面に凝集することである。上記で説明したように、これは、光開始剤に適切な置換基を提供することにより達成される。改良された表面特性は、そのような開始剤を、純粋な光硬化系のみだけではなく、熱硬化/光硬化性組成物の混合においても使用することにより得ることができる。したがって本発明は、また、式(I)の光開始剤の純粋な光硬化性組成物における使用に関し、式(I)の光開始剤の、化学及び熱硬化性組成物の混合における使用にも関する。熱硬化は、照射の前、間又は後に実施できる。

10

## 【0142】

したがって本発明は、また、光硬化性組成物が、熱架橋性化合物(C)の少なくとも1種を更なる成分として含み、組成物の硬化が、波長200～600nmの光による照射、並びにその前、同時及び/又は続いて加熱することにより実施される、上記の方法に関する。

## 【0143】

本発明により、式(I)の化合物は、エチレン性不飽和の化合物又はそのような化合物を含む混合物の光重合のための、界面活性光開始剤として使用してよく、当該の組成物の表面に向かって配向される。本発明により、式(I)の開始剤は、シロキサン改質樹脂を含む組成物において使用されない。何故ならば、それは、組成物の表面に凝集が起こらず、それどころか開始剤は組成物と相溶であり、したがって容易に組成物と混和又は相溶しうるからである。光開始剤は、他の光開始剤(E)及び/又は更なる添加剤(D)と組み合わせても使用できる。

20

## 【0144】

したがって、本発明は、また、

(A) エチレン性不飽和のラジカル光重合性化合物の少なくとも1種；及び  
(B) 式(I)の界面活性光開始剤の少なくとも1種を含む光重合性組成物に関する(ここで、組成物は、光開始剤に加えて、いかなるシロキサン改質樹脂も含有しない)。

30

## 【0145】

本発明は、また、

(A) エチレン性不飽和のラジカル光重合性化合物の少なくとも1種；  
(B) 式(I)の界面活性光開始剤の少なくとも1種；及び  
(C) 熱架橋性化合物の少なくとも1個を含む光重合性組成物に関する(ここで、組成物は、光開始剤に加えて、いかなるシロキサン改質樹脂も含有しない)。

## 【0146】

本発明により、組成物は、更なる異なる光開始剤(E)及び/又は更なる添加剤(D)も含んでよい。熱架橋のために触媒を加えることも可能である。適切な例は、下記である。

## 【0147】

不飽和化合物(A)は、オレフェン二重結合の1個以上を含有してよい。これは低分子量(モノマー性)又は高分子量(オリゴマー性)であってよい。二重結合を有するモノマーの例としては、アルキル及びヒドロキシアルキルアクリレート類並びにメタクリレート類であり、例えばメチル、エチル、ブチル、2-エチルヘキシル及び2-ヒドロキシエチルアクリレート、イソブチルアクリレート並びにメチル及びエチルメタクリレートである。更なる例としては、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)アクリルアミド類、ビニルエステル類、例えば酢酸ビニル、ビニルエーテル類、例えばイソブチルビニルエーテル、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、塩化ビニル並びに塩化ビニリデンである。

40

## 【0148】

50

数個の二重結合を有するモノマーの例としては、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及びビスフェノール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又はテトラアクリラート、塩化ビニル、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並びにトリス(2-アクリロイルエチル)イソシアヌラートである。

【0149】

高分子量(オリゴマー性)ポリ不飽和化合物の例としては、アクリル化エポキシ樹脂、アクリル化又はビニルエーテル若しくはエポキシ基含有ポリエステル類、ポリウレタン類及びポリエーテル類である。不飽和オリゴマーの更なる例としては、不飽和ポリエステル樹脂(これは、通常、マレイン酸、フタル酸及び1種以上のジオール類から調製され、分子量の約500~3000を有する)である。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ビニルエーテルモノマー及びオリゴマー並びにマレイン酸を末端基とするオリゴマーも使用できる。特に、国際公開第90/01512号に記載された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、非常に適切である。ビニルエーテル及びマレイン酸により官能化されているモノマーのコポリマーも適切である。そのような不飽和オリゴマーもプレポリマーとして参照できる。

【0150】

官能化されているアクリラートも適切である。そのような官能化されているアクリラート及びメタクリラートポリマーの主鎖(基本ポリマー)を形成するために通常使用される適切なモノマーの例としては、アクリラート、メタクリラート、メチルメタクリラート、エチルアクリラート、エチルメタクリラート、n-ブチルアクリラート、n-ブチルメタクリラート、イソブチルアクリラート、イソブチルメタクリラート、2-エチルヘキシルアクリラート、2-エチルヘキシルメタクリラート等である。加えて、適切な量の官能モノマーが、官能ポリマーが得られるように重合の間に共重合される。酸-官能化アクリラート又はメタクリラートポリマーは、酸-官能モノマー、例えばアクリル酸及びメタクリル酸を使用して得られる。ヒドロキシ-官能アクリラート又はメタクリラートポリマーは、ヒドロキシ-官能モノマー、例えば2-ヒドロキシエチルメタクリラート、2-ヒドロキシプロピルメタクリラート及び3,4-ジヒドロキシブチルメタクリラートから生成される。エポキシ-官能化アクリラート又はメタクリラートポリマーは、エポキシ-官能モノマー、例えばグリシジルメタクリラート、2,3-エポキシブチルメタクリラート、3,4-エポキシブチルメタクリラート、2,3-エポキシシクロヘキシルメタクリラート、10,11-エポキシウンデシルメタクリラート等を使用して得られる。例えば、イソシアナート-官能化ポリマーを、イソシアナート-官能化モノマー、例えばメタ-イソプロペニル-、ジメチルベンジルイソシアナートから調製することも可能である。

【0151】

特に適切には、例えばエチレン性不飽和モノ若しくはポリ官能カルボン酸類及びポリオール類又はポリエポキシド類のエステル類であり、エチレン性不飽和基を鎖又は側基に有するポリマー、例えば不飽和ポリエステル類、ポリアミド類及びポリウレタン類並びにそれらのコポリマー、アルキド樹脂、ポリブタジエン及びブタジエンコポリマー、ポリイソブレン及びイソブレンコポリマー、(メタ)アクリル酸基を側鎖に有するポリマー及びコポリマー、並びにそのようなポリマーの1個以上の混合物である。

【0152】

適切なモノ又はポリ官能不飽和カルボン酸類の例としては、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、マレイン酸及びフマル酸であり、並びに不飽和脂肪酸、例えばリノール酸又はオレイン酸である。好ましくはアクリル酸及びメタクリル酸である。飽和ジ又はポリカルボン酸類と、不飽和カルボン酸類との混合物も使用し得る。適切な飽和ジ又はポリカルボン酸類の例としては、例えばテトラクロロフタル酸、テトラブ

10

20

30

40

50

ロモフタル酸、フタル酸無水物、アジピン酸、テトラヒドロフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ヘプタンジカルボン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、ヘキサヒドロフタル酸等が含まれる。

【 0 1 5 3 】

適切なポリオール類は、芳香族、特に脂肪族及び脂環式ポリオール類である。芳香族ポリオール類の例としては、ヒドロキノン、4,4-ジヒドロキシジフェニル、2,2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン並びにノボラック及びレゾールである。ポリエポキシド類の例としては、上記のポリオール類、特に芳香族ポリオール類及びエピクロロヒドリンに基づくものである。ポリオール類として適切なものは、ポリマー鎖又は側鎖にヒドロキシル基を含有するポリマー及びコポリマーであり、例としては、ポリビニルアルコール及びそのコポリマー又はポリメタクリル酸ヒドロキシアルキルエステル類若しくはそのコポリマーである。更なる適切なポリオール類は、ヒドロキシル末端基を有するオリゴエステル類である。

10

【 0 1 5 4 】

脂肪族及び脂環式ポリオール類の例としては、好ましくは炭素原子2~12個を有するアルケンジオール類であり、例えば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、分子量の好ましくは200~1500を有するポリエチレングリコール類、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ールである。

20

【 0 1 5 5 】

ポリオール類は、1個又は異なる不飽和カルボン酸により部分的又は完全にエステル化されてもよく、部分エステルにおける遊離ヒドロキシル基が、改質、例えばエーテル化又は他のカルボン酸によりエステル化されていることが可能である。

【 0 1 5 6 】

エステル類の例は下記である。

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、ペンタエリトリールジアクリラート、ペンタエリトリールトリアクリラート、ペンタエリトリールテトラアクリラート、ジペンタエリトリールジアクリラート、ジペンタエリトリールトリアクリラート、ジペンタエリトリールテトラアクリラート、ジペンタエリトリールペンタアクリラート、ジペンタエリトリールヘキサアクリラート、トリペンタエリトリールオクタアクリラート、ペンタエリトリールジメタクリラート、ペンタエリトリールトリメタクリラート、ジペンタエリトリールジメタクリラート、ジペンタエリトリールテトラメタクリラート、トリペンタエリトリールオクタメタクリラート、ペンタエリトリールジイタコナート、ジペンタエリトリールトリスイタコナート、ジペンタエリトリールペンタイタコナート、ジペンタエリトリールヘキサイタコナート、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ト、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、ペンタエリトリール改質トリアクリラート、ソルビトールテトラメタクリラート、ソルビトールペンタアクリラート、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類及びメタクリラート類、グリセロールジ-及びトリ-アクリラート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリラート、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類及びビスメタクリラート類、並びにこれらの混合物。

30

40

50

## 【 0 1 5 7 】

適切な成分 ( A ) は、また、同一又は異なる不飽和カルボン酸類及びアミノ基を好ましくは 2 ~ 6 個、特に 2 ~ 4 個有する芳香族、脂環式及び脂肪族ポリアミン類のアミド類である。そのようなポリアミン類の例としては、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アミン及びジ ( - アミノエトキシ ) - 又はジ ( - 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類は、側鎖に更にアミノ基を有し、アミノ末端基を有するオリゴアミド類を有するポリマー及びコポリマーである。そのような不飽和アミド類の例としては、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 - [ ( - ヒドロキシエトキシ)エチル] - アクリルアミドである。

10

## 【 0 1 5 8 】

適切な不飽和ポリエステル類及びポリアミド類は、例えばマレイン酸及びジオール類又はジアミン類から誘導されている。マレイン酸は、他のジカルボン酸により部分的に置換されていてもよい。それらはエチレン性不飽和モノマー、例えばスチレンと共に使用できる。ポリエステル類及びポリアミド類は、また、ジカルボン酸及びエチレン性不飽和ジオール類又はジアミン類から、特に長い鎖、例えば炭素原子 6 ~ 20 個を有するものから誘導されうる。ポリウレタン類の例としては、飽和ジイソシアナート類及び不飽和ジオール類、又は、不飽和ジイソシアナート類及び飽和ジオール類からなるものである。

20

## 【 0 1 5 9 】

ポリブタジエン及びポリイソブレン並びにそのコポリマーは既知である。適切なモノマーには、例えばオレフィン類、例としてはエチレン、プロペン、ブテン、ヘキセン、(メタ)アクリレート類、アクリロニトリル、スチレン及び塩化ビニルが含まれる。側鎖に(メタ)アクリレート基を有するポリマーも既知である。それらは、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；ビニルアルコールのホモ若しくはコポリマー又は(メタ)アクリル酸によりエステル化されているそのヒドロキシル誘導体；或いはヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートによりエステル化されている(メタ)アクリレートのホモ及びコポリマーであり得る。

30

## 【 0 1 6 0 】

光重合性化合物 ( A ) は、単独で又はどのような所望の混合物においても使用されうる。好ましくはポリオール(メタ)アクリレート類の混合物である。

## 【 0 1 6 1 】

結合剤も本発明の組成物に添加してよく、これは、光重合し得る化合物が液体又は粘性物質の場合に特に有利である。結合剤の量は、全固形物に基づき、例えば 5 ~ 95 重量%、好ましくは 10 ~ 90 重量%、特に 40 ~ 90 重量%であり得る。結合剤は、使用の分野及び要求される特性、例えば水性及び有機溶媒系における展開性、基板への接着性及び酸素に対する感受性に従って選択される。

40

## 【 0 1 6 2 】

適切な結合剤は、例えば分子量約 5000 ~ 2000000、好ましくは 10000 ~ 1000000 を有するポリマーである。その例としては、アクリレート類及びメタクリレート類のホモ及びコポリマー、例えばメチルメタ - アクリレート / 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類)、ポリ (アクリル酸アルキルエステル類)；セルロースエステル類及びエーテル類、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；ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、環化ゴム、ポリエーテル類、例えば酸化ポリエチレン、酸化ポリプロピレン、ポリテトラヒドロフラン；ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリウレタン、

50

塩素化ポリオレフェン類、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、メタクリル酸メチル及び酢酸ビニルとのコポリマー、酢酸ポリビニル、コポリ(エチレン/酢酸ビニル)、ポリマー、例えば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)、ポリエステル類、例えばポリ(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ナート)である。

【0163】

下記の(C1)において記載された樹脂も成分(A)として、即ち、UV硬化性成分として使用してよい。特に興味深いのは、例えば、反応性官能基を有する不飽和アクリレート類である。反応性官能基は、例えば、ヒドロキシル、チオール、イソシアナート、エポキシ、無水物、カルボキシル、アミノ又はブロックされたアミノ基から選択され得る。OH基含有不飽和アクリレート類の例としては、ヒドロキシエチル及びヒドロキシブチルアクリレート類、また、グリシジルアクリレート類である。

10

【0164】

不飽和化合物も、非-光重合性膜形成性組成物と混合して使用し得る。例えば、物理的に乾燥できるポリマー又は有機溶媒によるその溶液、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であってよい。代替的には、化学又は熱硬化性樹脂、例えばポリイソシアナート類、ポリエポキシド類又はメラミン樹脂であってよい。熱硬化性樹脂の同時使用は、光重合と熱的な架橋の両方が行われる所謂ハイブリッド系における使用に重要である。

【0165】

成分(A)は、例えば下記を含む塗膜組成物であり得る。

20

(A1)付加及び/又は縮合反応(例は上記に与えられている)に関して反応性がある、更なる官能基の少なくとも1個を付加的に含有する、ラジカル重合性二重結合の1個以上を有する化合物、

(A2)付加及び/又は縮合反応(例は上記に与えられている)に関して反応性がある、更なる官能基の少なくとも1個を付加的に含有する、ラジカル重合性二重結合の1個以上を有する化合物(付加反応性官能基は、成分(A1)の付加反応性官能基に対して補足的又は反応性である)、

(A3)場合により、ラジカル重合性二重結合に加えて存在する成分(A1)又は(A2)の官能基に対する付加及び/又は縮合反応に関して反応性がある、官能基の少なくとも1個を有するモノマー、オリゴマー及び/又はポリマー化合物の少なくとも1個。成分(A2)は、それぞれの場合、成分(A1)に対して補足的又は反応性の基を担持している。異なる種類の官能基も組成物中に存在し得る。成分(A3)は、付加及び/又は縮合反応に関して反応性があり、ラジカル重合性二重結合に加えて存在する、成分(A1)又は(A2)の官能基と反応しうる官能基を含有する更なる成分を提供する。成分(A3)は、ラジカル重合性二重結合を含有しない。そのような成分(A1)、(A2)及び(A3)の組み合わせは、国際公開第99/55785号に見出すことができる。適切な反応性官能基の例は、例えばヒドロキシル、イソシアナート、エポキシ、無水物、カルボキシル及びブロックアミノ基から選択される。例は、上記に記載されている。

