

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-509685
(P2005-509685A)

(43) 公表日 平成17年4月14日(2005.4.14)

(51) Int.C1.⁷

C07F 9/53
C07F 9/58
C08F 2/46
C08F 10/00

F 1

C07F 9/53
C07F 9/58
C08F 2/46
C08F 10/00

テーマコード(参考)

4 H O 5 O
4 J O 1 1

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 78 頁)

(21) 出願番号 特願2003-545667 (P2003-545667)
(86) (22) 出願日 平成14年11月13日 (2002.11.13)
(85) 翻訳文提出日 平成16年5月20日 (2004.5.20)
(86) 國際出願番号 PCT/EP2002/012680
(87) 國際公開番号 WO2003/044030
(87) 國際公開日 平成15年5月30日 (2003.5.30)
(31) 優先権主張番号 01811113.8
(32) 優先日 平成13年11月20日 (2001.11.20)
(33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

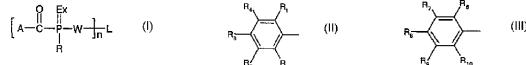
(71) 出願人 396023948
チバ スペシャルティ ケミカルズ ホーリデイング インコーポレーテッド
Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
スイス国, 4057 バーゼル, クリベツ
クシュトラーセ 141
(74) 代理人 100078662
弁理士 津国 肇
(74) 代理人 100075225
弁理士 篠田 文雄
(72) 発明者 ヴォルフ, ジャン-ピエール
スイス国、ツェーハー-4464 マイス
プラッハ、ヒルメートヴェーク 6

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】アシルホスフィン及びその誘導体のマルチマー形態

(57) 【要約】

式Iで示される化合物〔式中、Eは、O又はSであり、xは、0又は1であり、Aは、非置換であるか、若しくはハロゲン、C₁～C₄アルキル若しくはC₁～C₄アルコキシで置換された、シクロペンチル、シクロヘキシリル、ナフチル、ビフェニル、アントラシル、又はO、S若しくはNを含む五若しくは六員複素環であるか、あるいはAは、式IIの基であり、Rは、非置換若しくは置換C₁～C₂₄アルキル；不連続のO、S又はNR₁₄で1回以上中断され、かつ非置換若しくは置換のC₂～C₂₄アルキル；非中断であるか、又は不連続のO、S若しくはNR₁₄で1回以上中断され、かつ非置換若しくは置換のC₂～C₂₄アルケニル；非中断であるか、又は不連続のO、S若しくはNR₁₄で1回以上中断され、かつ非置換若しくは置換のC₅～C₂₄シクロアルケニル；非置換であるか、又はアリール基において置換されたC₇～C₂₄アリールアルキル；非中断であるか、又はO、S若しくはNR₁₄で1回以上中断され、かつ非置換若しくは置換のC₄～C₂₄シクロアルキル；C₈～C₂₄アリールシクロアルキル、又はC₈～C₂₄アリールシクロアルケニルで

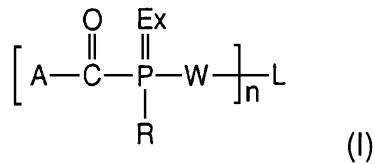


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 I :

【化 1】



10

〔式中、

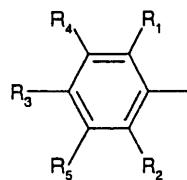
E は、 O 又は S であり、 x は、 0 又は 1 であり、

A は、シクロペンチル、シクロヘキシル、ナフチル、ビフェニリル、アントラシル、又は O、S 若しくは N を含む五若しくは六員複素環であり（ここで、シクロペンチル、シクロヘキシル、ナフチル、ビフェニリル、アントラシル、あるいは O、S 若しくは N を含む五若しくは六員ヘテロシクリル環は、非置換であるか、又はハロゲン、C₁～C₄アルキル若しくは C₁～C₄アルコキシで置換されており）；あるいは

A は、基：

【化 2】

20



〔式中、R₁及びR₂は、互いに独立して、C₁～C₂₄アルキル、OR₁₁、CF₃又はハロゲンであり、R₃、R₄及びR₅は、互いに独立して、水素、C₁～C₂₄アルキル、OR₁₁若しくはハロゲンであるか、又は基R₁、R₂、R₃、R₄若しくはR₅のうち二つは、一緒になって、O、S 又は NR₁₄で中断され得るC₂～C₁₂アルキレンを形成する〕

30

で示される基であり、

R は、非置換であるか、又はC₃～C₂₄シクロアルキル、C₃～C₂₄シクロアルケニル、フェニル、CN、C(O)R₁₁、C(O)OR₁₁、C(O)N(R₁₄)₂、OC(O)R₁、OC(O)OR₁₁、N(R₁₄)C(O)N(R₁₄)、OC(O)NR₁₄、N(R₁₄)C(O)OR₁₁、ハロゲン、OR₁₁、SR₁₁若しくはN(R₁₂)(R₁₃)で置換されたC₁～C₂₄アルキル；

不連続のO、S 又はNR₁₄で1回以上中断され、かつ非置換であるか、又はフェニル、OR₁₁、SR₁₁、N(R₁₂)(R₁₃)、CN、C(O)R₁₁、C(O)OR₁₁若しくはC(O)N(R₁₄)₂で置換されたC₂～C₂₄アルキル；

40

非中断であるか、又は不連続のO、S 若しくはNR₁₄で1回以上中断され、かつ非置換であるか、又はOR₁₁、SR₁₁、N(R₁₂)(R₁₃)若しくはC₁～C₁₂アルキルで置換されたC₂～C₂₄アルケニル；

非中断であるか、又は不連続のO、S 若しくはNR₁₄で1回以上中断され、かつ非置換であるか、又はOR₁₁、SR₁₁、N(R₁₂)(R₁₃)若しくはC₁～C₁₂アルキルで置換されたC₅～C₂₄シクロアルケニル；非置換であるか、又はアリール基においてC₁～C₁₂アルキル、C₁～C₁₂アルコキシ若しくはハロゲンで置換されたC₇～C₂₄アリールアルキル；

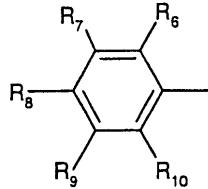
非中断であるか、又はO、S 若しくはNR₁₄で1回以上中断され、かつ非置換であるか、又はOR₁₁、SR₁₁、N(R₁₂)(R₁₃)若しくはC₁～C₁₂アルキルで置換されたC₄

50

～C₂₄シクロアルキル；C₈～C₂₄アリールシクロアルキル、又はC₈～C₂₄アリールシクロアルケニルであり；あるいは

Rは、式：

【化3】



10

(式中、R₆、R₇、R₈、R₉及びR₁₀は、互いに独立して、水素、C₁～C₂₄アルキル；不連続のO、S又はNR₁₄で1回以上中断され、かつ非置換であるか、又はOH、SHで置換されたC₂～C₂₄アルキル；SR₁₁若しくはN(R₁₂)(R₁₃)、OR₁₁、フェニル、又はハロゲンである)

で示される基であり、

Wは、結合、-CO-O-又は-CO-N(R₁₅)-であり、

Lは、2、3若しくは4価の結合基であり、

nは、2、3又は4の数であり、

R₁₁は、水素、C₁～C₂₀アルキル、C₂～C₂₀アルケニル、C₃～C₈シクロアルキル、
20
非置換であるか、若しくは一つ以上のC₁～C₄アルキルで置換されたフェニル、ベンジル、又はO若しくはSで1回以上中断され、かつ非置換であるか、OH若しくはSHで置換されたC₂～C₂₀アルキルであり、

R₁₂及びR₁₃は、互いに独立して、水素、C₁～C₂₀アルキル、C₃～C₈シクロアルキル、非置換であるか、若しくは一つ以上のC₁～C₄アルキルで置換されたフェニル、ベンジル、又は不連続のO原子で1回以上中断され、かつ非置換であるか、OH若しくはSHで置換されたC₂～C₂₀アルキルであるか、あるいはR₁₂及びR₁₃は、一緒になって、非中断であるか、又はO、S若しくはNR₁₄で中断されたC₃～C₅アルキレンであり、

R₁₄は、水素、非置換であるか、一つ以上のC₁～C₄アルキルで置換されたフェニル、C₁～C₁₂アルキル、又は非中断であるか、若しくは不連続のO若しくはSで中断され、
30
かつ非置換であるか、OH若しくはSHで置換されたC₂～C₁₂アルキルであり、

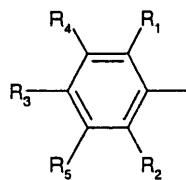
R₁₅は、水素、C₁～C₂₀アルキル、非置換であるか、又はC₁～C₄アルキルで1回以上置換されたフェニルである]

で示される化合物。

【請求項2】

Aが、基：

【化4】



40

であって、

Eが、O又はSであり、Xが、O又は1であり、R₁及びR₂が、互いに独立して、C₁～C₁₂アルキル、OR₁₁、CF₃若しくはハロゲンであり；

R₃、R₄及びR₅が、互いに独立して、水素、C₁～C₁₂アルキル、OR₁₁若しくはハロゲンであり；

Rが、非置換であるか、又はフェニル、CN、OR₁₁、C(O)R₁₁、C(O)OR₁₁

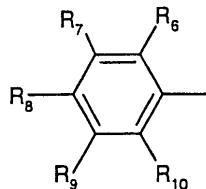
50

、 C (O) N (R₁₄)₂ で置換された C₁ ~ C₁₂ アルキル；不連続の O で 1 回以上中断され、かつ非置換であるか、又はフェニル、C N、O R₁₁、C (O) R₁₁、C (O) O R₁₁、C (O) N (R₁₄)₂ で置換された C₂ ~ C₁₂ アルキル；非中断であるか、又は不連続の O で 1 回以上中断され、かつ非置換であるか、又は O R₁₁、N (R₁₂) (R₁₃) 若しくは C₁ ~ C₁₂ アルキルで置換された C₂ ~ C₁₂ アルケニル；ベンジル；非中断であるか、又は O 、S 若しくは N R₁₄ で 1 回以上中断され、非置換であるか、又は O R₁₁、S R₁₁、N (R₁₂) (R₁₃) 若しくは C₁ ~ C₁₂ アルキルで置換された C₄ ~ C₈ シクロアルキル；C₈ ~ C₁₂ アリールシクロアルキルであるか、あるいは

R が、式：

【化 5】

10



[式中、R₆、R₇、R₈、R₉ 及び R₁₀ は、互いに独立して、水素、C₁ ~ C₁₂ アルキル、O R₁₁、フェニル又はハロゲンである]

で示される基であり、

20

W が、結合、- CO - O - 又は - CO - N (R₁₅) であり、

L が、2 又は 3 倍の結合基であり、

n が、2 又は 3 の数であり、

R₁₁ が、水素、C₁ ~ C₁₂ アルキル、C₅ ~ C₆ シクロアルキル、フェニル又はベンジルであり、

R₁₂ 及び R₁₃ が、互いに独立して、水素、C₁ ~ C₁₂ アルキル、フェニル、ベンジル、又は不連続の O 原子で 1 回以上中断され、かつ非置換であるか、OH 若しくは SH で置換された C₂ ~ C₁₂ アルキルであるか；あるいは R₁₂ 及び R₁₃ が、一緒になって、ピペリジノ、モルホリノ又はピペラジノであり；

R₁₄ が、水素、フェニル、C₁ ~ C₁₂ アルキル、又は不連続の O 原子で 1 回以上中断され、かつ非置換であるか、OH 若しくは SH で置換された C₂ ~ C₁₂ アルキルであり；

30

R₁₅ が、水素、C₁ ~ C₁₂ アルキル、非置換であるか、又は C₁ ~ C₄ アルキルで 1 回以上置換されたフェニルである、

請求項 1 記載の式 I の化合物。

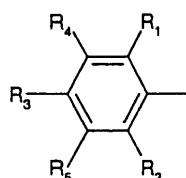
【請求項 3】

E が O であり、X が 1 であり；

A が、基：

【化 6】

40



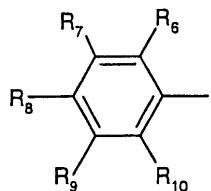
[式中、R₁ 及び R₂ は、互いに独立して、C₁ ~ C₄ アルキル、C₁ ~ C₄ アルコキシ、C F₃ 又は C₁ であり；R₃、R₄ 及び R₅ は、互いに独立して、水素、C₁ ~ C₄ アルキル、C₁ ~ C₄ アルコキシ又は C₁ である] であり；

R が、C₁ ~ C₁₂ アルキルであり、あるいは

50

R が、式：

【化7】



[式中、R₆、R₇、R₈、R₉及びR₁₀は、互いに独立して、水素、C₁～C₄アルキル、C₁～C₄アルコキシ、フェニル又はClである]

で示される基であり；

Wが結合であり；

Lが2価の結合基であり；

nが2の数である、

請求項2記載の式Iの化合物。

【請求項4】

(a) エチレン性不飽和光重合性化合物の少なくとも1種類と、

(b) 光開始剤として、式Iで示される化合物の少なくとも1種類と、
を含む光硬化性組成物。

20

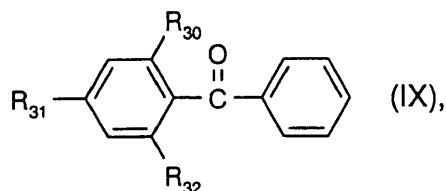
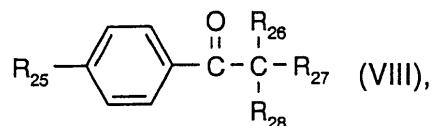
【請求項5】

成分(a)及び(b)に加えて、さらなる光開始剤(c)、又はさらなる添加剤(d)
を含む、請求項4記載の光硬化性組成物。

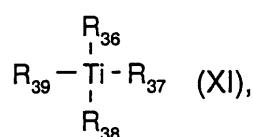
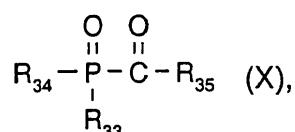
【請求項6】

さらなる光開始剤(c)として、式VIII、IX、X、XI、XII、XIII：

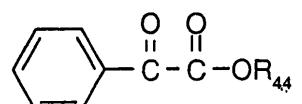
【化 8】



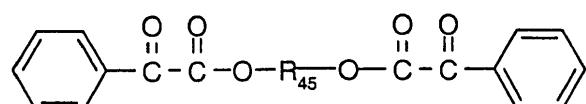
10



20



(XII)

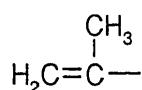


(XIII)

30

[式中、 R_{25} は、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ アルコキシ、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{O}$
 R_{29} 、モルホリノ、 SC_6H_3 、基：

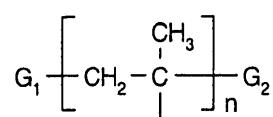
【化 9】



40

又は基：

【化 10】



であり；

 n は、2～10の値を有し、 G_1 及び G_2 は、互いに独立して、ポリマー単位の末端基、特に水素又は CH_3 であり；

50

R_{26} は、ヒドロキシル、 $C_1 \sim C_{16}$ アルコキシ、モルホリノ、ジメチルアミノ又は-O(CH_2CH_2O)_m- $C_1 \sim C_{16}$ アルキルであり；

R_{27} 及び R_{28} は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、フェニル、ベンジル、 $C_1 \sim C_{16}$ アルコキシ若しくは-O(CH_2CH_2O)_m- $C_1 \sim C_{16}$ アルキルであるか、又は R_{27} 及び R_{28} は、それらが結合している炭素原子と一緒にになって、シクロヘキシリ環を形成し、ここで、 R_{26} 、 R_{27} 及び R_{28} は、同時にすべてが $C_1 \sim C_{16}$ アルコキシ又は-O(CH_2CH_2O)_m- $C_1 \sim C_{16}$ アルキルではなく、

m は、1～20の数であり；

R_{29} は、水素、

【化11】



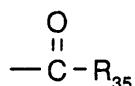
であり；

R_{30} 及び R_{32} は、互いに独立して、水素又はメチルであり；

R_{31} は、水素、メチル又はフェニルチオ（ここで、フェニルチオ基のフェニル環は、非置換であるか、又は4-、2-、2,4-若しくは2,4,6-位が $C_1 \sim C_4$ アルキルで置換されている）であり；

R_{33} 及び R_{34} は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、シクロヘキシリ、シクロペンチル、フェニル、ナフチル又はビフェニル（これらの基は、非置換であるか、又はハロゲン、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル若しくは $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシで置換されている）であるか、あるいは R_{33} は、S又はNを含む五若しくは六員複素環であるか、あるいは：

【化12】



であり；

R_{35} は、シクロヘキシリ、シクロペンチル、フェニル、ナフチル又はビフェニル（ここで、これらの基は、非置換であるか、又はハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ アルキル若しくは $C_1 \sim C_1$ アルコキシで置換されている）であるか、あるいは R_{35} は、S又はNを含む五若しくは六員複素環であり；

R_{36} 及び R_{37} は、互いに独立して、非置換シクロペンタジエニル、又は $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、シクロペンチル、シクロヘキシリ若しくはハロゲンで1、2若しくは3回置換されたシクロペンタジエニルであり；

R_{38} 及び R_{39} は、互いに独立して、チタン-炭素結合に対する二つのオルト位のうち少なくとも一つがフッ素原子又は CF_3 で置換されており、芳香環が、非置換ピロリニル、又は一つ若しくは二つの $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルキル)アミノメチル、モルホリノメチル、 $C_2 \sim C_4$ アルケニル、メトキシメチル、エトキシメチル、トリメチルシリル、ホルミル、メトキシ若しくはフェニルで置換されたピロリニルをさらなる置換基として含んでもよいフェニル；又はポリオキサアルキルであるか、あるいは、

R_{38} 及び R_{39} は：

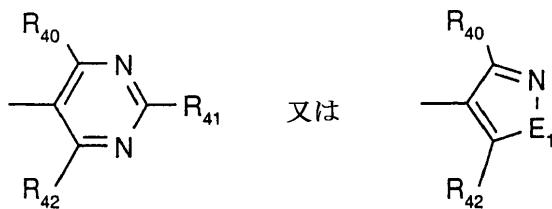
10

20

30

40

【化13】

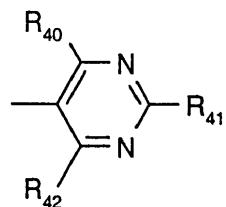


であり；

10

R_{40} 、 R_{41} 及び R_{42} は、互いに独立して、水素、ハロゲン、 $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、1～4個のO原子で中断された $C_2 \sim C_{12}$ アルコキシ、シクロヘキシリオキシ、シクロペンチルオキシ、フェノキシ、ベンジルオキシ、非置換フェニル、又は $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、ハロゲン、フェニルチオ若しくは $C_1 \sim C_4$ アルキルチオで置換されたフェニル、又はビフェニルであり、ここで R_{40} 及び R_{42} は、同時に両方が水素ではなく、基：

【化14】



20

において、基 R_{40} 又は R_{42} の少なくとも一つが、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、1～4個のO原子で中断された $C_2 \sim C_{12}$ アルコキシ、シクロヘキシリオキシ、シクロペンチルオキシ、フェノキシ又はベンジルオキシであり；

E_1 は、O、S又はNR₄₃であり；

R_{43} は、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、フェニル又はシクロヘキシリルであり；

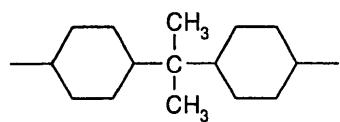
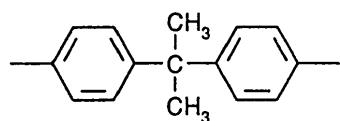
R_{44} は、H、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、不連続のOで1回以上中断された $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{10}$ シクロアルキル、ベンジル又はフェニルであり；

R_{45} は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキレン、 $C_4 \sim C_8$ アルケニレン、 $C_4 \sim C_8$ アルキニレン、シクロヘキシリレン、-O-、-S-若しくは-NR₄₆-で1回以上中断された $C_4 \sim C_{40}$ アルキレンであるか、又はフェニレンであり、あるいは

R_{45} は：

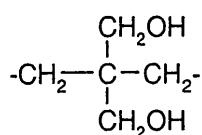
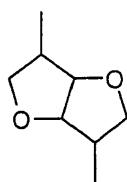
30

【化15】

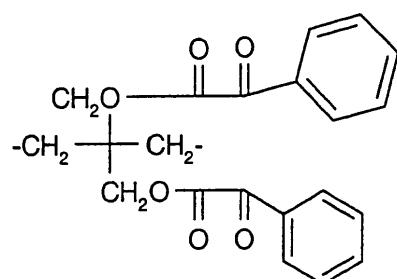
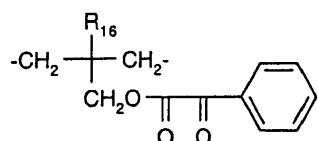


-CH₂CH(OH)CH₂

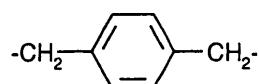
10



20



30



40

から選ばれる基であり；

R₄₆は、水素、C₁～C₁₂アルキル又はフェニルである】

で示される化合物の少なくとも1種類を含む、請求項5記載の光硬化性組成物。

【請求項7】

200nmからIR領域の波長範囲内の光による照射によって、エチレン性不飽和二重結合を少なくとも一つ有する、不揮発性のモノマー、オリゴマー又はポリマー性化合物を光重合させるための光開始剤としての、請求項1記載の式Iの化合物の使用。

【請求項8】

50

エチレン性不飽和二重結合を少なくとも一つ有する、不揮発性のモノマー、オリゴマー又はポリマー性化合物を光重合させる方法であって、請求項4記載の組成物を、200nmからIR領域、好ましくは200～600nmの範囲の光で照射することを含む方法。

【請求項9】

着色又は着色されていない表面コーティング、光ファイバーコーティング、印刷インキ、グラスファイバーコーティング塗装、スクリーン印刷インキ、オフセット印刷インキ、フレキソ印刷インキ、粉末コーティング、印刷版、接着剤、歯科材料、光導波管、光学スイッチ、色彩試験システム、複合材料、グラスファイバーケーブルコーティング、スクリーン印刷ステンシル、レジスト材料、カラーフィルターの製造のための；電気及び電子部品の封入のための；磁気記録材料、光造形印刷法による三次元的物体、写真製版、画像記録材料、特にホログラフィー記録のための画像材料の製造のための；脱色材料、特に画像記録材料用脱色材料の製造のための；マイクロカプセルを用いた画像記録材料の製造のための、請求項1記載の組成物の使用。

【請求項10】

少なくとも一つの表面が請求項4記載の組成物で被覆されている、被覆基板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願は、アシルホスфин、アシルホスфинオキシド及びアシルホスфинスルフィドのダイマー及びマルチマー形態、その製造、ならびに光開始剤としてのその使用に関するものである。

【0002】

E. Linderらは、「Z. Naturforschung, B: Anorg. Chem., Org. Chem. (1978), 33B(12), 1457-60」にアシルホスфин酸化物、例えば1,2-エタンジイル-ビスベンゾイルフェニルホスфинオキシドのダイマー形態を、分子状酸素に対するそれらの挙動について記載している。

【0003】

ドイツ特許第19618720号公報は、光重合性組成物において例えば1,2-ビス(2,4-ジペントキシフェニル)-1,2-ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ジホスфинオキシドのようなビスマシル-ビスホスфинオキシドが有用であると記載している。

【0004】

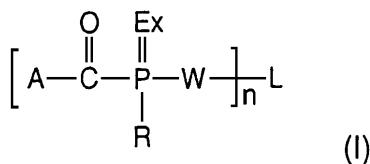
ここに、以下に記載されるようなアシルホスфин、アシルホスфинオキシド及びアシルホスфинスルフィドのダイマー及びマルチマー形態は、追加的な架橋結合に起因する改良された硬化挙動を示し、さらに、公知のアシル及びビスマシル-ホスфинオキシドより揮発性である分解生成物及び副生物をより少なく含有することが見出されている。

【0005】

本発明は、式I：

【0006】

【化16】



【0007】

[式中、Eは、O又はSであり、Xは、0又は1であり、

【0008】

Aは、シクロペンチル、シクロヘキシリル、ナフチル、ビフェニリル、アントラシリル、又

10

20

30

40

50

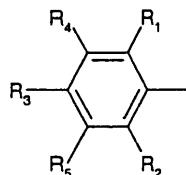
はO、S若しくはNを含む五若しくは六員複素環であり（ここで、シクロペンチル、シクロヘキシリル、ナフチル、ビフェニリル、アントラシリル、あるいはO、S若しくはNを含む五若しくは六員複素環は、非置換であるか、又はハロゲン、C₁～C₄アルキル若しくはC₁～C₄アルコキシで置換されている）；あるいは

【0009】

Aは、基：

【0010】

【化17】



10

【0011】

（式中、R₁及びR₂は、互いに独立して、C₁～C₂₄アルキル、OR₁₁、CF₃又はハロゲンであり；R₃、R₄及びR₅は、互いに独立して、水素、C₁～C₂₄アルキル、OR₁₁若しくはハロゲンであり；又は基R₁、R₂、R₃、R₄若しくはR₅のうち二つは、一緒になつて、O、S又はNR₁₄で中断されていることができるC₂～C₁₂アルキレンを形成する）で示される基であり、

20

【0012】

Rは、非置換であるか、又はC₃～C₂₄シクロアルキル、C₃～C₂₄シクロアルケニル、フェニル、CN、C(O)R₁₁、C(O)OR₁₁、C(O)N(R₁₄)₂、OC(O)R₁、OC(O)OR₁₁、N(R₁₄)C(O)N(R₁₄)、OC(O)NR₁₄、N(R₁₄)C(O)OR₁₁、ハロゲン、OR₁₁、SR₁₁若しくはNR(R₁₂)(R₁₃)で置換されたC₁～C₂₄アルキル；不連続のO、S又はNR₁₄で1回以上中断され、かつ非置換であるか、又はフェニル、OR₁₁、SR₁₁、N(R₁₂)(R₁₃)、CN、C(O)R₁₁、C(O)OR₁₁若しくはC(O)N(R₁₄)₂で置換されたC₂～C₂₄アルキル；非中断であるか、又は不連続のO、S若しくはNR₁₄で1回以上中断され、かつ非置換であるか、又はOR₁₁、SR₁₁、N(R₁₂)(R₁₃)若しくはC₁～C₁₂アルキルで置換されたC₂～C₂₄アルケニル；非中断であるか、又は不連続のO、S若しくはNR₁₄で1回以上中断され、かつ非置換であるか、又はOR₁₁、SR₁₁、N(R₁₂)(R₁₃)若しくはC₁～C₁₂アルキルで置換されたC₅～C₂₄シクロアルケニル；非置換であるか、又はアリール基においてC₁～C₁₂アルキル、C₁～C₁₂アルコキシ若しくはハロゲンで置換されたC₇～C₂₄アリールアルキル；非中断であるか、又はO、S若しくはNR₁₄で1回以上中断され、かつ非置換であるか、又はOR₁₁、SR₁₁、N(R₁₂)(R₁₃)若しくはC₁～C₁₂アルキルで置換されたC₄～C₂₄シクロアルキル；C₈～C₂₄アリールシクロアルキル、又はC₈～C₂₄アリールシクロアルケニルであるか；あるいは

