

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5623416号
(P5623416)

(45) 発行日 平成26年11月12日 (2014.11.12)

(24) 登録日 平成26年10月3日 (2014.10.3)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 F 2/50 (2006.01)

C O 8 F 2/50

C O 7 C 251/66 (2006.01)

C O 7 C 251/66

C O 7 D 333/22 (2006.01)

C O 7 D 333/22

C O 7 D 209/86 (2006.01)

C O 7 D 209/86

A 6 1 K 6/00 (2006.01)

A 6 1 K 6/00

請求項の数 16 (全 91 頁)

(21) 出願番号 特願2011-535068 (P2011-535068)
 (86) (22) 出願日 平成21年10月23日 (2009.10.23)
 (65) 公表番号 特表2012-507571 (P2012-507571A)
 (43) 公表日 平成24年3月29日 (2012.3.29)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2009/063963
 (87) 国際公開番号 W02010/060702
 (87) 国際公開日 平成22年6月3日 (2010.6.3)
 審査請求日 平成24年10月22日 (2012.10.22)
 (31) 優先権主張番号 08168145.4
 (32) 優先日 平成20年11月3日 (2008.11.3)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 508020155
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
 D-67056 Ludwigshafen, Germany
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 100112793
 弁理士 高橋 佳大

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光開始剤混合物

(57) 【特許請求の範囲】

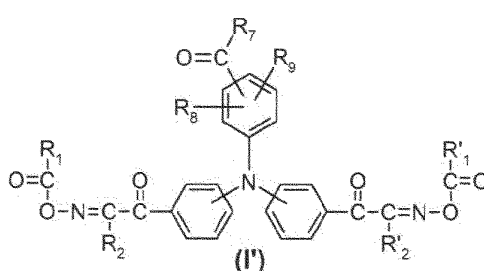
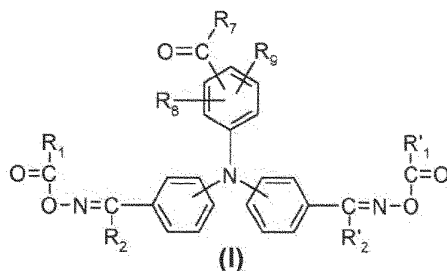
【請求項 1】

以下のもの：

(i) - ヒドロキシケトン、モノアシルホスフィンオキシド、ビスアシルホスフィンオキシド、ケトスルホン、ベンジルケタール、ベンゾインエーテル、フェニルグリオキシレート、ボレート及びチタノセンから成るグループから選択される少なくとも1つの化合物、及び

(ii) 式 (I) と (I')

【化 1】



[式中、

R₁とR₁'は、互いに独立に、水素、非置換であるか、又は1つ以上のハロゲン、フェニ

ル及び／又はCNにより置換されている $C_3 \sim C_8$ -シクロアルキル又は $C_1 \sim C_{12}$ -アルキルであるか、又は

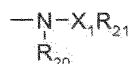
R_1 と $R_{1'}$ は、 $C_2 \sim C_5$ -アルケニルであるか、又は

R_1 と $R_{1'}$ は、非置換であるか、又は1つ以上の $C_1 \sim C_6$ -アルキル、ハロゲン、CN、 OR_3 、 SR_4 及び／又は NR_5R_6 により置換されているフェニルであるか、又は

R_1 と $R_{1'}$ は、 $C_1 \sim C_8$ -アルコキシ、ベンジルオキシであるか、又は非置換であるか、又は1個以上の $C_1 \sim C_6$ -アルキル及び／又はハロゲンにより置換されているフェノキシであり、

R_2 と $R_{2'}$ は、互いに独立に水素、非置換の $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルであるか、又は1個以上のハロゲン、 OR_3 、 SR_4 、 $C_1 \sim C_{20}$ -ヘテロアリール、 $C_8 \sim C_{20}$ -フェノキシカルボニル、 $C_1 \sim C_{20}$ -ヘテロアリーロキシカルボニル、 NR_5R_6 、 $COOR_3$ 、 $CONR_5R_6$ 、

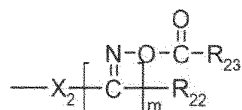
【化2】



、フェニル及び／又は OR_3 、 SR_4 及び／又は NR_5R_6 により置換されているフェニルにより置換されている $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルであり、その際、非置換の又は置換 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルは、場合により1個以上のC-C-多重結合を有するか、又は

R_2 と $R_{2'}$ は、 NR_5R_6 、

【化3】



又は $C_3 \sim C_{20}$ -シクロアルキルであるか、又は1個以上のOにより中断され、かつ場合により1個以上のハロゲン、 OR_3 、フェニル及び／又は OR_3 、 SR_4 及び／又は NR_5R_6 により置換されているフェニルにより置換されている $C_2 \sim C_{20}$ -アルキルであるか、又は

R_2 と $R_{2'}$ は、非置換であるか、又は1個以上の $C_1 \sim C_6$ -アルキル、フェニル、ハロゲン、 OR_3 、 SR_4 及び／又は NR_5R_6 により置換されているフェニルであるか、又は

R_2 と $R_{2'}$ は、非置換であるか、又は1個以上の $C_1 \sim C_6$ -アルキル、フェニル、 OR_3 、 SR_4 及び／又は NR_5R_6 により置換されている $C_2 \sim C_{20}$ -アルカノイル又はベンゾイルであるか、又は

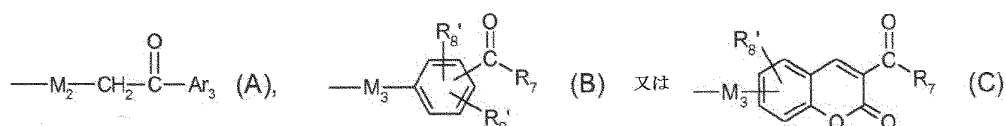
R_2 と $R_{2'}$ は、場合により1個以上のOにより中断されている及び／又は場合により1個以上のヒドロキシル基により置換されている $C_2 \sim C_{12}$ -アルコキシカルボニルであるか、又は

R_2 と $R_{2'}$ は、非置換であるか、又は $C_1 \sim C_6$ -アルキル、ハロゲン、フェニル、 OR_3 、 SR_4 及び／又は NR_5R_6 により置換されているフェノキシカルボニルであるか、又は

R_2 と $R_{2'}$ は、CN、 $CONR_5R_6$ 、 NO_2 、 $S(O)_m$ - $C_1 \sim C_6$ -アルキル、場合により $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル又は SO_2 - $C_1 \sim C_6$ -アルキルにより置換されている $S(O)_m$ -フェニルであるか、又は場合により $C_1 \sim C_{12}$ -アルキルにより置換されている SO_2O -フェニルであるか、又は

ジフェニルホスフィノイル又はジ-($C_1 \sim C_4$ -アルコキシ)-ホスフィノイルであるか、又は R_2 と $R_{2'}$ は、

【化4】



10

20

30

40

50

であり、

mは、1又は2であり、

$A r_3$ は、フェニル、ナフチル又はクマリニルであり、それぞれ1回以上ハロゲン、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル、 $C_3 \sim C_8$ -シクロアルキル、ベンジル及び/又はフェノキシカルボニルにより置換されているか、又はそれぞれフェニルにより置換されているか、又は1個以上の OR_3 、 SR_4 及び/又は NR_5R_6 により置換されているフェニルにより置換されているか、又はそれぞれ場合により1個以上の0により中断され、及び/又は場合により1個以上のヒドロキシ基により置換されている $C_2 \sim C_{12}$ -アルコキシカルボニルにより置換されているか、又はそれぞれ OR_3 、 SR_4 、 SOR_4 、 SO_2R_4 及び/又は NR_5R_6 により置換されており、
 M_2 は、直接結合、シクロヘキシレン又は $C_1 \sim C_{10}$ -アルキレン又は $C_1 \sim C_{10}$ -アルキレン-X-であり、前記 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキレン又は $C_1 \sim C_{10}$ -アルキレン-X-は、場合により1個以上の0により中断され、及び/又は場合により1個以上のハロゲン、 OR_3 、フェニルにより置換されているか、又は OR_3 、 SR_4 及び/又は NR_5R_6 により置換されているフェニルにより置換されているか、又は

10

M_2 は、フェニレン、ナフチレン又はフェニレン-X-であり、それぞれ非置換であるか、又は1個以上の $C_1 \sim C_6$ -アルキル、フェニル、ハロゲン、 OR_3 、 SR_4 及び/又は NR_5R_6 により置換されているか、又は M_2 は、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキレン-C(O)-X-、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキレン-X-C(O)-、フェニレン-C(O)-X-又は $C_1 \sim C_{10}$ -アルキレン-フェニレン-X-であり、

M_3 は、直接結合、シクロヘキシレン、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキレン又は $C_1 \sim C_{10}$ -アルキレン-X-であり、前記 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキレン又は $C_1 \sim C_{10}$ -アルキレン-X-は、場合により1個以上の0により中断されている及び/又は場合により1個以上のハロゲン、 OR_3 、フェニルにより置換されているか、又は OR_3 、 SR_4 及び/又は NR_5R_6 により置換されているフェニルにより置換されているか、又は

20

M_3 は、フェニレン、ナフチレン又はフェニレン-X-であり、それぞれ非置換であるか、又は1個以上の $C_1 \sim C_6$ -アルキル、フェニル、ハロゲン、 OR_3 、 SR_4 及び/又は NR_5R_6 により置換されているか、又は

M_3 は、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキレン-C(O)-X-、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキレン-X-C(O)-、フェニレン-C(O)-X-、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキレン-フェニレン-X-、又はフェニレン-(CO)-フェニレンであり、

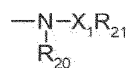
30

Xは、O、S又は NR_5 であり、

X_1 は、O、S、SO又は SO_2 であり、

X_2 は、直接結合、場合によりO、CO又は NR_5 により中断されている $C_1 \sim C_{20}$ -アルキレンであり、かつ中断されていないか、又は中断された $C_1 \sim C_{20}$ -アルキレンは、非置換であるか、又は1個以上のハロゲン、 OR_3 、 $COOR_3$ 、 NR_5R_6 、 $C_1 \sim C_{20}$ -ヘテロアリアル、 $C_1 \sim C_{20}$ -ヘテロアリアル-(CO)O、 $C_1 \sim C_{20}$ -ヘテロアリアル-S、 $CONR_5R_6$ 、

【化5】



40

フェニルにより置換されているか、又はハロゲン、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_4$ -ハロアルキル、 SR_4 、 OR_3 又は NR_5R_6 により置換されているフェニルにより置換され、かつ前記の非置換又は置換された、中断又は中断されていない $C_1 \sim C_{20}$ -アルキレンは場合により1個以上のC-C多重結合を含み、

R_3 は、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル又はフェニル- $C_1 \sim C_3$ -アルキルであるか、又は R_3 は、OH、SH、-CN、 $C_3 \sim C_6$ -アルケノキシ、 OCH_2CH_2CN 、 $OCH_2CH_2(CO)O(C_1 \sim C_4$ -アルキル)、 $O(CO)-(C_1 \sim C_4$ -アルキル)、 $O(CO)$ -フェニル、 $(CO)OH$ 及び/又は $(CO)O(C_1 \sim C_4$ -アルキル)により置換されている $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルであるか、又は

R_3 は、1個以上の0により中断された $C_2 \sim C_{20}$ -アルキルであるか、又は

50

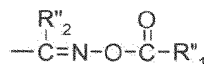
R_3 は、 $(CH_2CH_2O)_{n+1}H$ 、 $(CH_2CH_2O)_n(CO)-(C_1 \sim C_8 - \text{アルキル})$ 、 $C_1 \sim C_8 - \text{アルカノイル}$ 、 $C_2 \sim C_{12} - \text{アルケニル}$ 、 $C_3 \sim C_6 - \text{アルケノイル}$ 又は場合によりO、S、C O、NR₅により中断されている $C_3 \sim C_{20} - \text{シクロアルキル}$ であるか、又は

R_3 は、非置換であるか、又は1個以上の $C_1 \sim C_6 - \text{アルキル}$ 、ハロゲン、OH及び/又は $C_1 \sim C_4 - \text{アルコキシ}$ により置換されているベンゾイルであるか、又は

R_3 は、フェニル、ナフチル又は $C_1 \sim C_{20} - \text{ヘテロアリール}$ であり、それぞれ非置換であるか、又はハロゲン、OH、 $C_1 \sim C_{12} - \text{アルキル}$ 、 $C_1 \sim C_{12} - \text{アルコキシ}$ 、CN、NO₂、フェニル- $C_1 \sim C_3 - \text{アルキルオキシ}$ 、フェノキシ、 $C_1 \sim C_{12} - \text{アルキルスルファニル}$ 、フェニルスルファニル、N($C_1 \sim C_{12} - \text{アルキル}$)₂、ジフェニルアミノ及び/又は

【化6】

10



により置換されている、

n は、1～20であり、

R_4 は、水素、 $C_1 \sim C_{20} - \text{アルキル}$ 、 $C_2 \sim C_{12} - \text{アルケニル}$ 、 $C_3 \sim C_{20} - \text{シクロアルキル}$ 、フェニル- $C_1 \sim C_3 - \text{アルキル}$ であり、その際、前記 $C_1 \sim C_{20} - \text{アルキル}$ 、 $C_2 \sim C_{12} - \text{アルケニル}$ 、 $C_3 \sim C_{20} - \text{シクロアルキル}$ 、フェニル- $C_1 \sim C_3 - \text{アルキル}$ は、場合によりO、S、CO、NR₅により中断されているか、又は

R_4 は、OH、SH、CN、 $C_3 \sim C_6 - \text{アルケノキシ}$ 、OCH₂CH₂CN、OCH₂CH₂(CO)O($C_1 \sim C_4 - \text{アルキル}$)、O(CO)-($C_1 \sim C_4 - \text{アルキル}$)、O(CO)-フェニル、CO(OH)又は(CO)O($C_1 \sim C_4 - \text{アルキル}$)により置換されている $C_1 \sim C_8 - \text{アルキル}$ であるか、又は

20

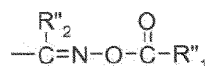
R_4 は、 $(CH_2CH_2O)_{n+1}H$ 、 $(CH_2CH_2O)_n(CO)-(C_1 \sim C_8 - \text{アルキル})$ 、 $C_1 \sim C_8 - \text{アルカノイル}$ 、 $C_2 \sim C_{12} - \text{アルケニル}$ 、 $C_3 \sim C_6 - \text{アルケノイル}$ であるか、又は

R_4 は、非置換であるか、又は1個以上の $C_1 \sim C_6 - \text{アルキル}$ 、ハロゲン、-OH、 $C_1 \sim C_4 - \text{アルコキシ}$ 又は $C_1 \sim C_4 - \text{アルキルスルファニル}$ により置換されているベンゾイルであるか、又は

R_4 は、フェニル、ナフチル又は $C_1 \sim C_{20} - \text{ヘテロアリール}$ であり、それぞれ非置換であるか、又はハロゲン、 $C_1 \sim C_{12} - \text{アルキル}$ 、 $C_1 \sim C_{12} - \text{アルコキシ}$ 、CN、NO₂、フェニル- $C_1 \sim C_3 - \text{アルキルオキシ}$ 、フェノキシ、 $C_1 \sim C_{12} - \text{アルキルスルファニル}$ 、フェニルスルファニル、N($C_1 \sim C_{12} - \text{アルキル}$)₂、ジフェニルアミノ、(CO)O($C_1 \sim C_8 - \text{アルキル}$)、(CO)- $C_1 \sim C_8 - \text{アルキル}$ 、(CO)N($C_1 \sim C_8 - \text{アルキル}$)₂又は

30

【化7】



により置換されており、

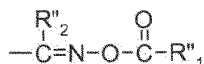
R_5 と R_6 は、互いに独立に水素、 $C_1 \sim C_{20} - \text{アルキル}$ 、 $C_2 \sim C_4 - \text{ヒドロキシアルキル}$ 、 $C_2 \sim C_{10} - \text{アルコキシアルキル}$ 、 $C_2 \sim C_5 - \text{アルケニル}$ 、 $C_3 \sim C_{20} - \text{シクロアルキル}$ 、フェニル- $C_1 \sim C_3 - \text{アルキル}$ 、 $C_1 \sim C_8 - \text{アルカノイル}$ 、 $C_3 \sim C_{12} - \text{アルケノイル}$ 、ベンゾイルであるか、又は

40

R_5 と R_6 は、フェニル、ナフチル又は $C_1 \sim C_{20} - \text{ヘテロアリール}$ であり、それぞれ非置換であるか、又は $C_1 \sim C_{12} - \text{アルキル}$ 、ベンゾイル又は $C_1 \sim C_{12} - \text{アルコキシ}$ により置換されているか、又は

R_5 と R_6 は、これらに結合しているN原子と一緒に、場合によりO、S又はNR₃により中断されている飽和又は不飽和の5員又は6員環を形成し、かつ前記の環は、非置換であるか、又は1個以上の $C_1 \sim C_{20} - \text{アルキル}$ 、 $C_1 \sim C_{20} - \text{アルコキシ}$ 、=O、SR₄、OR₃又はNR₁₇R₁₈、(CO)R₁₉、NO₂、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4 - \text{ハロアルキル}$ 、CN、フェニル、

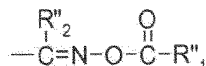
【化 8】



により置換されているか、又は場合によりO、S、CO又はNR₃により中断されているC₃～C₂₀-シクロアルキルにより置換されているか、又は

R₅とR₆は、これらに結合しているN原子と一緒に、複素芳香族環系を形成し、前記複素芳香族環系は、非置換であるか、又は1個以上のC₁～C₂₀-アルキル、C₁～C₄-ハロアルキル、C₁～C₂₀-アルコキシ、=O、SR₄、OR₃、NR₁₇R₁₈、(CO)R₁₉、

【化 9】



ハロゲン、NO₂、CN、フェニルにより置換されているか、又は場合によりO、S、CO又はNR₃により中断されているC₃～C₂₀-シクロアルキルにより置換されており、

R'₁は、R₁で挙げた意味のうち1つを有し、

R'₂は、R₂で挙げた意味のうち1つを有し、

R₇は、水素、C₁～C₂₀-アルキル；

ハロゲン、フェニル、OH、SH、CN、C₃～C₆-アルケノキシ、OCH₂CH₂CN、OCH₂CH₂(CO)O(C₁～C₄-アルキル)、O(CO)-(C₁～C₄-アルキル)、O(CO)-フェニル、(CO)OH又は(CO)O(C₁～C₄-アルキル)により置換されているC₁～C₈-アルキルであるか、又は

R₇は、1個以上のOにより中断されたC₂～C₁₂-アルキルであるか、又は

R₇は、(CH₂CH₂O)_{n+1}H、(CH₂CH₂O)_n(CO)-(C₁～C₈-アルキル)、C₂～C₁₂-アルケニル又はC₃～C₈-シクロアルキルであるか、又は

R₇は、フェニル、ピフェニル、ナフチル又はC₁～C₂₀-ヘテロアリールであり、それぞれ場合により1個以上のC₁～C₂₀-アルキル、ハロゲン、C₁～C₁₂-ハロアルキル、CN、NO₂、OR₃、SR₄、SOR₄、SO₂R₄又はNR₅R₆により置換されており、その際、前記置換基OR₃、SR₄又はNR₅R₆は、場合により基R₃、R₄、R₅及び/又はR₆を介して、フェニル、ピフェニル、ナフチル又はC₁～C₂₀-ヘテロアリール環上の炭素原子のうち1つと一緒に5員環又は6員環を形成し、

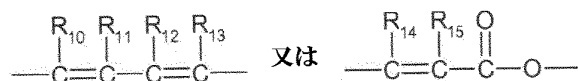
R₈とR₉ならびにR'₈とR'₉は、互いに独立に水素、場合により1個以上のハロゲン、フェニル、CN、OH、SH、C₁～C₄-アルコキシ、(CO)OH又は(CO)O(C₁～C₄-アルキル)により置換されているC₁～C₁₂-アルキルであるか、又は

R₈とR₉ならびにR'₈とR'₉は、場合により1個以上のC₁～C₆-アルキル、ハロゲン、CN、OR₃、SR₄又はNR₅R₆により置換されているフェニルであるか、又は

R₈とR₉ならびにR'₈とR'₉は、ハロゲン、CN、OR₃、SR₄、SOR₄、SO₂R₄又はNR₅R₆であり、その際、前記置換基OR₃、SR₄又はNR₅R₆は、場合により基R₃、R₄、R₅及び/又はR₆を介して、フェニルの炭素原子のうち1つと一緒に、又は置換基R₇と一緒に、又はM₃のナフチレン又はフェニレン基の炭素原子のうち1つと一緒に5員環又は6員環を形成する、又は

R₈とR₉ならびにR'₈とR'₉は、一緒になって、

【化 10】



になり；

R₁₀、R₁₁、R₁₂及びR₁₃は、互いに独立に、水素、場合により1個以上のハロゲン、フェニル、CN、OH、SH、C₁～C₄-アルコキシ、(CO)OH又は(CO)O(C₁～C₄-アルキ

10

20

30

40

50

ル)により置換されている $C_1 \sim C_{12}$ - アルキルであるか、又は

R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} は、場合により 1 個以上の $C_1 \sim C_6$ - アルキル、ハロゲン、CN、 OR_3 、 SR_4 又は NR_5R_6 により置換されているフェニルであるか、又は

R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} は、ハロゲン、CN、 OR_3 、 SR_4 又は NR_5R_6 であり、

R_{14} と R_{15} は、互いに独立に、水素、場合により 1 個以上のハロゲン、フェニル、CN、OH、SH、 $C_1 \sim C_4$ - アルコキシ、 $(CO)OH$ 又は $(CO)O(C_1 \sim C_4 - \text{アルキル})$ により置換されている $C_1 \sim C_{12}$ - アルキルであるか、又は R_{14} と R_{15} は、場合により 1 個以上の $C_1 \sim C_6$ - アルキル、ハロゲン、CN、 OR_3 、 SR_4 又は NR_5R_6 により置換されているフェニルであり、

R_{17} と R_{18} は、互いに独立に水素、 $C_1 \sim C_{20}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_4$ - ハロアルキル、 $C_3 \sim C_{10}$ - シクロアルキル又はフェニルであるか、又は 10

R_{17} と R_{18} は、これらに結合している N 原子と一緒にあって、場合により O、S 又は NR_{24} により中断されている飽和又は不飽和の 5 員又は 6 員環を形成するか、又は

R_{17} と R_{18} は、互いに独立に、 $NR_{17}R_{18}$ が結合しているフェニル又はナフチル環の炭素原子のうち 1 つに結合している $C_2 \sim C_5$ - アルキレン又は $C_2 \sim C_5$ - アルケニレンであり、前記 $C_2 \sim C_5$ - アルキレン又は $C_2 \sim C_5$ - アルケニレンは、場合により O、CO 又は NR_{24} により中断されており、かつこれらの $C_2 \sim C_5$ - アルキレン又は $C_2 \sim C_5$ - アルケニレンには、場合によりベンゼン環が縮合し、

R_{19} は、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_4$ - ハロアルキル、OH、O、CO 又は NR_{24} により中断されている $C_2 \sim C_{20}$ - アルキル、場合により O、S、CO 又は NR_{24} により中断されている $C_3 \sim C_{20}$ - シクロアルキルであるか、又はフェニル、ナフチル、フェニル - $C_1 \sim C_4$ - アルキル、 SR_4 、 OR_3 又は $NR_{17}R_{18}$ であり、 20

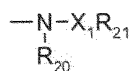
R_{20} は、 $COOR_3$ 、 $CONR_5R_6$ 、 $(CO)R_1$ であるか、又は

R_{20} は、 R_5 と R_6 で挙げた意味のうち 1 つを有し、

R_{21} は、 $COOR_3$ 、 $CONR_5R_6$ 、 $(CO)R_1$ であるか、又は R_{21} は、 R_3 で挙げた意味のうち 1 つを有し、

R_{22} は、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ - アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ - アルケニル、場合により O、S、CO 又は NR_5 により中断された $C_3 \sim C_{20}$ - シクロアルキル、又は $C_3 \sim C_{10}$ - シクロアルケニルであるか、又は 1 個以上のハロゲン、 SR_4 、 OR_3 、 $COOR_3$ 、 NR_5R_6 、 $C_1 \sim C_{20}$ - ヘテロアリール、 $C_1 \sim C_{20}$ - ヘテロアリール - $(CO)O$ 、 $CONR_5R_6$ 、 30

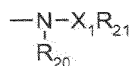
【化 1 1】



又はフェニルにより置換されている $C_1 \sim C_{20}$ - アルキルであるか、又は

R_{22} は、1 個以上の O により中断されている及び / 又は場合により 1 個以上のハロゲン、 S 、 R_4 、 OR_3 、 $COOR_3$ 、 NR_5R_6 、 $C_1 \sim C_{20}$ - ヘテロアリール、 $C_1 \sim C_{20}$ - ヘテロアリール - $(CO)O$ 、 $CONR_5R_6$ 、

【化 1 2】



又はフェニルにより置換されている $C_2 \sim C_{20}$ - アルキルであるか、又は

R_{22} は、フェニル、ナフチル、クマリニル又は $C_1 \sim C_{20}$ - ヘテロアリールであり、それぞれ場合により 1 個以上の $C_1 \sim C_{12}$ - アルキル、フェニル、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ - ハロアルキル、CN、 NO_2 、 SR_4 、 OR_3 、 NR_5R_6 により置換されているか、又は場合により O、CO 又は NR_5 により中断されている $C_3 \sim C_{20}$ - シクロアルキルにより置換されているか、又は R_{22} は、非置換であるか、又は 1 個以上の $C_1 \sim C_6$ - アルキル、ハロゲン、フェニル、 SR_4 、 OR_3 又は NR_5R_6 により置換されている $C_2 \sim C_{20}$ - アルカノイル又はベンゾイルであるか 50

、又は

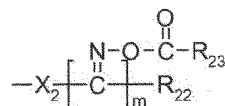
R_{22} は、場合により1個以上のOにより中断されている及び/又は場合により1個以上のO
Hにより置換されている $C_2 \sim C_{12}$ -アルコキシカルボニルであるか、又は

R_{22} は、非置換であるか、又は1個以上の $C_1 \sim C_6$ -アルキル、 $C_1 \sim C_4$ -ハロアルキル
、ハロゲン、フェニル、 SR_4 、 OR_3 又は NR_5R_6 により置換されているフェノキシカルボニル
であるか、又は

R_{22} は、 NR_5R_6 であるか、又は

R_{22} は、基

【化13】



10

が結合しているフェニル環の炭素原子のうち1つと一緒に環を形成し、その際、形成され
た前記の環は非置換であるか又は置換されており、

R_{23} は、 R_1 で挙げた意味のうち1つを有し、

R_{24} は、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_4$ -ハロアルキル、O、S又はCOにより中断
されている $C_2 \sim C_{20}$ -アルキルであるか、又は場合によりO、S又はCOにより中断されて
いるフェニル- $C_1 \sim C_4$ -アルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ -シクロアルキルであるか又はフェニル
である]の少なくとも1つの化合物を含んでいる光開始剤混合物。

20

【請求項2】

成分(i)は、-ヒドロキシケトン、モノアシルホスフィンオキシド、ビスアシルホ
スフィンオキシド、ケトスルホン又はベンジルケタールを含んでいる、請求項1に記載の
光開始剤混合物。

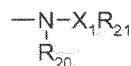
【請求項3】

式Iと(I')の化合物は、

R_1 と R'_1 が $C_1 \sim C_{12}$ -アルキルであり、

R_2 と R'_2 が互いに独立に、非置換の $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル、又は $COOR_3$ 又は

【化14】



30

により置換されている $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルであり、

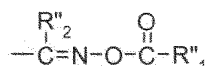
X_1 がOであり、

R_3 が $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_8$ -アルカノイル又はフェニル- $C_1 \sim C_3$ -アルキル
であるか、又は R_3 が場合によりOにより中断されている $C_3 \sim C_{20}$ -シクロアルキルであ
り、

R_4 が $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_8$ -アルカノイル、フェニル- $C_1 \sim C_3$ -アルキル又
は $C_1 \sim C_{20}$ -ヘテロアリアルであるか、又は R_4 が、非置換であるか、又は $C_1 \sim C_{20}$ -
アルキル、ハロゲン、又は

40

【化15】



により置換されているフェニルであり、

R_5 と R_6 が互いに独立に、水素、フェニル又は $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルであるか、又は R_5 と
 R_6 が、これらに結合しているN原子と一緒にあって、複素芳香族環系を形成し、

50

R_7 がフェニル、ナフチル、又は $C_1 \sim C_{20}$ -ヘテロアリールであり、それぞれ場合により1つ以上の $C_1 \sim C_6$ -アルキル、ハロゲン、CN、 OR_3 、 SR_4 又は NR_5R_6 により置換されており、

R_8 と R_9 が水素であり、

R_{20} が $(CO)R_1$ であり、かつ

R_{21} が $(CO)R_1$ である、請求項1に記載の光開始剤混合物。

【請求項4】

(a) 少なくとも1つの光重合可能なエチレン性不飽和化合物と

(b) 請求項1に記載の光開始剤混合物を含んでいる、光重合可能な組成物。

【請求項5】

(a) 少なくとも1つの光重合可能なエチレン性不飽和アミノアクリレート化合物又は少なくとも1つの光重合可能なエチレン性不飽和アクリレート及びH-ドナー、及び

(b1) 請求項1に記載の式I又はI'の少なくとも1つの化合物と、ベンゾフェノン化合物又はチオキサントン化合物から成る光開始剤混合物；及び場合により

(d) その他の添加剤を含んでいる、光重合可能な組成物。

【請求項6】

成分(a)は、飽和又は不飽和多塩基酸無水物と、エポキシ樹脂及び不飽和モノカルボン酸の反応生成物との反応により得られる樹脂である、請求項4に記載の光重合可能な組成物。

【請求項7】

光開始剤(b)に加えて、少なくとも1つの更なる光開始剤(c)及び/又はその他の添加剤(d)を含んでいる、請求項4又は5に記載の光重合可能な組成物。

【請求項8】

更なる添加剤(d)として、顔料又は顔料の混合物を含んでいる、請求項5又は7に記載の光重合可能な組成物。

【請求項9】

更なる添加剤(d)として、分散剤又は分散剤の混合物を含んでいる、請求項5又は7に記載の光重合可能な組成物。

【請求項10】

固形組成物に対して、請求項1に記載の光開始剤混合物(b)を0.01~25質量%含んでいるか、又は請求項1に記載の光開始剤混合物(b)に加えて少なくとも1つの更なる光開始剤(c)を含む場合は、固形組成物に対して、請求項1に記載の光開始剤混合物(b)と前記光開始剤(c)を0.01~25質量%含んでいる、請求項4に記載の光重合可能な組成物。

【請求項11】

印刷インクである、請求項4から10までのいずれか1項に記載の光重合可能な組成物。

【請求項12】

エチレン性不飽和二重結合を含有する化合物を光重合する方法において、該方法は、請求項4から11までのいずれか1項に記載の組成物を、150~600nmの範囲内の電磁放射線で照射することを含む、エチレン性不飽和二重結合を含有する化合物を光重合する方法。

【請求項13】

着色及び無着色塗料、粉末塗料、印刷インク、印刷版、接着剤、感圧接着剤、歯科用組成物、ゲルコート、エレクトロニクス用フォトリソレジスト、電気めっき用レジスト、エッチングレジスト、液体フィルム及びドライフィルムの両方、ソルダーレジスト、ディスプレイ・アプリケーション用のカラーフィルターを生産するためのレジスト、プラズマディスプレイパネル、エレクトロルミネッセンス・ディスプレイ及びLCD、LCD用のスペーサーのプロセス構築における構造を作るためのレジストを製造するための、ホログラフィックデータストレージ(HDS)用の、電装品及び電子部品を封入するための組成物として、磁

10

20

30

40

50

気記録材料、マイクロメカニカル部材、導波管、光スイッチ、めっきマスク、エッチマスク、色校正系、ガラス繊維ケーブル被覆、スクリーン印刷ステンシルを製造するための、ステレオリトグラフィーにより三次元製品を製造するための、画像記録材料として、ホログラフィック記録用の、超小型電子回路、マイクロカプセルを用いる画像記録材料のための、UV及び可視レーザーダイレクトイメージング系のフォトレジスト材料としての、プリント回路板の連続的なビルドアップ層において誘電層を形成するために使用するフォトレジスト材料としての、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

着色及び無着色塗料、粉末塗料、印刷インク、印刷版、接着剤、感圧接着剤、歯科用組成物、ゲルコート、エレクトロニクス用フォトレジスト、電気めっき用レジスト、エッチングレジスト、液体フィルム及びドライフィルムの両方、ソルダーレジスト、ディスプレイ・アプリケーション用のカラーフィルターを生産するためのレジスト、プラズマディスプレイパネル、エレクトロルミネッセンス・ディスプレイ及びLCD、LCD用のスペーサーのプロセス構築における構造を作るためのレジストを製造するための、ホログラフィックデータストレージ(HDS)用の、電装品及び電子部品を封入するための組成物として、磁気記録材料、マイクロメカニカル部材、導波管、光スイッチ、めっきマスク、エッチマスク、色校正系、ガラス繊維ケーブル被覆、スクリーン印刷ステンシルを製造するための、ステレオリトグラフィーにより三次元製品を製造するための、画像記録材料として、ホログラフィック記録用の、超小型電子回路、マイクロカプセルを用いる画像記録材料のための、UV及び可視レーザーダイレクトイメージング系のフォトレジスト材料としての、プリント回路板の連続的なビルドアップ層において誘電層を形成するために使用するフォトレジスト材料としての、請求項 4 に記載の組成物の使用。

【請求項 1 5】

少なくとも 1 つの表面上に、請求項 4 に記載の組成物で被覆された、被覆基板。

【請求項 1 6】

請求項 4 に記載の組成物を、基板に塗布し、かつ前記の被覆基板を 150 ~ 600 nm の範囲内の電磁放射線で照射することにより得られる硬化被覆。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、- ヒドロキシケトン、モノ - 又はビスアシルホスフィンオキシド、ベンゾフェノン、チオキサントン、ケトスルホン、ベンジルケタール、フェニルグリオキシレート、ボレート又はチタノセン光開始剤、及び特異的オキシムエステル化合物の光開始剤混合物ならびに光重合可能な組成物における光開始剤としてのそれらの使用に関する。

【0002】

- ヒドロキシケトンは光開始剤として公知であり、例えば、US 4347111、US 4321118、WO 04/092287、US 4672079、US 4987159又はWO 02/85832に開示されている。モノ - 又はビスアシルホスフィンオキシドは、例えばUS 4324744、EP 40721 (=Derwent 91349 D/50)、US 4737593、GB 2259704又はUS 6020528からも公知である。ケトスルホン光開始剤は、例えばWO 00/031030から公知である。WO 06/120212、US 6048660、US 4475999及びUS 4038164には、光開始剤としてフェニルグリオキシレートが開示されている。光開始剤としてのボレートは、例えば、US 51766984又はGB 2307474に示されていて、かつチタノセンは例えばUS 5008302とUS 5340701に開示されている。

【0003】

更に、様々なオキシムエステル化合物が光開始剤として使用されており、特にWO 02/100903に開示されているようにカラーフィルターレジストにおいて、またカラーフィルター用ブラックマトリックスなどにエレクトロニクスの用途で使用されている。

【0004】

光重合技術では、高度に反応性で、容易に製造できかつ扱いやすい光開始剤に需要がある。例えば、カラーフィルターレジストの用途では、高度に着色されたレジストが色の高

10

20

30

40

50

品質特性に必要である。顔料の含有量が増すに従って、カラーレジストの硬化は困難になる。同じことはインク、例えばオフセットインクの硬化にも当てはまり、これらも顔料が負荷されている。更に、接着剤の硬化は適切な光開始剤を提供する。従って、現在の開始剤系よりも高い感度と優れた解像特性を有する光開始剤が必要である。更に、このような新規の光開始剤は工業の高度な規定、例えば、高い溶解度、熱安定性、貯蔵安定性のような特性に関して応えなくてはならない。

【 0 0 0 5 】

意外にも、上記の光開始剤の混合物及び選択されたオキシムエステル化合物が、公知の光開始剤化合物だけの場合よりも優れて実施可能であることが見出された。

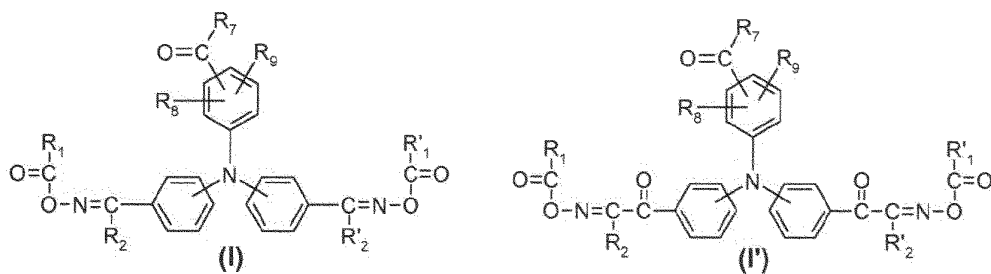
【 0 0 0 6 】

従って、本発明の対象は、以下のもの：

(i) - ヒドロキシケトン、モノアシルホスフィンオキシド、ビスアシルホスフィンオキシド、ケトスルホン、ベンジルケタール、ベンゾインエーテル、フェニルグリオキシレート、ボレート及びチタノセンから成るグループから選択される少なくとも1つの化合物、及び

(ii) 式 (I) と (I')

【 化 1 】



[式中、

R_1 と R'_1 は、互いに独立に、水素、非置換であるか、又は1つ以上のハロゲン、フェニル及び / 又はCNにより置換されている $C_3 \sim C_8$ - シクロアルキル又は $C_1 \sim C_{12}$ - アルキルであるか、又は

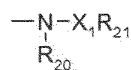
R_1 と R'_1 は、 $C_2 \sim C_5$ - アルケニルであるか、又は

R_1 と R'_1 は、非置換であるか、又は1つ以上の $C_1 \sim C_6$ - アルキル、ハロゲン、CN、 OR_3 、 SR_4 及び / 又は NR_5R_6 により置換されているフェニルであるか、又は