30

【0166】

成分(C)の構成成分は、例えば業界に慣用の熱硬化性ラッカー又は塗膜系の構成成分である。したがって成分(C)は、多くの成分よりなり得る。

40

【0167】

成分(C)の例としては、例えば、不飽和酸及びその誘導体から誘導されるオリゴマー及び/又はポリマーであり、例としては、ポリアクリレート類及びポリメタクリレート類、ブチルアクリレートにより耐衝撃性が改質されたポリメチルメタクリレート類、ポリアクリルアミド類並びにポリアクリロニトリル類である。成分(C)の更なる例としては、ウレタン類、一方は遊離ヒドロキシ基を有するポリエーテル類、ポリエステル類及びポリアクリレート類から誘導され、他方は脂肪族又は芳香族ポリイソシアナート類から誘導されるポリウレタン類並びにその予備-生成物である。したがって、成分(C)は、ま

50

た、例えば置換されているアクリル酸エステルから誘導される、架橋性アクリル酸樹脂であり、例としてはエポキシアクリレート類、ウレタンアクリレート類及びポリエステルアクリレート類である。メラミン樹脂、ウレア樹脂、イソシアナート類、イソシアヌレート類、ポリイソシアナート類、ポリイソシアヌレート類及びエポキシ樹脂により架橋されているアルキド樹脂、ポリエステル樹脂及びアクリレート樹脂並びにその変生物も成分(C)の構成成分になり得る。

【0168】

成分(C)は、例えば、一般的に熱可塑性又は熱硬化性樹脂、主に熱硬化性樹脂に基づく膜形成結合剤である。その例としては、アルキド、アクリル、ポリエステル、フェノール、メラミン、エポキシ及びポリウレタン樹脂並びにそれらの混合物である。その例は、例えば、Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A18, pp. 368-426, VCH, Weinheim 1991に記載されている。

10

【0169】

成分(C)は冷却硬化又は熱硬化性結合剤であってよく、可能であれば、硬化触媒の添加が有利である。結合剤の完全な硬化を促進する適切な触媒は、例えばUllmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A18, page 469, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1991に記載されている。

【0170】

成分(C)として適切な特定の結合剤の例は下記である。

1. 冷却又は熱架橋性アルキド、アクリレート、ポリエステル、エポキシ若しくはメラミン樹脂又はそのような樹脂の混合物に基づき、場合により硬化触媒を添加する表面塗膜；

20

2. ヒドロキシ基含有アクリレート、ポリエステル又はポリエーテル樹脂及び脂肪族若しくは芳香族イソシアナート類、イソシアヌレート類又はポリイソシアナート類に基づく2成分ポリウレタン表面塗膜；

3. ブロックされたイソシアナート類、イソシアヌレート類又はポリイソシアナート類(これは、焼き付けの間に脱保護される)に基づき、適切ならばメラミン樹脂を添加することも可能である1成分ポリウレタン表面塗膜；

4. 脂肪族若しくは芳香族ウレタン類又はポリウレタン類及びヒドロキシル基含有アクリレート、ポリエステル又はポリエーテル樹脂に基づく1成分ポリウレタン表面塗膜；

30

5. 遊離アミンをウレタン構造に有する脂肪族若しくは芳香族ウレタンアクリレート類若しくはポリウレタンアクリレート類及びメラミン樹脂又はポリエーテル樹脂に基づく、場合により硬化触媒を添加する1成分ポリウレタン表面塗膜；

6. (ポリ)ケチミン及び脂肪族若しくは芳香族イソシアナート類、イソシアヌレート類又はポリイソシアナート類に基づく2成分表面塗膜；

7. (ポリ)ケチミン及び不飽和アクリレート樹脂又はポリアセトアセタート樹脂又はメタクリルアミドグリコラートメチルエステルに基づく2成分表面塗膜；

8. カルボキシル又はアミノ基含有ポリアクリレート類及びポリエポキシド類に基づく2成分表面塗膜；

9. 無水物基含有アクリレート樹脂及びポリヒドロキシ又はポリアミノ成分に基づく2成分表面塗膜；

40

10. アクリレート含有無水物及びポリエポキシド類に基づく2成分表面塗膜；

11. (ポリ)オキサゾリン類及び無水物基含有アクリレート樹脂又は不飽和アクリレート樹脂又は脂肪族若しくは芳香族イソシアナート類、イソシアヌレート類又はポリイソシアナート類に基づく2成分表面塗膜；

12. 不飽和ポリアクリレート類及びポリマロナート類に基づく2成分表面塗膜；

13. 熱可塑性アクリレート樹脂又は外因的に架橋されるアクリレート樹脂とエーテル化メラミン樹脂との組み合わせに基づく熱可塑性ポリアクリレート表面塗膜；

14. (メタ)アクリロイル基及び遊離イソシアナート基を有するウレタン(メタ)アクリレート、並びにイソシアナートと反応する化合物、例えば遊離又はエステル化された

50

ポリオール類の1個以上に基づく表面塗膜系。そのような系は、例えばヨーロッパ特許第928,800号公表されている。

【0171】

成分(C)にも使用され得るブロックされたイソシアナート類は、例えば、Organischer Metallschutz: Entwicklung und Anwendung von Beschichtungstoffen, pages 159-160, Vincentz Verlag, Hanover (1993)に記載されている。これらは、反応性の高いNCO基が、特定の基との反応により「ブロック」されている化合物であり、例えば第一級アルコール類、フェノール、アセト酢酸エステル、 $\epsilon$ -カプロラクタム、フタルイミド、イミダゾール、オキシム又はアミンである。ブロックされたイソシアナートは、液体系において及びヒドロキシ基の存在下においても安定している。加熱すると、ブロッキング剤は再び除去され、NCO基が遊離される。

10

【0172】

1成分(C1)及び2成分(C2)系は、成分(C)として使用され得る。そのような系の例は、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A18, Paints and Coatings, pages 404-407, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1991)に記載されている。

【0173】

特別に適合させた配合物、例えば結合剤/架橋剤比を変化させて、組成物を最適化することが可能である。そのような方法は、表面塗膜技術の当業者に既知である。

【0174】

本発明の硬化方法において、成分(C)は、好ましくはアクリラート/メラミン(及びメラミン誘導体)、2成分ポリウレタン、1成分ポリウレタン、2成分エポキシ/カルボキシ又は1成分エポキシ/カルボキシに基づく混合物である。これらの系の混合物では、例えばメラミン(又はその誘導体)を1成分ポリウレタン類に添加することも可能である。

20

【0175】

成分(C)は、好ましくはポリアクリラートとメラミンに基づくか、又はメラミン誘導体に基づく結合剤である。好ましくは、また、ポリアクリラート及び/又はポリエステルポリオールとブロックされていないポリイソシアナート又はポリイソシアヌラートに基づく系である。

【0176】

成分(C)は、また、結合剤及び/又は成分(C)の架橋剤構成成分と反応し得る、OH、NH<sub>2</sub>、COOH、エポキシ又はNCO基(C1)の少なくとも1個を付加的に含有する、エチレン性不飽和結合(プレポリマー)を有するモノマー及び/又はオリゴマー化合物を含む。塗布して、熱硬化させた後、エチレン性不飽和結合は、UV線により架橋された高分子形態に変換される。そのような成分(C)の例は、例えば上記出版物、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A18, pages 404-407又はS. Urano, K. Aoki, N. Tsuboniva and R. Mizuguchi in Progress in Organic Coatings, 20 (1992), 471-486又はH. Terashima and O. Isozaki in JOCCA 1992 (6), 222において記載されている。成分(C1)は、例えばOH基含有不飽和アクリラートであってよく、例えばヒドロキシエチル若しくはヒドロキシブチルアクリラート又はグリシジルアクリラートである。

30

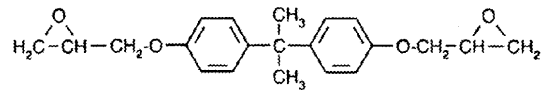
40

【0177】

成分(C1)は、例えばエポキシ官能オリゴマーとアクリル酸又はメタクリル酸との反応により得てもよい。ビニル二重結合を有するOH官能オリゴマーの典型的な例としては、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ と下記式：

【0178】

【化72】

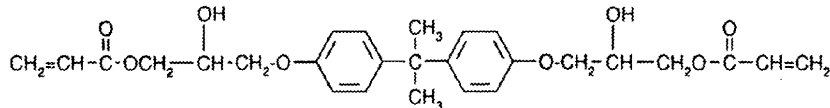


【 0 1 7 9 】

との反応により得られる下記式：

【 0 1 8 0 】

【 化 7 3 】



【 0 1 8 1 】

である。

【 0 1 8 2 】

成分（C1）を調製する他の可能な方法は、例えば、エポキシ基を1個のみ含有し、分子の他の部位に遊離OH基を有するオリゴマーの反応である。

【 0 1 8 3 】

UV及び熱的に架橋された配合物において、成分（A）の（C）に対する量の比率は重大ではない。「二重硬化」系は、当業者に既知であり、したがって特定な所望の用途におけるUV及び熱架橋性成分の最適な比率については熟知している。例えば、組成物は、成分（A）及び（C）を、例えば5：95～95：5、20：80～80：20又は30：70～70：30、例えば40：60～60：40の比率で含有し得る。「二重硬化」系、即ちUV及び熱硬化性成分の両方例は、とりわけ、米国特許第5,922,473号、第6欄～第10欄に見出すことができる。

【 0 1 8 4 】

溶媒又は水を本発明の方法に使用する組成物に加えることも可能である。組成物が溶媒無しで使用される場合、それは、例えば粉末塗膜配合物である。適切な溶媒は、当業者に既知の溶媒であり、特に表面塗膜技術に慣用のものである。その例としては、種々の有機溶媒、例えばケトン類、例えばメチルエチルケトン、シクロヘキサノン；芳香族炭化水素類、例えばトルエン、キシレン及びテトラメチルベンゼン；グリコールエーテル類、例えばジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル；エステル類、例えば酢酸エチル；脂肪族炭化水素類、例えばヘキサン、オクタン、デカン；及び石油溶媒、例えば石油エーテルである。

【 0 1 8 5 】

本発明の化合物及びその混合物は、放射線硬化性粉末塗膜組成物のラジカル光開始剤又は光開始系としても使用され得る。粉末塗膜組成物は、固形樹脂及び反応性二重結合を含有するモノマー、例えばマレアート、ビニルエーテル、アクリラート、アクリル-アミド類及びその混合物に基づいてよい。ラジカルUV硬化性粉末塗膜組成物は、不飽和ポリエステル樹脂と固形アクリルアミド類（例えばメチルアクリルアミドグリコラートメチルエステル）及び本発明のラジカル光開始剤を、報告書“Radiation Curing of Powder Coating”, Conference Proceedings, Radtech Europe 1993 by M. Wittig and Th. Gohmannに記載されているように混合して配合できる。ラジカルUV硬化性粉末塗膜組成物は、また、不飽和ポリエステル樹脂と固形アクリラート類、メタクリラート類又はビニルエーテル類及び本発明の光開始剤（又は光開始剤混合物）を混合して配合することができる。粉末塗膜組成物は、また、例えばドイツ国特許第4,228,514号及びヨーロッパ特許第636,669号に記載された結合剤を含有し得る。ヨーロッパ特許第636,669号に記載されている粉末塗膜配合物は、例えばa)（半）結晶又は非結晶不飽和ポリエステル類

10

20

30

40

50

、不飽和ポリアクリレート類又はそれと不飽和ポリエステル類との混合物の群からの不飽和樹脂、特に好ましくは、マレイン酸又はフマル酸から誘導されるもの； b ) ビニルエーテル - 、ビニルエステル - 又は (メタ) アクリレート - 官能基を有するオリゴマー又はポリマー架橋剤、特に好ましくは、ビニルエーテルオリゴマー、例えばジビニル - エーテル官能化ウレタン類； c ) 光開始剤を含有する。UV硬化性粉末塗膜組成物は、白色又は着色顔料も含んでよい。したがって、例えば、特に二酸化ルチルチタンは、良好な被覆力を有する硬化された粉末塗膜を得るために、50重量%までの濃度で使用することができる。方法は、通常、粉末を静電的に又は摩擦静電的に基板、例えば金属又は木材の上にスプレーし、加熱して粉末を熔融し、平滑膜が生成されると、紫外及び/又は可視光、例えば中圧水銀ランプ、金属ハロゲン化物灯又はキセノンランプにより塗膜を放射線硬化する。対応する熱硬化性粉末塗膜組成物に対して、放射線硬化性粉末塗膜組成物の特に有利な点は、粉末粒子が熔融した後の流れ時間が、平滑で高光沢の塗膜の形成を確実にするために、所望のように延長できることである。熱的硬化性系と異なり、放射線硬化性粉末塗膜組成物は、有効寿命を短くする望ましくない効果を有さない、比較的低温度で熔融して配合できる。そのため、熱感受性基板、例えば木材又はプラスチックの塗膜としても適切である。粉末塗膜組成物が、熱感受性でない基板、例えば金属に適用される場合 (自動車用塗膜)、本発明の光開始剤を使用する「二重硬化」粉末塗膜配合物を提供することも可能である。そのような配合物は、当業者にとって既知であり、熱的及びUVの両方で硬化される。そのような配合物は、例えば米国特許第5,922,473号において見出すことができる。粉末塗膜配合物は、本発明の光開始剤に加えてUV吸収剤を含んでもよい。その適切な例は、下記に一覧されておいる。

10

20

【0186】

光重合性混合物は、光開始剤に加えて、種々の添加剤 (D) を含んでよい。その例としては、熱阻害剤 (その目的は、早期重合を防止すること) であり、例えばヒドロキノン、ヒドロキノン誘導体、p - メトキシフェノール、 - ナフトール及び立体的ヒンダードフェノール類、例えば2,6 - ジ (tert - ブチル) - p - クレゾールである。暗室保管の安定性を改良するために、例えば銅化合物、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、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、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン若しくはトリブチルホスフィン、第四級アンモニウム、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である。重合の間に雰囲気酸素を取り除くために、ポリマー中で溶解性が乏しいために、重合の初期に表面に移動し、空気の進入を防ぐ透明な表面層を形成する、パラフィン又は同様なワックス状物質を加えることが可能である。酸素不透過性層の適用も同様に可能である。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、シュウ酸アミド又はヒドロキシフェニル - 2 - トリアジンタイプを光安定剤として加えてよい。個別の化合物又はこれらの化合物の混合物は、立体的ヒンダードアミン類 (HALS) と共に又は無しで使用し得る。