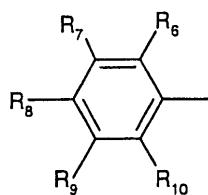
30

【0013】

Rは、式：

【0014】

【化18】



40

【0015】

（式中、R₆、R₇、R₈、R₉及びR₁₀は、互いに独立して、水素、C₁～C₂₄アルキル、

50

不連続のO、S又はNR₁₄で1回以上中断され、かつ非置換であるか、又はOH、SHで置換されたC₂～C₂₄アルキル；SR₁₁若しくはN(R₁₂)(R₁₃)、OR₁₁、フェニル、又はハロゲンである)

で示される基であり、

【0016】

Wは、結合、-CO-O-又は-CO-N(R₁₅)-であり、

【0017】

Lは、2、3若しくは4価の結合基であり、

【0018】

nは、2、3又は4の数であり、

10

【0019】

R₁₁は、水素、C₁～C₂₀アルキル、C₂～C₂₀アルケニル、C₃～C₈シクロアルキル、非置換であるか、若しくは一つ以上のC₁～C₄アルキルで置換されたフェニル、ベンジル、又はO若しくはSで1回以上中断され、かつ非置換であるか、若しくはOH若しくはSHで置換されたC₂～C₂₀アルキルであり、

【0020】

R₁₂及びR₁₃は、互いに独立して、水素、C₁～C₂₀アルキル、C₃～C₈シクロアルキル、非置換であるか、若しくは一つ以上のC₁～C₄アルキルで置換されたフェニル、ベンジル、又は不連続のO原子で1回以上中断され、かつ非置換であるか、若しくはOH若しくはSHで置換されたC₂～C₂₀アルキルであるか、あるいはR₁₂及びR₁₃は、一緒になって、非中断であるか、又はO、S若しくはNR₁₄で中断されたC₃～C₅アルキレンであり、

20

【0021】

R₁₄は、水素、非置換であるか、若しくは一つ以上のC₁～C₄アルキルで置換されたフェニル、C₁～C₁₂アルキル、又は非中断であるか、若しくは不連続のO若しくはSで中断され、かつ非置換であるか、若しくはOH若しくはSHで置換されたC₂～C₁₂アルキルであり、

【0022】

R₁₅は、水素、C₁～C₂₀アルキル、非置換であるか、又はC₁～C₄アルキルで1回以上置換されたフェニルである]

30

で示される化合物を提供する。

【0023】

一般的な定義

本明細書に用いられる用語「C₁～C₂₄アルキル」は、直鎖及び分岐鎖状の脂肪族炭化水素鎖、例えばC₁～C₂₄アルキル、C₁～C₂₀アルキル、C₁～C₁₈アルキル、C₁～C₁₂アルキル、C₁～C₈アルキル、C₁～C₆アルキル又はC₁～C₄アルキルを意味する。具体的な例は、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、イソアミル、n-ヘキシリル、ヘプチル、2,4,4-トリメチルペンチル、2-エチルヘキシリル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘptaデシル、オクタデシル、ノナデシル、イコシリル又はテトライコシリルである。O、S又はNR₁₄で1回以上中断されたC₂～C₂₄アルキルは、例えば、O、S又はNR₁₄で1～9回、例えば1～7回又は1回若しくは2回中断されている。これらの基が、二つ以上のO、S又はNR₁₄基は、それぞれの場合に、少なくとも一つのメチレン基で互いに隔てられている。したがって、O原子、S原子又はNR₁₄基は、直接に連続してはいない。アルキル基は、直鎖状又は分岐鎖状であることができる。例えば、-CH₂-O-CH₃、-CH₂CH₂-O-CH₂CH₃、-[CH₂CH₂O]_z-CH₃(z=1～9である)、-(CH₂CH₂O)₇CH₂CH₃、-CH₂CH(C₂H₅)-O-CH₂-CH₂C₂H₅、-CH₂-CH(C₂H₅)-O-CH₂-CH₃、-CH₂SC₂H₅又は-CH₂-N(C₂H₅)₂のような構造単位が生じる。

40

50

【0024】

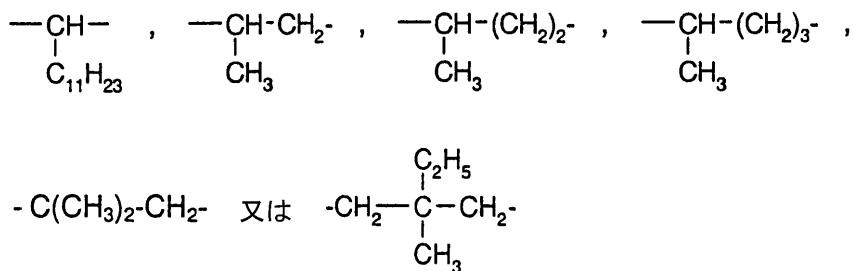
本明細書に用いられる用語「C₂～C₂₄アルケニル」は、モノ-又はポリ-不飽和であり、直鎖又は分岐鎖状であり、例えば、C₂～C₁₈アルケニル、C₂～C₈アルケニル、C₂～C₆アルケニル又はC₂～C₄アルケニルである基を意味する。例は、ビニル、アリル、メタリル、1,1-ジメチルアリル、1-ブテニル、2-ブテニル、1,3-ペンタジエニル、1-ヘキセニル、1-オクテニル、デセニル又はドデセニル、特にアリルである。C₂～C₁₈アルケニルは、対応する炭素原子の数は別として、上記と同義である。C₂～C₂₄アルケニル基が、例えばOで中断されているならば、下記の構造、例えば、-(CH₂)_y-O-(CH₂)_x-CH=CH₂、-(CH₂)_y-O-(CH₂)_x-C(CH₃)=CH₂又は-(CH₂)_y-O-CH=CH₂(x及びyは、互いに独立して、1～21の数である)が包含される。
10

【0025】

本明細書に用いられる用語「C₁～C₂₄アルキレン」は、直鎖又は分岐鎖のものを意味し、例えば、C₁～C₂₀アルキレン、C₁～C₁₂アルキレン、C₁～C₈アルキレン、C₂～C₈アルキレン、C₁～C₄アルキレン、例えばメチレン、エチレン、プロピレン、イソブロピレン、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、オクチレン、ノニレン、デシレン、ドデシレン、テトラデシレン、ヘプタデシレン、オクタデシレン、イコシレン、又は例えばC₁～C₁₂アルキレン、例えばエチレン、デシレン、
20

【0026】

【化19】



20

30

【0027】

である。C₂～C₁₈アルキレンも、直鎖又は分岐鎖の、例えばC₂～C₈アルキレン又はC₂～C₄アルキレンであり、対応する炭素原子の数は別として、上記と同義である。C₂～C₂₄アルキレンが、O、S又はNR₁₄で1回以上中断されているならば、それは、例えば、O、S又はNR₁₄で1～9回、例えば1～7回又は1回若しくは2回中断されており、例えば、-CH₂-O-CH₂-、-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-、-[CH₂CH₂O]_z- (z=1～9)、-(CH₂CH₂O)₇CH₂CH₂-、-CH₂CH(CH₃)-O-CH₂-CH(CH₃)-、-CH₂-S-CH₂-、-CH₂CH₂-S-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-S-CH₂CH₂CH₂-、-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-、-CH₂-(NR₁₄)-CH₂-又は-CH₂CH₂-(NR₁₄)-CH₂CH₂-のような構造単位が生じる。アルキレン基は、直鎖又は分岐鎖状であることができ、アルキレン基が二つ以上のO、S又はNR₁₄基で中断されているならば、O、S及びNR₁₄は、連続的ではなくて、それぞれの場合に、少なくとも一つのメチレン基で互いに隔てられている。
40

【0028】

本明細書に用いられる用語「C₂～C₂₄アルケニレン」は、モノ-又はポリ-不飽和の、直鎖又は分岐鎖の、例えば、C₂～C₁₈アルケニレン又はC₂～C₈アルケニレンを意味する。例は、エテニレン、プロペニレン、ブテニレン、ペンテニレン、ヘキセニレン、オクテニレン、例えば1-プロペニレン、1-ブテニレン、3-ブテニレン、2-ブテニレン、1,3-ペンタジエニレン、5-ヘキセニレン又は7-オクテニレンである。C₂～
50

C_{24} アルケニレンがO、S、NR₁₄で1回以上中断されているならば、それは、モノ-又はポリ-不飽和であり、直鎖又は分岐鎖状であり、例えば、O、S又はNR₁₄で1~9回、例えば1~7回又は1回若しくは2回中断されていて、二つ以上のO、S又はNR₁₄の場合、これらは、少なくとも一つのメチレン基で互いに隔てられている。ここで、C₂~C₂₄アルケニレンについての意味は、上記と同義である。

【0029】

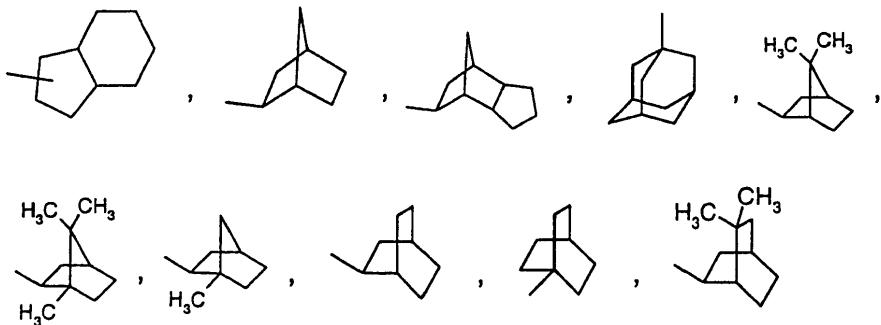
本明細書に用いられる用語「C₃~C₂₄シクロアルキル」、例えばC₅~C₁₂シクロアルキル、C₃~C₁₂シクロアルキル、C₃~C₈シクロアルキルは、個々のアルキル環系と架橋されたアルキル環系も、ともに意味する。さらに、この基は、(対応する炭素原子の数は別として、上記のとおりの)直鎖又は分岐鎖アルキル基を含むこともできる。例は、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシリル、シクロオクチル、シクロドデシル、シクロイコシリル、アダマンチル、特にシクロペンチル及びシクロヘキシリル、好ましくはシクロヘキシリルである。

【0030】

更なる例は：

【0031】

【化20】



【0032】

である。C₃~C₈シクロアルキル、例えばC₃~C₆シクロアルキルは、対応する炭素原子の数は別として、上記と同義でありうる。C₁~C₂₀アルキル、OR₁₁、CF₃又はハロゲンで置換されたC₃~C₁₈シクロアルキルは、好ましくは、シクロアルキル環のそれぞれ2,4,6-又は2,6-位においてトリ-若しくはジ-置換されている。好ましいのは、2,4,6-トリメチルシクロヘキシリル及び2,6-ジメチルシクロヘキシリルである。このシクロアルキル基は、O、S又はNR₁₄で1~9回、例えば1~7回又は1回若しくは2回中断されていてもよく、二つ以上のO、S又はNR₁₄で中断されている場合、それらは、それぞれの場合に、少なくとも一つのメチレン基で互いに隔てられている。

【0033】

本明細書に用いられる用語「C₃~C₂₄シクロアルケニル」、例えばC₅~C₁₂シクロアルケニル、C₃~C₁₂シクロアルケニル、C₃~C₈シクロアルケニルは、個々のアルキル環系と架橋されたアルキル環系も、ともに意味し、モノ-又はポリ-不飽和、例えばモノ-又はジ-不飽和であることができる。さらに、この基は、(対応する炭素原子の数は別として、上記のとおりの)直鎖又は分岐鎖アルキル基を含むこともできる。例は、シクロプロペニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、シクロオクテニル、シクロドデセニル、シクロイコセニル、特にシクロペンテニル及びシクロヘキセニル、好ましくはシクロヘキセニルである。このシクロアルケニル基は、O、S又はNR₁₄で1~9回、例えば1~7回又は1回若しくは2回中断されていてもよく、二つ以上のO、S又はNR₁₄で中断されている場合、それらは、それぞれの場合に、少なくとも一つのメチレン基で互いに隔てられている。

【0034】

本明細書に用いられる用語「C₄~C₁₈シクロアルキレン」は、直鎖又は分岐鎖状であ

10

20

30

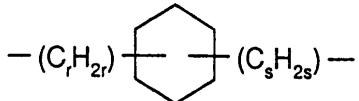
40

50

り、個々の環、又は架橋されたアルキル環、例えばアダマンチルのいずれであることもできる。それは、例えば、C₄～C₁₂シクロアルキレン又はC₄～C₈シクロアルキレン、例えばシクロペンチレン、シクロヘキシレン、シクロオクチレン、シクロドデシレン、特にシクロペンチレン及びシクロヘキシレン、好ましくはシクロヘキシレンである。しかし、C₄～C₁₈シクロアルキレンは：

【0035】

【化21】



10

【0036】

(式中、r及びsは、互いに独立して、0～12であり、r+sの和は12以下である)
又は、

【0037】

【化22】



20

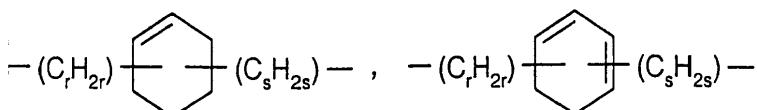
(式中、r及びsは、互いに独立して、0～13であり、r+sの和は13以下である)
のような構造単位を同様に意味する。O、S又はNR₁₄で1回以上中断されたC₄～C₁₈シクロアルキレンは、環単位又は側鎖単位のいずれかにおいて、O、S又はNR₁₄で、例えば1～9回、1～7回又は1回若しくは2回中断されていることができる、上記のとおりのシクロアルキレン単位を意味する。

【0039】

本明細書に用いられる用語「C₃～C₂₄シクロアルケニレン」は、直鎖又は分岐鎖状であり、個々の環、又は架橋された環のいずれであることができ、モノ-又はポリ-不飽和である。それは、例えば、C₃～C₁₂シクロアルケニレン又はC₃～C₈シクロアルケニレン、例えばシクロペンテニレン、シクロヘキセニレン、シクロオクテニレン、シクロドデセニレン、特にシクロペンテニレン及びシクロヘキセニレン、好ましくはシクロヘキセニレンである。しかし、C₃～C₂₄シクロアルケニレンは、例えば：

【0040】

【化23】



30

【0041】

(式中、r及びsは、互いに独立して、0～12であり、r+sの和は12以下である)
又は：

【0042】

【化24】



40

【0043】

(式中、r及びsは、互いに独立して、0～13であり、r+sの和は13以下である)
のような構造単位も意味する。O、S又はNR₁₄で1回以上中断されたC₃～C₂₄シクロ

50

アルケニレンは、環単位又は側鎖単位のいずれかにおいて、O、S又はN R_{1~4}で、例えば1~9回、1~7回又は1回若しくは2回中断されていることができる、上記のとおりのシクロアルケニレン単位を意味する。例は、下記のとおりである：

【0044】

【化25】



【0045】

ハロゲンは、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素、特にフッ素、塩素及び臭素、好ましくは塩素である。ハロゲンとしてのR₁、R₁、R₂、R₂、R₃及びR₃は、特に塩素である。

【0046】

本明細書に用いられる用語「アリール」は、例えば、フェニル、ナフチル、ビフェニル、アントラシル又はフェナントリルである。

【0047】

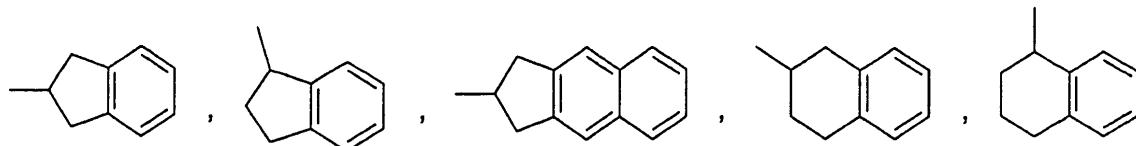
本明細書に用いられる用語「C₇~C₂₄アリールアルキル」は、例えば、C₇~C₁₆アリールアルキル、C₇~C₁₁アリールアルキルである。この群のアルキル基は、直鎖又は分岐鎖のいずれであることもできる。例は、ベンジル、フェニルエチル、-メチルベンジル、フェニルペンチル、フェニルヘキシル、-ジメチルベンジル、ナフチルメチル、ナフチルエチル、ナフチルエタ-1-イル又はナフチル-1-メチルエタ-1-イル、特にベンジルである。置換C₇~C₂₄アリールアルキルは、アリール環において1~4回、例えば1回、2回又は3回、特に1又は2回置換されている。

【0048】

本明細書に用いられる用語「C₈~C₂₄アリールシクロアルキル」は、例えばC₉~C₁₆アリールシクロアルキル、C₉~C₁₃アリールシクロアルキルであり、一つ以上のアリール環と融合したシクロアルキルである。例として、下記のものなどがあげられる：

【0049】

【化26】



【0050】

特定の定義

残基Aに関して

本明細書に用いられる用語「複素環」は、例えば、フリル、チエニル、ピロリル、オキシニル、ジオキシニル又はピリジルを意味する。該複素環基は、ハロゲン、直鎖若しくは分岐鎖C₁~C₄アルキル、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、又はC₁~C₄アルコキシモノ-若しくはポリ-置換、例えばモノ置換又はジ置換されていることができる。その例は、ジメチルピリジル、ジメチルピロリル又はメチルフリルである。

【0051】

Aは、例えば、2-メチルナフト-2-イル、2-メトキシナフト-2-イル、1,3-ジメチルナフト-2-イル、2,8-ジメチルナフト-1-イル、1,1,3-ジメトキシナフト-2-イル、1,3-ジクロロナフト-2-イル、2,8-ジメトキシナフト-2-イル、2,4,6-トリメチルピリド-3-イル、2,4-ジメトキシフラン-3-イル又は2,4,5-トリメチルチエン-3-イルである。

【0052】

10

20

30

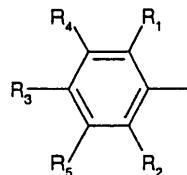
40

50

好ましいのは、Aが下記の基である、式Iの化合物である：

【0053】

【化27】



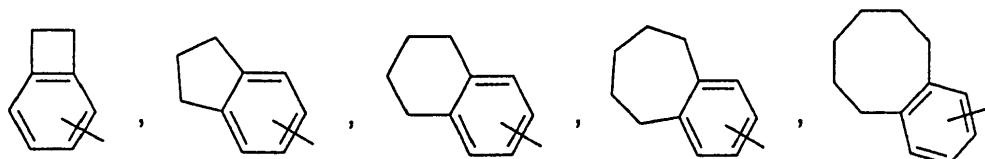
【0054】

10

R₁、R₂、R₃、R₄又はR₅のうち二つがC₂～C₁₂アルキレンを形成するならば、例えば、下記の構造が生じる：

【0055】

【化28】



20

【0056】

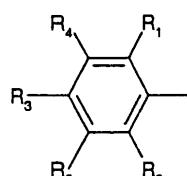
このアルキレン鎖は、-O-、-S-又は-NR₁₄で中断されていてよい。

【0057】

好ましいのは、Aが基：

【0058】

【化29】



30

【0059】

[式中、R₁及びR₂は、互いに独立して、C₁～C₁₂アルキル、OR₁₁、CF₃又はハロゲン、より好ましくはC₁～C₄アルキル、C₁～C₄アルコキシ、CF₃又はCLであり；R₃、R₄及びR₅は、互いに独立して、水素、C₁～C₁₂アルキル、OR₁₁又はハロゲン、より好ましくは水素、C₁～C₄アルキル、C₁～C₄アルコキシ又はCLである]である、式Iの化合物である。

【0060】

40

残基Rは、脂肪族又は芳香族の残基であってよい。

【0061】

脂肪族の残基Rは、好ましくは、非置換であるか、又はフェニル、CN、OR₁₁、C(O)R₁₁、C(O)OR₁₁、C(O)N(R₁₄)₂で置換されたC₁～C₁₂アルキル；

不連続のOで1回以上中断され、かつ非置換であるか、又はフェニル、CN、OR₁₁、C(O)R₁₁、C(O)OR₁₁、C(O)N(R₁₄)₂で置換されたC₂～C₁₂アルキル；

非中断であるか、又は不連続のOで1回以上中断され、かつ非置換であるか、又はOR₁₁、N(R₁₂)(R₁₃)若しくはC₁～C₁₂アルキルで置換されたC₂～C₁₂アルキル；

ベンジル；非中断であるか、又はO、S若しくはNR₁₄で1回以上中断され、かつ非置換であるか、又はOR₁₁、SR₁₁、N(R₁₂)(R₁₃)若しくはC₁～C₁₂アルキルで置換されたC₄～C₈アルキルであり；

50

【0062】

R_{11} は、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_5 \sim C_6$ シクロアルキル、フェニル又はベンジルであり；

【0063】

R_{11} 及び R_{12} は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、フェニル、ベンジル、又は不連続のO原子で1回以上中断され、かつ非置換であるか、又はOH若しくはSHで置換された $C_2 \sim C_{12}$ アルキルであるか；あるいは R_{12} 及び R_{13} は、一緒になって、ピペリジノ、モルホリノ又はピペラジノであり；

【0064】

R_{14} は、水素、フェニル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、又は不連続のO原子で1回以上中断され、非置換であるか、又はOH若しくはSHで置換された $C_2 \sim C_{12}$ アルキルである。 10

【0065】

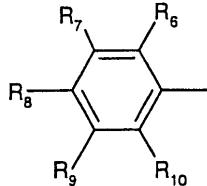
最も好ましくは、脂肪族の残基Rは、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルである。

【0066】

芳香族の残基Rは、好ましくは、式：

【0067】

【化30】



20

【0068】

[式中、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 及び R_{10} は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、OR₁₁、フェニル又はハロゲン、より好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、フェニル又はC1である]

で示される基である。

【0069】

2価の結合基は、アリーレン；非置換であるか、又は $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ、-S-C₁~C₂₀アルキル、フェノキシ、-O-アリール、-O-CO-アリール、O-CO-C₁~C₂₀アルキル、-N-(CO-C₁~C₂₀アルキル)₂、-CO-N-(C₁~C₂₀アルキル)₂、-COO-C₁~C₂₀アルキル、-COO-アリール、CN、CF₃、F、CH₂Cl、CH₂Brで1回以上置換された直鎖若しくは分岐鎖C₂~C₂₄アルキレン；不連続の-O-、-S-原子で、又は-N(R₁₆)-、-CO-N(R₁₆)-、-CO-、-O-CO-、-CO-O-、-O-COO-、フェニレン、アリーレン、シクロアルキレン、-CH=CH-、ビシクロアルキレン、ビフェニレン、-Si(CH₃)₂-、-Si(CH₃)₂-O-Si(CH₃)₂-、-Si(CH₃)₂-O-フェニレン-O-Si(CH₃)₂-、-CF₂-若しくは2,2-ジメチル-1,3-ジオキソラン-4,5-ジイルから選ばれる基で1回以上中断され、かつ非置換であるか、又はC₁~C₂₀アルキル、C₁~C₂₀アルコキシ、-S-C₁~C₂₀アルキル、フェノキシ、-O-アリール、-O-CO-アリール、O-CO-C₁~C₂₀アルキル、-N-(CO-C₁~C₂₀アルキル)₂、-CO-N-(C₁~C₂₀アルキル)₂、-COO-Aリール、CN、CF₃、F、CH₂Cl、CH₂Brで1回以上置換された直鎖若しくは分岐鎖C₂~C₂₄アルキレンから選ばれるが、ただし、Lは、エチレンではない。基R₁₆は、C₁~C₂₀アルキル、-CO-C₁~C₂₀アルキル、アリール、-CO-アリールである。 40

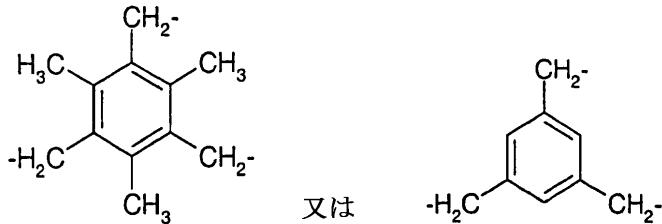
【0070】

3価の結合基は、非置換であるか、又はC₁~C₂₀アルキル、C₁~C₂₀アルコキシ、-S-C₁~C₂₀アルキル、フェノキシ、-O-アリール、-O-CO-アリール、O-C 50

O - C₁ ~ C₂₀アルキル、- N - (CO - C₁ ~ C₂₀アルキル)₂、- CO - N - (C₁ ~ C₂₀アルキル)₂、- COO - C₁ ~ C₂₀アルキル、- COO - アリール、CN、CF₃、F、CH₂C1、CH₂Brで1回以上置換された直鎖若しくは分岐鎖C₃ ~ C₂₄アルキレン；不連続の-O-、-S-原子で、又は-N(R₁₆)-、-CO - N(R₁₆)-、-CO-、-O-CO-、-CO-O-、-O-COO-、フェニレン、アリーレン、シクロアルキレン、-CH=CH-、ビシクロアルキレン、ビフェニレン、-Si(CH₃)₂-、-Si(CH₃)₂-O-Si(CH₃)₂-、-Si(CH₃)₂-O-フェニレン-O-Si(CH₃)₂-、-CF₂-若しくは2,2-ジメチル-1,3-ジオキソラン-4,5-ジイルから選ばれる基で1回以上中断され、かつ非置換であるか、又はC₁ ~ C₂₀アルキル、C₁ ~ C₂₀アルコキシ、-S-C₁ ~ C₂₀アルキル、フェノキシ、-O-アリール、-O-CO-アリール、O-CO-C₁ ~ C₂₀アルキル、-N-(CO-C₁ ~ C₂₀アルキル)₂、-COO-C₁ ~ C₂₀アルキル、-COO-アリール、CN、CF₃、F、CH₂C1、CH₂Brで1回以上置換された直鎖若しくは分岐鎖C₃ ~ C₂₄アルキレンから選ばれるか、あるいは3価の結合基は、-[- (C₁ ~ C₂₄アルキル)-O-]₃-P又は-[- (C₁ ~ C₂₄アルキル)-O-]₃-P=Oから選ばれるか、又は下式の基である：

【0071】

【化31】

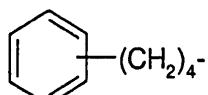


【0072】

4価の結合基は、非置換であるか、又はC₁ ~ C₂₀アルキル、C₁ ~ C₂₀アルコキシ、-S-C₁ ~ C₂₀アルキル、フェノキシ、-O-アリール、-O-CO-アリール、O-CO-C₁ ~ C₂₀アルキル、-N-(CO-C₁ ~ C₂₀アルキル)₂、-COO-C₁ ~ C₂₀アルキル、-COO-アリール、CN、CF₃、F、CH₂C1、CH₂Brで1回以上置換された直鎖若しくは分岐鎖C₄ ~ C₂₄アルキレン；不連続の-O-、-S-原子で、又は-N(R₁₆)-、-CO - N(R₁₆)-、-CO-、-O-CO-、-CO-O-、-O-COO-、フェニレン、アリーレン、シクロアルキレン、-CH=CH-、ビシクロアルキレン、ビフェニレン、-Si(CH₃)₂-、-Si(CH₃)₂-O-Si(CH₃)₂-、-Si(CH₃)₂-O-フェニレン-O-Si(CH₃)₂-、-CF₂-若しくは2,2-ジメチル-1,3-ジオキソラン-4,5-ジイルから選ばれる基で1回以上中断され、かつ非置換であるか、又はC₁ ~ C₂₀アルキル、C₁ ~ C₂₀アルコキシ、-S-C₁ ~ C₂₀アルキル、フェノキシ、-O-アリール、-O-CO-アリール、O-CO-C₁ ~ C₂₀アルキル、-N-(CO-C₁ ~ C₂₀アルキル)₂、-COO-C₁ ~ C₂₀アルキル、-COO-アリール、CN、CF₃、F、CH₂C1、CH₂Brで1回以上置換された直鎖若しくは分岐鎖C₄ ~ C₂₄アルキレンから選ばれるか、あるいは4価の結合基は、下式の基である：