R_1 と R'_1 は、 $C_1 \sim C_8$ - アルコキシ、ベンジロキシであるか、又は非置換であるか、又は1個以上の $C_1 \sim C_6$ - アルキル及び / 又はハロゲンにより置換されているフェノキシであり、

R_2 と R'_2 は、互いに独立に水素、非置換の $C_1 \sim C_{20}$ - アルキルであるか、又は1個以上のハロゲン、 OR_3 、 SR_4 、 $C_1 \sim C_{20}$ - ヘテロアリール、 $C_8 \sim C_{20}$ - フェノキシカルボニル、 $C_1 \sim C_{20}$ - ヘテロアリールオキシカルボニル、 NR_5R_6 、 $COOR_3$ 、 $CONR_5R_6$ 、

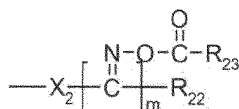
【 化 2 】



、フェニル及び / 又は OR_3 、 SR_4 及び / 又は NR_5R_6 により置換されているフェニルにより置換されている $C_1 \sim C_{20}$ - アルキルであり、その際、非置換の又は置換 $C_1 \sim C_{20}$ - アルキルは、場合により1個以上のC - C - 多重結合を有するか、又は

R_2 と R'_2 は、 NR_5R_6 、

【化 3】



又は $C_3 \sim C_{20}$ - シクロアルキルであるか、又は 1 個以上の O により中断され、かつ場合により 1 個以上のハロゲン、 OR_3 、フェニル及び / 又は OR_3 、 SR_4 及び / 又は NR_5R_6 により置換されているフェニルにより置換されている $C_2 \sim C_{20}$ - アルキルであるか、又は

R_2 と R_2 は、非置換であるか、又は 1 個以上の $C_1 \sim C_6$ - アルキル、フェニル、ハロゲン、 OR_3 、 SR_4 及び / 又は NR_5R_6 により置換されているフェニルであるか、又は

R_2 と R_2 は、非置換であるか、又は 1 個以上の $C_1 \sim C_6$ - アルキル、フェニル、 OR_3 、 SR_4 及び / 又は NR_5R_6 により置換されている $C_2 \sim C_{20}$ - アルカノイル又はベンゾイルであるか、又は

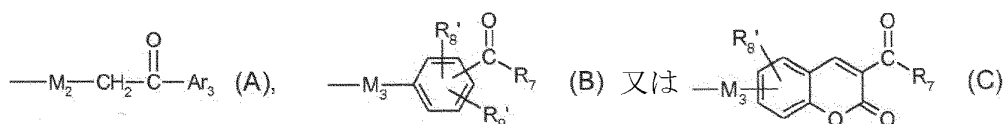
R_2 と R_2 は、場合により 1 個以上の O により中断されている及び / 又は場合により 1 個以上のヒドロキシル基により置換されている $C_2 \sim C_{12}$ - アルコキシカルボニルであるか、又は

R_2 と R_2 は、非置換であるか、又は $C_1 \sim C_6$ - アルキル、ハロゲン、フェニル、 OR_3 、 SR_4 及び / 又は NR_5R_6 により置換されているフェノキシカルボニルであるか、又は

R_2 と R_2 は、 CN 、 $CONR_5R_6$ 、 NO_2 、 $S(O)_m$ - $C_1 \sim C_6$ - アルキル、場合により $C_1 \sim C_{12}$ - アルキル又は SO_2 - $C_1 \sim C_6$ - アルキルにより置換されている $S(O)_m$ - フェニルであるか、又は場合により $C_1 \sim C_{12}$ - アルキルにより置換されている SO_2O - フェニルであるか、又は

ジフェニルホスフィノイル又はジ - ($C_1 \sim C_4$ - アルコキシ) - ホスフィノイルであるか、又は R_2 と R_2 は、

【化 4】



であり、

m は、1 又は 2 であり、

Ar_3 は、フェニル、ナフチル又はクマリニルであり、それぞれ 1 回以上ハロゲン、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルキル、 $C_3 \sim C_8$ - シクロアルキル、ベンジル及び / 又はフェノキシカルボニルにより置換されているか、又はそれぞれフェニルにより置換されているか、又は 1 個以上の OR_3 、 SR_4 及び / 又は NR_5R_6 により置換されているフェニルにより置換されているか、又はそれぞれ場合により 1 個以上の O により中断され、及び / 又は場合により 1 個以上のヒドロキシル基により置換されている $C_2 \sim C_{12}$ - アルコキシカルボニルにより置換されているか、又はそれぞれ OR_3 、 SR_4 、 SOR_4 、 SO_2R_4 及び / 又は NR_5R_6 により置換されており、

M_2 は、直接結合、シクロヘキシレン又は $C_1 \sim C_{10}$ - アルキレン又は $C_1 \sim C_{10}$ - アルキレン - X - であり、前記 $C_1 \sim C_{10}$ - アルキレン又は $C_1 \sim C_{10}$ - アルキレン - X - は、場合により 1 個以上の O により中断され、及び / 又は場合により 1 個以上のハロゲン、 OR_3 、フェニルにより置換されているか、又は OR_3 、 SR_4 及び / 又は NR_5R_6 により置換されているフェニルにより置換されているか、又は

M_2 は、フェニレン、ナフチレン又はフェニレン - X - であり、それぞれ非置換であるか、又は 1 個以上の $C_1 \sim C_6$ - アルキル、フェニル、ハロゲン、 OR_3 、 SR_4 及び / 又は NR_5R_6 により置換されているか、又は M_2 は、 $C_1 \sim C_{10}$ - アルキレン - $C(O)$ - X -、 $C_1 \sim C_{10}$ - アルキレン - X - $C(O)$ -、フェニレン - $C(O)$ - X - 又は $C_1 \sim C_{10}$ - アルキレン - フェニレン - X - であり、

10

20

30

40

50

M₃は、直接結合、シクロヘキシレン、C₁~C₁₀-アルキレン又はC₁~C₁₀-アルキレン-X-であり、前記C₁~C₁₀-アルキレン又はC₁~C₁₀-アルキレン-X-は、場合により1個以上のOにより中断されている及び/又は場合により1個以上のハロゲン、OR₃、フェニルにより置換されているか、又はOR₃、SR₄及び/又はNR₅R₆により置換されているフェニルにより置換されているか、又は

M₃は、フェニレン、ナフチレン又はフェニレン-X-であり、それぞれ非置換であるか、又は1個以上のC₁~C₆-アルキル、フェニル、ハロゲン、OR₃、SR₄及び/又はNR₅R₆により置換されているか、又は

M₃は、C₁~C₁₀-アルキレン-C(O)-X-、C₁~C₁₀-アルキレン-X-C(O)-、フェニレン-C(O)-X-、C₁~C₁₀-アルキレン-フェニレン-X-、又はフェニレン-(CO)

10

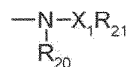
-フェニレンであり、

Xは、O、S又はNR₅であり、

X₁は、O、S、SO又はSO₂であり、

X₂は、直接結合、場合によりO、CO又はNR₅により中断されているC₁~C₂₀-アルキレンであり、かつ中断されていないか、又は中断されたC₁~C₂₀-アルキレンは、非置換であるか、又は1個以上のハロゲン、OR₃、COOR₃、NR₅R₆、C₁~C₂₀-ヘテロアリアル、C₁~C₂₀-ヘテロアリアル-(CO)O、C₁~C₂₀-ヘテロアリアル-S、CONR₅R₆、

【化5】



20

フェニルにより置換されているか、又はハロゲン、C₁~C₂₀-アルキル、C₁~C₄-ハロアルキル、SR₄、OR₃又はNR₅R₆により置換されているフェニルにより置換され、かつ前記の非置換又は置換された、中断されたか又は中断されていないC₁~C₂₀-アルキレンは場合により1個以上のC-C多重結合を含み、

R₃は、水素、C₁~C₂₀-アルキル又はフェニル-C₁~C₃-アルキルであるか、又はR₃は、OH、SH、-CN、C₃~C₆-アルケノキシ、OCH₂CH₂CN、OCH₂CH₂(CO)O(C₁~C₄-アルキル)、O(CO)-(C₁~C₄-アルキル)、O(CO)-フェニル、(CO)OH及び/又は(CO)O(C₁~C₄-アルキル)により置換されているC₁~C₂₀-アルキルであるか、又は

30

R₃は、1個以上のOにより中断されたC₂~C₂₀-アルキルであるか、又は

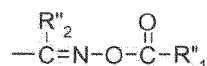
R₃は、(CH₂CH₂O)_{n+1}H、(CH₂CH₂O)_n(CO)-(C₁~C₈-アルキル)、C₁~C₈-アルカノイル、C₂~C₁₂-アルケニル、C₃~C₆-アルケノイル又は場合によりO、S、CO、NR₅により置換されているC₃~C₂₀-シクロアルキルであるか、又は

R₃は、非置換であるか、又は1個以上のC₁~C₆-アルキル、ハロゲン、OH及び/又はC₁~C₄-アルコキシにより置換されているベンゾイルであるか、又は

R₃は、フェニル、ナフチル又はC₁~C₂₀-ヘテロアリアルであり、それぞれ非置換であるか、又はハロゲン、OH、C₁~C₁₂-アルキル、C₁~C₁₂-アルコキシ、CN、NO₂、フェニル-C₁~C₃-アルキルオキシ、フェノキシ、C₁~C₁₂-アルキルスルファニル、フェニルスルファニル、N(C₁~C₁₂-アルキル)₂、ジフェニルアミノ及び/又は

40

【化6】



により置換されている、

nは、1~20であり、

R₄は、水素、C₁~C₂₀-アルキル、C₂~C₁₂-アルケニル、C₃~C₂₀-シクロアルキル、フェニル-C₁~C₃-アルキルであり、その際、前記C₁~C₂₀-アルキル、C₂~C₁₂-アルケニル、C₃~C₂₀-シクロアルキル、フェニル-C₁~C₃-アルキルは、場合

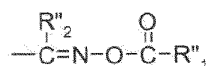
50

によりO、S、CO、NR₅により中断されているか、又は

R₄は、OH、SH、CN、C₃~C₆-アルケノキシ、OCH₂CH₂CN、OCH₂CH₂(CO)O(C₁~C₄-アルキル)、O(CO)-(C₁~C₄-アルキル)、O(CO)-フェニル、CO(OH)又は(CO)O(C₁~C₄-アルキル)により置換されているC₁~C₈-アルキルであるか、又はR₄は、(CH₂CH₂O)_{n+1}H、(CH₂CH₂O)_n(CO)-(C₁~C₈-アルキル)、C₁~C₈-アルカノイル、C₂~C₁₂-アルケニル、C₃~C₆-アルケノイルであるか、又はR₄は、非置換であるか、又は1個以上のC₁~C₆-アルキル、ハロゲン、-OH、C₁~C₄-アルコキシ又はC₁~C₄-アルキルスルファニルにより置換されているベンゾイルであるか、又は

R₄は、フェニル、ナフチル又はC₁~C₂₀-ヘテロアリールであり、それぞれ非置換であるか、又はハロゲン、C₁~C₁₂-アルキル、C₁~C₁₂-アルコキシ、CN、NO₂、フェニル-C₁~C₃-アルキルオキシ、フェノキシ、C₁~C₁₂-アルキルスルファニル、フェニルスルファニル、N(C₁~C₁₂-アルキル)₂、ジフェニルアミノ、(CO)O(C₁~C₈-アルキル)、(CO)-C₁~C₈-アルキル、(CO)N(C₁~C₈-アルキル)₂又は

【化7】



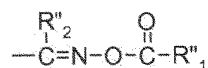
により置換されており、

R₅とR₆は、互いに独立に水素、C₁~C₂₀-アルキル、C₂~C₄-ヒドロキシアルキル、C₂~C₁₀-アルコキシアルキル、C₂~C₅-アルケニル、C₃~C₂₀-シクロアルキル、フェニル-C₁~C₃-アルキル、C₁~C₈-アルカノイル、C₃~C₁₂-アルケノイル、ベンゾイルであるか、又は

R₅とR₆は、フェニル、ナフチル又はC₁~C₂₀-ヘテロアリールであり、それぞれ非置換であるか、又はC₁~C₁₂-アルキル、ベンゾイル又はC₁~C₁₂-アルコキシにより置換されているか、又は

R₅とR₆は、これらに結合しているN原子と一緒に、場合によりO、S又はNR₃により中断されている飽和又は不飽和の5員又は6員環を形成し、かつ前記の環は、非置換であるか、又は1個以上のC₁~C₂₀-アルキル、C₁~C₂₀-アルコキシ、=O、SR₄、OR₃又はNR₁₇R₁₈、(CO)R₁₉、NO₂、ハロゲン、C₁~C₄-ハロアルキル、CN、フェニル、

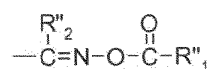
【化8】



により置換されているか、又は場合によりO、S、CO又はNR₃により中断されているC₃~C₂₀-シクロアルキルにより置換されているか、又は

R₅とR₆は、これらに結合しているN原子と一緒に、複素芳香族環系を形成し、前記複素芳香族環系は、非置換であるか、又は1個以上のC₁~C₂₀-アルキル、C₁~C₄-ハロアルキル、C₁~C₂₀-アルコキシ、=O、SR₄、OR₃、NR₁₇R₁₈、(CO)R₁₉、

【化9】



ハロゲン、NO₂、CN、フェニルにより置換されているか、又は場合によりO、S、CO又はNR₃により中断されているC₃~C₂₀-シクロアルキルにより置換されており、

R'₁は、R₁で挙げた意味のうち1つを有し、

R'₂は、R₂で挙げた意味のうち1つを有し、

R₇は、水素、C₁~C₂₀-アルキル；

ハロゲン、フェニル、OH、SH、CN、C₃~C₆-アルケノキシ、OCH₂CH₂CN、OCH₂CH₂(CO)O(C₁~C₄-アルキル)、O(CO)-(C₁~C₄-アルキル)、O(CO)-フェニル、(CO)

10

20

30

40

50

OH又は(CO)O(C₁~C₄-アルキル)により置換されているC₁~C₈-アルキルであるか、又は

R₇は、1個以上のOにより中断されたC₂~C₁₂-アルキルであるか、又は

R₇は、(CH₂CH₂O)_{n+1}H、(CH₂CH₂O)_n(CO)-(C₁~C₈-アルキル)、C₂~C₁₂-アルケニル又はC₃~C₈-シクロアルキルであるか、又は

R₇は、フェニル、ビフェニル、ナフチル又はC₁~C₂₀-ヘテロアリールであり、それぞれ場合により1個以上のC₁~C₂₀-アルキル、ハロゲン、C₁~C₁₂-ハロアルキル、CN、NO₂、OR₃、SR₄、SOR₄、SO₂R₄又はNR₅R₆により置換されていて、その際、前記置換基OR₃、SR₄又はNR₅R₆は、場合により基R₃、R₄、R₅及び/又はR₆を介して、フェニル、ビフェニル、ナフチル又はC₁~C₂₀-ヘテロアリール環上の炭素原子のうち1つと一緒に5員環又は6員環を形成し、

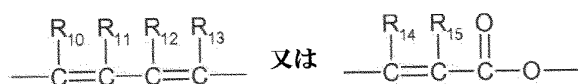
R₈とR₉ならびにR'₈とR'₉は、互いに独立に水素、場合により1個以上のハロゲン、フェニル、CN、OH、SH、C₁~C₄-アルコキシ、(CO)OH又は(CO)O(C₁~C₄-アルキル)により置換されているC₁~C₁₂-アルキルであるか、又は

R₈とR₉ならびにR'₈とR'₉は、場合により1個以上のC₁~C₆-アルキル、ハロゲン、CN、OR₃、SR₄又はNR₅R₆により置換されているフェニルであるか、又は

R₈とR₉ならびにR'₈とR'₉は、ハロゲン、CN、OR₃、SR₄、SOR₄、SO₂R₄又はNR₅R₆であり、その際、前記置換基OR₃、SR₄又はNR₅R₆は、場合により基R₃、R₄、R₅及び/又はR₆を介して、フェニルの炭素原子のうち1つと一緒に、又は置換基R₇と一緒に、又はM₃のナフチレン又はフェニレン基の炭素原子のうち1つと一緒に5員環又は6員環を形成するか、又は

R₈とR₉ならびにR'₈とR'₉は、一緒になって、

【化10】



になり；

R₁₀、R₁₁、R₁₂及びR₁₃は、互いに独立に、水素、場合により1個以上のハロゲン、フェニル、CN、OH、SH、C₁~C₄-アルコキシ、(CO)OH又は(CO)O(C₁~C₄-アルキル)により置換されているC₁~C₁₂-アルキルであるか、又は

R₁₀、R₁₁、R₁₂及びR₁₃は、場合により1個以上のC₁~C₆-アルキル、ハロゲン、CN、OR₃、SR₄又はNR₅R₆により置換されているフェニルであるか、又は

R₁₀、R₁₁、R₁₂及びR₁₃は、ハロゲン、CN、OR₃、SR₄又はNR₅R₆であり、

R₁₄とR₁₅は、互いに独立に、水素、場合により1個以上のハロゲン、フェニル、CN、OH、SH、C₁~C₄-アルコキシ、(CO)OH又は(CO)O(C₁~C₄-アルキル)により置換されているC₁~C₁₂-アルキルであるか、又はR₁₄とR₁₅は、場合により1個以上のC₁~C₆-アルキル、ハロゲン、CN、OR₃、SR₄又はNR₅R₆により置換されているフェニルであり、

R₁₇とR₁₈は、互いに独立に水素、C₁~C₂₀-アルキル、C₁~C₄-ハロアルキル、C₃~C₁₀-シクロアルキル又はフェニルであるか、又は

R₁₇とR₁₈は、これらに結合しているN原子と一緒に、場合によりO、S又はNR₂₄により中断されている飽和又は不飽和の5員又は6員環を形成するか、又は

R₁₇とR₁₈は、互いに独立に、NR₁₇R₁₈が結合しているフェニル又はナフチル環の炭素原子のうち1つに結合しているC₂~C₅-アルキレン又はC₂~C₅-アルケニレンであり、前記C₂~C₅-アルキレン又はC₂~C₅-アルケニレンは、場合によりO、CO又はNR₂₄により中断されていて、かつこれらのC₂~C₅-アルキレン又はC₂~C₅-アルケニレンには、場合によりベンゼン環が縮合し、

R₁₉は、水素、C₁~C₂₀-アルキル、C₁~C₄-ハロアルキル、OH、O、CO又はNR₂₄により中断されているC₂~C₂₀-アルキル、場合によりO、S、CO又はNR₂₄により中断されて

10

20

30

40

50

いる $C_3 \sim C_{20}$ - シクロアルキルであるか、又はフェニル、ナフチル、フェニル - $C_1 \sim C_4$ - アルキル、 SR_4 、 OR_3 又は $NR_{17}R_{18}$ であり、

R_{20} は、 $COOR_3$ 、 $CONR_5R_6$ 、 $(CO)R_1$ であるか、又は

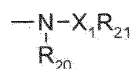
R_{20} は、 R_5 と R_6 で挙げた意味のうち1つを有し、

R_{21} は、 $COOR_3$ 、 $CONR_5R_6$ 、 $(CO)R_1$ であるか、又は R_{21} は、 R_3 で挙げた意味のうち1つを有し、

R_{22} は、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ - アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ - アルケニル、場合によりO、S、CO又は NR_5 により中断された $C_3 \sim C_{20}$ - シクロアルキル、又は $C_3 \sim C_{10}$ - シクロアルケニルであるか、又は1個以上のハロゲン、 SR_4 、 OR_3 、 $COOR_3$ 、 NR_5R_6 、 $C_1 \sim C_{20}$ - ヘテロアリール、 $C_1 \sim C_{20}$ - ヘテロアリール - $(CO)O$ 、 $CONR_5R_6$ 、

10

【化11】

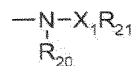


又はフェニルにより置換されている $C_1 \sim C_{20}$ - アルキルであるか、又は

R_{22} は、1個以上のOにより中断されている及び/又は場合により1個以上のハロゲン、 S 、 R_4 、 OR_3 、 $COOR_3$ 、 NR_5R_6 、 $C_1 \sim C_{20}$ - ヘテロアリール、 $C_1 \sim C_{20}$ - ヘテロアリール - $(CO)O$ 、 $CONR_5R_6$ 、

【化12】

20



又はフェニルにより置換されている $C_2 \sim C_{20}$ - アルキルであるか、又は

R_{22} は、フェニル、ナフチル、クマリニル又は $C_1 \sim C_{20}$ - ヘテロアリールであり、それぞれ場合により1個以上の $C_1 \sim C_{12}$ - アルキル、フェニル、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ - ハロアルキル、 CN 、 NO_2 、 SR_4 、 OR_3 、 NR_5R_6 により置換されているか、又は場合によりO、CO又は NR_5 により中断されている $C_3 \sim C_{20}$ - シクロアルキルにより置換されているか、又は R_{22} は、非置換であるか、又は1個以上の $C_1 \sim C_6$ - アルキル、ハロゲン、フェニル、 SR_4 、 OR_3 又は NR_5R_6 により置換されている $C_2 \sim C_{20}$ - アルカノイル又はベンゾイルであるか、又は

30

R_{22} は、場合により1個以上のOにより中断されている及び/又は場合により1個以上のOにより置換されている $C_2 \sim C_{12}$ - アルコキシカルボニルであるか、又は

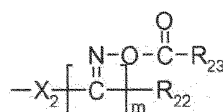
R_{22} は、非置換であるか、又は1個以上の $C_1 \sim C_6$ - アルキル、 $C_1 \sim C_4$ - ハロアルキル、ハロゲン、フェニル、 SR_4 、 OR_3 又は NR_5R_6 により置換されているフェノキシカルボニルであるか、又は

R_{22} は、 NR_5R_6 であるか、又は

R_{22} は、基

【化13】

40



が結合しているフェニル環の炭素原子のうち1つと一緒に環を形成し、その際、形成された前記の環は非置換であるか又は置換されており、

R_{23} は、 R_1 で挙げた意味のうち1つを有し、

R_{24} は、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_4$ - ハロアルキル、O、S又はCOにより中断されている $C_2 \sim C_{20}$ - アルキルであるか、又は場合によりO、S又はCOにより中断されて

50

いるフェニル - $C_1 \sim C_4$ - アルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ - シクロアルキルであるか又はフェニルである]

の少なくとも1つの化合物を含んでいる光開始剤混合物である。

【0007】

本発明の更なる対象は、次のもの：

(a) 少なくとも1つの光重合可能なエチレン性不飽和化合物と

(b) 上記に定義した光開始剤混合物

を含んでいる光重合可能な組成物、ならびに

(a) 少なくとも1つの光重合可能なエチレン性不飽和アミノアクリレート化合物又は少なくとも1つの光重合可能なエチレン性不飽和アクリレート及びH - ドナー、及び

(b1) 上記に定義した式I又はI' の少なくとも1つの化合物とベンゾフェノン化合物又はチオキサントン化合物から成る光開始剤混合物；及び場合により

(d) その他の添加剤

を含んでいる光重合可能な組成物である。

【0008】

光重合可能な組成物において使用するために、光開始剤混合物の各成分、すなわち式(I)又は(I')の化合物と、 α - ヒドロキシケトン(HK)、モノアシルホスフィンオキシド(MPO)、ビスアシルホスフィンオキシド(BPO)、ベンゾフェノン(BP)、チオキサントン(TX)、ケトスルホン(KS)、ベンジルケタール(BK)、ベンゾインエーテル(BK)、フェノルグリオキシレート(PG)、ボレート(BT)及びチタノセン(TI)から成るグループから選択される化合物を、段階的な方法で調製物に加えることができる。しかし、光重合可能な組成物において使用する前に、オキシムエステルの混合物(I)又は(I')及び(HK)、(MPO)、(BPO)、(BP)、(TX)、(KS)、(BK)、(PG)、(BT)及び/又は(TI)を様々な方法で製造することもできる。このような混合物を製造する方法は当業者に公知である。例えば、全ての成分を溶剤中に溶かし、均一な溶液を作り、これを乾燥するまで濃縮して混合物が得られるか、又は分散液を濾過して、その際全ての成分は活性の弱い溶剤中に又は反応性の希釈剤中に分散されて所望の混合物が得られる。全ての成分は、ブレンダーを用いて混合することもできる。その他の方法は、例えば、オキシムエステル化合物(I)又は(I')を、その融点よりも高い温度もしくはその周辺の温度で溶融 α - ヒドロキシケトン化合物(HK)、(MPO)、(BPO)、(BP)、(TX)、(KS)、(BK)、(PG)、(BT)及び/又は(TI)に溶かす。この液体を室温まで冷却し、本発明による混合物が得られる。

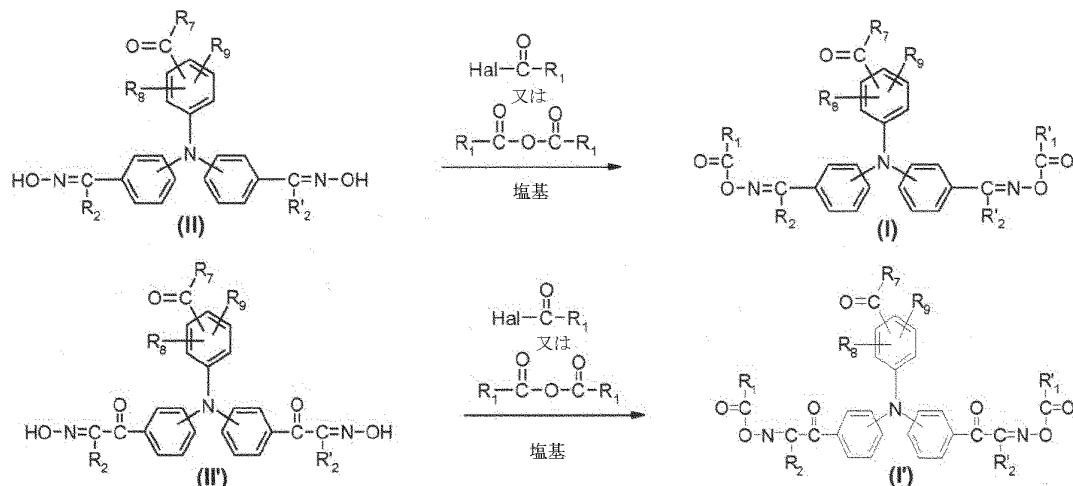
【0009】

式(I)又は(I')の化合物と、式(HK)、(MPO)、(BPO)、(BP)、(TX)、(KS)、(BK)、(PG)、(BT)及び/又は(TI)の比は、例えば、0.1 : 99.9 ~ 50 : 50、特に0.5 : 99.5 ~ 40 : 60、特に1 : 99 ~ 20 : 80である。

【0010】

式(I)又は(I')のオキシムエステルは、文献に記載されている方法により、例えば塩基、例えば、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、ハロゲン化ナトリウム、2,6 - ルチジン又はピリジンの存在で、又はピリジンのような塩基性溶剤中で、不活性溶剤中、例えば、ジエチルエーテル、t - ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)、酢酸エチル、トルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼン、ジメチルアセトアミド又はジメチルホルムアミド中で、相応のオキシムとハロゲン化アシルの反応により相応のオキシムから製造される。例は、以下の通りである：

【化 1 4】



10

(反応式中、R₁、R₂、R'₁、R'₂、R₇、R₈及びR₉は上記の定義の通りであり、Halはハロゲン原子、特にClを意味する)。

【0011】

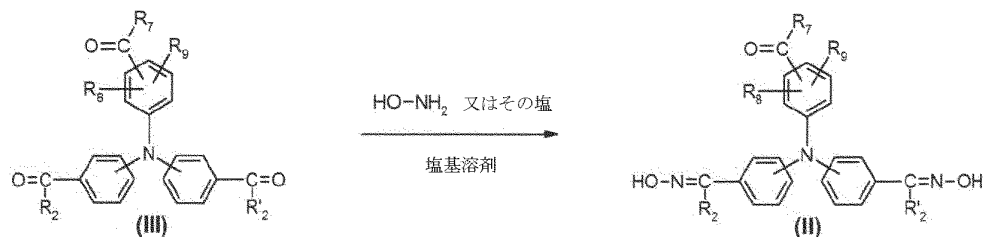
式I又はI'の化合物(R₁とR'₁は同じではない)は、相応のハロゲン化アシルの混合物を用いることにより、又は段階的にエステル化することにより製造できる。このような反応は当業者に周知であり、かつ一般的に-15~+50の温度で、有利には0~25の温度で実施される。

20

【0012】

式(II)又は(II')の化合物は、例えば以下のスキームにならって、選択的な方法で相応するケトンから合成できる：

【化 1 5】



30

(R₂、R'₂、R₇、R₈及びR₉は上記の定義の通りである)。

【0013】

オキシムのその他の便利な合成は、亜硝酸又は亜硝酸塩アルキルでの"活性な"メチレン基の窒素化である。有機合成集(Organic Syntheses coll.)、第6版(J. Wiley & Sons, New York, 1988)の199~840頁に記載されているようなアルカリ条件ならびに、有機合成集(Organic Syntheses coll.)、第5版の32~373頁、同じく第3版の191~513頁及び第2版の202、204及び363頁に記載されているような酸性条件は、両方とも本発明で出発材料として使用するオキシムの製造に適切である。亜硝酸は通常は亜硝酸ナトリウムから生じる。亜硝酸アルキルは、例えば、亜硝酸メチル、亜硝酸エチル、亜硝酸イソプロピル、亜硝酸ブチル又は亜硝酸イソアミルであることができる。

40

【0014】

全てのオキシムエステル基は、2種の立体配置(Z)又は(E)で存在することができる。異性体を通常の方法で分離することができるが、異性体混合物をそのままの形で光開始剤種として使用することもできる。従って、本発明は、式(I)又は(I')の化合物の立体配置異性体の混合物を含んでいるオキシムエステル成分としての光開始剤混合物にも関

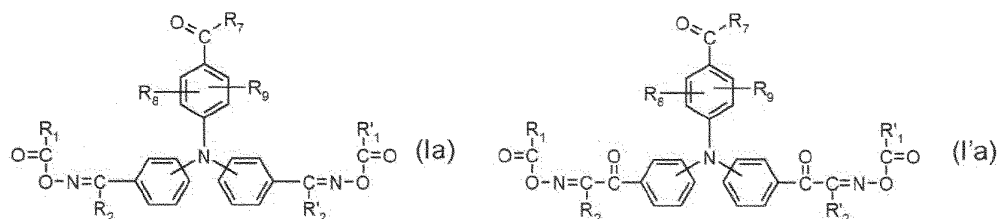
50

する。

【0015】

基CO(R₇)がN-フェニル結合に対してパラ位で結合している式(I)又は(I')の化合物、すなわち、式(Ia)又は(I'a)の化合物：

【化16】



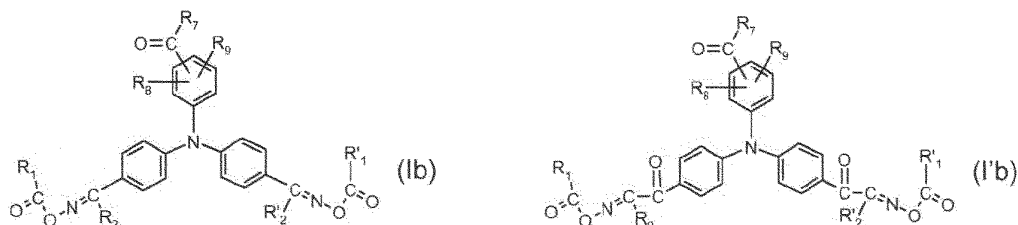
10

(R₁、R'₁、R₂、R'₂、R₇、R₈及びR₉は上記の定義の通りである)が有利である。

【0016】

中心のN-原子が、オキシムエステル基の結合に対してフェニル環のパラ位にある式(I)又は(I')の化合物、すなわち、式(Ib)又は(I'b)の化合物：

【化17】



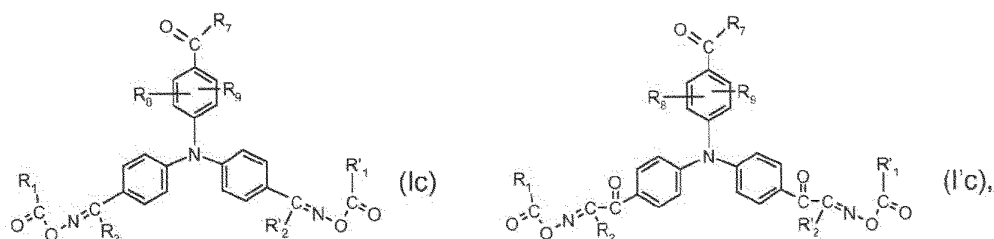
20

(R₁、R'₁、R₂、R'₂、R₇、R₈及びR₉は上記の定義の通りである)が有利である。

【0017】

基CO(R₇)がN-フェニル結合に対してパラ位で結合し、かつ中心のN-原子が、オキシムエステル基の結合に対してフェニル環のパラ位にある式(I)又は(I')の化合物、すなわち式(Ic)又は(I'c)の化合物：

【化18】



40

(R₁、R'₁、R₂、R'₂、R₇、R₈及びR₉は上記の定義の通りである)が有利である。

【0018】

R₁とR'₁は、例えば、水素、C₃~C₈-シクロアルキル、非置換のC₁~C₁₂-アルキル又は上記のように置換されているC₁~C₁₂-アルキル；又は非置換又は1つ以上のC₁~C₆-アルキル、ハロゲン、CN、OR₃、SR₄及び/又はNR₅R₆により置換されているフェニルであり；特にR₁とR'₁は、C₃~C₈-シクロアルキル、C₁~C₁₂-アルキル又はフェニル、有利にはC₁~C₁₂-アルキル、特にC₁~C₄-アルキル、特にメチルである

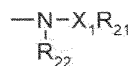
50

。

【 0 0 1 9 】

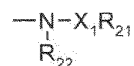
有利な R_2 と R'_2 は、非置換であるか、又はハロゲン、 OR_3 、 $COOR_3$ 、 SR_4 、フェニル、 NR_5R_6 又は

【 化 1 9 】



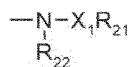
により置換されている $C_1 \sim C_{20}$ - アルキルであるか；又は非置換のフェニル又は 1 つ以上の $C_1 \sim C_6$ - アルキル、 SR_4 、 OR_3 又は NR_5R_6 により置換されているフェニルである。特に R_2 と R'_2 は、非置換であるか、又は $COOR_3$ 又は

【 化 2 0 】



により置換されている $C_1 \sim C_{20}$ - アルキルであるか、又は特に非置換であるか、又は $COOR_3$ 又は

【 化 2 1 】



により置換されている $C_1 \sim C_8$ - アルキルであるか、又は例えば、メチル、ブチル又はヘプチルである。

【 0 0 2 0 】

X_1 は、有利には 0 である。

【 0 0 2 1 】

R_{21} と R_{22} は、有利には $(CO)R_1$ である。

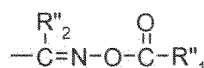
【 0 0 2 2 】

R_3 は、例えば、中断されていない、又は 0 により中断された $C_1 \sim C_{20}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_8$ - アルカノイル、フェニル - $C_1 \sim C_3$ - アルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ - シクロアルキルであるか、又はフェニル、 $C_1 \sim C_{20}$ - ヘテロアリアルである。有利な R_3 は、場合により 1 つ以上の 0 により中断された $C_1 \sim C_{20}$ - アルキル又は $C_3 \sim C_8$ - シクロアルキルであり、特にこれは 0 により中断された $C_1 \sim C_8$ - アルキル又は $C_3 \sim C_6$ - シクロアルキルである。

【 0 0 2 3 】

R_4 は、有利には $C_1 \sim C_{20}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_8$ - アルカノイル、フェニル - $C_1 \sim C_3$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ - ヘテロアリアル、非置換のフェニル又は $C_1 \sim C_{20}$ - アルキル、ハロゲン、

【 化 2 2 】



により置換されているフェニルである。

【 0 0 2 4 】

R_5 と R_6 は、例えば、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{20}$ - アルキル、 $C_2 \sim C_4$ - ヒドロキシアルキル、 $C_2 \sim C_{10}$ - アルコキシアルキル、フェニル - $C_1 \sim C_3$ - アルキル、フェニル、又はこれらに結合している N 原子と一緒にあって、場合により 0 により中断されているか、又は有利には水素、フェニル、 $C_1 \sim C_{20}$ - アルキルにより中断されている飽和もしくは不飽和の 5 員環又は 6 員環を形成する；又はこれらに結合している N 原子と一緒にあって複素芳香族環系、特にカルバゾリルを形成する。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 5 】

R_7 は、特にフェニル、ナフチル、又は $C_1 \sim C_{20}$ -ヘテロアリール、1つ以上の SR_4 、 OR_3 、 NR_5R_6 、ハロゲン、 $C_1 \sim C_8$ -アルキル又はCNにより置換されているフェニル；特に非置換のフェニル、 SR_4 、 NR_5R_6 、 $C_1 \sim C_8$ -アルキル、CN、又は1つ以上の OR_3 又はハロゲン、ナフチル又は $C_1 \sim C_{20}$ -ヘテロアリール（例えばチエニル）により置換されているフェニルを意味する。