30

【0187】

そのようなUV吸収剤及び光安定剤の例は下記である。

40

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 - t - 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 - 5 - メチルフェニル) - 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 -

50

ヒドロキシフェニル) - ベンゾトリアゾール、2 - (3, 5 - ビス - (a, a - 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、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、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、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、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) - ベンゾトリアゾール、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及び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]; ポリエチレングリコール300による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> - (ここで、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)である。

10

20

## 【0188】

2. 2 - ヒドロキシベンゼンフェノン類、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 - トリヒドロキシ又は2 - ヒドロキシ - 4, 4 - ジメトキシ誘導体である。

## 【0189】

3. 非置換又は置換されている安息香酸のエステル類、例えば4 - tert - ブチル - 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、ジベンゾイルレソシノール、ビス(4 - tert - ブチルベンゾイル)レソシノール、ベンゾイルレソシノール、3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ安息香酸2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニルエステル、3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ安息香酸ヘキサデシルエステル、3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ安息香酸オクタデシルエステル、3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ安息香酸 2 - メチル - 4, 6 - ジ - tert - ブチルフェニルエステルである。

30

## 【0190】

4. アクリル酸エステル類、例えば - シアノ - , - ジフェニルアクリル酸エチルエステル又はイソオクチルエステル、 - カルボメトキシ - 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又はブチルエステル、 - カルボメトキシ - p - メトキシ - ケイ皮酸メチルエステル、N - ( - カルボメトキシ - - シアノビニル) - 2 - メチル - インドリンである。

## 【0191】

5. 立体的ヒンダードアミン類、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 - ブチル - 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との縮合物、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 - トリアジンとの縮合物、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 - ブタンテトラアート、1, 1

40

50

- (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 - トリアジンとの縮合物、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) エタンとの縮合物、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) エタンとの縮合物、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 - ジオンである。

10

## 【0192】

6. シュウ酸ジアミド類、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  
 キサニリド及び 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 - 及び p - メトキシ - 並びに o - 及び p - エトキシ - ジ - 置換オキサ  
 ニリドの混合物である。

20

## 【0193】

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, 4 - ビス(2 -  
 ヒドロキシ - 4 - プロピルオキシ - フェニル) - 6 - (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 - 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、2 - [4 - ドデシル - ノトリデシル - 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 - トリアジンである。

30

40

## 【0194】

8. ホスファイト類及びホスホナイト類、例えばトリフェニルホスファイト、ジフェニ  
 ルアルキルホスファイト類、ファニルジアルキルホスファイト類、トリス(ノニルフェニ  
 ル)ホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジステ  
 アリル - ペンタエリトリールジホスファイト、トリス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェ  
 ニル)ホスファイト、ジイソデシルペンタエリトリールジホスファイト、ビス(2, 4

50

- ジ - tert - ブチルフェニル) ペンタエリトリトールジホスファイト、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ァイト、ビス - イソデシルオキシ - ペンタエリトリトールジホスファイト、ビス ( 2 , 4 - ジ - tert - ブチル - 6 - メチルフェニル ) ペンタエリトリトールジホスファイト、ビス - ( 2 , 4 , 6 - トリ - tert - ブチルフェニル ) ペンタエリトリトールジホスファイト、トリステアリル - ソルビトールトリホスファイト、テトラキス ( 2 , 4 - ジ - tert - ブチルフェニル ) - 4 , 4 - ビフェニレンジホスファイト、6 - イソオクチルオキシ - 2 , 4 , 8 , 10 - テトラ - tert - ブチル - 12 H - ジベンゾ [ d , g ] - 1 , 3 , 2 - ジオキサホスホチン、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 ) メチルホスファイト、ビス ( 2 , 4 - ジ - tert - ブチル - 6 - メチルフェニル ) エチルホスファイトである。

10

## 【 0 1 9 5 】

業界に慣用の添加剤、例えば帯電防止剤、流れ改良剤、均一化剤及び接着促進剤も使用し得る。シロキサン基を有する式 ( I ) の光開始剤は、流れ改良剤としても役立つことができ、これは、それが表面に向かって配向され、シロキサン基の作用により表面特性に影響を与えるためである。業界に慣用の更なる流れ改良剤を加えることも可能である。その例としては、シロキサン化合物及びフルオロ炭化水素化合物、例えば広く市販されているものである。本発明は、場合により他の慣用の流れ改良剤と組み合わせて、流れ改良剤としての式 ( I ) の化合物の使用にも関する。

20

## 【 0 1 9 6 】

流れは、「その塗布の間に起る平坦ではない状態に対する静止液体塗料それ自体の平らになる能力の ( より大きくかより小さく ) 」として D I N 5 5 9 4 5 に規定されている ( J . Bielemann, Lackadditive, VCH Weinheim 1998, Chapter 6 参照 ) 。塗膜組成物の流れは、その流れ動作及び表面張力に強く依存している。用語「流れ改良剤」は、粘性及び / 又は表面張力を低下させ、湿潤塗膜を均一な流れ膜にすることが可能な物質を意味するとして使用されている。粉末塗膜組成物の場合、流れ改良剤は、また、熔融粘度及ガラス移転温度を低下させ、ガス抜き剤として作用もする。流れ改良剤の使用は、塗膜全体の外観を損なう流れ及び表面の欠点を排除する。流れ及び表面の欠点には、とりわけ、ミカン肌効果、構造形態、引掻き、フィッシュアイ形成、通気に対する感受性、基板湿潤問題、ブラシ塗布あと、流れ形成、斑点、ピンホール等が含まれる。本発明の化合物の流れ改良剤としての使用は、表面張力を弱めることができる。表面張力は、表面上の 1 滴の液体の湿潤角を決定することにより計算できる ( 接触角測定 ) 。

30

## 【 0 1 9 7 】

光重合を促進するために、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又はミヒラーケトンをも更なる添加剤 ( D ) として加えることが可能である。アミン類の作用は、ベンゾフェノン型の芳香族ケトン類を添加することにより改良できる。酸素捕獲剤として使用できるアミン類は、例えばヨーロッパ特許第 3 3 9 , 8 4 1 号に記載された置換 N , N - ジアルキルアニリン類である。更なる促進剤、共開始剤及び自動酸化剤は、例えばヨーロッパ特許第 4 3 8 , 1 2 3 号及び英国特許第 2 , 1 8 0 , 3 5 8 号に記載されたチオール類、チオ、エーテル類、ジスルフィド類及びホスフィン類である。本発明の組成物に、業界で慣用の連鎖移動試薬を加えることも可能であり、その例としては、メルカプタン類、アミン類及びベンゾチアゾールである。

40

## 【 0 1 9 8 】

光重合は、また、スペクトル感受性を移動又は広げる光増感剤を、更なる添加剤 ( D ) として加えることにより促進できる。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及びチオキサントン、また特にイソプロピルチオキサントン、アントラキノン及び 3 - アシルクマリン誘導体、テルフェニル類、スチリルケトン類及び 3 - ( アロイルメチレン ) - チアゾリン類、カンホルキノン並びにまたエオシン、ローダミン及びエリト

50

ロシン染料である。上記のアミン類も、例えば光増感剤として考慮し得る。

【0199】

硬化工程、特に着色組成物（例えば、二酸化チタンにより着色された組成物）の場合は、熱条件下で遊離基を形成する組成物である付加的な添加剤（D）の使用により補助されてもよく、例えばアゾ化合物、例としては、2,2 - アゾビス（4 - メトキシ - 2,4 - ジメチルバレロニトリル）、トリアジン、ジアゾスルフィド、ペンタアザジエン又はペルオキシ化合物、例としては過酸化水素若しくはペルオキシカーボネート、例えばヨーロッパ特許第245,639号に記載されたtert - ブチルヒドロペルオキシドである。

【0200】

組成物は、例えば光還元性染料、例としてはキサントゲン、ベンゾキサントゲン、ベンゾチアキサントゲン、チアジン、ピロニン、ポルフィリン若しくはアクリジン染料及び/又は放射線開裂性トリハロメチル化合物を更なる添加剤（D）として含んでもよい。同様の組成物は、例えばヨーロッパ特許第445,624号に記載されている。

10

【0201】

更なる慣用の添加剤（D）は、意図される用途に依存して、蛍光増白剤、充填剤、例えばカオリン、タルカム、パライト、石膏、白亜又はケイ酸塩様充填剤、顔料、染料、湿潤剤及び流れ改良剤である。厚さがあり着色された塗膜の硬化のために、米国特許第5,013,768号に記載されているように、マイクロガラスビーズ又は粉末ガラス繊維の添加が適切である。

【0202】

組成物は、着色量及び/又は白色若しくは着色顔料も含み得る。意図される用途に依存して、無機及び有機顔料の両方が使用され得る。そのような添加剤は、当業者に既知であり、その幾つかの例としては、二酸化チタン顔料、例えばルチル若しくはアナターゼ型のもの、カーボンブラック、酸化亜鉛、例としては亜鉛華、酸化鉄、例としては、黄色酸化鉄、赤色酸化鉄、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、群青、コバルトブルー、ピスマスバナデート、カドミウムイエロー及びカドミウムレッドである。有機顔料の例としては、モノ及びビスアゾ顔料並びにその金属錯体、フタロシアン顔料、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、キナクリドン及びトリフェニルメタン顔料並びにジケト - 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、プンズイミダゾロン及びキノフタロン顔料である。顔料は、個別にまたは配合物において混合して使用し得る。意図される用途に依存して、顔料は、業界に慣用の量で組成物に添加され、例えば全重量に基づき1 ~ 60重量%又は10 ~ 30重量%の量である。

20

30

【0203】

組成物は、例えば多種多様な有機着色剤も含んでよく、例えばアゾ染料、メチン染料、アントラキノン染料及び金属錯体染料である。慣用の濃度は、例えば全重量に基づき0.1 ~ 20%、特に1 ~ 5%である。添加剤の選択は、当該の使用分野及びその分野に所望される特性に依存する。上記の添加剤（D）は業界に慣用であり、したがって業界に慣用の量で使用される。

【0204】

特定の場合において、式（I）の光開始剤の2種以上の混合物を使用することが有利であり、例えば調製の間直接形成される混合物の使用が有利である。勿論、既知の光開始剤（E）との混合物の使用も可能であり、例えばカンファーキノン、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、例えば - ヒドロキシシクロアルキルフェニルケトン類若しくは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、 - ヒドロキシ - 若しくは - 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 - モルホリノ - エタン、（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、4 - アロイル - 1,3 - ジオキサラン類、ベンゾインアルキルエーテル類及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類及びその誘導

40

50

体、二量体フェニルグリオキサレート類、ペルエステル類、例えばヨーロッパ特許第126,541号に記載されたベンゾフェノンテトラカルボン酸ペルエステル類、モノアシルホスフィンオキシド類、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、ビスアシルホスフィンオキシド類、例えばビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-(2,4,4-トリメチル-ペンタ-1-イル)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若しくはビス(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、トリアシルホスフィンオキシド類、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-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、ヘキサアリーールビスイミダゾール/共開始剤系、例えば2-メルカプトベンゾチアゾール、フェロセニウム化合物若しくはチタノセン類と一緒のオルト-クロロヘキサフェニル-ビスイミダゾール、例えばジシクロペンタジエニル-ビス(2,6-ジフルオロ-3-ピロロ-フェニル)チタン又はボラート光開始剤との混合物である。式(I)のラジカル硬化剤及び場合により更なるラジカル硬化剤に加えて、本発明の光開始剤がハイブリッド系、即ち、ラジカル性及びカチオン性の両方で硬化しうる系、において使用される場合、米国特許第4,950,581号、第18欄、第60行~第19欄、第10行目に記載されているように、カチオン性光開始剤、例えば過酸化ベンゾイル(他の適切な過酸化物は、米国特許第4,950,581号、第19欄、第17行~第25行目に記載されている。)、芳香族スルホニウム、ホスホニウム又はヨードニウム塩が使用される。

10

20

## 【0205】

光重合性組成物は、光開始剤を、組成物に基づき0.05~15重量%、好ましくは0.1~5重量%の量で有利に含有する。示された光開始剤の量は、光開始剤の混合物が使用される場合、添加される全ての光開始剤の合計、即ち光開始剤(B)又は光開始剤(B)+(E)のいずれかに関する。

## 【0206】

光重合性組成物は、多様な目的のために使用されてよく、例えば木材又は金属のためのプリントインク、クリアラッカー、白色表面塗膜組成物、着色表面塗膜組成物として、とりわけ紙、木材、金属又はプラスチックへのための粉末塗膜組成物として、構造物及び道路のマーキングのための日光硬化性塗料として、写真による複製工程のため、ホログラフ記録材料のため、画像記録工程のため又は有機溶媒により若しくは水性/アルカリ性媒体を使用して現像されるプリント板の生産のため、スクリーンプリント用マスクの生産のために、歯科充填化合物として、接着剤として、感圧接着剤として、積層樹脂として、腐蝕レジスト又は永久レジストとして、液体膜又は乾燥膜として、光構造的誘電体として、電子回路のはんだマスクとして、あらゆる種類のスクリーン又はプラズマディスプレイ及びエレクトロルミネッセンスディスプレイの製造工程における生産構造のためのカラーフィルターの製造における、光スイッチ、光格子(干渉格子)の製造における、例えば米国特許第4,575,330号に記載されたような塊硬化(透明金型内のUV硬化)の方法又はステレオリトグラフ工程を使用する3次元物品の製造における、複合材料(例えば、場合によりガラス繊維及び/又は他の繊維並びに他の補助剤を含んでよいスチレンポリエステル類)及び他の厚層組成物の製造における、電子部品の塗膜又はシールにおけるレジストとして、或いは光ファイバーの塗膜として使用され得る。組成物は、光学レンズ、例えばコンタクトレンズ又はフレネルレンズの製造において及び医学装置、補助器具又は移植材料の製造においても適切である。組成物は、例えば、ドイツ国特許第19,700,064号及びヨーロッパ特許第678,534号に記載されているように、熱互変性質を有するゲルの製造にも使用されうる。

30

40

## 【0207】

式(I)の化合物は、また、乳化、ビーズ若しくは懸濁重合の開始剤として又は液晶モノ

50

マー及びオリゴマーの配向状態を固定させる開始剤として並びに有機材料に染料を固着させる開始剤として使用し得る。

【0208】

本発明の光硬化性組成物は、例えば、すべての種類の基板の塗膜材料として適切であり、例えば木材、織物、紙、セラミック、ガラス、プラスチック、例としては、特に膜の形態におけるポリエステル類、ポリエチレンテレフタレート、ポリオレフィン類又は酢酸セルロース及び金属、例としてはAl、Cu、Ni、Fe、Zn、Mg又はCo及びGaAs、Si又はSiO<sub>2</sub>であり、それに保護層が塗布されるか、又は画像が画像様に曝露されて塗布される。