【0073】

【化32】



【0074】

10

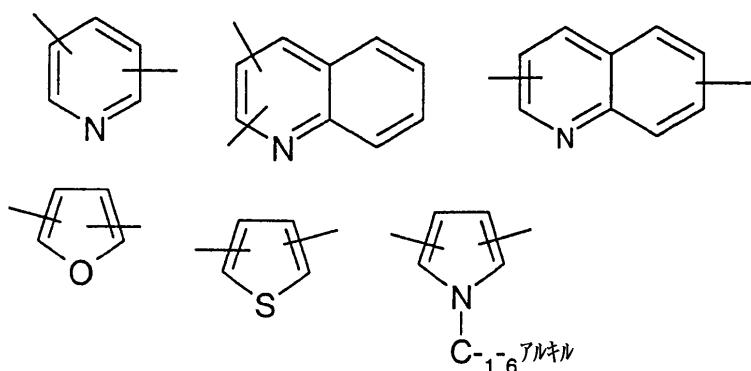
20

30

40

50

2価の結合基を定義するのに用いられる用語「アリーレン」は、下記の基を意味する：
 【0075】
 【化33】



10

【0076】

上記のアリーレン基は、二つ以上の自由な結合を含んでもよく、そのため、3価又は4価のリンカーとしてもやはり適する。

【0077】

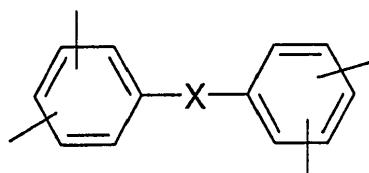
結合基に関して、基-O-アリール、-O-CO-アリール、-COO-アリールに用いられる限りでの用語「アリール」は、例えば、フェニル、ナフチル、ビフェニル、アントラシル又はフェナントリルを意味する。 20

【0078】

Wが-COO-又は-CO-N(R₁₅)-の意味を有するとき、2価、3価又は4価の結合基は、例えば：

【0079】

【化34】



30

【0080】

のような構造も意味することができ、X = -CH₂-、-CF₂-、-CH(C₂H₅)-、-C(C₂H₅)₃-、O、S、CO、SO、SO₂である。

【0081】

好ましくは、結合基は、2価の結合基である。

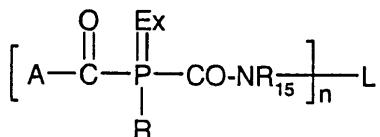
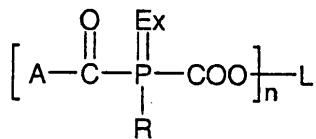
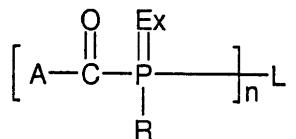
【0082】

基Wに応じて、下記の分子が得られる：

【0083】

40

【化35】



10

20

30

40

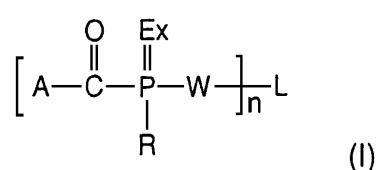
【0084】

好適な化合物：

特に重要なのは、式I：

【0085】

【化36】

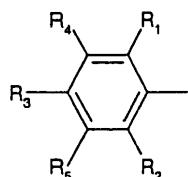


【0086】

〔式中、Eは、O又はSであり、×は、0又は1であり、
Aは、基：〕

【0087】

【化37】



【0088】

(式中、R₁及びR₂は、互いに独立して、C₁～C₁₂アルキル、OR₁₁、CF₃若しくはハロゲンであり、R₃、R₄及びR₅は、互いに独立して、水素、C₁～C₂₄アルキル、OR₁₁若しくはハロゲンである)であり、

【0089】

Rは、非置換であるか、又はフェニル、CN、OR₁₁、C(O)R₁₁、C(O)OR₁₁、C(O)N(R₁₄)₂で置換されたC₁～C₁₂アルキル；不連続のOで1回以上中断され、非置換であるか、又はフェニル、CN、OR₁₁、C(O)R₁₁、C(O)OR₁₁、C(O)N(R₁₄)₂で置換されたC₂～C₁₂アルキル；非中断であるか、又は不連続のOで1回以上中断され、かつ非置換であるか、又はOR₁₁、N(R₁₂)(R₁₃)若しくはC₁～C₁₂アルキルで置換されたC₂～C₁₂アルケニル；ベンジル；非中断であるか、又はO、S若しくはNR₁₄で1回以上中断され、かつ非置換であるか、又はOR₁₁、SR₁₁、N(R₁₂)(R₁₃)若しくはC₁～C₁₂アルキルで置換されたC₄

50

~ C₈シクロアルキル；

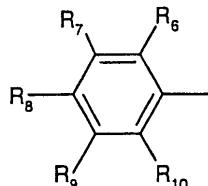
C₈~C₁₂アリールシクロアルキルであるか、あるいは

【0090】

Rは、式：

【0091】

【化38】



10

【0092】

(式中、R₆、R₇、R₈、R₉及びR₁₀は、互いに独立して、水素、C₁~C₁₂アルキル、O R₁₁、フェニル又はハロゲンである)

で示される基であり；

【0093】

Wは、結合、-CO-O-又は-CO-N(R₁₅)であり；

【0094】

Lは、2又は3価の結合基であり；

【0095】

nは、2又は3の数であり、

【0096】

R₁₁は、水素、C₁~C₁₂アルキル、C₅~C₆シクロアルキル、フェニル又はベンジルであり、

【0097】

R₁₂及びR₁₃は、互いに独立して、水素、C₁~C₁₂アルキル、フェニル、ベンジル、又は不連続のO原子で1回以上中断され、かつ非置換であるか、又はOH若しくはSHで置換されたC₂~C₁₂アルキルであるか；あるいはR₁₂及びR₁₃は、一緒になって、ピペリジノ、モルホリノ又はピペラジノであり；

【0098】

R₁₄は、水素、フェニル、C₁~C₁₂アルキル、又は不連続のO原子で1回以上中断され、かつ非置換であるか、又はOH若しくはSHで置換されたC₂~C₁₂アルキルであり；

【0099】

R₁₅は、水素、C₁~C₁₂アルキル、非置換であるか、又はC₁~C₄アルキルで1回以上置換されたフェニルである)

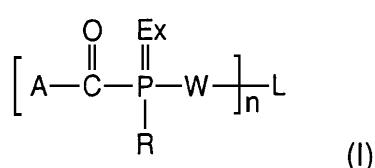
で示される化合物である。

【0100】

特に好みいのは、式I：

【0101】

【化39】



20

【0102】

(式中、EはOであり、xは1であり；

40

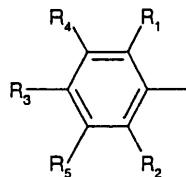
50

【0103】

Aは、基：

【0104】

【化40】



10

【0105】

(式中、R₁及びR₂は、互いに独立して、C₁～C₄アルキル、C₁～C₄アルコキシ、C₁～C₄アルコキシ又はC₁であり；R₃、R₄及びR₅は、互いに独立して、水素、C₁～C₄アルキル、C₁～C₄アルコキシ又はC₁である)であり；

【0106】

Rは、C₁～C₁₂アルキルであるか、あるいは

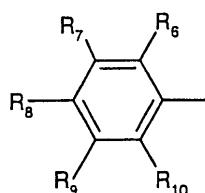
【0107】

Rは、式：

【0108】

【化41】

20



【0109】

(式中、R₆、R₇、R₈、R₉及びR₁₀は、互いに独立して、水素、C₁～C₄アルキル、C₁～C₄アルコキシ、フェニル又はC₁である)

で示される基であり；

30

【0110】

Wは結合であり；

【0111】

Lは2価の結合基であり；

【0112】

nは2の数である】

で示される化合物である。

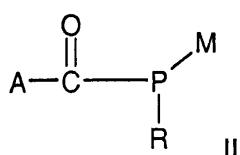
【0113】

この化合物は、式II：

【0114】

【化42】

40



【0115】

(式中、A及びRは、上記のとおりであり、Mは、水素、Li、Na、K、好ましくはLiである)

で示される化合物から出発して製造し得る。

50

【0116】

式IIの化合物

(ここで、R = Raであり、

Raが、非置換であるか、又はC₃～C₂₄シクロアルキル、C₃～C₂₄シクロアルケニル、フェニル、CN、C(O)R₁₁、C(O)OR₁₁、C(O)N(R₁₄)₂、OC(O)R₁、OC(O)OR₁₁、N(R₁₄)C(O)N(R₁₄)、OC(O)NR₁₄、N(R₁₄)C(O)OR₁₁、ハロゲン、OR₁₁、SR₁₁若しくはN(R₁₂)(R₁₃)で置換されたC₁～C₂₄アルキル；

不連続のO、S又はNR₁₄で1回以上中断され、かつ非置換であるか、又はフェニル、OR₁₁、SR₁₁、N(R₁₂)(R₁₃)、CN、C(O)R₁₁、C(O)OR₁₁若しくはC(O)N(R₁₄)₂で置換されたC₂～C₂₄アルキル； 10

非中断であるか、又は不連続のO、S若しくはNR₁₄で1回以上中断され、かつ非置換であるか、又はOR₁₁、SR₁₁、N(R₁₂)(R₁₃)若しくはC₁～C₁₂アルキルで置換されたC₂～C₂₄アルケニル；

非中断であるか、又は不連続のO、S若しくはNR₁₄で1回以上中断され、かつ非置換であるか、又はOR₁₁、SR₁₁、N(R₁₂)(R₁₃)若しくはC₁～C₁₂アルキルで置換されたC₅～C₂₄シクロアルケニル；

非置換であるか、又はアリール基においてC₁～C₁₂アルキル、C₁～C₁₂アルコキシ若しくはハロゲンで置換されたC₇～C₂₄アリールアルキル；

非中断であるか、又はO、S若しくはNR₁₄で1回以上中断され、非置換であるか、又はOR₁₁、SR₁₁、N(R₁₂)(R₁₃)若しくはC₁～C₁₂アルキルで置換されたC₄～C₂₄シクロアルキル； 20

C₈～C₂₄アリールシクロアルキル、又はC₈～C₂₄アリールシクロアルケニルである)は、2001年5月24日出願の英国特許願第0112580.6号公報に記載されている。

【0117】

英国特許願第0112580.6号公報に記載されたような式IIの化合物の例である：

【0118】

リチウム(2,6-ジメチルベンゾイル)エチルホスフィン、リチウム(2,6-ジエチルベンゾイル)エチルホスフィン、リチウム(2,4,6-トリメチルベンゾイル)エチルホスフィン、リチウム(2,3,4,5,6-ペンタメチルベンゾイル)エチルホスフィン、リチウム(2,3,5,6-テトラメチルベンゾイル)エチルホスフィン、リチウム(2,4,6-トリイソプロピルベンゾイル)エチルホスフィン、リチウム(2,4,5,6-テトラメチルベンゾイル)エチルホスフィン、リチウム(2,4,6-トリ-tert-ブチルベンゾイル)エチルホスフィン、リチウム(2,6-ジメチル-4-tert-ブチルベンゾイル)エチルホスフィン、リチウム(2,6-ジフェノキシメチルベンゾイル)エチルホスフィン、リチウム(2,3,6-トリメチルベンゾイル)エチルホスフィン、リチウム(2,3,4,6-テトラメチルベンゾイル)エチルホスフィン、リチウム(2,4,6-トリメトキシベンゾイル)エチルホスフィン、リチウム(2,4-ジメトキシベンゾイル)エチルホスフィン、リチウム(2,3,6-トリメトキシベンゾイル)エチルホスフィン、リチウム(2,6-ジエトキシベンゾイル)エチルホスフィン、リチウム(2,6-ジメトキシ-3,5-ジメチルベンゾイル)エチルホスフィン、リチウム(2,6-ジメトキシ-4-メチルベンゾイル)エチルホスフィン、リチウム(2,6-ジメトキシ-3-プロモベンゾイル)エチルホスフィン、リチウム(2,6-ジメトキシ-3-クロロベンゾイル)エチルホスフィン、リチウム(2,6-ジメトキシ-3-5-ジクロロベンゾイル)エチルホスフィン、リチウム(2,3,6-トリメトキシ-5-ブロモベンゾイル)エチルホスフィン、リチウム(2,6-ジクロロベンゾイル)エチルホスフィン、リチウム(2,4,6-トリクロロベンゾイル)エチルホスフィン、リチウム(2,3,5,6-テトラクロロベ

30

40

50

ンゾイル)エチルホスфин、リチウム(2,3,4,5,6-ペンタクロロベンゾイル)
)エチルホスфин、リチウム(2,6-ジクロロ-3-メチルベンゾイル)エチルホス
 フィン、リチウム(2-クロロ-6-メチルベンゾイル)エチルホスфин、リチウム(2-
 メトキシ-3,6-ジクロロベンゾイル)エチルホスфин、リチウム(2-メトキ
 シ-6-クロロベンゾイル)エチルホスфин、リチウム(2,6-ビス(トリフルオロ
 メチル)ベンゾイル)エチルホスфин、リチウム(2-クロロ-6-メチルチオベンゾ
 イル)エチルホスфин、リチウム(2,6-ジプロモベンゾイル)エチルホスфин、
 リチウム(2,6-ジメチルベンゾイル)-n-ブチルホスфин、リチウム(2,6-
 ジエチルベンゾイル)-n-ブチルホスфин、リチウム(2,4,6-トリメチルベン
 ゾイル)-n-ブチルホスфин、リチウム(2,3,4,5,6-ペンタメチルベンゾ
 イル)-n-ブチルホスфин、リチウム(2,3,5,6-テトラメチルベンゾイル)
 -n-ブチルホスфин、リチウム(2,4,6-トリイソプロピルベンゾイル)-n-
 ブチルホスфин、リチウム(2,4,5,6-テトラメチルベンゾイル)-n-ブチル
 ホスфин、リチウム(2,4,6-トリ-tert-ブチルベンゾイル)-n-ブチルホス
 フィン、リチウム(2,6-ジメチル-4-tert-ブチルベンゾイル)-n-ブチルホス
 フィン、リチウム(2,6-ジフェノキシメチルベンゾイル)-n-ブチルホスфин、
 リチウム(2,3,6-トリメチルベンゾイル)-n-ブチルホスфин、リチウム(2
 ,3,4,6-テトラメチルベンゾイル)-n-ブチルホスфин、リチウム(2-フェ
 ニル-6-メチルベンゾイル)-n-ブチルホスфин、リチウム(2,4,6-トリメ
 トキシベンゾイル)-n-ブチルホスфин、リチウム(2,4-ジメトキシベンゾイル
)-n-ブチルホスфин、リチウム(2,3,6-トリメトキシベンゾイル)-n-ブ
 チルホスфин、リチウム(2,6-ジエトキシベンゾイル)-n-ブチルホスфин、
 リチウム(2,6-ジメトキシ-3,5-ジメチルベンゾイル)-n-ブチルホスфин、
 リチウム(2,6-ジメトキシ-4-メチルベンゾイル)-n-ブチルホスфин、リ
 チウム(2,6-ジメトキシ-3-プロモベンゾイル)-n-ブチルホスфин、リチ
 ウム(2,6-ジメトキシ-3-クロロベンゾイル)-n-ブチルホスфин、リチウム(2
 ,6-ジメトキシ-3-クロロ-5-プロモベンゾイル)-n-ブチルホスфин、リ
 チウム(2,6-ジメトキシ-3,5-ジクロロベンゾイル)-n-ブチルホスфин、
 リチウム(2,3,6-トリメトキシ-5-プロモベンゾイル)-n-ブチルホスфин
 、リチウム(2,6-ジクロロベンゾイル)-n-ブチルホスфин、リチウム(2,4
 ,6-トリクロロベンゾイル)-n-ブチルホスфин、リチウム(2,3,6-トリク
 ロロベンゾイル)-n-ブチルホスфин、リチウム(2,3,5,6-テトラクロロベ
 ソイル)-n-ブチルホスфин、リチウム(2,3,4,5,6-ペンタクロロベン
 ゾイル)-n-ブチルホスфин、リチウム(2,6-ジクロロ-3-メチルベンゾイル
)-n-ブチルホスфин、リチウム(2-クロロ-6-メチルベンゾイル)-n-ブ
 チルホスфин、リチウム(2-メトキシ-3,6-ジクロロベンゾイル)-n-ブチル
 ホスфин、リチウム(2-メトキシ-6-クロロベンゾイル)-n-ブチルホスфин、
 リチウム(2,6-ビス(トリフルオロメチル)ベンゾイル)-n-ブチルホスфин、
 リチウム(2-クロロ-6-メチルチオベンゾイル)-n-ブチルホスфин、リチ
 ウム(2,6-ジプロモベンゾイル)-n-ブチルホスфин、リチウム(2,6-ジメチ
 ルベンゾイル)イソブチルホスфин、リチウム(2,6-ジエチルベンゾイル)イソブ
 チルホスфин、リチウム(2,4,6-トリメチルベンゾイル)イソブチルホスфин、
 リチウム(2,3,4,5,6-ペンタメチルベンゾイル)イソブチルホスфин、リチ
 ウム(2,3,5,6-テトラメチルベンゾイル)イソブチルホスфин、リチウム(2
 ,4,6-トリイソプロピルベンゾイル)イソブチルホスфин、リチウム(2,4,5
 ,6-テトラメチルベンゾイル)イソブチルホスфин、リチウム(2,6-ジメチル-4-
 tert-ブチルベンゾイル)イソブチルホスфин、リチウム(2,6-ジフェノキシメチ
 ルベンゾイル)イソブチルホスфин、リチウム(2,3,6-トリメチルベンゾイル)イ
 ソブチルホスфин、リチウム(2,3,4,6-テトラメチルベンゾイル)イソブチル
 10 20 30 40 50

ホスфин、リチウム(2-フェニル-6-メチルベンゾイル)イソブチルホスфин、リチウム(2,4,6-トリメトキシベンゾイル)イソブチルホスфин、リチウム(2,4-ジメトキシベンゾイル)イソブチルホスфин、リチウム(2,3,6-トリメトキシベンゾイル)イソブチルホスфин、リチウム(2,6-ジエトキシベンゾイル)イソブチルホスфин、リチウム(2,6-ジメトキシ-3,5-ジメチルベンゾイル)イソブチルホスфин、リチウム(2,6-ジメトキシ-4-メチルベンゾイル)イソブチルホスфин、リチウム(2,6-ジメトキシ-3-プロモベンゾイル)イソブチルホスфин、リチウム(2,6-ジメトキシ-3-クロロベンゾイル)イソブチルホスфин、リチウム(2,6-ジメトキシ-3-クロロ-5-プロモベンゾイル)イソブチルホスфин、リチウム(2,6-ジメトキシ-3,5-ジクロロベンゾイル)イソブチルホスфин、リチウム(2,3,6-トリメトキシ-5-プロモベンゾイル)イソブチルホスфин、リチウム(2,6-ジクロロベンゾイル)イソブチルホスфин、リチウム(2,3,5,6-テトラクロロベンゾイル)イソブチルホスфин、リチウム(2,3,4,5,6-ペンタクロロベンゾイル)イソブチルホスфин、リチウム(2,6-ジクロロ-3-メチルベンゾイル)イソブチルホスфин、リチウム(2-クロロ-6-メチルベンゾイル)イソブチルホスфин、リチウム(2-メトキシ-3,6-ジクロロベンゾイル)イソブチルホスфин、リチウム(2-メトキシ-6-クロロベンゾイル)イソブチルホスфин、リチウム(2-ビス(トリフルオロメチル)-ベンゾイル)イソブチルホスфин、リチウム(2-クロロ-6-メチルチオベンゾイル)イソブチルホスфин、リチウム(2,6-ジブロモベンゾイル)イソブチルホスфин、リチウム(2,6-ジメチルベンゾイル)-1-メチルプロピルホスфин、リチウム(2,6-ジエチルベンゾイル)-1-メチルプロピルホスфин、リチウム(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-1-メチルプロピルホスфин、リチウム(2,3,4,5,6-ペンタメチルベンゾイル)-1-メチルプロピルホスфин、リチウム(2,3,5,6-テトラメチルベンゾイル)-1-メチルプロピルホスфин、リチウム(2,4,5,6-テトラメチルベンゾイル)-1-メチルプロピルホスфин、リチウム(2,4,6-トリイソプロピルベンゾイル)-1-メチルプロピルホスфин、リチウム(2,4,5,6-テトラメチルベンゾイル)-1-メチルプロピルホスфин、リチウム(2,4,6-トリ-tert-ブチルベンゾイル)-1-メチルプロピルホスфин、リチウム(2,6-ジメチル-4-tert-ブチルベンゾイル)-1-メチルプロピルホスфин、リチウム(2,6-ジフェノキシメチルベンゾイル)-1-メチルプロピルホスфин、リチウム(2,3,6-トリメチルベンゾイル)-1-メチルプロピルホスфин、リチウム(2,3,4,6-テトラメチルベンゾイル)-1-メチルプロピルホスфин、リチウム(2-フェニル-6-メチルベンゾイル)-1-メチルプロピルホスфин、リチウム(2,4,6-トリ-メトキシベンゾイル)-1-メチルプロピルホスфин、リチウム(2,4-ジメトキシベンゾイル)-1-メチルプロピルホスфин、リチウム(2,3,6-トリメトキシベンゾイル)-1-メチルプロピルホスфин、リチウム(2,6-ジエトキシベンゾイル)-1-メチルプロピルホスфин、リチウム(2,6-ジメトキシ-3,5-ジメチルベンゾイル)-1-メチルプロピルホスфин、リチウム(2,6-ジメトキシ-4-メチルベンゾイル)-1-メチルプロピルホスфин、リチウム(2,6-ジメトキシ-3-ブロモベンゾイル)-1-メチルプロピルホスфин、リチウム(2,6-ジメトキシ-3-クロロベンゾイル)-1-メチルプロピルホスфин、リチウム(2,6-ジクロロベンゾイル)-1-メチルプロピルホスфин、リチウム(2,3,6-トリクロロベンゾイル)-1-メチルプロピルホスфин、リチウム(2,3,5,6-テトラクロロベンゾイル)-1-メチルプロピルホスфин、リチウム(2,3,4,6-ペンタクロロベンゾイル) 10

20

30

40

50

4 - トリメチルペンチルホスфин、リチウム (2 , 6 - ジメチルベンゾイル) シクロペ
ンチルホスфин、リチウム (2 , 6 - ジエチルベンゾイル) シクロペンチルホスфин
、リチウム (2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) シクロペンチルホスфин、リチウム
(2 , 3 , 4 , 5 , 6 - ペンタメチルベンゾイル) シクロペンチルホスфин、リチウム
(2 , 3 , 5 , 6 - テトラメチルベンゾイル) シクロペンチルホスфин、リチウム (2
, 4 , 6 - トリイソプロピルベンゾイル) シクロペンチルホスфин、リチウム (2 , 4
, 5 , 6 - テトラメチルベンゾイル) シクロペンチルホスфин、リチウム (2 , 4 , 6
- トリ - tert - ブチルベンゾイル) シクロペンチルホスфин、リチウム (2 , 6 - ジメ
チル - 4 - tert - ブチルベンゾイル) シクロペンチルホスфин、リチウム (2 , 6 - ジ
フェノキシメチルベンゾイル) シクロペンチルホスфин、リチウム (2 , 3 , 6 - トリ
メチルベンゾイル) シクロペنチルホスфин、リチウム (2 , 3 , 4 , 6 - テトラメチ
ルベンゾイル) シクロペнчилホスфин、リチウム (2 - フенил - 6 - メチлベンゾ
イル) シクロペнчилホスфин、リチウム (2 , 4 , 6 - トリметоксиベンゾイル) シ
クロペнчилホスфин、リチウム (2 , 4 - ジметоксиベンゾイル) シクロペнчилホ
スфин、リチウム (2 , 3 , 6 - トリметоксиベンゾイル) シクロペнчилホスфин
、リチウム (2 , 6 - ジエトоксиベンゾイル) シクロペнчилホスфин、リチウム (2
, 6 - ジметокси - 3 , 5 - ジメチлベンゾイル) シクロペнчилホスфин、リチウム
(2 , 6 - ジметокси - 4 - メチлベンゾイル) シクロペнчилホスфин、リチウム (2
, 6 - ジметокси - 3 - プロモベンゾイル) シクロペнчилホスфин、リチウム (2
, 6 - ジметокси - 3 - クロロベンゾイル) シクロペнчилホスфин、リチウム (2
, 6 - ジметокси - 3 - クロロ - 5 - プロモベンゾイル) シクロペнчилホスфин、リ
チウム (2 , 6 - ジметокси - 3 , 5 - ジクロロベンゾイル) シクロペнчилホスфин
、リチウム (2 , 3 , 6 - トリметокси - 5 - プロモベンゾイル) シクロペнчилホスфи
ン、リチウム (2 , 6 - ジクロロベンゾイル) シクロペнчилホスфин、リチウム (2
, 4 , 6 - トリクロロベンゾイル) シクロペнчилホスфин、リチウム (2 , 3 , 6 -
トリクロロベンゾイル) シクロペнчилホスфин、リチウム (2 , 3 , 5 , 6 - テトラ
クロロベンゾイル) シクロペнчилホスфин、リチウム (2 , 3 , 4 , 5 , 6 - ペンタ
クロロベンゾイル) シクロペнчилホスфин、リチウム (2 , 6 - ジクロロ - 3 - メチ
ルベンゾイル) シクロペнчилホスфин、リチウム (2 - クロロ - 6 - メチルベンゾ
イル) シクロペнчилホスфин、リチウム (2 - メтокси - 3 , 6 - ジクロロベンゾイル
) シクロペнчилホスфин、リチウム (2 - メтокси - 6 - クロロベンゾイル) - シ
クロペнчилホスфин、リチウム (2 , 6 - ビス (トリフルオロメチル) ベンゾイル) シ
クロペнчилホスфин、リチウム (2 - クロロ - 6 - メチルチオベンゾイル) シクロペ
нчилホスфин、リチウム (2 , 6 - ジプロモベンゾイル) シクロペнчилホスфин
、リチウム (2 , 6 - ジメチлベンゾイル) シクロヘキシリホスфин、リチウム (2
, 6 - ジエチлベンゾイル) シクロヘキシリホスфин、リチウム (2 , 4 , 6 - トリメチ
ルベンゾイル) シクロヘキシリホスфин、リチウム (2 , 3 , 4 , 5 , 6 - ペンタメチ
ルベンゾイル) シクロヘキシリホスфин、リチウム (2 , 3 , 5 , 6 - テトラメチルベ
ンゾイル) シクロヘキシリホスфин、リチウム (2 , 4 , 6 - トリイソプロピルベンゾ
イル) シクロヘキシリホスфин、リチウム (2 , 4 , 5 , 6 - テトラメチルベンゾイル
) シクロヘキシリホスфин、リチウム (2 , 4 , 6 - トリ - tert - ブチルベンゾイル)
シクロヘキシリホスфин、リチウム (2 , 6 - ジメチル - 4 - tert - ブチルベンゾイル
) シクロヘキシリホスфин、リチウム (2 , 6 - ジフェノキシメチルベンゾイル) シ
クロヘキシリホスфин、リチウム (2 , 3 , 6 - トリメチルベンゾイル) シクロヘキシリ
ホスфин、リチウム (2 , 3 , 4 , 6 - テトラメチルベンゾイル) シクロヘキシリホ
スфин、リチウム (2 - フенил - 6 - メチルベンゾイル) シクロヘキシリホスфин
、リチウム (2 , 4 , 6 - トリметоксиベンゾイル) シクロヘキシリホスфин、リチウム
(2 , 4 - ジметоксиベンゾイル) シクロヘキシリ호스핀、리치우ム (2 , 3 , 6 -
トリметокси벤조イル) シクロ헤キシリ호스핀、리치우ム (2 , 6 - ジエ토ок시
벤조イル) シクロ헤キシリ호스핀、리치우ム (2 , 6 - ジ메ток시 - 3 , 5 - ジ메チ
10 20 30 40 50