【 0 0 2 6 】

R_8 と R_9 は、有利には水素である。

【 0 0 2 7 】

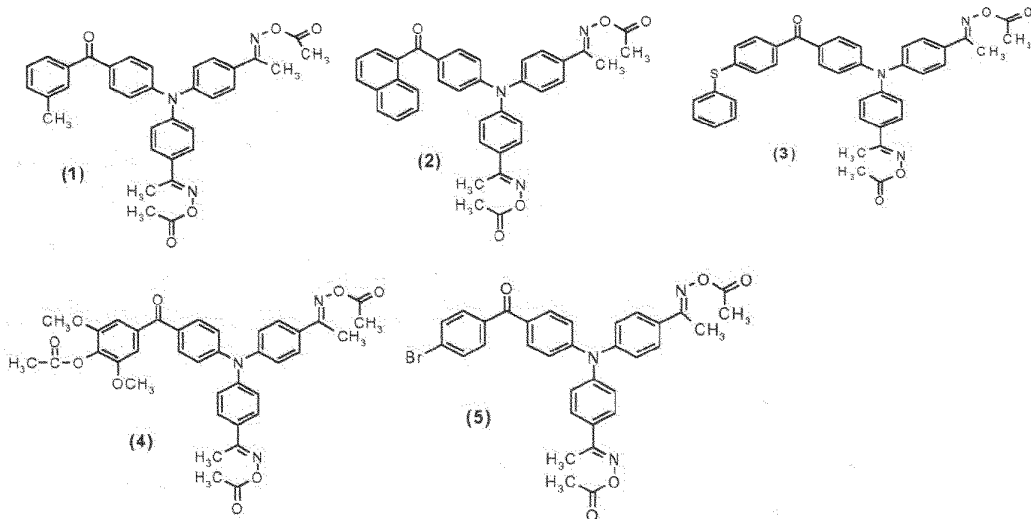
式(1)、(1a)、(1b)及び(1c)の化合物が有利である。

10

【 0 0 2 8 】

特に、上記のような光開始剤混合物の中で有利なものは、式(1)又は(1')：

【 化 2 3 】

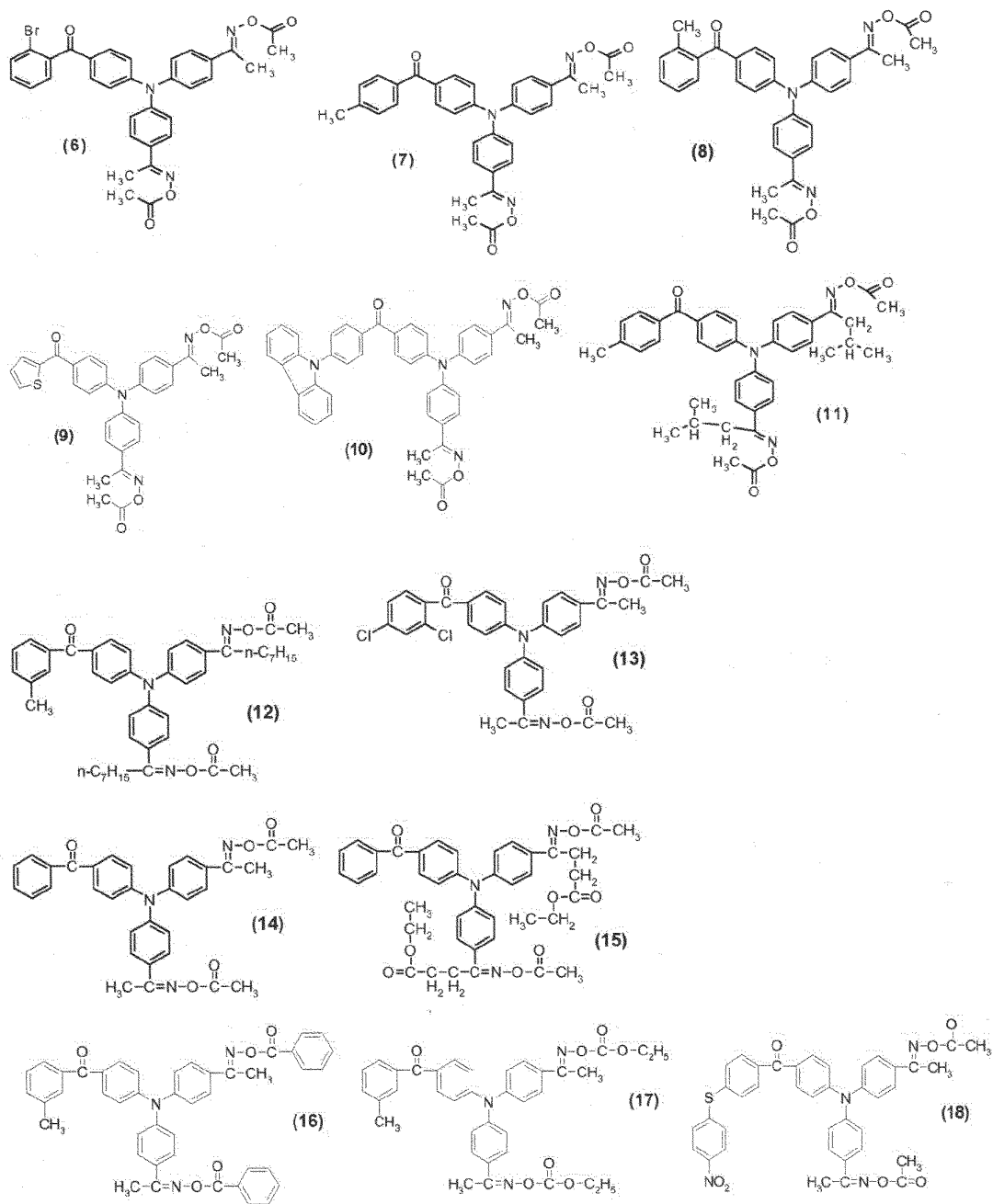


20

【 0 0 2 9 】

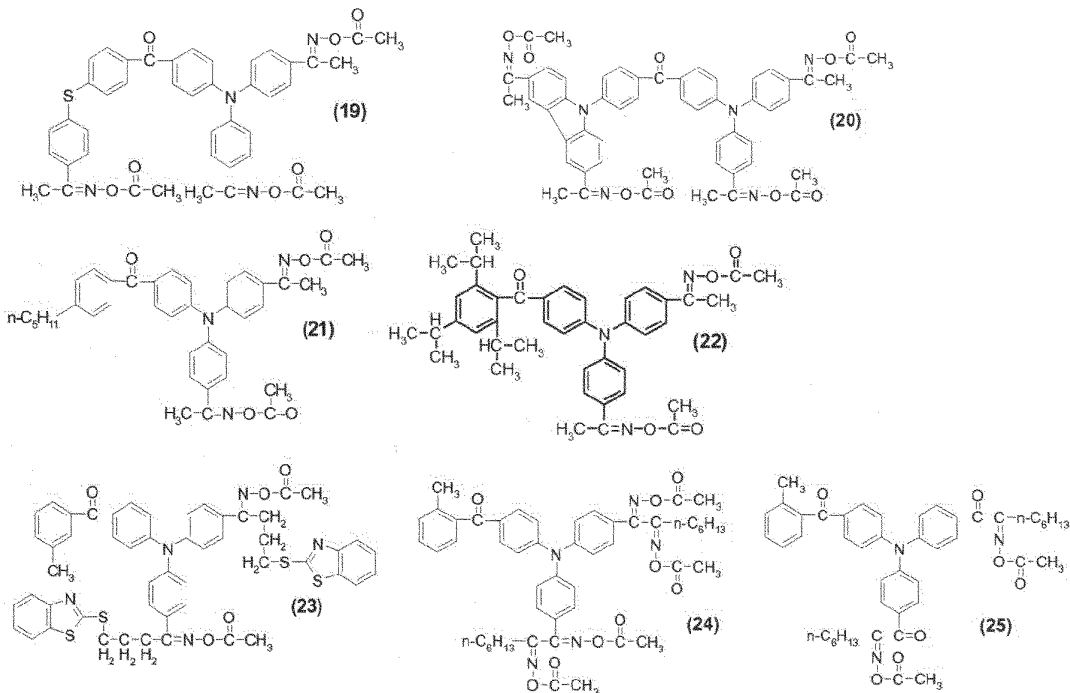
30

【化 2 4】



【 0 0 3 0 】

【化 2 5】



10

20

のオキシム化合物である。

【 0 0 3 1】

特に有利な上記化合物は式(1)の化合物であり、これは上記構造(1)～(24)の化合物である。特に有利な化合物は、(1)、(2)、(7)、(8)、(9)、(12)及び(14)の化合物である。

【 0 0 3 2】

本発明により、式I又はI'の化合物と、 α -ヒドロキシケトン、モノアシルホスフィンオキシド、ビスアシルホスフィンオキシド、ケトスルホン、ベンジルケタール、フェニルグリオキシレート、ボレート及びチタノセンから成るグループから選択される公知の光開始剤化合物の組合せは、エチレン性不飽和化合物の重合に光開始剤混合物として使用され、かつ式Iの化合物とベンゾフェノン又はチオキサントンの組合せは、(1)少なくとも1つの光重合可能なエチレン性不飽和アミノアクリレート化合物、又は(2)コイニシエーター(co-initiator)の存在でエチレン性不飽和成分の重合に使用される。

30

【 0 0 3 3】

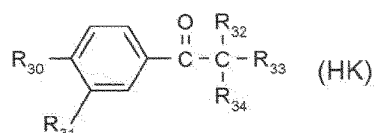
コイニシエーターは、例えば、第三級アミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、p-ジメチルアミノベンゾエート又はミヒラーのケトンであり、その他のコイニシエーターは、例えば、チオール、チオエーテル、ジスルフィド、ホスホニウム塩、ホスフィンオキシド又はホスフィンである(例えば、EP 438123、GB 2180358及びJP 公開-平6-68309に記載されている)。

40

【 0 0 3 4】

上記のような光開始剤混合物中の α -ヒドロキシケトン化合物は、例えば式(HK)：

【化 2 6】



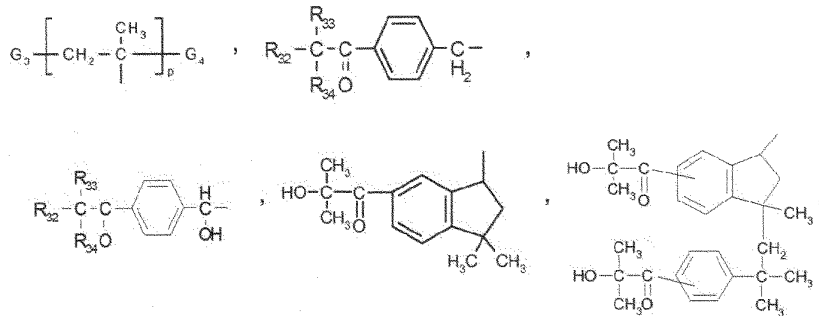
50

[式中、

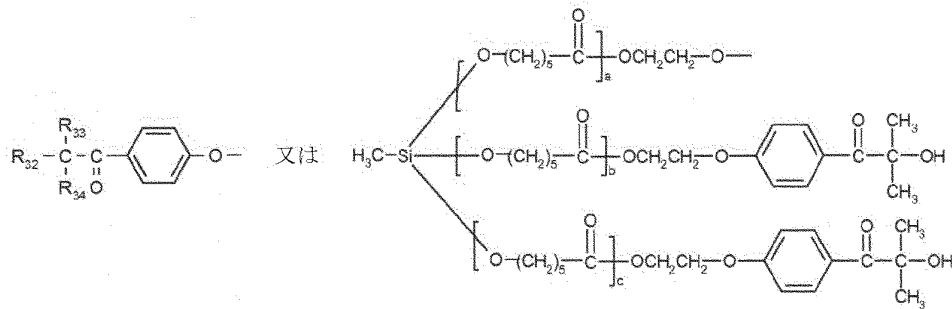
R_{31} は、水素又は $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシであり；

R_{30} は、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ - ヒドロキシアルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシ、 $-O(CH_2CH_2O)_q-R_{35}$ 、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル - S -、 $H_2C=CH-$ 、 $H_2C=C(CH_3)-$ 、 $NR_{36}R_{37}$ 、

【化 2 7】



10



20

(式中、

a、b及びcは、1～3であり；

pは、2～10であり；

qは、1～20であり；

G_3 と G_4 は、互いに独立に、ポリマー構造の末端基、有利には水素又はメチルであり；

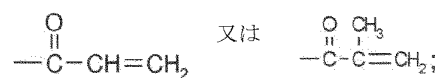
R_{32} は、ヒドロキシ、 $C_1 \sim C_{16}$ - アルコキシ、又は $-O(CH_2CH_2O)_q-C_1 \sim C_{16}$ - アルキルであり；

R_{33} と R_{34} は、互いに独立に水素、 $C_1 \sim C_6$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{16}$ - アルコキシ又は $-O(CH_2CH_2O)_q-C_1 \sim C_{16}$ - アルキル；又は非置換のフェニル又はベンジルであるか、又は $C_1 \sim C_{12}$ - アルキルにより置換されているフェニル又はベンジルであるか、又は R_{33} と R_{34} は、これらに結合している炭素原子と一緒にシクロヘキシル環を形成し；

但し、 R_{32} 、 R_{33} 及び R_{34} は、全て一緒になるわけではないが、 $C_1 \sim C_{16}$ - アルコキシ又は $-O(CH_2CH_2O)_q-C_1 \sim C_{16}$ - アルキルであり、

R_{35} は、水素、

【化 2 8】



であり；

R_{36} と R_{37} は、互いに独立に水素、 $C_1 \sim C_{20}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ - ヒドロキシアルキル、1つ以上のO又は NR_{38} により中断された $C_1 \sim C_{20}$ - アルキルであり、その際中断された $C_1 \sim C_{20}$ - アルキルは場合により1つ以上のOHにより置換され；及び

R_{38} は、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ - アルキル又は1つ以上のOにより中断された $C_1 \sim C_{20}$ - アルキルである)

30

40

50

の化合物である。

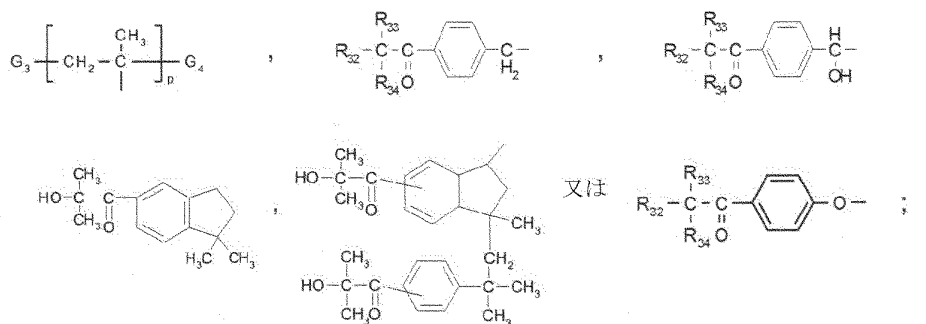
【0035】

有利な化合物は、

R_{31} が水素又は $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシであり；

R_{30} が水素、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ - ヒドロキシアルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシ、 $-O(CH_2CH_2O)_q - R_{35}$ 、 $NR_{36}R_{37}$ 、

【化29】



10

であり、

p が 2 ~ 10 であり；

q が 1 ~ 20 であり；

G_3 と G_4 が互いに独立にポリマー構造の末端基、有利には水素又はメチルであり；

R_{32} がヒドロキシ又は $-O(CH_2CH_2O)_q - C_1 \sim C_{16}$ - アルキルであり；

R_{33} と R_{34} が互いに独立に $C_1 \sim C_6$ - アルキルであるか、又は R_{33} と R_{34} は、これらに結合している炭素原子と一緒にシクロヘキシル環を形成する；

R_{35} が水素、

【化30】



30

であり；

R_{36} と R_{37} が互いに独立に水素、 $C_1 \sim C_{20}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ - ヒドロキシアルキル、1個以上の0又は NR_{38} により中断された $C_1 \sim C_{20}$ - アルキルであり、その際、中断された $C_1 \sim C_{20}$ - アルキルは場合により1つ以上のOHにより置換されており；及び

R_{38} が水素、 $C_1 \sim C_{20}$ - アルキル又は1つ以上の0により中断された $C_1 \sim C_{20}$ - アルキルである式(HK)の化合物である。

【0036】

具体的な例は以下のものである：

1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニル - ケトン、

1 - [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - フェニル] - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - プロパン - 1 - オン、

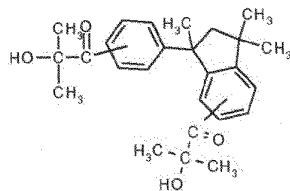
2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - プロパン - 1 - オン、

2 - ヒドロキシ - 1 - {4 - [4 - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - プロピオニル] - ベンジル} - フェニル} - 2 - メチル - プロパン - 1 - オン、

2 - ヒドロキシ - 1 - {4 - [4 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - プロピオニル) - フェノキシ] - フェニル} - 2 - メチル - プロパン - 1 - オン、

40

【化 3 1】



オリゴ[2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1[4 - (1 - メチルビニル)フェニル]プロパノン]、

10

2 - ヒドロキシ - 1 - {1 - [4 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - プロピオニル) - フェニル] - 1, 3, 3 - トリメチル - インダン - 5 - イル} - 2 - メチル - プロパン - 1 - オン。

【0037】

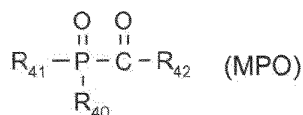
式(HK)の化合物は当業者に周知であり、かつ前記化合物ならびにそれらの製法は、例えば、US 4347111、US 4321118、WO 04/092287、US 4672079、US 4987159及びWO 02/85832に記載されていて、それらの開示を本明細書に参照して取り入れることにする。当業者は、前記化合物のホストが、例えばIRGACURE(登録商標)及びDAROCUR(登録商標)[Ciba Inc.社製]；ESACURE(登録商標)[Lambricit SPA社製]の商品名で市販されているのでこのような化合物を熟知している。

20

【0038】

上記のような光開始剤混合物中のモノアシルホスフィンオキシド化合物は、例えば式(MPO)：

【化 3 2】



[式中、

30

R_{40} と R_{41} は、互いに独立に非置換の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ -アルキル、シクロヘキシル、シクロペンチル、フェニル、ナフチル又はビフェニリル；又は

1つ以上のハロゲン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ -アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ -アルコキシ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ -アルキルチオ又は $\text{NR}_{43}\text{R}_{44}$ により置換されている $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ -アルキル、シクロヘキシル、シクロペンチル、フェニル、ナフチル又はビフェニリルであり；

R_{42} は、非置換のシクロヘキシル、シクロペンチル、フェニル、ナフチル又はビフェニリル、又は1つ以上のハロゲン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルキル又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルコキシにより置換されているシクロヘキシル、シクロペンチル、フェニル、ナフチル又はビフェニリルであるか、又は R_{42} は、S原子又はN原子を有する5員又は6員-複素環であり；かつ

R_{43} と R_{44} は、互いに独立に水素、非置換の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ -アルキル、又はOH又はSHにより置換されている $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ -アルキルであり、その際、前記アルキル鎖は場合により1個～4個の酸素原子により中断されている；又は R_{43} と R_{44} は、互いに独立に $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ -アルケニル、シクロペンチル、シクロヘキシル、ベンジル又はフェニルである]の化合物である。

40

【0039】

有利な化合物は、

R_{40} と R_{41} が、互いに独立に非置換のフェニル又は $\text{OC}_1 \sim \text{C}_8$ -アルキルであり、かつ R_{42} が1つ以上のハロゲン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルキル又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルコキシにより置換されているフェニルであるか、又は R_{42} がS原子又はN原子を含んでいる5員又は6員の複素環である式(MPO)の化合物であり、および

50

具体的な例は：2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル - ジフェニル - ホスフィンオキシド、エチル (2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルフェニル) ホスフィン酸エステルである。

【0040】

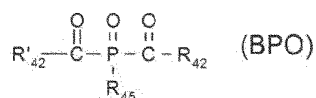
式 (MPO) の化合物は当業者に周知であり、前記化合物ならびにそれらの製法は、例えばUS4324774とEP40721 (= Derwent 91349 D/50) に記載されている。当業者は、このような化合物を熟知し、かつ該化合物の幾つかは例えばDAROCUR (登録商標) 及びIRGACURE (登録商標) [Ciba Inc. 社製] の商品名で市販されている。

【0041】

上記の光開始剤混合物中のビスアシルホスフィンオキシド化合物は、例えば式 (BPO)

:

【化33】



[式中、

R_{42} と R'_{42} は、互いに独立に、非置換のシクロヘキシル、シクロペンチル、フェニル、ナフチル又はビフェニリル、又は1つ以上のハロゲン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ - アルキル又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ - アルコキシにより置換されているシクロヘキシル、シクロペンチル、フェニル、ナフチル又はビフェニリル；又は R_{42} は、S原子又はN原子を含んでいる5員又は6員の複素環であり、かつ

R_{45} は、非置換の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ - アルキル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ - アルケニル、1つ以上のハロゲン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ - アルコキシ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ - アルキルチオ、 $\text{NR}_{43}\text{R}_{44}$ 又は $(\text{CO})\text{OR}_{46}$ により置換されている $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ - アルキルであるか、又は

R_{45} は、非置換のシクロヘキシル、シクロペンチル、フェニル、ナフチル又はビフェニリルであるか、又は1つ以上のハロゲン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ - アルキル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ - アルケニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ - アルコキシ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ - アルキルチオ又は $\text{NR}_{43}\text{R}_{44}$ により置換されているシクロヘキシル、シクロペンチル、フェニル、ナフチル又はビフェニリルであり； R_{43} と R_{44} は、互いに独立に水素、非置換の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ - アルキル又はOH又はSHにより置換されている $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ - アルキルであり、その際、前記アルキル鎖は場合により1～4個の酸素原子により中断されているか、又は R_{43} と R_{44} は互いに独立に $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ - アルケニル、シクロペンチル、シクロヘキシル、ベンジル又はフェニルである、かつ

R_{46} は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ - アルキル又は $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ - アルケニルである]

の化合物である。

【0042】

好ましいのは、

R_{42} と R'_{42} が互いに独立に1つ以上のハロゲン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ - アルキル又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ - アルコキシにより置換されているフェニルであり、

R_{45} が非置換の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ - アルキル、 $(\text{CO})\text{OR}_{46}$ により置換されている $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ - アルキルであるか、又は

R_{45} が非置換のフェニル又は、1つ以上の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ - アルコキシにより置換されているフェニルであり、かつ

R_{46} が $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ - アルキルである式 (BPO) の化合物である。

【0043】

具体的な例は、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、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、ビス (2, 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2, 4, 4 - トリメチルペンチルホスフィンオキシドである。

【0044】

10

20

30

40

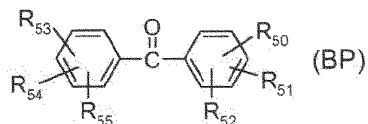
50

式 (BP0) の化合物は当該分野で公知であり、かつ該化合物ならびにそれらの製法は、例えば、US 4737593、GB 2259704、WO 00/32612又はWO 05/014605に記載されている。これらの化合物の幾つかは、例えばIRGACURE (登録商標) [Ciba Inc.社製]の商品名で市販されている。

【0045】

上記の光開始剤混合物中のベンゾフェノン化合物は、例えば、式 (BP)

【化34】

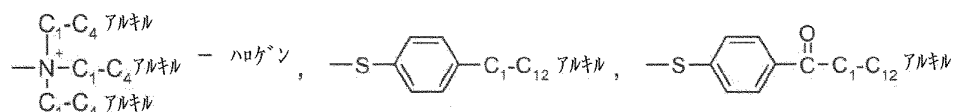


10

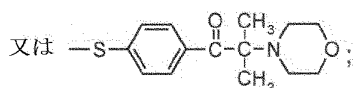
[式中、

R_{50} 、 R_{51} 、 R_{52} 、 R_{53} 、 R_{54} 及び R_{55} は、互いに独立に水素、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_4$ -ハロゲンアルキル、ハロゲン、 $N(C_1 \sim C_4\text{-アルキル})_2$ 、フェニル、(CO)OR₅₆、OR₅₇、

【化35】

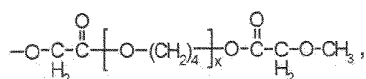


20

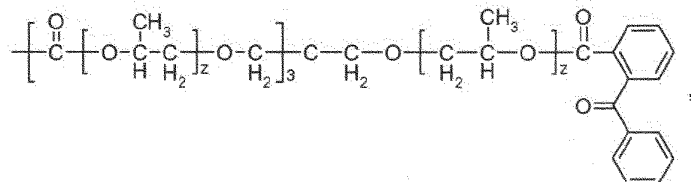
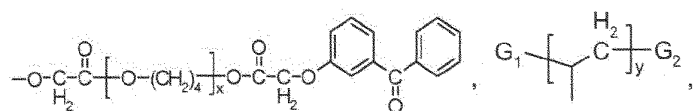


により置換されている $C_1 \sim C_{12}$ -アルキルであるか、又は R_{50} は、更に

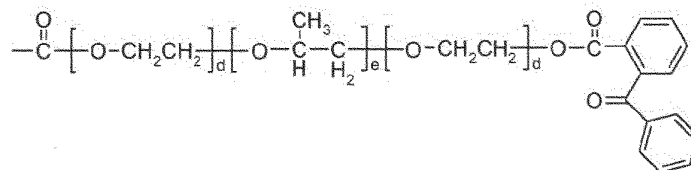
【化36】



30



40



(式中、 x は1~10、特に1~5であり、

y は、2~20であり、

z は、1~6、特に1~2であり、 d と e の合計は10~16、特に12~14であり、その際 d は e よりも大きい)

50

であり、かつ

R_{56} は $C_1 \sim C_{12}$ - アルキルであり、かつ

R_{57} は、非置換であるか、又は 1 つ以上の OH、

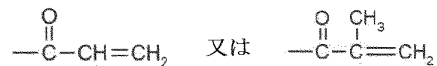
【化 3 7】



により置換されている $C_1 \sim C_{12}$ - アルキルである；又は

R_{57} は、1 ～ 6 個の O により中断され、かつ非置換であるか、又は

【化 3 8】



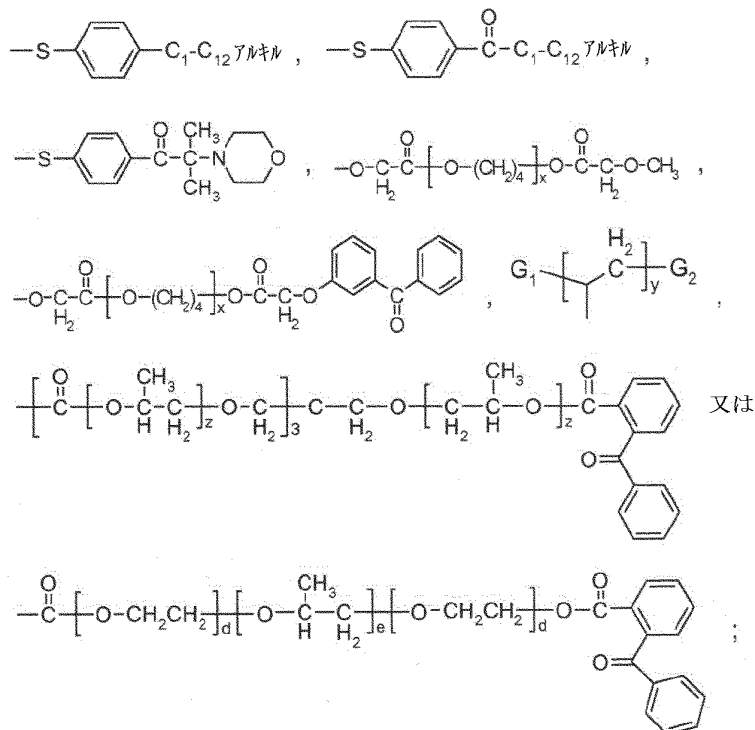
により置換されている $C_1 \sim C_{12}$ - アルキルである]

の化合物である。

【0046】

R_{50} が水素、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_4$ - ハロゲンアルキル、ハロゲン、 $N(C_1 \sim C_4 \text{ - アルキル})_2$ 、フェニル、 $(CO)OR_{56}$ 、 OR_{57} 、

【化 3 9】



であり、

R_{51} と R_{52} が互いに独立に水素、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルキル又はフェニルであり、

R_{53} 、 R_{54} 及び R_{55} が互いに独立に水素又は $C_1 \sim C_{12}$ - アルキルであり、

x が 1 ～ 10、特に 1 ～ 5 であり、

y が 2 ～ 20 であり、

z が 1 ～ 6、特に 1 ～ 2 であり、 d と e の合計が 10 ～ 16、特に 12 ～ 14 であり、その際 d は e よりも大きく、かつ

10

20

30

40

50

R_{56} が $C_1 \sim C_{12}$ - アルキルであり、かつ

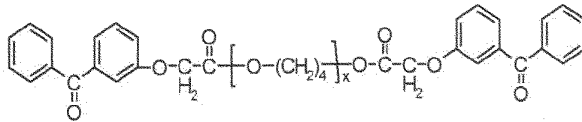
R_{57} が $C_1 \sim C_{12}$ - アルキルである式 (BP) の化合物が有利である。

【 0 0 4 7 】

具体的な例は次のものである：

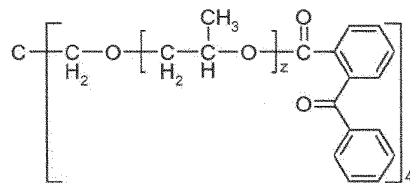
ベンゾフェノン、2, 4, 6 - トリメチルベンゾフェノン、4 - メチルベンゾフェノン、3 - メチルベンゾフェノン、2 - メチルベンゾフェノン、4 - クロロベンゾフェノン、[4 - (4 - メチルチオ)フェニル] - フェニルメタノン、3, 3' - ジメチル - 4 - メトキシベンゾフェノン、メチル - 2 - メチルベンゾエート、4 - フェニルベンゾフェノン、4, 4' - ビス (ジメチルアミノ) ベンゾフェノン、

【化 4 0】



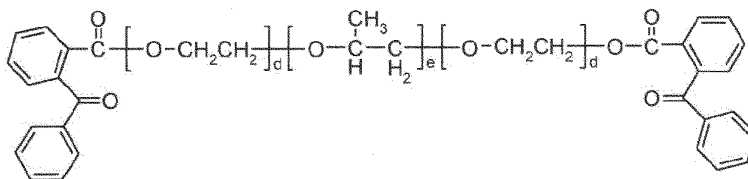
($x = 1 \sim 20$) (Omnipol BP) ;

【化 4 1】



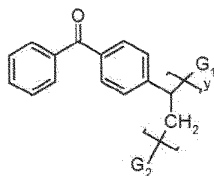
($z = \text{約} 2$) と

【化 4 2】



(d と e の合計は約 14、その際 d は e よりも大きい) (Speedcure 7005、Lambson社製) の混合物；

【化 4 3】



($y = \text{約} 14$) (Speedcure 7006、Lambson社製) ；

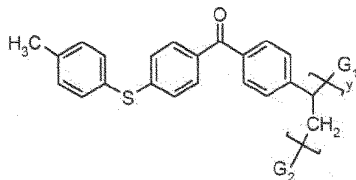
10

20

30

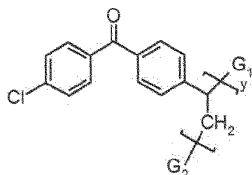
40

【化 4 4】



($y = \text{約 } 1 \sim 2$) (Speedcure 7003、Lambson社製) ;

【化 4 5】



($y = \text{約 } 1 \sim 3$) (Speedcure 7020、Lambson社製)

ならびに上記化合物のいずれかの配合物又は混合物。

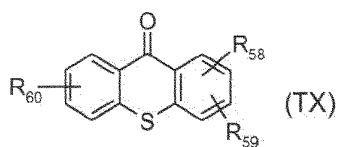
【0048】

式 (BP) の化合物は当業者に公知であり、前記化合物ならびにそれらの製法は例えば WO 03/033452 に記載されている。これらの化合物の多くは、例えば DAROCUR (登録商標) [Ciba Inc. 社製]、ESACURE (登録商標) [Lamberti SPA 社製]、Speedcure [Lambson 社製] 又は Omnipol [IGM 社製] の商品名で市販されている。

【0049】

上記の光開始剤混合物中のチオキサントン化合物は、例えば式 (TX)

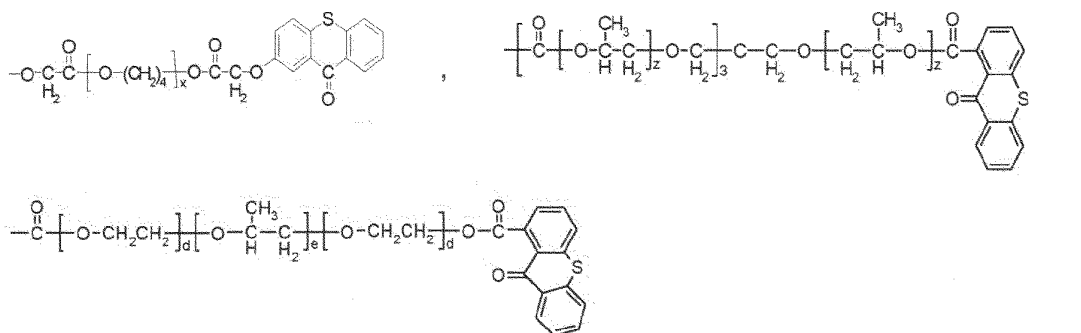
【化 4 6】



[式中、

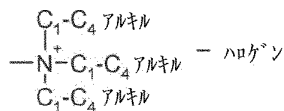
R_{58} 、 R_{59} 及び R_{60} は、互いに独立に水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルコキシ、

【化 4 7】



又は非置換の又は 1 つ以上の OH、

【化 4 8】



($x = 2 \sim 10$ 、 $y = 2 \sim 20$ 、 $z = 1 \sim 6$ 、特に $1 \sim 2$ であり、かつ d と e の合計は $10 \sim 16$ 、特に $12 \sim 14$ であり、その際、 d は e よりも大きい) に置換されている $C_1 \sim C_{12}$ - アルキルである] の化合物である。

【0050】

R_{60} が水素であり、かつ R_{58} と R_{59} が水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_8$ - アルキル又は $C_1 \sim C_8$ - アルコキシである式 (TX) の化合物が有利である。

【0051】

具体的な例は、2 - イソプロピルチオキサントンと 3 - イソプロピルチオキサントンの配合物、2 - クロロチオキサントンと 3 - クロロチオキサントンの配合物、2, 4 - ジメチルチオキサントン、2, 4 - ジエチルチオキサントン、1 - クロロ - 4 - プロピル - チオキサントンである。

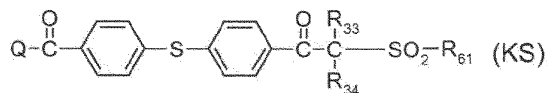
【0052】

式 (TX) の化合物は当業者に周知であり、かつ該化合物ならびにそれらの製法は例えば WO 03/033492 に記載されている。これらの化合物の多くは、例えば Omnipol [IGM 社製] の商

【0053】

上記の光開始剤混合物中のケトスルホン化合物は、例えば、式 (KS)

【化 4 9】

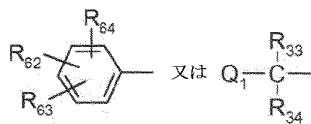


[式中、

R_{61} は、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルキル、フェニル、ナフチルであり、前記フェニルとナフチルは非置換であるか、又は 1 つ以上の $C_1 \sim C_{12}$ - アルキル、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{12}$ - ハロゲンアルキルにより置換されている、

Q は、

【化 5 0】



であり、

Q_1 は、OH 又は $\text{NR}_{65}\text{R}_{66}$ であり；

R_{62} 、 R_{63} 及び R_{64} は、互いに独立に水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルキル、CN、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルコキシ、フェニル、 SR_{67} 又は $\text{NR}_{65}\text{R}_{66}$ であり；

R_{33} と R_{34} は、互いに独立に水素、 $C_1 \sim C_6$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{16}$ - アルコキシ又は $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q - C_1 \sim C_{16}$ - アルキルであるか、又は非置換のフェニル又はベンジルであるか、又は $C_1 \sim C_{12}$ - アルキルにより置換されているフェニル又はベンジルであるか、又は

R_{33} と R_{34} は、これらに結合している炭素原子と一緒にシクロヘキシル環を形成し；

R_{65} と R_{66} は、互いに独立に水素、 $C_1 \sim C_{20}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ - ヒドロキシアルキ

10

20

30

40

50

ルであるか、又は

R_{65} と R_{66} は、これらに結合しているN原子と一緒に、脂肪族又は芳香族5員又は6員環を形成し、これは場合により更なるヘテロ原子としてN原子又はO原子を含み；及び R_{67} は、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル又はOHにより置換されている $C_1 \sim C_{12}$ -アルキルである]の化合物である。

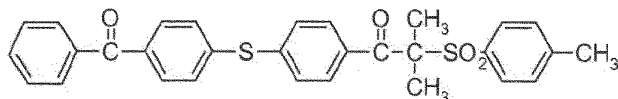
【0054】

光開始剤Esacure 1001の具体的な例は、Lamberti社から入手可能である：

1-[4-(4-ベンゾイルフェニルスルファニル)フェニル]-2-メチル-2-(4-メチルフェニルスルホニル)プロパン-1-オン；

【化51】

10



【0055】

式(KS)の化合物は、当該分野で公知であり、かつ該化合物ならびにそれらの製法は例えばWO 00/031030に記載されている。Esacure 1001Mは市販されている。

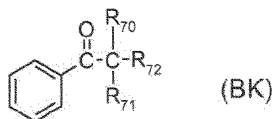
【0056】

上記の光開始剤混合物中のベンジルケタール又はベンゾインエーテル化合物は、例えば

20

式(BK)

【化52】



[式中、

R_{72} は、水素又はフェニルであり、

R_{70} と R_{71} は、 R_{72} が水素の場合には $C_1 \sim C_{12}$ -アルコキシであり、

30

R_{70} と R_{71} は、 R_{72} がフェニルの場合には互いに独立に水素又は $C_1 \sim C_{12}$ -アルコキシである]の化合物である。

【0057】

R_{72} がフェニルである化合物が有利である。

【0058】

具体的な例は、2-エトキシ-1,2-ジフェニルエタノン、2-イソプロポキシ-1,2-ジフェニルエタノン、2-ジフェニルエタノン、2-イソブトキシ-1,2-ジフェニルエタノン、2-ブトキシ-1,2-ジフェニルエタノン、ベンゾインn-ブチルとイソブチルエーテルの配合物、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタノン、2,2-ジエトキシ-1,2-ジフェニルエタノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジ- (n-ブトキシ)-アセトフェノンである。