【0209】

基板の塗布は、液体組成物、溶液又は懸濁液を基板に適用して実施できる。溶媒の選択及び濃度は、主に組成物の性質及び塗布方法により決定される。溶媒は不活性、即ち成分と化学反応を起こすべきではなく、塗布操作の後に乾燥して除去できるべきである。適切な溶媒の例としては、ケトン類、エーテル類及びエステル類、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、ジオキサソ、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、n-酢酸ブチル及び3-エトキシ-プロピオナートである。配合物は、既知の塗布方法により基板に均一に塗布し、例えばスピンコート、浸漬、ナイフコート、カーテン注ぎ、ブラシによる塗布又はスプレー、特に静電気スプレー及びリバースロールコート、並びに電気泳動塗装である。また、感光層を柔軟な支持体に一時的に塗布し、次に積層により層を移動して最終基板に塗布することも可能である。

【0210】

塗布量（層厚）及び基板（層支持体）の種類は、使用が望まれる分野に依存する。乾燥塗膜厚の範囲は、一般的に約0.01 μm~100 μmを超える値、好ましくは0.02~2 cmの値が含まれる。

【0211】

光硬化を使用する更なる分野は、金属塗布の分野、例えば金属板及び管、缶又はボトルクロージャーの表面塗布の分野であり、プラスチック塗膜、例えばPVCに基づく床又は壁被覆剤の光硬化の分野である。紙塗膜の光硬化の例としては、無色表面塗膜をラベル、レコードジャケット又はブックカバーに適用することである。

【0212】

本発明による組成物の光感受性は、一般的に約200 nm~約600 nmの範囲（UV領域）である。適切な放射線は、例えば日光又は人工光源に存在する。したがって、多数の広範囲な種類の光源を使用し得る。点光源及び平板形放射体（ランプカーペット）も適切である。その例としては、炭素アーク灯、キセノンアーク灯、中圧、高圧及び低圧水銀アーク灯、適切ならば金属ハロゲン化物によりドープされている（金属ハロゲン化物灯）、マイクロ波-励起金属蒸気灯、エキシマー灯、超化学線蛍光灯、蛍光灯、アルゴンフィラメント灯、電子フラッシュ灯、写真用投光照明灯、発光ダイオード（LED）、電子ビーム及びX線である。ランプと照射される基板との距離は、意図される用途及びランプの種類及び強さにより変えることができ、例えば2 cm~150 cmであり得る。レーザー光源、例えばエキシマレーザー、例としては248 nmで照射するKrypton-Fレーザーが特に適切である。可視範囲におけるレーザーもまた使用できる。

【0213】

既に上述したように、本発明による工程において、硬化は電磁線による照射のみにより実施することができるが、硬化される配合物の組成に依存して、照射の前、間、後の熱硬化が有利である。熱硬化は、当業者に既知の方法により実施される。硬化は、一般的にオープン、例えば空気循環炉、ホットプレート又はIRランプによる照射により実施される。使用される結合剤系に依存して、補助を用いないで室温での硬化も可能である。硬化温度は、一般的に室温~150 °C、例えば25 °C~150 °C 又は50 °C~150 °C である。粉

10

20

30

40

50

未塗膜組成物又は「コイルコート」表面塗膜の場合は、硬化温度は、更に高温であってよく、例えば350 までである。

【0214】

本発明によると、配合物が熱硬化性成分(C)を含む場合、熱乾燥又は硬化触媒を付加的な添加剤(D)として配合物に添加することも可能である。可能な乾燥触媒又は熱硬化触媒の例は、有機金属化合物、アミン類及びノ又はホスフィン類である。有機金属化合物は、例えば金属カルボキシラート類、特に金属Pb、Mn、Co、Zn、Zr若しくはCuのもの又は金属錯体、特に金属Al、Ti若しくはZrのもの、或いは有機金属化合物、例えば有機錫化合物である。金属カルボキシラート類の例としては、Pb、Mn若しくはZnのステアラート類、Co、Zn若しくはCuのオクタート類、Mn及びCoのナフテナート類又は対応するリノレアート類若しくはタラート類である。金属キレート類の例としては、アセチルアセトン、エチルアセチルアセタート、サリチルアルデヒド、サリチルアルドキシム、o-ヒドロキシアセトフェノン若しくはトリフルオロアセチルアセタートのアルミニウム、チタン又はジルコニウムキレート類及びこれらの金属のアルコキシド類である。有機錫化合物の例としては、酸化ジブチル錫、ジブチル錫ジラウラート及びジブチル錫ジオクタートである。アミン類の例としては、特に第三級アミン類、例えばトリブチルアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-ジメチルエタノールアミン、N-エチルモルホリン、N-メチルモルホリン又はジアザビシクロオクタン(トリエチレンジアミン)及びその塩である。更なる例としては、第四級アンモニウム塩、例えばトリメチルベンジルアンモニウムクロリドである。ホスフィン類、例えばトリフェニルホスフィンも硬化触媒として使用できる。適切な触媒は、また、例えばJ. Bielemann, Lackadditive, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1998, pages 244-247に記載されている。その例としては、カルボン酸類、例えばp-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸及びジノニルナフタレンジスルホン酸である。例えば、潜在又はブロックされたスルホン酸類も使用され、酸がイオン又は非イオンになることを阻止することが可能である。

10

20

【0215】

そのような触媒は、業界に慣用であり、当業者に既知である濃度で使用される。

【0216】

本発明は、また、エチレン性で不飽和の二重結合の少なくとも1個を有する、非-揮発性モノマー、オリゴマー又はポリマー化合物の光重合の方法に関し、その方法において、上記に記載された組成物は、200nm~600nmの範囲の電磁線によって照射される。

30

【0217】

本発明は、また、上記に記載された組成物の使用並びに着色及び非着色表面塗膜、粉末塗膜組成物複合体及びガラス繊維ケーブル塗膜の調製方法に関する。

【0218】

本発明は、また、少なくとも一つの面が上記に記載された組成物により塗布されている塗布基板に関する。

【0219】

【実施例】

40

下記の実施例は本発明を更に詳細に説明するが、本発明を実施例に限定するものではない。部及び%は、特記のない限り、記載の残りの部分及び請求項において、重量部及び重量%である。炭素原子3個以上を有するアルキル基の記述が、異性体へ参照せずに、される場合、常にn-異性体が意図されている。

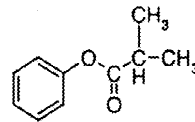
【0220】

実施例A：光開始剤単位の調製

A1：下記式：

【0221】

【化74】



## 【0222】

## のフェニルイソブチラートの調製

温度計、冷却装置及び滴下漏斗を具備したフラスコ中に、フェノール176.6gをアルゴン下に5で冷却した。40分かけて、イソ-ブチル酸クロリド250gを、滴下して加え、溶液を5で1時間攪拌した。温度を室温に上げて、攪拌を2時間続けた。混合物を、蒸留(沸点95~100(20mbar))して、純粋な生成物298gを得た(97%)。

10

## 【0223】

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]: 7.39(m, 2H 芳香族); 7.22(m, 1H 芳香族) 7.10(m, 2H 芳香族); 3.54(q x q,  $J=6.99$ , 1H); 1.33(d,  $J=7.00$ , 6H, 2  $\text{CH}_3$ ).

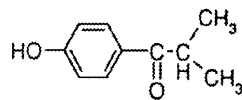
## 【0224】

A2: 下記式:

## 【0225】

## 【化75】

20



## 【0226】

## の1-(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチル-1-プロパノンの調製

温度計、冷却装置及び滴下漏斗を具備したフラスコ中に、塩化アルミニウム580.8gをクロロベンゼン1リットルにアルゴン下、0~5で加えた。混合物を室温で45分間攪拌した。温度を20~25に保持しながら、A1に記載したように調製した生成物298gを45分かけて滴下して加えた。得られた懸濁液を室温で2日間攪拌した。混合物を、氷(3kg)及び塩酸(450ml)の混合物に注ぎ、トルエンで抽出した。有機相を塩水で洗浄した。MgSO<sub>4</sub>で乾燥し、濾過した後、溶媒を真空中で除去した。水1リットルを残渣に加え、温度を20に保持しながら、30%水酸化ナトリウム溶液により溶液のpH値を14に上げた。溶液を酢酸エチルで抽出した。水性相を0に冷却し、濃塩酸によりpH値を0に調整し、有機相をMgSO<sub>4</sub>で乾燥し、濾過し、溶媒を真空中で除去して、得られた液体を冷凍庫で凝固した。白色の固形物の形態で純粋な生成物(213g、71%)を得た。

30

## 【0227】

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]: 7.90(m, 2H 芳香族); 6.94(m, 2H 芳香族); 3.54(q x q,  $J=6.84$ , 1H); 1.20(d,  $J=6.82$ , 6H, 2  $\text{CH}_3$ ).

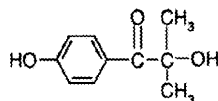
40

## 【0228】

A3: 下記式:

## 【0229】

## 【化76】



## 【0230】

50

の 2 - ヒドロキシ - 1 - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) - 2 - メチル - 1 - プロパノンの調製

A 2 で調製した生成物 2.13 g をジオキサン 47.5 ml に含む溶液を、0 に冷却した。温度を 10 ~ 15 に保持しながら、臭素 2.28 g を 1 時間かけて滴下して加えた。橙色の混合物を室温で 2 時間攪拌した。溶液を水 ( 5.4 リットル ) に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機相を  $MgSO_4$  で乾燥し、濾過し、溶媒を真空中で除去して、褐色の油状物を得た。水 3 リットルを油状物に加え、形成されたベージュ色の乳濁液を、30% 水酸化ナトリウム溶液 65.0 g で処理した。混合物を室温で 3 時間攪拌した。次に濃  $HCl$  の 2.93 ml を加えて溶液の pH 値を 7 に調整した。得られた白色の懸濁液を 0 で 4 時間、室温で一晩攪拌した。次に混合物を 5 に冷却し、濾過した。結晶を水で洗浄し、真空中に 40 で乾燥した。最初に、濁白色の結晶の形態で 137.8 g を得た。更に、抽出した母液から汚染された化合物 47.8 g を得た。両方の生成物をトルエンで精製し、純粋な生成物 135 g ( 58% ) 及び完全に純粋ではない生成物 27 g ( 12% ) を単離した。

10

【 0 2 3 1 】

$^1H-NMR$  ( $DMSO-d_6$ ) [ppm] : 10.23(s, OH); 8.12(m, 2 H 芳香族); 6.79(m, 2 H 芳香族); 5.59(s, OH); 1.37(s, 6 H, 2  $CH_3$ ) 分析: 計算値: C 66.65; H 6.71 ; 実測値: C 65.60; H 6.52.

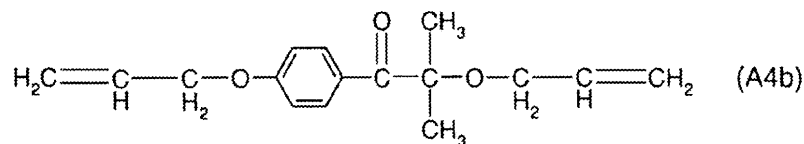
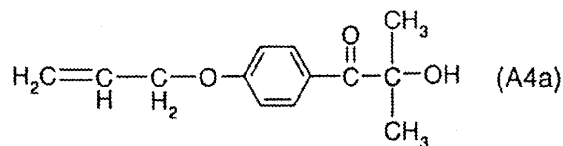
【 0 2 3 2 】

A 4 : 下記式 :

【 0 2 3 3 】

20

【 化 7 7 】



30

【 0 2 3 4 】

の 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - [ 4 - ( 2 - プロペニルオキシ ) フェニル ] - 1 - プロパノン ( 4 A a ) 及び 2 - メチル - 2 - ( 2 - プロペニルオキシ ) - 1 - [ 4 - ( 2 - プロペニルオキシ ) フェニル ] - 1 - プロパノン ( 4 A b ) の調製

A 3 の記載で調製した化合物 7.5 g をジメチルスルホキシド (  $DMSO$  ) 300 ml に含む溶液を、 $NaH$  ( 2.0 g ; 油中 55 ~ 60% ) を  $DMSO$  の 950 ml に含む懸濁液に、アルゴン下に室温で 1 時間かけて加えた。溶液を、室温で 15 分間、35 ~ 40 で 15 分間攪拌した。臭化アリル 38.7 ml を  $DMSO$  の 75 ml に含む溶液を、15 分かけて加え、得られた混合物を 45 で 30 分間加熱した。橙色の混合物を氷 / 水混合物 ( 2.5 リットル ) に注ぎ、tert - ブチルメチルエーテルで抽出した。有機相を水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。濾過し、溶媒を蒸発させて除去し、クロマトグラフィー ( 溶離剤 : ヘキサン / 酢酸エチル 5 : 1 ~ 4 : 1 ) に付して、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - [ 4 - ( 2 - プロペニルオキシ ) フェニル ] - 1 - プロパノン ( 53 g、58% ) を、薄い黄色を帯びた固形物の形態で、2 - メチル - 2 - ( 2 - プロペニルオキシ ) - 1 - [ 4 - ( 2 - プロペニルオキシ ) フェニル ] - 1 - プロパノン ( 17.6 g、16% ) を、油状物の形態で得た。

40

【 0 2 3 5 】

A 4 a : 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - [ 4 - ( 2 - プロペニルオキシ ) フェニル

50

〕 - 1 - プロパノン :

U.V. (CH<sub>3</sub>CN) 273nmで最大(e 16 482). IR(KBr フィルム, cm<sup>-1</sup>): 3452(OH); 1663(CO). <sup>1</sup>H - NMR (CDCl<sub>3</sub>) [ppm]: 8.02(m, 2 H 芳香族); 6.92(m, 2 H 芳香族); 6.01(m, 1 H, アリル); 5.37(m, 2 H, アリル); 4.60(m, 2 H, CH<sub>2</sub>-O); 4.28(s, OH); 1.62(s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>) [ppm]: 162.5(C<sub>arom</sub>-O); 132.5(CH アリル); 132.4(芳香族); 118.3(CH<sub>2</sub> アリル); 114.4(芳香族); 75.8(C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH); 69.0(CH<sub>2</sub>-O-Ph); 28.8(CH<sub>3</sub>). 分析: 計算値: C 70.89; H 7.32; 実測値: C 70.86; H 7.42

A 4 b : 2 - メチル - 2 - ( 2 - プロペニルオキシ ) - 1 - [ 4 - ( 2 - プロペニルオキシ ) フェニル ] - 1 - プロパノン

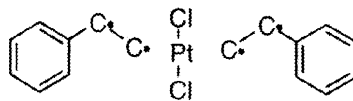
U.V. (CH<sub>3</sub>CN) 275 nmで最大(e 16 467). <sup>1</sup>H - NMR (CDCl<sub>3</sub>) [ppm]: 8.30(m, 2 H 芳香族); 6.92(m, 2 H 芳香族); 6.05(m, 1 H, アリル); 5.80(m, 1 H, アリル); 5.45-5.08(m, 4 H, アリル); 4.60(m, 2 H, CH<sub>2</sub>-O); 3.82(m, 2 H, CH<sub>2</sub>-O); 1.54(s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>).

