

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4869463号  
(P4869463)

(45) 発行日 平成24年2月8日(2012.2.8)

(24) 登録日 平成23年11月25日(2011.11.25)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>C08F</b>	<b>2/50</b> (2006.01)	C08F	2/50
<b>A61K</b>	<b>6/083</b> (2006.01)	A61K	6/083 530
<b>C08J</b>	<b>5/24</b> (2006.01)	C08J	5/24 CER
<b>C09D</b>	<b>11/00</b> (2006.01)	C09D	11/00
<b>G03F</b>	<b>7/027</b> (2006.01)	G03F	7/027 502

請求項の数 10 (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-344013	(73) 特許権者	396023948 チバ ホールディング インコーポレーテッド Ciba Holding Inc. スイス国, 4057 バーゼル, クリベツクシュトラーセ 141
(22) 出願日	平成11年12月3日(1999.12.3)	(74) 代理人	100078662 弁理士 津国 肇
(65) 公開番号	特開2000-169511(P2000-169511A)	(74) 代理人	100075225 弁理士 篠田 文雄
(43) 公開日	平成12年6月20日(2000.6.20)	(72) 発明者	マンフレート ケーラー ドイツ連邦共和国 79108 フライブルク ケーラーシュトラーセ 15
審査請求日	平成18年11月24日(2006.11.24)		
(31) 優先権主張番号	19982399/98		
(32) 優先日	平成10年12月3日(1998.12.3)		
(33) 優先権主張国	スイス(CH)		
(31) 優先権主張番号	19990453/99		
(32) 優先日	平成11年3月11日(1999.3.11)		
(33) 優先権主張国	スイス(CH)		

最終頁に続く

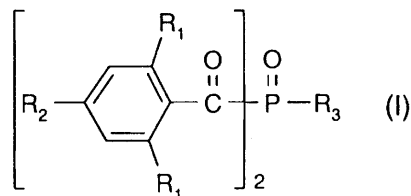
(54) 【発明の名称】 光開始剤の組み合わせ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 式(I) :

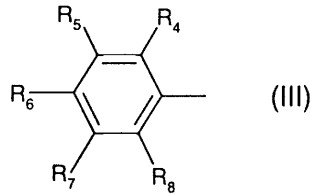
【化1】



(式中、

R<sub>1</sub>は、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルコキシ又はハロゲンであり；R<sub>2</sub>は、水素、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルコキシ又はハロゲンであり；R<sub>3</sub>は、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキル、シクロペンチル、シクロヘキシル、フェニル-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル若しくは式(III) :

## 【化 2】



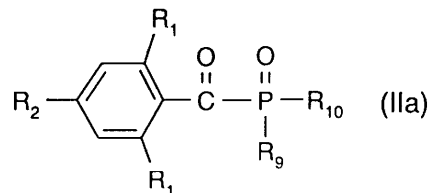
の基であるか、又は

$R_3$ は、ナフチル、ビフェニリル又はO -、S - 若しくはN - 含有の、5 - 若しくは6 - 員ヘテロ環（ナフチル、ビフェニリル及びO -、S - 若しくはN - 含有の、5 - 若しくは6 - 員ヘテロ環は、非置換であるか、又は $C_1 - C_4$ アルキル、 $C_1 - C_4$ アルコキシ、ハロゲン若しくはノ及び $C_1 - C_4$ アルキルチオにより置換されている）であり；そして

$R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、及び $R_8$ は、それぞれ他と独立に、水素、ハロゲン、 $C_1 - C_{20}$ アルキル、シクロペンチル、シクロヘキシル、 $C_2 - C_{12}$ アルケニル、1個以上の非 - 連続的酸素原子により中断されている $C_2 - C_{20}$ アルキル、フェニル- $C_1 - C_4$ アルキル、 $C_1 - C_{20}$ アルコキシ、又はフェニル（これは、非置換であるか、又は $C_1 - C_4$ アルキル若しくはノ及び $C_1 - C_4$ アルコキシ置換基の1個若しくは2個により置換されている）で示される化合物の少なくとも1種；及び

(b) 式(IIa)：

## 【化 4】



(式中、

$R_1$ 及び $R_2$ は、上記と同義であり；

$R_9$ は、 $C_1 - C_{20}$ アルキル、シクロペンチル、シクロヘキシル、フェニル- $C_1 - C_4$ アルキル、式(III)の基、ナフチル、ビフェニリル又はO -、S - 若しくはN - 含有の、5 - 若しくは6 - 員複素環（ナフチル、ビフェニリル及びO -、S - 若しくはN - 含有の、5 - 若しくは6 - 員ヘテロ環は、非置換であるか、又は $C_1 - C_4$ アルキル、 $C_1 - C_4$ アルコキシ、ハロゲン若しくはノ及び $C_1 - C_4$ アルキルチオにより置換されている）であり；

$R_{10}$ は、基 -  $[O - C_n H_{2n} - ]_m - O - R_{11}$ であり；

nは、1 ~ 4の数であり；

mは、1 ~ 10の数であり；そして

$R_{11}$ は、 $C_1 - C_{20}$ アルキルである）で示される化合物の少なくとも1種を含む光開始剤の組み合わせ。

## 【請求項 2】

(A) エチレン性不飽和の光重合性化合物の少なくとも1種及び(B) 請求項1記載の光開始剤混合物を含む光重合性組成物。

## 【請求項 3】

成分(B)に加えて、更にまた、開始剤(C)及びノ又は添加剤(D)を含む、請求項2記載の光重合性組成物。

## 【請求項 4】

成分(D)として、ヒドロキシフェニル-s-トリアジン類、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール類及び2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン類に基づく立体障害アミン類から選ばれるUV吸収剤並びにノ又は顔料を含む、請求項3記載の光重合性組成物。

## 【請求項 5】

エチレン性不飽和二重結合を有する化合物の光重合の方法であって、  
請求項 2 記載の組成物に、200 ~ 600 nm の波長範囲の光を照射する方法。

## 【請求項 6】

- (A) エチレン性不飽和の光重合性化合物の少なくとも 1 種；
- (B) 請求項 1 記載の光開始剤の組み合わせ；
- (C) 場合により更なる光開始剤類；
- (D) 白色顔料、及び場合により更なる添加剤を含む、白色表面 - 被覆配合物。

## 【請求項 7】

表面 - 被覆、印刷インキ、版面、歯科用配合物、ガラス - 繊維含有成形材料 (GRP)、  
注型組成物、レジスト材料又は画像 - 記録材料、ホログラム記録のための画像 - 記録材  
料を製造する方法であり、請求項 6 記載の配合物を、このような材料に混合又は塗布し、  
200 ~ 600 nm の波長範囲の光を照射する、方法。

10

## 【請求項 8】

少なくとも一つの表面が、請求項 2 ~ 4 のいずれか 1 項記載の組成物又は請求項 6 記載  
の白色表面 - 被覆配合物で被覆した、被覆された基質。

## 【請求項 9】

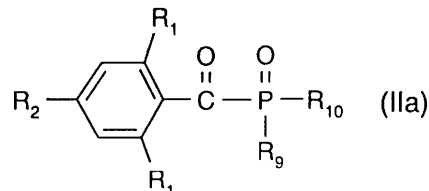
レリーフ画像の製造方法であって、  
請求項 6 記載の配合物で被覆された基質を、画像様に曝露し、次いで非曝露領域を溶媒  
により取り除く方法。

20

## 【請求項 10】

式 (IIa) :

## 【化 4】



30

(式中、

- $R_1$ 、 $R_2$ 、及び  $R_9$  は、請求項 1 と同義であり；
- $R_{10}$  は、基 -  $[\text{O} - \text{C}_n\text{H}_{2n} - ]_m - \text{O} - R_{11}$  であり；
- $n$  は、1 ~ 4 の数であり；
- $m$  は、1 ~ 10 の数であり；そして
- $R_{11}$  は、 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$  アルキルである) で示される化合物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

本発明は、モノ - 及びビス - アクリルホスフィンオキシド類の光開始剤の組み合わせ、そ  
れらの組み合わせ類を含む組成物及びそれらの使用に関する。

40

## 【0002】

モノ - 及びビス - アクリルホスフィンオキシド類は、既知化合物である。例えば、モノア  
シルホスフィンオキシド類は、US4 298 738、4 324 744、4 292 152、4 385 109 及び 4 71  
0 523 に光開始剤として記載されている。ビスアシルホスフィンオキシド化合物は、例え  
ば、US 4 737 593 及び 4 792 632 に光開始剤として記載されている。アルキル - ビスアシ  
ルホスフィンオキシド類及びそれらの化合物の - ヒドロキシケトン類又はベンゾフェノ  
ン化合物との混合物は、US 5 399 770 及び US 5 472 992 に開示されている。別のビスアシ  
ルホスフィンオキシド類は、GB 2 292 740 から知られている。EP 446 175 は、3 種の成分  
、すなわちモノ - 又はビス - アシルホスフィンオキシド、 - ヒドロキシケトン及びベン  
ゾフェノンの混合物を記載している。

50

## 【0003】

容易に組み込むことができ、光重合性組成物を効果的に、いわば硬化が良好で激しい黄変現象がなく、硬化させることができる効果的な光開始剤の技術が必要とされている。

## 【0004】

モノ - 及びビス - アシルホスフィンオキシドの組み合わせが、これらの要求を驚くべき方法で満たすことが、今見出された。

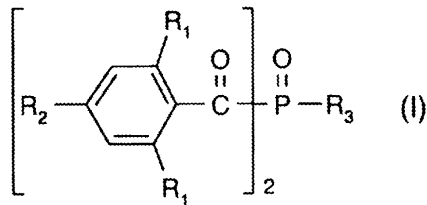
## 【0005】

したがって、本発明は、(a)式(I)：

## 【0006】

## 【化5】

10



20

## 【0007】

(式中、

R<sub>1</sub>は、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルコキシ又はハロゲンであり；

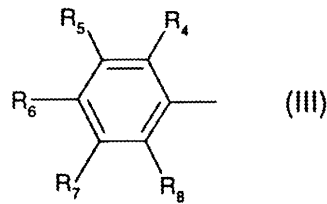
R<sub>2</sub>は、水素、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルコキシ又はハロゲンであり；

R<sub>3</sub>は、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキル、シクロペンチル、シクロヘキシル、フェニル-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル若しくは式(III)：

## 【0008】

## 【化6】

30



## 【0009】

の基であるか、又は

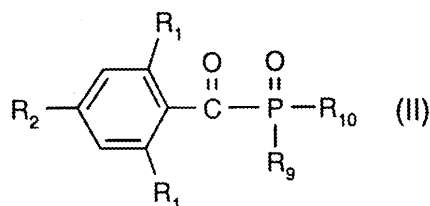
R<sub>3</sub>は、ナフチル、ビフェニリル又はO -、S - 若しくはN - 含有の、5 - 若しくは6 - 員ヘテロ環（ナフチル、ビフェニリル及びO -、S - 若しくはN - 含有の、5 - 若しくは6 - 員ヘテロ環は、非置換であるか、又はC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルコキシ、ハロゲン若しくは / 及びC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキルチオにより置換されている）であり；そして

R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、及びR<sub>8</sub>は、それぞれ他と独立に、水素、ハロゲン、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキル、シクロペンチル、シクロヘキシル、C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>アルケニル、1個以上の非 - 連続的酸素原子により中断されているC<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>アルキル、フェニル-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルコキシ、又はフェニル（これは、非置換であるか、又はC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル若しくは / 及びC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルコキシ置換基の1個若しくは2個により置換されている）で示される化合物の少なくとも1種；及び(b)式(II)：

50

【0010】

【化7】



10

【0011】

(式中、

$R_1$ 及び $R_2$ は、上記と同義であり；

$R_9$ は、 $C_1 - C_{20}$ アルキル、シクロペンチル、シクロヘキシル、フェニル- $C_1 - C_4$ アルキル、式(III)の基、ナフチル、ビフェニリル又はO -、S - 若しくはN - 含有の、5 - 若しくは6 - 員複素環（ナフチル、ビフェニリル及びO -、S - 若しくはN - 含有の、5 - 若しくは6 - 員ヘテロ環は、非置換であるか、又は $C_1 - C_4$ アルキル、 $C_1 - C_4$ アルコキシ、ハロゲン若しくは/及び $C_1 - C_4$ アルキルチオにより置換されている）であり；そ