40

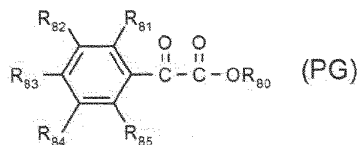
【0059】

式(BK)の化合物は、当業者に周知であり、かつ該化合物ならびにそれらの製法は、例えば、US 4318791、US 4321118又はUS 4308400に記載されている。これらの化合物の多くは市販されている。

【0060】

上記の光開始剤混合物中のフェニルグリオキシレート化合物は、例えば、式(PG)

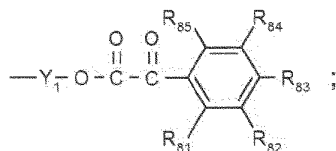
【化 5 3】



[式中、

R₈₀ は、水素、C₁ ~ C₁₂ - アルキル又は

【化 5 4】



であり；

R₈₁、R₈₂、R₈₃、R₈₄及びR₈₅は、互いに独立に水素、非置換のC₁ ~ C₁₂ - アルキル、又はOH、C₁ ~ C₄ - アルコキシ、フェニル、ナフチル、ハロゲン又はCNにより置換されているC₁ ~ C₁₂ - アルキルであり；その際、アルキル鎖は場合により1つ以上の酸素原子により中断されているか；又は

R₈₁、R₈₂、R₈₃、R₈₄及びR₈₅は、互いに独立にC₁ ~ C₄ - アルコキシ、C₁ ~ C₄ - アルキルチオ又はNR₈₆R₈₇であり；

R₈₆とR₈₇は、互いに独立に水素、非置換のC₁ ~ C₁₂ - アルキル、又はOH又はSHにより置換されているC₁ ~ C₁₂ - アルキルであり、その際、アルキル鎖は場合により1個から4個までの酸素原子により中断されている；又はR₈₆とR₈₇は、互いに独立にC₂ ~ C₁₂ - アルケニル、シクロペンチル、シクロヘキシル、ベンジル又はフェニルであり；かつY₁は、場合により1個以上の酸素原子により中断されたC₁ ~ C₁₂ - アルキレンである] の化合物である。

【0061】

具体的な例は、オキシ - フェニル - 酢酸 2 - [2 - (2 - オキシ - 2 - フェニル - アセトキシ) - エトキシ] - エチルエステル、メチル - オキシベンゼンアセテート、エチル - オキシベンゼンアセテートである。

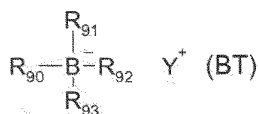
【0062】

式 (PG) の化合物は当該分野で公知であり、かつ該化合物ならびにそれらの製法は、例えば、WO 06/120212、US 6048660、US 4475999及びUS 4038164に記載されている。上記に具体的な例として記載した化合物も市販されている。

【0063】

上記の光開始剤混合物中のボレート化合物は、式 (BT)

【化 5 5】



[式中、

R₉₀、R₉₁、R₉₂及びR₉₃は、互いに独立にC₁ ~ C₁₂ - アルキル、フェニル、ナフチル、アントリル又はビフェニリルであり、その際、前記フェニル、ナフチル、アントリル又はビフェニリルは、非置換であるか、又は1つ以上のハロゲン、C₁ ~ C₁₂ - ハロゲンアルキル、C₁ ~ C₁₂ - アルコキシ又はC₁ ~ C₁₂ - アルキルにより置換され、かつ

10

20

30

40

50

Y は、カチオン、例えば、染料カチオン、アンモニウム、ホスホニウム又はスルホニウムカチオンである」の化合物である。

【 0 0 6 4 】

式 (BT) の有利な化合物では、 R_{90} は $C_1 \sim C_{12}$ - アルキルであり、 R_{91} 、 R_{92} 及び R_{93} は同じであり、かつハロゲン、 $C_1 \sim C_{12}$ - ハロゲノアルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルコキシ又は $C_1 \sim C_{12}$ - アルキルにより置換されている、特にハロゲン又は $C_1 \sim C_{12}$ - ハロゲンアルキルにより置換されているフェニルであり、かつ

Y は、テトラアルキルアンモニウム、例えば、テトラブチルアンモニウムである。

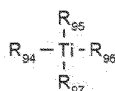
【 0 0 6 5 】

式 (BT) の化合物は当該分野で周知であり、かつ該化合物ならびにそれらの製法は、例えば、US 5176984、US 5151520、US 4954414 又は GB 2307473 に記載されている。

【 0 0 6 6 】

上記の光開始剤混合物中のチタノセン化合物は、例えば、式 (TI)

【 化 5 6 】



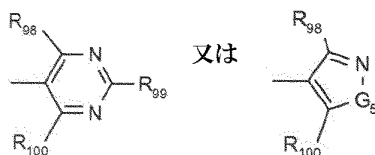
[式中、

R_{94} と R_{95} は、互いに独立に場合により $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシ、シクロペンチル、シクロヘキシル又はハロゲンにより 1 回、2 回又は 3 回置換されているシクロペンタジエニルであり、

R_{96} と R_{97} は、Ti - C 結合に対してオルト位に少なくとも 1 つの F 又は CF_3 置換基と、非置換のピロリニル又はポリオキサ $C_1 \sim C_{20}$ - アルキルであるか、又は 1 つ又は 2 個の $C_1 \sim C_{12}$ - 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、メトキシ又はフェニルに置換されているピロリニルポリオキサ - $C_1 \sim C_{20}$ - アルキルであるか、又は

R_{96} と R_{97} は、

【 化 5 7 】

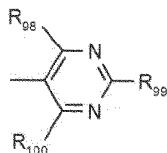


であり、

G_5 は、O、S、又は NR_{10} であり、

R_{98} 、 R_{99} 及び R_{100} は、互いに独立に水素、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 個 ~ 4 個の酸素原子により中断された $C_2 \sim C_{12}$ - アルコキシ、シクロヘキシルオキシ、シクロペンチルオキシ、フェノキシ、ベンジルオキシ、非置換のフェニル又はビフェニル、又は $C_1 \sim C_4$ - アルコキシ、ハロゲン、フェニルチオ又は $C_1 \sim C_4$ - アルキルチオにより置換されているフェニル又はビフェニルであるが、但し、 R_{98} と R_{100} は、両方とも水素では無く、かつ基

【化 5 8】



に関して、少なくとも 1 つの置換基 R₉₈ 又は R₁₀₀ は、C₁ ~ C₁₂ - アルコキシ、又は 1 ~ 4 個の酸素原子により中断された C₁ ~ C₁₂ - アルコキシ、シクロヘキシルオキシ、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；かつ

R₁₀₁ は、C₁ ~ C₈ - アルキル、フェニル又はシクロフェニルである] の化合物である。

【0067】

具体的な例は、ビス(エタ-5,2,4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2,6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)-チタニウム及び
ビス(2,6-ジフルオロフェニル)ビス[(1,2,3,4,5-エタ)-1-メチル-2,4-シクロペンタジエン-1-イル]-チタニウムである。

【0068】

式(TI)の化合物は当該分野で周知であり、かつ該化合物ならびにそれらの製法は例えばUS 5008302、US 5340701及び特にUS 5075467に記載されている。上記の化合物は、IRGA CURE(登録商標)[Ciba Inc.社製]の商品名でも市販されている。

【0069】

成分(i)が - ヒドロキシケトン、モノアシルホスフィンオキシド、ビスアシルホスフィンオキシド、ケトスルホン又はベンジルケタールを含む上記の光開始剤混合物が有利である。

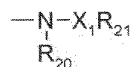
【0070】

特に、式I又は(I')の化合物は、

R₁とR'₁がC₁ ~ C₁₂ - アルキルであり、

R₂とR'₂が互いに独立に非置換のC₁ ~ C₂₀ - アルキル、又はCOOR₃又は

【化 5 9】



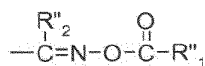
により置換されているC₁ ~ C₁₂ - アルキルであり、

X₁がOであり、

R₃がC₁ ~ C₂₀ - アルキル、C₁ ~ C₈ - アルカノイル又はフェニル - C₁ ~ C₃ - アルキル；又はR₃が場合によりOにより中断されたC₃ ~ C₂₀ - シクロアルキルであり、

R₄がC₁ ~ C₂₀ - アルキル、C₁ ~ C₈ - アルカノイル、フェニル - C₁ ~ C₃ - アルキル又はC₁ ~ C₂₀ - ヘテロアリールであるか、又はR₄が非置換であるか、又はC₁ ~ C₂₀ - アルキル、ハロゲン又は

【化 6 0】



により置換されているフェニルであり、

R₅とR₆が互いに独立に水素、フェニル又はC₁ ~ C₂₀ - アルキルであるか、又はR₅とR₆がこれらに結合している窒素原子と一緒にあって複素芳香族環系、特にカルバゾリルを形成し、

R₇がフェニル、ナフチル又はC₁ ~ C₂₀ - ヘテロアリールであり、これらは場合により 1 つ以上のC₁ ~ C₆ - アルキル、ハロゲン、CN、OR₃、SR₄又はNR₅R₆により置換されており、

10

20

30

40

50

R_8 と R_9 が水素であり、

R_{20} が(CO) R_1 であり、かつ

R_{21} が(CO) R_1 である、上記のような光開始剤混合物が有利である。

【0071】

以下のもの：

式I又はI'の少なくとも1つの化合物と、少なくとも1つの - ヒドロキシケトン、例えば先に定義した式(HK)のもの、又は

式I又はI'の少なくとも1つの化合物と、少なくとも1つのケトスルホン、例えば先に定義した式(KS)のもの、又は

式I又はI'の少なくとも1つの化合物と、少なくとも1つのモノアシルホスフィンオキシド、例えば先に定義した式(MPO)のもの、又は

式I又はI'の少なくとも1つの化合物と、少なくとも1つのビスアシルホスフィン、例えば先に定義した式(BPO)のものを含んでいる光開始剤混合物が有利である。

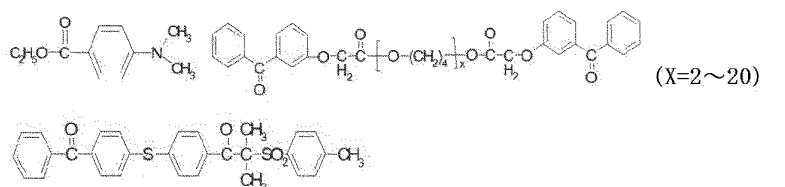
【0072】

上記混合物中、オキシム化合物として式Iの化合物を使用するのが有利である。

【0073】

例えば、成分(i)として式I又はI'の少なくとも1つの化合物、有利には式Iの化合物、及び成分(ii)として、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、2,4,6-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(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、フェニル-1-ヒドロキシシクロヘキシルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパノン、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル]-フェニル}-2-メチル-プロパン-1-オン、

【化61】



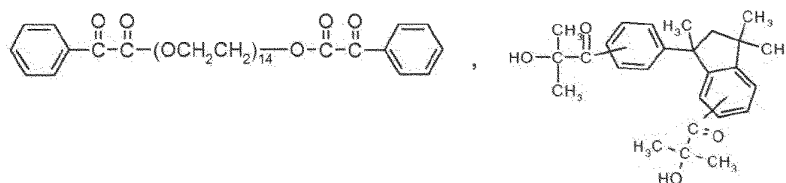
から選択される少なくとも1つの化合物、ならびに前記化合物のいずれかの組合せ(成分(ii)として)を有する混合物が有利である。

【0074】

(ii)式I又はI'の少なくとも1つの化合物、有利には式Iの化合物、特に R_1 と R_2 が同じであり、かつメチルであり、 R_7 がメチルにより置換されているフェニルである化合物、及び

(i)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、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル]-フェニル}-2-メチル-プロパン-1-オン、

【化62】



又はオリゴ[2-ヒドロキシ-2-メチル-1[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノン]を含んでいる光開始剤混合物が特に有利である。

【 0 0 7 5 】

本発明に関連して、更に

(a) H - ドナー (コイニシエーター) の存在で、少なくとも 1 つの光重合可能なエチレン性不飽和アミノアクリレート化合物、又はエチレン性不飽和成分、及び

(b1) 先に定義したような式 I 又は I' の少なくとも 1 つの化合物、有利には式 I と、先に定義したような式 (BP) のベンゾフェノン化合物から成る光開始剤混合物を含んでいる光重合可能な組成物；ならびに

(a) H - ドナー (コイニシエーター) の存在で、少なくとも 1 つの光重合可能なエチレン性不飽和アミノアクリレート化合物、又はエチレン性不飽和成分、及び

(b1) 先に定義したような式 I 又は I' の少なくとも 1 つの化合物、有利には式 I と、先に定義したような式 (TX) のチオキサントン化合物から成る光開始剤混合物を有する光重合可能な組成物が有利である。

10

【 0 0 7 6 】

次のもの：

(a) H - ドナー (コイニシエーター) の存在で、少なくとも 1 つの光重合可能なエチレン性不飽和アミノアクリレート化合物、又はエチレン性不飽和成分、及び

(b1) 先に定義したような式 I の少なくとも 1 つの化合物と、Omnipol BP (先に定義したもの)、Speedcure 7005 (先に定義したもの) から成る光開始剤混合物を含んでいる光重合可能な組成物が有利である。

【 0 0 7 7 】

20

置換されているアリール基、フェニル、ナフチル、ビフェニリルは、それぞれ 1 ~ 7 回、1 ~ 6 回又は 1 ~ 4 回置換され、特に 1 回、2 回又は 3 回置換される。定義付けられたアリール基は、アリール環の空の位置の数よりも多くの置換基を有することができない事は明らかである。フェニル環上の置換基は、有利には 4 位にあるか、又はフェニル環上の 3, 4 - 位、3, 4, 5 - 位、2, 6 - 位、2, 4 - 位又は 2, 4, 6 - 位にある。

【 0 0 7 8 】

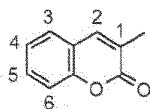
ナフチルは 1 - ナフチル又は 2 - ナフチルである。

【 0 0 7 9 】

クマリニルは、例えば、1 - クマリニル：

【 化 6 3 】

30



又は 4 - クマリニル又は 5 - クマリニルである。

【 0 0 8 0 】

フェニレンは、1, 2 - フェニレン、1, 3 - フェニレン又は 1, 4 - フェニレン、有利には 1, 4 - フェニレンである。ナフチレンは、例えば、1, 2 - 、1, 3 - 、1, 4 - 、1, 5 - 、1, 6 - 、1, 8 - 、2, 3 - 、2, 6 - 又は 2, 7 - ナフチレンである。

40

【 0 0 8 1 】

C₁ ~ C₂₀ - アルキルは、線状又は分枝状であり、例えば、C₁ ~ C₁₈ - 、C₁ ~ C₁₄ - 、C₁ ~ C₁₂ - 、C₁ ~ C₈ - 、C₁ ~ C₆ - 又は C₁ ~ C₄ アルキルであるか、又は C₄ ~ C₁₂ - 又は C₄ ~ C₈ - アルキルである。それらの例は、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、t - ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、2, 4, 4 - トリメチルペンチル、2 - エチルヘキシル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、オクタデシル及びイコシルである。

【 0 0 8 2 】

50

$C_1 \sim C_{12}$ - アルキル、 $C_2 \sim C_{12}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{11}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_8$ - アルキル及び $C_1 \sim C_6$ - アルキルは、 $C_1 \sim C_{20}$ - アルキル（相応する数の炭素数まで）で挙げたものと同じ意味を有する。

【0083】

1つ以上の0により中断されている $C_2 \sim C_{20}$ - アルキルは、0により1～9回、1～5回、1～3回又は1回もしくは2回中断されている。2個の0原子は、少なくとも1つのメチレン基により分離され、有利には少なくとも2個のメチレン基により、すなわちエチレン基により中断されている。アルキル基は、線状又は分枝状である。例えば、以下の構造単位が生じる： $-CH_2-CH_2-O-CH_2CH_3$ 、 $-[CH_2CH_2O]_y-CH_3$ （その際、 $y=1 \sim 9$ ）、 $-(CH_2-CH_2O)_7-CH_2CH_3$ 、 $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2CH_3$ 又は $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_3$ 。 $C_1 \sim C_{20}$ - アルキルが1つ以上の0又は NR_{38} により中断されている場合には、1個以上の0が NR_{38} により置換されている類似の構造が形成される。

10

【0084】

$C_1 \sim C_{20}$ - アルキレンは、線状又は分枝状であり、かつ例えば、 $C_1 \sim C_{16}$ -、 $C_1 \sim C_{12}$ -、 $C_1 \sim C_{10}$ -、 $C_1 \sim C_8$ -、 $C_1 \sim C_6$ - 又は $C_1 \sim C_4$ - アルキレン又は $C_4 \sim C_{12}$ - 又は $C_4 \sim C_8$ - アルキレンである。例は、メチレン、エチレン、プロピレン、メチルエチレン、ブチレン、メチルプロピレン、エチルエチレン、1,1 - ジメチルエチレン、1,2 - ジメチルエチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、2 - エチルヘキシレン、オキシレン、ノニレン、デシレン、ドデシレン、テトラデシレン、ペンタデシレン、ヘキサデシレン、オクタデシレン及びイコシレンである。 $C_1 \sim C_{10}$ - アルキレンは $C_1 \sim C_{20}$ - アルキル（相応する数の炭素数まで）で挙げたものと同じ意味を有する。

20

【0085】

シクロヘキシレンは、1,2 -、1,3 - 又は1,4 - シクロヘキシレンである。

【0086】

$C_2 \sim C_4$ - ヒドロキシアルキルは、1個又は2個の0原子により置換されている $C_2 \sim C_4$ - アルキルを意味する。アルキル基は、線状又は分枝状である。例は、2 - ヒドロキシエチル、1 - ヒドロキシエチル、1 - ヒドロキシプロピル、2 - ヒドロキシプロピル、3 - ヒドロキシプロピル、1 - ヒドロキシブチル、4 - ヒドロキシブチル、2 - ヒドロキシブチル、3 - ヒドロキシブチル、2,3 - ジヒドロキシプロピル又は2,4 - ジヒドロキシブチルである。

30

【0087】

本明細書に関連する $C_3 \sim C_{20}$ - シクロアルキルとは、少なくとも1つの環を有するアルキルであると解釈すべきである。その例は、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル、特にシクロペンチル及びシクロヘキシルである。本明細書に関連する $C_3 \sim C_{20}$ - シクロアルキルとは、二環を網羅するもの、言い換えると架橋環、例えば、

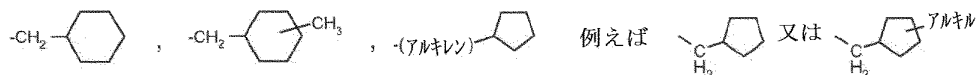
【化64】



40

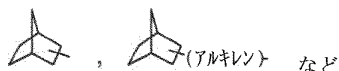
及び相応の環を意味する。更なる例は、以下：

【化65】



のような構造、ならびに架橋又は融合環系、例えば、

【化 6 6】



はこれらの用語により網羅される。

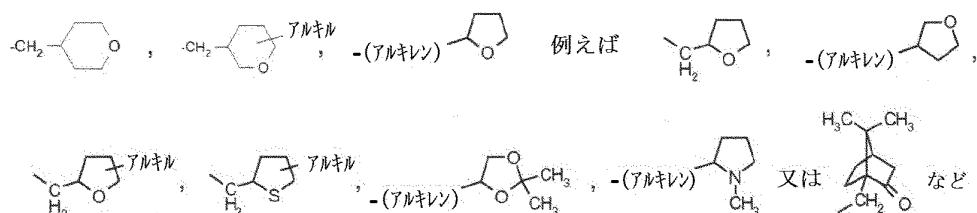
【 0 0 8 8】

場合によりO、S、CO、NR₅により中断されるC₃～C₂₀-シクロアルキルは、上記の意味を有し、その際、アルキルの少なくとも1つのCH₂-基は、O、S、CO又はNR₅のいずれかにより置き換えられる。

【 0 0 8 9】

例としては、以下：

【化 6 7】



のような構造である。

【 0 0 9 0】

C₁～C₁₈-アルコキシは、1つのO原子により置換されているC₁～C₁₈-アルキルである。C₁～C₁₈-アルキルは、C₁～C₂₀-アルキル（相応する数の炭素数まで）で挙げたものと同じ意味を有する。C₁～C₄-アルコキシは、線状又は分枝状であり、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブチルオキシ、sec-ブチルオキシ、イソブチルオキシ、t-ブチルオキシである。

【 0 0 9 1】

C₁～C₁₂-アルキルスルファニル又はC₁～C₁₂-アルキルチオは、1つのS原子により置換されているC₁～C₁₂-アルキルである。C₁～C₁₂-アルキルは、C₁～C₂₀-アルキル（相応する数の炭素数まで）で挙げたものと同じ意味を有する。C₁～C₄-アルキルスルファニルは、線状又は分枝状であり、例えば、メチルスルファニル、エチルスルファニル、プロピルスルファニル、イソプロピルスルファニル、n-ブチルスルファニル、sec-ブチルスルファニル、イソブチルスルファニル、t-ブチルスルファニルである。

【 0 0 9 2】

C₂～C₁₀-アルコキシアルキルは、1つのO原子により中断されたC₂～C₁₀-アルキルである。C₂～C₁₀-アルキルは、C₁～C₂₀-アルキル（相応する数の炭素数まで）で挙げたものと同じ意味を有する。例は、メトキシメチル、メトキシエチル、メトキシプロピル、エトキシメチル、エトキシエチル、エトキシプロピル、プロポキシメチル、プロポキシエチル、プロポキシプロピルである。

【 0 0 9 3】

C₂～C₂₀-アルカノイルは、線状又は分枝状であり、例えば、C₂～C₁₈-、C₂～C₁₄-、C₂～C₁₂-、C₂～C₈-、C₂～C₆-又はC₂～C₄-アルカノイル又はC₄～C₁₂-又はC₄～C₈-アルカノイルである。例は、アセチル、プロピオニル、ブタノイル、イソブタノイル、ペンタノイル、ヘキサノイル、ヘプタノイル、オクタノイル、ノナノイル、デカノイル、ドデカノイル、テトラデカノイル、ペンタデカノイル、ヘキサデカノイル、オクタデカノイル、イコサノイル、有利にはアセチルである。

【 0 0 9 4】

C₁～C₈-アルカノイルは、C₂～C₂₀-アルカノイル（相応する数の炭素数まで）で

10

20

30

40

50

挙げたものと同じ意味を有する。

【0095】

$C_2 \sim C_{12}$ - アルコキシカルボニルは、線状又は分枝状であり、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、 n - ブトキシカルボニル、イソブトキシカルボニル、1, 1 - ジメチルプロポキシカルボニル、ペンチルオキシカルボニル、ヘキシルオキシカルボニル、ヘプチルオキシカルボニル、オクチルオキシカルボニル、ノニルオキシカルボニル、デシルオキシカルボニル又はドデシルオキシカルボニル、特にメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、 n - ブトキシカルボニル又はイソブトキシカルボニル、有利にはメトキシカルボニルである。

【0096】

1つ以上の0により中断された $C_2 \sim C_{12}$ - アルコキシカルボニルは、線状又は分枝状である。2つの0原子は、少なくとも2個のメチレン基、すなわちエチレンにより分けられている。

【0097】

フェノキシカルボニルは、フェニル - O - CO - である。置換されているフェノキシカルボニル基は、1回 ~ 4回、例えば、1回、2回又は3回置換されている。特に2回又は3回置換されている。フェニル環上の置換基は、フェニル環上の4位、又は3, 4 - 、3, 4, 5 - 、2, 6 - 、2, 4 - 位又は2, 4, 6 - 位、特に4位又は3, 4位に位置する。

【0098】

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

【0099】

$C_2 \sim C_{12}$ - アルケニル基は、単不飽和又は多不飽和であり、例えば、 $C_2 \sim C_{10}$ - 、 $C_2 \sim C_8$ - 、 $C_2 \sim C_5$ - アルキル、例えば、ビニル、アリル、メタリル、1, 1 - ジメチルアリル、1 - ブテニル、3 - ブテニル、2 - ブテニル、1, 3 - ペンタジエニル、5 - ヘキセニル、7 - オクテニル又はドデシル、特にアリルである。 $C_2 \sim C_5$ - アルケニル基は、 $C_2 \sim C_{12}$ - アルケニル基（相応する数の炭素数まで）で挙げたものと同じ意味を有する。

【0100】

$C_3 \sim C_6$ - アルケノキシ基は、単不飽和又は多不飽和であってもよく、例えば、アリルオキシ、メタリルオキシ、ブテニルオキシ、ペンテノキシ、1, 3 - ペンタジエニルオキシ、5 - ヘキセニルオキシである。

【0101】

$C_3 \sim C_{12}$ - アルケノイル基は、単不飽和又は多不飽和であってもよく、例えば $C_3 \sim C_{10}$ - 、 $C_3 \sim C_8$ - アルケノイル、例えば、プロペノイル、2 - メチル - プロペノイル、ブテノイル、ペンテノイル、1, 3 - ペンタジエノイル、5 - ヘキセノイルである。 $C_3 \sim C_6$ - アルケノイル基は、 $C_3 \sim C_{12}$ - アルケノイル基（相応する数の炭素数まで）で挙げたものと同じ意味を有する。

【0102】

ハロゲンは、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、特にフッ素、塩素及び臭素、有利にはフッ素及び塩素である。

【0103】

本発明に関連して、 $C_1 \sim C_{20}$ - ヘテロアリールは、1つの環又は複数の環系、例えば縮合環系を含むことを意味する。例は、チエニル、ベンゾ[b]チエニル、ナフト[2,3-b]チエニル、チアントレニル、ジベンゾフリル、クロルメニル、キサントニル、チオキサントニル、フェノキサチエニル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダジニル、インドリジニル、イソインドリル、インドリル、インダゾリル、プリニル、キノリジニル、イソキノリル、キノリル、フタラジニル、ナフチリジニル、キノキサリニル、キナゾリニル、シノリニル、プテリジニル、カルバゾリル、 - カルボリニ

10

20

30

40

50

ル、フェナントリジニル、アクリジニル、ペリミジニル、フェナントロリニル、フェナジニル、イソチアゾリル、フェナンチアジニル、イソキサゾリル、フラザニル、フェノキサジニル、7 - フェナントリル、アントラキノ - 2 - イル (= 9, 10 - ジオキソ - 9, 10 - ジヒドロアントラセン - 2 - イル)、3 - ベンゾ[*b*]チエニル、5 - ベンゾ[*b*]チエニル、2 - ベンゾ[*b*]チエニル、4 - ジベンゾフリル、4, 7 - ジベンゾフリル、4 - メチル - 7 - ジベンゾフリル、2 - キサンテニル、8 - メチル - 2 - キサンテニル、3 - キサンテニル、2 - フェノキサチイニル、2, 7 - フェノキサチイニル、2 - ピロリル、3 - ピロリル、5 - メチル - 3 - ピロリル、2 - イミダゾリル、4 - イミダゾリル、5 - イミダゾリル、2 - メチル - 4 - イミダゾリル、2 - エチル - 4 - イミダゾリル、2 - エチル - 5 - イミダゾリル、1H - テトラゾール - 5 - イル、3 - ピラゾリル、1 - メチル - 3 - ピラゾリル、1 - プロピル - 4 - ピラゾリル、2 - ピラジニル、5, 6 - ジメチル - 2 - ピラジニル、2 - インドリジニル、2 - メチル - 3 - イソインドリル、2 - メチル - 1 - イソインドリル、1 - メチル - 2 - インドリル、1 - メチル - 3 - インドリル、1, 5 - ジメチル - 2 - インドリル、1 - メチル - 3 - インドリル、2, 7 - ジメチル - 8 - プリニル、2 - メトキシ - 7 - メチル - 8 - プリニル、2 - キノリジニル、3 - イソキノリル、6 - イソキノリル、7 - イソキノリル、3 - メトキシ - 6 - イソキノリル、2 - キノリル、6 - キノリル、7 - キノリル、2 - メトキシ - 3 - キノリル、2 - メトキシ - 6 - キノリル、6 - フタラジニル、7 - フタラジニル、1 - メトキシ - 6 - フタラジニル、1, 4 - ジメトキシ - 6 - フタラジニル、1, 8 - フタラジン - 2 - イル、2 - キノキサリニル、6 - キノキサリニル、2, 3 - ジメチル - 6 - キノキサリニル、2, 3 - ジメトキシ - 6 - キノキサリニル、2 - キナゾリニル、7 - キナゾリニル、2 - ジメチルアミノ - 6 - キナゾリニル、3 - シンノリニル、6 - シンノリニル、7 - シンノリニル、3 - メトキシ - 7 - シンノリニル、2 - プテリジニル、6 - プテリジニル、7 - プテリジニル、6, 7 - ジメトキシ - 2 - プテリジニル、2 - カルバゾリル、3 - カルバゾリル、9 - メチル - 2 - カルバゾリル、9 - メチル - 3 - カルバゾリル、 - カルボリン - 3 - イル、1 - メチル - - カルボリン - 3 - イル、1 - メチル - - カルボリン - 6 - イル、3 - フェナントリジニル、2 - アクリジニル、3 - アクリジニル、2 - ペリミジニル、1 - メチル - 5 - ペリミジニル、5 - フェナントロリニル、6 - フェナントロリニル、1 - フェナジニル、2 - フェナジニル、3 - イソチアゾリル、4 - イソチアゾリル、5 - イソチアゾリル、2 - フェノチアジニル、3 - フェノチアジニル、10 - メチル - 3 - フェノチアジニル、3 - イソキサゾリル、4 - イソキサゾリル、5 - イソキサゾリル、4 - メチル - 3 - フラザニル、2 - フェノキサジニル、10 - メチル - 2 - フェノキサジニルなど。

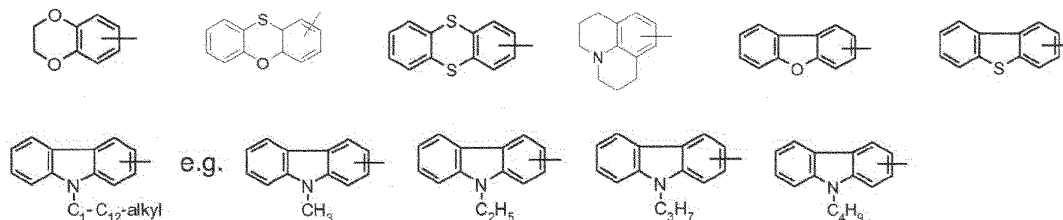
【0104】

$C_1 \sim C_{12}$ - ハロアルキルは、上記に定義したようなハロゲンにより置換されている上記に定義したような $C_1 \sim C_{12}$ - アルキルである。アルキル基は、全ての水素原子がハロゲンにより置換されるまで、例えばモノハロゲン化又はポリハロゲン化される。その例は、 $C_n H_x Hal_y$ (式中、 $x+y=2n+1$)、Hal は、ハロゲン、有利にはFである。具体的な例は、クロロメチル、トリクロロメチル、トリフルオロメチル又は2 - プロモプロピル、特にトリフルオロメチル又はトリクロロメチルである。

【0105】

フェニル、ナフチル又はビフェニル環上の置換基 OR_3 、 SR_4 及び NR_5R_6 が、基 R_3 、 R_4 、 R_5 及び/又は R_6 を介して、フェニル、ナフチル又はビフェニル環上の更なる置換基と一緒に、又はフェニル、ナフチル又はビフェニル環上の炭素原子と一緒に5員、6員環を形成する場合には、2環又は3環(フェニル環を含む)を有する構造が得られる。例は、

【化 6 8】



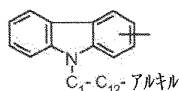
である。

10

【 0 1 0 6】

例えば、 R_8 、 R_9 、 R_8 、及び / 又は R_9 が NR_5R_6 であり、その際、置換基 NR_5R_6 は基 R_5 及び / 又は R_6 を介して、フェニルの炭素原子のうちの 1 つと一緒に 5 員又は 6 員環を形成する場合には、例えば、以下の構造基：

【化 6 9】



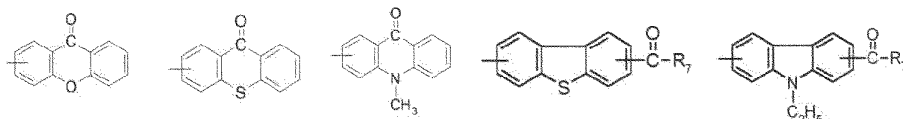
が形成される。本発明の定義の範囲内で及び実施例の視点から、これらの基が更なる置換基を有してよいことは明らかである。

20

【 0 1 0 7】

フェニル基上の置換基 OR_3 、 SR_4 又は NR_5R_6 が R_8 及び / 又は R_9 として、基 R_3 、 R_4 、 R_5 及び / 又は R_6 を介して、フェニル、ナフチル基の炭素原子のうち 1 つ、又は置換基 R_7 の炭素原子のうち 1 つと一緒に 5 員環又は 6 員環を形成する場合には、例えば、2 環又は 3 環を有する構造が得られる。例は、以下のもの：

【化 7 0】



30

である。

【 0 1 0 8】

R_5 と R_6 が、これらに結合している N 原子と一緒に複素芳香族環系を形成する場合には、前記環系は、1 個以上の環、例えば、2 個又は 3 個の環ならびに 1 個以上のヘテロ原子（同種又は異種のもの）を有することを意味する。適切なヘテロ原子は、例えば、N、S、O 又は P であり、特に N、S 又は O である。例としては、カルバゾール、インドール、イソインドール、インダゾール、プリン、イソキノリン、キノリン、カルボリン、フェノチアジンなどである。

40

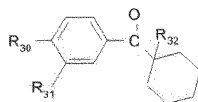
【 0 1 0 9】

R_5 と R_6 又は R_{17} と R_{18} が、これらに結合している N 原子と一緒に 5 員又は 6 員の飽和又は不飽和環（これらは、場合により O、S 又は NR_{14} により中断されている）を形成する場合には、飽和又は不飽和環、例えば、アジリジン、ピロール、チアゾール、ピロリジン、オキサゾール、ピリジン、1,3-ジアジン、1,2-ジアジン、ピペリジン又はモルホリンが形成される。

【 0 1 1 0】

R_{33} と R_{34} が、これらに結合している炭素原子と一緒にシクロヘキシル環を形成する場合には、次のような構造：

【化 7 1】



が形成される。

【0 1 1 1】

S原子又はN原子を含んでいる5員又は6員の複素環式としてのR₄₂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である。前記複素環は、
不飽和であるか、又は例えば、線状又は分枝のC₁～C₆-アルキル、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル又はヘキシルにより1回以上置換されている。このよ
うな環の例は、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。

10

【0 1 1 2】

本発明に関連して"及び/又は"もしくは"又は/及び"という用語は、定義した選択肢（置換基）のうち1つが存在するだけでなく、定義した選択肢（置換基）の幾つかが一緒に存在する、すなわち、種々の選択肢（置換基）の混合物が存在することを意味する。"少なくとも1つ"という用語は、1つ又は1つ以上を定義し、例えば1個、2個又は4個、有利には1個又は2個を意味する。

【0 1 1 3】

"場合により置換されている"とは、非置換又は置換されている基を意味する。

20

【0 1 1 4】

本明細書及び以後の請求項の全体にわたり、特記されない限り、"含む"という用語、又は"含む"もしくは"含んでいる"のようなバリエーションは、規定された整数又は整数のステップもしくはグループを含めて意味するが、その他の整数又は整数のステップもしくはグループを除外するものではないと解釈されたい。

【0 1 1 5】

本明細書内で挙げられ、かつ明細書の全体に関連して挙げられているような式I、I'、(HK)、(MPO)、(BPO)、(BP)、(TX)、(KS)、(BK)、(PG)、(BT)及び(TI)の化合物は、このような化合物だけを参照するだけでなく、請求項の全てのカテゴリーを参照する。すなわち、前記化合物を有する組成物ならびに前記化合物が用いられている使用又はプロセス請求項を参照する。

30

【0 1 1 6】

不飽和化合物(a)は、1つ以上のオレフィン性二重結合を含んでいてもよい。これらは、低分子（モノマー）又は高分子（オリゴマー）であってもよい。二重結合を有するモノマーの例は、アルキル、ヒドロキシアルキル、シクロアルキル（場合により0により中断されている）又はアミノアルキル（メタ）アクリレート、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、ベンジル、2-エチルヘキシル、イソボルニル、シクロヘキシル、テトラヒドロフラン2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、メトキシエチル、エトキシエチル、グリセロール、フェノキシエチル、メトキシジエチレングリコール、エトキシジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリシジル、N,N-ジメチルアミノエチル及びN,N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレートである。シリコンアクリレートも有利である、その他の例は、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-置換（メタ）アクリルアミド、例えば、N,N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジブチル（メタ）アクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N-ブチル（メタ）アクリルアミド及びN-（メタ）アクリロイルモルホリン、ビニルエステル、例えば、ビニルアセテート、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、アルキルスチレン及びハロスチレン、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド、塩化

40

50

ビニル又は塩化ビニリデンである。

【 0 1 1 7 】

2 個以上の二重結合を有するモノマーの例は、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール又はビスフェノールAのジアクリレート、及び4,4' - ビス (2 - アクリロイルオキシエトキシ) ジフェニルプロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリトリトールトリアクリレート又はテトラアクリレート、ビニルアクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルスクシネート、ジアリルフタレート、トリアリルホスフェート、トリアリルイソシアヌレート又はトリス (2 - アクリロイルエチル) イソシアヌレートである。

【 0 1 1 8 】

比較的に高分子量 (オリゴマー) の多不飽和化合物の例は、アクリル化エポキシ樹脂、アクリレート基、ビニルエーテル基又は意図する用途に応じて、エポキシ基を有するポリエステル、ならびにポリウレタン及びアクリレートを含有するポリエーテルである。不飽和オリゴマーの更なる例は、不飽和ポリエステル樹脂、これは通常はマレイン酸、フタル酸及び1つ以上のジオールから製造され、かつ約500 ~ 3000の分子量を有する。更に、ビニルエーテルモノマー及びオリゴマー、またポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリビニルエーテル及びエポキシ主鎖を有するマレエート末端化オリゴマーを使用することもできる。特に適切であるのは、WO 90/01512に記載されているようなビニルエーテル基を有するオリゴマーとポリマーの組合せである。しかし、ビニルエーテルとマレイン酸官能化モノマーのコポリマーも適切である。この種の不飽和オリゴマーをプレポリマーと称することもできる。