【 0 2 3 6 】

実施例 B : 下記式 :

【 0 2 3 7 】

【 化 7 8 】



10

20

【 0 2 3 8 】

の触媒の調製

新たに蒸留したスチレン 20 ml 及び塩化白金 (II) 1 g を室温で 40 時間攪拌した。橙色の懸濁液を濾過し、得られた固形物をトルエン及びヘキサンで洗浄した。

【 0 2 3 9 】

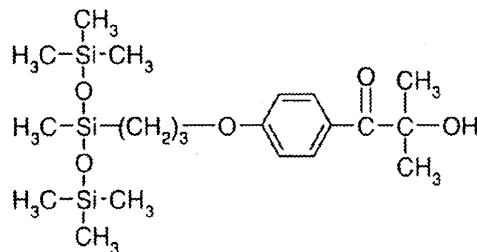
<sup>1</sup>H - NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) : 7.35(m, 5 H 芳香族); 6.72(dd, J = 10.9, J = 17.6, 1 H, Ph-CH); 5.81(d, J = 17.6, 1 H); 5.25(d, J = 10.8, 1 H). 分析: 計算値: C 40.52; H 3.40; 実測値: C 40.45; H 3.03.

【 0 2 4 0 】

実施例 1 : 下記式 :

【 0 2 4 1 】

【 化 7 9 】



30

40

【 0 2 4 2 】

( 式中、n は 1 であり、m 及び p は 0 であり、x は 1 であり、R<sub>1</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>、R<sub>13</sub> 及び R<sub>14</sub> は、CH<sub>3</sub> であり、Y は、-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O- であり、X は OH である )。

【 0 2 4 3 】

2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - [ 4 - ( 2 - プロペニルオキシ ) フェニル ] - 1 - プロパノンの 1 当量及び 1, 1, 1, 3, 5, 5, 5 - ヘプタメチルトリシロキサン の 1 当量をトルエンに含む混合物を、塩化アルミニウムに支持された Pt 触媒の 0.012 当量

50

(Pt 含量に基づき 120 ppm) の存在下に 90 で 18 時間加熱した。次に混合物を濾過し、得られた溶液を活性炭で処理した。濾過し、蒸発させて溶媒を除去して、化合物を油状物の形態で定量的に得た。

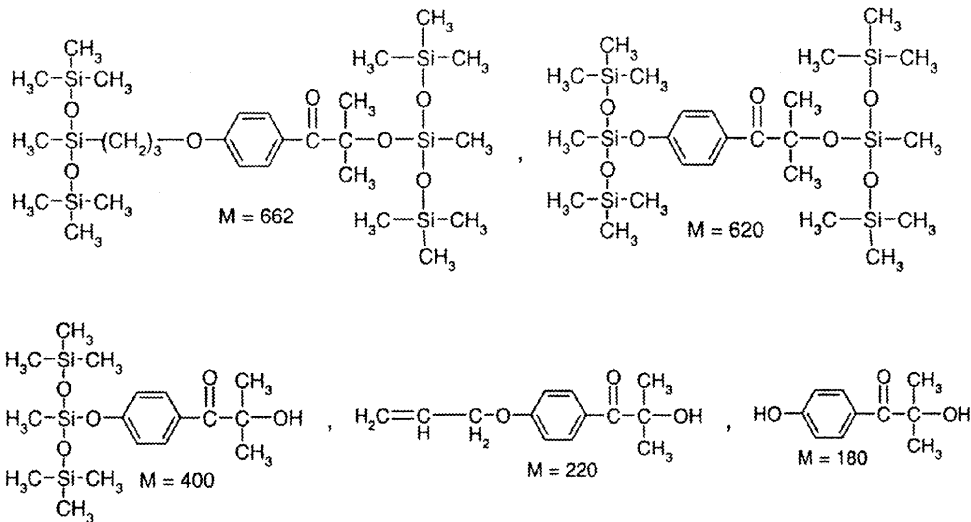
## 【0244】

U.V. (CH<sub>3</sub>CN) 274nm で最大 (16 299). <sup>1</sup>H - NMR (CDCl<sub>3</sub>) [ppm]: 8.02(m, 2 H, ArH); 6.94(m, 2 H, ArH); 4.30(s, OH); 3.99(m, 2 H, Ph-OCH<sub>2</sub>); 1.83(m, 2 H, Ph-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 1.59(s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>); 0.58(m, 2 H, CH<sub>2</sub>-Si); 0.05(s, 21 H, 7 Si-CH<sub>3</sub>). m/z (EI) 427(M<sup>+</sup>-15); 質量スペクトルによると、少量の更なる化合物も存在した: 647(M<sup>+</sup>-15); 605(M<sup>+</sup>-15); 385(M<sup>+</sup>-15); 220(M<sup>+</sup>); 180(M<sup>+</sup>).

標記生成物 M=442

## 【0245】

## 【化80】



## 【0246】

試料をフラッシュクロマトグラフィーにより精製し、M = 442 及び純度 85% (ガスクロマトグラフィーにより測定) の生成物を得た。不純物が M = 400 の生成物の結果として残存した。

## 【0247】

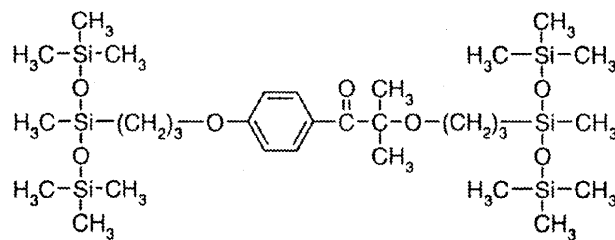
U.V. (CH<sub>3</sub>CN) 274nm で最大 (16 761).

## 【0248】

実施例 2 : 下記式 :

## 【0249】

## 【化81】



## 【0250】

(式中、x は 2 であり n は 1 であり、m 及び p は 0 であり、R<sub>1</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>、R<sub>13</sub> 及び R<sub>14</sub> は、CH<sub>3</sub> であり、Y 及び X<sub>1</sub> は、-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O- である)。

## 【0251】

10

20

30

40

50

2 - メチル - 2 - ( 2 - プロペニルオキシ ) - 1 - [ 4 - ( 2 - プロペニルオキシ ) フェニル ] - 1 - プロパノンの 1 モル当量及び 1 , 1 , 1 , 3 , 5 , 5 , 5 - ヘプタメチルトリシロキサンの 1 モル当量を使用して、実施例 1 に記載の方法により、実施例 2 の化合物を得た。

【 0 2 5 2 】

U.V. (CH<sub>3</sub>CN) 275 nm で最大 ( 14 666 ). <sup>1</sup>H - NMR (CDCl<sub>3</sub>) [ ppm ] : 8.30(m, 2 H, 芳香族); 6.87(m, 2 H, 芳香族); 3.98(m, 2 H, Ph-OCH<sub>2</sub>); 3.23(m, 2 H, Ph-C(O)-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-OCH<sub>2</sub>); 1.80(m, 2 H, Ph-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 1.54(m, 2 H, Ph-C(O)-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 1.50(s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>); 0.60(m, 2 H, CH<sub>2</sub>-Si); 0.34(m, 2 H, CH<sub>2</sub>-Si); 0.10(m, 42 H, 14 Si-CH<sub>3</sub>). m/z(Cl): 705(MH<sup>+</sup>); 質量スペクトルによると、少量の異なる化合物も存在した: 663(MH<sup>+</sup>); 621(MH<sup>+</sup>); 443(MH<sup>+</sup>); 401(MH<sup>+</sup>); 459(MH<sup>+</sup>); 265(MH<sup>+</sup>); 239(MH<sup>+</sup>).

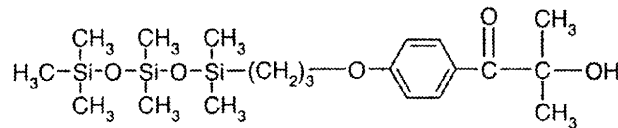
M=662, M=620, M=442, M=440 cf. 実施例 1 に示された構造。値 MH<sup>+</sup>=459, 265 及び 239 は、異なるシロキサン鎖に割り当てられた。

【 0 2 5 3 】

実施例 3 : 下記式 :

【 0 2 5 4 】

【 化 8 2 】



20

【 0 2 5 5 】

( 式中、x、n 及び p は 1 であり、m は 0 であり、R<sub>1</sub>、A<sub>1</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>、R<sub>13</sub> 及び R<sub>14</sub> は、CH<sub>3</sub> であり、Y は、-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O- であり、X は OH である )。

【 0 2 5 6 】

2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - [ 4 - ( 2 - プロペニルオキシ ) フェニル ] - 1 - プロパノンの 1 モル当量及び 1 , 1 , 3 , 3 , 5 , 5 , 5 - ヘプタメチルトリシロキサンの 1 モル当量を反応させて、実施例 1 に記載の方法により、実施例 3 の化合物を得た。

30

【 0 2 5 7 】

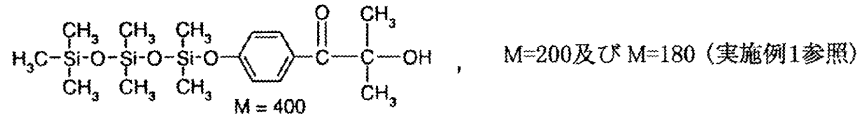
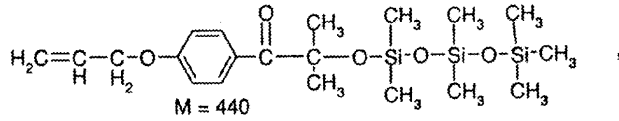
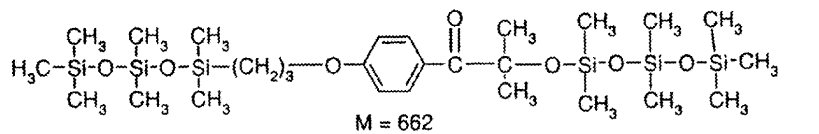
U.V. (CH<sub>3</sub>CN) 274nm で最大 ( 24 989 ). <sup>1</sup>H - NMR (CDCl<sub>3</sub>) [ ppm ] : 7.94(m, 2 H 芳香族); 6.81(m, 2 H 芳香族); 4.34(OH); 3.91(m, 2 H, Ph-OCH<sub>2</sub>); 1.80(m, 2 H, Ph-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 1.55(s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>); 0.57(m, 2 H, CH<sub>2</sub>-Si); 0.01(m, 21 H, 7 Si-CH<sub>3</sub>). m/z (EI) (% は GC-MS により測定): 663(MH<sup>+</sup>) (18%); 443(MH<sup>+</sup>) (57%); 441(MH<sup>+</sup>) (3%); 401(MH<sup>+</sup>) (3%); 221(MH<sup>+</sup>) (8); 181(MH<sup>+</sup>) (8%).

標記生成物 M=442

【 0 2 5 8 】

【 化 8 3 】

標題化合物 M=442



10

【0259】

試料をフラッシュクロマトグラフィーにより精製し、純粋な生成物 M = 442 を単離した。

【0260】

U.V. (CH<sub>3</sub>CN) 274 nmで最大( 27 180).

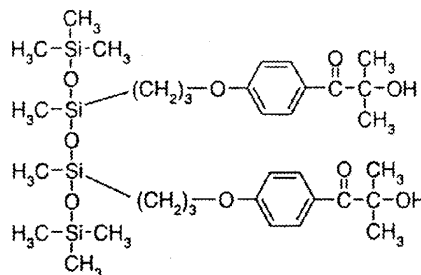
20

【0261】

実施例4：下記式：

【0262】

【化84】



30

【0263】

(式中、nは2であり、xは1であり、m及びpは0であり、R<sub>1</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>、R<sub>13</sub>及びR<sub>14</sub>は、CH<sub>3</sub>であり、Yは、-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-であり、XはOHである)。

【0264】

2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(2-プロペニルオキシ)フェニル]-1-プロパノンの2モル当量及び1, 1, 1, 3, 5, 7, 7, 7-オクタメチルテトラシロキサンの1モル当量をトルエン50mlに含む混合物を、スチレン/二塩化白金錯体(実施例Bの記載と同様にして調製)の0.01当量の存在下に60で18時間加熱した。更に、結晶0.1当量を加え、混合物を再び22時間加熱した。次に珪藻土(セライト)で濾過した。蒸発させて溶媒を除去して、茶色の油状物を得て、それを酢酸エチルに取り、活性炭で処理した。濾過し、蒸発させて溶媒を除去して、目的生成物を黄色の油状物の形態で定量的に得た。

40

【0265】

U.V. (CH<sub>3</sub>CN) 274で最大( 22 657). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) [ppm]: 7.91(m, 4 H 芳香族); 6.83(m, 4 H 芳香族); 4.21-3.85(m, 4 H, 2 Ph-OCH<sub>2</sub>); 1.76(m, 4 H, 2 Ph-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 1.52(br. s, 12 H, 4 CH<sub>3</sub>); 0.95(m, 2 H, CH<sub>2</sub>-Si); 0.55(m, 2 H, CH<sub>2</sub>-Si); 0.01

50

(m, 24 H, 8 Si-CH<sub>3</sub>). m/z(EI) 707(M<sup>+</sup>-15); 221(MH<sup>+</sup>).

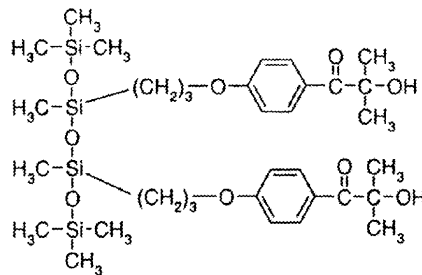
標記生成物: M=722; M=220 cf 実施例 1

【0266】

実施例 5: 下記式:

【0267】

【化85】



10

【0268】

(式中、nは2であり、p及びxは1であり、mは0であり、R<sub>1</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、R<sub>13</sub>及びR<sub>14</sub>は、CH<sub>3</sub>であり、Yは、-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-であり、XはOHである)。

【0269】

2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(2-プロペニルオキシ)フェニル]-1-プロパノンの2モル当量及び1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルトリシロキサンの1モル当量を使用して、実施例1に記載の方法により、実施例5の化合物を得た。

20

【0270】

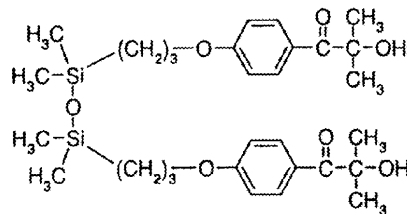
U.V.(CH<sub>3</sub>CN) 274で最大(25 286). <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>), [ppm]: 7.97(m, 4 H 芳香族); 6.78(m, 4 H 芳香族); 4.20(OH), 3.95(m, 4 H, 2 Ph-OCH<sub>2</sub>); 1.73(m, 4 H, Ph-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 1.49(s, 12 H, 4 CH<sub>3</sub>); 0.48(m, 4 H, 2 CH<sub>2</sub>-Si); 0.01(m, 18 H, 6 Si-CH<sub>3</sub>). m/z (CI) 631(M<sup>+</sup>-18); 613(M<sup>+</sup>-(2 x 18)); 221(MH<sup>+</sup>).