20

して  
 $R_{10}$ は、 $C_1 - C_{20}$ アルキル、1個以上の非 - 連続的酸素原子により中断されている $C_2 - C_{20}$ アルキル、 $C_1 - C_{20}$ アルコキシ、シクロペンチル、シクロヘキシル、フェニル- $C_1 - C_4$ アルキル、式(III)の基、ナフチル、ビフェニリル、又はO -、S - 若しくはN - 含有の、5 - 若しくは6 - 員複素環であり、ナフチル、ビフェニリル又はO -、S - 若しくはN - 含有の、5 - 若しくは6 - 員ヘテロ環は、非置換であるか、又は $C_1 - C_4$ アルキル、 $C_1 - C_4$ アルコキシ、ハロゲン若しくは/及び $C_1 - C_4$ アルキルチオにより置換されている）である）で示される化合物の少なくとも1種を含む光開始剤の組み合わせに関する。

【0012】

$C_1 - C_{20}$ アルキルは、直鎖又は分岐であり、例えば、 $C_1 - C_{18}$  -、 $C_1 - C_{12}$  -、 $C_1 - C_8$  -、 $C_1 - C_6$  - 又は $C_1 - C_4$  - アルキルである。例は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n* - ブチル、*sec* - ブチル、イソブチル、*tert* - ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、2, 4, 4 - トリメチルペンチル、2 - エチルヘキシル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、及びエイコシルである。例えば、 $R_3$ は、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、特に $C_1 - C_8$ アルキル、好適には2, 4, 4 - トリメチルペンタ - 1 - イルである。 $C_1 - C_4$ アルキルは、相当する炭素原子の数までの上述のものである。 $R_1$ 及び $R_2$ は、好適にはメチルである。

30

【0013】

非 - 連続酸素により1回以上中断されている $C_2 - C_{20}$ アルキルは、例えば、1 ~ 9回、例えば1 ~ 7回又は1若しくは2回、酸素原子により中断されている。もしアルキル基が1個以上の酸素で中断されているならば、そのとき酸素原子は、それぞれ少なくとも1個のメチレン基により他から分離されており、例えば -  $\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_3$ 、-  $\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_3$ 、-  $[\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O}]_y - \text{CH}_3$ 、（ここで、 $y$ は、1 ~ 9である）、-  $(\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O})_7\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、-  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3) - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 又は-  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3) - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_3$ のような構造単位を与える。 $R_{10}$ は、例えば、-  $[\text{OCH}_2\text{CH}_2]_y - \text{OCH}_3$ （ここで、 $y = 1 \sim 5$ 、特に $y = 1, 2$ 又は3である）であつてもよい。

40

【0014】

50

非 - 連続酸素により 1 回以上中断されている  $C_2 - C_{20}$  アルキルとしての  $R_{10}$  は、例えば、基 -  $[O - C_n H_{2n} - ]_m - O - R_{11}$  (ここで、 $n$  は、1 ~ 4 の数であり、そして  $m$  は、1 ~ 10 の数である) であってもよい。したがって、 $C_n H_{2n}$  は、直鎖又は分岐の  $C_1 - C_4$  アルキレンである。 $R_{11}$  は、 $C_1 - C_{20}$  アルキル基である。それら及び  $C_1 - C_4$  アルキルの例は、上記されている。基 -  $[O - C_n H_{2n} - ]_m - O - R_{11}$  の例は、 $-OCH_2CH_2OCH_3$ 、 $-(OCH_2CH_2)_2 - OCH_3$ 、 $-(OCH_2CH_2)_3 - OCH_3$ 、 $-(OCH_2CH_2)_4 - OCH_3$ 、 $-OCH_2CH_2 - OC_2H_5$ 、 $-(OCH_2CH_2)_2 - OC_2H_5$ 、 $-(OCH_2CH_2)_3 - OC_2H_5$ 、 $-(OCH_2CH_2)_4 - OC_2H_5$ 、 $-OCH_2CH_2 - OC_3H_7$ 、 $-(OCH_2CH_2)_2 - OC_3H_7$ 、 $-(OCH_2CH_2)_3 - OC_3H_7$ 、 $-(OCH_2CH_2)_4 - OC_3H_7$ 、 $-OCH_2CH_2 - OC_4H_9$ 、 $-(OCH_2CH_2)_2 - OC_4H_9$ 、 $-(OCH_2CH_2)_3 - OC_4H_9$ 、 $-(OCH_2CH_2)_4 - OC_4H_9$  などである。

10

## 【0015】

$C_1 - C_{20}$  アルコキシは、直鎖又は分岐の基であり、例えば、 $C_1 - C_{18}$  -、 $C_1 - C_{12}$  -、 $C_1 - C_8$  -、 $C_1 - C_6$  - 又は  $C_1 - C_4$  - アルコキシである。例は、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、 $n$  - ブチルオキシ、*sec* - ブチルオキシ、イソブチルオキシ、*tert* - ブチルオキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、2, 4, 4 - トリメチルペンチルオキシ、2 - エチルヘキシルオキシ、オクチルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、ドデシルオキシ、ヘキサデシルオキシ、オクタデシルオキシ及びエイコシルオキシ、特にメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、 $n$  - ブチルオキシ、*sec* - ブチルオキシ、イソブチルオキシ、*tert* - ブチルオキシ、好適にはメトキシである。

20

## 【0016】

$C_1 - C_{12}$  アルコキシ、 $C_1 - C_8$  アルコキシ、 $C_1 - C_6$  アルコキシ及び  $C_1 - C_4$  - アルコキシは、直鎖又は分岐の基であり、例えば、炭素原子の相当する数又はでの上記のものである。 $R_1$  及び  $R_2$  は、好適にはメトキシである。

## 【0017】

$C_1 - C_4$  アルキルチオは、直鎖又は分岐の基であり、例えば、メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、イソプロピルチオ、 $n$  - ブチルチオ、好適にはメチルチオである。

## 【0018】

$C_2 - C_{12}$  アルケニル基は、モノ - 又はポリ - 不飽和、かつ直鎖又は分岐であってよく、例えば、 $C_2 - C_8$  -、 $C_2 - C_6$  - 又は  $C_2 - C_4$  - アルケニルである。例は、アリル、メタリル、1, 1 - ジメチルアリル、1 - プテニル、2 - プテニル、1, 3 - ペンタジエニル、1 - ヘキセニル、1 - オクテニル、デセニル及びドデセニル、特にアリルである。 $C_2 - C_8$  アルケニルとしての、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$  及び  $R_8$  は、例えば、 $C_2 - C_6$  アルケニル、特に  $C_2 - C_4$  アルケニルである。

30

## 【0019】

フェニル  $C_1 - C_4$  アルキルは、例えば、フェニル -  $C_1 - C_2$  アルキル、例えばベンジル、フェニルエチル、 $n$  - メチルベンジル又は  $n$  - ジメチルベンジル、特にベンジルである。

## 【0020】

置換されたフェニル、ナフチル、若しくはピフェニル又は O -、S - 若しくは N - 含有の、5 - 若しくは 6 - 員複素環は、モノ - ~ ペンタ - 置換、例えばモノ -、ジ - 若しくはトリ - 置換、特にモノ - 若しくはジ - 置換である。それらの基の  $C_1 - C_4$  アルキル、 $C_1 - C_4$  アルコキシ、 $C_1 - C_4$  アルキルチオ及びハロゲン置換基は、上記又は下記に定義されている。好適な置換基は、 $C_1 - C_4$  アルキル、特にメチル及びエチルであり、そして  $C_1 - C_4$  アルコキシは、特にメトキシである。

40

## 【0021】

ハロゲンは、フルオロ、クロロ、ブロモ及びヨード、特にクロロ及びブロモ、特にクロロである。

## 【0022】

50

O -、S - 若しくはN - 含有の、5 - 若しくは6 - 員複素環としてのR<sub>3</sub>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。言及の複素環基は、モノ - 又はポリ - 置換であってもよい。これらの例は、ジメチルピリジル、ジメチルピロリル及びメチルフリルである。

【0023】

用語「及び/又は」は、定義された別の(置換基)ばかりでなく異なる定義の(置換基)と一緒に存在することができる、いわば異なる別の置換基が存在することができることを示すことを意図している。用語「少なくとも一つ」は、「一つ又は一つ以上」、例えば一つ又は二つ又は三つ、好適には一つ又は二つを示すことを意図している。

【0024】

式(I)及び(II)の化合物の調製は、当業者に知られており、例えばUS 4 298 738、43 24744、4292152、4385109、4710523、US4737593、4792632、US5399770、US5472992及びGB 2292740に記載されている。式(I)及び(II)の化合物のいくつかは、商業的に入手し得る。

【0025】

本発明の光開始剤混合物の調製は、例えば、それぞれの成分を混合、粉碎、溶融又は溶解することにより、実施され、例えば問題の組み合わせ相手の溶媒として用いられることができる。しかしながら、不活性溶媒中で成分と一緒に混合することもできる。

【0026】

溶解方法において、混合物は、例えば2種の成分(いわば、式(I)の化合物の少なくとも1種及び式(II)の少なくとも1種)を溶解し、場合により適切な溶媒又は溶媒の混合物中で加熱することにより調製することができる。光開始剤混合物は、例えば沈殿又は溶媒を蒸発させることにより単離することができる。

【0027】

適切な溶媒は、例えば、脂肪族炭化水素、例えばヘキサン、ペンタン、ヘプタン、オクタン及び該溶媒の異性体混合物である。また、しかしながら、芳香族炭化水素、例えばキシレン又はトルエンなどの使用も可能である。極性溶媒、例えば直鎖及び環状エーテル類、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン若しくはジオキサン、又は他の極性溶媒、例えばメチルエチルケトンの使用も可能である。

【0028】

他の適切な溶媒、例えば、約3~10%の芳香族含量を有する特定の沸点のベンジジンである。これらの溶媒は、例えば上述の極性溶媒と混合することができる。適切な溶媒混合物の例は、イソオクタンと酢酸エチルの混合物、及び既に上述したように水-含有混合物、例えばメチルエチルケトンと水の混合物である。

【0029】

光開始剤の組み合わせは、好都合には慣用の分離方法、例えばろ過により溶液から分離される。用いられる溶媒が高沸点溶媒であれば、このとき開始剤混合物が濾別されるとき、成分の乾燥を容易にするために、低級沸点溶媒、例えばヘキサンで洗浄される。開始剤混合物は、好都合には、やや上昇した温度で真空を用いて、特に40~50、かつ約50 mBarで乾燥される。

【0030】

例えば、本発明の開始剤混合物を成分を溶融し、次いでその溶融物を冷却することにより得ることができる。この場合、例えば、まず第一に、2種の成分の混合物を調製し、ついで溶融することができるが、それぞれの成分を別々に溶融し、その化合物を溶融状態で一緒に混合するか、又は別の方法として一つの成分を溶融し、他の成分をその溶融物に加えることもできる。温度は、問題の成分の融点に依存し、例えば100~200である。

【0031】

光開始剤混合物は、例えば、式(I)の化合物2~50%、例えば5~30%特に5~20%又は10~20%及び式(II)の化合物98~50%、例えば95~70%、特に9

10

20

30

40

50

5 ~ 80%又は90 ~ 80%を含む。興味のある別の混合物は、式(II)の化合物との混合物中の式(I)の化合物の含量が、10 ~ 40%であるそれらである。

【0032】

光開始剤の組み合わせの構成(式(I)及び(II)の化合物)は、硬化される基質に別々に加えることができる。

【0033】

好適なものは、式(I)及び(II)の化合物において、 $R^1$ が、 $C_1 - C_4$ アルキル又は $C_1 - C_4$ アルコキシである。

【0034】

また、特別に興味のあるものは、式(I)の化合物において、 $R_3$ が、 $C_1 - C_{20}$ アルキル又は式(III)の基であり、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 及び $R_8$ が、それぞれ他と独立して、水素、 $C_1 - C_{20}$ アルコキシ、 $C_1 - C_{20}$ アルキルであり；及び式(II)の化合物において、 $R_{10}$ が、式(III)の基、1個以上の非-連続酸素原子により中断されている $C_2 - C_{20}$ アルキル、又は $C_1 - C_{20}$ アルコキシであり、そして $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 及び $R_8$ が、上記と同義である光開始剤混合物である。

10

【0035】

特に言及されるべきものは、式(I)の化合物において、 $R_3$ が、式(III)の基であり、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 及び $R_8$ が、それぞれ他と独立して、水素、 $C_1 - C_{20}$ アルコキシ、 $C_1 - C_{20}$ アルキルであり；及び式(II)の化合物において、 $R_{10}$ が、式(III)の基又は $C_1 - C_4$ アルコキシであり、そして $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 及び $R_8$ が、水素である光開始剤混合物である。