【 0 1 1 9 】

特に適切な例は、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のエステル及び主鎖又は側鎖にエチレン性不飽和基を有するポリマーであり、その例は、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、側鎖に (メタ) アクリル酸基を有するポリマー及びコポリマーならびに前記ポリマーの1つ以上の混合物である。

【 0 1 2 0 】

不飽和カルボン酸の例は、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、シンナム酸及び不飽和脂肪酸、例えば、リノレン酸又はオレイン酸である。アクリル酸及びメタクリル酸が有利である。

【 0 1 2 1 】

適切なポリオールは、芳香酸、特に脂肪族及び脂環式ポリオールである。芳香族ポリオールの例は、ヒドロキノン、4,4' - ジヒドロキシジフェニル、2,2 - ジ (4 - ヒドロキシフェニル) - プロパン、2,2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) メタン、2,2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、9,9 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) フルオレン、ノボラック及びレゾールである。

【 0 1 2 2 】

脂肪族及び脂環式ポリオールの例は、有利には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、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、有利には200 ~ 1500の分子量を有するポリエチレングリコール、1,3 - シクロペンタンジオール、1,2 - 、1,3 - 、1,4 - シクロヘキサンジオール、1,4 - ジヒドロキシメチルシクロヘキサン、グリセロール、トリス (- ヒドロキシエチル) アミン、トリエタノールアミン、トリメチルロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリトール、ペンタエリトリトールモノオキサレート、ペンタエリトリトールとエチレングリコール又はプロピレングリコールとのエーテル、ジペンタエリトリトールとエチレングリコール又はプロピレングリコールとのエーテル、ジペンタエリトリトール、2,2 - ビス [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェニル] メタン、2,2 - ビス [4 - (2

10

20

30

40

50

- ヒドロキシエトキシ)フェニル]プロパン及び9, 9 - ビス[4 - (2 - ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオリン、ペンタエリトリールモノオキサレート、ペンタエリトリールとエチレングリコール又はプロピレングリコールとのエーテル、ジペンタエリトリールとエチレングリコール又はプロピレングリコールとのエーテル、ペンタエリトリールモノオキサレート、ペンタエリトリールとエチレングリコール又はプロピレングリコールとのエーテル、ジペンタエリトリールとエチレングリコール又はプロピレングリコールとのエーテル及びソルビトールである。その他の適切なポリオールは、ポリマー鎖又は側基中にヒドロキシル基を有するポリマー又はコポリマーであり、例としては、ビニルアルコールを有するか又はヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートに有するホモポリマー又はコポリマーである。適切である更なるポリオールは、ヒドロキシル末端基を有するエステル及びウレタンである。

10

【0123】

その他の適切なポリオールは、ポリマー鎖又は側基中にヒドロキシル基を有するポリマー又はコポリマーであり、例としては、ポリビニルアルコール又はヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート又はそのコポリマーである。適切である更なるポリオールは、ヒドロキシル末端基を有するオリゴエステルである。

【0124】

ポリオールを1つのカルボン酸又は種々の不飽和カルボン酸で部分的に又は完全にエステル化し、かつ部分的なエステル中で遊離ヒドロキシルを変性、例えばエーテル化又はその他のカルボン酸でエステル化してもよい。

20

【0125】

ポリエポキシドの例は、上記ポリオール、特に芳香族ポリオール、エピクロロヒドリンをベースとするものである。

【0126】

ポリオールをベースとするエステルの例は以下のものである：
 トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリールトリ(メタ)アクリレートモノオキサレート、ジペンタエリトリールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリトリールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリトリールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリトリールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリトリールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリトリールペンタ(メタ)アクリレートモノ(2 - ヒドロキシエチル)エーテル、トリペンタエリトリールオクタ(メタ)アクリレート、1, 3 - ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 4 - ブタンジオールジイタコネート、ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1, 4 - シクロヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ソルビトールトリ(メタ)アクリレート、ソルビトールテトラ(メタ)アクリレート、ソルビトールペンタ(メタ)アクリレート、ソルビトールヘキサ(メタ)アクリレート、オリゴエステル(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、及びトリ(メタ)アクリレート、200 ~ 1500の分子量を有するポリエチレングリコールのジ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリールジイタコネート、ジペンタエリトリールトリイタコネート、ジペンタエリトリールペンタイタコネート、ジペンタエリトリールヘキサイタコネート、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3 - ブタンジオールジイタコネート、1, 4 - ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリ

30

40

50

トリトールジクロトネート、エチレングリコールジマレエート、トリエチレングリコールジマレエート、ペンタエリトリトールジマレエート、ソルビトールテトラマレエート又はこれらの混合物。

【0127】

ポリエポキシドをベースとする成分(a)の一般例は、以下のものである：2,2-ビス[4-{(2-ヒドロキシ-3-アクリルオキシ)プロポキシ}フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-{(2-ヒドロキシ-3-アクリルオキシ)プロポキシエトキシ}フェニル]プロパン、9,9-ビス[4-{(2-ヒドロキシ-3-アクリルオキシ)プロポキシ}フェニル]フルオレン、9,9-ビス[4-{(2-ヒドロキシ-3-アクリルオキシ)プロポキシエトキシ}フェニル]フルオリン、ならびにノボラックをベースとするエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸の反応生成物。

10

【0128】

成分(a)として適切であるのは、同じ又は異なる不飽和カルボン酸と、有利には2~6個、特に2~4個のアミノ基を有する芳香族、脂環式及び脂肪族ポリアミンとのアミドである。このようなポリアミンの例は、エチレンジアミン、1,2-又は1,3-プロレンジアミン、1,2-、1,3-又は1,4-ブチレンジアミン、1,5-ペンチレンジアミン、1,6-ヘキシレンジアミン、オクチレンジアミン、ドデシルレンジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、フェニレンジアミン、ビスフェニレンジアミン、ジ- -アミノエチルエーテル、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、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。その他の適切なポリアミンは、ポリマー及びコポリマー、有利には側鎖中に更なるアミノ基を有する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。このような不飽和アミドの例は、メチレンビスアクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、ジエチレントリアミントリスメタクリルアミド、ビス(メタクリルアミドプロポキシ)エタン、 -メタクリルアミドエチルメタクリレート及びN[-ヒドロキシエトキシ]エチル]アクリルアミドである。

20

【0129】

特に、上記に定義したような式Iの化合物と、上記に定義したようなベンゾフェノン化合物(BK)又はチオキサントン化合物(TX)から成る光開始剤混合物の場合には、上記のアミノアクリレートが成分(a)として有利に使用される。具体的な例は、印刷インクの使用に関連して以下に挙げられている。

30

【0130】

適切な不飽和ポリエステル及びポリアミドは、例えば、マレイン酸及びジオール又はジアミンから誘導される。マレイン酸の幾つかは、その他のジカルボン酸により置換することができる。これらは、エチレン性不飽和モノマー、例えばスチレンと一緒に使用できる。ポリエステル及びポリアミドは、ジカルボン酸及びエチレン性不飽和ジオール又はジアミンから、特に比較的長い鎖(例えば、6~20個の炭素原子)を有するものから誘導されてもよい。ポリウレタンの例は、飽和又は不飽和ジイソシアネートならびに不飽和もしくは飽和ジオールから成るものである。

【0131】

40

側鎖中に(メタ)アクリレート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、ノボラックをベースとするエポキシ樹脂と、(メタ)アクリル酸の反応生成物であるか、又は(メタ)アクリル酸でエステル化されているこれらのビニルアルコール又はヒドロキシアシル誘導体のホモポリマー又はコポリマーであってもよく、又はヒドロキシアシル(メタ)アクリレートでエステル化された(メタ)アクリレートのホモポリマー及びコポリマーであってもよい。

【0132】

側鎖中にアクリレート又はメタクリレート基を有するその他の適切なポリマーは、例えば溶剤に可溶性の又はアルカリに可溶性のポリイミド前駆体であり、例えば、分子内の骨格又はエステル基に結合している光重合可能な側鎖基を有するポリ(アミド酸エステル)

50

化合物（EP624826による）である。このようなオリゴマー又はポリマーは、新規の光開始剤及び場合により多官能性（メタ）アクリレートのような反応性希釈剤で調製し、高感度ポリイミド前駆体レジストを製造することができる。

【0133】



光重合可能な化合物は単独で又は所望の混合物の形で使用できる。ポリオール（メタ）アクリレートの混合物を使用するのが有利である。

【0134】

成分（a）の例は、分子構造内に少なくとも2個のエチレン性不飽和基と少なくとも1つのカルボキシル官能基を有するポリマー又はオリゴマーであり、例えば、飽和又は不飽和多塩基酸無水物と、エポキシ化合物及び不飽和モノカルボン酸の反応生成物との反応により得られる樹脂である。前記の例は、JP 6-1638及びJP 10301276に記載されているような感光化合物及び、EB9696、UCB Chemicals；KAYARAD TCR 1025；Nippon Kayaku Co.， LTDのような市販品である。

10

【0135】

多塩基酸無水物の例は、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水グルタル酸、無水グルタコン酸、無水シトラコン酸、ジグリコール酸無水物、イミノ二酢酸無水物、1，1-シクロペンタン二酢酸無水物、3，3-ジメチルグルタル酸無水物、3-エチル-3-メチルグルタル酸無水物、2-フェニルグルタル酸無水物、ホモフタル酸無水物、トリメリット酸無水物、クロレンド酸無水物、ピロメリット酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物及びビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物である。分子構造内に少なくとも2個のエチレン性不飽和基と、少なくとも1個のカルボキシル官能基を有するポリマー又はオリゴマーの例は、カルボキシル基含有樹脂と、 - 不飽和二重結合とエポキシ基を有する不飽和化合物の間に形成されるアダクトである。カルボン酸含有ポリマーとして、不飽和カルボン酸化合物と、1つ以上の重合可能な化合物、例えば、（メタ）アクリル酸、ベンジル（メタ）アクリレート、スチレン及び2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートのコポリマー、（メタ）アクリル酸、スチレン及び - メチルスチレンのコポリマー、（メタ）アクリル酸、N-フェニルマレイミド、スチレン及びベンジル（メタ）アクリレートのコポリマー、（メタ）アクリル酸とスチレンのコポリマー、（メタ）アクリル酸とベンジル（メタ）アクリレートのコポリマー、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、スチレン及び（メタ）アクリル酸のコポリマー及びそのようなものの反応から得られるバインダーポリマーが挙げられる。

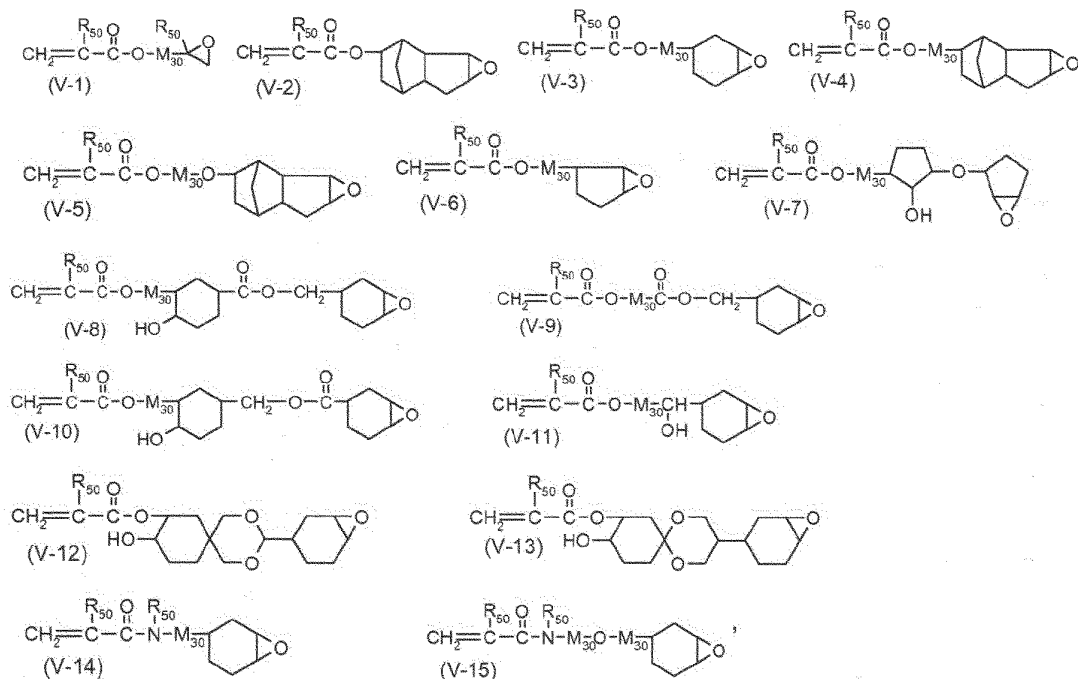
20

30

【0136】

エポキシ基を有する不飽和化合物の例は、以下の式（V-1）～（V-15）：

【化 7 2】



10

20

(式中、 R_{50} は、水素又はメチル基であり、 M_{30} は、1～10個の炭素原子を有する置換又は非置換のアルキレンである)に挙げられている。

【0137】

これらの化合物の中で、非脂環式エポキシ基を有する化合物が特に有利である。それというのも、これらの化合物は、カルボキシル基含有樹脂と共に高い反応性を有し、よって反応時間を短くすることができるからである。これらの化合物は、反応のプロセスにおいてゲル化を生じず、かつ反応を安定に実施することができる。他方で、グリシジルアクリレートとグリシジルメタクリレートは、感度及び耐熱性の点から有利である。それというのも、これらが低い分子量を有し、よってエステル化の高い転化率を提供できるからである。

30

【0138】

上記化合物の具体例は、例えば、ACA 200M、Daicel Industries社製の市販品のようなスチレン、 α -メチルスチレン及びアクリル酸のコポリマー、又はメチルメタクリレート及びアクリル酸と3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートのコポリマーの反応生成物である。

【0139】

希釈剤として、単官能性又は多官能性エチレン性不飽和化合物、又は前記化合物の幾つかの混合物を上記組成物中に、前記組成物の固形部分に対して、90質量%まで、例えば、70質量%まで含めることができる。

40

【0140】

また本発明の対象は、上記のような光重合可能な組成物であり、その際、成分(a)は、飽和又は不飽和多塩基酸無水物と、エポキシ樹脂及び不飽和モノカルボン酸の反応生成物との反応により得られる樹脂である。

【0141】

このような成分は、例えば、JP06-1938、JP08-278629、JP08-278630、JP10-301276、JP2001-40022、JP10-221843、JP11-231523、JP2002-206014-A又はJP2006-53569-Aに記載されており、このような開示を参照して本明細書に取り入れることにする。

【0142】

不飽和化合物(a)は、カチオン光重合可能な、又は非-光重合可能なフィルム形成成

50

分の混合物として使用することもできる。これらは、例えば、物理的に乾燥するポリマーであるか、又は有機溶剤（例えば、ニトロセルロース又はセルロースアセトブチレート）中のこれらの溶液であることもできる。しかし、これらは化学硬化樹脂及び／又は熱硬化樹脂であることもできる。例としては、ポリイソシアネート、ポリエポキシド及びメラミン樹脂ならびにポリイミド前駆体である。同時に熱硬化性樹脂の使用は、ハイブリッド系として公知である系において使用するために重要であり、これは第一段階では光重合され、かつ第二段階では熱的後処理により架橋される。これらの段階は逆の場合も可能である。樹脂は、光重合可能な基と熱硬化性の基の両方を有することができる。

【 0 1 4 3 】

本発明は、成分（a）として、水中で乳化又は溶解させた、少なくとも1つの光重合可能なエチレン性不飽和化合物を有する組成物を提供する。このような放射線硬化性の水性プレポリマー分散液の様々な変異体は市販されている。プレポリマー分散液は、水の分散液であり、かつこの中に分散された少なくとも1つのプレポリマーとして解釈される。これらの系での水の濃度は、例えば、5～80質量％、特に30～60質量％である。放射線硬化性プレポリマー又はプレポリマー混合物の濃度は、例えば、95～20質量％、特に70～40質量％である。これらの組成物中では、水に関してパーセンテージの合計が成され、かつ各々場合にプレポリマーは100であり、意図する用途に応じて助剤及び添加剤は様々な量で添加される。

【 0 1 4 4 】

水中に分散されていて、かつしばしば溶解している放射線硬化性フィルム形成プレポリマーは、自体公知の単官能性又は多官能性のエチレン性不飽和プレポリマーの水性プレポリマー分散液であり、フリーラジカルにより開始でき、かつ例えばプレポリマー100g当たり0.01～1.0molの重合可能な二重結合を有し、かつ例えば少なくとも400、特に500～10000の平均分子量を有する。より高い分子量を有するプレポリマーも意図する用途に応じて考えられる。例えば、重合可能なC-C二重結合及び10個以下の酸価を有するポリエステル、重合可能なC-C二重結合を有するポリエーテル、分子あたり少なくとも2個のエポキシド基を有するポリエポキシドと、少なくとも1個の、
- エチレン性不飽和カルボン酸のヒドロキシル含有反応生成物、ポリウレタン（メタ）アクリレート及び、
- エチレン性不飽和アクリル基を有するアクリルコポリマーを使用することができる（EP 12339に記載）。これらのプレポリマーの混合物を使用することもできる。またEP 33896に記載されている重合可能なプレポリマーも適切であり、これらは少なくとも600の平均分子量、0.2～15％のカルボキシル基含有量及びプレポリマー100g当たり0.01～0.8molの重合可能なC-C二重結合の含有量を有する重合可能なプレポリマーのチオエーテルアダクトである。アルキル（メタ）アクリレートポリマーをベースとする具体的なその他の適切な水性分散液は、EP 41125に記載されていて、かつ水に分散可能な適切なウレタンアクリレートの放射線硬化性プレポリマーは、DE2936039に見出すことができる。

【 0 1 4 5 】

これらの放射線硬化性水性プレポリマー中に含まれる更なる添加剤は、分散助剤、乳化剤、抗酸化剤、例えば、2,2-チオビス（4-メチル-6-t-ブチルフェノール）又は2,6-ジ-t-ブチルフェノール、光安定剤、染料、顔料、充填剤、例えば、ガラス又はアルミナ、例えば、タルク、石膏、ケイ酸、ルチル、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化鉄、反応促進剤、レベリング剤、滑剤、湿潤剤、増粘剤、艶消し剤、消泡剤及び塗料工業で慣用のその他の助剤である。適切な分散助剤は、高分子量で、かつ極性基を有する水溶性有機化合物、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。使用できる乳化剤は、非イオン性乳化剤であり、所望の場合にはイオン性乳化剤である。

【 0 1 4 6 】

特定の場合には、式（I）又は（I'）、有利には（I）の2種以上の光開始剤の混合物を、式（HK）、（MPO）、（BPO）、（BP）、（TX）、（KS）、（BK）、（PG）、（BT）及

10

20

30

40

50

びノ又は(TI)の光開始剤と組み合わせて使用するのが有利である；又は式(HK)、(MPO)、(BPO)、(BP)、(TX)、(KS)、(BK)、(PG)、(BT)及びノ又は(TI)の2種以上の混合物を、式(I)又は(I')の光開始剤、有利には(I)と組み合わせて使用する；又は式(I)又は(I')、有利には(I)の2種以上の光開始剤の混合物を、式(HK)、(MPO)、(BPO)、(BP)、(TX)、(KS)、(BK)、(PG)、(BT)及びノ又は(TI)の2種以上の光開始剤と組み合わせて使用するのが有利である。

【0147】

当然ながら、 α -アミノケトンその他の公知の光開始剤(c)、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(IRGACURE(登録商標)907)、(4-モルホリノベンゾイル)-1-ベンジル-1-ジメチルアミノプロパン(IRGACURE(登録商標)369)、(4-モルホリノベンゾイル)-1-(4-メチルベンジル)-1-ジメチルアミノプロパン(IRGACURE(登録商標)379)、(4-(2-ヒドロキシエチル)アミノベンゾイル)-1-ベンジル-1-ジメチルアミノプロパン)、(3,4-ジメトキシベンゾイル)-1-ベンジル-1-ジメチルアミノプロパンを加えることもできる。

【0148】

新規の光開始剤系がハイブリッド系で使用される場合には、新規のフリーラジカルハーダーの他に、カチオン光開始剤、過酸化化合物、例えば、過酸化ベンゾイル(その他の適切な過酸化物は、US 4950581、第19欄、17~25行目に記載されている)、芳香族スルホニウム塩、ホスホニウム塩又はイオドニウム塩(例えば、US 4950581、第18欄、60行目~第19欄、10行目に記載)、又はシクロペンタジエニルアレン-鉄(II)錯体塩、例えば、(η^6 -イソ-プロピルベンゼン)(η^5 -シクロペンタジエニル)鉄(II)ヘキサフルオロホスフェートならびにオキシムスルホン酸エステル、例えば、EP 780729に記載されているものを使用することができる。また、EP497531及びEP441232に記載されているようなピリジニウム及び(イソ)キノリニウム塩を新規の光開始剤混合物と組み合わせて使用することもできる。

【0149】

新規の光開始剤混合物は、単独で又は他の公知の光開始剤及び増感剤と組み合わせて、水もしくは水溶液中の分散液又はエマルションの形で使用することもできる。光開始剤混合物をエマルション又は分散液の形で使用する場合には、慣用の分散剤又は乳化剤を添加して適切なエマルション又は分散液が作られる。相応する適切な添加剤は当業者に周知である。

【0150】

光重合可能な組成物は、一般的に固体組成物に対して、光開始剤混合物を0.01~25質量%、有利には0.05~15質量%、特に0.05~10質量%有する。量は、添加した光開始剤の合計に関する。式(I)又は(I')の化合物及び(HK)、(MPO)、(BPO)、(BP)、(TX)、(KS)、(BK)、(PG)、(BT)、(TI)を含んでいる光開始剤混合物に加えて、更に開始剤(c)が用いられる場合には、この量は、光開始剤混合物(b)又は光開始剤(b)+(c)に関する。

【0151】

光開始剤混合物に加えて、光重合可能な組成物は様々な添加剤(d)を含むこともできる。従って、本発明の対象は、光開始剤(b)の他に、少なくとも1つの更なる光開始剤(c)及びノ又はその他の添加剤を含んでいる上記のような光重合可能な組成物でもある。

【0152】

これらの様々な添加剤(d)の例は、熱阻害剤であり、これらは早期の重合を妨げる意図がある。例としては、ヒドロキノン、ヒドロキノン誘導体、p-メトキシフェノール、 α -ナフトール又は立体干渉フェノール、例えば、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾールである。暗所での貯蔵安定性を増大するために、例えばナフテン酸銅、ステアリン酸銅又はオクタン酸銅のような銅化合物、リン化合物、例えば、トリフェニルホスフィン、ト

リブチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン又はトリベンジルホスフィット、第四級アンモニウム化合物、例えば、テトラメチル塩化アンモニウム又はトリメチルベンジル塩化アンモニウム又はヒドロキシルアミン誘導体、例えば、N - ジエチルヒドロキシアミンを使用することができる。重合の間に大気酸素を除去するために、不活性雰囲気下にUV照射を行うか、又はパラフィンもしくは類似のワックス様物質を加えることもできる。これらはポリマー中に不十分に溶解し、重合開始時に表面に移動し、かつ空気の侵入を阻害する透明な表面層を形成する。酸素を透過しない層、例えば、ポリ(ビニルアルコール - コビニルアセテート)を被覆の上に設けることもできる。少量添加できる光安定剤は、UV吸収剤であり、これらの例は、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール、ヒドロキシフェニル - ベンゾフェノン、オキサリamid又はヒドロキシフェニル - s

10

【0153】

このようなUV吸収剤及び光安定剤の例は、WO 04/074328の12頁、9行目～14頁、23行目に開示されていて、これらの開示を参照して本明細書に取り入れることとする。

【0154】

光重合を促進するために、成分(d)としてアミン、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、エチル - p - ジメチルアミノベンゾエート、2 - (ジメチルアミノ)エチルベンゾエート、2 - エチルヘキシル - p - ジメチルアミノベンゾエート、オクチル - パラ - N,N - ジメチルアミノベンゾエート、N - (2 - ヒドロキシエチル) - N - メチル - パラ - トルイジン又はミヒラーのケトンを加えることができる。アミンの作用は、ベンゾフェノンタイプの芳香族ケトンを加えることにより強化できる。酸素スカベンジャーとして使用できるアミンの例は、EP 339841に記載されているような置換されているN,N - ジアルキルアニリンである。その他の促進剤、コイニシエーター及び自動酸化剤は、例えば、EP 438123、GB 2180358及びJP 公開平6-68309に記載されているようなチオール、チオエーテル、ジスルフィド、ホスホニウム塩、ホスフィンオキシド又はホスフィンである。

20

【0155】

更に、当該分野で慣用である連鎖移動剤を成分(d)として本発明による組成物に加えることもできる。この例は、メルカプタン、アミン及びベンゾチオアゾールである。

30

【0156】

光重合は、更なる感光剤又はコイニシエーター(成分(d)として)の添加により加速させることもでき、これはスペクトル感度をシフトさせるか又は広げる。これらは、特に芳香族化合物、例えばベンゾフェノン及びそれらの誘導体、チオキサントン及びそれらの誘導体、アントラキノン及びそれらの誘導体、クマリン及びフェノチアジン及びそれらの誘導体、また3 - (アロイルメチレン)チアゾリン、ロダニン、カンファーキノン、エオシン、ロダミン、エリトロシン、キサンテン、チオキサンテン、アクリジン、例えば、9 - フェニルアクリジン、1,7 - ビス(9 - アクリジニル)ヘプタン、1,5 - ビス(9 - アクリジニル)ペンタン、シアニン及びメロシアニン染料である。

【0157】

40

硬化プロセスは、光増感剤を特に着色された(例えば、二酸化チタンで)組成物中に添加することにより補助でき、また熱条件下にフリーラジカルを形成する成分、例えば、2,2' - アゾビス(4 - メトキシ - 2,4 - ジメチルバレロニトリル)、トリアゼン、ジアゾスルフィド、ペンタ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ーボネート、例えば、EP 245639に記載されているようなt - ブチルヒドロペルオキシドを添加することによっても補助できる。

【0158】

本発明による組成物は、更なる添加剤(d)として光還元性染料、例えば、キサンテン - 、ベンゾキサンテン - 、ベンゾチオキサンテン、チアジン - 、ピロニン - 、ポルフィリン - 又はアクリジン染料及び/又は照射により分離できるトリハロゲンメチル化合物を有

50

してもよい。類似した組成物は、例えば、EP 445624に記載されている。

【0159】

当該分野で公知である更なる添加剤を成分(d)として加えてもよい。例としては流動改善剤、定着剤、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン及び3-メルカプトプロピルトリメトキシシランである。界面活性剤、蛍光増白剤、顔料、染料、湿潤剤、レベリング助剤、分散剤、凝集防止剤、抗酸化剤又は充填剤は、添加剤(d)の更なる例である。

10

【0160】

厚くかつ着色された被覆を硬化するために、例えば、US 5013868に記載されているようなガラス小球体又は微粉ガラス繊維を加えるのが適切である。

【0161】

更に適切な成分(d)は、既に先に述べた界面活性剤及び分散剤ならびにその他の成分、特に調製物において顔料又は着色剤の塗布を補助するための成分である。

【0162】

顔料を簡単に分散させ、かつ得られた顔料分散液を安定化させるために顔料に表面処理を行うのがよい。表面処理剤は、例えば、界面活性剤、ポリマー分散剤、一般的なテキスチャー改善剤、顔料誘導体及びこれらの混合物である。本発明による着色剤組成物が、少なくとも1つのポリマー分散剤及び/又は少なくとも1つの顔料誘導体を含む場合が特に有利である。

20

【0163】

適切な界面活性剤には、アニオン界面活性剤、例えば、アルキルベンゼンスルホネート又はアルキルナフタレンスルホネート、アルキルスルホスクシネート又はナフタレンホルムアルデヒドスルホネートが含まれ；カチオン界面活性剤には、例えば第四級塩、例えば、ベンジルトリブチルアンモニウムクロリドが含まれ、また非イオン性又は両性界面活性剤は、例えば、それぞれポリエチレン界面活性剤及びアルキル-又はアミドプロピルベタインである。

30

【0164】

界面活性剤の例証には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル及びポリオキシエチレンオレイルエーテル；ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、例えば、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル及びポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル；ポリエチレングリコールジエステル、例えば、ポリエチレングリコールジラウレート及びポリエチレングリコールジステアレート；ソルビタン脂肪酸エステル；脂肪酸変性ポリエステル；第三級アミン変性ポリウレタン；ポリエチレンイミン；KP(信越化学工業株式会社の製品)、Polyflow(共栄社化学株式会社の製品)、F-Top(Tochem Products Co., Ltdの製品)、MEGAFAC(大日本インキ化学工業の製品)、Fluorad(住友スリーエム株式会社の製品)、Asahi Guard and Surflon(旭硝子株式会社の製品)の商品名で得られるもの及びそのような物が含まれる。

40

【0165】

これらの界面活性剤は単独で又は2種以上の混合物の形で使用してもよい。

【0166】

界面活性剤は、一般的に着色組成物の100質量部に対して、50質量部以下の量、有利には0~30質量部の量で使用してもよい。

【0167】

50

ポリマー分散剤には、顔料親和基を有する高分子量ポリマーが含まれる。例は以下のものである：例えば、スチレン誘導体、(メタ)アクリレート及び(メタ)アクリルアミドから成るランダムコポリマー、及び後変性により変性されたランダムコポリマー；ブロックコポリマー及び/又は例えばスチレン誘導体、(メタ)アクリレート及び(メタ)アクリルアミドから成るコームポリマー、及びブロックコポリマー及び/又は後変性により変性されたコームポリマー；ポリエチレンイミン、これは例えばポリエステルでクラフトされる；ポリアミン、これは例えばポリエステルでクラフトされる；及び多くの種類の(変性された)ポリウレタン。

【0168】

ポリマー分散剤を使用してもよい。適切なポリマー分散剤は、例えば、BKY社のDISPERBYK(登録商標)101、115、130、140、160、161、162、163、164、166、168、169、170、171、180、182、2000、2001、2009、2020、2025、2050、2090、2091、2095、2096、2150、Ciba's Ciba(登録商標)EFKA(登録商標)4008、4009、4010、4015、4046、4047、4050、4055、4060、4080、4300、4310、4330、4340、4400、4401、4402、4403、4406、4500、4510、4520、4530、4540、4550、4560、味の素Fine Techno社のPB(登録商標)711、821、822、823、824、827、Lubrizol社のSOLSPERSE(登録商標)1320、13940、17000、20000、21000、24000、26000、27000、28000、31845、32500、32550、32600、33500、34750、36000、36600、37500、39000、41090、44000、53095及びこれらの組合せである。

【0169】

Ciba(登録商標)EFKA(登録商標)4046、4047、4060、4300、4310、4330、4340、DISPERBYK(登録商標)161、162、163、164、165、166、168、169、170、2000、2001、2020、2050、2090、2091、2095、2096、2105、2150、PB(登録商標)711、821、822、823、824、827、SOLSPERSE(登録商標)24000、31845、32500、32550、32600、33500、34750、36000、36600、37500、39000、41090、44000、53095及びこれらの組合せを分散剤として使用するのが有利である。

【0170】

適切なテキスチャー改善剤は、例えば、脂肪酸、例えばステアリン酸又はベヘン酸、及び脂肪酸アミン、例えば、ラウリルアミン及びステアリルアミンである。更に、脂肪族アルコール又はエトキシ化脂肪族アルコールポリオール、例えば、脂肪族1,2-ジオール又はエポキシ化大豆油、ワックス、樹脂酸及び樹脂酸塩をこの目的に使用してもよい。

【0171】

適切な顔料誘導体は、例えば、銅フタロシアニン誘導体、例えば、Ciba's Ciba(登録商標)EFKA(登録商標)6745、Lubrizol's SOLSPERSE(登録商標)5000、12000、BKY社のSYNERGIST 2100及びアゾ誘導体、例えば、Ciba(登録商標)EFKA(登録商標)6750、SOLSPERSE(登録商標)22000及びSYNERGIST 2105である。

【0172】

顔料用の上記の分散剤及び界面活性剤は、例えば、本発明の組成物において使用され、これはレジスト調製物として特にカラーフィルター調製物において使用される。

【0173】

本発明の対象は、更なる添加剤(d)として、分散剤又は分散剤の混合物を含み、かつ更なる添加剤(d)として、顔料又は顔料の混合物を含んでいる上記のような光重合可能な組成物である。

【0174】

添加剤(d)の選択は、適用分野及び当該分野に必要な特性に応じて行うことができる。上記の添加剤は、当該分野で慣用であり、従って個々の用途に通常である量で添加される。

【0175】

結合剤(e)も新規の組成物に添加できる。これは、光重合可能な化合物が液体又は粘性物質である場合に特に便利である。バインダーの量は、例えば、全体の固体含量に対して2~98質量%、有利には5~95質量%、特に20~90質量%である。バインダー

10

20

30

40

50

の選択は、適用分野及び当該分野に必要な特性、例えば、水性系又は有機溶剤系中での現像能力、基板への接着及び酸素への感度に応じて行うことができる。

【0176】

適切なバインダーの例は、約2000～2000000、有利には3000～1000000の分子量を有するポリマーである。

【0177】

アルカリで現像可能なバインダーとして、例えば、分子中に1つ以上の酸基と1つ以上の重合可能な不飽和結合を有する重合可能な化合物のホモポリマー、又はこれらの2つ以上の種類のコポリマー、及びこれらの化合物と共重合可能な1つ以上の不飽和結合を有し、かつ酸基を有さない1つ以上の重合可能な化合物のコポリマーを使用できる。このような化合物は、分子内に1つ以上の酸基と、1つ以上の重合可能な不飽和結合を有する1つ以上の低分子化合物を、前記化合物と共重合可能な1つ以上の不飽和結合を有し、かつ酸基を有さない1つ以上の重合可能な化合物と共重合することにより得ることができる。酸基の例は、-COOH基、-SO₃H基、-SO₂NHCO-基、フェノール性ヒドロキシ基、-SO₂NH-基、及び-CO-NH-CO-基である。これらの中で、-COOH基を有する高分子化合物が特に有利である。

【0178】

分子内に1個以上の-COOH基と1個以上の重合可能な不飽和結合を有する重合可能な化合物の例は、(メタ)アクリル酸、2-カルボキシエチル(メタ)アクリル酸、2-カルボキシプロピル(メタ)アクリル酸、クロトン酸、シンナム酸、モノ[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]スクシネート、モノ[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]アジペート、モノ[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]フタレート、モノ[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]ヘキサヒドロフタレート、モノ[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]マレエート、モノ[2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル]スクシネート、モノ[2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル]アジペート、モノ[2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル]フタレート、モノ[2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル]ヘキサヒドロフタレート、モノ[2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル]マレエート、モノ[2-(メタ)アクリロイルオキシブチル]スクシネート、モノ[2-(メタ)アクリロイルオキシブチル]アジペート、モノ[2-(メタ)アクリロイルオキシブチル]フタレート、モノ[2-(メタ)アクリロイルオキシブチル]ヘキサヒドロフタレート、モノ[2-(メタ)アクリロイルオキシブチル]マレエート、3-(アルキルカルバモイル)アクリル酸、-クロロ-アクリル酸、マレイン酸、モノエステル化マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、無水マレイン酸及び-カルボキシポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレートである。

【0179】

コポリマーの有利な例は、メチル(メタ)アクリレートと(メタ)アクリル酸のコポリマー、ベンジル(メタ)アクリレートと(メタ)アクリル酸のコポリマー、メチル(メタ)アクリレート/エチル(メタ)アクリレートと(メタ)アクリル酸のコポリマー、ベンジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸とスチレンのコポリマー、ベンジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸及び2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートのコポリマー、メチル(メタ)アクリレート/ブチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸とスチレンのコポリマー、メチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸とヒドロキシフェニル(メタ)アクリレートのコポリマー、メチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸とポリメチル(メタ)アクリレートマクロモノマーのコポリマー、ベンジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸とポリメチル(メタ)アクリレートマクロモノマーのコポリマー、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、スチレンと(メタ)アクリル酸のコポリマー、メチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸とポリスチレンマクロモノマーのコポリマー、ベンジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸とポリスチレンマクロモノマーのコポリマー、ベンジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、2-ヒドロキ

10

20

30

40

50

シブロピル(メタ)アクリレートとポリスチレンマクロモノマーのコポリマー、
 ベンジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、2-ヒドロキシ-3-フェノキシ
 プロピル(メタ)アクリレートとポリメチル(メタ)アクリレートマクロモノマーのコポリ
 マー、メチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル(メタ)
)アクリレート及びポリスチレンマクロモノマーのコポリマー、ベンジル(メタ)アクリ
 レート、(メタ)アクリル酸、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとポリメチル
 (メタ)アクリレートマクロモノマーのコポリマー、
 N-フェニルマレイミド、ベンジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸とスチレン
 のコポリマー、
 ベンジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、N-フェニルマレイミド、モノ-[10
 2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]スクシネートとスチレンのコポリマー、
 アリル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、N-フェニルマレイミド、モノ-[2
 -(メタ)アクリロイルオキシエチル]スクシネートとスチレンのコポリマー、
 ベンジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、N-フェニルマレイミド、グリセ
 ロールモノ(メタ)アクリレートとスチレンのコポリマー、
 ベンジル(メタ)アクリレート、-カルボキシポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリ
 レート、(メタ)アクリル酸、N-フェニルマレイミド、グリセロールモノ(メタ)アク
 リレートとスチレンのコポリマー、及び
 ベンジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、N-シクロヘキシルマレイミドと
 スチレンのコポリマーである。

10

20

【0180】

本発明の範囲内での“(メタ)アクリレート”という用語は、アクリレートならびに相応
 のメタクリレートを意味する。

【0181】

ビニルベンゼンスルホン酸と2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホ
 ン酸は、1個以上の-SO₃H基と1個以上の重合可能な不飽和結合を有する重合可能な化合
 物の例である。