ルベンゾイル)シクロヘキシリホスフィン、リチウム(2,6-ジメトキシ-4-メチルベンゾイル)シクロヘキシリホスフィン、リチウム(2,6-ジメトキシ-3-プロモベンゾイル)シクロヘキシリホスフィン、リチウム(2,6-ジメトキシ-3-クロロベンゾイル)シクロヘキシリホスフィン、リチウム(2,6-ジメトキシ-3-クロロ-5-プロモベンゾイル)シクロヘキシリホスフィン、リチウム(2,6-ジメトキシ-3,5-ジクロロ-ベンゾイル)シクロヘキシリホスフィン、リチウム(2,3,6-トリメトキシ-5-プロモベンゾイル)シクロヘキシリホスフィン、リチウム(2,6-ジクロロベンゾイル)シクロヘキシリホスフィン、リチウム(2,4,6-トリクロロベンゾイル)シクロヘキシリホスフィン、リチウム(2,3,6-トリクロロベンゾイル)シクロヘキシリホスフィン、リチウム(2,3,5,6-テトラクロロベンゾイル)シクロヘキシリホスフィン、リチウム(2,3,4,5,6-ペンタクロロベンゾイル)シクロヘキシリホスフィン、リチウム(2,6-ジクロロ-3-メチルベンゾイル)シクロヘキシリホスフィン、リチウム(2-クロロ-6-メチルベンゾイル)シクロヘキシリホスフィン、リチウム(2-メトキシ-3,6-ジクロロベンゾイル)シクロヘキシリホスフィン、リチウム(2-メトキシ-6-クロロベンゾイル)シクロヘキシリホスフィン、リチウム(2-クロロ-6-メチルチオベンゾイル)シクロヘキシリホスフィン、リチウム(2,6-ジプロモベンゾイル)シクロヘキシリホスフィン。

10

【0119】

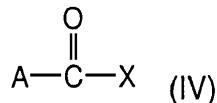
英國特許願第0112580.6号公報に記載されたような式IVの化合物の製造は、下記のとおりに要約することができる：

【0120】

(1) 式IV：

【0121】

【化43】



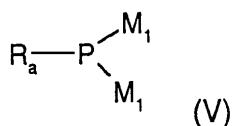
【0122】

30

[式中、Aは、上記と同義であり、Xは、C₁又はBrである]で示されるハロゲン化アシリルを、式V：

【0123】

【化44】



【0124】

[式中、R_aは、上記と同義であり、M₁は、1:1のモル比でのNa、Li又はKである]

40

で示される二金属化有機ホスフィンと反応させ、

【0125】

(2) 適切な場合、Mが水素である式IVの化合物を得ようとするならば、その後に加水分解する。

【0126】

出発材料は、好都合には、1:1のモル比で反応させる。成分の一方又は他方の僅かな、例えば20%以下の過剰は、重大ではない。この場合、望ましくない副生物の比率は、影響され得るが、所望の生成物も形成される。

【0127】

50

この反応は、好都合には、溶媒中で実施する。特に、溶媒としては、大気圧及び室温で液体である、エーテルを用いることが可能である。例は、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルプロピルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、ジオキサン又はテトラヒドロフランである。好ましいのは、テトラヒドロフランを用いることである。

反応温度は、好都合には、-60 ~ +120、例えば、-40 ~ 100、例えば-20 ~ +80である。

反応混合物を攪拌することが望ましい。

初めに、式Vの化合物を導入し、式IVの化合物を、上に示した温度で滴加するのが好都合である。ここで、式IVの化合物は、希釈剤なしで加えるか、さもなければ反応溶媒で希釈することができる。

10

望むならば、反応の経過は、当技術に慣用される方法、例えば、NMR、例えば³¹P-NMR、クロマトグラフィー(薄層、HPLC、GC)などを用いて、追跡することができる。

上記の反応においては、雰囲気中の酸素を排除するために、不活性気体雰囲気中で、例えばアルゴン又は窒素のような保護性気体を用いて作業することが不可欠である。

20

【0128】

出発材料として用いられるハロゲン化アシリル(IV)は、公知の物質であって、うちいくつかは、商業的に入手可能であるか、又は公知化合物と同様にして製造することができる。

20

【0129】

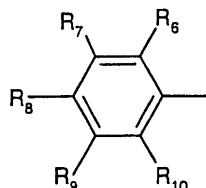
金属化アルキルホスフィンの製造法は、例えば、対応するアルカリ金属、アルカリ金属水素化物又はアルキルリチウム化合物との適切なアルキルホスフィンの反応である。

【0130】

式IIの化合物〔ここで、R = R_bであり、R_bが式：

【0131】

【化45】



30

【0132】

(式中、R₆、R₇、R₈、R₉及びR₁₀は、互いに独立して、水素、C₁~C₂₄アルキル；不連続のO、S又はNR₁₄で1回以上中断され、非置換であるか、又はOH、SH、SR₁₁若しくはN(R₁₂)(R₁₃)で置換されたC₂~C₂₄アルキル、OR₁₁、フェニル、又はハロゲンである)

で示される基である]は、2001年8月9日に刊行されたドイツ国特許公報第DE OS 10 105046号公報に記載されている。

40

【0133】

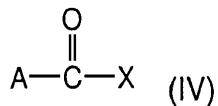
ドイツ国特許公報第DE OS 10105046号公報に記載されたような式IIの化合物の製造は、下記のとおりに要約することができる：

【0134】

(1) 式IV：

【0135】

【化46】



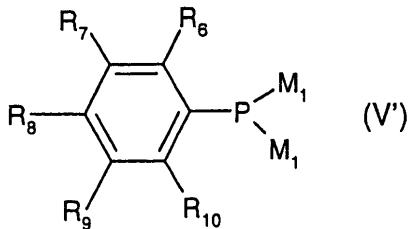
【0136】

[式中、Aは、上記と同義であり、Xは、Cl又はBrである]で示されるハロゲン化アシルを、式V'：

【0137】

【化47】

10



【0138】

[式中、R₆、R₇、R₈、R₉及びR₁₀は、上記と同義であり、M₁は、1：1のモル比でのNa、Li又はKである]

20

で示される二金属化アリールホスフィンと反応させ、

【0139】

(2) 適切な場合、Mが水素である式Iの化合物を得ようとするならば、その後に加水分解する。

【0140】

出発材料は、好都合には、1：1のモル比で反応させる。成分の一方又は他方の僅かな、例えば20%以下の過剰は、重大ではない。この場合、望ましくない副生物の比率は、影響され得るが、所望の生成物も形成される。

【0141】

この反応は、好都合には、溶媒中で実施する。特に、溶媒としては、大気圧及び室温で液体である、エーテルを用いることが可能である。例は、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルプロピルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、ジオキサン又はテトラヒドロフランである。好ましくは、テトラヒドロフランを用いることである。

反応温度は、好都合には、-60～+120、例えば、-40～100、例えば-20～+80である。

反応混合物を攪拌することが望ましい。

初めに、式Vの化合物を導入し、式IVの化合物を、上記の温度で滴加するのが好都合である。

ここで、式IVの化合物は、希釈剤なしで加えるか、さもなければ反応溶媒で希釈することができる。

望むならば、反応の経過は、当技術に慣用される方法、例えば、NMR、例えば³¹P-NMR、クロマトグラフィー(薄層、HPLC、GC)などを用いて、モニターすることができる。

上記の反応においては、大気中の酸素を排除するために、不活性気体雰囲気中で、例えばアルゴン又は窒素のような保護性気体を用いて作業することが不可欠である。

【0142】

出発材料として用いられるハロゲン化アシル(IV)は、公知の物質であって、そのうちいくつかは、商業的に入手可能であるか、又は公知化合物を用いて同様に製造することができる。

40

50

【0143】

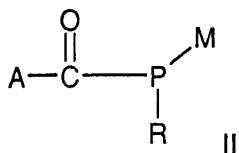
金属化アリールホスフィン(Ⅴ)の製造は、例えば、適切なハロゲン化リン〔その製造は、公知であり、例えばW. DaviesによってJ. Chem. Soc. (1935), 462及びJ. Chem. Soc. (1944), 276に開示されている〕を対応するアルカリ金属と反応させることによって実施することができる。

【0144】

$x = 0$ である式Ⅰの化合物を製造するには、式Ⅱ:

【0145】

【化48】



10

【0146】

の化合物を、ドイツ国特許公報第DE OS 10105046号公報で実施されたと同様に、結合化合物 Hal-L - [Hal]_m 又は Hal-W-L - [W-Hal]_m 〔式中、L、W及びHalは、上記と同義であり、mは、1、2又は3である〕と反応させる。2価、3価又は4価の結合基を用いるか否かに応じて、遊離体(educt)のモル比は、2:1~4:1に変動する。一方又は他方の遊離体の僅かな、例えば20%以下の過剰は決定的ではない。この場合、望ましくない副生物の比率は、影響され得るが、所望の生成物も形成される。

【0147】

$x = 1$ かつ $E = O$ である式Ⅰの化合物は、対応するホスフィン($x = 0$ である式Ⅰの化合物)の酸化によって製造する。

ホスフィンの酸化は、当技術に慣用される酸化剤を用いて実施する。適切な酸化剤は、専ら、過酸化水素及び有機ペルオキシ化合物、例えば過酢酸又はtert-ブチルヒドロペルオキシド、空気、又は純酸素である。

酸化は、好都合には、溶液中で実施する。適切な溶媒は、芳香族炭化水素、例えば、ベンゼン、トルエン、m-キシレン、p-キシレン、エチルベンゼン若しくはメシチレン、又は脂肪族炭化水素、例えば、アルカン及びアルカン混合物、例えば石油エーテル、ヘキサン又はシクロヘキサンである。適切なそれ以上の例は、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルプロピルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、ジオキサン又はテトラヒドロフランである。好ましいのは、トルエンを用いることである。

酸化の際の反応温度は、好都合には、0~120、好ましくは20~80に保つ。

$x = 1$ かつ $E = O$ である式(Ⅰ)の反応生成物は、当業者には熟知されている慣用の処理手段によって単離かつ精製することができる。

【0148】

$x = 1$ かつ $E = S$ である式Ⅰの化合物は、対応するホスフィン($x = 0$ である式Ⅰの化合物)の硫化によって製造する。

それぞれの硫化物の製造は、硫黄との反応によって実施する。ここで、 $x = 1$ かつ $E = O$ である式Ⅰの化合物を、等モルないし2倍のモル量の元素状の硫黄と、例えば希釀剤なしでか、又は場合により、適切な不活性有機溶媒と反応させる。適切な溶媒の例は、酸化反応について記載されたものである。しかし、例えば、脂肪族又は芳香族エーテル、例えばジブチルエーテル、ジオキサン、ジエチレングリコールジメチルエーテル又はジフェニルエーテルを、20~250、好ましくは60~120の温度で用いることも可能である。得られるアシルホスフィンスルフィド又はその溶液は、好都合には、濾液中になおも存在し得るいかなる元素状硫黄を含まない。溶媒を除去した後、アシルホスフィンスルフィドは、蒸留、再結晶又はクロマトグラフィー分離法によって純粋な形態で単離することができる。

30

40

50

【 0 1 4 9 】

上記の反応のすべてを、不活性気体雰囲気中で、例えば窒素又はアルゴンガス下で、空気を排除しつつ実施するのが好都合である。その上、それぞれの反応混合物の攪拌は、好都合にも適切である。

[0 1 5 0]

ホスフィンは、酸化若しくは硫化に先立つ公知の単離及び精製手法を経由して単離するか、又は単離せずに直接酸化又は硫化するかのいずれかができる。

【 0 1 5 1 】

本発明によれば、式Iの化合物は、エチレン性不飽和化合物、又はそのような化合物を含む混合物の光重合のための光開始剤として用いることができる。式Iの化合物は、他の光開始剤又は他の添加剤と組み合わせて用いることができる。

【 0 1 5 2 】

したがって、本発明は、

- (a) エチレン性不飽和光重合性化合物の少なくとも 1 種類と、
(b) 光開始剤としての、式 I の化合物の少なくとも 1 種類と、

を含む光重合性組成物にも関するものであって、ここで、成分(b)に加えて、他の光開始剤(c)又は他の添加剤(d)をも含むことができる。

不飽和化合物は、一つ以上のオレフィン性二重結合を有することができる。それらは、低分子量（モノマー）のもの、又は比較的高分子量（オリゴマー）のものであることができる。二重結合を有するモノマーの例は、アルキル-又はヒドロキシアルキル-アクリラート若しくはメタクリラート、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、2-エチルヘキシル-アクリラート若しくは2-ヒドロキシエチル-アクリラート、イソボルニル-アクリラート、メタクリル酸メチル又はメタクリル酸エチルである。やはり重要なのは、ケイ素又はフッ素改質樹脂、例えばシリコーンアクリラートである。さらなる例は、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N置換（メタ）アクリルアミド、ビニルエステル、例えば酢酸ビニル、ビニルエーテル、例えばイソブチルビニルエーテル、スチレン、アルキル-及びハロ-スチレン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル又は塩化ビニリデンである。

【 0 1 5 3 】

【 0 1 5 4 】

より高分子量（オリゴマー）のポリ不飽和化合物の例は、アクリル化されたエポキシ樹脂、アクリル化されているか、又はエーテル若しくはエポキシ基を有する、ポリウレタン、ポリエーテル、及びポリエステルである。不飽和オリゴマーのさらなる例は、大部分がマレイン酸、フタル酸及び1種類以上のジオールから製造され、約500～3,000の分子量を有する、不飽和ポリエステル樹脂である。加えて、ビニルエーテルのモノマー及びオリゴマー、ならびポリエステル、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の主鎖を有する、マレイン酸末端オリゴマーを用いることも可能である。特に、ビニルエーテルの基を有するオリゴマーとW090/01512に記載されたようなポリマーとの組合せは、極めて適切である。しかし、ビニルエーテルと、マレイン酸で官能基化したモノマーと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は、プレポリマーとも呼ばれることがある。

【 0 1 5 5 】

特に適切な化合物の例は、エチレン性不飽和カルボン酸とポリオール又はポリエポキシドとのエステル、及びエチレン性不飽和基を鎖中又は側鎖基中に含むポリマー、例えば不飽和ポリエステル、ポリアミド及びポリウレタン、及び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)アクリ基を側鎖基中に含むポリマー及びコポリマー、ならびに1種類以上のそのようなポリマーの混合物である。

【0156】

不飽和ポリエステルカルボン酸の例は、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、不飽和脂肪酸、例えばリノール酸又はオレイン酸である。好ましいのは、アクリル酸及びメタクリル酸である。

10

【0157】

適切なポリオールは、芳香族、及び特に脂肪族や脂環族のポリオールである。芳香族ポリオールの例は、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、2,2'-ジ(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ならびにノボラック及びレゾールである。ポリエポキシドの例は、該ポリオール、特に芳香族ポリオール及びエピクロロヒドリンに基づくものである。加えて、ヒドロキシル基をポリマー鎖中又は側鎖基中に含むポリマー及びコポリマー、例えば、ポリビニルアルコール及びそのコポリマー、又はヒドロキシアルキル=ポリメタクリラート若しくはそのコポリマーも、ポリオールとして適切である。適切な、さらなるポリオールは、ヒドロキシル末端基を有するオリゴエステルである。

【0158】

脂肪族及び脂環族ポリオールの例は、好ましくは2~12個の炭素原子を有するアルキレンジオール、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、ヘキサンジオール、オクタンジオール、ドデカンジオール、ジエチレンジコール、トリエチレンジコール、分子量が好ましくは200~1,500のポリエチレンジコール、1,3-シクロペンタンジオール、1,2-、1,3-又は1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-ジヒドロキシメチルシクロヘキサン、グリセリン、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、ペンタエリトリトール、ジペンタエリトリトール及びソルビトールである。

20

【0159】

ポリオールは、1種類、又は異なる不飽和カルボン酸を用いて、部分的に、又は完全にエステル化されていてもよくて、部分エステル中の遊離ヒドロキシル基は、修飾されていてもよく、例えば他のカルボン酸でエーテル化又はエステル化されていてもよい。

30

【0160】

エステルの例である：

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、テトラメチレンジコールジメタクリラート、トリエチレンジコールジメタクリラート、ジプロピレンジコールジアクリラート、トリプロピレンジコールジアクリラート、テトラエチレンジコールジアクリラート、ペンタエリトリトールジアクリラート、ペンタエリトリトールトリアクリラート、ペンタエリトリトールテトラアクリラート、ジペンタエリトリトールジアクリラート、ジペンタエリトリトールトリアクリラート、ジペンタエリトリトールテトラアクリラート、ジペンタエリトリトールペンタアクリラート、ジペンタエリトリトールヘキサアクリラート、トリペンタエリトリトールオクタアクリラート、ペンタエリトリトールジメタクリラート、ペンタエリトリトールトリメタクリラート、ジペンタエリトリトールジメタクリラート、ジペンタエリトリトールテトラメタクリラート、トリペンタエリトリトールオクタメタクリラート、ペンタエリトリトールジイタコナート、ジペンタエリトリトールトリスイタコナート、ジペンタエリトリトールペンタイタコナート、ジペンタエリトリト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、

40

50

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、ペンタエリトリトル修飾トリアクリラート、ソルビトールテトラメタクリラート、ソルビトールベンタアクリラート、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-シクロヘキサンジアクリラート、200~1,500の分子量を有するポリエチレングリコールのビスアクリラート及びビスマタクリラート又はこれらの混合物。

【0161】

さらに、下記のエステルが適切である：1,6-ヘキサンジオールジアクリラート、グリセリンエトキシラートトリアクリラート、グリセリンプロポキシラートトリアクリラート、トリメチロールプロパンエトキシラートトリアクリラート、トリメチロールプロパンプロポキシラートトリアクリラート、ペンタエリトリトエトキシラートテトラアクリラート、ペンタエリトリトプロポキシラートトリアクリラート、ペンタエリトリトプロポキシラートテトラアクリラート、ネオペンチルグリコールエトキシラートジアクリラート、ネオペンチルグリコールプロポキシラートジアクリラート。

【0162】

また、成分(a)として適切なのは、好ましくは2~6個、特に2~4個のアミノ基を有する、芳香族、脂環族及び脂肪族ポリアミンの、同一又は異なる不飽和カルボン酸のアミドである。そのようなポリアミンの例は、エチレンジアミン、1,2-若しくは1,3-プロピレンジアミン、1,2-、1,3-若しくは1,4-ブチレンジアミン、1,5-ペンチレンジアミン、1,6-ヘキシレンジアミン、オクチレンジアミン、ドデシレンジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、フェニレンジアミン、ビスフェニレンジアミン、ジ(-アミノエチルエーテル、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミン、ジ(-アミノエトキシ)エタン又はジ(-アミノプロポキシ)エタンである。適切なそれ以上のポリアミンは、側鎖中にアミノ基をさらに含むか、又は含まないポリマー及びコポリマー、ならびにアミノ末端基を有するオリゴアミドである。そのような不飽和アミドの例は、メチレンビスマクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビスマクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、ビスマタクリルアミドプロポキシ)エタン、-メタクリルアミドエチルメタクリラート、N[(-ヒドロキシエトキシ)エチル]アクリルアミドである。

【0163】

適切な不飽和ポリエステル及びポリアミドは、例えば、マレイン酸と、ジオール又はジアミンとから誘導される。マレイン酸のいくつかは、他のジカルボン酸で置き換えてよい。それらは、エチレン性不飽和コモノマー、例えばスチレンとともに用いることができる。そのようなポリエステル及びポリアミドは、ジカルボン酸と、エチレン性不飽和ジオール又はジアミン、特に、例えば6~20個の炭素原子を有する、比較的長鎖の化合物から誘導してもよい。ポリウレタンの例は、飽和又は不飽和ジイソシアナートと、不飽和又は飽和ジオールとから構成されるものである。

【0164】

ポリブタジエン及びポリイソブレン、ならびにそれらのコポリマーは、公知である。適切なコモノマーは、例えば、オレフィン、例えばエチレン、プロパン、ブテン、ヘキセン、(メタ)アクリラート、アクリロニトリル、スチレン又は塩化ビニルである。側鎖中に(メタ)アクリラートの基を有するポリマーも、同様に公知である。これらは、例えば、ノボラックに基づくエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応生成物、(メタ)アクリル酸を用いてエステル化した、ビニルアルコールのホモ-若しくはコポリマー、又はそのヒドロキシアルキル誘導体、あるいはヒドロキシアルキル(メタ)アクリラートを用いてエステル化した(メタ)アクリラートのホモ-若しくはコポリマーであってよい。

【0165】

光重合性化合物は、それ自体としても、又は所望のいかなる混合物中で用いてよい。好ましいのは、ポリオール(メタ)アクリラートの混合物を用いることである。

10

20

30

40

50

【0166】

結合剤を、本発明による組成物に加えることも可能であり；光重合性化合物が液体又は粘稠な物質であるならば、特に好都合である。結合剤の量は、例えば、全固体を基準として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、適用の分野、及びそれに必要とされる特性、例えば水性又は有機溶媒系中の展開の容易さ、基板への接着性、及び酸素に対する感受性に応じて選ばれる。

【0167】

適切な結合剤の例は、約5,000～2,000,000、好ましくは10,000～1,000,000の分子量を有するポリマーである。例は、ホモ-ならびにコポリマーのアクリラート及びメタクリラート、例えばメタクリル酸メチル/アクリル酸エチル/メタチカル酸のコポリマー、ポリメタクリル酸アルキル、ポリアクリル酸アルキル；セルロースエステル及びセルロースエーテル、例えば酢酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、メチルセルロース、エチルセルロース；ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、環化されたゴム、ポリエーテル、例えばポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリテトラヒドロフラン；ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリウレタン、塩素化ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル/塩化ビニリデンのコポリマー、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、ポリ酢酸ビニル、コ-ポリ(エチレン/酢酸ビニル)、ポリカプロラクタム及びポリヘキサメチレンアジパミドのようなポリマー、ならびにポリエチレングリコールテレフタラート及びポリヘキサメチレングリコールスケシナートのようなポリエステルである。

10

20

30

40

【0168】

不飽和化合物は、光重合性でない薄膜形成性成分との混合物として用いることもできる。これらは、例えば、ポリマー、又は有機溶媒、例えばニトロセルロース又はアセト酪酸セルロース中のその溶液を、物理的に乾燥させたものであってよい。しかし、化学的又は熱的に硬化性である樹脂、例えばポリイソシアナート、ポリエポキシド又はメラミン樹脂であってもよい。熱硬化性樹脂の同時使用(co-use)は、いわゆる混成系に用いるのに重要であって第一段階で光重合させ、第二段階で熱的な後処理によって架橋結合させる。

【0169】

本発明による光開始剤は、例えばLehrbuch der Lacke und Beschichtungen, Vol. III, 296-328, Verlag W.A. Colombe in Heenemann GmbH, Berlin-Oberschondorf (1976)に記載されたような、酸化的乾燥系の硬化用開始剤としても適する。

30

【0170】

光開始剤とは別に、この光重合性混合物は、様々な添加剤(d)を含有することもできる。その例は、早まった重合を防止することが意図される熱阻害剤、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、又は立体障害のあるフェノール、例えば2,6-ジ(tert-ブチル)-p-クレゾールである。暗中での貯蔵安定性を高めるためには、例えば、銅化合物、例えばナフテン酸、ステアリン酸又はオクタン酸(octoate)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、亜リン酸トリエチル又は亜リン酸トリベンジル、第四級アンモニウム化合物、例えばテトラメチルアンモニウムクロリド又はトリメチルベンジルアンモニウムクロリド、又はヒドロキシリルアミン誘導体、例えばN-ジエチルヒドロキシリルアミンを用いることが可能である。

40

重合の際の雰囲気酸素を排除するためには、重合の開始時にポリマー中の溶解度欠如のために表面に移動し、空気の進入を防止する透明な表面層を形成する、パラフィン又は類似のろう様物質を加えることが可能である。同様に、酸素不透過層を施すことも可能である。用い得る光防護剤は、UV吸収剤、例えばヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール、ヒドロキシフェニルベンゾフェノン、オキサラミド又はヒドロキシフェニル-s-トリアジン型のものである。化合物は、個別にか、又は混合物として、立体障害アミン(HALS)の使用とともに、又はそれを使用せずに用いることができる。

【0171】

50

そのようなUV吸収剤及び光防護剤の例は、下記のとおりである：

【0172】

1 . 2 - (2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、例えば、2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (5 - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル) フェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (3 - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシ - 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 - オクトキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3 , 5 - ジ - tert - アミル - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3 , 5 - ビス(, - ジメチルベンジル) - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3 - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - (2 - オクチルオキシカルボニルエチル) フェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、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を用いた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転移反応生成物；[R - C H₂ C H₂ - C O O (C H₂)₃]₂ - (ここで、R = 3 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - 2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イルフェニルである)。

【0173】

2 . 2 - ヒドロキシベンゾフェノン、例えば、4 - ヒドロキシ、4 - メトキシ、4 - オクトキシ、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 - トリヒドロキシ及び2 - ヒドロキシ - 4 , 4 - ジメトキシ誘導体。

【0174】

3 . 非置換又は置換されている安息香酸のエステル、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、ジベンゾイルレソルシノール、ビス(4 - tert - ブチルベンゾイル) レソルシノール、ベンゾイルレスルシノール、2 , 4 - ジ - tert - ブチルフェニル 3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾアート、ヘキサデシル、3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾアート、オクタデシル 3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾアート、2 - メチル - 4 , 6 - ジ - tert - ブチルフェニル 3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾアート。

【0175】

4 . アクリラート、例えば、エチル及びイソオクチル - シアノ - , - ジフェニルアクリラート、メチル - カルボメトキシシンナマート、メチル及びブチル - シアノ - メチル - p - メトキシシンナマート、メチル - - カルボメトキシ - p - メトキシシンナマート及びN - (- カルボメトキシ - - シアノビニル) - 2 - メチル - インドリン