【0271】

実施例 6: 下記式:

【0272】

【化86】



30

【0273】

(式中、nは2であり、xは1であり、m及びpは0であり、R<sub>1</sub>、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、R<sub>13</sub>及びR<sub>14</sub>は、CH<sub>3</sub>であり、Yは、-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-であり、XはOHである)。

【0274】

2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(2-プロペニルオキシ)フェニル]-1-プロパノンの2モル当量及び1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンの1モル当量を使用して、実施例1に記載の方法により、実施例6の化合物を得た。<sup>1</sup>H-NMRスペクトルによると、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(2-プロペニルオキシ)フェニル]-1-プロパノン(出発物質“sm”)の約50%が未反応のままであった。

40

【0275】

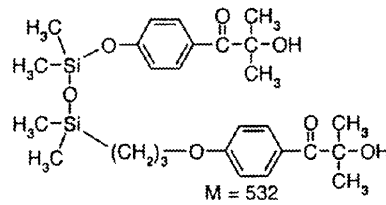
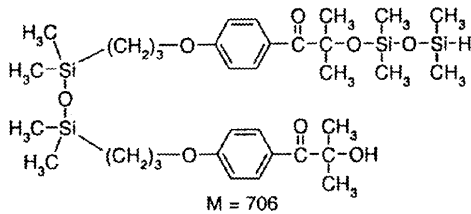
U.V.(CH<sub>3</sub>CN) 274で最大(32 443). <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) [ppm]: 8.19(m, 2 H 芳香

50

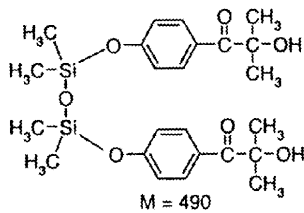
族 sm); 7.97(m, 4 H 芳香族); 6.78(m, 4 H 芳香族); 5.99(m, 1 H アリル sm); 5.31(m, 2 H アリル sm); 4.41(m, 2 H アリル sm); 4.20(br. s, OH); 3.95(m, 4 H, 2 Ph-OCH<sub>2</sub>); 1.80(m, 4 H, 2 Ph-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 1.56(s, 12 H, 4 CH<sub>3</sub>); 0.56(m, 4 H, 2 CH<sub>2</sub>-Si); 0.01(m, 12 H, 4 Si-CH<sub>3</sub>). m/z(CI) : 707(MH<sup>+</sup>); 575(MH<sup>+</sup>); 533(MH<sup>+</sup>); 491(MH<sup>+</sup>); 221(MH<sup>+</sup>); 181(MH<sup>+</sup>). 標記生成物 M=574

【 0 2 7 6 】

【 化 8 7 】



10



M=220及びM=180 (実施例1参照)

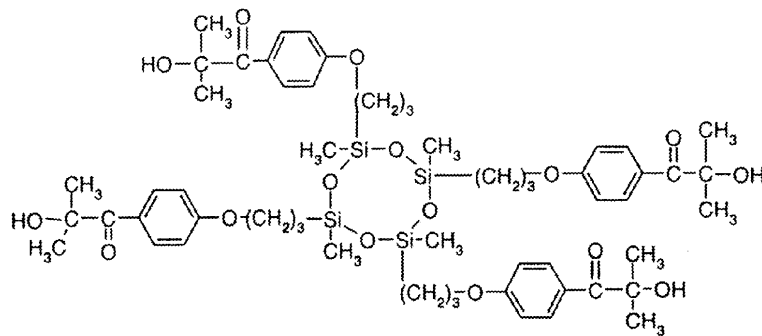
20

【 0 2 7 7 】

実施例 7 : 下記式 :

【 0 2 7 8 】

【 化 8 8 】



【 0 2 7 9 】

(式中、nは4であり、xは1であり、m及びpは0であり、A<sub>1</sub>及びA<sub>2</sub>は単結合であり、R<sub>1</sub>、R<sub>13</sub>及びR<sub>14</sub>は、CH<sub>3</sub>であり、Yは、-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-であり、XはOHである)。

40

【 0 2 8 0 】

2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - [ 4 - ( 2 - プロペニルオキシ ) フェニル ] - 1 - プロパノンの 4 モル当量及び 2 , 4 , 6 , 8 - テトラメチルシクロテトラシロキサンの 1 モル当量を使用して、実施例 1 に記載の方法により、実施例 7 の化合物を得た。<sup>1</sup>H - NMR スペクトルによると、反応の後、混合物は、まだ 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - [ 4 - ( 2 - プロペニルオキシ ) フェニル ] - 1 - プロパノン ( 出発物質 " sm " ) の約 3 6 % を含有していた。

【 0 2 8 1 】

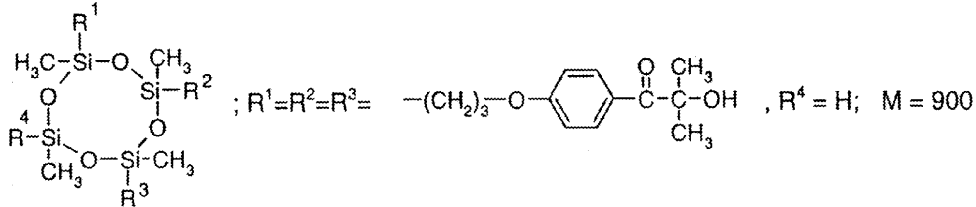
U.V. (CH<sub>3</sub>CN) 274で最大 ( 58 856 ). <sup>1</sup>H - NMR (CDCl<sub>3</sub>) [ppm] : 7.90(m, 8 H 芳香族); 6.77(m, 8 H 芳香族); 5.9(m, 1 H アリル sm); 5.25(m, 2 H アリル sm); 4.41(m,

50

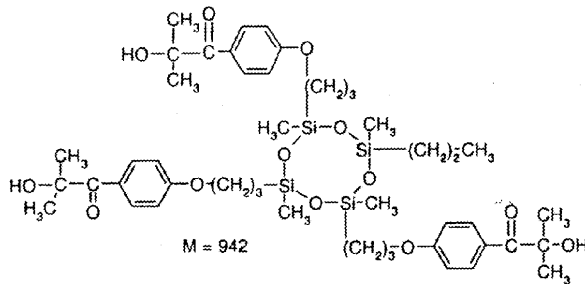
2 H アリル sm); 4.10(m, OH); 3.90(m, 8 H, 4 Ph-OCH<sub>2</sub>); 1.71(m, 8 H, 4 Ph-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 1.47(s, 24 H, 8 CH<sub>3</sub>); 0.54(m, 8 H, 4 CH<sub>2</sub>-Si); 0.01(m, 12 H, 4 Si-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C - NMR (CDCl<sub>3</sub>) [ppm]: 202.5(CO); 162.9, 162.5, 160.8(C<sub>arom</sub>-O); 132.3-114.0(芳香族); 75.9(C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH); 70.2(CH<sub>2</sub>-O-Ph); 28.6(CH<sub>3</sub>); 22.7(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-Ph); 13.0(CH<sub>2</sub>-Si); -0.7(CH<sub>3</sub>-Si); m/z(Cl): 1121(MH<sup>+</sup>); 943(MH<sup>+</sup>); 901(MH<sup>+</sup>); m/z 221(MH<sup>+</sup>); 標記生成物 M=1120

【 0 2 8 2 】

【 化 8 9 】



10



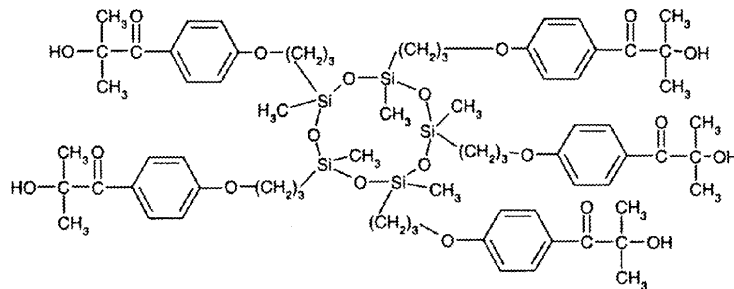
20

【 0 2 8 3 】

実施例 8 : 下記式 :

【 0 2 8 4 】

【 化 9 0 】



30

【 0 2 8 5 】

(式中、nは5であり、xは1であり、m及びpは0であり、A<sub>1</sub>及びA<sub>2</sub>は単結合であり、R<sub>1</sub>、R<sub>13</sub>及びR<sub>14</sub>は、CH<sub>3</sub>であり、Yは、-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-であり、XはOHである)。

【 0 2 8 6 】

2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - [ 4 - ( 2 - プロペニルオキシ ) フェニル ] - 1 - プロパノンの 5 モル当量及び 2 , 4 , 6 , 8 , 10 - ペンタメチルシクロペンタシロキサンの 1 モル当量を使用して、実施例 1 に記載の方法により、実施例 8 の化合物を得た。

【 0 2 8 7 】

U.V. (CH<sub>3</sub>CN) 275で最大( 61 882). <sup>1</sup>H - NMR (CDCl<sub>3</sub>) [ppm]: 7.87(m, 10 H 芳香族); 6.72(m, 10 H 芳香族); 4.10(m, OH); 3.7(m, 10 H, 5 Ph-OCH<sub>2</sub>); 1.7-0.8(m, 40

50

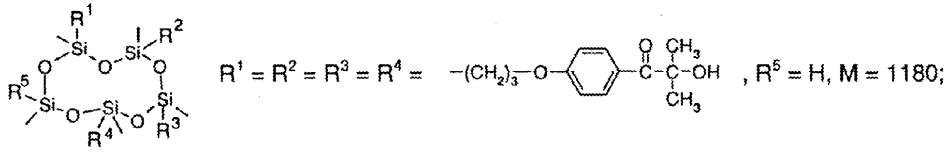
H, 5 Ph-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> and 10 CH<sub>3</sub>); 0.5(m, 10 H, 5 CH<sub>2</sub>-Si); 0.01(m, 15 H, 5 Si-CH<sub>3</sub>).  
m/z(Cl) : 1401(MH<sup>+</sup>); 1181(MH<sup>+</sup>); 960(MH<sup>+</sup>); 221(MH<sup>+</sup>).

標記生成物 M=1400

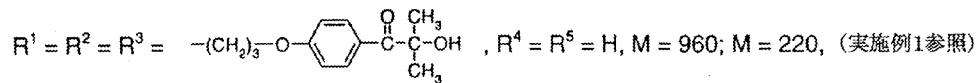
【 0 2 8 8 】

【 化 9 1 】

標題化合物 M=1400



10

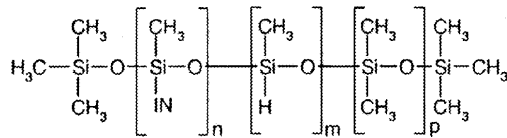


【 0 2 8 9 】

実施例 9 : 下記式 :

【 0 2 9 0 】

【 化 9 2 】



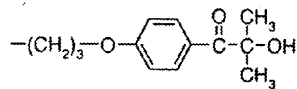
20

【 0 2 9 1 】

( 式中、 I N は下記式 :

【 0 2 9 2 】

【 化 9 3 】



30

【 0 2 9 3 】

であり、nは、約 0 . 8 であり、mは約 0 . 4 であり、pは、約 2 3 . 7 5 であり、xは 1 であり、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>、R<sub>13</sub>及びR<sub>14</sub>は、C H<sub>3</sub>であり、Yは、-( C H<sub>2</sub> )<sub>3</sub> - O - であり、XはOHである)。

【 0 2 9 4 】

2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - [ 4 - ( 2 - プロペニルオキシ ) フェニル ] - 1 - プロパノンの 2 9 モル当量及びメチルヒドロシロキサン基 6 ~ 7 モル%及び分子量 1 9 0 0 ~ 2 0 0 0 ( HMS 071、Gelest社、ドイツ国 ) を有するメチルヒドロシロキサン / ジメチルシロキサンコポリマーの 1 モル当量を使用して、実施例 1 に記載の方法により、実施例 9 の化合物を得た。<sup>1</sup>H - NMRスペクトルによると、混合物は、まだ 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - [ 4 - ( 2 - プロペニルオキシ ) フェニル ] - 1 - プロパノン ( 出発物質 “ sm ” ) の約 3 3 % を含有していた。<sup>1</sup>H - NMRスペクトルは、また、メチルヒドロシロキサン基の含量が 5 % であり、そのうち 6 7 % が光開始剤基 ( I N ) により置換されており、即ち n が 0 . 8 3、m が 0 . 4 1 及び p が 2 3 . 7 5 であった。

40

【 0 2 9 5 】

<sup>1</sup>H - NMR ( CDCl<sub>3</sub> ) [ ppm ] : 7.94(m, H 芳香族); 6.85(m, H 芳香族); 5.95(m, H ア

50

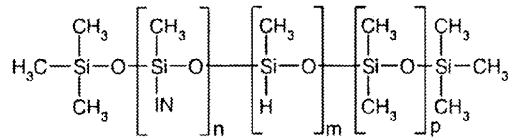
リル sm); 5.28(m, H アリル sm); 4.52(m, H アリル sm); 4.24(m, OH); 3.90(m, Ph-OC H<sub>2</sub>); 1.76(m, Ph-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 1.55(s, CH<sub>3</sub>); 0.56(m, CH<sub>2</sub>-Si); 0.01(m, Si-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C - N M R (CDCl<sub>3</sub>) : 202(CO); 163(C<sub>arom</sub>-O); 132.3-114.0(芳香族); 70.5(C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH); 6 8.9(CH<sub>2</sub>-O-Ph); 28.7(CH<sub>3</sub>); 22.8(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-Ph); 13.3(CH<sub>2</sub>-Si); 1.1, 1.0, 0.8(CH<sub>3</sub>-Si ).

【 0 2 9 6 】

実施例 1 0 : 下記式 :

【 0 2 9 7 】

【 化 9 4 】



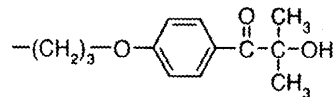
10

【 0 2 9 8 】

( 式中、 I N は下記式 :

【 0 2 9 9 】

【 化 9 5 】



20

【 0 3 0 0 】

である)。

【 0 3 0 1 】

2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - [ 4 - ( 2 - プロペニルオキシ ) フェニル ] - 1 - プロパノンの 1 モル当量 ( S i - H 基に基づき ) 及びメチルヒドロシロキサン基 ( VXL Fluid, Witco社 ) 1 . 7 8 mmol / g ( 樹脂 ) を有するメチルヒドロシロキサン / ジメチルシロキサンコポリマーの 1 モル当量を使用して、実施例 1 に記載の方法と同様にして、実施例 1 0 の化合物を得た。

30

【 0 3 0 2 】

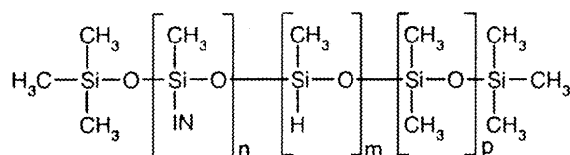
<sup>1</sup>H - N M R (CDCl<sub>3</sub>) [ ppm ] : 7.95(m, H 芳香族); 6.8(m, H 芳香族); 4.25(m, OH); 3.9(m, Ph-OCH<sub>2</sub>); 1.75(m, Ph-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 1.5(s, CH<sub>3</sub>); 0.55(m, CH<sub>2</sub>-Si); 0.01(m, Si-CH<sub>3</sub>).