【0182】

N-メチルスルホニル(メタ)アクリルアミド、N-エチルスルホニル(メタ)アクリ
 ルアミド、N-フェニルスルホニル(メタ)アクリルアミド及びN-(p-メチルフェニ
 ルスルホニル)(メタ)アクリルアミドは、1個以上の-SO₂NHCO-基と1個以上の重合
 可能な不飽和結合を有する重合可能な化合物の例である。

30

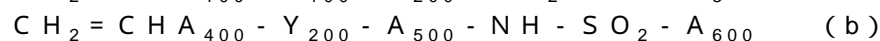
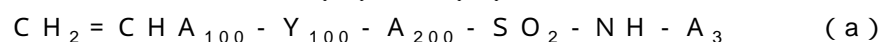
【0183】

分子内に1個以上のフェノール性ヒドロキシル基と1個以上の重合可能な不飽和結合を
 有する重合可能な化合物の例には、ヒドロキシフェニル(メタ)アクリルアミド、ジヒド
 ロキシフェニル(メタ)アクリルアミド、ヒドロキシフェニル-カルボニルオキシエチル
 (メタ)アクリレート、ヒドロキシフェニルオキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロ
 キシフェニルチオエチル(メタ)アクリレート、ジヒドロキシフェニルカルボニルオキシ
 エチル(メタ)アクリレート、ジヒドロキシフェニルオキシエチル(メタ)アクリレート
 、及びジヒドロキシ-フェニルチオエチル(メタ)アクリレートが含まれる。

40

【0184】

分子内に1個以上の-SO₂NH-基と1個以上の重合可能な不飽和結合を有する重合可能
 な化合物の例には、式(a)又は(b)：



により示される化合物が含まれる。前記式中、Y₁₀₀とY₂₀₀は、-COO-、-CONA₇₀₀-又
 は単結合を示し、A₁₀₀とA₄₀₀は、それぞれH又はCH₃を示し、A₂₀₀とA₅₀₀は、それ
 ぞれ場合により置換基を有するC₁~C₁₂-アルキレン、シクロアルキレン、アリーレン
 又はアラルキレン、又はエーテル基とチオエーテル基が挿入されているC₂~C₁₂-アル
 キレン、シクロアルキレン、アリーレン又はアラルキレンを表し、A₃₀₀とA₆₀₀は、それ

50

ぞれH、場合により置換基、シクロアルキル基、アリール基、又はアラルキル基を有する $C_1 \sim C_{12}$ -アルキルを表し、かつ A_{700} は、H、場合により置換基、シクロアルキル基、アリール基、又はアラルキル基を有する $C_1 \sim C_{12}$ -アルキルを表す。

【0185】

1個以上の -CO-NH-CO 基と1個以上の重合可能な不飽和結合を有する重合可能な化合物には、マレイミドとN-アクリロイル-アクリルアミドが含まれる。これらの重合可能な化合物は、-CO-NH-CO 基を有する高分子量化合物になり、その際、重合により初めの鎖と一緒に環が形成される。更に、それぞれ -CO-NH-CO 基を有するメタクリル酸誘導体とアクリル酸誘導体も同様に使用できる。このようなメタクリル酸誘導体とアクリル酸誘導体には、例えば、メタクリルアミド誘導体、例えば、N-アセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-ブタノイルメタクリルアミド、N-ペンタノイルメタクリルアミド、N-デカノイルメタクリルアミド、N-ドデカノイルメタクリルアミド、N-ベンゾイルメタクリルアミド、N-(p-メチルベンゾイル)メタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリルアミド、N-(ナフチル-カルボニル)-メタクリルアミド、N-(フェニルアセチル)-メタクリル-アミド及び4-メタクリロイルアミノフタルイミド及びこれらと同じ置換基を有するアクリルアミド誘導体が含まれる。これらの重合可能な化合物は重合されて、側鎖中に -CO-NH-CO- 基を有する化合物になる。

【0186】

1個以上の重合可能な不飽和結合を有し、酸基を有さない重合可能な化合物の例には、次のものから選択される重合可能な不飽和結合を有する化合物が含まれる：

(メタ)アクリル酸のエステル、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、メトキシフェニル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシプロピル(メタ)アクリレート、メトキシジプロピレングリコール(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル(メタ)アクリレート、アミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、アミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、2-メチルグリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシブチル(メタ)アクリレート、6,7-エポキシヘプチル(メタ)アクリレート；ビニル芳香族化合物、例えば、スチレン、-メチルスチレン、ビニルトルエン、p-クロロスチレン、ポリクロロスチレン、フルオロスチレン、プロモスチレン、エトキシメチルスチレン、メトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、ジメトキシスチレン、ビニルベンジルメチルエーテル、ビニルベンジルグリシジルエーテル、インデン、1-メチリデン；ビニル又はアリルエステル、例えば、酢酸ビニル、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルピバレート、ビニルベンゾエート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルボレート、ビニルカプロエート、ビニルクロロアセテート、ビニルジクロロアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、酢酸ビニル、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニルフェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート、ビニルサリシレート、ビニルクロロベンゾエート、ビニルテトラクロロベンゾエート、ビニルナフトエート、アリルアセテート、アリルプロピオネート

、アリルブチレート、アリルピバレート、アリルベンゾエート、アリルカルロエート、ア
リルステアレート、アリルアセトアセテート、アリルラクテート、ビニルエーテル又はア
リルエーテル、例えば、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルヘキシル
エーテル、ビニルオクチルエーテル、ビニルエチルヘキシルエーテル、ビニルメトキシエ
チルエーテル、ビニルエトキシエチルエーテル、ビニルクロロエチルエーテル、ビニルヒ
ドロキシエチルエーテル、ビニルチルブチルエーテル、ビニルヒドロキシエトキシエチル
エーテル、ビニルジメチルアミノエチルエーテル、ビニルジエチルアミノエチルエーテル
、ビニルブチルアミノエチルエーテル、ビニルベンジルエーテル、ビニルテトラヒドロフ
ルフリルエーテル、ビニルフェニルエーテル、ビニルトリルエーテル、ビニルクロロフェ
ニルエーテル、ビニルクロロエチルエーテル、ビニルジクロロフェニルエーテル、ビニル
ナフチルエーテル、ビニルアントリルエーテル、アリルグリシジルエーテル；

アミドタイプの不飽和化合物、例えば、(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)
)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジブチル(メタ)アク
リルアミド、N,N-ジエチルヘキシル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジシクロヘキシル(メ
タ)アクリルアミド、N,N-ジフェニル(メタ)アクリルアミド、N-メチル-N-フェ
ニル(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチル(メタ)アクリルアミド
、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-プロピル
(メタ)アクリルアミド、N-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル(メ
タ)アクリルアミド、N-ヘブチル(メタ)アクリルアミド、N-オクチル(メタ)アクリ
ルアミド、N-エチルヘキシル(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル(メタ)ア
クリルアミドシクロヘキシル、N-ベンジル(メタ)アクリルアミド、N-フェニル(メタ)
)アクリルアミド、N-トリル(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシフェニル(メタ)
アクリルアミド、N-ナフチル(メタ)アクリルアミド、N-フェニルスルホニル(メタ)
アクリルアミド、N-メチルフェニルスルホニル(メタ)アクリルアミド、及びN-(メタ)
)アクリロイルモルホリン、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド
、N-ブトキシアクリルアミド；ポリオレフィンタイプの化合物、例えば、ブタジエン、
イソプレン、クロロプレン及び類似物；

(メタ)アクリロニトリル、メチルイソプロペニルケトン、マレイミド、N-フェニルマ
レイミド、N-メチルフェニルマレイミド、N-メトキシフェニルマレイミド、N-シクロ
ヘキシルマレイミド、N-アルキルマレイミド、無水マレイン酸、ポリスチレンマクロモ
ノマー、ポリメチル(メタ)アクリレートマクロモノマー、ポリブチル(メタ)アクリレ
ートマクロモノマー；クロトネート、例えば、ブチルクロトネート、ヘキシルクロトネ
ート、グリセリンモノクロトネート；及びイタコネート、例えば、ジメチルイタコネート、
ジエチルイタコネート、ジブチルイタコネート及びマレエート又はフマレート、例えば、
ジメチルマレエート、ジブチルフマレート。

【0187】

これらは、同様にヒドロキシスチレンホモポリマー又はコポリマー、又はノボラックタ
イプのフェニル樹脂として使用できる。例としては、ポリ(ヒドロキシスチレン)及びポリ
(ヒドロキシスチレン-コビニルシクロヘキサノール)、ノボラック樹脂、クレゾール
ノボラック樹脂、及びハロゲン化フェノールノボラック樹脂である。より具体的には、例
えば、コモノマーとしてのスチレンとのメタクリル酸コポリマー、アクリル酸コポリマー
、イタコン酸コポリマー、クロトン酸コポリマー、無水マレイン酸コポリマー及びマレイ
ン酸コポリマーが含まれ、ならびに部分的にエステル化されたマレイン酸コポリマーが含
まれ、これらは例えばJP 59-44615-B4(本明細書内で使用されている"JP-B4"という用語
は特開平を意味する)、JP 54-34327-B4、JP 58-12577-B4及びJP 54-25957-B4、JP 59-53
836-A、JP 59-71048-A、JP 60-159743-A、JP 60-258539-A、JP 1-152449-A、JP 2-199403
-A及びJP 2-199404Aに記載されていて、これらのコポリマーは、US 5650263に開示されて
いるように更にアミンと反応することができる；更に、側鎖中にカルボキシル基を有する
セルロース誘導体を使用することができ、かつ特に有利なものはベンジル(メタ)アクリ
レートと(メタ)アクリル酸のコポリマーならびにベンジル(メタ)アクリレート、(メ

タ) アクリル酸とその他のモノマーのコポリマーであり、例えば、これらはUS 4139391、JP 59-44615-B4、JP 60-159743-A及びJP 60-258539-Aに記載されている。

【0188】

溶剤で現像可能バインダーポリマーの例は、ポリ(アルキルメタクリレート)、ポリ(アルキルアクリレート)、ポリ(ベンジルメタクリレート-コヒドロキシエチルメタクリレート-コメタクリル酸)、ポリ(ベンジルメタクリレート-コメタクリル酸); セルロースエステル、セルロースエーテル、例えば、セルロースアセテート、セルロースアセトブチレート、メチルセルロース、エチルセルロース; ポリビニルブチラル、ポリビニルホルマール、環化ゴム、ポリエーテル、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド及び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、塩化ポリオレフィン、塩化ポリビニル、ビニルクロリド/ビニリデンコポリマー、ビニリデンクロリドとアクリロニトリルのコポリマー、メチルメタクリレート及び酢酸ビニル、酢酸ポリビニル、コポリ(エチレン/酢酸ビニル)、例えば、ポリカプロラクタム及びポリ(ヘキサメチレンアジパミド)及びポリエステル、例えば、ポリ(エチレングリコールテレフタレート)及びポリ(ヘキサメチレングリコールスクシネート)及びポリイミドバインダー樹脂である。

10

【0189】

本発明におけるポリイミドバインダーは、溶剤可溶性ポリイミド又はポリイミド前駆体、例えば、ポリ(アミド酸)である。

【0190】

20

バインダーポリマー(e)を含んでいる光重合可能な組成物、特にメタクリレートとメタクリル酸のコポリマーをバインダーポリマー(e)としてを含んでいる光重合可能な組成物が有利である。

【0191】

更に有利であるのは、例えば、JP 10-171119-Aに記載されている特にカラーフィルターで使用するためのポリマーのバインダー成分である。

【0192】

光重合可能な組成物は、様々な目的で使用でき、例えば、印刷インク、例えばスクリーン印刷インク、オフセット印刷又はフレキソ印刷用のインク、インクジェットインク、シートフィードインク、電子写真インク、インタグリオインキ、透明仕上げとして、白色又は着色仕上げとして(例えば、木材もしくは金属用)、粉末塗料として、被覆材料として(特に、紙、木材、金属又はプラスチック用)、建物及び道路標識を形成するための日光で硬化可能な被覆として、写真再現技法用の、ホログラフィック記録材料用の、画像記録技法用の、又は印刷版、オフセット印刷版又はフレキソ印刷版を製造するため(これらは、有機溶剤又はアルカリ水溶液で現像できる)、スクリーン印刷用のマスクを製造するため、歯科用充填物として、接着剤として、感圧接着剤として、ラミネート樹脂として、エッチレジストとして、ソルダーレジストとして、電気めっき用レジストとして、又は永久レジストとして、液体フィルム及びドライフィルムの両方として、光構造化誘電体として、プリント基板及び電子回路用の、様々なディスプレイアプリケーション用のカラーフィルターを製造するためのレジストとして、又はプラズマディスプレイパネル及びELディスプレイの製造プロセスにおいて構造物を作るためのレジストとして使用できる(これらは、例えば、US 5853446、EP 863534、JP 09-244230-A、JP 10-62980-A、JP 08-171863-A、US 5840465、EP 855731、JP 05-271576-A、JP 05-67405-Aに記載されている)、またホログラフィックデータストレージ(HDS)を製造するため、光スイッチを製造するため、光学格子(干渉格子)を製造するため、光回路、マス硬化(透過モールドにおけるUV硬化)により、又は例えば、US 4575330に記載されているようなステレオリトグラフィ技法により三次元製品を製造するため、コンポジット材料を製造するため(例えば、スチレンポリエステル、これは所望の場合にガラス繊維及び/又はその他の繊維ならびにその他の助剤を含有していてもよい)及び電子部材及び集積回路を被覆又はシーリングするためのその他の厚層組成物、又は光ファイバー用の被覆として、又は光学レンズ、例えば、コンタ

30

40

50

クトレンズ又はフレネルレンズを製造するために使用される。本発明による組成物は、更に医療用装置、補助剤又はインプラントを製造するためにも適切である。更に、本発明による組成物は、例えば、DE 19700064とEP 678534に記載されているように、サーモトロピック特性を有するゲルを製造するためにも適切である。

【0193】

更に新規の光開始剤混合物を、エマルジョン重合、パール重合又は懸濁重合用の開始剤として、液晶モノマー及びオリゴマーを規則正しい状態に固定するための重合開始剤として、又は有機材料上に染料を固定するための開始剤として用いてもよい。

【0194】

被覆材料では、プレポリマーとポリ不飽和モノマーの混合物を用いてもよく、これは更にモノ不飽和モノマーを含んでいてもよい。これは本明細書中で最初に被覆フィルムの特性を記載したプレポリマーであり、これを変化させることで当業者は硬化フィルムの特性に影響を与えることができる。ポリ不飽和モノマーは、フィルムを不溶性にさせ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、これは溶剤を用いる必要なく粘度を下げるために使用される。

【0195】

不飽和ポリエステル樹脂は、通常モノ不飽和モノマーと一緒に、有利にはスチレンと一緒に2成分系で使用される。フォトレジストには、DE 2308830に記載されているように、特定の1成分系、例えばポリマレイミド、ポリカルコン又はポリイミドが頻繁に使用される。

【0196】

新規の光開始剤混合物は、放射線硬化性粉末塗料を重合するために使用することもできる。粉末塗料は、固体樹脂及び反応性二重結合を含有するモノマーをベースとすることができ、これらは、例えばマレエート、ビニルエーテル、アクリレート、アクリルアミド及びこれらの混合物である。フリーラジカルUV硬化粉末塗料は、不飽和ポリエステル樹脂と固体アクリルアミド（例えばメチルメチルアクリルアミドグリコレート）及び新規のフリーラジカル光開始剤を混合することにより調製でき、このような調製物は、例えば、M. Wittig and Th. Gohmannによる文献"Radiation Curing of Powder Coating", Conference Proceedings, Radtech Europe 1993に記載されている。粉末塗料は、例えば、DE 4228514とEP 636669に記載されているようなバインダーを含有することもできる。

【0197】

フリーラジカルによるUV硬化性粉末塗料は、不飽和ポリエステル樹脂と固体アクリレート、メタクリレート又はビニルエーテル、及び新規の光開始剤（又は光開始剤混合物）を混合することにより調製できる。粉末塗料は、例えば、DE 4228514とEP 636669に記載されているようなバインダーを有してもよい。UV硬化性粉末塗料は、更に白色又は着色顔料を有していてもよい。例えば、有利にはルチル二酸化チタンは、優れた隠蔽力の硬化粉末塗料を得るために50質量%までの濃度で用いてもよい。該方法は、通常は基板、例えば金属又は木材上への粉末の静電的又はトライボロジー静電噴霧し、粉末を加熱により溶融し、かつ滑らかなフィルムが形成された後に、例えば、中圧水銀ランプ、メタルハライドランプ又はキセノンランプを用いて、紫外線及び/又は可視光で被覆の放射線硬化を行う。熱硬化性被覆に対する放射線硬化性粉末塗料の特別な利点は、滑らかで、ハイグロスコーティングの形成を確実にするために、粉末粒子を溶融した後の流れ時間を遅らせることができることである。熱硬化性系とは反対に、放射線硬化性粉末塗料は、それらの寿命を短くする不所望な影響を与えることなく、低温で溶融するために調製することができる。このため、これらは例えば木材やプラスチックのように熱に敏感な基板用の被覆としても適切である。新規の光開始剤系に加えて、粉末塗料調製物には、UV吸収剤も含まれる。適切な例は、1.-8に記載されている。

【0198】

新規の光硬化性組成物は、例えば、あらゆる種類の基板用の被覆材料として適切である。基板の例は、木材、テキスタイル、紙、セラミック、ガラス、プラスチック、例えば、

ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリオレフィン又はセルロースアセテート（特にフィルムの形）ならびに、金属、例えば、Al、Cu、Ni、Fe、Zn、Mg又はCo及びGaAs、Si又はSiO₂であり、これらは、例えば保護層又は印刷インクを塗布するか、又は画像に応じた露光を用いて画像を生じる意図がある。

【0199】

新規の放射線感受性組成物は、更に、光に極めて高い感度を有し、かつアルカリ水性媒体中で膨潤せずに現像できるネガレジストとしての用途がある。これらは、凸版印刷、平版印刷、グラビア印刷用の印刷形、又はスクリーン印刷形を製造するため、凸版コピー、例えば、点字文字を作るため、スタンプを製造するため、ケミカルミリングにおいて使用するため、又は集積回路の製造においてマクロレジストとして適切である。更に、組成物を光パターン形成可能な誘電層又は被覆、封入材料として及びコンピューターチップ、プリント基板及びその他の電気もしくは電子部材の製造において被覆を絶縁するために使用してもよい。可能な層支持体及び被覆基板の加工条件は様々である。

10

【0200】

新規の組成物は、光感受性熱硬化性樹脂組成物ならびに該組成物の使用によるソルダーレジストパターンを形成する方法及びより詳細にはプリント基板を製造するための材料として有用であり、金属製品の精密成形加工、ガラス及び石製品のエッチング、プラスチック製品のレリーフ及び印刷版の製造、特にプリント基板のソルダーレジストとして有用である新規の光感受性熱硬化性樹脂組成物に関し、かつパターンを有するフォトマスクにより樹脂組成物の層を選択的に化学線に露光する工程によりソルダーレジストパターンを形成し、かつ層の非露光箇所を現像する方法にも関する。

20

【0201】

ソルダーレジストは、所定の箇所をプリント基板にはんだ付けする際に、溶融はんだが不適当な部分に接着してしまうことを防ぎ、かつ回路を保護する目的で使用される。従って、高い接着性、絶縁抵抗、はんだ付け温度への耐性、溶剤耐性、耐アルカリ性、耐酸性及び耐めっき性のような特性を有する必要がある。

【0202】

本発明による光硬化性組成物は、高い熱安定性と、酸素による障害に十分な耐性を有するので、これらはカラーフィルター、又はカラーモザイク系、例えば、EP320264に記載されているようなものを製造するために特に適切である。カラーフィルターは、通常は、LCDのようなフラットパネルディスプレイ、PDP（プラズマパネルディスプレイ）、EL（エレクトロルミネセンス）ディスプレイ及びプロジェクション系、イメージセンサー、CCD（電荷結合素子）ならびにスキャナー、デジタルカメラ及びビデオカメラ用のCMOS（相補型金属酸化半導体）センサーを製造する際に用いられる。

30

【0203】

カラーフィルターは、ガラス基板上に赤、緑及び青色ピクセルとブラックマトリックスを形成することにより作られる。これらのプロセスでは、本発明による光硬化性組成物を用いることができる。特に有利な使用法は、赤、緑及び青色の着色材料、染料及び顔料を、本発明による感光性樹脂組成物に添加し、基板を組成物で被覆し、被覆を短い熱処理で乾燥させ、パターンに応じて被覆を化学線に露光し、引き続き、パターンをアルカリ現像水溶液中で現像し、かつ場合により熱処理することから成る。従って、この方法で引き続き、赤、緑及び青色に着色した被覆を所望の順番で互いの上に塗布することで、赤、緑及び青色ピクセルを有するカラーフィルター層を製造することができる。

40

【0204】

基板上に感光性樹脂組成物を被覆し、かつ乾燥させる方法に加えて、本発明の感光性樹脂組成物を層移動材料にも使用できる。すなわち、感光性樹脂組成物は、層に応じて一時的な支持体上、有利にはポリエチレンテレフタレートフィルム上に直接に設けられるか、又は酸素遮蔽層と剥離層、又は剥離層と酸素遮蔽層が設けられているポリエチレンテレフタレートフィルム上に設けられる。通常は、取り扱いを保護するために、合成樹脂製の除去可能なカバーシートがこの上に積層される。同様に、アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層と

50

中間層が一時的な基板上に設けられた層構造ならびに更なる感光性樹脂組成物層をこの上に設けることもできる (JP 5-173320-A)。

【0205】

金属担体、ガラス、セラミックス又は合成樹脂フィルムは、例えば、カラーフィルター用の担体として使用できる。ガラス及び透明で、かつ優れた寸法安定性を有する合成樹脂フィルムが特に有利である。

【0206】

感光性樹脂組成物層の厚さは、通常は0.1～50マイクロメートル、特に0.5～5マイクロメートルである。

【0207】

現像は、適切な現像溶液で重合されなかった箇所を洗い流すことにより行われる。このプロセスは、複数の色を有する画像を形成するまで繰り返される。

【0208】

本発明による感光性樹脂組成物がアルカリ可溶性樹脂又はアルカリ可溶性モノマーもしくはオリゴマーを含有する場合には、アルカリ性物質の希釈水溶液を本発明による感光性樹脂組成物の現像溶液として使用でき、かつ更に少量の水と混合可能な有機溶剤をこれに加えることにより製造された現像溶液を同様に含めてもよい。

【0209】

適切なアルカリ性材料の例には、アルカリ性金属水酸化物 (例えば、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウム)、アルカリ性金属カーボネート (例えば、炭酸ナトリウム及び炭酸カリウム)、アルカリ金属重炭酸塩 (例えば、重炭酸ナトリウム及び重炭酸カリウム)、アルカリ金属ケイ酸塩 (例えば、ケイ酸ナトリウム及びケイ酸カリウム)、アルカリ性金属メタケイ酸塩 (例えば、メタケイ酸ナトリウム及びメタケイ酸カリウム)、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、モルホリン、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド (例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド) 又はリン酸三ナトリウムである。アルカリ性物質の濃度は、0.01～30質量%であり、pHは有利には8～14である。

【0210】

水と混合可能な適切な有機溶剤には、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、ブタノール、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート、メチル-3-メトキシプロピオネート、n-ブチルアセテート、ベンジルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、2-ペンタノン、イプシロン-カプロラクトン、ガンマ-ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルリン酸アミド、エチルラクテート、メチルラクテート、イプシロン-カプロラクトン及びN-メチル-ピロリドンが含まれる。水と混合可能な有機溶剤の濃度は、0.1～30質量%である。

【0211】

公知の界面活性剤を更に加えることもできる。界面活性剤の濃度は、有利には0.001～10質量%である。

【0212】

現像液は、当業者に公知のあらゆる形で、例えば、バス溶液、パドル溶液又は噴霧液の形で使用できる。現像工程の後に濯ぎ工程を加えてもよい。

【0213】

最終的な熱処理は、有利には、現像工程の後に実施される。従って、露光により光重合される層 (以後、光硬化層と称する) を有する支持体は、電気炉内及び乾燥器内で加熱されるか、又は光硬化層は赤外電球で照射されるか又はホットプレート上で加熱される。加熱温度及び加熱時間は、使用される組成物及び形成された層厚による。一般的に、加熱は

10

20

30

40

50

有利には約 1 2 0 ～ 約 2 5 0 で、約 5 分～約 6 0 分間行われる。

【 0 2 1 4 】

本発明による組成物中に含むことができる顔料（着色カラーフィルターレジスト組成物を含む）は、有利には処理された顔料であり、例えば、アクリル樹脂、塩化ビニル - 酢酸ビニルコポリマー、マレイン酸樹脂及びエチルセルロース樹脂から成るグループから選択される少なくとも 1 つの樹脂に顔料を微細に分散させることにより作られた粉末状又はペースト状製品である。

【 0 2 1 5 】

カラーフィルターレジスト組成物用の赤色顔料は、例えば、アントラキノンタイプの顔料を単独で、ジケトピロロピロールタイプの顔料を単独で、これらの混合物、又はこれらの少なくとも 1 つと、ジアゾタイプの黄色顔料、イソインドリンタイプの黄色顔料もしくはピリミジンタイプの黄色顔料から成る混合物を含み、特に、C. I. Pigment Red 177 を単独で、C. I. Pigment Red 254 を単独で、C. I. Pigment Red 177 と C. I. Pigment Red 254 の混合物、又は C. I. Pigment Red 177 と C. I. Pigment Red 254 の少なくとも 1 つのメンバーと、C. I. Pigment Yellow 83、C. I. Pigment Yellow 139、C. I. Pigment Yellow 150 又は C. I. Pigment Yellow 215 から成る混合物を有する（"C. I." は、当業者に周知であり、かつ公的に市販されているカラーインデックスを示す）。

【 0 2 1 6 】

顔料の更に適切な例は、C. I. Pigment Red 9, 97, 105, 122, 123, 144, 149, 168, 176, 179, 180, 185, 202, 207, 209, 214, 220, 221, 222, 242, 244, 255, 264, 272, 及びブロム化ジケトピロロピロール及び C. I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 17, 20, 24, 31, 53, 55, 93, 95, 109, 110, 128, 129, 138, 139, 150, 153, 154, 155, 166, 168, 185, 199, 213 及び C. I. Pigment Orange 43, 71 及び 73 である。

【 0 2 1 7 】

赤色用の染料の例は、C. I. Solvent Red 25, 27, 30, 35, 49, 83, 89, 100, 122, 138, 149, 150, 160, 179, 218, 230、C. I. Direct Red 20, 37, 39, 44 及び C. I. Acid Red 6, 8, 9, 13, 14, 18, 26, 27, 51, 52, 87, 88, 89, 92, 94, 97, 111, 114, 115, 134, 145, 151, 154, 180, 183, 184, 186, 198、C. I. Basic Red 12, 13、C. I. Disperse Red 5, 7, 13, 17 及び 58 である。赤色染料は、黄色染料及び / 又は橙色染料と組み合わせて使用できる。

【 0 2 1 8 】

カラーフィルターレジスト組成物用の緑色顔料は、例えば、ハロゲン化フタロシアニンタイプの顔料を単独で、又はジアゾタイプの黄色顔料、キノフタロンタイプの黄色顔料、又は金属錯体との混合物を含み、特に C. I. Pigment Green 7 を単独で、C. I. Pigment Green 36 を単独で、C. I. Pigment Green 58 を単独で、又は C. I. Pigment Green 7、C. I. Pigment Green 36、C. I. Pigment Green 58 の少なくとも 1 つのメンバーと、C. I. Pigment Yellow 83、C. I. Pigment Yellow 138、C. I. Pigment Yellow 150 又は C. I. Pigment Yellow 215 から成る混合物を含む。その他の適切な緑色顔料は、C. I. Pigment Green 15, 25 及び 37 である。適切な緑色染料の例は、C. I. Acid Green 3, 9, 16 と C. I. Basic Green 1 と 4 である。

【 0 2 1 9 】

カラーレジスト組成物用の適切な青色顔料の例は、フタロシアニンタイプの顔料であり、単独で又はジオキサジンタイプのバイオレット顔料と組み合わせて使用される。例えば、C. I. Pigment Blue 15:6 を単独で、又は C. I. Pigment Blue 15:6 と C. I. Pigment Violet 23 を組み合わせて使用される。青色顔料の更なる例は、C. I. Pigment Blue 15:3、15:4、16、22、28 及び 60 及びサブ - フタロシアニンタイプの顔料である。その他の適切な顔料は、C. I. Pigment Violet 14, 19, 23, 29, 32, 37, 177 及び C. I. Orange 73 である。

【 0 2 2 0 】

適切な青色染料の例は、C. I. Solvent Blue 25, 49, 68, 78, 94、C. I. Direct Blue

10

20

30

40

50

25、86、90、108、C. I. Acid Blue 1、7、9、15、103、104、158、161、C. I. Basic Blue 1、3、9、25及びC. I. Dispersae Blue 198である。

【0221】

ブラックマトリックス用の光重合性組成物の顔料は、有利には、カーボンブラック、チタンブラック及び酸化鉄から成るグループから選択される少なくとも1つのメンバーを含む。しかし、全体として黒い外観を与えるその他の顔料の混合物を使用することもできる。例えば、C. I. Pigment Black 1、7及び31は単独で又は組合せで使用できる。

【0222】

カラーフィルター用に使用される染料のその他の例は、C. I. Solvent Yellow 2、5、14、15、16、19、21、23、56、62、77、83、93、162、104、105、114、129、130、162、C. I. Disperse Yellow 3、4、7、31、54、61、201、C. I. Direct Yellow 1、11、12、28、C. I. Acid Yellow 1、3、11、17、23、38、40、42、76、98、C. I. Basic Yellow 1、C. I. Solvent Violet 13、33、45、46、C. I. Disperse Violet 22、24、26、28、C. I. Acid Violet 49、C. I. Basic Violet 2、7、10、C. I. Solvent Orange 1、2、5、6、37、45、62、99、C. I. Acid Orange 1、7、8、10、20、24、28、33、56、74、C. I. Direct Orange 1、C. I. Disperse Orange 5、C. I. Direct Brown 6、58、95、101、173、C. I. Acid Brown 14、C. I. Solvent Black 3、5、7、27、28、29、35、45及び46である。

【0223】

カラーフィルターを製造する具体的な場合には、補色、黄色、マゼンタ、シアン及び場合により緑が赤、緑及び青の代わりに使用される。このタイプのカラーフィルター用の黄色として、上記の黄色顔料及び染料を使用できる。Magenta colorに適切な着色剤の例は、C. I. Pigment Red 122、144、146、169、177、C. I. Pigment Violet 19及び23である。シアンカラーの例は、アルミニウムフタロシアニン顔料、チタンフタロシアニン顔料、コバルトフタロシアニン顔料及びフタロシアニン顔料である。

【0224】

どの色に関しても、2種以上の顔料の組合せを使用できる。カラーフィルターの用途で特に適切であるのは、上記顔料を樹脂中に微細に分散させて製造した粉末状に加工された顔料である。

【0225】

全固形成分（様々な色の顔料と樹脂）中の顔料の濃度は、例えば、5質量%～80質量%の範囲内、特に20質量%～65質量%の範囲内である。

【0226】

カラーフィルターレジスト組成物中の顔料は、可視光（400nm～700nm）の波長よりも小さな平均粒径を有するのが有利である。顔料の平均直径は100nm未満であるのが特に有利である。

【0227】

必要な場合には、顔料を分散剤で前処理し、液体調製物中での顔料の分散安定性を改善することにより、顔料を感光性組成物中で安定化させてもよい。上記の添加剤が適切である。

【0228】

有利には、本発明によるカラーフィルターレジスト組成物は、更に少なくとも1つの付加重合可能なモノマー化合物を成分(a)として含有する。

【0229】

カラーフィルターレジスト組成物中のエチレン性不飽和化合物(a)は、1つ以上のオレフィン性二重結合を含む。これらは、低分子量（モノマー）又は高分子量（オリゴマー）であってよい。二重結合を含む化合物の例は、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミド、N-置換（メタ）アクリルアミド、ビニルエステル、ビニルエーテル、スチレン及びそのようなものである。

【0230】

比較的に高分子量（オリゴマー）の多不飽和化合物の例は、ポリエステル、ポリウレタ

10

20

30

40

50

ン、ポリエーテル及びポリイミドであり、これらはエチレン性不飽和カルボキシレートを含む。

【 0 2 3 1 】

特に適切な例は、エチレン性不飽和カルボン酸と、上記ポリオール又はポリエポキシドのエステルである。

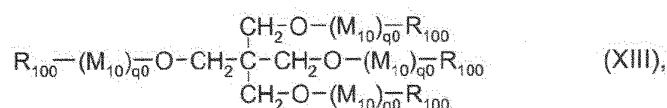
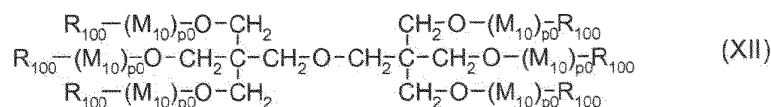
【 0 2 3 2 】

ポリオールをベースとするエステル例は、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリトールトリ(メタ)アクリレートモノオキサレート、ジペンタエリトリトールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリトリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリトリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリトリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリトリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリトールペンタ(メタ)アクリレートモノ(2-ヒドロキシエチル)エーテル、トリペンタエリトリトールオクタ(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジイタコネート、ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ソルビトールトリ(メタ)アクリレート、ソルビトールテトラ(メタ)アクリレート、ソルビトールペンタ(メタ)アクリレート、ソルビトールヘキサ(メタ)アクリレート、オリゴエステル(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート及びトリ(メタ)アクリレート、200~1500の分子量を有するポリエチレングリコールのジ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリトールジイタコネート、ジペンタエリトリトールトリイタコネート、ジペンタエリトリトールペンタイタコネート、ジペンタエリトリトールヘキサイタコネート、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1,3-ブタンジオールジイタコネート、1,4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリトリトールジクロトネート、エチレングリコールジマレエート、トリエチレングリコールジマレエート、ペンタエリトリトールジマレエート、ソルビトールテトラマレエート又はこれらの混合物である。

【 0 2 3 3 】

他の例は、以下の式(XII)と(XIII)：

【 化 7 3 】



[式中、

M_{10} は、 $-(CH_2CH_2O)-$ 又は $-[CH_2CH(CH_3)O]-$ であり、

R_{100} は、 $-COCH=CH_2$ 又は $-COC(CH_3)=CH_2$ であり、

p_0 は、0~6(全部で p_0 : 3~24)、かつ q_0 は、0~6(全部で q_0 : 2~16)である]に示されるようなペンタエリトリトール及びジペンタエリトリトール誘導体である。

【 0 2 3 4 】

ポリエポキシドをベースとする成分 (a) の一般例は、2, 2 - ビス[4 - {(2 - ヒドロキシ - 3 - アクリルオキシ) プロポキシ} フェニル]プロパン、
2, 2 - ビス[4 - {(2 - ヒドロキシ - 3 - アクリルオキシ) プロポキシエトキシ} フェニル]プロパン、
9, 9 - ビス[4 - {(2 - ヒドロキシ - 3 - アクリルオキシ) プロポキシ} フェニル]フルオレン、
9, 9 - ビス[4 - {(2 - ヒドロキシ - 3 - アクリルオキシ) プロポキシエトキシ} フェニル]フルオリン、及び
ノボラックをベースとするエポキシ樹脂と (メタ) アクリル酸の反応生成物である。

10

【 0 2 3 5 】

ポリオール又はポリエポキシドと、2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ビニルアルコールのようなヒドロキシ基を有する不飽和化合物の反応から得られるポリエーテルを成分 (a) として使用してもよい。

【 0 2 3 6 】

また成分 (a) として適切なものは、同じ又は異なる不飽和カルボン酸と芳香族、脂環式及び脂肪族ポリアミン (有利には2 ~ 6、特に2 ~ 4 個のアミノ基を有する) のアミドである。

【 0 2 3 7 】

他の例は、ポリイソシアネートとヒドロキシル基を有する不飽和化合物から誘導される不飽和ウレタン、又はポリイソシアネート、ポリオールとヒドロキシル基を有する不飽和化合物から誘導される不飽和ウレタンである。

20

【 0 2 3 8 】

他の例は、鎖中に、エチレン性不飽和基を有するポリエステル、ポリアミド又はポリウレタンである。

【 0 2 3 9 】

側鎖中にアクリレート基又はメタクリレート基を有するその他の適切なポリマーは、例えば、溶剤可溶性又はアルカリ可溶性ポリイミド前駆体、例えば、分子内の骨格又はエステル基に結合した光重合可能な側基を有するポリ (アミド酸) 化合物、すなわち、EP 624 826 に記載のものである。このようなオリゴマー又はポリマーは、高感度のポリイミド前駆体レジストを製造するために、場合により多官能性 (メタ) アクリレートのような反応性希釈剤を用いて調製できる。

30

【 0 2 4 0 】

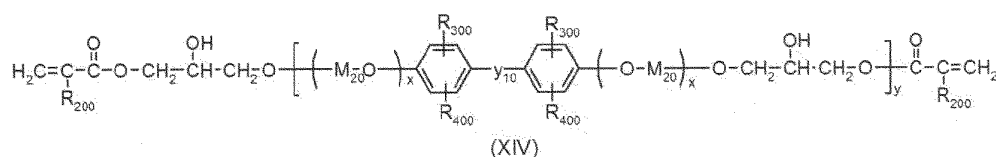
成分 (a) の更なる例は、分子構造内に少なくとも1つのカルボキシ官能基と少なくとも2 個のエチレン性不飽和基を有する上記のポリマー又はオリゴマーであり、例としては、飽和又は不飽和多塩基酸無水物と、フェノールもしくはクレゾールノボラックエポキシ樹脂及び不飽和モノカルボン酸の反応生成物との反応により得られる樹脂である。

【 0 2 4 1 】

他の例は、式 (XIV) :