。

【0176】

5. 立体障害アミン(ヒンダードアミン)、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、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジル)n-ブチル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルマロナート、1-ヒドロキシエチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジンとコハク酸の縮合生成物、N, N-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチレンジアミンと4-tert-オクチルアミノ-2, 6-ジクロロ-1, 3, 5-s-トリアジンの縮合生成物、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ニトリロトリアセタート、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラオエート、1, 1-(1, 2-エタンジイル)ビス-(3, 3, 5, 5-テトラメチルピペラジノン)、4-ペンゾイル-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)マロネート、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)スクシネット、N, N-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチレン-ジアミンと4-モルホリノ-2, 6-ジクロロ-1, 3, 5-トリアジンの縮合生成物、2-クロロ-4, 6-ジ(4-n-ブチルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル)1, 3, 5-トリアジンと1, 2-ビス(3-アミノプロピルアミノ)エタンの縮合生成物、2-クロロ-4, 6-ジ(4-n-ブチルアミノ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジル)-1, 3, 5-トリアジンと1, 2-ビス(3-アミノプロピルアミノ)エタンの縮合生成物、8-アセチル-3-ドデシル-7, 7, 9, 9-テトラメチル-1, 3, 8-トリアザスピロ[4.5]デカン-2, 4-ジオン、3-ドデシル-1-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ピロリジン-2, 5-ジオン、3-ドデシル-1-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)ピロリジン-2, 5-ジオン、2, 4-ビス[N-(1-シクロヘキシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)-N-ブチルアミノ]-6-(2-ヒドロキシエチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス[1-シクロヘキシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)ブチルアミノ]-6-クロロ-s-トリアジンとN, N-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミンの縮合生成物。

【0177】

6. オキサルアミド、例えば、4, 4-ジオクチルオキシオキサリド、2, 2-ジエトキシオキサリド、2, 2-ジオクチルオキシ-5, 5-ジ-tert-ブチルオキサリド、2, 2-ジドデシルオキシ-5, 5-ジ-tert-ブチルオキサリド、2-エトキシ-2-エチルオキサリド、N, N-ビス(3-ジメチルアミノプロピル)オキサルアミド、2-エトキシ-5-tert-ブチル-2-エチルオキサリド及び2-エトキシ-2-エチル-5, 4-ジ-tert-ブチルオキサリドとの混合物、並びにo-とp-メトキシ-及びo-とp-エトキシ-ジ置換オキサリドの混合物。

【0178】

7. 2-(2-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、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, 5-ジメチルフェニル)-

10

20

30

40

50

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 - プ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 - トリアジン及び
 2 - [4 - ドデシル / 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。
 。
 【 0179 】

8 . ホスファイト及びホスホナイト、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、フェニルジアルキルホスファイト、トリス (ノニルフェニル) ホスファイト、トリ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トールジホスファイト、トリス (2 , 4 - ジ - tert - プチルフェニル) ホスファイト、ジイソデシルペンタエリトリトールジホスファイト、ビス (2 , 4 - ジ - tert - プチルフェニル) ペンタエリトリトールジホスファイト、ビス (2 , 6 - ジ - tert - プチル - 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 - プチル - 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 - プチルフェニル) 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 - プチルフェニル) - 4 , 4 - ピ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 - プチル - 12H - ジベンズ [d , g] - 1 , 3 , 2 - ジオキサホスホシン、6 - フルオロ - 2 , 4 , 8 , 10 - テトラ - tert - プチル - 12 - メチル - ジベンズ [d , g] - 1 , 3 , 2 - ジオキサホスホシン、ビス (2 , 4 - ジ - tert - プチル - 6 - メチルフェニル) メチルホスファイト、及びビス (2 , 4 - ジ - tert - プチル - 6 - メチルフェニル) エチルホスファイト。

【 0180 】

成分 (d) として適切な UV 吸収剤及び光防護剤の例は、例えば EP 180548 に記載された「 Krypto - UVA 」でもある。例えば Hida が Rad. Tech. Asia, 97, 1997, pp. 212 に記載したような、潜在性 UV 吸収剤を用いることも可能である。

【 0181 】

当技術に慣用される添加剤、例えば静電防止剤、平滑化助剤及び接着改良剤を用いることも可能である。

【 0182 】

光重合を加速するために、さらなる添加剤 (d) として、多数のアミン、例えばトリエタノールアミン、N - メチルジエタノールアミン、p - ジメチルアミノ安息香酸エチル又はミヒラーケトンを加えることも可能である。アミンの作用は、例えばベンゾフェノン型の、芳香族ケトンの添加によって強化することができる。酸素捕集剤として用いることができるアミンの例は、EP 339841 に記載されているように、置換 N , N - ジアルキルアミンである。他の加速剤、助開始剤及び自動酸化剤は、例えば EP 438123 及び GB 2180358 に記載されているように、チオール、チオエーテル、ジフルフィド及びホスフィンである。本発明による組成物に、当技術に慣用される連鎖移動剤を加えることも可能である。その例は、メルカプタン、アミン及びベンゾチアゾールである。

【 0183 】

10

20

30

40

50

光重合は、さらなる添加剤(d)として光増感剤を添加することにより、促進させることができ；これらは、スペクトル感度をシフトし又は拡大する。これらは、特に芳香族カルボニル化合物、例えばベンゾフェノン、チオキサントン、特にまた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、ターフェニル、スチリルケトン及び3 - (アロイルメチレン)チアゾリン、ショウノウキノンばかりでなく、エオシン、ローダミン及びエリスロシンなどの染料もそうである。

【0184】

光増感剤としては、例えば、上記アミンを考慮することも可能である。

【0185】

そのような光増感剤のさらなる例は、下記のとおりである：

10

【0186】

1. チオキサントン

チオキサントン、2 - イソプロピルチオキサントン、2 - クロロチオキサントン、2 - ドデシルチオキサントン、2 , 4 - ジ - エチルチオキサントン、2 , 4 - ジメチルチオキサントン、1 - メトキシカルボニルチオキサントン、2 - エトキシカルボニルチオキサントン、3 - (2 - メトキシエトキシカルボニル) チオキサントン、4 - ブトキシカルボニルチオキサントン、3 - ブトキシカルボニル - 7 - メチルチオキサントン、1 - シアノ - 3 - クロロチオキサントン、1 - エトキシカルボニル - 3 - クロロチオキサントン、1 - エトキシカルボニル - 3 - エトキシチオキサントン、1 - エトキシカルボニル - 3 - アミノチオキサントン、1 - エトキシカルボニル - 3 - フェニルスルフリルチオキサントン、3 , 4 - ジ - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシカルボニル] チオキサントン、1 - エトキシカルボニル - 3 - (1 - メチル - 1 - モルホリノエチル) チオキサントン、2 - メチル - 6 - ジメトキシメチルチオキサントン、2 - メチル - 6 - (1 , 1 - ジメトキシベンジル) チオキサントン、2 - モルホリノメチルチオキサントン、2 - メチル - 6 - モルホリノメチルチオキサントン、n - アリルチオキサントン - 3 , 4 - ジカルボキシミド、n - オクチルチオキサントン - 3 , 4 - ジカルボキシミド、N - (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル) チオキサントン - 3 , 4 - ジカルボキシミド、1 - フエノキシチオキサントン、6 - エトキシカルボニル - 2 - メトキシチオキサントン、6 - エトキシカルボニル - 2 - メチルチオキサントン、チオキサントン - 2 - ポリエチレングリコールエステル、2 - ヒドロキシ - 3 - (3 , 4 - ジメチル - 9 - オキソ - 9 H - チオキサントン - 2 - イルオキシ) - N , N , N - トリメチル - 1 - プロパンアミニウムクロリド；

20

【0187】

2. ベンゾフェノン

ベンゾフェノン、4 - フェニルベンゾフェノン、4 - メトキシベンゾフェノン、4 , 4 - ジメトキシベンゾフェノン、4 , 4 - ジメチルベンゾフェノン、4 , 4 - ジクロロベンゾフェノン、4 , 4 - ジメチルアミノベンゾフェノン、4 , 4 - ジエチルアミノベンゾフェノン、4 - メチルベンゾフェノン、2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾフェノン、4 - (4 - メチルチオフェニル) ベンゾフェノン、3 , 3 - ジメチル - 4 - メトキシベンゾフェノン、メチル - 2 - ベンゾイルベンゾアート、4 - (2 - ヒドロキシエチルチオ) ベンゾフェノン、4 - (4 - トリルチオ) ベンゾフェノン、4 - ベンゾイル - N , N , N - トリメチルベンゼンメタンアミニウムクロリド、2 - ヒドロキシ - 3 - (4 - ベンゾイルフェノキシ) - N , N , N - トリメチル - 1 - プロパンアミニウムクロリド - 水和物、4 - (13 - アクリロイル - 1 , 4 , 7 , 10 , 13 - ベンタオキサトリデシル) ベンゾフェノン、4 - ベンゾイル - N , N - ジメチル - N - [2 - (1 - オキソ - 2 - プロペニル) オキシ] エチルベンゼンメタンアミニウムクロリド；

30

【0188】

3 . 3 - アシルクマリン

3 - ベンゾイルクマリン、3 - ベンゾイル - 7 - メトキシクマリン、3 - ベンゾイル - 5 , 7 - ジ (プロポキシ) クマリン、3 - ベンゾイル - 6 , 8 - ジクロロクマリン、3 - ベンゾイル - 6 - クロロクマリン、3 , 3 - カルボニルビス [5 , 7 - ジ (プロポキシ)

40

50

クマリン]、3,3-カルボニルビス(7-メトキシクマリン)、3,3-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)、3-イソブチロイルクマリン、3-ベンゾイル-5,7-ジメトキシクマリン、3-ベンゾイル-5,7-ジエトキシクマリン、3-ベンゾイル-5,7-ジブトキシクマリン、3-ベンゾイル-5,7-ジ(メトキシエトキシ)クマリン、3-ベンゾイル-5,7-ジ(アリルオキシ)クマリン、3-ベンゾイル-7-ジメチルアミノクマリン、3-ベンゾイル-7-ジエチルアミノクマリン、3-イソブチロイル-7-ジメチルアミノクマリン、5,7-ジメトキシ-3-(1-ナフトイル)クマリン、5,7-ジメトキシ-3-(1-ナフトイル)クマリン、3-ベンゾイルベンゾ[*f*]クマリン、7-ジエチルアミノ-3-チエノイルクマリン、3-(4-シアノベンゾイル)-5,7-ジメトキシクマリン；

10

【0189】

4.3-(アロイルメチレン)チアゾリン

3-メチル-2-ベンゾイルメチレン- - -ナフトチアゾリン、3-メチル-2-ベンゾイルメチレンベンゾチアゾリン、3-エチル-2-プロピオニルメチレン- - -ナフトチアゾリン；

【0190】

5.アントラセン：

9,10-ジメトキシ-アントラセン、9,10-ジエトキシ-アントラセン、9,10-ジメトキシ-2-エチル-アントラセン、

【0191】

6.他のカルボニル化合物

アセトフェノン、3-メトキシアセトフェノン、4-フェニルアセトフェノン、ベンジル、2-アセチルナフタレン、2-ナフトアルデヒド、9,10-ナフトラキノン、9-フルオレノン、ジベンゾスベロン、キサントン、2,5-ビス(4-ジエチルアミノベンジリデン)シクロペンタノン、 - -(パラ-ジメチルアミノベンジリデン)ケトン、例えば、2-(4-ジメチルアミノベンジリデン)インダン-1-オン又は3-(4-ジメチルアミノフェニル)-1-インダン-5-イルプロペノン、3-フェニルチオフタルイミド、N-メチル-3,5-ジ(エチルチオ)フタルイミド。

【0192】

硬化方法には、特に、(例えば二酸化チタンで)着色された組成物、また追加の添加剤(d)としての、熱的条件下で基を形成する成分、例えばEP 245639に記載されたような、アゾ化合物、例えば2,2-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレノニトリル)、トリアゼン、ジアゾスルフィド、ペンタアザジエン、又はペルオキシ化合物、例えばヒドロペルオキシド又はペルオキシカルボナート、例えばtert-ブチルヒドロペルオキシドの添加により促進することもできる。

【0193】

それ以上の添加剤(d)としては、本発明による組成物は、光複製性染料、例えば、キサンテン、ベンゾキサンテン、ベンゾチオキサンテン、チアジン、ピロニン、ポルフィリン若しくはアクリジン染料、又は照射線切断性のトリハロメチル化合物を含むこともできる。類似の組成物が、例えばEP445624に記載されている。

【0194】

意図される使用に応じて、さらなる慣用の添加剤(d)は、光沢剤、充填剤、顔料、白色及び有色双方の顔料、染料、静電防止剤、湿潤剤又は平滑助剤である。厚くて、着色されたコーティングの硬化には、例えばUS 5013768に記載されたような、微小ガラスビーズ、又は微粉化グラスファイバーの添加が適切である。

【0195】

この配合物は、染料、又は白色若しくは有色顔料を含むこともできる。意図される使用に応じて、無機及び有機双方の顔料を用いることが可能である。そのような添加剤は、当業者に公知であって、例は、例えばルチル又はアナターゼ型の二酸化チタン顔料、カーボンブラック、酸化亜鉛、例えば亜鉛華、酸化鉄、例えば黄酸化鉄、赤酸化鉄、クロム黄、

20

30

40

50

クロム緑、ニッケルチタン黄、群青青、コバルト青、バナジン酸ビスマス、カドミウム黄又はカドミウム赤である。有機顔料の例は、モノ-又はビス-アゾ顔料及びその錯体、フタロシアニン顔料、多環式顔料、例えばペリレン、アントラキノン、チオインジゴ、キナクリドン又はトリフェニルメタン顔料、及びジケトピロロピロール、イソインドリノン、例えばテトラクロロイソインドリノン、イソインドリン、ジオキサジン、ベンズイミダゾロン、及びキノフタロン顔料である。顔料は、個別にか、さもなければ混合物として配合物中で用いることができる。意図される用途に応じて、顔料は、当技術に慣用される量、例えば、全組成物に対して0.1~60重量%、0.1~30重量%又は10~30重量%の量で配合物に加える。

【0196】

10

この配合物は、例えば、非常に様々な分類群からの有機染料を含むこともできる。例は、アゾ染料、メチン染料、アントラキノン染料又は金属錯体染料である。慣用の濃度、例えば、全組成物に対して0.1~20%、特に1~5%である。

【0197】

用いられる配合物に応じて、化合物は、酸を中和することもでき、特にアミンを安定化剤として用いる。適切な系は、例えば特開平(11)-199610号公報に記載されている。例は、ピリジン及びその誘導体、N-アルキルアニリン又はN,N-ジアルキルアニリン、ピラジン誘導体、ピロール誘導体などである。

【0198】

20

添加剤の選択は、問題となる適用分野、及びこの分野に望まれる特性に依存する。上記の添加剤(d)は、当技術に慣用的であり、したがって、当技術に慣用される量で用いられる。

【0199】

本発明は、成分(a)として、水中に乳化させるか、又は溶解させた、エチレン性不飽和の光重合性化合物を少なくとも1種類含む組成物も提供する。

【0200】

30

そのような照射線硬化性の水性プレポリマー分散液(aqueous prepolymer dispersion)は、多くの変化形として商業的に入手できる。これは、水と、その中に分散させた少なくとも1種類のプレポリマーとの分散を意味すると理解される。これらの系における水の濃度は、例えば、2~80重量%、特に30~60重量%である。この照射線硬化性プレポリマー又はプレポリマー混合物は、例えば、95~20重量%、特に70~40重量%の濃度で存在する。これらの組成物中、水及びプレポリマーについて与えられた百分率の合計は、それぞれの場合に100であって、助剤及び添加剤は、意図される用途に応じて変動する量で加えられる。

【0201】

40

水に分散させ、しばしば溶解している照射線硬化性薄膜形成プレポリマーは、遊離基によって開始させることができる、一官能性又は多官能性であるエチレン性不飽和プレポリマーであり、それ自体が水性プレポリマー分散液として公知であって、例えば、プレポリマー100gあたり0.01~1.0molという重合可能な二重結合を含有し、また、例えば少なくとも400、特に500~10,000の平均分子量を有する。しかし、意図される用途に応じて、より高分子量のプレポリマーも適切である。

【0202】

40

重合可能なC-C二重結合を含み、10以下の酸価を有するポリエステル、重合C-C二重結合を含むポリエーテル、1分子あたり少なくとも二つのエポキシド基を有するポリエポキシドと、少なくとも一つの-, -エチレン性不飽和カルボン酸との反応によるヒドロキシル含有生成物、ポリウレタン(メタ)アクリラート、及び-, -エチレン性不飽和アクリル基を含むアクリル系コポリマーは、EP 12339に記載されたとおりである。これらのプレポリマーの混合物も、同様に用いることができる。やはり適切なのは、EP 33896に記載された重合性プレポリマーであって、それは、少なくとも600の平均分子量、0.2~15%のカルボキシル基含量、及びプレポリマー100gあたり0.01~0.

50

8 molの重合性C-C二重結合含量を有する、重合性プレポリマーのチオエーテル付加物である。特定の(メタ)アクリルアルキルエステルポリマーに基づく、その他の適切な水性分散液は、EP 41125に記載されており、適切な水分散性の照射線硬化性プレポリマーであるウレタンアクリラートは、DE 2936039に見出すことができる。

【0203】

さらなる添加剤として、これらの照射線硬化性水性プレポリマーの分散液は、上記の追加の添加剤(d)、すなわち、例えば、分散助剤、乳化剤、酸化防止剤、光安定剤、染料、顔料、充填剤、例えばタルク、石膏、シリカ、ルチル、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化鉄、反応加速剤、平滑化剤、潤滑剤、湿潤剤、増粘剤、つや消し剤、消泡剤その他の、表面塗装技術に慣用される助剤を含むこともできる。適切な分散助剤は、極性基を有する水溶性の高分子量有機化合物、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン又はセルロースエーテルである。用いてもよい乳化剤は、非イオン性であり、また適切な場合は、イオン性の乳化剤である。

【0204】

本発明による式Iの光開始剤は、それ自体を水溶液に分散させ、この分散した形態で、硬化させようとする混合物に加えることができる。適切な非イオン性、又は適切な場合のイオン性の乳化剤で処理すると、本発明による式Iの化合物を、混合し、例えば固めること(binding)によって水に組み込むことができる。これは、そのままで、特に上記のような水性光硬化性混合物のための光開始剤として用いることができる、安定な乳化液を生じる。

【0205】

ある場合には、本発明による光開始剤の2種類以上の混合物を用いることが好都合であり得る。言うまでもなく、公知の光開始剤との混合物、例えば、ショウノウキノン、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又は2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン、ジアルコキシアセトフェノン、-ヒドロキシ又は-アミノアセトフェノン、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-ジオキソラン、ベンゾインアルキルエーテル及びベンジルケタール、例えばベンジルジメチルケタール、グリオキシル酸フェニル及びその誘導体、ダイマーのグリオキシル酸フェニル、ペルエステル、例えばEP 126541に記載されたような、例えばベンゾフェノンテトラカルボン酸ペルエステル、モノアシルホスフィンオキシド、例えば(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、ビスマシルホスフィンオキシド、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又はビス(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、ハロメチルトリアジン、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、2-(3,4-ジメトキシフェニル)-4,6-ビストリクロロメチル-[1,3,5]トリアジン、ヘキサアリールビスイミダゾール/助開始剤系、例えば2-メルカブトベンゾチアゾールと組み合わせたo-クロロヘキサフェニルビスイミダゾール；フェロセニウム化合物又はチタノセン、例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)チタンとの混合物を用いることも可能である。やはり用いてもよい助開始剤は、ホウ酸化合物である。

【0206】

このように、本発明による光開始剤の混成系での使用が、遊離基及び陽イオンによる硬化系の混合物が意図される場合は、本発明による遊離基硬化剤に加えて、陽イオン性光開始剤、例えば、過酸化ベンゾイル(他の適切な過酸化物は、US 4950581、第19欄第17

10

20

30

40

50

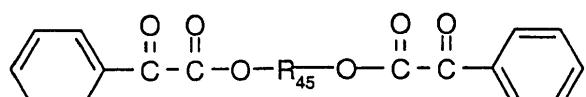
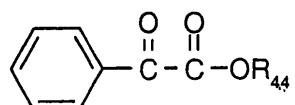
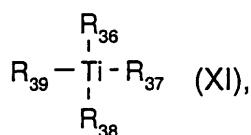
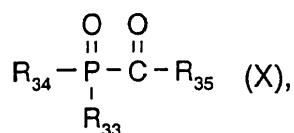
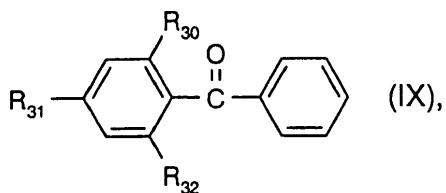
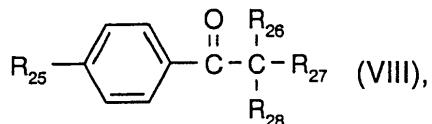
～25行に記載されている)、例えばUS 4950581、第18欄第60行～第19欄第10行に記載されているような、芳香族スルホニウム、ホスホニウム若しくはヨードニウム塩、又はシクロペントジエニルアレーン鉄(II)錯塩、例えば(6-イソプロピルベンゼン)(5-シクロペントジエニル)鉄(II)ヘキサフルオロホスファートが用いられる。

【0207】

本発明は、追加的な光開始剤(c)が、式VIII、IX、X、XI、XII、XIII:

【0208】

【化49】



(XIII)

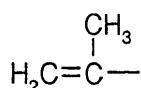
【0209】

(式中、

R_{25} は、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ アルコキシ、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OR}_{29}$ 、モルホリノ、 SC_6H_3 、基:

【0210】

【化50】



【0211】

又は基:

10

20

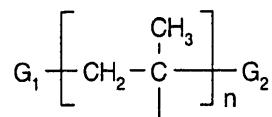
30

40

50

【0212】

【化51】



【0213】

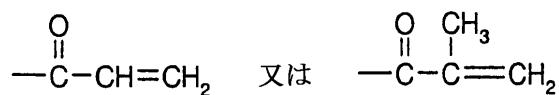
であり、

 n は、2 ~ 10 の値を有し； G_1 及び G_2 は、互いに独立して、ポリマー単位の末端基、特に水素又は CH_3 であり； 10 R_{26} は、ヒドロキシリル、 C_1 ~ C_{16} アルコキシ、モルホリノ、ジメチルアミノ又は -O($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) m - C_1 ~ C_{16} アルキルであり； R_{27} 及び R_{28} は、互いに独立して、水素、 C_1 ~ C_6 アルキル、フェニル、ベンジル、 C_1 ~ C_{16} アルコキシ若しくは -O($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) m - C_1 ~ C_{16} アルキルであるか、又は R_{27} 及び R_{28} は、それらが結合している炭素原子と一緒にになって、シクロヘキシリル環を形成し (R_{26} 、 R_{27} 及び R_{28} は、同時にすべてが C_1 ~ C_{16} アルコキシ又は -O($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) m - C_1 ~ C_{16} アルキルではない)； m は、1 ~ 20 の数であり； R_{29} は、水素、

【0214】

【化52】

20



【0215】

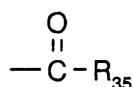
であり；

 R_{30} 及び R_{32} は、互いに独立して、水素又はメチルであり； R_{31} は、水素、メチル又はフェニルチオ（フェニルチオ基のフェニル環は、非置換であるか、又は 4 - 、 2 - 、 2 , 4 - 若しくは 2 , 4 , 6 - 位が C_1 ~ C_4 アルキルで置換されている）であり； 30 R_{33} 及び R_{34} は、互いに独立して、 C_1 ~ C_{20} アルキル、シクロヘキシリル、シクロペンチル、フェニル、ナフチル又はビフェニル（これらの基は、非置換であるか、又はハロゲン、 C_1 ~ C_{12} アルキル若しくは C_1 ~ C_{12} アルコキシで置換されている）であるか、あるいは R_{33} は、S 又は N を含む五若しくは六員複素環であるか、あるいは

【0216】

【化53】

30



40

【0217】

であり；

 R_{35} は、シクロヘキシリル、シクロペンチル、フェニル、ナフチル又はビフェニルであって、これらの基は、非置換であるか、又はハロゲン、 C_1 ~ C_4 アルキル若しくは C_1 ~ C_2 アルコキシで置換されているか、あるいは R_{35} は、S 又は N を含む五若しくは六員複素環であり； R_{36} 及び R_{37} は、互いに独立して、非置換シクロペンタジエニル、又は C_1 ~ C_{18} アルキル、 C_1 ~ C_{18} アルコキシ、シクロペンチル、シクロヘキシリル若しくはハロゲンで 1 、 2 若しくは 3 回置換されたシクロペンタジエニルであり； R_{38} 及び R_{39} は、互いに独立して、フェニル（チタン - 炭素結合に対する二つのオルト

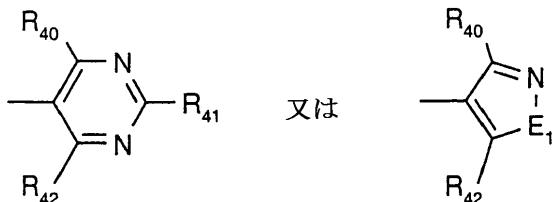
50

位のうち少なくとも一つがフッ素原子又はCF₃で置換されており、その芳香環に、非置換ピロリニル、又は一つ若しくは二つのC₁～C₁₂アルキル、ジ(C₁～C₁₂アルキル)アミノメチル、モルホリノメチル、C₂～C₄アルケニル、メトキシメチル、エトキシメチル、トリメチルシリル、ホルミル、メトキシ若しくはフェニルで置換されたピロリニルをさらなる置換基として含んでいてもよい)、又はポリオキサアルキルであるか、あるいは、

R₃₈及びR₃₉は、

【0218】

【化54】



10

【0219】

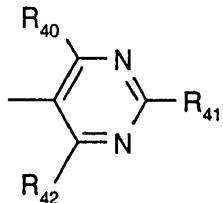
であり；

R₄₀、R₄₁及びR₄₂は、互いに独立して、水素、ハロゲン、C₂～C₁₂アルケニル、C₁～C₁₂アルコキシ、1～4個のO原子で中断されたC₂～C₁₂アルコキシ、シクロヘキシリオキシ、シクロペンチルオキシ、フェノキシ、ベンジルオキシ、非置換フェニル、又はC₁～C₄アルコキシ、ハロゲン、フェニルチオ若しくはC₁～C₄アルキルチオで置換されたフェニル、又はビフェニルであり、ここで、R₄₀及びR₄₂は、同時にともに水素ではなく、基：

20

【0220】

【化55】



30

【0221】

においては、基R₄₀又はR₄₂の少なくとも一つが、C₁～C₁₂アルコキシ、1～4個のO原子で中断されたC₂～C₁₂アルコキシ、シクロヘキシリオキシ、シクロペンチルオキシ、フェノキシ又はベンジルオキシであり；

E₁は、O、S又はNR₄₃であり；

R₄₃は、C₁～C₈アルキル、フェニル又はシクロヘキシリルであり；

R₄₄は、H、C₁～C₁₂アルキル、不連続のOで1回以上中断されたC₁～C₁₂アルキル、C₅～C₁₀シクロアルキル、ベンジル又はフェニルであり；

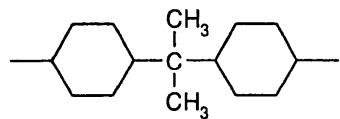
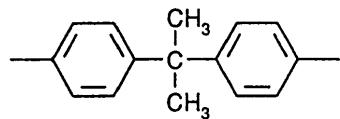
R₄₅は、C₁～C₁₂アルキレン、C₄～C₈アルケニレン、C₄～C₈アルキニレン、シクロヘキシレン、-O-、-S-若しくは-NR₄₆-で1回以上中断されたC₄～C₄₀アルキレンであるか、又はフェニレンであり、あるいは