【 0 3 0 3 】

実施例 1 1 : 下記式 :

【 0 3 0 4 】

【 化 9 6 】



40

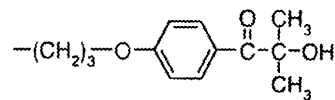
【 0 3 0 5 】

( 式中、 I N は下記式 :

【 0 3 0 6 】

50

【化97】



【0307】

である)。

【0308】

2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(2-プロペニルオキシ)フェニル]-1-プロパノンの1モル当量(Si-H基に基づき)及びメチルヒドロシロキサン基(Y 12183、Witco社)7.05mmol/g(樹脂)を有するメチルヒドロシロキサン/ジメチルシロキサンコポリマーの1モル当量を使用して、実施例1に記載の方法により、実施例11の化合物を得た。

【0309】

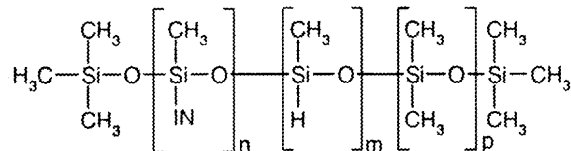
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]: 7.9(m, H 芳香族); 6.75(m, H 芳香族); 4.15(m, OH); 3.85(m, Ph-OCH<sub>2</sub>); 1.75(m, Ph-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 1.45(br. s, CH<sub>3</sub>); 0.55(m, CH<sub>2</sub>-Si); 0.01(m, Si-CH<sub>3</sub>).

【0310】

実施例12: : 下記式:

【0311】

【化98】

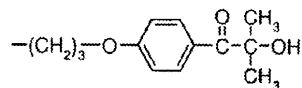


【0312】

(式中、INは下記式:

【0313】

【化99】



【0314】

である)。

【0315】

2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(2-プロペニルオキシ)フェニル]-1-プロパノンの1モル当量(Si-H基に基づき)及びメチルヒドロシロキサン基(Fluid L31、Witco社)15.62mmol/g(樹脂)を有するメチルヒドロシロキサン/ジメチルシロキサンコポリマーの1モル当量を使用して、実施例1に記載の方法により、実施例12の化合物を得た。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルによると、生成物は、まだ2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(2-プロペニルオキシ)フェニル]-1-プロパノン(出発物質“sm”)の約33%を含有していた。

【0316】

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]: 7.94(m, H 芳香族); 6.85(m, H 芳香族); 5.95(m, H ア

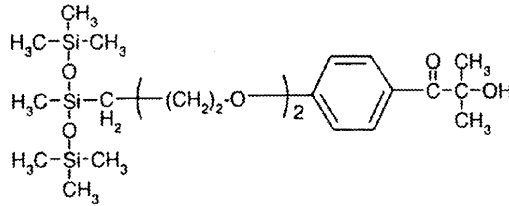
リル sm); 5.25(m, H アリル sm); 4.52(m, H アリル sm); 4.22(m, OH); 3.90(m, Ph-OC H<sub>2</sub>); 1.65(m, Ph-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 1.55(s, CH<sub>3</sub>); 0.6(m, CH<sub>2</sub>-Si); 0.01(m, Si-CH<sub>3</sub>).

【 0 3 1 7 】

実施例 1 3 : 下記式 :

【 0 3 1 8 】

【 化 1 0 0 】



10

【 0 3 1 9 】

1 - [ 4 - ( 2 - アリルオキシ - エトキシ ) フェニル ] - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - プロパン - 1 - オンの 1 モル当量及び 1 , 1 , 1 , 3 , 5 , 5 , 5 - ヘプタメチルトリシロキサンの 1 モル当量を使用して、実施例 1 に記載の方法により、実施例 1 3 の化合物を得た。

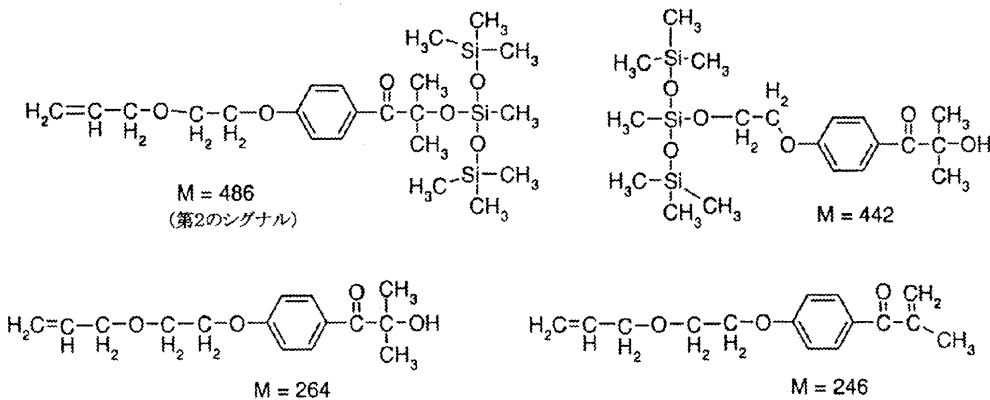
【 0 3 2 0 】

U.V. (CH<sub>3</sub>CN) 273 nm で最大 ( 13 811 ). <sup>1</sup>H - NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7.96(m, 2 H, 芳香族); 6 .87(m, 2 H, 芳香族); 4.38(OH); 4.09(m, 2 H, Ph-OCH<sub>2</sub>); 3.71(m, 2 H, Ph-O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>); 3.40(m, 2 H, Ph-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.53(m, 2 H, Ph-O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 1.53(s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>); 0.38(m, 2 H, CH<sub>2</sub>-Si); 0.01(m, 21 H, 7 Si- CH<sub>3</sub>). m/z(EI and CI) : 486(M<sup>+</sup>); 質量スペクトルによると、少量の下記の化合物も存在した: 486(M<sup>+</sup>)(第 2 信号); 442(M<sup>+</sup>); 264(M<sup>+</sup>)(第 2 信号); 246(M<sup>+</sup>); 238(M<sup>+</sup>). 値 M=264 ( 第 2 信号 ) 及び 238 は、異なるシロキサン鎖に割り当てられる。

20

【 0 3 2 1 】

【 化 1 0 1 】



30

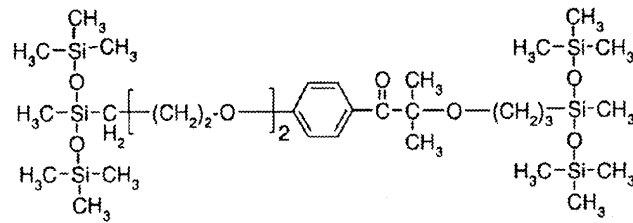
40

【 0 3 2 2 】

実施例 1 4 : 下記式 :

【 0 3 2 3 】

【 化 1 0 2 】



## 【0324】

2 - アリルオキシ - 1 - [ 4 - ( 2 - アリルオキシ - エトキシ ) フェニル ] - - 2 - メチル - プロパン - 1 - オンの 1 モル当量及び 1 , 1 , 1 , 3 , 5 , 5 , 5 - ヘプタメチルトリシロキサンの 2 モル当量を使用して、実施例 1 に記載の方法により、実施例 1 4 の化合物を得た。

10

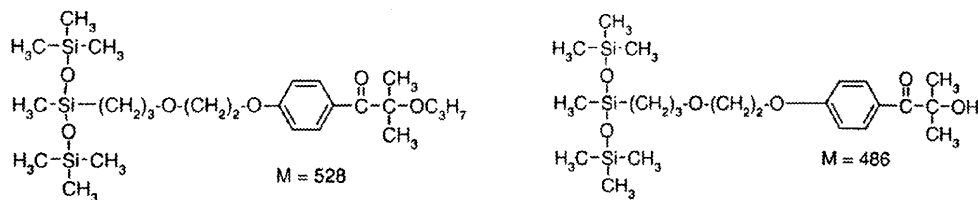
## 【0325】

U.V. (CH<sub>3</sub>CN) 276 nm で最大 ( 11 693 ). <sup>1</sup>H - NMR (CDCl<sub>3</sub>): 8.24(m, 2 H, 芳香族); 5.94(m, 2 H, 芳香族); 4.09(m, 2 H, Ph-OCH<sub>2</sub>); 3.71(m, 2 H, Ph-O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>); 3.40(m, 2 H, Ph-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3.13(m, 2 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-OCH<sub>2</sub>); 1.54(m, 4 H, Ph-O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-OCH<sub>2</sub>-C H<sub>2</sub> and C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 1.42(s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>); 0.38(m, 4 H, 2 CH<sub>2</sub>-Si); 0.01(m, 4 2 H, 14 Si - CH<sub>3</sub>). m/z(EI and CI) : 748(M<sup>+</sup>); 質量スペクトルによると、少量の 528(M<sup>+</sup>) 及び 486(M<sup>+</sup>) の化合物も存在した。

20

## 【0326】

## 【化103】



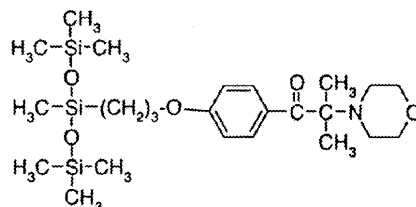
30

## 【0327】

実施例 1 5 : 下記式 :

## 【0328】

## 【化104】



40

## 【0329】

1 - ( 4 - アリルオキシ - フェニル ) - 2 - メチル - 2 - モルホリン - 4 - イル - プロパン - 1 - オンの 1 モル当量及び 1 , 1 , 1 , 3 , 5 , 5 , 5 - ヘプタメチルトリシロキサンの 1 モル当量を使用して、実施例 1 に記載の方法により、実施例 1 5 の化合物を得た。

## 【0330】

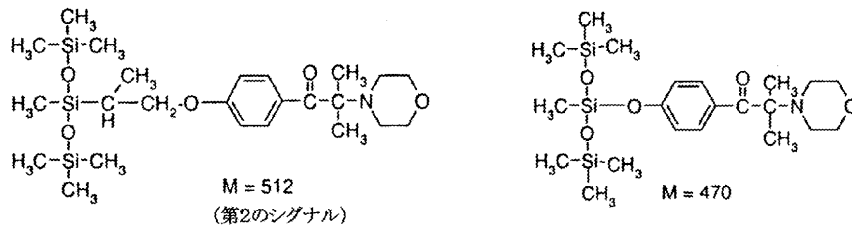
U.V. (CH<sub>3</sub>CN) 273 nm で最大 ( 15 248 ). <sup>1</sup>H - NMR (CDCl<sub>3</sub>): 8.47(m, 2 H, 芳香族); 6.79(m, 2 H, 芳香族); 4.09(t, 2 H, Ph-OCH<sub>2</sub>, J = 6); 3.58(m, 4 H, N=(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>=O); 2.46(m, 4 H, N=(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>=O); 1.73(m, 2 H, Ph-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.21(s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>); 0.49(m, 2 H, CH<sub>2</sub>-Si); 0.01(m, 21 H, 7 Si - CH<sub>3</sub>). m/z(EI and CI) : 512(MH<sup>+</sup>); 質量ス

50

ペクトルによると、少量の化合物 512(MH<sup>+</sup>) (第 2 信号) ; 470(MH<sup>+</sup>) 及び 265(MH<sup>+</sup>) . も存在した。値 MH<sup>+</sup>=265は、シロキサン鎖に割り当てられた。

【 0 3 3 1 】

【 化 1 0 5 】



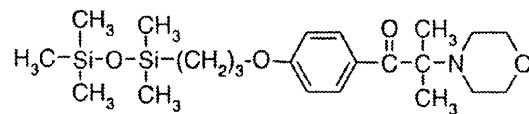
10

【 0 3 3 2 】

実施例 16 : 下記式 :

【 0 3 3 3 】

【 化 1 0 6 】



20

【 0 3 3 4 】

1 - ( 4 - アリルオキシ - フェニル ) - 2 - メチル - 2 - モルホリン - 4 - イル - プロパン - 1 - オンの 1 モル当量及び 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタメチルジシロキサン の 1 モル当量を使用して、実施例 1 に記載の方法により、実施例 16 の化合物を得た。

【 0 3 3 5 】

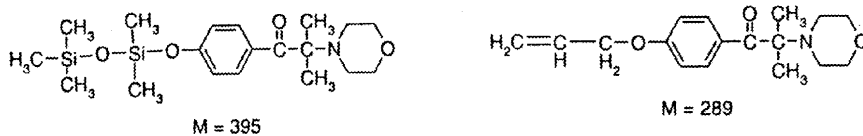
U.V. (CH<sub>3</sub>CN) 273 nmで最大( 14 281). <sup>1</sup>H - NMR (CDCl<sub>3</sub>): 8.51(m, 2 H, 芳香族); 6.79(m, 2 H, 芳香族); 3.90(t, 2 H, Ph-OCH<sub>2</sub>, J = 6); 3.60(m, 4 H, N=(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>=O); 2.48(m, 4 H, N=(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>=O); 1.77(m, 2 H, Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 1.23(s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>); 0.56(m, 2 H, CH<sub>2</sub>-Si); 0.01(m, 15 H, 5 Si-CH<sub>3</sub>). m/z(EI及びCI) : 438(MH<sup>+</sup>)(CI);

30

質量スペクトルによると、少量の化合物396(MH<sup>+</sup>) ; 及び290も存在した。

【 0 3 3 6 】

【 化 1 0 7 】

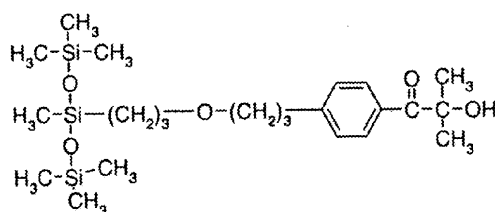


【 0 3 3 7 】

実施例 17 : 下記式 :

【 0 3 3 8 】

【 化 1 0 8 】



50

## 【 0 3 3 9 】

1 - [ 4 - ( 3 - アリルオキシ - プロピル ) フェニル ] - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - プロパン - 1 - オンの 1 モル当量及び 1 , 1 , 1 , 3 , 5 , 5 , 5 - ヘプタメチルトリシロキサンの 1 モル当量を使用して、実施例 1 に記載の方法により、実施例 1 7 の化合物を得た。