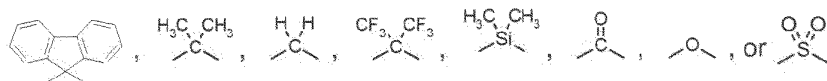
【 化 7 4 】

40



[式中、
Y は

【化 7 5】



であり、

R_{200} は、水素又はメチルであり、

R_{300} と R_{400} は、互いに独立に水素、メチル、Cl 又は Br であり、

M_{20} は、1 ~ 10 個の炭素原子を有する置換又は非置換アルキレンであり、

x は、0 ~ 5 であり、かつ

y は、1 ~ 10 である] の化合物と、上記の 1 つ以上の多塩基酸無水物の重縮合反応及び / 又は付加反応から得られる生成物である。

【0 2 4 2】

このような成分 (a) としての化合物の例は、JP 2002-206014A、JP 2004-69754A、JP 2004-302245A、JP 2005-77451A、JP 2005-316449A、JP 2005-338328A 及び JP 3754065B2 に記載されている。

【0 2 4 3】

上記のようなポリマー又はオリゴマーは、例えば、約 1000 ~ 1000000、有利には 2000 ~ 200000 の分子量及び約 10 ~ 200 mg KOH/g、有利には 20 ~ 180 mg KOH/g の酸価を有する。

【0 2 4 4】

有利な光重合可能な組成物は、成分 (a) として、分子内に少なくとも 2 個のエチレン性不飽和結合と少なくとも 1 つのカルボン酸基を含み、特にエポキシ基を有する不飽和化合物を、カルボン酸基を有するポリマーのカルボキシル基の部分に加えることにより得られる反応生成物を含むか、又は以下に示される化合物と、1 つ以上の多塩基酸無水物の反応生成物を含む。更なる有利な成分 (a) は、式 (XIV) の化合物と 1 つ以上の多塩基酸無水物の反応により得られる化合物を含む。

【0 2 4 5】

更なる例は、エポキシ基を有する不飽和化合物を、カルボン酸基を有するポリマーのカルボキシル基の部分に加えることにより得られる上記の反応生成物である。

【0 2 4 6】

該化合物の具体例は、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン及びアクリル酸のコポリマー、又はメチルメタクリレート及びアクリル酸と 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートのコポリマーの反応生成物である。

【0 2 4 7】

上記のエポキシ基含有不飽和化合物の代わりに、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート及びグリセロールモノ(メタ)アクリレートのようなヒドロキシ基を有する不飽和化合物を、カルボン酸基含有ポリマーの反応体として使用してもよい。

【0 2 4 8】

その他の例は、無水物含有ポリマーの半エステルであり、例えば、無水マレイン酸及び 1 つ以上のその他の重合可能な化合物と、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートのようなアルコール性ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート、又は、例えば、式 (V-1) ~ (V-15) に記載されているようなエポキシ基を有する化合物との反応生成物である。

【0 2 4 9】

アルコール性ヒドロキシ基を有するポリマーの反応生成物、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、ベンジルメタクリレート及びスチレンと(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリルクロリドのコポリマーを成分 (a) として使用することもできる。

【0 2 5 0】

その他の例は、ポリエステルと末端不飽和基の反応生成物であり、これは、二塩基酸無水物と、少なくとも2個のエポキシ基を有する化合物を反応させ、続いて不飽和化合物と多塩基酸無水物を反応させることにより得られる。

【0251】

更なる例は、飽和又は不飽和多塩基酸無水物と、エポキシ基含有(メタ)アクリル化合物を、上記カルボン酸含有ポリマーの全てのカルボキシル基に加えることにより得られる反応生成物との反応により得られる樹脂である。

【0252】

光重合可能な化合物は、単独で又は所望の混合物の形で使用できる。

【0253】

カラーフィルタレジスト組成物では、光重合可能な組成物中に含有されるモノマーの全体量は、該組成物の全固形含有量に対して、すなわち、溶剤以外の全ての成分の量に対して、有利には5~80質量%、特に10~70質量%である。

【0254】

アルカリ性水溶液中に可溶であり、かつ水中に不溶であるカラーフィルタレジスト組成物中で使用されるバインダーとして、例えば、分子内に1つ以上の酸基と1つ以上の重合可能な不飽和結合を有する重合可能な化合物のホモポリマー、又はこれらの2種以上のコポリマー、ならびにこれらの化合物と重合可能な1つ以上の不飽和結合を有し、酸基を含有しない1つ以上の重合可能な化合物のコポリマーを使用できる。上記のように、このような化合物は、分子内に1つ以上の酸基と1つ以上の重合可能な不飽和結合を有する1種類以上の低分子量化合物と、該化合物と共重合可能な1つ以上の不飽和結合を有し、酸基を含有しない上記のような1種類以上の重合可能な化合物を共重合することにより得ることができる。酸基として-COOH基を有する高分子化合物が特に有利である。

【0255】

コポリマーの有利な例は、上記のような(メタ)アクリレートと(メタ)アクリル酸のコポリマーである。

【0256】

分子内に1つ以上の-COOH基と1つ以上の重合可能な不飽和結合を有する重合可能な化合物、ならびに上記のように1つ以上の重合可能な不飽和結合を有し、酸基を含有しない重合可能な化合物の例を、有機ポリマーバインダーに使用することができる。

【0257】

バインダーの重量平均分子量は、有利には500~1000000、例えば、3000~1000000、より有利には5000~400000である。

【0258】

これらの化合物は、単独で、又は2種以上の混合物として使用してもよい。感光性樹脂組成物中のバインダーの含有量は、全体の固形物に対して、有利には10~95質量%、より有利には15~90質量%である。

【0259】

カラーフィルタレジスト、このようなレジストの組成物及び加工条件の例は、T. Kudo et al., Jpn. J. Appl. Phys. 第37巻、(1998)3594; T. Kudo et al., J. Photopolym. Sci. Technol. 第9巻、(1996)109; K. Kobayashi, Solid State Technol. Nov. 1992, S15-S18頁; US 5368976; US 5800952; US 5882843; US 5879855; US 5866298; US 5863678; JP 06-230212A; EP 320264; JP 09-269410A; JP 10-221843A; JP 01-090516A; JP 10-171119A、US 5821016、US 5847015、US 5882843、US 5719008、EP 881541又はEP 902327に挙げられている。

【0260】

本発明の光開始剤混合物は、先に挙げたようなカラーフィルタレジストにおいて使用できるか、又はこのようなレジスト内で、部分的に又は完全に公知の光開始剤と置き換えることができる。当業者には、本発明の新規の光開始剤混合物の使用は、上記の特定のバインダー樹脂、架橋剤及びカラーフィルタレジストの調製物に限定されず、いずれかの

10

20

30

40

50

ラジカル重合可能な成分と関連して、染料又は着色顔料又はラテント顔料と組み合わせて、感光性カラーフィルターインク又はカラーフィルターレジストを形成できることが理解される。

【0261】

本発明の感光性組成物は、すでに述べたように、カラーフィルターのブラックマトリックスを製造するためにも適切である。前記ブラックマトリックス組成物は、例えば、以下のもの：

- 本発明の光開始剤混合物、
- 有機バインダー、特にカルボキシル基を有するエポキシアクリレート樹脂である有機バインダー、
- ブラック着色材料、
- ポリマー分散剤、特に塩基性官能基を有するポリマー分散剤、
- 光重合可能なモノマーを含む。

10

【0262】

当業者は、このような調製物に周知である。上記のような適切なブラックマトリックス組成物及び成分（光開始剤以外）の例は、日本国特許第3754065号明細書に挙げられていて、この開示内容を参照して本明細書に取り入れることとする。

【0263】

上記のようにプロセスが異なっていたとしても、カラーフィルターの製造に本発明の感光性組成物を赤、緑、青色ピクセル及びブラックマトリックスを生じるために使用できることは当業者には明らかである。着色部材を形成するための本発明による組成物の使用は、種々の設計及び製造プロセスにより限定されるものとみなされるべきではない。

20

【0264】

光開始剤混合物及び本発明の相応の光硬化性組成物は、特に赤、緑及び青色カラーフィルターの製造に適切である。これらは、カラーフィルターのブラックマトリックスにおいて使用することもできる。

【0265】

本発明の感光性組成物は、カラーフィルターを形成するために適切に使用できるが、この用途に限定されるわけではない。同様に、例えば、記録材料、レジスト材料、保護層、誘電層、光学フィルム、例えば、オーバーコートフィルム、反射防止フィルム、ハードコート、プリズムシート、リターデーションフィルム、アライメントフィルム及びディスプレイ分野及びディスプレイメントにおけるシーラント、塗料及び印刷インクにも有用である。

30

【0266】

本発明による感光性組成物は、液晶ディスプレイにおける、より具体的には反射タイプの液晶ディスプレイ（スイッチ装置としてフィルムトランジスター（TFT）を有する活性マトリックスタイプのディスプレイならびにスイッチ装置を有さないパッシブマトリックスタイプを含む）における中間絶縁層又は誘電層の製造にも適切である。

【0267】

本発明による感光性組成物は、液晶ディスプレイパネル中の液晶部分のセルギャップを制御するためのスペーサーの製造に使用することもできる。

40

【0268】

本発明による感光性組成物は、それらの高い感度により液晶ディスプレイ（上記のような）用のスペーサーの製造にも適切である。

【0269】

本発明による感光性組成物は、液晶ディスプレイパネル、イメージセンサー及びそのようなものにおいて使用されるマイクロレンズアレイの製造にも適切である。

【0270】

本発明による光硬化性組成物が熱的及び光化学的にも低い黄変特性を有するので、これらは上記のようなマイクロレンズアレイの製造に適切である。

50

【0271】

新規の放射線感受性組成物は、プラズマディスプレイパネル（PDP）の製造プロセスで使用されるフォトリソグラフィ工程に、特にバリアーリブ、リン層及び電極のイメージ形成プロセスにも適切である。

【0272】

本発明による組成物は、画像記録又は画像再生（コピー、リプログラフィー）用の1つ以上の層状材料を製造するための用途があり、これは、モノクロム又はポリクロムであることができる。更に、この材料は色校正系にも適切である。このようなテクノロジーでは、マイクロカプセルを含有する調製物を適用してもよく、かつ画像生成のために、放射線硬化の後に熱処理を行っても良い。このような系及びテクノロジー及びそれらの用途は、例えば、US 5376459に開示されている。

10

【0273】

光開始剤混合物は、ホログラフィックデータストレージ用途において光開始剤としても適切である。前記光開始剤はラジカルを生じ、かつホログラフィックデータストレージに適切であるブルーレーザー放射線を用いる放射においてモノマーの重合を開始する。ブルーレーザーの波長は、390～420nm、有利には400～410nm、特に405nmである。ホログラフィックデータストレージ系（ホログラフィック記録媒体）は、例えば、速いアクセス時間で大量のデータを記録又は回収するために使用される。本発明の光開始剤混合物は、例えば、WO 03/021358に開示されているような系に特に適切である。

【0274】

20

本発明の光開始剤混合物は、高い反応性と405nmでの低い吸光度が組み合わさり、この用途に適切であることが見出された。染料及び増感剤を前記調製物に加えることもできる。ブルーレーザー放射線に適切な染料及び増感剤は、例えば、クマリン、キサントン、チオキサントン及びベンゾフェノンである。

【0275】

光開始剤混合物は、ホログラフィックデータストレージに必要とされるような厚い層でモノマーを高い感度で光重合可能にし、かつブルーレーザー照射に感応性である記録層を生じることが見出された。光開始剤混合物は、特に光学物品（例えば、光学導波管）又はホログラフィック記録媒体（例えば、上記のようなポリマー及び有機光開始剤混合物を含む）の製造に適切であり、340～450nmの範囲内のUV波長で最大吸光度を有する。その際、屈折率コントラスト調整感度は、 $3 \times 10^{-6} \text{ n (mJ/cm}^2\text{)}$ 以上である。

30

【0276】

光硬化は、印刷用途に極めて重要である。それというのも、インクの乾燥時間はグラフィック製品の生産速度にとって重要なファクターであるからであり、かつ数秒のオーダーでなくてはならないからである。UV硬化性インクは、特にスクリーン印刷、オフセットインク、インクジェットインク、フレキソグラフ印刷インク、インタグリオインク、エレクトロフォトグラフィックインク、シートフィードインク、オーバープリントワニス又はプライマーに重要である。

【0277】

従って、本発明の課題は、上記のような光重合可能な組成物であり、これは印刷インク、特にオフセット印刷インクである。

40

【0278】

既に述べたように、新規の光開始剤混合物は、印刷版、例えば、フレキソ印刷版又はオフセット印刷版の製造に極めて適切である。この用途は、例えば、可溶性線状ポリアミド又はスチレン/ブタジエン及び/又はスチレン/イソブレン樹脂、カルボキシル基を有するポリアクリレート又はポリメチルメタクリレート、ポリビニルアルコール又はウレタンアクリレートと光重合可能なモノマー、例えば、アクリルアミド及び/又はメタクリルアミド、又はアクリレート及び/又はメタクリレートと光開始剤の混合物を使用する。これらの系のフィルム及びプレート（ウェット又はドライ）は、元々の印刷のネガ（又はポジ）上で露光され、かつ引き続き非硬化箇所は、適切な溶剤又は水溶液で洗い流される。

50

【 0 2 7 9 】

印刷インクは当業者に公知であり、かつ当該分野で広く使用され、文献に記載されている。

【 0 2 8 0 】

これらは、例えば着色された印刷インク及び染料で着色された印刷インクである。

【 0 2 8 1 】

印刷インクは、例えば、液体又はペースト状の分散液であり、これは着色剤（顔料又は染料）、バインダーならびに場合により溶剤及び／又は場合により水及び添加剤を含んでいる。液体印刷インク中には、バインダー及び適用可能な場合には添加剤が一般的に溶剤中に溶解される。通常は、ブルックフィールド粘度計の粘度は、例えば、液体印刷インク

10

に関しては、 $20 \sim 5000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、例えば、 $20 \sim 1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である。ペースト状印刷インクに関しては、この値は例えば $1 \sim 100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、有利には $5 \sim 50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲である。当業者は、印刷インクの成分及び組成物に精髓している。当該分野で慣用の印刷インク調製物のような適切な顔料は、一般的に公知であり、広く記載されている。

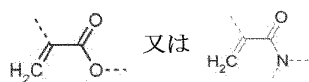
【 0 2 8 2 】

印刷インクは、印刷インクの全体量に対して、例えば、 $0.01 \sim 40$ 質量%、有利には $1 \sim 25$ 質量%、特に $5 \sim 10$ 質量% の濃度で顔料を含む。印刷インクは、一般的に公知の調製物を用いて本発明の方法に倣って製造された材料において、例えば、出版、パッケージング又は輸送、ロジスティック印刷、広告印刷、機密印刷又はオフィス設備の分野において凹版印刷、グラビア印刷、フレキソグラフ印刷、スクリーン印刷、オフセット印刷、リトグラフィー又は連続的もしくはドロップワイズインクジェット印刷に使用できる。

20

適切な印刷インクは、溶剤ベースの印刷インクでも水ベースの印刷インクでもよい。有利であるのは、例えば、水性アクリレートベースとする印刷インクである。このようなインクは、基

【 化 7 6 】



30

を含む少なくとも1つのモノマーを重合することにより得られるポリマー又はコポリマーを含み、かつこれらは水又は水含有有機溶剤中に溶けるものと解釈される。適切な有機溶剤は、通常当業者により通常使用される水と混合可能な溶剤、例えば、アルコール、例えば、メタノール、エタノール及びプロパノールの異性体、ブタノール及びペンタノール、エチレングリコール及びそれらのエーテル、例えば、エチレングリコールメチルエーテル及びエチレングリコールエチルエーテル及びケトン、例えば、アセトン、エチルメチルケトン又はシクロ、例えば、イソプロパノールである。水及びアルコールが有利である。

【 0 2 8 3 】

適切な印刷インクは、例えば、バインダーとして、第一にアクリレートポリマー又はコポリマーを含み、かつ溶剤は、例えば、水、 $C_1 \sim C_5$ -アルコール、エチレングリコール、 $2-(C_1 \sim C_5\text{-アルコキシ})$ -エタノール、アセトン、エチルメチルケトン及びこれらの混合物から成るグループから選択される。

40

【 0 2 8 4 】

バインダーの他に、印刷インクは、当業者に公知の慣用の添加剤を慣用の濃度で含んでもよい。

【 0 2 8 5 】

凹版印刷又はフレキソグラフ印刷に関しては、印刷インクは通常印刷インクの濃縮物を希釈することにより製造され、次に自体公知の方法に従って使用できる。

【 0 2 8 6 】

印刷インクは、例えば酸化により乾燥するアルキド系を含んでもよい。印刷インク

50

は、当該分野で公知の慣用の方法で乾燥され、場合により被覆が加熱される。

【0287】

適切な水性印刷インク組成物は、例えば、顔料又は顔料の組合せ、分散剤及びバインダーを含む。考慮される分散剤には、例えば、慣用の分散剤、例えば1つ以上のアリースルホン酸/ホルムアルデヒド縮合生成物をベースとする、又は1つ以上の水溶性オキサルキル化フェノールをベースとする水溶性分散剤、非イオン性分散剤又はポリマー酸が含まれる。

【0288】

アリースルホン酸/ホルムアルデヒド縮合生成物は、例えば、芳香族化合物のスルホン化、例えば、ナフタレン自体又はナフタレン含有混合物のスルホン化により、かつ引き

10

【0289】

このような分散剤は公知であり、例えば、US-A-5186846とDE-A-19727767に記載されている。適切なオキサルキル化フェノールは、同様に公知であり、かつ例えば、US-A-4218218とDE-A-19727767に記載されている。適切な非イオン性分散剤は、例えば、アルキレンオキシドアダクト、ビニルピロリドン、酢酸ビニル又はビニルアルコールの重合生成物、ビニルピロリドンと酢酸ビニル及び/又はビニルアルコールのコポリマー又はターポリマーである。例えば、分散剤としても及びバインダーとしても作用するポリマー酸を使用することもできる。

【0290】

20

挙げることができる適切なバインダー成分の例には、(メタ)アクリレート基含有、ビニル基含有及び/又は意図する用途に応じて、エポキシ基含有モノマー、プレポリマー及びポリマーならびにこれらの混合物が含まれる。更なる例は、メラミンアクリレート及びシリコンアクリレートである。アクリレート化合物は、非イオンのに変性される(例えば、アミノ基が提供される)、又はイオンのに変性され(例えば、酸基又はアンモニウム基が提供される)、かつ水性分散液又はエマルションの形で使用される(例えば、EP-A-704469、EP-A-12339)。更に、所望の粘度を得るために、溶剤不含のアクリレートポリマーをいわゆる反応性希釈剤、例えば、ビニル基含有モノマーと混合することができる。更に適切なバインダー成分は、エポキシ基含有化合物である。

【0291】

30

印刷インク組成物は、付加的な成分として、例えば、水分保持作用を有する薬剤(保湿剤)、例えば、多価アルコール、ポリアルキレングリコールを含んでいてもよく、これらは組成物をインクジェット印刷用に特に適切なものにする。

【0292】

印刷インクは、更なる助剤、例えば、特に(水性)インクジェットインク、及び印刷及び被覆工業において慣用であるものを含んでいてもよいことが理解されるであろう。例としては、保存剤(例えば、グルタルジアルデヒド及び/又はテトラメチロールアセチレンウレア)、抗酸化剤、脱ガス剤/消泡剤、粘度調整剤、流動改善剤、沈降防止剤、光沢改善剤、界面活性剤、接着促進剤、皮張り防止剤、マット剤、乳化剤、安定剤、疎水化剤、光安定剤、風合い改善剤及び静電防止剤である。このような薬剤が組成物中に存在する場合

40

【0293】

工程d2)で適切である印刷インクは、例えば、染料を含んでいるものである(染料の全含有量は、インク的全質量に対して、例えば1~35質量%である)。このような印刷インクを着色するために適切である染料は、当業者に公知であり、かつ例えば、チバスペシャル・ケミカルズ株式会社(Basel)から広く市販されている。

【0294】

このような印刷インクは、有機溶剤、例えば、水と混合可能な有機溶剤を含んでいてもよい。例は、 $C_1 \sim C_4$ -アルコール、アミド、ケトン又はケトンアルコール、エーテル、窒素含有複素環式化合物、ポリアルキレングリコール、 $C_2 \sim C_6$ -アルキレングリコール

50

及びチオグリコール、更なるポリオール、例えば、グリセロール及び多価アルコールの $C_1 \sim C_4$ - アルキルエーテルであり、通常は、印刷インク的全質量に対して 2 ~ 30 質量%の量である。

【0295】

印刷インクは、例えば、可溶化剤、例えば - カプロラクタムを含んでいてもよい。

【0296】

印刷インクは、特に粘度を調節するために、天然もしくは合成由来の増粘剤を含んでいてもよい。増粘剤の例には、市販のアルギネート増粘剤、スターチエーテル又はローカストビーンの小麦粉エーテルが含まれる。印刷インクは、このような増粘剤を、例えば、印刷インク的全質量に対して、0.01 ~ 2 質量%の量で有する。

10

【0297】

印刷インクは、バッファー物質、例えば、ホウ砂、ボレート、ホスフェート、ポリホスフェート又はシトレートを、例えば 0.1 ~ 3 質量%の量で有し、pH値を例えば、4 ~ 9、特に 5 ~ 8.5 に調節してもよい。

【0298】

更なる添加剤として、例えば、印刷インクは界面活性剤又は湿潤剤を含んでいてもよい。考慮される界面活性剤には、市販のアニオン性及び非イオン性界面活性剤が含まれる。考慮される湿潤剤には、例えば、ウレア又は乳酸ナトリウム（有利には 50 ~ 50% 水溶液の形）及びグリセロール及びノ又はプロピレングリコールの混合物が、例えば 0.1 ~ 30 質量%、特に 2 ~ 30 質量%の量で印刷インク中に含まれる。

20

【0299】

更に、印刷インクは慣用の添加剤、例えば、発泡減少剤、又は特に菌類及びノ又は細菌の成長を阻害する物質を含んでいてもよい。このような添加剤は通常は、印刷インク的全質量に対して、0.01 ~ 1 質量%の量で使用される。

【0300】

印刷インクは、慣用の方法で、例えば所望する量の水の中で、個々の成分を混合することにより製造できる。

【0301】

既に述べたように、使用の特性に応じて、例えば、印刷インクの粘度又はその他の物理的特性、特に該当する基板への印刷インクの親和性に影響する特性を相応して適合させる必要がある。

30

【0302】

印刷インクは、例えば、画像が形成される基板に向いている液滴の形で小さな開口部から表示されるタイプの記録系において使用するためにも適切である。適切な基板は、例えば、本発明による方法により製造されるテキスタイル繊維材料、紙、プラスチック又はアルミニウム фольドである。適切な記録系は、例えば、市販されているインクジェットプリンターである。水性印刷インクが使用される印刷プロセスが有利に挙げられる。

【0303】

特にインクジェット印刷インク用の適切なモノマーには、少なくとも 1 つの炭素 - 炭素不飽和結合を有する化合物が含まれる。このようなモノマーの限定されない例は以下のものである：

40

(メタ)アクリル酸及びそれらの塩；(メタ)アクリル酸エステル、例えばアルキルエステル、例えば、メチル、エチル、2 - クロロエチル、N - ジメチルアミノエチル、n - ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、2 - エチルヘキシル、オクチル、イソボルニル[2 - エキソボルニル]エステル；フェニル、ベンジル - 、及び o - 、m - 及び p - ヒドロキシフェニルエステル；ヒドロキシアルキルエステル、例えば、2 - ヒドロキシエチル、2 - ヒドロキシプロピル、4 - ヒドロキシブチル、3, 4 - ジヒドロキシブチル又はグリセロール[1,2,3 - プロパントリオール]エステル；エポキシアルキルエステル、例えば、グリシジル、2, 3 - エポキシブチル、3, 4 - エポキシブチル、2, 3 - エポキシシクロヘキシル、10, 11 - エポキシウンデシルエステル；(メタ)アクリ

50

ルアミド、N - 置換（メタ）アクリルアミド、例えば、N - メチロールアクリルアミド、N - メチロールメタクリルアミド、N - エチルアクリルアミド、N - エチルメタクリルアミド、N - ヘキシルアクリルアミド、N - ヘキシルメタクリルアミド、N - シクロヘキシルアクリルアミド、N - シクロヘキシルメタクリルアミド、N - ヒドロキシエチルアクリルアミド、N - フェニルアクリルアミド、N - フェニルメタクリルアミド、N - ベンジルアクリルアミド、N - ベンジルメタクリルアミド、N - ニトロフェニルアクリルアミド、N - ニトロフェニルメタクリルアミド、N - エチル - N - フェニルアクリルアミド、N - エチル - N - フェニルメタクリルアミド、N - （4 - ヒドロキシフェニル）アクリルアミド及びN - （4 - ヒドロキシフェニル）メタクリルアミド、IBMAA（N - イソブトキシメチルアクリルアミド）、（メタ）アクリルニトリル；不飽和酸無水物、例えば、無水イタコン酸、無水マレイン酸、2, 3 - ジメチル無水マレイン酸及び2 - クロロ無水マレイン酸、不飽和酸エステル、例えば、マレイン酸エステル、フタル酸エステル、イタコン酸エステル、[メチレンコハク酸エステル]；スチレン、例えば、メチルスチレン、クロロメチルスチレン及びo - 、m - 及びp - ヒドロキシスチレン、ジビニルベンゼン；塩化ビニル及び塩化ビニリデン；ビニルエーテル、例えば、イソブチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、2 - クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル及びフェニルビニルエーテル；ビニル及びアリルエステル、例えば、酢酸ビニル、ビニルアクリレート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート及びビニルベンゾエート、ジビニルスクシネート、ジアリルフタレート、トリアリルホスフェート；イソシアヌレート、例えば、トリアリルイソシアヌレート及びトリス（2 - アクリロイルエチル）イソシアヌレート；N - ビニルヘテロ芳香族化合物、N - ビニルピロリドン又は適切に置換されているビニルピロリドン、N - ビニルカルバゾール、N - ビニルカプロラクタム又は適切に置換されているビニルカプロラクタム、4 - ピリジン。

【0304】

一般的なエステルの例は、先に挙げたものである。

【0305】

以下のようなアルコキシル化ポリオールのエステルも適切である：グリセロールエトキシレートトリアクリレート、グリセロールプロポキシレートトリアクリレート、トリメチロールプロパンエトキシレートトリアクリレート、トリメチロールプロパンプロポキシレートトリアクリレート、ペンタエリトリールエトキシレートテトラアクリレート、ペンタエリトリールプロポキシレートトリアクリレート、ペンタエリトリールプロポキシレートテトラアクリレート、ネオペンチルグリコールエトキシレートジアクリレート、ネオペンチルグリコールプロポキシレートジアクリレート。

【0306】

高分子量（オリゴマー）多不飽和化合物（プレポリマーとしても公知）の限定されない例は、エチレン性不飽和単官能性又は多官能性カルボン酸とポリオール又はポリエポキシドのエステル、及び鎖又は側基中にエチレン性不飽和基を有するポリマー、例えば、不飽和ポリエスエステル、ポリアミド及びポリウレタン及びこれらのコポリマー、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、ポリイソプレン及びイソプレンコポリマー、側鎖中に（メタ）アクリル基を有するポリマー及びコポリマー、例えば、メタクリル化ウレタン及びこのようなポリマーの1種類以上の混合物である。

【0307】

適切な単官能性又は多官能性不飽和カルボン酸の例は、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、シンナム酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、及び不飽和脂肪酸、例えば、リノレン酸及びオレイン酸である。アクリル酸とメタクリル酸が有利である。

【0308】

しかし、不飽和カルボン酸と組み合わせて、飽和ジカルボン酸又はポリカルボン酸を使用することもできる。適切な飽和ジカルボン酸又はポリカルボン酸の例には、例えば、テ

10

20

30

40

50

トラクロロフタル酸、テトラブロモフタル酸、無水フタル酸、アジピン酸、テトラヒドロフタル酸、イソフタル酸、テトラフタル酸、トリメリット酸、ヘプタンジカルボン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、ヘキサヒドロフタル酸などが含まれる。

【0309】

適切なポリオールは、芳香族ポリオール、特に脂肪族ポリオール及び脂環式ポリオールである。芳香族ポリオールの例は、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、2,2-ジ(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、及びノボラック及びレゾールである。ポリオキシドの例は、前記ポリオールをベースとするもの、特に芳香族ポリオール及びエピクロロヒドリンである。またポリオールとして適切なものは、ポリマー鎖又は側基中にヒドロキシル基を含むポリマー及びコポリマーであり、例えば、ポリビニルアルコール及びそれらのコポリマー、又はポリメタクリル酸ヒドロキシアルキルエステル又はこれらのコポリマーである。更に適切なポリオールは、ヒドロキシル末端基を有するオリゴエステルである。

10

【0310】

脂肪族ポリオール及び脂環式ポリオールの例には、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、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、有利には200~1500の分子量を有するポリエチレングリコール、1,3-シクロペンタンジオール、1,2-、1,3-又は1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-ジヒドロキシメチルシクロヘキサン、グリセロール、トリス(2-ヒドロキシエチル)アミン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、ジペンタエリトリール及びソルビトールが含まれる。

20

【0311】

ポリオールは、1つの又は種々の不飽和カルボン酸により部分的に又は完全にエステル化されていてもよい。部分的なエステル中で遊離ヒドロキシル基を変性、例えば、エーテル化するか、又はその他のカルボン酸によりエステル化してもよい。

【0312】

インクジェット調製物で有利なものは、次のものである：(メタ)アクリル化ポリエステル又はビニルエーテル基含有ポリエステル、(メタ)アクリル化ポリウレタン、ポリエーテル及びポリオール。

30

【0313】

UV硬化性インクジェットで使用される有利な成分は、例えば、US 3844916、EP 280222、US 5482649又はUS 5734002に記載されているような第一又は第二級アミンとの反応により変性されたアクリレートである。このようなアミン変性アクリレートは、アミノアクリレートとも称される。アミノアクリレートの存在で、UV硬化系は増大した硬化性能を示す。これらは、放射線に誘発される重合反応、特に、UV硬化性インクジェットのような低粘性系で通常は見られる酸素阻害を克服するのに適切である。アミノアクリレートは、例えば、UCB Chemical社製のEBECRYL 80、EBECRYL 81、EBECRYL 83、EBECRYL P115、EBECRYL 7100の商品名で、BASF社製のLaromer PO 83F、Laromer PO 84F、Laromer PO 94Fの商品名で、Cognis社製のPHOTOMER 4775F、PHOTOMER 4967 Fの商品名で、Cray Valley社製のCN 501、CN503、CN550の商品名で、又はRahn社製のGenome 5275の商品名で得られる。

40

【0314】

これらのアミノアクリレートは、特に上記式Iの少なくとも1つの化合物と、少なくとも1つのベンゾフェノン化合物(BK)又は少なくとも1つのチオキサントン化合物(TX)から成る光開始剤混合物を含んでいる組成物用の成分(a)として適切である。

【0315】

これらの上記の全てのモノマー、プレポリマー、ポリマー及びオリゴマーの混合物は、本発明による新規の光開始剤混合物を含んでいるインク組成物において使用できることが明らかになるであろう。これに関連して、光重合可能なモノマー、オリゴマー又はプレポ

50

リマーの量は、例えば、10～80質量%、有利には10～60質量%である。

【0316】

本発明の光開始剤混合物を含んでいるインクは、放射線重合可能な成分の他に、低粘度を有するカチオン硬化性組成物を含んでいてもよく、これは、上記のような少なくとも1つの脂肪族又は芳香族エポキシド、少なくとも1つのポリオール又はポリビニルポリオール、及び少なくとも1つのカチオン発生光開始剤から成る。これらのエポキシドの多くは、当該分野で周知であり、かつ市販されている。カチオン光硬化性組成物において使用できる光開始剤は、例えば、アリアルインドニウム塩及びアリアルスルホニルム塩である。

【0317】

カチオン及びラジカルにより重合可能な及び光重合可能な原材料を含むこのようなハイブリッド系は強調される。カチオンにより重合可能な系の例には、環状エーテル、特にエポキシド及びオキセタン、またビニルエーテル及びヒドロキシ含有化合物が含まれる。ラクトン化合物及び環状チオエーテルならびにビニルチオエーテルを使用することもできる。更なる例には、アミノプラスチック又はフェノール性レゾール樹脂が含まれる。これらは、特にメラミン、ウレア、エポキシ、フェノール、アクリル、ポリエステル及びアルキド樹脂、また特にアクリル、ポリエステル又はアルキド樹脂とメラミン樹脂の混合物である。放射線硬化性樹脂は、エチレン性不飽和化合物、特に(メタ)アクリレート樹脂を含む。

【0318】

更に有利なものは、第一工程で光重合され、次に第二工程で熱的な後処理により架橋されるハイブリッド系である。このようなハイブリッド系は、光重合可能ではないフィルム形成成分との混合物の形で不飽和化合物を含む。例えばこれらは、有機溶剤中での物理的に乾燥するポリマー又はそれらの溶液であってもよく、例えばニトロセルロース又はセルロースアセトブチレートである。しかし、これらは、化学硬化性樹脂又は熱硬化性樹脂である。例えば、ポリイソシアネート、ポリエポキシド又はメラミン樹脂である。

【0319】

例えば、インクジェットインクとして適切であるその他の組成物は、二重硬化性組成物であり、これは、第一に熱により、続いてUV又は電子放射線により硬化される。また逆の順番でもよく、それらの成分は、上記のようなエチレン性二重結合を有し、光開始剤(本明細書では上記のような新規の光開始剤混合物)の存在でUV光での照射の際に反応することができる。

【0320】

インクジェットは、例えば着色剤を含有する。様々な有機染料及び無機染料及び顔料を単独で又は組み合わせ、インクジェット組成物で使用するために選択してもよい。当業者は、適切な選択に精髓している。排出ノズルにてインクが自由に流れることができるように、顔料粒子は十分に小さく(0.005～15µm)あるべきである。顔料粒子は、有利には0.005～1µmであるのがよい。

【0321】

顔料の極めて細かい分散液及びそれらの製造は、例えば、US 5538548に開示されている。インクは、インク的全質量に対して、1～35質量%、特に1～30質量%、有利には1～20質量%の着色剤の含有量を有するのが有利である。2.5質量%、特に5質量%、有利には7.5質量%の制限は、本明細書では下限として有利である。適切な着色剤は、例えば、純粋な顔料粉末、例えば、Cyan IRGALITE(登録商標) Blue GLO(Ciba Inc.)又は例えば、マイクロライト顔料調製物のような顔料調製物である。

【0322】

インクジェットのインクには、更なる様々な添加剤、例えば、界面活性剤、殺虫剤、緩衝剤、かび防止剤、pH調整剤、電気伝導率調整剤、キレート化剤、錆止め剤、重合阻害剤、光安定剤及びそのようなものが含まれる。このような添加剤は、所望する有効量でインクジェットインク中に含まれていてもよい。

【0323】

10

20

30

40

50

本発明による組成物は、更に有機溶剤を含んでいてもよい。例としては、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、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、N-メチルピロリドン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、2-メトキシ-エタノール、2-エトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1,2-ジメトキシエタン、酢酸エチル、n-酢酸ブチル及びエチル-3-エトキシブリオネート又は1-イソプロピル-2,2-ジメチルトリメチレンジイソブチレート(Eastman社からTXIBとして市販されている)である。

【0324】

紫外線硬化性インク及び紫外線硬化性インク組成物中の反応性希釈剤は、分子末端で少なくとも1つの二重結合反応性基を有するモノマーである。これらの例は、単官能性カプロラクトンアクリレート、トリデシルアクリレート、イソデシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、イソミリスチルアクリレート、イソステアリルアクリレート、2-エチルヘキシル-ジグリコールアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、2-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、ネオペンチルグリコールアクリル酸安息香酸エステル、イソアミルアシレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシ-トリエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、メトキシジプロピレングリコールアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、ノニルフェノールエチレンオキシドアダクトアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソボニルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸及び2-アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、二官能性ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリテトラメチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパンアクリル酸安息香酸エステル、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール(200)ジアクリレート、ポリエチレングリコール(400)ジアクリレート、ポリエチレングリコール(600)ジアクリレート、ポリエチレングリコール(1000)ジアクリレート、ポリプロピレン(400)ジアクリレート、ポリプロピレン(700)ジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、ジメチロール-トリシクロデカンジアクリレート、ビスフェノールAエチレンオキシドアダクトジアクリレート及びビスフェノールAプロピレンオキシドアダクトジアクリレート；三官能性トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリトリトールトリアクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート-トリアクリレート及びプロポキシ化グリセリルトリアクリレート；四官能性ペンタジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、エトキシ化ペンタエリトリトールテトラアクリレート、ペンタエリトリトールテトラアクリレート；5官能性ジペンタエリトリトールヒドロキシペンタアクリレート；及び6官能性ジペンタエリトリトールヘキサアクリレート；及びそれらの変性物である。これらは、単独で又は混合物の形で使用できる。

【0325】

反応性希釈剤の量は、例えば40~80質量%、10~90質量%、有利には20~80質量%である。

【0326】

光硬化が用いられるその他の分野は、金属の被覆であり、この場合に、例えば金属製プレート及び管、カン又はボトルキャップの被覆であり、ポリマー被覆の光硬化、例えば、PVCをベースとする床又は壁の被覆である。紙の被覆の光硬化の例は、ラベル、レコード

10

20

30

40

50

入れ及びブックカバーの無色バーニッシングである。

【0327】

本発明の光開始剤は、UV硬化性接着剤で使用するためにも適切である。例えば、感圧接着剤、貼合せ用接着剤、ホットメルト接着剤、湿分硬化接着剤、シラン反応性接着剤又はシラン反応性シーラント及びそのような物の製造、ならびに関連する用途である。このような接着剤は、ホットメルト接着剤でも水溶性接着剤でも又は溶剤型接着剤、溶剤不含液体接着剤又は2部反応性接着剤であってもよい。特に適切なものは、感圧接着剤（PSA）、例えば、UV硬化性ホットメルト感圧性接着剤である。前記接着剤は、例えば、接着成分としての少なくとも1つのゴム成分、少なくとも1つの樹脂成分、及び少なくとも1つの油成分を、例えば、30：50：20の質量比で含む。適切な接着成分は、天然樹脂又は合成樹脂である。当業者は、相応の適切な化合物ならびに適切な油成分又はゴム成分を熟知している。