40

R₄₅は、

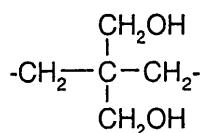
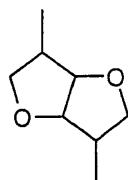
【0222】

【化56】

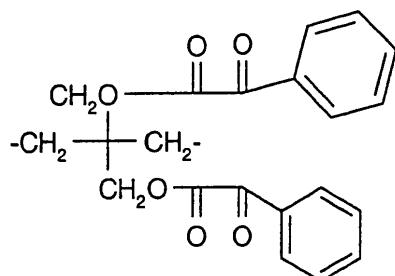
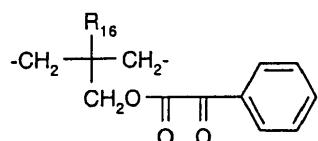


-CH₂CH(OH)CH₂

10



20



30



40

【0223】

から選ばれる基であり；

R₄₆は、水素、C₁～C₁₂アルキル又はフェニルである]で示される化合物、又はそれらの混合物である組成物も提供する。

【0224】

C₁～C₁₈アルキルとしてのR₂₅は、式I、II又はIIIについて記載したのと同じ意味を有する。また、C₁～C₆アルキルとしてのR₂₇及びR₂₈、及びC₁～C₄としてのR₂₆は、それぞれの炭素原子数は別として、上記と同義でありうる。

【0225】

50

$C_1 \sim C_{18}$ アルコキシは、例えば、分岐鎖状又は非分岐鎖状のアルコキシであり、例えばメトキシ、エトキシ、 n -プロポキシ、イソプロポキシ、 n -ブトキシ、イソブトキシ、sec-ブトキシ、tert-ブトキシ、ペントキシ、ヘキシリオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、 $2, 4, 4$ -トリメチルペンタ-1-イルオキシ、 2 -エチルヘキシリオキシ、ノニルオキシ、デシリオキシ、ドデシリオキシ又はオクタデシリオキシである。

$C_2 \sim C_{12}$ アルコキシは、対応する炭素原子の数は別として、上記の意味を有する。

$C_1 \sim C_{16}$ アルコキシは、対応する炭素原子の数は別として、上記と同じ意味を有し、デシリオキシ、メトキシ及びエトキシ、特にメトキシ及びエトキシが好ましい。

【0226】

基- $O(C_2CH_2O)_m-C_1 \sim C_{16}$ アルキルは、 $C_1 \sim C_{16}$ アルキルを鎖の末端基とする1~20個の連続するエチレンオキシド単位を意味する。好ましくは、 m は、1~10、例えば1~8、特に1~6である。

【0227】

好ましくは、エチレンオキシド単位鎖は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、例えば $C_1 \sim C_8$ アルキル、特に $C_1 \sim C_4$ アルキルを末端基とする。

【0228】

置換フェニルチオ環としての R_{31} は、好ましくはp-トリルチオである。

【0229】

$C_1 \sim C_{20}$ アルキルとしての R_{33} 及び R_{34} は、直鎖又は分岐鎖状であり、例えば、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルキル又は $C_1 \sim C_4$ アルキルである。例は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、sec-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ベンチル、ヘキシリル、ヘプチル、 $2, 4, 4$ -トリメチルペンチル、 2 -エチルヘキシリル、オクチル、ノニル、デシリル、ウンデシリル、ドデシリル、テトラデシリル、ペントデシリル、ヘキサデシリル、ヘプタデシリル、オクタデシリル、ノナデシリル又はイコシリルである。好ましくは、アルキルとしての R_{33} は、 $C_1 \sim C_8$ アルキルである。

【0230】

置換フェニルとしての R_{33} 、 R_{34} 及び R_{35} は、フェニル環において、モノ-ないしペンタ-置換、例えばモノ-、ジ-又はトリ-置換、特にトリ-又はジ-置換されている。置換フェニル、ナフチル又はビフェニルは、例えば、直鎖若しくは分岐鎖 $C_1 \sim C_4$ アルキル、例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、sec-ブチル又はtert-ブチルで、又は直鎖若しくは分岐鎖 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、例えばメトキシ、エトキシ、 n -プロポキシ、イソプロポキシ、 n -ブトキシ、イソブトキシ、sec-ブトキシ又はtert-ブトキシで、好ましくはメチル又はメトキシで置換されている。

【0231】

R_{33} 、 R_{34} 及び R_{35} が、S若しくはNを含む五若しくは六員複素環であるならば、それらは、例えばチエニル、ピロリル又はピリジルである。

【0232】

表現「ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルキル)アミノメチル」において、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルは、上記と同義である。

【0233】

$C_2 \sim C_{12}$ アルケニルは、直鎖又は分岐鎖状であり、モノ-又はポリ-不飽和であることができ、例えばアリル、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 -ヘキセニル又は 1 -オクテニル、特にアリルである。

$C_1 \sim C_4$ アルキルチオは、直鎖又は分岐鎖状であり、例えばメチルチオ、エチルチオ、 n -プロピルチオ、イソプロピルチオ、 n -ブチルチオ、イソブチルチオ、sec-ブチルチオ又はtert-ブチルチオ、好ましくはメチルチオである。

【0234】

$C_2 \sim C_4$ アルケニルは、例えばアリル、メタリル、 1 -ブテニル又は 2 -ブテニルである。

10

20

30

40

50

【0235】

ハロゲンは、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素、好ましくはフッ素、塩素及び臭素である。

【0236】

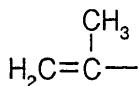
用語「ポリオキサアルキル」は、1～9個のO原子で中断されたC₂～C₂₀アルキルを包含し、例えば、CH₃-O-CH₂-、CH₃CH₂-O-CH₂CH₂-、CH₃O[CH₂CH₂O]_y-（y=1～9である）、-（CH₂CH₂O）₇CH₂CH₃、-CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₂CH₃のような構造単位を意味する。

【0237】

好ましいのは、R₂₅が、水素、-OCH₂CH₂-OR₂₉、モルホリノ、SCH₃、基：10

【0238】

【化57】



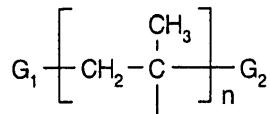
【0239】

又は基：

【0240】

【化58】

20



【0241】

であり、

R₂₆が、ヒドロキシル、C₁～C₁₆アルコキシ、モルホリノ又はジメチルアミノであり；

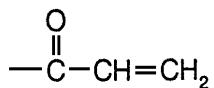
R₂₇及びR₂₈が、互いに独立して、C₁～C₄アルキル、フェニル、ベンジル若しくはC₁～C₁₆アルコキシであるか、又はR₂₇及びR₂₈が、それらが結合している炭素原子と一緒にになって、シクロヘキシリ環を形成し；

R₂₉が、水素、又は

【0242】

【化59】

30



【0243】

であり；

R₃₀、R₃₁及びR₃₂が、水素であり；

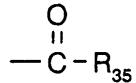
R₃₃が、C₁～C₁₂アルキル、非置換フェニル、又はC₁～C₁₂アルキル若しくはC₁～C₁₂アルコキシで置換されたフェニルであり；

R₃₄が、

【0244】

【化60】

40



【0245】

50

であり；

R_{35} が、 $C_1 \sim C_4$ アルキル又は $C_1 \sim C_4$ アルコキシで置換されたフェニルである、組成物である。

【0246】

式VIII、IX、X、XI、XII及びXIIIの好ましい化合物は、-ヒドロキシシクロヘキシリフェニルケトン又は2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン、(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、ベンジルジメチルケタール、(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ジフェニルホスフィンオキシド、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又はビス(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、及びジシクロペニタジエニル-ビス(2,6-ジフルオロ-3-ピロロ)チタン、フェニルグリオキシル酸メチルである。

【0247】

好ましいのは、式VIIIにおいて、 R_{27} 及び R_{28} が、互いに独立して、 $C_1 \sim C_6$ アルキルであるか、又はそれらが結合している炭素原子と一緒にになって、シクロヘキシリ環を形成し、 R_{26} がヒドロキシルである、組成物である。

【0248】

式VIII、IX、X又はXIの化合物(=光開始剤成分(c))との混合物中の、式Iの化合物(光開始剤成分(b))の比率は、5~99%、例えば20~80%、好ましくは25~75%である。

【0249】

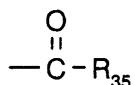
重要なのは、式VIIIの化合物において、 R_{27} 及び R_{28} が、同一であり、メチルであり、 R_{26} が、ヒドロキシル又はイソプロポキシである、組成物である。

【0250】

同様に好ましいのは、 R_{33} が、非置換であるか、あるいはモノ-ないしトリ- $C_1 \sim C_1$ アルキル若しくは $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ置換フェニル、又は $C_1 \sim C_{12}$ アルキルであり； R_{34} が、基：

【0251】

【化61】



【0252】

又はフェニルであり；

R_{35} が、1~3個の $C_1 \sim C_4$ アルキル又は $C_1 \sim C_4$ アルコキシで置換されたフェニルである、式Iの化合物及び式Xの化合物を含む、組成物である。

【0253】

特に重要なのは、式I、VIII、IX、X、XI、XII又はXIIIの光開始剤混合物を含み、室温で液体である、上記のような組成物である。式VIII、IX、X、XI、XII及びXIIIの化合物の製造は、当業者には広く公知であり、化合物のいくつかは、商業的に入手できる。式VIIIのオリゴマー化合物の製造は、例えばEP 161463に記載されている。式IXの化合物の製造の記載は、例えばEP 209831に見出すことができる。式Xの化合物の製造は、例えばEP 7508、EP 184095及びGB 2259704に開示されている。式XIの化合物の製造は、例えばEP 318894、EP 318893及びEP 565488に記載されている。

【0254】

この光重合性組成物は、好都合には、光開始剤を、組成物に対して0.05~20重量%、例えば0.05~15重量%、好ましくは0.1~5重量%の量で含む。前述の光開始剤の量は、その混合物が用いられる場合、加えられたすべての光開始剤の合計、すなわ

10

20

30

40

50

ち光開始剤(b)と光開始剤(b)+(c)の両方を基準とする。

Z₁又はZ₂がシロキサンを含む基である、本発明による化合物は、表面塗装、特に車両用塗料のための光開始剤として特に適する。これらの光開始剤は、硬化しようとする配合物中で、可能な限り均質に分配されないが、硬化しようとする塗装表面では標的化される方式で濃縮、すなわち、配合物の表面に向かって的をねらうような形で開始剤を配向させる。

【0255】

この光重合性組成物は、様々な目的に使用することができ、例えば、印刷インキ、例えばスクリーン印刷インキ、フレキソ印刷インキ若しくはオフセット印刷インキとして、例えば木材又は金属のための、クリアコーティングとして、カラーコーティングとして、白色コーティングとして、粉末被覆、とりわけ紙、水、金属又はプラスチック用塗料、建物及び道路マーク用、写真複製工程用、ホログラフ記録材料用、有機溶媒又は水性アルカリ性媒体を用いて現像することができる、画像記録法又は印刷製版のための、スクリーン印刷用マスクの製造用の、日光硬化性コーティングとして、歯科充填材料、接着剤、感圧性接着剤、積層樹脂、フォトレジスト、例えば電流レジスト、エッ칭又はパーマネントレジスト、液体及び乾燥薄膜の双方、光構成性誘電体、電子回路用のはんだ停止マスク、あらゆる形式のスクリーンのためのカラーフィルター製造用の、又はプラズマ表示装置及びエレクトロルミネセンス表示装置の製造法における構造の形成用の、光学スイッチ、光学格子(干渉格子)の製造用の、大量硬化(透明な成形用型内でのUV硬化)、又は例えばUS 4575330に記載されているような、立体平板印刷法による三次元的物体の製造用の、複合材料(例えばグラスファイバーその他の纖維及びその他の補助材料を含有し得るスチレン系ポリエステル)その他の厚層材料の製造用の、電子部品の塗装若しくは封入用のレジストとして、あるいは光ファイバーのコーティングとして用いることができる。この組成物は、光学レンズ、例えばコンタクトレンズ及びフレネルレンズの製造、ならびに医用機器、補助物又はインプラントの製造にも適する。

【0256】

本発明による光開始剤は、光ファイバー用コーティングとしての組成物に用いるのにも適する。一般に、光ファイバーは、その製造の直後に保護コートで塗装される。ガラスの纖維を引張し、次いで1種類以上のコーティングをガラス線条に塗布する。通常、1、2又は3種類のコートを塗布し、例えば、トップコートは、着色する(「インキ層又はインキ塗装」)。さらに、こうして塗装されたいくつかの光ファイバーは、束へとまとめられ、すべてを一緒にして(すなわちファイバーのケーブル化)塗装されることがある。本発明による組成物は、概して、広い温度範囲にわたる優れた柔軟性、優れた引張強さ及び強靭性、ならびに迅速なUV硬化特性を示さなければならぬ、これらのコーティングのいずれにも適している。

コーティングのそれぞれ、すなわち内側一次(通常ソフトコーティング)、外側一次若しくは二次(通常、内側コーティングより固いコーティング)、三次、又はケーブル化コーティングは、少なくとも1種類の照射線硬化性オリゴマー、少なくとも1種類の照射線硬化性モノマー希釈剤、少なくとも1種類の光開始剤、及び添加剤を含み得る。

【0257】

一般的には、すべての照射線硬化性オリゴマーが適切である。好ましいのは、少なくとも500、例えば500~10,000、700~10,000、1,000~8,000又は1,000~7,000の分子量を有する、少なくとも一つの不飽和基を含むオリゴマー、特にウレタンオリゴマーである。好ましくは、照射線硬化性オリゴマーは、二つの末端官能基を有する。このコートは、1種類の特定のオリゴマーばかりでなく、異なるオリゴマーの混合物も含んでよい。適切なオリゴマーの製造は、当業者には公知であり、例えば、US 6,136,880(引用により本明細書に組み込まれる)に公開されている。オリゴマーは、例えば、オリゴマージオール、好ましくは2~10個のポリオキサアルキレン基を有するジオールを、ジイソシアナート又はポリイソシアナート、及びヒドロキシ官能性エチレン性不飽和モノマー、例えばヒドロキシアルキル(メタ)アクリラートと反応させ

10

20

30

40

50

ることによって製造される。上記指定の成分のそれぞれの具体的な例はもとより、これらの成分の適切な比率は、US 6,136,880（引用により本明細書に組み込まれる）に示されている。

【0258】

照射線硬化性モノマーは、コーティング配合物の粘度を制御する方式で用いることができる。したがって、光開始される重合が可能な、官能基の少なくとも一つを有する低粘度モノマーを用いる。例えば、その量は、粘度を1,000～10,000 mPaの範囲内に調整するように選ぶ、すなわち通常は、例えば10～90重量%又は10～80重量%を用いる。モノマー希釈剤の官能基は、好ましくは、オリゴマー成分の一つと同じ種類のもの、例えばアクリラート又はビニルエーテル官能基、及びより高級なアルキル又はポリエーテル部分である。光ファイバー用コーティング組成物に適するモノマー希釈剤の例は、US 6,136,880第12欄第11行以下（引用により本明細書に組み込まれる）に公開されている。10

【0259】

一次コーティングでは、好ましくは、アクリラート又はビニルエーテル官能性、及び4～20個の炭素原子のポリエーテル部分を有するモノマーを用いる。具体的な例は、引用によって組み込まれ、上記引用の米国特許明細書に示されている。

【0260】

この化合物は、光ファイバーガラス基板に対する配合物の接着特性を改良するために、US 5,595,820に記載されたポリシロキサンを含んでもよい。このコーティング組成物は、通常、特に加工の際の、コートの変色を防ぎ、硬化したコートの安定性を改良するために、さらなる添加剤、例えば酸化防止剤、光安定剤、例えば上記リストに示されたようなUV吸収剤、特にIRGANOX（登録商標）1035、1010、1076、1222、TINUVIN P（登録商標）234、320、326、327、328、329、213、292、144、622LD（すべてCiba Specialty Chemicalsが供給）、ANTIGENE P（登録商標）3C、FR、GA80、SUMISORB TM-061（登録商標）（Sumitomo Chemical Industries Co.が供給）、SEESORB（登録商標）102、103、501、202、712、704（Sypro Chemical Co., Ltd.が供給）、SANOL LS770（登録商標）（Sankyo Co. Ltd.が供給）も含む。特に重要なのは、ヒンダードピペリジン誘導体（HALS）とヒンダードフェノール化合物との安定剤の組合せ、例えばIRGANOX 1035とTINUVIN 292との、例えば1：1の比での組合せである。さらに、添加剤は、例えば、コーティングのレオロジー特性に効果を有する、湿潤剤その他の添加剤である。また、アミン、例えばジエチルアミンを加えることもできる。2030

光ファイバー用コーティング用組成物のための添加剤のその他の例は、シランカップリング剤、例えば、-アミノプロピルトリエトキシシラン、-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、-メタクリルオキシプロピル-トリメトキシシラン、SH6062、SH6030（Toray-Dow Corning Silicone Co., Ltd.が供給）、KBE 903、KBE 603、KBE 403（Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.が供給）である。

【0261】

コーティングの変色を防ぐためには、この組成物は、例えばCiba Specialty Chemicalsが供給するUVITEX OB（登録商標）のような、蛍光添加剤又は光沢剤を含んでもよい。40

【0262】

光ファイバー用コーティング用組成物中の本願による光開始剤は、他の1種類以上の公知光開始剤と混合することができる。これらは、特に、モノアシルホスフィンオキシド、例えば、ジフェニル-2,4,6-トリメチルベンゾイルホスフィンオキシド；ビスマスアシルホスフィンオキシド、例えばビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド（IRGACURE（登録商標）819）、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルベンチルホスフィンオキシド；-ヒドロキシケトン、例えば1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（IRGANOX（登録商標）184）、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパン（DAROCUR（登録商標）1173）4050

、2-ヒドロキシ-1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-メチル-1-プロパン(IRGACURE(登録商標)2959)；-アミノケトン、例えば2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-(4-モルホリニル)-1-プロパノン(IRGACURE(登録商標)907)、2-ベンジル-2-(ジメチルアミノ)-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン(IRGACURE(登録商標)369)；ベンゾフェノン類、例えばベンゾフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2-メチルベンゾフェノン、2-メトキシカルボニルベンゾフェノン、4,4'-ビス(クロロメチル)ベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2-ベンゾイル安息香酸メチル、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、4-(4-メチルフェニルチオ)ベンゾフェノン、及びケタール化合物、例えば2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタノン(IRGACURE(登録商標)651)；モノマー又はダイマーのフェニルグリオキシル酸エステル、例えばフェニルグリオキシル酸メチルエステル又は1,2-(ベンゾイルカルボキシ)エタンである。
10

【0263】

光開始剤の特性を強化するために、配合物が、増感剤化合物、例えばアミン類を含んでもよいことは明白である。

【0264】

コーティングは、「ウェット-オン-ドライ」又は「ウェット-オン-ウェット」のいずれかで施す。第一の場合、一次コートの適用後に、UV光の照射による硬化工程を、第二のコートの適用前に実施する。第二の場合、双方のコーティングを、UV光の照射によつて一緒に適用し、かつ硬化させる。
20

この適用におけるUV照射による硬化は、通常、窒素雰囲気中で行う。一般的には、光硬化の手法に常用されるすべての照射源を、光ファイバーコーティングの硬化に用いることができる。これらは、例えば、下記に列挙される照射源である。一般的には、水銀中圧灯及び/又は融合D灯が用いられる。また、フラッシュ光も適切である。ランプの発光は、用いられる光開始剤又は光開始剤混合物の吸収に見合うことは明白である。光ファイバーコーティング組成物は、電子ビーム、特に例えばWO 98/41484に開示されたような、低出力電子ビームの照射によって硬化させてもよい。
30

【0265】

組立の際に異なるファイバーを区別するために、ファイバーを、第三の着色されたコーティング(「インキコーティング」)で被覆することがある。重合性成分及び光開始剤に加えてこのコーティングに用いられる組成物は、顔料又は染料を含む。光ファイバーコーティングに適する顔料の例は、例えば二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、硫酸バリウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、カーボンブラック、黒色酸化鉄(黒べんがら)、亜クロム酸銅黒、酸化鉄(べんがら)、酸化クロム緑、紺青、クロム緑、バイオレット(マンガンバイオレット、リン酸コバルト、 CoLiPO_4)、クロム酸鉛(クロム黄)、モリブデン酸鉛、チタン酸カドミウム、ならびに真珠光沢性及び金属性顔料のような有機顔料はもとより、有機顔料、例えばモノアゾ顔料、ジアゾ顔料、ジアゾ縮合顔料、キナクリドン顔料、ジオキサンジンバイオレット、建染め顔料、ペリレン顔料、チオインジゴ顔料、フタロシアニン顔料及びテトラクロロイソインドリノンである。適切な顔料の例は、黒色塗装用のカーボンブラック、白色塗装用の二酸化チタン、黄色塗装用のジアリーリドイエロー、若しくはジアゾに基づく顔料、青色塗装用のフタロシアニンブルーその他のフタロシアニン、赤色塗装用のアントラキノンレッド、ナフトールレッド、モノアゾに基づく顔料、キナクリドン顔料、アントラキノン及びペリレン、緑色塗装用のフタロシアニングリーン、及びニトロソに基づく顔料、橙色塗装用のモノアゾ及びジアゾに基づく顔料、キナクリドン顔料、アントラキノン及びペリレン、ならびに董色塗装用のキナクリドンバイオレット、塩基性染料の顔料、及びカルバゾールジオキサンにに基づく顔料である。当業者は、はるかに多くの有色塗装、例えば明青色、褐色、灰色、淡赤色などが必要なら
40

ば、適切なそれ以上の顔料を配合かつ結合することを熟知している。顔料の平均粒径は、通常、約 $1 \mu\text{m}$ 以下である。商業的顔料の大きさは、必要ならば、摩碎によって縮小することができる。例えば、顔料は、配合物のその他の成分との混合を単純化るために、分散の形態で配合物に加えることができる。顔料は、例えば、低粘度の液体、例えば反応性希釈剤中に分散する。好ましいのは、有機顔料の使用である。インキコーティング中の顔料に適する量は、例えば 1 ~ 20、1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 10 重量 % である。インキコーティングは、一般的には、潤滑剤も含んで、基材からの単一塗装された光ファイバーの改良された破壊特性を与える。そのような潤滑剤の例は、シリコーン、過フッ化炭化水素油又は樹脂などであり、好ましくはシリコーン油、又は機能化されたシリコーン化合物、例えばシリコーンジアクリラートが用いられる。

10

【0266】

本発明による組成物は、被覆光ファイバーの組立品用のマトリックス材料としてさらに適切である。すなわち、例えば異なる色彩によって識別しようとする第三のコーティングにおける、一次、二次（及びある場合には三次）被覆されたファイバーのいくつかを、マトリックス中に組み立てる。

組立品のコーティングは、好ましくは上記の添加剤に加えて、光ファイバーケーブルの取付けの際に、個々のファイバーへの接近を容易にするためのはく離剤も含む。すなわち、

そのようなはく離剤の例は、テフロン（登録商標）、シリコーン、シリコーンアクリラート、フルオロカーボン油又は樹脂などである。はく離剤は、適切には、0.5 ~ 20 重量 % の量で加える。被覆光ファイバー用インキコーティング及びマトリックス材料の例は、米国特許第6,197,422号、第6,130,980号明細書及びEP 614099（引用によって本明細書に組み込まれる）に示されている。

20

【0267】

この組成物は、サーモトロピー特性を有するゲルの製造にも適する。そのようなゲルは、例えば、DE 19700064及びEP 678534に記載されている。さらに、そのような組成物は、例えばPaint & Coatings Industry, April 1997, 72 又はPlastics World, Vol. 54, No. 7, pp. 48(5)に記載されたような、乾燥薄膜塗料に用いることができる。

【0268】

本発明による化合物は、乳化、粒状若しくは懸濁重合のための開始剤として、又は液晶モノマー及びオリゴマーの配向状態を固定するための重合の開始剤として、又は有機材料への染料の定着のための開始剤として用いることもできる。

30

【0269】

表面コーティングにおいては、ポリ不飽和モノマーとプレポリマーの混合物がしばしば用いられ、これにはモノ不飽和モノマーも含有される。ここで、プレポリマーは、主として、コーティング薄膜の特性の原因となり、そのバリエーションのために、当業者は硬化された薄膜の特性に影響を及ぼすことができる。ポリ不飽和モノマーは、コーティング被膜を不溶性にする架橋剤として機能する。モノ不飽和モノマーは、反応性希釈剤として機能して、それによって、溶媒を用いる必要なしに粘度を低下させる。

40

【0270】

不飽和ポリエステル樹脂は、ほとんどが、モノ不飽和モノマー、好ましくはスチレンと一緒にになって二成分系に用いられる。フォトレジストのために、特定の一成分系、例えば、DE 2308830に記載されたように、ポリマレイミド、ポリカルコン又はポリイミドがしばしば用いられる。

【0271】

本発明による化合物及びその混合物は、照射線硬化性粉末コーティングのためのフリーラジカル光開始剤又は光開始系として用いてよい。粉末コーティングは、固体樹脂と、反応性二重結合を有するモノマー、例えばマレアート、ビニルエーテル、アクリラート、アクリルアミド及びその混合物とに基づく得る。フリーラジカルによるUV硬化性粉末コーティングは、例えば、Conference Proceedings, Radtech Europe 1993中のM. Wittig及

50

びTh. Gohmannによる論文「Radiation Curing of Powder Coating」に記載されたように、不飽和ポリエステル樹脂と、固体のアクリルアミド（例えばメチルメタクリルアミドグリコラート）、及び本発明によるフリーラジカル光開始剤とによって配合することができる。同様に、フリーラジカルによるUV硬化性粉末コーティングは、不飽和ポリエステル樹脂と、固体のアクリラート、メタクリラート又はビニルエーテル、及び本発明による光開始剤（又は光開始剤混合物）とを混合することによって配合することができる。粉末コーティングは、例えばDE 4228514及びEP 636669に記載されたように、結合を含むこともできる。UV硬化性粉末コーティングは、白色又は有色の顔料を含むこともできる。したがって、例えば、好ましくはルチルニ酸化チタンを、50重量%以下の濃度で用いて、優れた被覆性を有する硬化された粉末塗装を達成してもよい。この方法は、通常、下地、例えば金属又は木材への、粉末の静電式又は摩擦静力学式吹き付けと、加熱による粉末の融解と、滑らかな薄膜が形成された後の、例えば中圧水銀灯、メタルハライドランプ又はキセノンランプを用いた、紫外線又は可視光によるコーティングの照射線硬化とを含む。照射線硬化性粉末コーティングの、その熱硬化性の対比対象に比しての特別な利点は、粉末粒子の融解後の流動時間を望みどおりに延長して、滑らかな高光沢塗装が確保できることである。熱硬化系とは対照的に、照射線硬化性粉末コーティングは、その耐用年数の短縮という所望の効果なしに、それが比較的低い温度で融解するように配合することができる。このため、それは、熱に敏感な下地、例えば木材又はプラスチックに対するコーティングとしても適切である。本発明による光開始剤に加えて、この粉末塗装配合物は、UV吸収剤も含むことができる。適切な例は、項目1～8のもとに列挙されている。