20

【0036】

また特に言及されるべきものは、式(I)の化合物において、 $R_3$ が、式(III)の基であり、及び式(II)の化合物において、 $R_{10}$ が、式(III)の基、 $-OCH_2CH_2OCH_3$ 、 $-(OCH_2CH_2)_2-OCH_3$ 、 $-(OCH_2CH_2)_3-OCH_3$ 、又は $C_1 - C_4$ アルコキシであり、そして $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 及び $R_8$ が、水素である光開始剤混合物である。

30

【0037】

式(I)の好適な化合物の例は、  
 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, 6-ジメチルベンゾイル)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)フェニル-ホスフィンオキシド；ビス(2, 6-ジクロロベンゾイル)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, 4-トリメチルペンチル-ホスフィンオキシド；ビス(2, 6-ジメチルベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチル-ホスフィンオキシド；ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチル-ホスフィンオキシド；ビス(2, 6-ジクロロベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチル-ホスフィンオキシド；ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-2-メトキシフェニル-ホスフィンオキシド；ビス(2, 6-ジメチルベンゾイル)-2-メトキシフェニル-ホスフィンオキシド；ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2-メトキシフェニル-ホスフィンオキシド；ビス(2, 6-ジクロロベンゾイル)-2-メトキシフェニル-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-ジメトキシフェニル-ホスフィンオキシド；ビス(2, 6-ジメチルベンゾイル)-2, 4-ジメトキシフェニル-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-ジメトキシフェニル-ホスフィンオキシド；ビス(2, 6-ジクロロベンゾイル)-2, 4-ジメトキシフェニル-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-メチルプロピル-ホスフィンオキシド；ビス(2, 6-ジメチルベンゾイル)-2-メチルプロピル-ホスフィンオキシド；ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2-メチルプロピル-ホスフィンオ

40

50



キシド；ビス（2，6 - ジクロロベンゾイル） - 2 - メチルプロピル - ホスフィンオキシド；ビス（2，4，6 - トリメチルベンゾイル） - n - オクチル - ホスフィンオキシド；ビス（2，6 - ジメチルベンゾイル） - n - オクチル - ホスフィンオキシド；ビス（2，6 - ジメトキシベンゾイル） - n - オクチル - ホスフィンオキシド；ビス（2，6 - ジクロロベンゾイル） - n - オクチル - ホスフィンオキシド；ビス（2，4，6 - トリメチルベンゾイル） - 2，4 - ジペンチルオキシフェニル - ホスフィンオキシド；ビス（2，6 - ジメチルベンゾイル） - 2，4 - ジペンチルオキシフェニル - ホスフィンオキシド；ビス（2，6 - ジメトキシベンゾイル） - 2，4 - ジペンチルオキシフェニル - ホスフィンオキシド；ビス（2，6 - ジクロロベンゾイル） - 2，4 - ジペンチルオキシフェニル - ホスフィンオキシド；ビス（2，4，6 - トリメチルベンゾイル）シクロヘキシル - ホスフィンオキシド；ビス（2，6 - ジメチルベンゾイル） - シクロヘキシル - ホスフィンオキシド；ビス（2，6 - ジメトキシベンゾイル）シクロヘキシル - ホスフィンオキシド；ビス（2，6 - ジクロロベンゾイル）シクロヘキシル - ホスフィンオキシド；ビス（2，4，6 - トリメチルベンゾイル）ベンジル - ホスフィンオキシド；ビス（2，6 - ジメチルベンゾイル）ベンジル - ホスフィンオキシド；ビス（2，6 - ジメトキシベンゾイル）ベンジル - ホスフィンオキシド；及びビス（2，6 - ジクロロベンゾイル）ベンジル - ホスフィンオキシドである。2，4，6 - トリメチルベンゾイル基を含む化合物は、特に興味がある。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及びビス（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は、特に好適である。

10

20

## 【0038】

式（11）の化合物の例は、

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；2，6 - ジメチルベンゾイル - ジフェニル - ホスフィンオキシド；2，6 - ジメトキシベンゾイル - ジフェニル - ホスフィンオキシド；2，6 - ジクロロベンゾイル - ジフェニル - ホスフィンオキシド；2，4，6 - トリメチルベンゾイル - エトキシ - フェニル - ホスフィンオキシド；2，6 - ジメチルベンゾイル - エトキシ - フェニル - ホスフィンオキシド；2，6 - ジメトキシベンゾイル - エトキシ - フェニル - ホスフィンオキシド；2，6 - ジクロロベンゾイル - エトキシ - フェニル - ホスフィンオキシド；2，4，6 - トリメチルベンゾイル - メトキシ - フェニル - ホスフィンオキシド；2，6 - ジメチルベンゾイル - メトキシ - フェニル - ホスフィンオキシド；2，6 - ジメトキシベンゾイル - メトキシ - フェニル - ホスフィンオキシド；2，6 - ジクロロベンゾイル - メトキシ - フェニル - ホスフィンオキシド；2，4，6 - トリメチルベンゾイル - ビス（4 - メトキシフェニル）ホスフィンオキシド；2，6 - ジメチルベンゾイル - ビス（4 - メトキシフェニル）ホスフィンオキシド；2，6 - ジメトキシベンゾイル - ビス（4 - メトキシフェニル）ホスフィンオキシド；2，6 - ジクロロベンゾイル - ビス（4 - メトキシフェニル）ホスフィンオキシド；2，4，6 - トリメチルベンゾイル - ビス（2 - メチルプロピル）ホスフィンオキシド；2，4，6 - トリメチルベンゾイル - ビス（4 - ペンチルオキシフェニル）ホスフィンオキシド；2，6 - ジメチルベンゾイル - ビス（4 - ペンチルオキシフェニル）ホスフィンオキシド；2，6 - ジメトキシベンゾイル - ビス（4 - ペンチルオキシフェニル）ホスフィンオキシド；2，6 - ジクロロベンゾイル - ビス（4 - ペンチルオキシフェニル）ホスフィンオキシド；2，4，6 - トリメチルベンゾイル - ジシクロヘキシル - ホスフィンオキシド；2，6 - ジメチルベンゾイル - ジシクロヘキシル - ホスフィンオキシド；2，6 - ジメトキシベンゾイル - ジシクロヘキシル - ホスフィンオキシド；2，6 - ジクロロベンゾイル - ジシクロヘキシル - ホスフィンオキシド；2，4，6 - トリメチルベンゾイル - ジベンジル - ホスフィンオキシド；2，6 - ジメチルベンゾイル - ジベンジル - ホスフィンオキシド；2，6 - ジメトキシベンゾイル - ジベンジル - ホスフィンオキシド；2，6 - ジクロロベンゾイル - ジベンジル - ホスフィンオキシド；2，4，6 - トリメチルベンゾイル - （4 - メトキシフェニル） - フェニル - ホスフィンオキシド；2，6 - ジメチルベンゾイル - （4 - メトキシフェニル） - フェニル - ホスフィンオキシド；2，6 -

30

40

50

ジメトキシベンゾイル - ( 4 - メトキシフェニル ) - フェニル - ホスフィンオキシド ; 2 , 6 - ジクロロベンゾイル - ( 4 - メトキシフェニル ) - フェニル - ホスフィンオキシド ; 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル - ( 2 - メチルプロピル ) - フェニル - ホスフィンオキシド ; 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル - ( 4 - ペンチルオキシフェニル ) - フェニル - ホスフィンオキシド ; 2 , 6 - ジメチルベンゾイル - ( 4 - ペンチルオキシフェニル ) - フェニル - ホスフィンオキシド ; 2 , 6 - ジメトキシベンゾイル - ( 4 - ペンチルオキシフェニル ) - フェニル - ホスフィンオキシド ; 2 , 6 - ジクロロベンゾイル - ( 4 - ペンチルオキシフェニル ) - フェニル - ホスフィンオキシド ; 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル - シクロヘキシル - フェニル - ホスフィンオキシド ; 2 , 6 - ジメチルベンゾイル - シクロヘキシル - フェニル - ホスフィンオキシド ; 2 , 6 - ジメトキシベンゾイル - シクロヘキシル - フェニル - ホスフィンオキシド ; 2 , 6 - ジクロロベンゾイル - シクロヘキシル - フェニル - ホスフィンオキシド ; 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル - ベンジル - フェニル - ホスフィンオキシド ; 2 , 6 - ジメチルベンゾイル - ベンジル - フェニル - ホスフィンオキシド ; 及び 2 , 6 - ジクロロベンゾイル - ベンジル - フェニル - ホスフィンオキシドである。2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル基を含む化合物は、特に興味がある。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、2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル - エトキシ - フェニル - ホスフィンオキシド及び 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル - メトキシ - フェニル - ホスフィンオキシドは好適である。別の例は、2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル - ( 1 , 4 - ジオキサ - ペンタ - 1 - イル ) - フェニル - ホスフィンオキシド、2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル - ( 1 , 4 , 7 - トリオキサ - オクタ - 1 - イル ) - フェニル - ホスフィンオキシド及び 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル - ( 1 , 4 , 7 , 10 - テトラオキサ - ウンデカ - 1 - イル ) - フェニル - ホスフィンオキシドである。

【 0 0 3 9 】

本発明の光開始剤混合物 ( 配合物 ) の例は、

5 % 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及び 9 5 % 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 ; 1 0 % 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及び 9 0 % 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 ; 2 0 % 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及び 8 0 % 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 ; 2 5 % 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及び 7 5 % 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 ; 5 0 % 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及び 9 5 % 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル - エトキシ - フェニル - ホスフィンオキシド ; 1 0 % 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及び 9 0 % 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル - エトキシ - フェニル - ホスフィンオキシド ; 2 0 % 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及び 8 0 % 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル - エトキシ - フェニル - ホスフィンオキシド ; 2 5 % 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及び 7 5 % 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル - エトキシ - フェニル - ホスフィンオキシド ; 5 % ビス ( 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル ) - 2 , 4 , 4 - トリメチルペンチル - ホスフィンオキシド及び 9 5 % 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 ; 1 0 % ビス ( 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル ) - 2 , 4 , 4 - トリメチルペンチル - ホスフィンオキシド及び 9 0 % 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 ; 2 0 % ビス ( 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル ) - 2 , 4 , 4 - トリメチルペンチル - ホスフィンオキシド及び 8 0 % 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 ; 2 5 % ビス

10

20

30

40

50

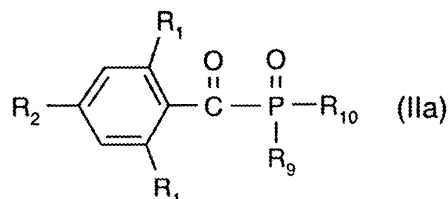
(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - 2, 4, 4 - トリメチルペンチル - ホスフィン  
 オキシド及び75% 2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル - ジフェニル - ホスフィンオキシ  
 ド; 5% ビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - 2, 4, 4 - トリメチルペンチル  
 - ホスフィンオキシド及び95% 2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル - エトキシ - フェニ  
 ル - ホスフィンオキシド; 10% ビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - 2, 4,  
 4 - トリメチルペンチル - ホスフィンオキシド及び90% 2, 4, 6 - トリメチルベン  
 ゾイル - エトキシ - フェニル - ホスフィンオキシド; 20% ビス(2, 4, 6 - トリメチル  
 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及び80% 2, 4,  
 6 - トリメチルベンゾイル - エトキシ - フェニル - ホスフィンオキシド; 25% ビス(  
 2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - 2, 4, 4 - トリメチルペンチル - ホスフィンオ  
 キシド及び75% 2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル - エトキシ - フェニル - ホスフィン  
 オキシド; 5% ビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニル - ホスフィンオキ  
 シド及び95% 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;  
 10% 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及び9  
 0% 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; 20% 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及び80% 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; 25% 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及び75% 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; 5% ビス(2, 4, 6 - トリメチ  
 ルベンゾイル) フェニル - ホスフィン オキシド及び95% 2, 4, 6 - トリメチルベン  
 ゾイル - エトキシ - フェニル - ホスフィンオキシド; 10% 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及び90% 2, 4, 6 - トリメチルベン  
 ゾイル - エトキシ - フェニル - ホスフィンオキシド; 20% 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及び80% 2, 4, 6 - トリメチルベン  
 ゾイル - エトキシ - フェニル - ホスフィンオキシド; 25% 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及び75% 2, 4, 6 - トリメチルベン  
 ゾイル - エトキシ - フェニル - ホスフィンオキシドである。特に興味があるものは、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, 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又はビス(2,  
 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - 2, 4, 4 - トリメチルペンチル - ホスフィンオキ  
 シド、特にビス(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を  
 、式(II)の液体化合物中に溶解することにより得ることができるものである。混合物中  
 で用いられるものは、例えば、2以上、特に3成分であることができる。