10

【0328】

例えば、ブロック形のイソシアネート含有のプレ重合した接着剤は、例えば、高温で加工され、かつホットメルト法に続いて基板上に被覆され、その後、ブロックイソシアネートを含む付加的な硬化工程により完全な硬化が達成され、これは光潜在性触媒の光活性により実現される。

【0329】

本発明による化合物は、乳化重合、粘状重合又は懸濁重合法用の開始剤として使用しても、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用の開始剤として、又は例えば有機材料上の染料を固定するための開始剤として使用してもよい。

20

【0330】

また、コンポジット組成物から作られた成形品を硬化するための新規の光開始剤の使用が有利である。該コンポジット化合物は、自己支持体マトリックス材料、例えばガラス繊維織物又は二者択一的に、例えば植物繊維から成り[K. -P. Mieck, T. Reussmann, Kunststoffe 85(1995), 366-370頁参照]、これらは光硬化調製物で含浸される。新規の化合物を用いて製造する場合にはコンポジット化合物を含んでいる成形部材は、高レベルな機械的安定性及び機械耐性を達成する。新規の化合物は、例えば、EP 7086に記載されているように成形、含浸及び被覆組成物において光硬化剤として用いることもできる。このような組成物の例は、硬化活性及び黄変耐性に関して厳密な規定を課されるゲルコート樹脂、かつ繊維強化成形品、例えば、平らであるか又は縦方向又は横方向の波形を有する光拡散パネルである。このような成形品を製造するための技術、例えば、ハンドレイアップ、スプレーレイアップ、遠心注型又はフィラメント巻きは、例えば、P. H. Seldenによる"Glassfaserverstaerkte Kunststoffe", 610頁、Spring Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1967に記載されている。これらの技術により製造された製品の例は、プラスチック、パイプ、コンテナ、ガラス繊維で強化された両面被覆を有するポート、ファイバーボード又はチップボールパネルなどである。成形品、含浸材料及び被覆組成物の更なる例は、ガラス繊維（GRP）含有の成形品、例えば、波板及びペーパーラミネート用のUP樹脂ゲルコートである。ペーパーラミネートは、尿素樹脂又はメラミン樹脂をベースとする。ラミネートを製造する前に、支持体（例えばフィルム）上にゲルコートが製造される。新規の光硬化性組成物は、樹脂のキャストリング、製品、例えば電子部材などの包埋に使用してもよい。

30

40

【0331】

本発明による組成物及び化合物は、照射箇所及び非照射箇所の間で屈折率の違いの発生の利点が利用されるホログラフ、導波管、光スイッチの製造に使用できる。

【0332】

画像技術用の及び情報キャリアの光学製品用の光硬化性組成物の使用も重要である。このような用途では、既に述べたように、支持体に塗布された層（ウェット又はドライ）は、例えば、フォトマスクにより、UV光又は可視光で画像に応じて照射され、層の非露光箇所は、現像剤により除去される。金属への光硬化性層の塗布は、電気溶着により行うこと

50

もできる。露光箇所は、架橋によりポリマー的であるので不溶性であり、かつ支持体上に保持される。適切な着色は、可視画像を生じる。支持体が金属化層である場合には、金属は照射及び現像の後に、非露光箇所エッチングされるか又は電気メッキにより強化できる。このように、電子回路及びフィトレジストを形成することができる。画像形成材料において使用する場合には、新規の光開始剤は、いわゆる印字出力画像の生産において優れた性能を提供し、それにより照射によりカラーチェンジが誘発される。このような印字出力画像を形成するために、種々の染料及びロイコ型が使用され、かつこのような印字出力画像系は、例えばWO 96/41240、EP 706091、EP 511403、US 3579339及びUS 4622286に見出すことができる。

【0333】

新規の光開始剤混合物は、連続的なビルドアップ法により生産される多層回路板の誘電層を形成するための光パターン可能な組成物にも適切である。

【0334】

本発明は、上記のように、着色及び無着色塗料及びワニス、粉末塗料、印刷インク、印刷版、接着剤、感圧接着剤、歯科用組成物、ゲルコート、エレクトロニクス用フォトレジスト、電気めっき用レジスト、エッチングレジスト、液体フィルム及びドライフィルムの両方、ソルダーレジスト、様々なディスプレイ・アプリケーション用のカラーフィルターを生産するためのレジストとして、プラズマディスプレイパネル（例えば、バリアリブ、リン層、電極）、エレクトロルミネッセンス・ディスプレイ及びLCD、LCDのスペーサーの製造プロセスで構造を作るためのレジスト、ホログラフィックデータストレージ（HDS）用の、電装品及び電子部品を封入するための組成物として、磁気記録材料、マイクロメカニカル部材、導波管、光スイッチ、めっきマスク、エッチマスク、色校正系、ガラス繊維ケーブル被覆、スクリーン印刷ステンシルを製造するための、ステレオリトグラフィーにより三次元物体を製造するため、及び画像記録材料として、ホログラフィック記録用に、超小型電子回路、脱色材料、画像記録材料用の脱色材料、マイクロカプセルを用いる画像記録材料用に、プリント回路板の連続的なビルドアップ層において誘電層を形成するためのフォトレジスト材料として提供される。

【0335】

写真情報記録用に使用される基板には、例えば、ポリエステル、セルロースアセテート、又はポリマー被覆紙のフィルムが含まれる；オフセット印刷形の基板は、特にアルミニウムで処理される。印刷回路板用の基板は、銅-クラッドラミネートであり、かつ集積回路を製造するための基板は、例えばシリコンウエハである。写真材料及びオフセット印刷用の感光性層の層厚は、一般的に約0.5 µm~10 µmであるのに対して、印刷回路用の層厚は、0.1 µm~約100 µmである。基板を被覆した後に、一般的に乾燥により溶剤は除去され、基板上にフォトレジストのコートが残る。

【0336】

基板の被覆は、基板に液体組成物、溶液又は懸濁液を塗布することにより実施できる。溶剤と濃度の選択は、原則的に組成物のタイプ及び被覆技法による。溶剤は、不活性であるべきである。すなわち、これは部材と化学反応を行ってはならず、かつ被覆後に、乾燥の間に再び除去できるべきである。適切な溶剤の例は、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、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、N-メチルピロリドン、ジオキサソ、テトラヒドロフラン、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1,2-ジメトキシエタン、酢酸エチル、n-ブチルアセテート、エチル3-エトキシプロピオネート、2-メトキシプロピルアセテート、メチル-3-メトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、2-ペンタノン及びエチルラクテートである。

【0337】

公知の被覆技法、例えば、プリンティング、スピンコーティング、ディップコーティング、ナイフコーティング、カーテンコーティング、ブラッシング、噴霧により、特に静電塗装、リバーシブルコーティングにより、また電気泳動塗装により溶液は基板に均一

10

20

30

40

50

に塗布される。感光性層を一時的にフレキシブルな支持体上に塗布し、次に、この層を積層により移動させて最終的な基板、例えば、銅 - クラッド回路板、又はガラス基板をコートすることもできる。

【 0 3 3 8 】

塗布される量（コート厚）及び基板（層支持体）の特性は、所望する適用分野に応じる。コート厚の範囲は、一般的に約 $0.1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ 以上、例えば、 $0.1 \mu\text{m} \sim 1 \text{cm}$ 、有利には $0.5 \mu\text{m} \sim 1000 \mu\text{m}$ の値から成る。

【 0 3 3 9 】

基板の被覆の後に、一般的に乾燥により溶剤が除去され、基板上にフォトリソの乾燥レジストフィルムが実質的に残る。

【 0 3 4 0 】

新規の組成物の感光性は、一般的に約 $150 \text{nm} \sim 600 \text{nm}$ まで、例えば、 $190 \sim 600 \text{nm}$ （UV - 可視領域）まで伸ばすことができる。適切な放射線は、例えば、太陽光又は人工光源からの光に存在する。その結果として、極めて様々なタイプの多数の光源が使用される。点光源とアレイ（"ランプカーペット"）は両方とも適切である。例は、カーボンアークランプ、キセノンアークランプ、低圧、中厚、高圧及び超高压水銀ランプであり、可能な場合にはメタルハライドランプ（メタルハロゲンランプ）、マイクロ波励起金属蒸気ランプ、エキシマランプ、スーパーアクチン蛍光管、蛍光ランプ、アルゴン白熱ランプ、電子閃光、写真フラッドランプ、発光ダイオード（LED）、電子ビーム及びX線を用いる。ランプと、本発明により露光すべき基板の間の距離は、意図する用途及びランプの種類と出力に応じて変化し、かつ例えば、 $1 \text{cm} \sim 150 \text{cm}$ であることができる。レーザー光源は、例えば、エキシマレーザー、例えば、 157nm 照射での F_2 エキシマレーザー、 248nm 照射での KrF エキシマレーザー及び 193nm 照射での ArF エキシマレーザーも適切である。可視領域でのレーザーを用いることもできる。

【 0 3 4 1 】

"画像に応じた"露光という用語には、フォトマスクによる露光（予め決められたパターン、例えば、スライド、クロムマスク、ステンシルマスク又はレチクルを含む）ならびに、レーザー又はビーム（これは、例えば、被覆された基板の表面上でコンピューター制御下に動かされ、このように画像が製造される）による露光が含まれる。適切なUVレーザー露光系は、例えば、EtecとOrbotech（DP-100TM DIRECT IMAGING SYSTEM）である。レーザー光源のその他の例は、例えば、エキシマレーザー、例えば、 157nm 照射での F_2 エキシマレーザー、 248nm 照射での KrF エキシマレーザー及び 193nm 照射での ArF エキシマレーザーである。更に適切なものは、ソリッドステートUVレーザー（例えば、Mani Barco社製のGemini、PENTAX社製のDI-2050）及び 405nm 出力を有するバイオレットレーザーダイオード（PENTAX社製のDI-2080、DI-PDP）である。可視領域のレーザーを用いることもできる。電子ビームによりコンピューター制御された照射を達成することもできる。ピクセル・バイ・ピクセルでアドレスされ、デジタル画像を形成する液晶から成るマスクを使用することもでき、これは例えば、A. Bertsch, J. Y. Jezequel, J. C. Andre による Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 1997, 107, 275 ~ 281 頁及び K. -P. Nicolay による Offset Printing 1997, 6, 34 ~ 37 頁に記載されている。材料を画像に応じて露光した後に、短時間の間熱処理を行うのが有利である。現像後に、熱的にポストバークを行って組成物を硬くし、かつ微量の溶剤の残りを除去することができる。使用される温度は、一般的に $50 \sim 250$ 、有利には $80 \sim 220$ であり、熱処理の期間は、一般に $0.25 \sim 60$ 分である。

【 0 3 4 2 】

例えば、DE 4013358 に記載されているように光硬化性組成物は、印刷版又はフォトリソを製造する方法で使用される。このような方法では、画像に応じた照射の前、照射と同時に又は後に、マスク無しに組成物は少なくとも 400nm の波長を有する可視光に短時間露光される。

【 0 3 4 3 】

露光の後及び予定する場合には、熱処理の後に、光感光性被覆の非露光箇所が現像剤を用いて自体公知の方法で除去される。

【0344】

既に述べたように、新規の組成物は水性アルカリ又は有機溶剤により現像できる。特に適切な水性アルカリ現像液は、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド又はアルカリ金属シリケート、ホスフェート、ヒドロキシド及びカルボネートの水溶液である。所望の場合には少量の湿潤剤及び/又は有機溶剤を、これらの溶液に加えることもできる。現像液に少量加えることができる一般的な有機溶剤の例は、シクロヘキサノン、2-エトキシエタノール、トルエン、アセトン及びこれらの溶剤の混合物である。基板に応じて、例えば有機溶剤のような溶剤を現像剤として使用でき、又は上記のような水性アルカリとのこのような溶剤の混合物を使用することができる。溶剤現像剤に特に有用な溶剤には、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、ブタノール、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート、メチル-3-メトキシプロピオネート、n-ブチルアセテート、ベンジルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、2-ペンタノン、イブシロン-カプロラクトン、-ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセタミド、ヘキサメチルリン酸アミド、エチルラクテート、メチルラクテート、-カプロラクタム及びN-メチル-ピロリドンである。場合により、なお透明な溶液が得られるレベルまで、かつこのレベルで光感光性組成物の非露光箇所の十分な溶解度が保持されるように、これらの溶剤に水を加えることができる。

【0345】

従って、本発明はエチレン性不飽和二重結合を含有する化合物、すなわち、少なくとも1つのエチレン性不飽和二重結合を含有するモノマー、オリゴマー又はポリマー化合物を光重合する方法を提供し、該方法は、これらの化合物に、上記の少なくとも1つの光開始剤混合物を加え、かつ得られた組成物を、電磁放射線、特に150~600nm、特に190~600nmの波長の光、電子ビーム又はX線で照射することから成る。

【0346】

言い換えると、これらの化合物に、エチレン性不飽和二重結合を含有する化合物(上記のような少なくとも1つの混合物)を加え、かつ得られた組成物を電磁放射線、特に150~600nm、特に190~600nmの波長の光、電子ビーム又はX線で照射する。

【0347】

本発明は、少なくとも1つの表面上に上記組成物で被覆された被覆基板を提供し、かつ凸版画像を写真製造する方法を記載する。その際、被覆基板に画像に応じた露光を課し、次に非露光箇所を現像剤で除去する。画像に応じた露光は、既に述べたようにマスクを通して、又はレーザーもしくは電子ビームによる照射により行ってもよい。これに関連して、上記のレーザービーム露光が特に有利である。

【0348】

本発明の更なる対象は、本発明の請求項4に記載の組成物を基板に塗布し、かつ前記の被覆基板を150~600nmの範囲内の電磁放射線で、又は電子ビームで、又はX線で照射することにより得られる硬化被覆である。

【0349】

以下の実施例で本発明をより詳細に説明する。本明細書の残りの部分の説明及び請求項に記載されているような部及び百分率は、特記されない限りは質量部で表される。3個以上の炭素原子を有するアルキル基は、以下の実施例では、特記されない限り特異的異性体、n-異性体をそれぞれの場合に意味する。

【0350】

本発明の光開始剤混合物は、優れた熱安定性、低い揮発性、優れた貯蔵安定性ならびに高い溶解性を有し、かつ空気(酸素)の存在での光重合にも適切である。更に、これらは

光重合後にも組成物において僅かな黄変しか生じず、またレジスト用途、特にカラーフィルターにおいて優れた解像度を有し、かつ特に印刷インク用途において高い硬化速度を示す。

【 0 3 5 1 】

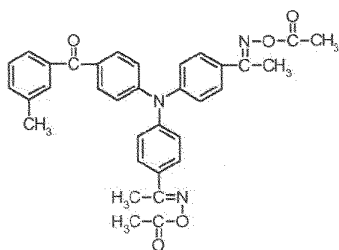
以下の実施例で本発明をより詳細に説明する。本明細書の残りの部分の説明及び請求項で記載されているような部及び百分率は、特記されない限りは質量部で表される。3個以上の炭素原子を有するアルキル基は、以下の実施例では、特記されない限り特異的異性体、n-異性体をそれぞれの場合に意味する。

【実施例】

【 0 3 5 2 】

例 1 :

【化 7 7 】



[式Iの化合物 ; $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$; $R_7 = \text{CH}_3$ により置換されているフェニル] の合成
1.a. 1 - (4 - { (4 - アセチル - フェニル) - [4 - (3 - メチル - ベンゾイル) - フェニル] - アミノ } - フェニル) - エタノン

CH_2Cl_2 (80ml) 中のトリフェニルアミン (5.00g) に、 AlCl_3 (2.89g) と m-トルオイルクロリド (3.15g) を 0 で添加した。室温で一晩撹拌した後に、 AlCl_3 (5.98g) とアセチルクロリド (3.36g) を 0 で更に加えた。混合物を室温で一晩撹拌した後に、反応混合物を氷水に注ぎ、かつ粗生成物を CH_2Cl_2 で 2 回抽出した。合わせた有機層を H_2O と塩水で洗浄し、 MgSO_4 上で乾燥し、かつ濃縮して生成物を生じた。黄色い固体として得られた生成物の構造を ^1H -NMR (CDCl_3) スペクトルにより確認した。 [ppm] : 2.44 (s, 3H), 2.59 (s, 6H), 7.16-7.25 (m, 6H), 7.34-7.42 (m, 2H), 7.58 (d, 1H), 7.63 (s, 1H), 7.79 (d, 2H), 7.92 (d, 4H)。

1.b. 1 - { 4 - ([4 - { 1 - (アセトキシイミノ) - エチル } - フェニル] - [4 - (3 - メチル - ベンゾイル) - フェニル] - アミノ) - フェニル } - エタノンオキシムO - アセテート

ケトン1.aを転換して相応するオキシムアセテート1.bにした。これはW002-100903に記載されている方法により黄色い固体として単離された。構造を ^1H -NMRスペクトル (CDCl_3) により確認した。 [ppm] : 2.27 (s, 6H), 2.38 (s, 6H), 2.43 (s, 3H), 7.11 (d, 2H), 7.16 (d, 4H), 7.34-7.40 (m, 2H), 7.56 (d, 2H), 7.61 (s, 1H), 7.70 (d, 4H), 7.75 (d, 2H)。

【 0 3 5 3 】

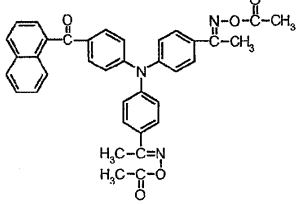
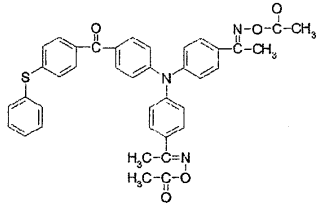
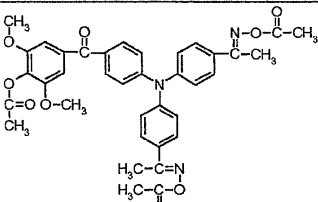
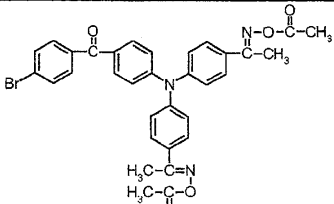
例 2 ~ 1 2 :

例 2 ~ 1 2 の化合物を、適切な抽出物を用いて例 1 に記載の方法により調製した。該化合物及びそれらの物理データは以下の第1表にまとめてある。

【 0 3 5 4 】

【表 1】

第 1 表

例	化合物	物理データ
2	 <p>式 I , $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$; $R_7 = \text{ナフチル}$</p>	<p>黄色固体</p> <p>$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]: 2.27 (s, 6H), 2.38 (s, 6H), 7.06 (d, 2H), 7.15 (d, 4H), 7.48 - 7.54 (m, 3H), 7.58 (d, 1H), 7.69 (d, 4H), 7.77 (d, 2H), 7.91 (m, 1H), 7.98 (d, 1H), 8.07 (m, 1H).</p>
3	 <p>式 I , $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$; $R_7 = \text{SR}_4$ により置換されたフェニル; $R_4 = \text{フェニル}$</p>	<p>黄色固体</p> <p>$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]: 2.27 (s, 6H), 2.38 (s, 6H), 7.08 - 7.18 (m, 7H), 7.24 - 7.28 (m, 2H), 7.38 - 7.42 (m, 2H), 7.50 - 7.54 (m, 2H), 7.68 - 7.74 (m, 8H).</p>
4	 <p>式 I , $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$; $R_7 = \text{OR}_3$ により置換されたフェニル; $R_3 = \text{C}_1 \text{ アルカノイル及び } \text{CH}_3$</p>	<p>黄色固体</p> <p>$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]: 2.27 (s, 6H), 2.37 (s, 3H), 2.39 (s, 6H), 3.87 (s, 6H), 7.06 (s, 2H), 7.12 (d, 2H), 7.16 (d, 4H), 7.71 (d, 4H), 7.79 (d, 2H).</p>
5	 <p>式 I , $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$; $R_7 =$ ハロゲンにより置換されたフェニル</p>	<p>黄色固体</p> <p>$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]: 2.27 (s, 6H), 2.39 (s, 6H), 7.11 (d, 2H), 7.16 (d, 4H), 7.61 - 7.74 (m, 10H).</p>

【 0 3 5 5 】

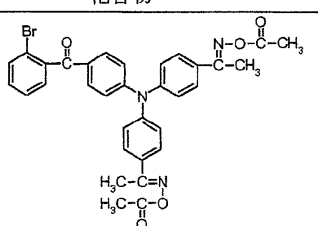
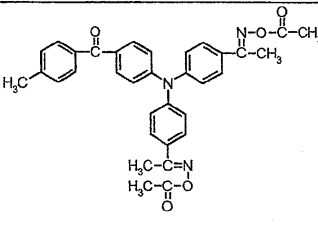
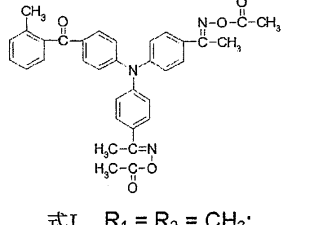
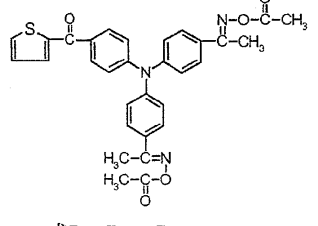
10

20

30

40

【表 2】

例	化合物	物理データ
6	 <p>式I, $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$; $R_7 =$ ハロゲンにより置換されたフェニル</p>	<p>黄色固体</p> <p>$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]: 2.27 (s, 6H), 2.38 (s, 6H), 7.05 (d, 2H), 7.15 (d, 4H), 7.34 (d, 2H), 7.38 - 7.43 (m, 1H), 7.64 (d, 1H), 7.66 - 7.71 (m, 6H).</p>
7	 <p>式I, $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$; $R_7 = \text{CH}_3$ により置換されたフェニル</p>	<p>黄色固体</p> <p>$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]: 2.27 (s, 6H), 2.38 (s, 6H), 2.44 (s, 3H), 7.11 (d, 2H), 7.15 (d, 4H), 7.29 (d, 2H), 7.68 - 7.76 (m, 8H).</p>
8	 <p>式I, $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$; $R_7 = \text{CH}_3$ により置換されたフェニル</p>	<p>黄色固体</p> <p>$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]: 2.27 (s, 6H), 2.35 (s, 3H), 2.38 (s, 6H), 7.06 (d, 2H), 7.15 (d, 4H), 7.22 - 7.40 (m, 4H), 7.66 - 7.72 (m, 6H).</p>
9	 <p>式I, $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$; $R_7 =$ チエニル</p>	<p>黄色固体</p> <p>$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]: 2.27 (s, 6H), 2.39 (s, 6H), 7.12 - 7.18 (m, 7H), 7.68 - 7.72 (m, 6H), 7.83 (d, 2H).</p>

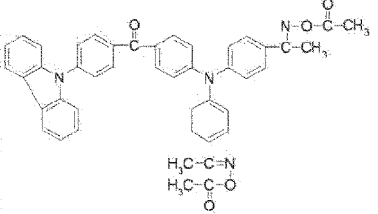
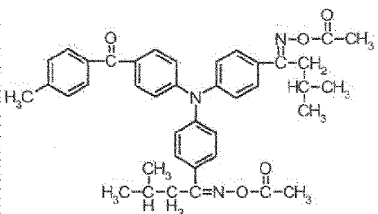
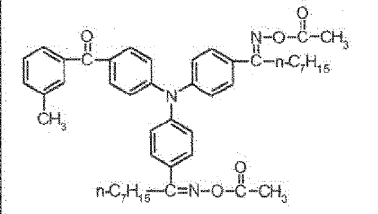
【 0 3 5 6 】

10

20

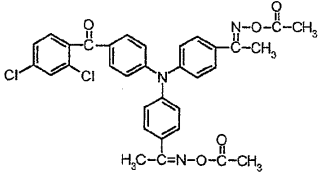
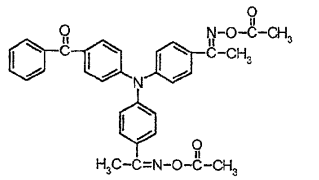
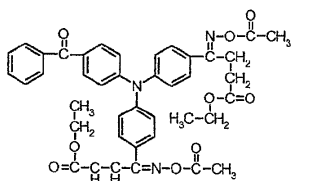
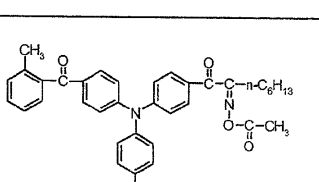
30

【表 3】

例	化合物	物理データ
10	 <p>式I, $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$; $R_7 = \text{NR}_5\text{R}_6$ により置換された フェニル; R_5 と R_6 は複素環を形成する</p>	黄色固体 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]: 2.27 (s, 6H), 2.39 (s, 6H), 7.16 - 7.22 (m, 6H), 7.32 (t, 2H), 7.44 (t, 2H), 7.53 (d, 2H), 7.70 - 7.76 (m, 6H), 7.85 (d, 2H), 8.06 (d, 2H), 8.15 (d, 2H).
11	 <p>式I, $R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{C}_4\text{H}_9$; $R_7 = \text{CH}_3$ により置換された フェニル</p>	黄色固体 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]: 0.98 (d, 12H), 1.98 (quint, 2H), 2.26 (s, 6H), 2.44 (s, 3H), 2.77 (d, 4H), 7.10 - 7.20 (m, 6H), 7.26 - 7.31 (m, 2H), 7.64 - 7.77 (m, 8H).
12	 <p>式I, $R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{C}_7\text{H}_{15}$; $R_7 = \text{CH}_3$ により置換された フェニル</p>	黄色油 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]: 0.89 (t, 6H), 1.20 - 1.44 (m, 16H), 1.54 - 1.64 (m, 4H), 2.26 (s, 6H), 2.43 (s, 3H), 2.82 (t, 4H), 7.08 - 7.19 (m, 6H), 7.35 - 7.41 (m, 2H), 7.54 - 7.59 (m, 1H), 7.60 - 7.63 (m, 1H), 7.67 (d, 4H), 7.75 (d, 2H).

【 0 3 5 7 】

【表 4】

例	化合物	物理データ
13	 <p>式I, $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$; $R_7 = 2$ 個のハロゲンにより置換されたフェニル</p>	<p>黄色固体</p> <p>$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]: 2.27 (s, 6H), 2.38 (s, 6H), 7.06 (d, 2H), 7.15 (d, 4H), 7.30 - 7.38 (m, 2H), 7.48 (d, 1H), 7.64 - 7.73 (m, 6H).</p>
14	 <p>式I, $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$; $R_7 = \text{フェニル}$</p>	<p>黄色固体</p> <p>$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]: 2.27 (s, 6H), 2.38 (s, 6H), 7.11 (d, 2H), 7.16 (d, 4H), 7.49 (t, 2H), 7.58 (t, 1H), 7.70 (d, 4H), 7.75 (d, 2H), 7.79 (d, 2H).</p>
15	 <p>式I, $R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{COOR}_3$ により置換されたアルキル; $R_3 = \text{エチル}$; $R_7 = \text{フェニル}$</p>	<p>黄色固体</p> <p>$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]: 1.26 (t, 6H), 2.27 (s, 6H), 2.60 (t, 4H), 3.16 (t, 4H), 4.15 (q, 4H), 7.10 - 7.20 (m, 6H), 7.49 (t, 2H), 7.56 - 7.62 (m, 1H), 7.68 (d, 4H), 7.74 - 7.82 (m, 4H).</p>
16	 <p>式I', $R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 = n\text{-C}_6\text{H}_{13}$; $R_7 = \text{CH}_3$ により置換されたフェニル</p>	<p>黄色液体</p> <p>$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]: 0.87 (t, 6H), 1.24 - 1.42 (m, 12H), 1.55 (quint, 4H), 2.26 (s, 6H), 2.37 (s, 3H), 2.79 (t, 4H), 7.18 (d, 6H), 7.24 - 7.42 (m, 4H), 7.77 (d, 2H), 8.06 (d, 4H).</p>

【0358】

適用例：

以下の実施例は、以下の組成物を用いて青色フレキシソインク中で行った。

- 15.0 質量% 6 官能性ポリエステルアクリレート (Ebecryl 450, Cytec社製)
- 20.0 質量% 4 官能性ポリエステルアクリレート (Ebecryl 812, Cytec社製)
- 15.0 質量% アミン変性ポリエーテルアクリレート (Ebecryl 83, Cytec社製)
- 33.3 質量% 単官能性アクリレート (Ebecryl 160, Cytec社製)
- 0.7 質量% シリコン添加剤 (DC57, Dow Corning社製)
- 16.0 質量% 顔料 (IRGALITE (登録商標) Blue GLO, Ciba Inc. 社製)。

【0359】

試験すべき調製物をプルーフバウ (Prufbau) 機器を用いて、コロナ処理した白色ポリ

10

20

30

40

50

マーフォイル上に塗布した。空気又は窒素下に、80～200 W/cmの範囲内の出力で、種々のベルトスピードで試料を中圧水銀ランプ又はガリウムドープランプに露光した。

【0360】

重合効率は、以下のいずれかの方法を用いて評価した：

- 照射の直後のREL完全硬化試験体。この試験では、その上に1枚の織物が引き伸ばされているアルミニウムシリンダーを印刷試料上に置き、かつ自体の軸の周りを220 g/cm²の圧力下に10秒間の間、一度回転させた。この手法により試料に目に見える損傷が生じる場合には、印刷インクが十分に硬化していないことを示すか；又は
- 表面をTela繊維で摩擦する。この試験で、露光表面から繊維ヘインクが移動することは、インク表面の乏しい硬化を特徴付ける。

10

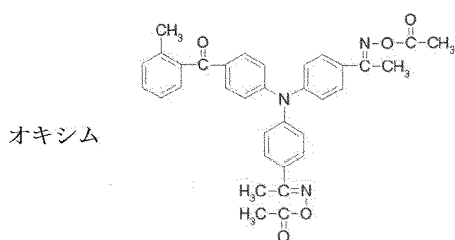
【0361】

一定の光強度で適切な硬化を得るのに必要な最大ベルト速度として定義づけられた硬化速度により反応性を測定した。

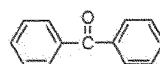
【0362】

以下の化合物を実施例で使用した：

【化78】

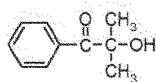


BP-1

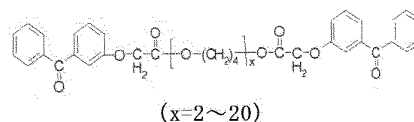


20

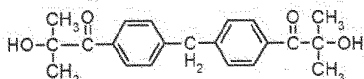
HK-1



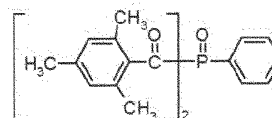
BP-2



HK-2

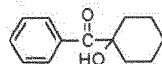


BPO-1

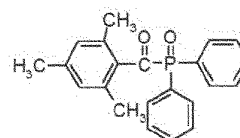


30

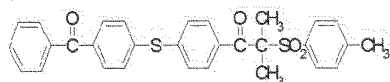
HK-3



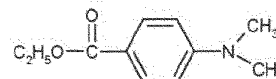
MPO-1



KS-1



EDB



40

【0363】

混合物 - 1 : BPO-1 5 質量部

MPO-1 17 質量部

HK-1 78 質量部

混合物 - 2 : 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、
- ヒドロキシケトン、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の液体配合物 (= ESACURE (登録商標) KT046)

【0364】

【表 5】

例A1：式（HK）の化合物との混合物

4% HK-1 + 光開始剤	硬化速度 (m/分)
4% HK-2	140
4% 配合物 HK-2 / オキシム (比 92:8)	160

表A1：青色フレキシインク中、HK-1の存在で、
HK-2及び 配合物HK-2/オキシムのRELにより硬化速度を測定；
ガリウムランプ、コールドミラー、窒素下に150W/cm、
コロナ処理した白色PECフィルム

10

例A2：式（HK）と（BP）の化合物との混合物

光開始剤	
5% HK-3/BP-1 (比 1:1)	80
5% 配合物 [HK-3/BP-1 (比 1:1)] / オキシム (比[92]: 8)	150

表A2：青色フレキシインク中、HK-3/BP-1及び
配合物HK-3/BP-1/オキシムのRELにより硬化速度を測定；
ハロゲンランプ、コールドミラー、窒素700 ppm O₂下に
200 W/cm、コロナ処理した白色PECフィルム

20

例A3：式（BP）の化合物との混合物

光開始剤	硬化速度 (m/分)	硬化速度 (m/分)
	REL	繊維摩擦
10% BP-2 及び 2% EDB	50	30
10% 配合物 BP-2/オキシム(92/8) 及び 2% EDB	100-110	50

表A3：青色フレキシインク中、BP-2とEDB、及び 配合物BP-2/オキシムとEDB
のREL及び 摩擦により、硬化速度を測定；
ハロゲンランプ、コールドミラー、空気下に200W/cm、白色PECフィルム

30

【 0 3 6 5 】

【表 6】

例 A4: 式(BPO)の化合物との混合物

光開始剤	硬化速度(m/分)
4% BPO-1	90
4 % 配合物 BPO-1/オキシム (比 92:8)	120

表A4: 青色フレキシソインク中、BPO-1及び 配合物BPO-1/オキシム
のRELにより 硬化速度を測定； ハロゲンランプ、コールドミラー、
空気下80 W/cm、白色PECフイル

10

例5A：式(HK)及び(MPO)の化合物との混合物

4% HK-1+ 光開始剤	硬化速度(m/分)
4 % MPO-1	40
4 % 配合物MPO-1/オキシム (比 92:8)	60

表A5: 青色フレキシソインク中、MPO-1及び配合物
MPO-1/オキシムのRELにより硬化速度を測定；
ガリウムランプ、コールドミラー、窒素下150W/cm、
コロナ処理した白色PECフイル

20

例A6: 式 (HK) 及び (BPO) の化合物との混合物

4% HK-1+ 光開始剤	硬化速度(m/分)
4% BPO-1	80
4 % 配合物BPO-1/オキシム (比 92.5 : 7.5)	120

表A6: 青色フレキシソインク中、BPO-1及び配合物
BPO-1/オキシムとHK-1のRELにより硬化速度を測定；
ガリウムランプ、コールドミラー、不活性雰囲気下200W/cm

30

【表 7】

例A7：式（KS）の化合物との混合物

光開始剤	硬化速度（m/分） REL
4% KS-1	50
4% 配合物KS-1／オキシム（比92:8）	70
4% KS-1 + 2% EDB	110
4% 配合物KS-1／オキシム（比92:8） + 2% EDB	140-150

表A7：青色フレキシソインク中、EDB有り又は無しのKS-1及び配合物KS-1／オキシムのRELにより硬化速度を測定；ハロゲンランプ、コールドミラー、空気下200W/cm、白色PEC

例A8：式（BPO）の化合物との混合物、LEDによる硬化

光開始剤	
3% BPO-1	35
3% 配合物 BPO-1 / オキシム （比 92:8）	30
2% 配合物 BPO-1 / オキシム （比 92:8）	35

表A8：青色フレキシソインク中、BPO-1及びBPO-1／オキシム（92:8）の摩擦により硬化速度を測定；LEDの特徴：Loctite[®] CureJet[™] 405 LED、通常出力：1.1 W/cm²、ランプから23mmの距離に基板を置いた。スペクトル出力範囲は390～420 nm、405nmで第一のピーク、白色PVCフイル。

【 0 3 6 7 】

例A9：接着調製物の硬化

次のもの：

脂肪族ウレタンアクリレート 5 0 %（Cytec社製Ebecryl 270）、
イソボルニルアクリレート 2 5 %（IBOA）、
トリメチロールプロパントリアクリレート 2 5 %（TMPTA）及び

表A9に示されているような光開始剤を含んでいるUV硬化性アクリル酸接着調製物を製造した。

【 0 3 6 8 】

接着剤の1滴を、ガラススライド上に塗布し、次に約45度の角度で2番目のガラススライドで覆い、引き続き150nmの一定距離でUV LED源で照射した。固定時間を測定した。固定時間とは、軽度の剪断応力下に2つの結合ガラススライドを相対運動から防御するのに必要なUV露光の時間として定義される。

【 0 3 6 9 】

【表 8】

光開始剤	UV固定時間（秒）
1.0% 混合物-1	7.0
1.0% 混合物-1 0.1% オキシム	5.0
1.0% 混合物-2	4.5
1.0% 混合物-2 0.1% オキシム	3.0

10

表A9: LEDの特徴: Loctite[®] CureJet[™] 405 LED,
通常出力: 1.1 W/cm^2 、ランプから23mmの距離に基板を置いた。
スペクトル出力範囲は390～420 nm、405nmで第一のピーク。

【 0 3 7 0 】

全ての実施例が明らかに証明しているように、式Iの少量のオキシムエステル化合物の
添加により、式（HK）、（MPO）、（BPO）、（BP）及び（KS）の光開始剤の性能が著しく
促進された。

20

フロントページの続き

- (74)代理人 100114292
弁理士 来間 清志
- (74)代理人 100128679
弁理士 星 公弘
- (74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
- (74)代理人 100156812
弁理士 篠 良一
- (74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (72)発明者 カティア ステュデ
フランス国 リークスエム グラン リュ 92 ア
- (72)発明者 セバスティアン ヴィルヌーブ
フランス国 ユナンギュ リュ ド ヴィラージュ ヌフ 10
- (72)発明者 松本 啓
兵庫県尼崎市武庫之荘東2-20-24-401
- (72)発明者 倉 久稔
兵庫県宝塚市宝梅1-15-3
- (72)発明者 ヤン ズルテマイアー
フランス国 ヴィラージュ ヌフ リュ ド ラ リベルト 54

審査官 久保田 英樹

- (56)参考文献 特表2011-524436(JP,A)
特表2011-525480(JP,A)
特表2009-519991(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 2/00-2/60
C07C 251/66
C07D 209/86
C07D 333/22
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)