10

20

30

40

【0272】

本発明による光硬化性組成物は、例えば、あらゆる種類の基板、例えば、木材、織物、紙、セラミック、ガラス、特に膜の形態のポリエステル、ポリエチレンテレフタラート、ポリオレフィン又は酢酸セルロースのようなプラスチック、並びにAl、Cu、Ni、Fe、Mg又はCo及びGa、As、Si又はSiO₂のような金属のコーティング物質として適切であり、その上に保護コーティング、又は例えば画像様の暴露（imagine wise exposure）により画像がつけられる。

【0273】

基板は、液体組成物、溶液又は懸濁液を基板に適用することによって被覆することができる。溶媒及び濃度の選択は、組成物の形式及びコーティング手順に専ら依存する。溶媒は、不活性でなければならない、すなわち、成分とのいかなる化学的反応も受けてはならず、かつ被覆工程の後、乾燥工程で再び除去できるものである。適切な溶媒の例は、ケトン、エーテル及びエステル、例えばメチルエチルケトン、イソブチルメチルケトン、シクロペントノン、シクロヘキサン、N-メチルピロリドン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1,2-ジメトキシエタン、酢酸エチル、酢酸n-ブチル及び3-エトキシプロピオン酸エチルである。

30

公知の被覆法を用いて、例えば、スピンドルコート、ディップコート、ナイフコート、カーテンコート、ブラシ、噴霧、特に例えば静電式吹付け及びリバースロールコート、ならびに電気泳動塗装によって、配合物を基板に適用する。一時的な柔軟支持体に感光層を適用し、次いで最終基板、例えば銅積層回路板を、積層による層移転によって被覆することも可能である。

40

【0274】

適用する量（被膜厚）及び基板の種類（層の支持体）は、所望の適用分野に依存する。個々の適用分野、例えばフォトレジスト分野、印刷インキ分野又は塗料分野に適した層の厚さは、当業者に公知である。適用分野に応じて、層の厚さは、一般的には、約0.1μm～10mm以上の値を包含する。

50

【0275】

本発明による照射線感受性組成物は、例えば、非常に高い感光性を有し、水性アルカリ性媒体中で膨潤することなく現像することができる、ネガティプレジストとして用いられ

る。それらは、電子工学用フォトレジスト、例えば、ともに液体及び乾燥薄膜でのガルバノレジスト、エッチングレジスト、はんだ止めレジストとして、所望のいかなる種類のスクリーンのためのカラーフィルター製造用、又はプラズマディスプレイ及びエレクトロルミネセンスディスプレイの製造法における構造の成形用、印刷版、例えばオフセット印刷版用、活版印刷、平版印刷、凹刻印刷、フレキソ印刷若しくはスクリーン印刷形態の印刷版の製作用、例えば点字でのテキスト作成、スタンプ製造、成形エッティングでの使用、又は集積回路の製造におけるマイクロレジストとしての使用のための凸版コピーの製作用のレジストとして適切である。この組成物は、光構成性誘電体として、材料の封入のためか、又はコンピュータチップ、プリント回路その他の電気若しくは電子部品の製造用の絶縁体コーティングとしても用い得る。可能な層支持体、及び被覆基板の加工条件は、それに応じて変えられる

10

【0276】

。本発明による化合物は、単色又は多色であってよい、画像記録又は画像複製（コピー、電子複写）用の単層若しくは多層材料の製作にも用いられる。さらに、これらの材料は、色彩試験系として用いることもできる。この技術では、マイクロカプセルを含む配合物を用いること、及び画像を生成するために、熱工程を露光工程の下流で接続することができる。そのような系及び技術、ならびにその適用は、例えばUS 5376459に記載されている。

【0277】

写真情報の記録には、例えばポリエステル、酢酸セルロース又はプラスチック被覆紙で製造されたフィルムを用い、オフセット印刷形態には、例えば、特別に処理されたアルミニウムが用いられ、プリント回路の製造には、例えば銅表面積層体が用いられ、集積回路の製造には、シリコンウェハが用いられる。写真材料及びオフセット印刷形態のための通常の層の厚さは、一般的には、約0.5～10μmであり、プリント回路のためには1.0～約100μmである。

20

【0278】

基板を被覆した後、通常、乾燥によって溶媒を除去して、フォトレジストの層を支持体上に残す。

【0279】

用語「画像様の」暴露は、所定の図形、例えば透明陽画を含むフォトマスクを介しての暴露と、例えばコンピュータ制御下で、レーザービームを被覆基板の表面上を移動させ、それによって画像を生成し、及びコンピュータ制御電子ビームの照射による暴露との双方を包含する。Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 1997, 107, p.275-281にA. Bertsch, J.Y. Jezequel, J.C. Andreが、またOffset Printing 1997, 6, p.34-37にK.-P. Nicolayが記載したように、デジタル画像を生成するために、画素ごとに制御することができる液晶のマスクを用いることも可能である。

30

【0280】

共役ポリマー、例えばポリアニリンは、プロトンでドープすることによって半導体状態から導体状態へと、変換することができる。本発明による光開始剤は、そのようなポリマーを含有する重合性組成物の画像様暴露に用いて、絶縁材料（非暴露帯域）に埋め込まれた導体構造を（照射帯域に）形成することもできる。そのような材料は、例えば、電気又は電子部品の製造用のワイヤ若しくは接続部品として用いることができる。

40

【0281】

材料の画像様暴露の後、かつ現像の前に、比較的短時間の熱処理を実施するのが好都合であり得る。ここでは、暴露部分のみが熱硬化されるにすぎない。用いられる温度は、一般的には、50～150、好ましくは80～130であり；熱処理時間は、通常、0.25～10分間である。

【0282】

さらに、光硬化性組成物は、例えばDE 4013358に記載されたように、印刷形態又はフォトレジストの製作方法に用いることができる。ここで、画像様照射の前、それと同時に、又

50

はその後に、組成物を、400 nm 以上の波長を有する可視光にマスクなしに短時間暴露する。暴露及び場合により熱処理の後、フォトレジストの非暴露域を、現像液を用いて、それ自体公知の方式で除去する。

既に述べたように、本発明による組成物は、水性アルカリ性媒体によって現像することができます。適切な水性アルカリ性現像剤溶液は、特に、水酸化テトラアルキルアンモニウム又はアルカリ金属のシリケート、ホスファート、水酸化物及びカーボナートの水溶液である。比較的少量の湿潤剤又は有機溶媒を、これらの溶液に加えることもできる。現像液に少量加え得る代表的な有機溶媒は、例えば、シクロヘキサン、2-エトキシエタノール、トルエン、アセトン、及びそのような溶液の混合物である。

【0283】

光硬化は、印刷インキには非常に重要であるが、それは、結合剤の乾燥時間が、図形表示の生成率に対する決定的な因子であり、数秒分の一のオーダーでなければならないからである。UV 硬化性インキは、スクリーン、フレキソ及びオフセット印刷には特に重要である。

【0284】

既に述べたように、本発明による混合物は、印刷製版にも非常に適切である。ここでは、可溶性直鎖ポリアミド、又はスチレン／ブタジエン若しくはスチレン／イソブレンゴム、カルボキシル基を有するポリアクリラート若しくはポリメタクリル酸メチル、ポリビニルアルコール又はウレタンアクリラートと光重合性モノマー（例えばアクリル - 若しくはメタクリル - アミド又はアクリル酸若しくはメタクリル酸エステル）との混合物、及び例えば光開始剤が用いられる。これらの系から製造された、膜又は版（湿潤又は乾燥）を、印刷原画のネガ（又はポジ）を介して暴露し、次いで、非硬化部分を、適切な溶媒を用いて洗い落とす。

【0285】

光硬化のさらなる使用分野は、金属の被覆、例えば金属シート及び管、缶又はびんの王冠の被覆、ならびにプラスチックコーティング、例えば PVC 製床又は壁の被覆物の光硬化である。紙被覆の光硬化の例は、ラベル、レコードジャケット又はブックカバーの無色被覆である。

【0286】

同様に重要なのは、複合材料から製造される成形品の硬化のための、本発明による化合物の使用である。複合材料は、自己支持型基材材料 (self-supporting matrix material)、例えばガラスファイバー織物その他、例えば植物繊維からなり [K.-P. Mieck, T. Reussmann in *Kunststoffe* 85 (1995), 366-370を参照されたい]、これに光硬化配合物を含浸させる。本発明による化合物を用いて製造した複合材料で製作された成形品は、高い機械的安定性及び耐性を有する。本発明による化合物は、例えばEP 7086に記載されたような、材料の成形、含浸又は被覆材料における光硬化剤として用いることもできる。そのような材料は、例えば、その硬化活性及び黄変耐性に関して厳格な必要条件に付される、微細被覆樹脂、繊維強化成形品、例えば、平面又は縦若しくは横波形光拡散用パネルである。そのような成形品の製造方法、例えば、手積み成形技術、繊維堆積噴霧、遠心又は巻取り手法は、例えば、「*Glasfaserverstaerkte Kunststoffe (Glass-fibre-reinforced plastics)*」、pp. 610, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1967にP.H. Seldeenが記載している。この方法によって製造され得る物品の例は、ポート、両側がガラスファイバー強化プラスチックで被覆されたボール紙又は合板パネル、パイプ、スポーツ用品、屋根被覆材及び容器などである。成形、含浸及び被覆材料のさらなる例は、ガラスファイバー (GFP) を含有する成形品用の UP 樹脂微細被覆であり、例えば波形シート及び紙積層品である。紙積層品は、尿素又はメラミン樹脂に基づいていてもよい。本発明による光硬化性組成物は、樹脂の注型、又は物品、例えば電子部品などの埋封に用いることができる。さらに、キャビティ及びパイプのライニングに用いることができる。硬化のためには、UV 硬化に慣用されるとおり、中圧水銀灯を用いる。しかし、より強度の低いランプ、例えば TL 40W / 03 又は TL 40W / 05 の型も、特に重要である。これらのラ

10

20

30

40

50

ンプの強度は、ほぼ、日光のそれに相当する。硬化に直射日光を用いることも可能である。この複合材料を、部分的に硬化された可塑状態で光源から移動させ変形できることがさらに一つの利点である。次いで、硬化を最後まで実施する。

【0287】

本発明による組成物及び化合物は、光導波管及び光スイッチの製造に用いることもできて、こうした使用は、暴露及び非暴露部域間の屈折率の差が生じることによる。

【0288】

やはり重要なのは、画像処理のため、及び情報担体の光学的作成のための光硬化性組成物の使用である。ここでは、既に記載したように、支持体に行った被覆（湿潤又は乾燥した）に、フォトマスクを介してUV又は可視光を照射し、被覆の非暴露部域を、溶媒（＝現像液）により処理して除去する。光硬化性の層は、電着手法によって金属に適用することもできる。暴露部域は、架橋性／重合性であり、そのため、不溶であり、支持体上に残留する。適切な着色は、可視像を生成する。支持体が金属被覆層の場合、金属は、暴露及び現像後のエッチングによって非暴露部域から除去することもできるし、又は電気メッキによって補強することもできる。印刷電子回路及びフォトレジストは、このようにして製造することができる。

【0289】

本発明による組成物の感光性は、概して、200nm～IR領域、好ましくは200～600nmにわたる。適切な放射は、例えば、日光、又は人工光源からの光を含む。したがって、非常に異なる多種類の光源を用いることができる。点光源及び平面輻射体（ランプカーペット）が適切である。例は、炭素アーク灯、キセノンアーク灯、場合により金属ハロゲン化物でドープした（メタルハロゲン灯）、中圧-、高圧-及び低圧-水銀灯、マイクロ波励起金属蒸気灯、エキシマー灯、高次アクチニド蛍光管、蛍光灯、白熱アルゴン灯、フラッシュライト、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、本発明により暴露しようとする基板との間の距離は、意図される用途とランプの種類及び強度に応じて、例えば2cm～150cmに変動することができる。特に適切なのは、レーザー光源、例えば、エキシマーレーザー、例えば248nmでの暴露用のクリプトンFレーザーである。可視領域でレーザーを用いることも可能である。この方法を用いて、電子工学産業での印刷回路、リングラフオフセット印刷用の版、又はレリーフ印刷版、及び写真画像の記録材料も製造することができる。

【0290】

したがって、本発明は、少なくとも一つのエチレン性不飽和二重結合を有する、不揮発性モノマー、オリゴマー又はポリマー性化合物の光重合の方法であって、上記のような組成物に、200nm～IR領域、好ましくは200～600nmの範囲の光を照射することを含む方法も提供する。本発明は、少なくとも一つのエチレン性不飽和二重結合を有する、不揮発性モノマー、オリゴマー又はポリマー性化合物を、200nm～IR領域、好ましくは200～600nmの範囲内の光の照射によって光重合させるための光開始剤としての式Iの化合物の使用も提供する。

【0291】

本発明は、着色若しくは非着色表面コーティング、光ファイバー、グラスファイバー、印刷インキ、例えばスクリーン印刷インキ、オフセット印刷インキ、フレキソ印刷インキ、粉末コーティング、印刷版、接着剤、歯科用組成物、光導波管、光スイッチ、色彩試験システム、複合材料、グラスファイバーケーブルコーティング、スクリーン印刷ステンシル、レジスト材料、カラーフィルターの製造のための、電気及び電子部品の封入のため、磁気記録材料の製造のための、立体リソグラフィー工程による三次元物体の製造のため、写真複製のため、ならびに画像記録材料、特にホログラフィーによる記録用の製造のため、脱色材料、画像記録材料に対する脱色材料のため、マイクロカプセルを用いた画像記録材料製造のための、上記の組成物の使用又は方法も提供する。

【0292】

同様に、本発明は、少なくとも一つの表面が上記組成物で被覆されている被覆基板を提

10

20

30

40

50

供し、レリーフ像の写真複製の方法や、被覆基板を画像様暴露に付し、次いで非暴露部分を溶媒で除去する方法も提供する。画像様暴露は、マスクを介して、又はレーザービームを用いて実施することができる。ここで、特に重要なのは、レーザービームを用いた暴露である。

【0293】

下記の実施例は、本発明をより詳細に説明するが、本発明を実施例に限定することを意図するものではない。別途記述しない限り、部及び%は、他の記載部分及び請求項においても、重量部及び重量%である。異性体の記述なしに3個以上の炭素原子を有するアルキル又はアルコキシ基に言及する場合、常に、n-異性体を意味する。

【0294】

出発物質の調製

【0295】

実施例1 a

リチウム(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィン

アルゴン下、水分を排除しながら、リチウム14.0g(2.0mol)を室温でテトラヒドロフラン250ml中に導入した。ナフタレン1.25gを加えた後、ジクロロフェニルホスフィン44.8g(0.25mol)を、20~25で攪拌しながら滴加した。4時間攪拌した後、黒色溶液を、水分を排除しつつ保護ガスとしてのアルゴン下、フリット(多孔度G2)を介して3つ口丸底フラスコ中にろ過した。2,4,6-トリメチルベンゾイルクロリド47.2g(0.258mol)を、攪拌、冷却しながら室温で30分間にわたり滴加した。2時間の攪拌により、標題化合物を、テトラヒドロフラン中の赤色溶液として得た。

³¹P-NMR 98.4ppm

【0296】

実施例1 b

リチウム(2,4,6-トリメチルベンゾイル)イソブチルホスフィンの調製

1.6Mのブチルリチウム34.4ml(0.055mol、+10%)を0~10でテトラヒドロフラン30ml中のイソブチルホスフィン(トルエン中の50%溶液)4.5g(0.025mol)にゆっくり滴加した。次いで、同温度で、2,4,6-トリメチルベンゾイルクロリド4.6g(0.025mol)を滴加した。室温に温めた後、標題化合物を橙色懸濁液として得た。³¹P-NMRスペクトルのシフト信号は50ppmに現れ、標準としてのCDCl₃に対して測定された。

【0297】

本発明の化合物の調製

【0298】

実施例2

(フェニル-{6-[フェニル-(2,4,6-トリメチル-ベンゾイル)-ホスフィノイルメチル]-ピリジン-2-イルメチル}-ホスフィノイル)-(2,4,6-トリメチル-フェニル)-メタノン:

【0299】

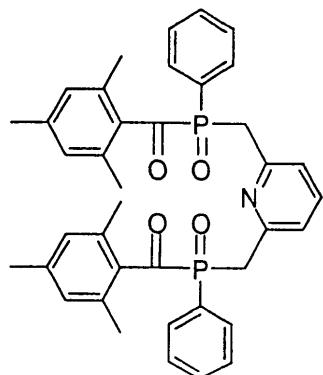
10

20

30

40

【化62】



10

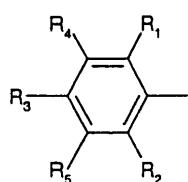
【0300】

の調製

式(I)の化合物(式中Aは基:

【0301】

【化63】



20

【0302】

であり、R₁、R₂及びR₃はメチルであり、R₄及びR₅は水素であり、Rはフェニルであり、Wは結合であり、nは2であり、L₁はピリジン-2-イルによって中断されたエチレンである)

【0303】

テトラヒドロフラン5ml中の2,6-ビス(プロモメチル)ピリジン1.32g(0.005mol)の溶液を、20~30で、リチウム(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィン1.2ml(0.010mol)にゆっくり加えた。反応懸濁液を60に加熱し、混合物を24時間後攪拌した後、Rotavapを用いて濃縮した。残渣をトルエン20mlに取り、30%の過酸化水素2.3g(0.02mol)で処理した。混合物を20~30の間で2時間攪拌した後、反応を終了させた。反応エマルジョンを水に注ぎ、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、次いで、硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過した。ろ液をRotavapを用いて濃縮した。残渣をシリカゲルで精製し、高真空中で乾燥した。標題化合物0.4gを黄色固体として得た。融点:192~193

【0304】

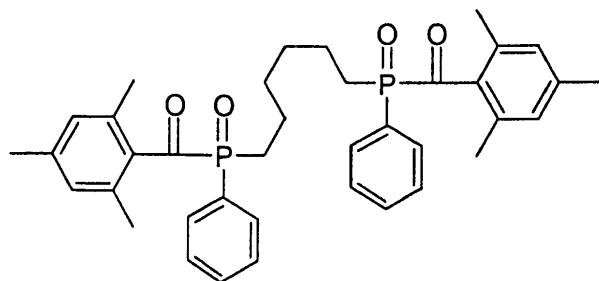
実施例3

(フェニル-{6-[フェニル-(2,4,6-トリメチル-ベンゾイル)-ホスフィノイル]-ヘキシル}-ホスフィノイル)-(2,4,6-トリメチル-フェニル)-メタノン:

【0305】

40

【化64】



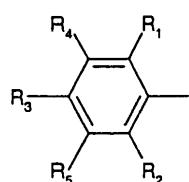
10

【0306】

式(I)の化合物(式中、Aは基:

【0307】

【化65】



20

【0308】

(であり、R₁、R₂及びR₃はメチルであり、R₄及びR₅は水素であり、Rはフェニルであり、Wは結合であり、nは2であり、そしてLはヘキシレンである)

【0309】

テトラヒドロフラン5ml中の1,6-ジブロモヘキサン1.22g(0.005mol)の溶液を、20~30でリチウム(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィン1.2ml(0.010mol)にゆっくり加えた。実施例2に従って、反応を行なった。標題化合物0.2gを黄色固体として得た。融点:171~172

【0310】

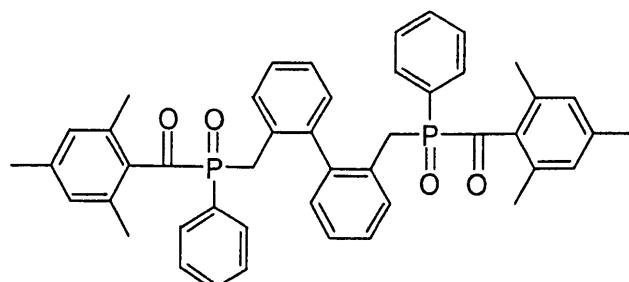
実施例4

30

(フェニル-{2-[フェニル-(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-ホスフィノイルメチル]-ビフェニル-2-イルメチル}-ホスフィノイル)-(2,4,6-トリメチルフェニル)-メタノン:

【0311】

【化66】



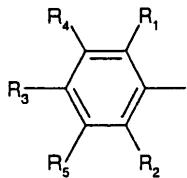
40

【0312】

式(I)の化合物(式中、Aは基:

【0313】

【化67】



【0314】

であり、R₁、R₂及びR₃はメチルであり、R₄及びR₅は水素であり、Rはフェニルであり、Wは結合であり、nは2であり、Lはビフェニレンによって中断されたエチレンである)。 10

【0315】

テトラヒドロフラン5ml中の2,2'-ビスブロモメチル[1,1']ビフェニル1.70g(0.005mol)の溶液を、20~30で、リチウム(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニル-ホスфин12ml(0.010mol)にゆっくり加えた。実施例2に従って、反応を行なった。標題化合物1.30gを黄色固体として得た。融点：116~118

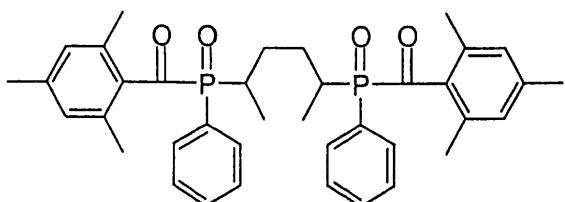
【0316】

実施例5

({1-メチル-4-[フェニル-(2,4,6-トリメチル-ベンゾイル)-ホスフィノイル]-ペンチル}-フェニル-ホスフィノイル)-(2,4,6-トリメチル-フェニル)-メタノン： 20

【0317】

【化68】



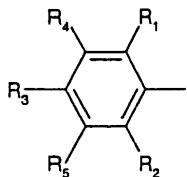
30

【0318】

式(I)の化合物(式中、Aは基：

【0319】

【化69】



40

【0320】

であり、R₁、R₂及びR₃はメチルであり、R₄及びR₅は水素であり、Rはフェニルであり、Wは結合であり、nは2であり、そしてLは2,5-ヘキシレンである)

【0321】

テトラヒドロフラン5ml中の2,5-ジブロモヘキサン1.22g(0.005mol)の溶液を、20~30でリチウム(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスфин12ml(0.010mol)にゆっくり加えた。実施例2に従って、反応を行なった。標題化合物0.10gを黄色固体として得た。融点：167~169

【0322】

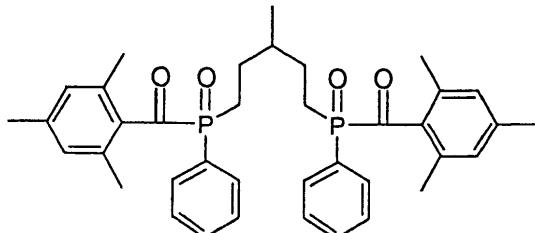
50

実施例 6

({ 3 - メチル - 5 - [フェニル - (2 , 4 , 6 - トリメチル - ベンゾイル) - ホスフィノイル] - ペンチル } - フェニル - ホスフィノイル) - (2 , 4 , 6 - トリメチル - フェニル) - メタノン :

【0323】

【化70】



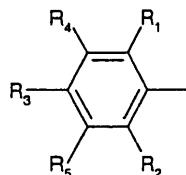
10

【0324】

式 (I) の化合物 (式中、 A は基 :

【0325】

【化71】



20

【0326】

であり、 R₁、 R₂ 及び R₃ はメチルであり、 R₄ 及び R₅ は水素であり、 R はフェニルであり、 W は結合であり、 n は 2 であり、そして L はメチルにより置換されたベンチレンである)

【0327】

テトラヒドロフラン 5 mL 中の 1 , 5 - ジブロモ - 3 - メチルペンタン 1 . 2 2 g (0 . 0 0 5 mol) の溶液を、 2 0 ~ 3 0 ℃ でリチウム (2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) フェニルホスフィン 1 2 mL (0 . 0 1 0 mol) にゆっくり加えた。実施例 2 に従って、反応を行なった。標題化合物 0 . 1 0 g を黄色樹脂として得た。

³¹P - N M R (C D C l₃) : 3 0 . 0 4 ppm¹H - N M R (C D C l₃) : 7 . 7 6 - 7 . 7 0 (m) ; 7 . 5 6 - 7 . 3 2 (m) ; 6 . 5 9 (s) ; 2 . 1 9 - 2 . 1 4 (m) ; 1 . 9 9 - 1 . 9 2 (m) : 0 . 8 9 - 0 . 8 7 (m)

【0328】

適用例

UV 硬化性白色コーティングを、ポリエステルアクリラートオリゴマー ((登録商標) E B E C R Y L 8 3 0 、 U C B 、 ベルギー) 6 7 . 5 部、ヘキサンジオールジアクリラート 5 . 0 部、トリメチロールプロパントリアクリラート 2 . 5 部、ルチル二酸化チタン ((登録商標) R - T C 2 、 T i o x i d e 、 フランス) 2 5 . 0 部及び実施例 2 , 3 及び 4 からの光重合開始剤 2 . 0 部を混合することによって調製した。

【0329】

そのコーティングを、 1 0 0 μm のスロットドクターナイフを用いて、被覆コイルアルミニウムシートに適用し、硬化させた。 1 0 m / 分の速度で動くコンベアベルト上のサンプルを 8 0 W / cm 中圧水銀ランプ (Hanovia, U S A) の下に 4 ~ 6 回搬送することによって硬化を行なった。次いで、振り子硬度を K o n i g (D I N 5 3 1 5 7) に従って測定し、 [s] で表した。振り子硬度は、組成物の全硬化の尺度である。値が高いほど、行

40

50

なわれた硬化はより有効である。最初の振り子硬度測定後、サンプルを、タイプTL400W/03の低圧水銀ランプ(フィリップス社；最大発光430nm)の下で後出しし、15分後及び16時間後に、振り子硬度を再び測定した。最終的な黄色度指数を、ASTM D1925-88に従って測定した。

【0330】

【表1】

適用例	開始剤の実施例	10m/分での通過回数	振り子硬度 [s]		黄色度指数
			15分後 TL400W/03	16時間後 TL400W/03	
7	2	6	76	136	0.54
8	3	4	112	193	0.75
9	4	4	108	187	0.71

【手続補正書】

【提出日】平成16年7月21日(2004.7.21)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

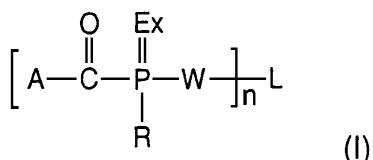
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

式I：

【化1】



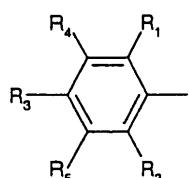
〔式中、

Eは、O又はSであり、×は、0又は1であり、

Aは、シクロペンチル、シクロヘキシル、ナフチル、ビフェニリル、アントラシル、又はO、S若しくはNを含む五若しくは六員複素環であり(ここで、シクロペンチル、シクロヘキシル、ナフチル、ビフェニリル、アントラシル、あるいはO、S若しくはNを含む五若しくは六員ヘテロシクリル環は、非置換であるか、又はハロゲン、C₁～C₄アルキル若しくはC₁～C₄アルコキシで置換されている)；あるいは

Aは、基：

【化2】



(式中、

R_1 及び R_2 は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、 OR_{11} 、 CF_3 又はハロゲンであり、 R_3 、 R_4 及び R_5 は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、 OR_{11} 若しくはハロゲンであるか、又は基 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 若しくは R_5 のうち二つは、一緒になって、 O 、 S 又は NR_{14} で中断され得る $C_2 \sim C_{12}$ アルキレンを形成する) で示される基であり、