【0040】

本発明は、式(IIa)：

【0041】

【化8】



【0042】

(式中、

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、及びR<sub>9</sub>は、請求項1と同義であり；

10

20

30

40

50

$R_{10}$  は、基 -  $[O - C_n H_{2n} - ]_m - O - R_{11}$  であり；

$n$  は、1 ~ 4 の数であり；

$m$  は、1 ~ 10 の数であり；そして

$R_{11}$  は、 $C_1 - C_{20}$  アルキルである）で示される化合物に関する。

【0043】

好適には、 $n$  は、2 であり、いわばエチレン基が定義されている。 $m$  は、1 ~ 4、特に1、2 又は3 である。 $R_1$ 、 $R_2$ 、及び  $R_9$  の好適な意味は、上記に定義されている。式 (II a) の記載の化合物は、式 (II) の範囲内にある。したがって、本記載の文脈において、式 (II) に関連して記載されているすべての比、組み合わせ及び組成は、式 (II a) の化合物に類似に適用される。

10

【0044】

本発明に従い、上記の光開始剤の組み合わせは、エチレン性不飽和化合物及びそのような化合物を含む混合物の光重合のための光開始剤として用いられ、照射は、200 ~ 600 nm の範囲の波長の光で行われる。それらは、この文脈で更なる光開始剤及び/又は他の添加剤と組み合わせ用いることができる。

【0045】

したがって、本発明は、(A) エチレン性不飽和の光重合性化合物の少なくとも1種及び (B) 請求項1記載の光開始剤混合物を含む光重合性組成物に関し、組成物は、成分 (B) に加えて、更にまた、開始剤 (C) 及び/又は添加剤 (D) を含むことができる。

【0046】

不飽和化合物 (A) は、1個以上のオレフィン性不飽和二重結合を含むことができる。それらは、低分子量 (モノマー性) 又は高分子量 (オリゴマー性) であることができる。二重結合を有するモノマーの例は、アクリル及びヒドロキシアクリレート類及びメタクリレート類、例えばメチル、エチル、ブチル、2 - エチルヘキシル及び2 - ヒドロキシエチルアクリレート、イソブチルアクリレート並びにメチル及びエチルメタクリレートである。シリコンアクリレート類も興味がある。別の例は、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) アクリルアミド類、酢酸ビニルのようなビニルエステル類、イソブチルビニルエーテルのようなビニルエーテル類、スチレン、アルキル - 及びハロ - スチレン類、N - ビニルピロリドン、ビニルクロリド及びビニリデンクロリドである。

20

30

【0047】

数個の二重結合を有するモノマー類の例は、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ヘキサメチレングリコールジアクリレート及びビスフェノール A - ジアクリレート、4, 4 - ビス (2 - アクリロイルオキシエトキシ) ジフェニルプロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート及びペンタエリスリトール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、ジビニルスクシナート、ジアリルフタレート、トリアリルホスファート、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) イソシアヌレートである。

【0048】

高分子量 (オリゴマー性) 多不飽和化合物類は、アクリレート化エポキシ樹脂類、アクリレート化又はビニル - エーテル - 又はエポキシ基含有ポリエステル類、ポリウレタン類及びポリエーテル類である。不飽和オリゴマーの別の例は、不飽和ポリエステル樹脂類、それらは、通常マレイン酸、フタル酸及び1種以上のジオール類から製造され、約500 ~ 3000 の分子量を有する。更に、ビニルエーテルモノマー類及びオリゴマー類並びにポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリビニルエーテル及びエポキシド主鎖を有するマレアート末端オリゴマー類を用いることができる。ビニル - エーテル基含有オリゴマー類及びポリマー類の組み合わせは、WO90/01512に記載されているように、特に適切であるが、ビニルエーテル及びマレイン酸で官能基化されたモノマーのコポリマーもまた、考慮される。そのような不飽和オリゴマーは、またプレポリマーと名づけることができる

40

50

。

## 【 0 0 4 9 】

特に適切なものは、例えばエチレン性不飽和カルボン酸類とポリオール類又はポリエポキシド類のエステル類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類、例えば不飽和ポリエステル類、ポリアミド類及びポリウレタン類、並びにそれらのコポリマー類、ポリブタジエン及びブタジエンコポリマー類、ポリイソプレン類及びイソプレンコポリマー類、側鎖に(メタ)アクリル基を有する、ポリマー類及びコポリマー類、並びにまた、1種以上のそのようなポリマー類の混合物である。

## 【 0 0 5 0 】

不飽和カルボン酸類の例は、アクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、ケイ皮酸及びリノール酸又はオレイン酸のような不飽和脂肪酸である。  
アクリル酸及びメタクリル酸が好適である。

10

## 【 0 0 5 1 】

適切なポリオール類は、芳香族、並びに特に脂肪族及び環式脂肪族ポリオール類である。芳香族ポリオール類の例は、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、並びにノボラック類及びレゾール類である。ポリエポキシド類の例は、該ポリオール類、特に芳香族ポリオール類及びエピクロロヒドリンに基づくそれらである。また、ポリオール類として適切なものは、ポリマー鎖又は側鎖にヒドロキシル基を含むポリマー類及びコポリマー類、例えばポリビニルアルコール及びそのコポリマー又はポリメタクリル酸ヒドロキシアルキル又はそのコポリマーである。  
更に適切なポリオール類は、ヒドロキシル末端基を有するオリゴエステル類である。

20

## 【 0 0 5 2 】

脂肪側及び環式脂肪族ポリールの例は、2~12個の炭素原子を有するアルキレンジオール類、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、好適には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(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、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール及びソルビトールである。

30

## 【 0 0 5 3 】

ポリオールは、1種又は異なる不飽和カルボン酸(類)により部分的又は完全にエステル化されることができる。部分エステルの遊離のヒドロキシル基は、修飾されることができ、例えばエーテル化、又は他のカルボン酸でエステル化されることができる。

## 【 0 0 5 4 】

エステルの例は：

トリメチロ-ルプロパントリアクリラ-ト、トリメチロ-ルエタントリアクリラ-ト、トリメチロ-ルプロパントリメタクリラ-ト、トリメチロ-ルエタントリメタクリラ-ト、テトラメチレングリコ-ルジメタクリラ-ト、トリエチレングリコ-ルジメタクリラ-ト、テトラエチレングリコ-ルジアクリラ-ト、ペンタエリスリト-ルジアクリラ-ト、ペンタエリスリト-ルトリアクリラ-ト、ペンタエリスリト-ルテトラアクリラ-ト、ジペンタエリスリト-ルジアクリラ-ト、ジペンタエリスリト-ルトリアクリラ-ト、ジペンタエリスリト-ルテトラアクリラ-ト、ジペンタエリスリト-ルペンタアクリラ-ト、ジペンタエリスリト-ルヘキサアクリラ-ト、トリペンタエリスリト-ルオクタアクリラ-ト、ペンタエリスリト-ルジメタクリラ-ト、ペンタエリスリト-ルトリメタクリラ-ト、ジペンタエリスリト-ルジメタクリラ-ト、ジペンタエリスリト-ルテトラメタクリラ-ト、トリペンタエリスリト-ルオクタメタクリラ-ト、ペンタエリスリト-ルジイタコナ-ト、ジペンタエリスリト-ルトリスイタコナ-ト、ジペンタエリスリト-ルペンタイタコナ-ト、ジペンタエリスリト-ルヘキサイタコナ-ト、エチレングリコ-ルジアクリ

40

50

ラ - ト、 1, 3 - ブタンジオ - ルジアクリラ - ト、 1, 3 - ブタンジオ - ルジメタクリラ - ト、 1, 4 - ブタンジオ - ルジイタコナ - ト、 ソルビト - ルトリアクリラ - ト、 ソルビト - ルテトラアクリラ - ト、 ペンタエリスリト - ル - 改質トリアクリラ - ト、 ソルビト - ルテトラメタクリラ - ト、 ソルビト - ルペンタクリラ - ト、 ソルビト - ルヘキサアクリラ - ト、 オリゴマ - アクリラ - ト類及びメタクリラ - ト類、 グリセロ - ルジ - 及びトリ - アクリラ - ト、 1, 4 - シクロヘキサンジアクリラ - ト、 分子量 200 ~ 1500 を有するポリエチレングリコ - ルのビスアクリラ - ト類及びビスメタクリラ - ト類並びにその混合物である。

【 0055 】

また、成分 (A) として適切なものは、同一又は異なる不飽和カルボン酸と、 2 ~ 6、好適には 2 ~ 4 個のアミノ基を有する、芳香族、環式脂肪族及び脂肪族ポリアミンのアミド類である。そのようなポリアミン類の例は、エチレンジアミン、 1, 2 - 又は 1, 3 - プロピレンジアミン、 1, 2 - 、 1, 3 - 又は 1, 4 - ブチレンジアミン、 1, 5 - ペンチレンジアミン、 1, 6 - ヘキシレンジアミン、 オクチレンジアミン、 ドデシレンジアミン、 1, 4 - ジアミノ - シクロヘキセン、 イソホロンジアミン、 ペンチレンジアミン、 ビスフェニレンジアミン、 ジ - - アミノエチルエ - テル、 ジエチレントリアミン、 トリエチレントトラミン及びジ ( - アミノエトキシ) - 及びジ ( - アミノプロポキシ) - エタンである。更に適切なポリアミン類は、側鎖に追加のアミノ基を有することができるポリマ - 及びコポリマ - 、並びにアミノ末端基を有するオリゴアミド類である。そのような不飽和アミド類は、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ラ - 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。

【 0056 】

適切な不飽和ポリエステル類及びポリアミド類は、例えばマレイン酸とジオ - ル類又はジアミン類から誘導される。このマレイン酸は、部分的に他のジカルボン酸類で置き換えることができる。それらは、エチレン性不飽和モノマ - 、例えばスチレンと一緒に用いることができる。ポリエステル類及びポリアミド類は、ジカルボン酸類及びエチレン性不飽和ジオ - ル類又はジアミン類から、特に例えば 6 ~ 20 個の炭素原子の長鎖を有するそれらから誘導されることもできる。ポリウレタン類の例は、飽和のジイソシアナ - ト類と不飽和ジオ - ル類又は不飽和ジイソシアナ - ト類と飽和ジオ - ル類から構成されるそれらである。

【 0057 】

ポリブタジエン及びポリイソブレン並びにそれらのコポリマ - 類は、既知である。適切なモノマ - 類は、例えばエチレン、プロペン、ブテン及びヘキセンのようなオレフィン類、(メタ)アクリラ - ト類、アクリロニトリル、スチレン、及びビニルクロリドを含む。側鎖に(メタ)アクリラ - ト基を含むポリマ - 類は、同様に既知である。例は、ノボラックベ - スのエポキシ樹脂類と(メタ)アクリル酸の反応生成物；(メタ)アクリル酸でエステル化された、それらのビニルアルコ - ル又はヒドロキシアルキル誘導体の、ホモ - 又はコ - ポリマ - ；及びヒドロキシアルキル(メタ)アクリラ - ト類でエステル化された(メタ)アクリラ - トの、ホモ - 又はコ - ポリマ - である。

【 0058 】

光重合性化合物は、それら自体又はいかなる所望の混合物中でも用いることができる。好適には、ポリオ - ル(メタ)アクリラ - トの混合物が用いられる。純粋なアクリラ - ト組成物は、特に興味がある。

【 0059 】

結合剤類を、本発明の組成物に加えることもでき、これは、光重合性化合物が液体又は粘性物質であるとき、特に有利である。結合剤の量は、全固体に基づいて、例えば 5 ~ 95 重量%、好適には 10 ~ 90 重量%、特に 40 ~ 90 重量%であってよい。結合剤の選択は、使用する分野及びそれらに必要な性質、例えば、水性及び有機溶媒中での展開可能性

10

20

30

40

50

、基質への付着力及び酸素への感受性に従い、行われる。

【 0 0 6 0 】

適切な結合剤は、例えば約 5 , 0 0 0 ~ 2 , 0 0 0 , 0 0 0、好適には 1 0 , 0 0 0 ~ 1 , 0 0 0 , 0 0 0 の分子量を有するポリマ - である。例は、アクリラ - ト類及びメタクリラ - ト類の、ホモ - 及びコ - ポリマ - 類、例えばメチルメタクリラ - ト / エチルアクリラ - ト / メタクリル酸、ポリ (メタアクリル酸アルキルエステル類)、ポリ (アクリル酸アルキルエステル類) ; セルロ - スエステル類及びエ - テル類、例えばセルロ - スアセタ - ト、セルロ - スアセタ - トブチラ - ト、メチルセルロ - ス、エチルセルロ - ス ; ポリビニルブチラ - ル、ポリビニルホルマ - ル、環状ゴム炭化水素 (cyclized caoutchouc)、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリテトラヒドロフランのようなポリエ - テル ; ポリスチレン、ポリカ - ボナ - ト、ポリウレタン、塩素化ポリオレフィン類、ポリビニルクロリド、ビニルクロリド / ビニリデンクロリドのコポリマ - 、ビニリデンクロリドとアクリロニトリル、メチルメタアクリラ - ト及びビニルアセタ - トとのコポリマ - 、ポリビニルアセタ - ト、コポリ (エチレン / ビニルアセタ - ト)、ポリカプロラクタム及びポリ (ヘキサメチレンアジパミド) のようなポリマ - 類、ポリ (エチレングリコ - ルテレフタラ - ト) 及びポリ (ヘキサメチレングリコ - ルスクシナ - ト) のようなポリエステル類である。