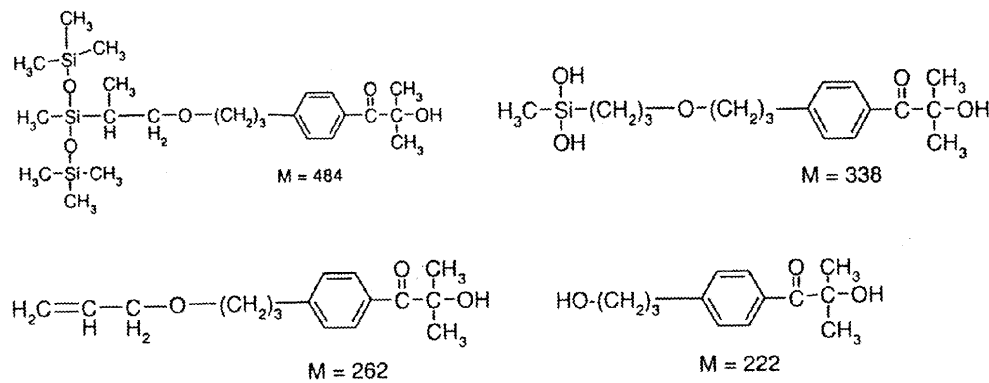
## 【 0 3 4 0 】

U.V.(CH<sub>3</sub>CN) 255 nmで最大( 13 289). <sup>1</sup>H - N M R (CDCl<sub>3</sub>): 7.89(m, 2 H, 芳香族); 7.18(m, 2 H, 芳香族); 3.30(m, 4 H, Ph-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>); 2.63(m, 2 H, Ph-CH<sub>2</sub>); 1.84(m, 2 H, Ph-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 1.54(s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>); 1.47(m, 2 H, Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 0.38(m, 2 H, CH<sub>2</sub>-Si); 0.01(m, 21 H, 7 Si-CH<sub>3</sub>). m/z(EI and CI): 484(M<sup>+</sup>); 質量スペクトルによると、少量の化合物484(M<sup>+</sup>)(第 2 異性体); 338(M<sup>+</sup>); 310(M<sup>+</sup>=338-18); 262(M<sup>+</sup>); 244(M<sup>+</sup>=262-18); 222(M<sup>+</sup>); 及び 204(M<sup>+</sup>=222-18)も存在した。

10

## 【 0 3 4 1 】

## 【 化 1 0 9 】



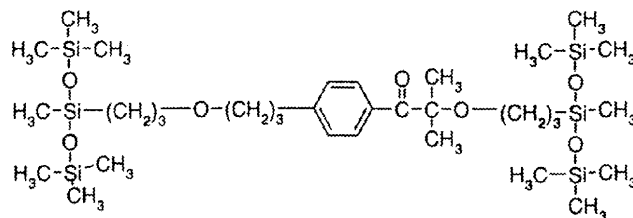
20

## 【 0 3 4 2 】

実施例 1 8 : 下記式 :

## 【 0 3 4 3 】

## 【 化 1 1 0 】



30

## 【 0 3 4 4 】

2 - アリルオキシ - 1 - [ 4 - ( 3 - アリルオキシ - プロピル ) フェニル ] - 2 - メチル - プロパン - 1 - オンの 1 モル当量及び 1 , 1 , 1 , 3 , 5 , 5 , 5 - ヘプタメチルトリシロキサンの 2 モル当量を使用して、実施例 1 に記載の方法により、実施例 1 8 の化合物を得た。

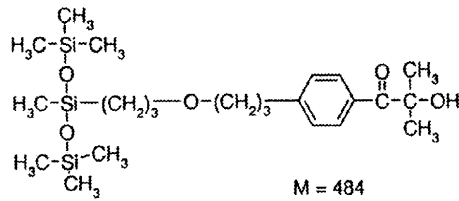
40

## 【 0 3 4 5 】

U.V.(CH<sub>3</sub>CN) 256nmで最大( 9542). <sup>1</sup>H - N M R (CDCl<sub>3</sub>): 8.14(m, 2 H, 芳香族); 7.19(m, 2 H, 芳香族); 3.30(m, 4 H, Ph-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>); 3.14(m, 2 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-OCH<sub>2</sub>); 2.65(m, 2 H, Ph-CH<sub>2</sub>); 1.82(m, 2 H, Ph-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 1.48(m, 2 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 1.42(s, 6 H, 2CH<sub>3</sub>); 1.15(m, 2 H, Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 0.38(m, 4 H, 2CH<sub>2</sub>-Si); 0.01(m, 42 H, 14 Si-CH<sub>3</sub>). m/z(EI and CI) : 746(M<sup>+</sup>); 質量スペクトルによると、少量の化合物 484(M<sup>+</sup>)及び 238(M<sup>+</sup>)も存在した。値 M=238は、シロキサン鎖に割り当てられた

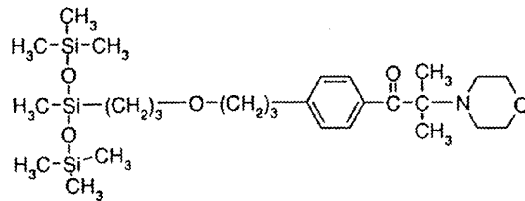
50

。【 0 3 4 6 】  
【 化 1 1 1 】



10

【 0 3 4 7 】  
実施例 19 : 下記式 :  
【 0 3 4 8 】  
【 化 1 1 2 】



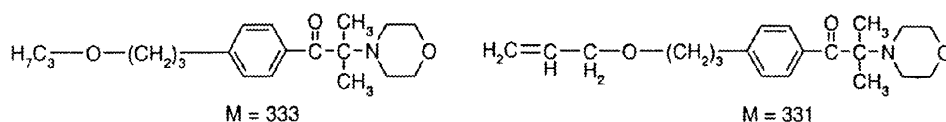
20

【 0 3 4 9 】  
1 - { 4 - ( 3 - アリルオキシ - プロピル ) フェニル } - 2 - メチル - 2 - モルホリン - 4 - イル - プロパン - 1 - オンの 1 モル当量及び 1 , 1 , 1 , 3 , 5 , 5 , 5 - ヘプタメチルトリシロキサンの 1 モル当量を使用して、実施例 1 に記載の方法により、実施例 19 の化合物を得た。

【 0 3 5 0 】  
U, V. (CH<sub>3</sub>CN) 253nm で最大 ( 14 930 ). <sup>1</sup>H - NMR (CDCl<sub>3</sub>): 8.38(m, 2 H, 芳香族); 7.14(m, 2 H, 芳香族); 3.60(m, 4 H, N=(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)=O); 3.30(m, 4 H, Ph-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>); 2.65(t, 2 H, J = 6, Ph-CH<sub>2</sub>); 2.48(m, 2 H, N=(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>=O); 1.83(m, 2 H, Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 1.51(m, 2 H, Ph-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 1.21(s, 6H, 2 CH<sub>3</sub>); 0.38(m, 2 H, CH<sub>2</sub>-Si); 0.01(m, 21 H, 7 Si-CH<sub>3</sub>). m/z(EI 及び Cl): 553(M<sup>+</sup>); 質量スペクトルによると、少量の化合物 333(M<sup>+</sup>); 331(M<sup>+</sup>) 及び 238(M<sup>+</sup>) も存在した。値 M=238 は、シロキサン鎖に割り当てられた。

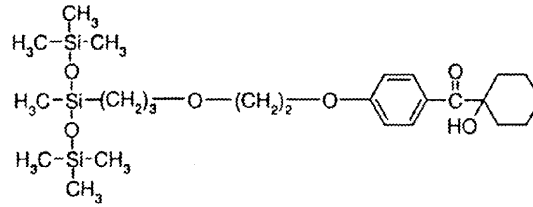
30

【 0 3 5 1 】  
【 化 1 1 3 】



40

【 0 3 5 2 】  
実施例 20 : 下記式 :  
【 0 3 5 3 】  
【 化 1 1 4 】



## 【 0 3 5 4 】

〔 4 - ( 2 - アリルオキシ - エトキシ ) フェニル ) - ( 1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル ) - メタノンの 1 モル当量及び 1 , 1 , 1 , 3 , 5 , 5 , 5 - ヘプタメチルトリシロキサンの 1 モル当量を使用して、実施例 1 に記載の方法により、実施例 2 0 の化合物を得た。

10

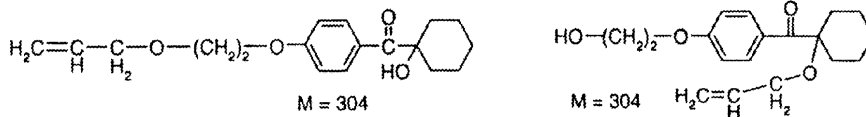
## 【 0 3 5 5 】

U.V. (CH<sub>3</sub>CN) 274 nm で最大 ( 11 211 ). <sup>1</sup>H - NMR (CDCl<sub>3</sub>): 8.01(m, 2 H, 芳香族); 6.87(m, 2 H, 芳香族); 4.07(m, 2 H, Ph-OCH<sub>2</sub>); 3.71(m, 2 H, Ph-O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>); 3.40(m, 2 H, Ph-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.95(m, 2 H, Ph-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 1.68-1.20(m, 11 H, -C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>); 0.38(m, 2 H, CH<sub>2</sub>-Si); 0.01(m, 21 H, 7 Si-CH<sub>3</sub>). m/z(EI and CI) : 526(M<sup>+</sup>); 質量スペクトルによると、少量の化合物 304(M<sup>+</sup>)(第 2 信号); 264(M<sup>+</sup>) 及び 238(M<sup>+</sup>) も存在した。値 M=264 及び 238 は、シロキサン鎖に割り当てられた。

## 【 0 3 5 6 】

## 【 化 1 1 5 】

20



## 【 0 3 5 7 】

実施例 2 1 : UV 硬化性クリアラッカーの硬化

下記の成分を混合して UV 硬化性クリアラッカーを調製した。

二官能ウレタンアクリラート ( (登録商標) Actylan 200、Akron社 )	5 0 . 0 部	
トリプロピレングリコールジアクリラート ( SR306、Cray Valley社 )	2 5 . 0 部	
トリメチロールプロパントリアクリラート (UCB社)	1 5 . 0 部	
ジペンタエリトリールペンタアクリラート ( SR 399、Cray Valley社 )	1 0 . 0 部	

30

実施例 1 の光開始剤 2 % を混合物に加えた。混合物を白色ボール紙のパネルに適用し、3 m/分の帯域速度で 2 個の 8 0 W/cm のランプにより下記の UV 装置を使用して硬化した。厚さ約 5 0 μm の非粘着性硬化膜を得た。硬化した 3 0 分後、Koenig ( D I N 5 3 1 5 7 ) に従って振子硬度を秒単位で測定した。値が高い程、架橋された表面の硬度が大きい。静水接触角 ( ) も測定した。この目的のために、Kruess G10 接触角測定システムを使用した。その工程において、配合物を硬化し、その上に水を 1 滴適用した。接触角を、3 相界面 ( 空気 / 水 / 塗膜 ) の力のつりあいから測定した。コンピュータプログラムにより、配置されている 1 滴の水の縦断面は、一般的な円錐曲線方程式と一致した。ベースラインでの微分方程式は、3 相接触点において傾斜、即ち接触角を示した。測定した接触角が大きい程、硬化された表面の防湿性及び引掻き抵抗性が良好である。(下記の文献は、接触角の測定について更に説明している: "Contact Angle, Wettability, and Adhesion", Advances in Chemistry Series 43, Am. Chem. Soc. 1964; Kruess User Manual, Drop Shape Analysis, Kruess GmbH, Hamburg 1997; G.Hirsch "Bestimmung der Oberflaechenspannung von Festkoerpern aus Randwinkelmessungen und ihre Bedeutung bei Benetzung sproblemen" Chemie-Ing.-Techn 40. Jahrg.1968, Volume 13, 639-645)。振子硬度測定

40

50

は、130秒であり、接触角は、81°であった。

【0358】

実施例22：UV/熱硬化系の硬化（二重硬化）

下記の成分を混合して「二重硬化」クリアラッカーを調製した。

ヒドロキシ官能ポリアクリラート 21.1部

（（登録商標）Desmophen LS 2009/1、バイエル社）

80%酢酸ブチル中イソシアヌラートに基づく 32.3部

ウレタンアクリラート（（登録商標）Roskydal FWO 2518C、  
バイエル社）

10%キシレン中流れ改良剤 0.3部 10

（（登録商標）Baysilone OL 17、バイエル社）

流れ改良剤 0.3部

（（登録商標）Modaflow、モンサント社）

1-メトキシ-2-プロパノール 26.0部

（Fluka Chemicals社）

流れ改良剤 0.5部

（（登録商標）Byk 306、Byk-Chemie社）

イソシアナート基含有ウレタンアクリラート 11.2部

（（登録商標）Roskydal FWO 2545 E、バイエル社）

得られた混合物に、実施例1の光開始剤2.635%、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（（登録商標）Irgacure 819、Ciba Speciality

Chemicals社）0.375%、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-トリアジン及び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（（登録商標）Tinuvin 400）の混合物1.5%並

びにビス（1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル）セバカート及び1-

（メチル）-8-（1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル）-セバカート

（（登録商標）Tinuvin 292、Ciba Speciality Chemicals社）の混合物1%を加えた

。混合物を白色に塗布されたアルミニウムシートに適用し、室温で5分間空気乾燥し、

ホットプレートにより80℃で10分間加熱した。その後、5m/分の帯域速度で2個の12

0W/cmのランプにより下記のUV装置を使用して照射した。厚さ約40μmの非粘着性硬

化膜を得た。硬化した45分後、Koenig（DIN53157）に従って振子硬度を秒単位

で測定した。値が高い程、架橋された表面の硬度が大きくなる。実施例13に記載された

ように、Kruess G10接触角測定システムを使用して、静水接触角（ ）も測定した。測定

した接触角が大きい程、硬化された表面の防湿性及び引掻き抵抗性が良好である。振子硬

度測定は、85秒であり、接触角は、92°であった。

【0359】

実施例23：流れ改良剤としてのシロキサン含有光開始剤

下記の成分を混合して配合物を調製した。

ヘキサ官能脂肪族ウレタンアクリラート（UCB社製） 57.0部

ヘキサジオールジアクリラート（UCB社製） 13.0部

実施例13の化合物2%を、配合物に溶解した。次に配合物を、100mmの刻み目の付いた

ナイフを使用して、白色プライマーを塗布されたボール紙のパネルに適用し、塗膜の水

に対する接触角を測定した（接触角測定の記載は、実施例21を参照すること）。その目的

のために、比容積の水1滴を塗布表面に適用し、表面に対する水滴の接触面の接面角度

を、特殊なレンズシステム及びコンピュータプログラムにより測定した。接触角が大きい

程、当該の基板（この場合は、白色ボール紙のパネル）上の塗膜の流れが良好であり、

即ち表面張力が低くなる。本発明の配合物の接触角は、51.56°であった。

10

20

30

40

---

フロントページの続き

(72)発明者 トゥンヤ ユング  
ドイツ連邦共和国 79594 インツリンゲン ビュッツマツヴェーク 39

審査官 松元 洋

(56)参考文献 特開平05-070535(JP,A)  
特開平02-228326(JP,A)  
特開昭60-233104(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 2/00-2/60

C09D 4/00

C09D 5/00