R は、非置換であるか、又は $C_3 \sim C_{24}$ シクロアルキル、 $C_3 \sim C_{24}$ シクロアルケニル、フェニル、 CN 、 $C(O)R_{11}$ 、 $C(O)OR_{11}$ 、 $C(O)N(R_{14})_2$ 、 $OC(O)R_1$ 、 $OC(O)OR_{11}$ 、 $N(R_{14})C(O)N(R_{14})$ 、 $OC(O)NR_{14}$ 、 $N(R_{14})C(O)OR_{11}$ 、ハロゲン、 OR_{11} 、 SR_{11} 若しくは $NR_{12}(R_{13})$ で置換された $C_1 \sim C_{24}$ アルキル；

不連続の O 、 S 又は NR_{14} で 1 回以上中断され、かつ非置換であるか、又はフェニル、 OR_{11} 、 SR_{11} 、 $NR_{12}(R_{13})$ 、 CN 、 $C(O)R_{11}$ 、 $C(O)OR_{11}$ 若しくは $C(O)N(R_{14})_2$ で置換された $C_2 \sim C_{24}$ アルキル；

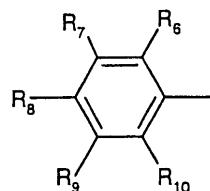
非中断であるか、又は不連続の O 、 S 若しくは NR_{14} で 1 回以上中断され、かつ非置換であるか、又は OR_{11} 、 SR_{11} 、 $NR_{12}(R_{13})$ 若しくは $C_1 \sim C_{12}$ アルキルで置換された $C_2 \sim C_{24}$ アルケニル；

非中断であるか、又は不連続の O 、 S 若しくは NR_{14} で 1 回以上中断され、かつ非置換であるか、又は OR_{11} 、 SR_{11} 、 $NR_{12}(R_{13})$ 若しくは $C_1 \sim C_{12}$ アルキルで置換された $C_5 \sim C_{24}$ シクロアルケニル；非置換であるか、又はアリール基において $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ若しくはハロゲンで置換された $C_7 \sim C_{24}$ アリールアルキル；

非中断であるか、又は O 、 S 若しくは NR_{14} で 1 回以上中断され、かつ非置換であるか、又は OR_{11} 、 SR_{11} 、 $NR_{12}(R_{13})$ 若しくは $C_1 \sim C_{12}$ アルキルで置換された $C_4 \sim C_{24}$ シクロアルキル； $C_8 \sim C_{24}$ アリールシクロアルキル、又は $C_8 \sim C_{24}$ アリールシクロアルケニルであり；あるいは

R は、式：

【化 3】



(式中、

R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 及び R_{10} は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル；不連続の O 、 S 又は NR_{14} で 1 回以上中断され、かつ非置換であるか、又は OH 、 SH で置換された $C_2 \sim C_{24}$ アルキル； SR_{11} 若しくは $NR_{12}(R_{13})$ 、 OR_{11} 、フェニル、又はハロゲンである)

で示される基であり、

W は、 $-CO-O-$ 又は $-CO-N(R_{15})-$ であり、

L は、2、3 若しくは 4 値の結合基であり、

n は、2、3 又は 4 の数であり、

R_{11} は、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル、非置換であるか、若しくは一つ以上の $C_1 \sim C_4$ アルキルで置換されたフェニル、ベンジル、又は O 若しくは S で 1 回以上中断され、かつ非置換であるか、 OH 若しくは SH で置換された $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであり、

R_{12} 及び R_{13} は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル、非置換であるか、若しくは一つ以上の $C_1 \sim C_4$ アルキルで置換されたフェニル、ベン

ジル、又は不連続のO原子で1回以上中断され、かつ非置換であるか、OH若しくはSHで置換されたC₂～C₂₀アルキルであるか、あるいはR₁₂及びR₁₃は、一緒になって、非中断であるか、又はO、S若しくはNR₁₄で中断されたC₃～C₅アルキレンであり、

R₁₄は、水素、非置換であるか、一つ以上のC₁～C₄アルキルで置換されたフェニル、C₁～C₁₂アルキル、又は非中断であるか、若しくは不連続のO若しくはSで1回以上中断され、かつ非置換であるか、OH若しくはSHで置換されたC₂～C₁₂アルキルであり、

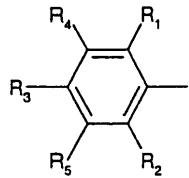
R₁₅は、水素、C₁～C₂₀アルキル、非置換であるか、又はC₁～C₄アルキルで1回以上置換されたフェニルである]

で示される化合物。

【請求項2】

Aが、基：

【化4】



であって、

Eが、O又はSであり、Xが、0又は1であり、

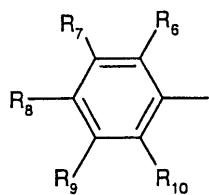
R₁及びR₂が、互いに独立して、C₁～C₁₂アルキル、OR₁₁、CF₃若しくはハロゲンであり；

R₃、R₄及びR₅が、互いに独立して、水素、C₁～C₁₂アルキル、OR₁₁若しくはハロゲンであり；

Rが、非置換であるか、又はフェニル、CN、OR₁₁、C(O)R₁₁、C(O)OR₁₁、C(O)N(R₁₄)₂で置換されたC₁～C₁₂アルキル；不連続のOで1回以上中断され、かつ非置換であるか、又はフェニル、CN、OR₁₁、C(O)R₁₁、C(O)OR₁₁、C(O)N(R₁₄)₂で置換されたC₂～C₁₂アルキル；非中断であるか、又は不連続のOで1回以上中断され、かつ非置換であるか、又はOR₁₁、N(R₁₂)(R₁₃)若しくはC₁～C₁₂アルキルで置換されたC₂～C₁₂アルケニル；ベンジル；非中断であるか、又はO、S若しくはNR₁₄で1回以上中断され、かつ非置換であるか、又はOR₁₁、SR₁₁、N(R₁₂)(R₁₃)若しくはC₁～C₁₂アルキルで置換されたC₄～C₈シクロアルキル；C₈～C₁₂アリールシクロアルキルであるか、あるいは

Rが、式：

【化5】



(式中、R₆、R₇、R₈、R₉及びR₁₀は、互いに独立して、水素、C₁～C₁₂アルキル、OR₁₁、フェニル又はハロゲンである)

で示される基であり、

Wが、-CO-O-又は-CO-N(R₁₅)であり、

Lが、2又は3価の結合基であり、

nが、2又は3の数であり、

R_{11} が、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_5 \sim C_6$ シクロアルキル、フェニル又はベンジルであり、

R_{12} 及び R_{13} が、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、フェニル、ベンジル、又は不連続の O 原子で 1 回以上中断され、かつ非置換であるか、OH 若しくは SH で置換された $C_2 \sim C_{12}$ アルキルであるか；あるいは R_{12} 及び R_{13} が、一緒になって、ピペリジノ、モルホリノ又はピペラジノであり；

R_{14} が、水素、フェニル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、又は不連続の O 原子で 1 回以上中断され、かつ非置換であるか、OH 若しくは SH で置換された $C_2 \sim C_{12}$ アルキルであり；

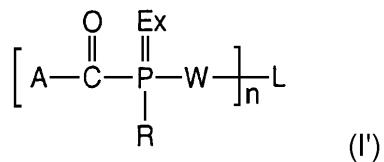
R_{15} が、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、非置換であるか、又は $C_1 \sim C_4$ アルキルで 1 回以上置換されたフェニルである、

請求項 1 記載の式 I の化合物。

【請求項 3】

式 I' :

【化 6】



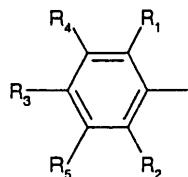
〔式中、

E は O であり、x は 0 又は 1 であり；

A は、シクロペンチル、シクロヘキシル、ナフチル、ビフェニリル、アントラシル、又は O、S 若しくは N を含む五若しくは六員複素環であり（ここで、該基シクロペンチル、シクロヘキシル、ナフチル、ビフェニリル、アントラシル、又は O、S 若しくは N を含む五若しくは六員複素環は、非置換であるか、若しくはハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ アルキル若しくは $C_1 \sim C_4$ アルコキシで置換されている）；あるいは

A が、基：

【化 7】



〔式中、

R_1 及び R_2 は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、OR₁₁、CF₃ 又はハロゲンであり；

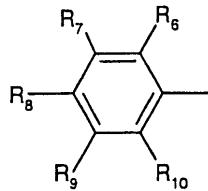
R_3 、 R_4 及び R_5 は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、OR₁₁、又はハロゲンであり；

基 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 又は R_5 のうち二つは、一緒になって、O、S 又は NR₁₄ で中断され得る C_{12} アルキレンを形成する）

で示される基であり、

R が、式：

【化8】



(式中、

R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 及び R_{10} は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル；不連続なO、S若しくは $N R_{14}$ で1回以上中断されており、かつ非置換であるか、OH、SH、SR₁₁若しくはN(R_{12})(R_{13})で置換されていた $C_2 \sim C_{24}$ アルキル、OR₁、フェニル又はハロゲンである)
で示される基であり；

Wは結合であり；

Lは2、3又は4価の結合基であり；

nは2、3又は4の数であり；

R_{11} は、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル、非置換であるか、若しくは一つ以上の $C_1 \sim C_4$ アルキルで置換されたフェニル、ベンジル、又はO若しくはSで1回以上中断され、かつ非置換であるか、OH若しくはSHで置換された $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであり、

R_{12} 及び R_{13} は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル、非置換であるか、若しくは一つ以上の $C_1 \sim C_4$ アルキルで置換されたフェニル、ベンジル、又は不連続のO原子で1回以上中断され、かつ非置換であるか、OH若しくはSHで置換された $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであるか、あるいは R_{12} 及び R_{13} は、一緒になって、非中断であるか、又はO、S若しくは $N R_{14}$ で中断された $C_3 \sim C_5$ アルキレンであり、

R_{14} は、水素、非置換であるか、一つ以上の $C_1 \sim C_4$ アルキルで置換されたフェニル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、又は非中断であるか、若しくは不連続のO若しくはSで中断され、かつ非置換であるか、OH若しくはSHで置換された $C_2 \sim C_{12}$ アルキルであり、

R_{14} は、水素、非置換であるか、一つ以上の $C_1 \sim C_4$ アルキルで置換されたフェニル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、又は不連続のO若しくはSで中断され、かつ非置換であるか、OH若しくはSHで置換された $C_2 \sim C_{12}$ アルキルであり、

R_{15} は、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、非置換であるか、又は $C_1 \sim C_4$ アルキルで1回以上置換されたフェニルである)

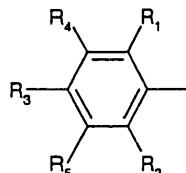
で示される化合物。

【請求項4】

EがOであり、Xが1であり；

Aが、基：

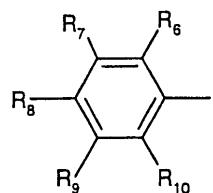
【化9】



[式中、 R_1 及び R_2 は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、CF₃又はClであり； R_3 、 R_4 及び R_5 は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ又はClである]
であり；

R が、式：

【化 1 0】



[式中、R₆、R₇、R₈、R₉及びR₁₀は、互いに独立して、水素、C₁～C₄アルキル、C₁～C₄アルコキシ、フェニル又はClである]

で示される基であり；

Wが結合であり；

Lが2価の結合基であり；

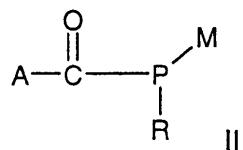
nが2の数である、

請求項3記載の式I'の化合物。

【請求項5】

式II：

【化 1 1】



(式中、A及びBは、請求項1に定義のとおりであり、MはLi、Na又はK、好ましくはLiである)

で示される化合物を、結合化合物

Hal-L-[Hal]_m 又は Hal-W-L-[W-Hal]_m

(式中、LおよびWは、請求項1又は3に定義のとおりであり、mは1、2又は3である)と反応させ、対応するホスフィン(x=0である、式Iの化合物である)を酸化することによる、式IおよびI'の化合物の調製法。

【請求項6】

(a)エチレン性不飽和光重合性化合物の少なくとも1種類と、

(b)光開始剤として、式I又はI'で示される化合物の少なくとも1種類と、を含む光硬化性組成物。

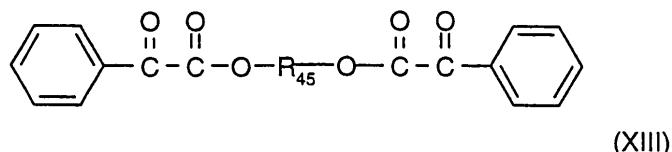
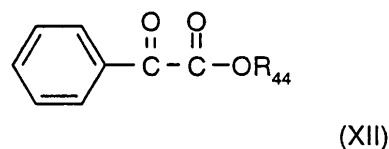
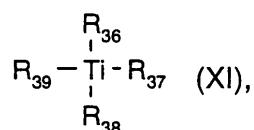
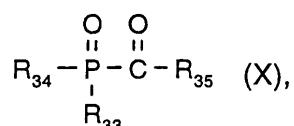
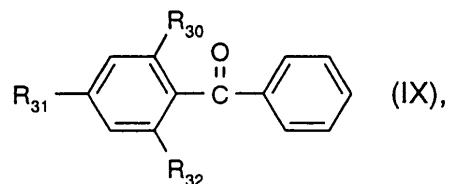
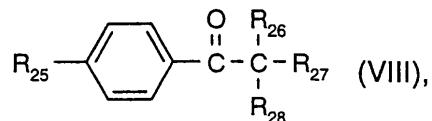
【請求項7】

成分(a)及び(b)に加えて、さらなる光開始剤(c)、又はさらなる添加剤(d)を含む、請求項6記載の光硬化性組成物。

【請求項8】

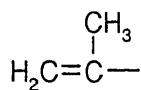
さらなる光開始剤(c)として、式VIII、IX、X、XI、XII、XIII：

【化12】



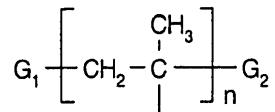
[式中、R₂₅は、水素、C₁～C₁₈アルキル、C₁～C₁₈アルコキシ、-OCH₂CH₂-O-R₂₉、モルホリノ、SC₂H₃、基：

【化13】



又は基：

【化14】



であり；

nは、2～10の値を有し、

G₁及びG₂は、互いに独立して、ポリマー単位の末端基、特に水素又はCH₃あり；R₂₆は、ヒドロキシリル、C₁～C₁₆アルコキシ、モルホリノ、ジメチルアミノ又は-O

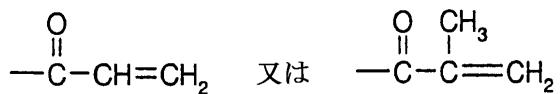
(C₂H₂C₂H₂O)_m-C₁~C₁₆アルキルであり；

R₂₇及びR₂₈は、互いに独立して、水素、C₁~C₆アルキル、フェニル、ベンジル、C₁~C₁₆アルコキシ若しくは-O(C₂H₂C₂H₂O)_m-C₁~C₁₆アルキルであるか、又はR₂₇及びR₂₈は、それらが結合している炭素原子と一緒にになって、シクロヘキシリ環を形成し、ここで、R₂₆、R₂₇及びR₂₈は、同時にすべてがC₁~C₁₆アルコキシ又は-O(C₂H₂C₂H₂O)_m-C₁~C₁₆アルキルではなく、

mは、1~20の数であり；

R₂₉は、水素、

【化15】



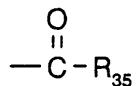
であり；

R₃₀及びR₃₂は、互いに独立して、水素又はメチルであり；

R₃₁は、水素、メチル又はフェニルチオ（ここで、フェニルチオ基のフェニル環は、非置換であるか、又は4-、2-、2，4-若しくは2，4，6-位がC₁~C₄アルキルで置換されている）であり；

R₃₃及びR₃₄は、互いに独立して、C₁~C₂₀アルキル、シクロヘキシリ、シクロペンチル、フェニル、ナフチル又はビフェニル（これらの基は、非置換であるか、又はハロゲン、C₁~C₁₂アルキル若しくはC₁~C₁₂アルコキシで置換されている）であるか、あるいはR₃₃は、S又はNを含む五若しくは六員複素環であるか、あるいは

【化16】



であり；

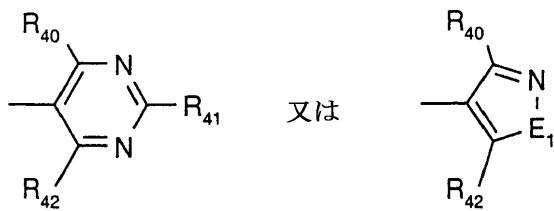
R₃₅は、シクロヘキシリ、シクロペンチル、フェニル、ナフチル又はビフェニル（ここで、これらの基は、非置換であるか、又はハロゲン、C₁~C₄アルキル若しくはC₁~C₁₂アルコキシで置換されている）であるか、あるいはR₃₅は、S又はNを含む五若しくは六員複素環であり；

R₃₆及びR₃₇は、互いに独立して、非置換シクロペンタジエニル、又はC₁~C₁₈アルキル、C₁~C₁₈アルコキシ、シクロペンチル、シクロヘキシリ若しくはハロゲンで1、2若しくは3回置換されたシクロペンタジエニルであり；

R₃₈及びR₃₉は、互いに独立して、チタン-炭素結合に対する二つのオルト位のうち少なくとも一つがフッ素原子又はCF₃で置換されており、かつ芳香環が、非置換ピロリニル、又は一つ若しくは二つのC₁~C₁₂アルキル、ジ(C₁~C₁₂アルキル)アミノメチル、モルホリノメチル、C₂~C₄アルケニル、メトキシメチル、エトキシメチル、トリメチルシリル、ホルミル、メトキシ若しくはフェニルで置換されたピロリニルをさらなる置換基として含んでもよいフェニル；又はポリオキサアルキルであるか、あるいは、

R₃₈及びR₃₉は、

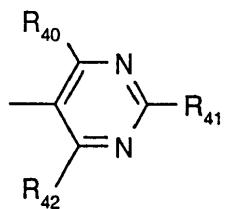
【化17】



であり；

R_{40} 、 R_{41} 及び R_{42} は、互いに独立して、水素、ハロゲン、 $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、1～4個のO原子で中断された $C_2 \sim C_{12}$ アルコキシ、シクロヘキシリオキシ、シクロペンチルオキシ、フェノキシ、ベンジルオキシ、非置換フェニル、又は $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、ハロゲン、フェニルチオ若しくは $C_1 \sim C_4$ アルキルチオで置換されたフェニル、又はビフェニルであり、ここで R_{40} 及び R_{42} は、同時に両方が水素ではなく、基

【化18】



において、基 R_{40} 又は R_{42} の少なくとも一つが、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、1～4個のO原子で中断された $C_2 \sim C_{12}$ アルコキシ、シクロヘキシリオキシ、シクロペンチルオキシ、フェノキシ又はベンジルオキシであり；

E_1 は、O、S又はNR₄₃であり；

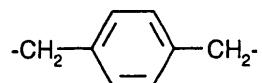
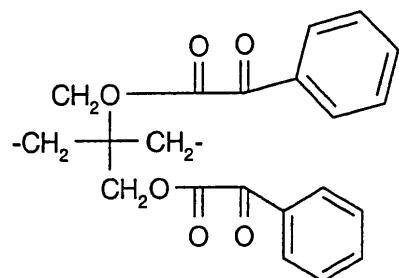
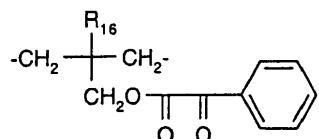
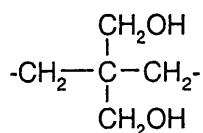
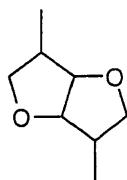
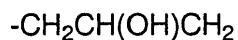
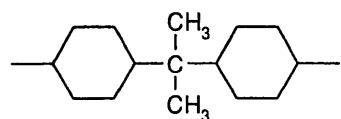
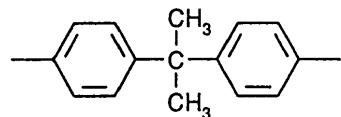
R_{43} は、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、フェニル又はシクロヘキシリルであり；

R_{44} は、H、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、不連続のOで1回以上中断された $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{10}$ シクロアルキル、ベンジル又はフェニルであり；

R_{45} は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキレン、 $C_4 \sim C_8$ アルケニレン、 $C_4 \sim C_8$ アルキニレン、シクロヘキシリレン、-O-、-S-若しくは-NR₄₆-で1回以上中断された $C_4 \sim C_{40}$ アルキレンであるか、又はフェニレンであり、あるいは

R_{45} は、

【化19】



から選ばれる基であり；

R₄₆は、水素、C₁～C₁₂アルキル又はフェニルである]で示される化合物の少なくとも1種類またはその混合物を含む、請求項7記載の光硬化性組成物。

【請求項9】

200nmからIR領域の波長範囲内の光による照射によって、エチレン性不飽和二重結合を少なくとも一つ有する、不揮発性のモノマー、オリゴマー又はポリマー性化合物を光重合させるための光開始剤としての、請求項1記載の式IまたはI'の化合物の使用。

【請求項 10】

エチレン性不飽和二重結合の少なくとも一つを有する、不揮発性のモノマー、オリゴマー又はポリマー性化合物を光重合させる方法であって、請求項4記載の組成物を、200nmからIR領域、好ましくは200～600nmの範囲の光で照射することを含む方法。

【請求項 11】

着色又は着色されていない表面コーティング、光ファイバーコーティング、印刷インキ、グラスファイバーコーティング、スクリーン印刷インキ、オフセット印刷インキ、フレキソ印刷インキ、粉末コーティング、印刷版、接着剤、歯科材料、光導波管、光学スイッチ、色彩試験システム、複合材料、グラスファイバーケーブルコーティング、スクリーン印刷ステンシル、レジスト材料、カラーフィルターの製造のための；電気及び電子部品の封入のための；磁気記録材料、光造形印刷法による三次元的物体、写真製版、画像記録材料、特にホログラフィー記録のための画像材料の製造のための；脱色材料、特に画像記録材料用脱色材料の製造のための；マイクロカプセルを用いた画像記録材料の製造のための、請求項6記載の組成物の使用。

【請求項 12】

少なくとも一つの表面が請求項4記載の組成物で被覆されている被覆基板。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT					International Application No PCT/EP 02/12680															
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07F9/53 C07F9/50 C07F9/58 G03F7/029 C08F2/50 C03C25/10																				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																				
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C07F G03F C08F C03C																				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched																				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) CHEM ABS Data																				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category ^a</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">JP 2001 200007 A (NIPPON CHEMICAL) 24 July 2001 (2001-07-24) compounds 6-1 to 6-12 ---</td> <td style="padding: 2px;">1-10</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">EP 0 413 657 A (CIBA-GEIGY AG) 20 February 1991 (1991-02-20) claim 1 ---</td> <td style="padding: 2px;">1, 4</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">DE 196 18 720 A (CIBA-GEIGY AG) 14 November 1996 (1996-11-14) cited in the application the whole document ---</td> <td style="padding: 2px;">1-10</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">DE 101 05 046 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS) 9 August 2001 (2001-08-09) examples 17, 18 ---</td> <td style="padding: 2px;">1-10 -/-</td> </tr> </tbody> </table>						Category ^a	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	JP 2001 200007 A (NIPPON CHEMICAL) 24 July 2001 (2001-07-24) compounds 6-1 to 6-12 ---	1-10	X	EP 0 413 657 A (CIBA-GEIGY AG) 20 February 1991 (1991-02-20) claim 1 ---	1, 4	Y	DE 196 18 720 A (CIBA-GEIGY AG) 14 November 1996 (1996-11-14) cited in the application the whole document ---	1-10	Y	DE 101 05 046 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS) 9 August 2001 (2001-08-09) examples 17, 18 ---	1-10 -/-
Category ^a	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
X	JP 2001 200007 A (NIPPON CHEMICAL) 24 July 2001 (2001-07-24) compounds 6-1 to 6-12 ---	1-10																		
X	EP 0 413 657 A (CIBA-GEIGY AG) 20 February 1991 (1991-02-20) claim 1 ---	1, 4																		
Y	DE 196 18 720 A (CIBA-GEIGY AG) 14 November 1996 (1996-11-14) cited in the application the whole document ---	1-10																		
Y	DE 101 05 046 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS) 9 August 2001 (2001-08-09) examples 17, 18 ---	1-10 -/-																		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.			<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.																	
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed																				
T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *&* document member of the same patent family																				
Date of the actual completion of the international search			Date of mailing of the international search report																	
4 March 2003			11/03/2003																	
Name and mailing address of the ISA			Authorized officer																	
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016			Beslier, L																	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/12680

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 670 323 A (CIBA-GEIGY AG) 6 September 1995 (1995-09-06) the whole document -----	1-10
A	LINDNER, EKKEHARD ET AL: "Bifunctional acyl(diorganyl)phosphanes and their behavior towards molecular oxygen" ZEITSCHRIFT FUER NATURFORSCHUNG, TEIL B: ANORGANISCHE CHEMIE, ORGANISCHE CHEMIE (1978), 33B(12), 1457-60 , XP008014292 cited in the application the whole document -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No PCT/EP 02/12680

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
JP 2001200007	A	24-07-2001	NONE		
EP 413657	A	20-02-1991	DD DE EP EP ES JP JP KR KR RU RU US	298405 A5 59010615 D1 0413657 A2 0736540 A2 2098260 T3 2973130 B2 3101686 A 168328 B1 168316 B1 2071610 C1 2057759 C1 5218009 A	20-02-1992 06-02-1997 20-02-1991 09-10-1996 01-05-1997 08-11-1999 26-04-1991 20-03-1999 30-03-1999 10-01-1997 10-04-1996 08-06-1993
DE 19618720	A	14-11-1996	DE	19618720 A1	14-11-1996
DE 10105046	A	09-08-2001	BE BR CA CN DE FR GB JP NL NL US US	1013960 A3 0100910 A 2334291 A1 1308081 A 10105046 A1 2804683 A1 2360283 A ,B 2001270894 A 1017310 C2 1017310 A1 2002107413 A1 2001031898 A1	14-01-2003 02-10-2001 08-08-2001 15-08-2001 09-08-2001 10-08-2001 19-09-2001 02-10-2001 18-06-2002 09-08-2001 08-08-2002 18-10-2001
EP 670323	A	06-09-1995	CA DE EP ES JP US	2143571 A1 59508502 D1 0670323 A1 2148463 T3 7278215 A 5723512 A	03-09-1995 03-08-2000 06-09-1995 16-10-2000 24-10-1995 03-03-1998

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW, ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES, FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N O,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 フーク , ゲブハルト

スイス国、ツェーハー - 4 3 1 0 ラインフェルデン、ブッヒエンヴェーク 3 0

F ターム(参考) 4H050 AA01 AA03 AB49

4J011 QA13 QA22 QB14 SA24 SA29 SA54 SA58 SA84 SA85 UA01
VA01 WA02 WA03

【要約の続き】

あるか；あるいはRは、式IIIの基であり、Wは、結合、- C O - O - 又は - C O - N (R₁₅) - であり、Lは、2 、3若しくは4価の結合基であり、nは、2、3又は4の数である]。