10

【 0 0 6 1 】

不飽和化合物は、非 - 光重合性フィルム - 形成性成分との混合物中で用いることもできる。それらは、例えば物理的に乾燥されているか、有機溶媒、例えばニトロセルロ - ス又はセルロ - スアセトブチラ - ト中のその溶液であることができるが、それらは、化学的又は熱的な硬化樹脂、例えばポリイソシアナ - ト類、ポリエポキシド類又はメラミン樹脂類であることもできる。熱硬化性樹脂の付随的用途は、いわゆるハイブリッドシステムでの使用に重要であり、それは、第一工程で光重合され、第二工程での熱後処理により架橋される。

20

【 0 0 6 2 】

光重合性混合物は、光開始剤に加えて、また、種々な添加剤 ( D ) を、含むことができる。それらの例は、熱阻害剤類、それは早期重合を阻害することを意図し、例えばヒドロキノン、ヒドロキノン誘導体類、p - メトキシフェノ - ル、 - ナフト - ル、又は立体障害フェノ - ル類、例えば 2 , 6 - ジ ( tert - ブチル ) - p - クレゾ - ルである。暗所保存性を増大させるために、例えば、銅化合物類、例えば銅ナフテナ - ト、ステアラ - ト又はオクタア - ト、リン化合物類、例えばトリフェニルフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリエチルホスファイト、トリフェニルホスファイト又はトリベンジルホスファイト、4 級アンモニウム化合物類、例えば、テトラメチルアンモニウムクロリド又はトリメチルベンジルアンモニウムクロリド、又はヒドロキシアミン誘導体類、例えば N - ジエチルヒドロキシルアミンを用いることができる。重合中での雰囲気中の酸素を除くために、パラフィン又は同様なワックス物質 (これは、ポリマ - に溶解せず、重合の初期に表面へ移行し、空気の進入を防ぐ透明な層を形成する) を加えることができる。同様に、酸素を透過させない層を塗布することも可能である。光安定剤として、UV 吸収剤、例えばヒドロキシフェニルベンゾトリアゾ - ル、ヒドロキシフェニルベンゾフェノン、シュウ酸アミド又はヒドロキシフェニル - s - トリアジンタイプを加えることができる。そのような化合物は、立体障害アミン類 ( H A L S ) の存在又は非存在下に、それ自体又は混合物の形態で用いることができる。

30

40

【 0 0 6 3 】

以下は、そのような UV 吸収剤又は光安定剤の例である :

1 . 2 - ( 2 - ヒドロキシフェニル ) - ベンゾトリアゾ - ル類、例えば 2 - ( 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル ) - ベンゾトリアゾ - ル、2 - ( 3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル ) - ベンゾトリアゾ - ル、2 - ( 5 - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル ) - ベンゾ - トリアゾ - ル、2 - ( 2 - ヒドロキシ - 5 - ( 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル ) - フェニル ) - ベンゾトリアゾ - ル、2 - ( 3 , 5

50

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

【 0 0 6 4 】

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

【 0 0 6 5 】

3. 非置換又は置換安息香酸類のエステル類、例えば 4 - tert - ブチル - フェニル サルシ  
 ラート、フェニルサルシラート、オクチルフェニルサルシラート、ジベンゾイルレゾリシ  
 ノール、ビス(4 - tert - ブチルベンゾイル)レゾルシノール、ベンゾイルレゾルシノール  
 、 3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ安息香酸 2 , 4 - ジ - tert - ブチルフェニ  
 ル エステル、 3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ安息香酸ヘキサデシルエステ  
 ル、 3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ安息香酸オクタデシルエステル及び 3 ,  
 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ安息香酸 2 - メチル - 4 , 6 - ジ - tert - ブチル  
 フェニルエステル。

【 0 0 6 6 】

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

【 0 0 6 7 】

5. 立体障害アミン類、例えば、ビス(2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジイル)セバ  
 カート、ビス(2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - ピペリジイル)スクシナート、ビス(1 ,  
 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチルピペリジイル)セバカート、n - ブチル - 3 , 5 - ジ - ter  
 t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル - マロン酸ビス(1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル  
 ピペリジイル)エステル、1 - ヒドロキシエチル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 -  
 ヒドロキシピペリジン及びコハク酸の縮合生成物、N , N - ビス(2 , 2 , 6 , 6 - テ

10

20

30

40

50



トラメチル - 4 - ピペリジイル)ヘキサメチレンジアミン及び 4 - tert - オクチルアミノ - 2 , 6 - ジクロロ - 1 , 3 , 5 - s - トリアジンの縮合生成物、トリス(2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジイル)ニトリロアセタート、テトラキシ(2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジイル) - 1 , 2 , 3 , 4 - ブタンテトラオアート、1 , 1 - (1 , 2 - エチレンジイル) - ビス(3 , 3 , 5 , 5 - テトラメチルピペラジノン)、4 - ベンゾイル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、4 - ステアリルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、ビス(1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチルピペリジイル) - 2 - n - ブチル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - tert - ブチルベンジル) - マロナート、3 - n - オクチル - 7 , 7 , 9 , 9 - テトラメチル - 1 , 3 , 8 - トリアザスピロ〔4.5〕デカン - 2 , 4 - ジオン、ビス(1 - オクチルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジイル)セバカート、ビス(1 - オクチルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジイル)スクシナート、N , N - ビス(2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジイル)ヘキサメチレンジアミン及び 4 - モルホリノ - 2 , 6 - ジクロロ - 1 , 3 , 5 - トリアジンの縮合生成物、2 - クロロ - 4 , 6 - ジ(4 - n - ブチルアミノ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジイル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン及び 1 , 2 - ビス(3 - アミノプロピルアミノ)エタンの縮合生成物、2 - クロロ - 4 , 6 - ジ(4 - n - ブチルアミノ - 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチルピペリジイル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン及び 1 , 2 - ビス(3 - アミノプロピルアミノ)エタンの縮合生成物、8 - アセチル - 3 - ドデシル - 7 , 7 , 9 , 9 - テトラメチル - 1 , 3 , 8 - トリアザスピロ〔4.5〕デカン - 2 , 4 - ジオン、3 - ドデシル - 1 - (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジイル) - ピロリジン - 2 , 5 - ジオン及び 3 - ドデシル - 1 - (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジイル) - ピロリジン - 2 , 5 - ジオン。

【0068】

6. シュウ酸ジアミド類、例えば 4 , 4 - ジオクチルオキシ - オキサニリド、2 , 2 - ジエトキシ - オキサニリド、2 , 2 - ジオクチル - オキシ - 5 , 5 - ジ - tert - ブチルオキサニリド、2 , 2 - ジドデシルオキシ - 5 , 5 - ジ - tert - ブチルオキサニリド、2 - エトキシ - 2 - エチルオキサニリド、N , N - ビス(3 - ジメチルアミノプロピル)オキサミド、2 - エトキシ - 5 - tert - ブチル - 2 - エチルオキサニリド及びそれと 2 - エトキシ - 2 - エチル - 5 , 4 - ジ - tert - ブチルオキサニリドとの混合物、並びに o - 及び p - メトキシ - 及び o - 及び p - エトキシ - ジ置換オキサニリド類の混合物。

【0069】

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

【0070】

8. ホスファイト類及びホスホナイト類、例えばトリフェニル ホスファイト、ジフェニルアルキルホスファイト類、フェニルジアルキルホスファイト類、トリス(ノニルフェニル)

10

20

30

40

50

ル)ホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリオクタデシルオクタデシルホスファイト、ジステアリル - ペンタエリスリト - ルジホスファイト、トリス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル)ホスファイト、ジイソデシルペンタ - エリスリト - ル ジホスファイト、ビス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル)ペンタエリスリト - ルジホスファイト、ビス(2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メチルフェニル)ペンタエリスリト - ルジホスファイト、ビス - イソデシルオキシ - ペンタエリスリト - ルジホスファイト、ビス(2, 4 - ジ - tert - ブチル - 6 - メチルフェニル)ペンタエリスリト - ルジホスファイト、ビス(2, 4, 6 - トリ - tert - ブチルフェニル)ペンタエリスリト - ルジホスファイト、トリスステアリルソルビトールトリホスファイト、テトラキス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 4, 4 - ビフェニレンジホスホナイト、6 - イソオクチルオキシ - 2, 4, 8, 10 - テトラ - tert - ブチル - 1, 2 - ジベンゾ [ d, g ] - 1, 3, 2 - ジオキサホスホシン、6 - フルオロ - 2, 4, 8, 10 - テトラ - tert - ブチル - 1, 2 - メチル - ジベンゾ [ d, g ] - 1, 3, 2 - ジオキサホスホシン、ビス(2, 4 - ジ - tert - ブチル - 6 - メチルフェニル)メチルホスファイト及びビス(2, 4 - ジ - tert - ブチル - 6 - メチルフェニル)エチル ホスファイト。

10

## 【0071】

したがって、本発明は、成分(D)として、ヒドロキシフェニル - s - トリアジン類、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾ - ル類及び2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン類に基づく立体障害アミン類のクラスからのUV吸収剤、並びに/又は顔料、特に白色顔料を含む光重合性組成物にも関する。

20

## 【0072】

好適なものは、成分(B)として、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, 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又はビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - 2, 4, 4 - トリメチルペンチル - ホスフィン オキシド、特にビス(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、及び式(11)の化合物、特に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又は2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル - エトキシ - フェニル - ホスフィンオキシドを含む光開始剤の組み合わせを含む組成物である。そのような組成物は、成分(A)として、特にアクリラ - ト類、好適には純粋なアクリラ - トシステム類を含む。

30

## 【0073】

光重合を促進するために、アミン例えばトリエタノ - ルアミン、N - メチルジエタノ - ルアミン、p - ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル又はミヘラ - ケトンを加えることが可能である。このアミンの作用は、ベンゾフェノンタイプのケトン芳香族ケトン類の添加により増強することができる。酸素捕獲剤としての用途のために適切なアミン類は、EP 339 841に記載されている例えば置換されたN, N - ジアルキルアミン類である。更なる促進剤、共 - 開始剤及び自動 - 酸化剤は、EP 438 123 及び GB 2 180 358に記載されているように、チオ - ル、チオエ - テル、ジスルフィド及びホスフィン類である。

## 【0074】

光重合は、スペクトルの感受性をシフト又は広くする光増感剤を加えることにより促進することもできる。これらは、特に、芳香族カルボニル化合物、例えばベンゾフェノン、チオキサントン、アントラキノ、及び3 - アリルクマリン誘導體類及び3 - (アロイルメチレン) - チアゾリン類、及びまたエオシン、ロ - ダミン、及びエリスロシン染料である。

40

## 【0075】

硬化工程は、特に着色組成物の場合(例えば、チタニウムジオキシドで着色された組成物)には、また、EP 245 639に記載されているように、熱条件下で、遊離基を生成する成分、例えば2, 2 - アゾビス(4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルパレロニトリル)のようなアゾ化合物、トリアジン、スルフィド、ペンタ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 - ボナ - ト、例えばtert - ブチルヒドロペルオキシド

50

を加えることにより促進させることができる。

【 0 0 7 6 】

本発明の組成物は、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、及びノ又は放射線解離性のトリハロメチル化合物を含んでいてもよい。同様の材料は、EP 445 624に記載されている。

【 0 0 7 7 】

別の慣用の添加剤は、意図する用途により、蛍光増白剤、充填材、顔料、着色剤、湿潤剤又は流れ調節剤である。

【 0 0 7 8 】

組成物は、着色剤及びノ又は白色若しくは着色顔料を含むこともできる。意図する用途により、無機及び有機無機顔料の両方を用いることができ、特に好適なものは白色顔料、例えばチタニウムジオキシド、特にルチルタイプのものである。そのような添加剤は、当業者に知られている；いくつかの例は、例えばルチル又はアナタ - ゼタイプのようなチタニウムジオキシド顔料類、カ - ボンブラック、亜鉛白のような酸化亜鉛類、酸化鉄イエロ - 、酸化鉄レッドのような酸化鉄類、クロミウムイエロ - 、クロミウムグリーン、ニッケルチタニウムイエロ - 、ウルトラマリンブル - 、コバルトブル - 、ビスマスバナダ - ト、カドミウムイエロ - 及びカドミウムレッドである。有機顔料類の例は、モノ - 又はビス - アゾ顔料、及びまたそれらの鉄錯体類、フタロシアニン顔料類、多環顔料類、例えばペリレン、アントラキノン、チオインジゴ、キナクリドン又はトリフェニルメタン顔料類、及びまたジケトピロ - ル、イソインドリノン、例えばテトラクロロイソインドリノン、イソインドリン、ジオキサジン、ベンズイミダゾロン及びキノフタロン顔料類である。顔料類は、それら自体又は混合物で用いられることができる。意図する用途により、顔料類は、当技術での慣用の量、例えば全重量に基づいて、1 ~ 60重量%、又は10 ~ 30重量%で配合物に加えられる。

【 0 0 7 9 】

配合物は、例えば、非常に幅広い範囲の有機着色剤を含むことができる。例は、アゾ染料、メチン染料、アントラキノン染料及び金属錯体染料である。これらは、また、当技術で慣用の濃度で用いられ、当業者に知られており、全重量に基づいて、例えば0, 1 ~ 20%、特に1 ~ 5%である。

【 0 0 8 0 】

例えば、US 5 013 768に記載されているように、ガラス微粒子又は粉末ガラスの添加は、厚い、着色された被覆の硬化に適切である。

【 0 0 8 1 】

本発明は、成分(A)として、水中に溶解され、エマルジョン化されたエチレン性不飽和の重合性化合物を含む組成物にも関する。

【 0 0 8 2 】

そのような水性の放射線 - 硬化性プレポリマ - 分散物類は、多くの変形として商業的に入手し得、分散物は、水及びその中に分散されたプレポリマ - からなると理解される。そのようなシステムでの水の濃度は、5 ~ 80%、特に30 ~ 60重量%である。放射線硬化性プレポリマ - 又はプレポリマ - の混合物は、例えば95 ~ 20重量%、特に70 ~ 40重量%の濃度で存在する。そのような配合物において、水とプレポリマ - について述べた割合の合計は、それぞれの場合に100%であり、補助剤及び添加剤(それは意図する用途に従い異なる量で存在する)は、更にそれに加えられる。

【 0 0 8 3 】

放射線硬化性のフィルム形成プレポリマ - (それは分散されているか、又は多くの場合水中に溶解されている)は、遊離基により開始されることができるモノ - 若しくは多官能不飽和プレポリマ - であり、プレポリマ - は、それ自体、水性プレポリマ - 分散物として知られており、プレポリマ - 100g当たり重合性二重結合の0.01 ~ 1.0モルを含み、例えば少なくとも400、特に500 ~ 10000の平均分子量を有する。高分子量を

10

20

30

40

50

有するプレポリマ - が、その意図する用途により適切であることもできる。

【 0 0 8 4 】

例えば、最大 1 0 個までの酸を有する重合性 C - C 二重結合 - 含有ポリエステル類、重合性 C - C 二重結合含有ポリエ - テル類、分子当たり少なくとも 2 個のエポキシ基を含む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とのヒドロキシル基含有反応生成物類、ポリウレタン (メタ) アクリラ - ト類及び、 - エチレン性 - 不飽和アクリル基類を含むアクリルのコポリマ - 類が、EP 12 339に記載されているように用いられる。これらのプレポリマ - 類の混合物も、また、用いられる。また、EP 33 896に記載されている重合性プレポリマ - も適切であり、それは、平均分子量少なくとも 6 0 0、0 . 2 ~ 1 5 % のカルボニル含量及びプレポリマ - 1 0 0 g 当たり重合性 C - C 二重結合 0 . 0 1 ~ 0 . 8 モルの含量を有する重合性プレポリマ - のチオエ - テル付加物である。特定の (メタ) アクリル酸アルキルエステル重合生成物に基づく他の適切な水性分散物は、EP 41 125に記載されており、ウレタンアクリラ - ト類の適切な水分散性放射線硬化性プレポリマ - は、DE 2 936 039に見出すことができる。

10

【 0 0 8 5 】

別の添加剤として、放射線硬化性水性プレポリマ - 分散物は、分散剤、乳化剤、抗 - 酸化剤、光安定剤、着色剤、顔料、充填剤、例えばタルク、ジブサム、サルチル酸、ルチル、カ - ポンブラック、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化鉄、反応促進剤、流動剤、滑剤、湿潤剤、増粘剤、艶消し剤、消泡剤及び表面被覆技術での他の慣用の添加剤を含むことができる。適切な分散剤は、極性基を有する水溶性高分子量有機化合物、例えばポリビニル類、ポリビニルピロリドン及びセルロ - スエ - テル類を含む。乳化剤として、非イオン性、適切ならば、またイオン性乳化剤類を用いることもできる。

20

【 0 0 8 6 】

光重合性組成物は、光開始剤 ( B ) を好都合には組成物に基づいて、0 . 0 5 ~ 1 5 重量 %、好適には 0 . 1 ~ 5 重量 % を含む。示されたこの値は、組成物中に存在するすべての光開始剤の全量に関する。したがって、もし別の光開始剤類が配合物に存在しているならば、それらは、上記の示された量で含まれる。

【 0 0 8 7 】

追加の添加剤 ( D ) は、この技術の慣用の量で用いられる。これらは、問題の用途により、かつ当業者に知られている。

30

【 0 0 8 8 】

ある場合には、本発明の光開始剤の組み合わせに加えて、別の開始剤類 ( C )、例えばベンゾフェノン、ベンゾフェノン誘導體類、アセトフェノン、アセトフェノン誘導體類、例えば、 - ヒドロキシシクロアルキルフェニルケトン類、フェニルグリオキサラ - ト類、ジアルコキシアセトフェノン、 - ヒドロキシアセトフェノン類、又は - アミノアセトフェノン類、4 - アロイル - 1, 3 - ジオキサン類、ベンゾインアルキルエ - テル類、及びベンジルケタ - ル類、カンホルキノン類、更なるモノ - 若しくはビス - アシルホスフィンオキシド類、又はスルフィド類、又はトリアシルホスフィンオキシド類、チタノセン類又はフェロセン類を用いることは好都合であることができる。特に適切な別の光開始剤の例は、1 - ( 4 - ドデシルベンゾイル ) - 1 - ヒドロキシ - 1 - メチル - エタン、1 - ( 4 - イソプロピルベンゾイル ) - 1 - ヒドロキシ - 1 - メチル - エタン、1 - ベンゾイル - 1 - ヒドロキシ - 1 - メチル - エタン、1 - [ 4 - ( 2 - ヒドロキシエトキシ ) - ベンゾイル ] - 1 - ヒドロキシ - 1 - メチル - エタン、1 - [ 4 - ( アクリロイルオキシエトキシ ) - ベンゾイル ] - 1 - ヒドロキシ - 1 - メチル - エタン、ジフェニルケトン、フェニル - 1 - ヒドロキシ - シクロヘキシルケトン、( 4 - モルホリノベンゾイル ) - 1 - ベンジル - 1 - ジメチルアミノ - プロパン、1 - ( 3, 4 - ジメトキシフェニル ) - 2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - ブタン - 1 - オン、( 4 - メチルチオベンゾイル ) - 1 - メチル - 1 - モルホリノ - エタン、ベンジルジメチルケタール、ビス ( シクロペンタジエニル ) - ビス ( 2, 6 - ジフルオロ - 3 - ピリル - フェニル ) チタニウム、シクロペンタジエニルアレン - 鉄 ( II ) 錯体塩類、例えば ( <sup>6</sup> - イソプロピルベンゼン ) ( <sup>5</sup> - シク

40

50

ロペンタジエニル)鉄(II)ヘキサフルオロホスファートである。別の適切な追加の光開始剤は、US 4 950581の欄20、35行~欄21、35行に見出すことができる。

【0089】

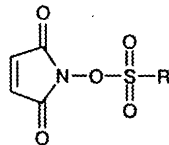
また、EP 137 452、DE 2718 254 及びDE 2 243 621に記載のトリアジンのようなトリアジン化合物類も適切である。別の適切なトリアジン類は、US 4 950581、カラム14、60行~カラム18、44行に見出すことができる。2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(4-スチリル-フェニル)-s-トリアジンのようなトリハロメチルトリアジン類は、特に興味がある。

【0090】

本発明の光開始剤が、ハイブリッドシステムで用いられるとき、本発明の遊離基硬化剤に加えて、EP 780 729又はEP 571 330に記載のように、ペルオキシド化合物のようなカチオン性光開始剤、例えばベンゾイルペルオキシド(更に適切なペルオキシド類は、US 4 950 581、カラム19、17~25行に記載されている)、芳香族スルホニウム、ホスホニウム又はヨードニウム塩(例えば、US 4950 581、カラム18、60行~カラム19、10行に記載のように)又はシクロペンタジエニルアレン-鉄(II)錯体塩類、例えば(6-イソプロピルベンゼン)-(5-シクロペンタジエニル)鉄(II)ヘキサフルオロホスファート、オキシルホナート類、又はジスルヒド類若しくはイミドスルホナート類、例えば下記式:

【0091】

【化9】



【0092】

のものが用いられる。

【0093】

特に興味のあるものは、追加の光開始剤類(C)として、チタノセン類、フェロセン類、ベンゾフェノン類及びその誘導体類、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンジルケタール類、4-アロイル-1,3-ジオキサラン類、ジアルコキシアセトフェノン類、-ヒドロキシアセトフェノン類又は-アミノアセトフェノン類、-ヒドロキシシクロアルキル-フェニルケトン類、フェニルグリオキサリル酸エステル類又はその誘導体類、キサントン類、チオキサントン類、アントラキノン類を含む組成物である。

【0094】

光重合性組成物は、種々の目的、例えば印刷インキ(例えばスクリーン印刷、オフセット印刷及びフレキソ印刷のため)として、透明ラッカーとして、白色表面被覆配合物(例えば、木材又は金属のための)として、被覆材料(とりわけ、紙、木材、金属又はプラスチックのための)として、構造物及び道路をマークするための日光硬化性ペイントとして、写真再生産方法のために、ホログラフィ記録材料のために、画像記録方法又は有機溶媒を用いるか若しくは水性アルカリ媒体を用いて現像することができる版面のために、スクリーン印刷のためのマスクの製造のために、歯科充填化合物として、接着剤として、圧感受性接着剤として、ラミネート樹脂として、エッチング又はパーマネントレジスト、及び電気回路のはんだ遮蔽として、塊硬化による三次元製品の製造(透明成形物でのUV硬化)において、又は立体リソグラフィ方法において、例えばUS 4 575 330に記載されているように、複合材料(例えば、ガラス繊維及び他の賦形剤を含むことができるスチレンポリ

10

20

30

40

50

エステル類)及び他の厚層複合材の製造において、電気成分の被覆又は封止において、又は光学繊維の被覆において用いることができる。

【0095】

本発明の光開始剤の組み合わせは、また、エマルジョン重合のための開始剤として、液晶質モノマー及びオリゴマの配向状態を固定するための重合工程の開始剤として、又は有機材料上の染料を固定するための開始剤として用いることができる。

【0096】

表面被覆において、またモノ不飽和モノマーを含むポリ不飽和モノマー、特に表面被覆フィルムの特性を決定するプレポリマーの混合物が、しばしば用いられ、そのために当業者は、プレポリマーを変化させることにより硬化したフィルムの特性に影響を与えることができる。多不飽和モノマーは、架橋剤として働き、表面被覆フィルムを不溶性にする。モノ不飽和モノマーは、反応の希釈液として働き、それにより溶媒を使用することなく粘度を減少させる。

【0097】

一般的に不飽和ポリエステル樹脂類は、モノ不飽和モノマー、好適にはスチレンと一緒に用いられる。光レジストのために、DE 2 308 830に記載されているように、特定の一成分系、例えばポリマレイミド類、ポリカルコン類又はポリアミド類が、しばしば用いられる。

【0098】

本発明の光開始剤の組み合わせ及び配合物は、例えば有機溶媒及び/又は水中、又は溶媒なしで用いることができる。

【0099】

本発明の光開始剤の組み合わせは、放射線硬化性粉体被覆組成物の光開始システムとして用いることもできる。粉体被覆組成物は、固体樹脂及び反応性二重結合を含むモノマー、例えばマレアート類、ビニルエーテル類、アクリラート類、アクリルアミド類及びそれらの混合物に基づいていることができる。遊離基的UV-硬化性粉末被覆組成物は、例えば、“Radiation Curing of Powder Coating”、Conference Proceedings, Radtech Europe 1993 by Wittig and Th.Gohmann.の発表に記載されているように、例えば、不飽和ポリエステル樹脂類及び固体アクリルアミド類(例えば、メチルアクリルアミドアミドグリコラートメチルエステル)並びに本発明の遊離基光開始剤の組み合わせを混合することにより処方することができる。同様に、遊離基的UV-硬化性粉体被覆組成物は、不飽和ポリエステル樹脂類及び固体アクリラート類、メタクリラート類又はビニルエーテル類並びに本発明の光開始剤の組み合わせを混合することにより処方することができる。粉体被覆組成物は、また、例えば、DE 4 228 514及びEP 636 669に記載されているように、結合剤を含むことができる。UV-硬化性粉体被覆組成物は、白色又は着色した顔料を含むことができる。例えば、特にルチル/チタニウムジオキシドは、50重量%までの濃度で用いることができ、良好な遮蔽能を有する硬化した粉体被覆組成物を得ることができる。この方法は、通常、粉体を静電的又は摩擦静電的に基質、例えば金属又は木材上に噴霧し、粉体を加熱により溶融し、次いで平滑なフィルムが形成した後、被覆を紫外及び/又は可視光、例えば中圧水銀ランプ、金属ハイドランプ又はゼノンランプを用いて放射線硬化することを含む。相当する熱硬化性組成物に対する放射線硬化粉体組成物の特別の利点は、粉体分子が溶融した後の流れ時間が、平滑な高輝度被覆の形成を保証することを所望するときのように、長くすることができることである。熱硬化性システムとは異なり、放射線硬化粉体組成物は、それらがそれらの有効寿命が短くなることなく、比較的低い温度で溶融することができるように処方することができる。この理由のために、それらは、また木材又はプラスチックのような熱感受性基質の被覆に適切である。

【0100】

本発明の光開始剤の組み合わせに加えて、粉体被覆配合物は、また、UV吸収剤を含むことができる。適切な例は、上述の1~8の点に列記されている。

【0101】

本発明の光硬化性組成は、あらゆる種類の基質、例えば、木材、織物、紙、セラミックス、ガラス、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリオレフィン類のようなプラスチック、及び酢酸セルロース（特にフィルムの形態）、並びにまたAl、Cu、Ni、Fe、Zn、Mg若しくはCo及びGaAs、Si又はSiO<sub>2</sub>のような金属のための塗料として適切であり、それへの保護層は、塗布されるか又は画像は画像様に曝露される。

#### 【0102】

基質は、基質への液体組成物、溶液又は懸濁物の塗布により被覆することができる。溶媒及びその濃度の選択は、主として組成物及び被覆方法の特性によって選択される。溶媒は、いわゆる、成分とどのような化学反応もせず、不活性であるべきであり、被覆操作の後の乾燥において再度除かれることができるべきである。適切な溶媒は、例えば、メチルエチルケトン、イソブチルメチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、N-メチルピロリドン、ジオキサソ、テトラヒドロフラン、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1,2-ジメトキシエタン、酢酸エチル、n-酢酸ブチル及びエチル3-エトキシプロピオネートのようなケトン類、エーテル類及びエステル類を含む。

10

#### 【0103】

溶液は、基質に既知の被覆方法の手段により、例えば回転-被覆、液浸、ナイフ被覆、カーテン鑄込、刷毛塗り又は噴霧、特に吹付けにより、特に静電噴霧及び逆回転被覆により、基質に一樣に塗布される。仮の柔軟な支持材に光感受性層を塗布し、次いで目的の基質、例えば銅-被覆回路基板を被覆し、薄層化により層を移すこともできる。

20

#### 【0104】

本発明の組成物は、好適には、被覆、特に表面被覆、例えば白色表面被覆で用いられる。本発明は、したがって、また、

(A) エチレン性不飽和の光重合性化合物の少なくとも1種、特にアクリレート；

(B) 上記の通りの光開始剤の組み合わせ、

(C) 場合により更なる光開始剤類、

(D) 白色顔料、特に二酸化チタン、及び場合による更なる添加剤類

を含む白色表面被覆配合物に関する。

#### 【0105】

塗布される量（層厚さ）及び基質の特性（層の支持）は、使用の所望の分野に依存する。層厚さの範囲は、約0.1から10mmを超えるまでの値を含む。

30

#### 【0106】

本発明の感光性の組成物は、また、例えば、非常に高い光感受性を有し、膨潤しないで水性-アルカリ媒体中で現像することができるネガティブレジストとして用いられる。それらは、エレクトロニクスのためのホトレジスト（電気レジスト（galvano resist）、蝕刻レジスト（etch resist）、溶融レジスト（solder resist））、版面、例えばオフセット版面又はスクリーン印刷ブロックの製造、成形品の蝕刻での用途又は集積回路の製造でのマイクロレジストとして適切である。したがって、可能な支持材及び被覆された基質を製造する条件は、多様である。写真情報記録のためには、例えばポリエステル箔、酢酸セルロース又はプラスチック被覆紙が、オフセット印刷ブロックのためには特別に処理されたアルミニウムが、印刷回路の製造のためには銅メッキ箔、及び集積回路のためにはシリコンウエハースが用いられる。写真材料及びオフセット印刷ブロックの層厚さは、一般的に約0.5µm~10mmであり、印刷回路では0.4µm~約2mmである。

40

#### 【0107】

基質が被覆された後、溶媒は、一般に乾燥により除かれ、支持材上にホトレジストの層が得られる。

#### 【0108】

用語「画像様」曝露は、所定のパターン、例えば透明度を有するフォトマスクを使用する曝露、被覆された基質の表面を、例えばコンピュータ制御下に移動するレーザービームを

50

用いる曝露の両方を含み、その方法で画像を調製し、コンピュータ制御の電子ビームにより照射される。

【0109】

材料の画像様曝露の後、現像の前に、好都合には比較的短時間熱処理を実施してもよい。熱処理の間に、曝露された領域のみが熱的に硬化される。用いられる温度は、一般的に、50～150、好適には80～130であり、熱処理の期間は、一般に0.25～10分である。

【0110】

光硬化性組成物は、例えば、DE 4 013 358に記載されているように、印刷ブロック又はホトレジストを製造する方法に用いることができる。そのような方法において、画像様照射の前、同時又は後に、マスクなしに少なくとも400nmの波長の可視光に短時間曝露される。

【0111】

曝露及び場合による熱処理の後、光感受性の被覆の曝露されていない領域は、それ自体既知の方法で現像液を用いて除去される。

【0112】

既に、言及されるているように、本発明の組成物は、水性アルカリ媒質中で現像することができる。適切な水性アルカリ現像溶液は、特に水酸化テトラアルキルアンモニウム又はアルカリ金属ケイ酸塩、リン酸塩、水酸化物及び炭酸塩の水溶液である。所望ならば、湿潤剤及び/又は有機溶媒の比較的少量が、それらの溶液に加えることができる。現像流体に少量で加えることができる代表的な有機溶媒は、例えばシクロヘキサノン、2-エトキシエタノール、トルエン、アセトン及びこのような溶媒の混合物である。

【0113】

光硬化は、結合剤の乾燥時間が、写真製品の生成速度を決定する要因であり、秒の大きさであるべきであるので、印刷インキにとって非常に重要である。UV硬化性インキは、印刷インキにとって、特に重要である。本発明の組成物は、また特に印刷インキに用いられる。本発明は、したがって、上述の組成物又は上述の本発明の光開始剤含む印刷インキにも関する。アクリラートに基づく印刷インキは、好適である。

【0114】

既に、上で言及されるているように、本発明の混合物は、版面の製造にも非常に適切である。この適用のために、例えば可溶性線状ポリアミド類又はスチレン/ブタジエン又はスチレン/イソプレンのゴム炭化水素、カルボキシル基を有している、ポリアクリラート類又はポリメチルメタクリレート類、重合性モノマー類、例えばアクリル若しくはメタクリルアミド又はアクリル若しくはメタクリルエステルを有するポリビニルアルコール類又はウレタンアクリラート類、及び本発明の光開始剤の混合物が用いられる。これらのシステムから製造されるフィルム類及びプレート類は、オリジナルのネガティブ(又はポジ)を通して曝露され、次いで非硬化部分は、適切な溶媒で溶出される。

【0115】

光硬化の使用の他の分野、例えば、シート及び管、缶又はビンのふたに対する仕上げへの適用での金属被覆並びにプラスチック被覆、例えばPVC-ベースの床又は被覆での光硬化である。

【0116】

紙被覆の光硬化の例は、ラベル、レコードの紙袋又はブックカバーを含む。

【0117】

また、複合材料を製造する成形品の光硬化において本発明の光開始剤の組み合わせの使用は、また興味がある。複合材料は、自己支持型マトリックス材料、例えば編まれたガラス繊維、又は別のものとして例えば、植物繊維(K.P.Mieck, T. Reussmann in Kunststoffe 85 (1995), 366-370参照)からなり、それらは光硬化性配合物で含浸させられている。本発明の組み合わせを用いて製造された複合材料で調製されている成形品は、高度な機械的安定度及び耐性を有する。本発明の光開始剤の組み合わせは、また、例えばEP 7086に

10

20

30

40

50



記載されているように、成形品、含浸物及び被覆物での光硬化剤としても用いられる。このような物質は、例えば薄層樹脂であり、そこにおいて高い要求は、硬化活性、及び黄変に対する耐性及び繊維強化成形材料、例えば平面又は縦長又は横長の波型光パネルの点で達成されている。このような、例えば手での積み重ね方法、繊維-吹付け、スピニング又はまたは巻き上げ方法のような、そのような成形材料の製造のための方法は、例えば“Glasfaserverstärkte Kunststoffe,” p610, springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1967に P.H. Seldenによって記載されている。例えばその方法により製造することができる物品は、ポート、両側をガラス繊維強化プラスチックで覆った、ポート、ボール紙若しくは合板、パイプ、容器などである。成形品、含浸物又は被覆物の更なる例は、ガラス繊維-繊維含有成形品材料(GRP)のためのUP樹脂薄層物、例えば波型パネル及び紙ラミネートである。紙ラミネートは、尿素又はメラミン樹脂に基づいていてもよい。薄層は、ラミネートの製造前に支持材(例えば箔)上に生成される。本発明の光硬化性組成物は、また、注型用樹脂又は物品、例えば電子部品などの注封のために用いることができる。硬化のために、中圧水銀ランプが、UV硬化で慣用のものとして用いられるが、例えばTL 40W/03又はTL40Wの強度の弱いそれらのランプは、特に興味がある。それらのランプの強度は、おおよそ太陽光のそれに対応する。直射日光は、また、硬化に用いることができる。更なる利点は、複合材料を、部分的に硬化された可塑状態で光源から取り除くことができ、次いで成形状態に付すことができ、そのあと完全に硬化が行われる。

10

**【0118】**

画像化方法及び情報担体の光学的調製のための光硬化性組成物の使用も重要である。その適用のために、既にも上記したように、支持材に塗布された層(湿式又は乾式)は、フォトマスクを使用してUV又は可視光で照射され、層の非曝露部分は、溶媒(=現像剤)での処理により除去される。光硬化性層は、また、電着方法でメタルに塗布されることができる。曝露した領域は、架橋された-ポリマー性であり、したがって、不溶性で、支持材上に残る。適切に着色されたとき、可視性の画像が形成される。担体が金属化された層であるとき、曝露及び現像の後、金属は、非曝露領域を蝕刻で取り除くか又は電流を流すことにより補強される。このような方法で、印刷された電子回路及びホトレジストを製造することができる。

20

**【0119】**

本発明の組成物の光感受性は、通常おおよそUV領域(約200nm)~600nmに広がり、したがって、非常に幅広い範囲を覆う。適切な放射は、太陽光、又は人工光源からの光に存在する。したがって、多くの様々な種類の光源を用いることができる。点光源及び平面形態の放射源(ランプカーベット)が、適切である。例は、以下の通りである:炭素アーク灯、キセノンアーク灯、中圧、高圧及び低圧水銀アーク放射源、適切ならば、金属ハライドでドープされたもの(ハロゲン化金属ランプ)、マイクロ波-励起金属蒸気ランプ、エキシマランプ、超化学線蛍光ランプ、蛍光ランプ、アルゴン白熱ランプ、ストロボランプ、写真投光ランプ、シンクロトロン又はレーザプラズマ手段により得られる電子ビーム及びX線である。ランプと本発明の曝露されるべき基質の間の距離は、意図する用途並びにランプのタイプと強度により変えることができ、例えば2cm~150cmである。レーザー光源、例えば248nmで曝露されるKrypton-Fレーザのようなエキシマレーザは特に適切である。可視範囲のレーザも用いてもよい。

30

40

**【0120】**

本発明は、また、表面被覆、印刷インキ、版面、歯科用配合物、ガラス繊維含有成形材料(GRP)、注型配合物、レジスト材料の製造において、及び画像-記録材料、特にホログラフ記録のために上記の組成物の使用、並びに表面被覆、印刷インキ、版面、歯科化合物、ガラス繊維含有成形材料(GRP)、注型配合物、レジスト材料又は画像-記録材料、特にホログラフ記録のためのレジスト材料を製造する方法に関し、ここで、上記の組成物は、そのような材料又は混合を200~600nmの波長範囲の光で照射される。

**【0121】**

本発明は、上記の組成物で表面の少なくとも一つに被覆された被覆された基質、及びレリ

50

ーフ画像の写真生産の方法にも関し、そこで、被覆された基質は、画像様に曝露され、次いで非曝露部分は、溶媒を用いて除かれる。

【0122】

その方法において、画像様曝露は、マスクを用いることより又は別の方法として制御されたレーザ（マスクなしで）を用いて、上に記載されているように実施することができる。

【0123】

本発明は、したがって、また、エチレン性不飽和二重結合を有する光重合し得る化合物の光重合の方法にも関し、ここで、組成物は、200～600nmの範囲の光で照射される。

【0124】

本発明の光開始剤の組み合わせは、硬化すべき基質への良好な溶解性を示す。

10

本発明の光開始剤の組み合わせを用いて硬化するとき、硬化と硬化された基質の黄変の間の最適のバランスを達成することができる。光開始剤の組み合わせは、したがって反応性であり、そして低い黄変値を、硬化で得ることができる。

【0125】

以下の実施例は、本発明を更に説明している。別に示さない限り、部及びパーセントは、以下の記載及び請求項部分の両方において、重量に関する。

【0126】

実施例1：

2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル - (2 - メトキシエチル - フェニル) - リン酸エステルオキシド

20

窒素下で、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルクロリド 20.0 g (0.109モル) をトルエン 100 ml 中に置き、80 で加熱した。ビス(2 - メトキシエチル) - フェニルリン酸エステル 28.3 g (0.109モル) を、得られた溶液に80 で30分にわたり滴下により加えた。80 で2時間攪拌した後、黄色溶液を室温に冷却し、溶媒をロータリエバポレータを用いて留去した。残渣を、フラッシュクロマトグラフィ（溶離剤：ヘキサン/酢酸エチル 3：1）を用いて精製した。標題化合物 28.9 g（理論収量の76.6%）を、透明黄色油状物の形態で得た。<sup>31</sup>P - NMR スペクトルのシグナルは、18.92 ppmであった。

元素分析：計算値C% 65.32      実測値C% 65.32

計算値H% 07.50%      実測値H% 07.18

30

【0127】

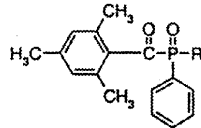
実施例2 - 3：

実施例及び3の化合物は、適切な出発物質を用いて実施例1に記載したと同じ方法により製造した。化合物の構造及び物理データは、表1に示した。化合物は、両方の場合に、透明黄色油状物であった。

【0128】

【表1】

表 1



実施例	R	<sup>31</sup> P-NMRシグナル	元素分析 [%]	
			計算値/実測値	
			H	C
2	-[O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -O-CH <sub>3</sub>	18.91 ppm	8.01 / 7.24	66.83 / 64.36
3	-[O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> -O-CH <sub>3</sub>	18.78 ppm	7.83 / 7.61	63.14 / 63.39

10

## 【 0 1 2 9 】

実施例 4 :

ビス(2,4-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシドの製造

湿気をアルゴン雰囲気的手段により除きながら、室温で、テトラヒドロフラン (THF) 400 ml 中にリチウム 7 g (1.0 モル; 25% 過剰) を懸濁し、ナフタレン 1.0 g (0.008 モル) を加えた。混合物を室温で 10 分攪拌し、暗褐色から黒色の懸濁物を得た。20~25 (時々、氷浴で冷却して)、激しく攪拌しながら、THF 80 ml 中の p, p -ジクロロフェニルホスフィン 36.50 g、(98%; 0.20 モル) の溶液を、1 時間にわたり、滴下により加えた。アルゴン保護ガス下に湿気を除きながら、この黒色溶液をフリット (frit: G2 多孔度) を通して、スルホン化フラスコ中へ濾過した。攪拌し、氷浴で冷却しながら室温で、THF 250 ml 中の 2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルクロリド 80.4 g (0.44 モル) の溶液を 1.5 時間にわたり滴下により加え、次いで混合物を室温で 15 分間攪拌した。有機相をロータリーエバポレータを用いて完全に濃縮 (得られたホスフィン、<sup>31</sup>P - NMR スペクトルで 53.78 ppm のシフトを有している) し、残渣をトルエン 200 ml にとり、40 まで加熱した。激しく攪拌し、時々氷浴で冷却しながら、30% 過酸化水素 23 g (0.20 モル) を 30 分にわたり滴下により加え、次いで攪拌しながら室温まで冷却した。水 40 ml をこの溶液に加え、相を分離させ、有機相を各回 10% 炭酸水素ナトリウム溶液 30 ml を用いて 2 回、次いで各回水 30 ml を用いて 2 回洗浄した。

20

30

硫酸マグネシウム上で乾燥し、濾過し、溶媒を完全に留去して、黄色油状物 (これは、約 0.1 mbar で 1 時間乾燥した後に固体化する) 85 g を得た。この粗生成物を、温石油エーテル / 酢酸エチル (9 : 1) 150 ml 中でスラリーとし、濾過し、石油エーテル (40 / 60) 30 ml で洗浄し、標題化合物 71.5 g (85.40% 収率) を、融点 131 ~ 132 を有し、<sup>31</sup>P - NMR スペクトルで 7.43 ppm のシフトを有する黄色固体の形態で得た。溶液の完全濃縮により、母液から更に黄色油状物 14 g を得、更にフラッシュクロマトグラフィに精製し、標題化合物 4.3 g を得た。したがって、全収量は 76.0 g (90.8% 収量) であった。

40

## 【 0 1 3 0 】

実施例 5 :

白色表面被覆配合物の調製及び硬化

UV - 硬化性白色被覆は、

ポリエステルアクリレートオリゴマー (RTM<sup>TM</sup>EBECRYL 830, UCB, Belgium) :

67.5 部

ヘキサジオールジアクリレート : 5.0 部

トリメチロールプロパントリアクリレート : 2.5 部 及び

ルチルチタニウムジオキシド (RTM<sup>TM</sup>R-TC2, Tioxide, France) : 25.0 部を

一緒に混合することにより調製した。

50

試験すべき光開始剤混合物は、それぞれ 2 % の濃度で配合物に組み入れた。

【 0 1 3 1 】

以下の光開始剤を用いた：

P 1 : 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル - エトキシ - フェニル - ホスフィンオキシド 9 0 %、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 1 0 %

P 2 : 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル - エトキシ - フェニル - ホスフィンオキシド 8 0 %、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 0 %

P 3 : 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル - エトキシ - フェニル - ホスフィンオキシド 7 0 %、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 3 0 %

光開始剤の組み合わせは、ビスアシルホスフィンオキシドをモノアシルホスフィンオキシド成分中で攪拌することにより調製した。

【 0 1 3 2 】

表面被覆は、1 0 0 μm スロットナイフで、白色プライマーで被覆された小片板に塗布し、乾燥し、次いで硬化した。硬化は、それぞれの場合に、試料を 2 個の 8 0 W/cm 中圧水銀ランプの下で 6 m/min の速度で移動するコンベアベルト上で移動させて実施 ( AETEK 装置 ) した。その後、ケーニツヒ振り子硬度 ( DIN 53157 ) を、[ s ] で測定した。この振り子硬度は、組成物が硬化された程度の尺度である。それらの値が高ければ高いほど、その硬化の結果はより効果的である。結果を表 2 に示した。

【 0 1 3 3 】

【表 2】

表 2

光開始剤	振り子硬度 [s]
P1	136
P2	149
P3	159

【 0 1 3 4 】

実施例 6 :

白色表面被覆配合物の調製及び硬化

配合物は、実施 5 に記載のように繰り返したが、光開始剤組み合わせは、3 % 濃度で組み入れた。以下の光開始剤を用いた。

P 4 : 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 1 5 %、2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル - エトキシ - フェニル - ホスフィンオキシド 7 %、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - プロパノン 7 8 %。

配合物を実施例 5 に記載のように塗布し、硬化したが、ベルト速度は、3 m/min であった。1 7 5 s のケーニツヒによる振り子硬度は、光開始剤組み合わせ 4 で得た。

【 0 1 3 5 】

実施例 7 :

白色表面被覆配合物の調製及び硬化

UV - 硬化性白色被覆は、

中和された、モノマー及び溶媒なしの、アクリル - 及びウレタン - 改質ポリエーテル ( <sup>RTM</sup> )

Viaktin VTE 6155w/50WA、Vianova Resins、Austriaから) : 55.8%

水 : 10.2%

ルチルチタニウムジオキシド(<sup>RTM</sup>Kronos 2310、Kronos、Germanyから) : 27.9%

流れ調整剤(<sup>RTM</sup>Byk 307、Byk Chemieから) : 0.4%

流れ調整剤(<sup>RTM</sup>Byk 348、Byk Chemieから) : 0.4%

光開始剤 : 2.0%を

一緒に混合することにより調製した。

【0136】

以下の光開始剤を用いた :

P5 : ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニル-ホスフィンオキシド 20%  
、2,4,6-トリメチルベンゾイル-エトキシ-フェニル-ホスフィンオキシド 20%  
、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパノン 60% 10

P6 : 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 10%  
、2,4,6-トリメチルベンゾイル-エトキシ-フェニル-ホスフィンオキシド 30%  
、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパノン 60%

P7 : 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 10%  
、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 30%、2-ヒ  
ドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパノン 60%

P8 : 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 10%  
、2,4,6-トリメチルベンゾイル-エトキシ-フェニル-ホスフィンオキシド 30% 20  
、メチルベンゾイルホーマート 60%

P9 : 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 10%  
、2,4,6-トリメチルベンゾイル-エトキシ-フェニル-ホスフィンオキシド 30%  
、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン 80部及び4部の4-メチルベンゾフェノン 4  
部の混合物 60%

【0137】

表面被覆は、100 μmスロットナイフで白色プライマーで被覆された小片板に塗布し、  
60 で10分巻乾燥し、次いで硬化した。硬化は、それぞれの場合に、試料を2個の8  
0 W/cm中圧水銀ランプの下で10m/minの速度で移動するコンベアベルト上で移動させて  
実施(AETEK 装置)した。その後、ケーニツヒ振り子硬度(DIN 53157)を、[s]で測定 30  
した。結果を表3に示した。

【0138】

【表3】

表3

光開始剤	振り子硬度 [s]
P5	138
P6	118
P7	122
P8	123
P9	116

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
**G 0 3 F 7/031 (2006.01)** G 0 3 F 7/031  
**C 0 7 F 9/53 (2006.01)** C 0 7 F 9/53

(72)発明者 ジャン - ピエール ヴォルフ  
 スイス国 4 4 6 4 マイスプラッハ ヒルメートヴェーク 6  
 (72)発明者 アンドレ リズラー  
 フランス国 6 8 7 2 0 シュペヒバッハ - ル - バ リュー ドゥ ラ ヴィエルジュ 8  
 (72)発明者 ゲイド トロツティ  
 イタリア国 2 1 0 4 7 サロンノ (ヴァ) ヴィア エッレ トルストイ 3 7  
 (72)発明者 ニルス ホーケ  
 ドイツ連邦共和国 7 9 3 7 9 ミュルハイム ホーレンマッテン 1 4

審査官 阪野 誠司

(56)参考文献 特開平 1 1 - 3 2 2 8 1 9 ( J P , A )  
 特開平 1 0 - 0 9 5 7 8 8 ( J P , A )  
 特開平 1 0 - 0 2 9 9 9 7 ( J P , A )  
 特表 2 0 0 0 - 5 1 0 8 8 4 ( J P , A )  
 特開平 0 9 - 1 8 8 6 8 5 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
 C08F 2/00  
 C07F 9/00  
 CA/REGISTRY(STN)